



edf



# Thèse

Présentée à

**L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de  
l'Environnement

UFR de PHYSIQUE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Discipline : Physique et Sciences des Matériaux

par

**Benjamin CHRISTIAEN**

---

## **Modélisation multi-échelle de la déformation d'alliage de zirconium sous irradiation**

---

Soutenue le 04 mai 2018 devant la commission d'examen :

M. Laurent PIZZAGALI	Université de Poitiers	Rapporteur
M. Emmanuel CLOUET	CEA	Rapporteur
M. Benoît APPOLAIRE	CNRS/ONERA	Examineur
M. Alexandre LEGRIS	Université de Lille 1	Directeur de thèse
M. Ludovic THUINET	Université de Lille 1	Encadrant de thèse
M. Christophe DOMAIN	EDF R&D	Encadrant de thèse
M. Fabien ONIMUS	CEA	Invité
M. Antoine AMBARD	EDF R&D	Invité
Mme Fabienne RIBEIRO	IRSN	Invité

---

---

---



edf



# Thèse

Présentée à

**L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

UFR de PHYSIQUE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Discipline : Physique et Sciences des Matériaux

par

**Benjamin CHRISTIAEN**

---

## **Modélisation multi-échelle de la déformation d'alliage de zirconium sous irradiation**

---

Soutenue le 04 mai 2018 devant la commission d'examen :

M. Laurent PIZZAGALI	Université de Poitiers	Rapporteur
M. Emmanuel CLOUET	CEA	Rapporteur
M. Benoît APPOLAIRE	CNRS/ONERA	Examineur
M. Alexandre LEGRIS	Université de Lille 1	Directeur de thèse
M. Ludovic THUINET	Université de Lille 1	Encadrant de thèse
M. Christophe DOMAIN	EDF R&D	Encadrant de thèse
M. Fabien ONIMUS	CEA	Invité
M. Antoine AMBARD	EDF R&D	Invité
Mme Fabienne RIBEIRO	IRSN	Invité

---

---

---

---

## **Résumé**

Les alliages de zirconium sont utilisés pour fabriquer des gaines de combustible ainsi que des assemblages combustibles des réacteurs nucléaires à eau sous pression. Sous irradiation, ils montrent un changement dimensionnel communément appelé croissance. Des observations expérimentales ont montré qu'au-dessus d'une dose seuil, ces alliages sont sujets à une croissance accélérée appelée « breakaway ». Il a été bien établi que la formation sous irradiation de boucles de dislocation  $\langle a \rangle$  et  $\langle c \rangle$  est directement responsables de la croissance des alliages de zirconium sous irradiation et que l'apparition des boucles  $\langle c \rangle$  est corrélée avec cette accélération de croissance. Cependant, les mécanismes de germination des boucles qui semblent influencés par la présence d'éléments d'alliage sont encore mal compris. Afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes élémentaires, une approche multi-échelle a été utilisée pour simuler l'évolution de la microstructure du zirconium sous irradiation. Des calculs à l'échelle atomique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sur des potentiels empiriques sont utilisés dans un premier temps pour déterminer les propriétés des amas de défauts ponctuels (boucles de dislocation, cavités, pyramides de fautes d'empilement). Les résultats obtenus sont ensuite insérés en tant que paramètres d'entrée dans un code Monte Carlo cinétique d'objet (OKMC) qui nous permet de simuler l'évolution de la microstructure du matériau sous irradiation, et donc de prédire la croissance. Nos résultats montrent qu'il est nécessaire de considérer une migration anisotrope de la lacune pour prédire l'accélération de croissance.

## **Abstract**

Zirconium alloys are used to manufacture fuel cladding as well as fuel assemblies of pressurized water nuclear reactors. Under irradiation, they show a dimensional change commonly called growth. Experimental observations have shown that above a threshold dose, these alloys are subject to accelerated growth called "breakaway". It has been well established that the irradiation formation of  $\langle a \rangle$  and  $\langle c \rangle$  dislocation loops is directly responsible for the growth of irradiated zirconium alloys and that the appearance of  $\langle c \rangle$  loops is correlated with this growth acceleration. However, the nucleation mechanisms of the loops that seem to be influenced by the presence of alloying elements are still poorly understood. In order to improve our understanding, a multi-scale modelling approach has been used to simulate the evolution of zirconium microstructure under irradiation. Atomic-scale calculations based on the density functional theory (DFT) and empirical potentials are used to determine the properties of clusters of point defects (dislocation loops, cavities, pyramids of stacking faults). The results obtained are then used as input parameters of an object kinetic Monte Carlo (OKMC) code which allows us to simulate the microstructure evolution of the material under irradiation. Our results show that it is necessary to consider an anisotropic migration of the vacancies to predict the growth acceleration.

---

---

---

---

## Remerciements

Après un peu plus de trois années passées à EDF Lab les Renardières et quelques mois au laboratoire UMET, j'aimerais remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué, de près ou de loin à ce travail et qui m'ont permis de rendre cette expérience très agréable.

Pour commencer, je tiens à remercier les personnes qui ont accepté de faire partie de mon jury. M. Appolaire, en tant qu'examinateur et président du jury, M. Pizzagalli et M. Clouet qui ont accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit, ainsi que les deux invités, M. Onimus et Mme Ribeiro. Je tenais à vous remercier d'avoir porté une attention particulière à mes travaux de thèse.

J'aimerais maintenant adresser mes remerciements à mon équipe d'encadrement. Du côté du laboratoire UMET, je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Alexandre et mon encadrant Ludovic qui, malgré la distance entre Lille et Moret-sur-Loing ont toujours été en mesure de m'apporter leur aide et leur expertise scientifique, mais surtout leur sympathie tout au long de ces années. Du côté d'EDF, j'aimerais remercier Antoine, qui m'a toujours apporté d'excellents conseils et qui a pu me faire voyager à plusieurs reprises à Manchester. Enfin, je remercie Christophe, qui a été pour moi un mentor d'exception, avec qui j'ai pu apprendre énormément. Je lui en suis extrêmement reconnaissant. J'ai vraiment très apprécié travailler avec vous et je le referais sans hésiter.

Mes remerciements s'adressent maintenant à l'ensemble de mes collègues. J'aimerais commencer par remercier Olivier Dupond et Bertrand Chassignole, chefs du groupe métallurgie T27, pour leur accueil. Je remercie également Gilles Adjanor et Julien Vidal qui, à de nombreuses reprises, ont pu m'apporter de précieux conseils lors de nos diverses discussions. Je voudrais remercier aussi l'équipe de microscopie du MAI, Laurent Legras, Dominique Loinsard, Julien Stodolna et Michel Mahé d'une part pour leur bonne humeur au quotidien, et d'autre part pour m'avoir transmis un peu de leurs connaissances en microscopie, surtout lors de nos nombreuses pauses café.

Bien entendu, toutes ces années n'auraient pas été les mêmes sans mes fidèles collègues thésards : Abel Rapetti, Ronan Thieurmél, Julien Bourniquel, Marylou Boisson, BP, Baptiste Stephan, Solène Rouland, Camille Trottier, Christoph Lechner, Adèle Astorg, Kévin Beal sans oublier notre bon PEP. Je vous remercie pour tous les bons moments passés à vos côtés, que ce soit pour les soirées au Glasgow, les pique-niques aux bords du Loing ou encore les discussions sur les problèmes de la thèse.

Arrivé en cours de route et après quelques mois passés à Lille, je remercie mes collègues de l'UMET, Jérôme, Marc-Antoine, Gabriel, Kaoutar et Romain pour leur accueil de qualité et ça aurait été avec plaisir de passer plus de temps avec vous.

Un grand merci à tous mes amis, qui ont toujours été présents. Pour la plupart d'entre vous, et bien souvent lors de soirées arrosées, vous avez pris le temps de m'écouter longuement parler de ma thèse. Merci aussi d'être venu assister à ma soutenance, je suis très heureux d'avoir pu fêter tout ça avec vous.

Je voudrais maintenant remercier ma famille, ma Maman, mon Papa, ma sœur. Vous m'avez accompagné durant toutes ces années et vous continuez encore le faire. C'est grâce à vous si j'en suis arrivé là.

Avant de finir, je voudrais adresser un très grand merci à Ludivine pour avoir été à mes côtés, pour ton soutien pendant toutes ces années, mais aussi pour ta joie de vivre au quotidien. Tu

---

---

as été présente dans les moments les plus difficiles. Je ne sais pas comment tout cela se serait passé sans toi. Un énorme merci aussi aux beaux parents, Jean-Michel et Betty, vous m'avez donné tout votre gentillesse, aide et soutien, mais aussi tous ces bons moments à Marquette et à Nemours.

Enfin, je remercie encore Ludivine ainsi que Charlotte, pour avoir effectué une relecture complète de ce travail. Même si vous m'avez parlé de zirconium, de lacune et d'interstitiel pendant toute une semaine, vous avez contribué à améliorer ce manuscrit. Merci.

---

---

« *Quelque chose s'achève, quelque chose commence* », ANDRZEJ SAPKOWSKI

---

---

---

---

---

---

---

---

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>2</b>
1.1. CONTEXTE.....	2
1.2. PLAN DU MANUSCRIT .....	4
1.3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES POUR LE CHAPITRE 1 .....	5
<b>2. METHODES</b>	<b>8</b>
2.1. METHODES DE SIMULATION DE LA MICROSTRUCTURE D'UN MATERIAU.....	8
2.1.1. Les modèles de cohésion.....	9
2.1.2. Utilisation des modèles de cohésion.....	11
2.1.3. Le Monte Carlo cinétique d'objet .....	11
2.2. PARAMETRES DE SIMULATION EMPLOYES.....	14
2.2.1. Paramètres de simulation DFT .....	14
2.2.2. Paramètres de simulation en potentiel empirique .....	16
2.2.3. Paramètres de simulation OKMC .....	17
2.3. GRANDEURS PHYSIQUES IMPORTANTES .....	19
2.3.1. Énergies de formation et de liaison .....	19
2.3.2. Correction des énergies .....	20
2.3.3. Champ de déformation des défauts.....	21
2.4. CONCLUSION .....	23
2.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES POUR LE CHAPITRE 2.....	24
<b>3. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>28</b>
3.1. LES DEFAUTS PONCTUELS DANS LE ZIRCONIUM .....	28
3.2. AMAS DE DEFAUTS PONCTUELS .....	32
3.2.1. Boucles <a> .....	32
3.2.2. Boucles <c> .....	34
3.2.3. Cavités .....	37
3.3. CROISSANCE SOUS IRRADIATION .....	38
3.3.1. Définition .....	38
3.3.2. Observations .....	38
3.3.3. Effet du fer et de l'hydrogène.....	39
3.4. MODELES EXISTANTS .....	41
3.4.1. Dommage primaire.....	41
3.4.2. Modèle de Monte Carlo cinétique d'objet.....	42
3.4.3. Modèles de dynamique d'amas .....	43
3.4.4. Production Bias Model (PBM).....	45
3.4.5. Modèle champ de phases .....	50
3.5. CONCLUSION .....	54

---

---

<b>3.6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES POUR LE CHAPITRE 3.....</b>	<b>56</b>
<b>4. CARACTERISATION DES DEFAUTS DANS LE ZIRCONIUM PUR</b>	<b>62</b>
<b>4.1. LES DEFAUTS LACUNAIRES.....</b>	<b>62</b>
4.1.1. La lacune .....	62
4.1.2. La bilacune.....	62
4.1.3. Les petits amas de lacunes .....	63
4.1.4. Les boucles de dislocation $\langle a \rangle$ et $\langle c \rangle$ .....	65
4.1.5. Les cavités .....	81
4.1.6. Les pyramides de fautes d'empilement .....	85
4.1.7. Les bipyramides de fautes d'empilement.....	96
4.1.8. Comparaison.....	101
4.1.9. Discussion sur les pyramides de fautes d'empilement.....	104
<b>4.2. LES DEFAUTS INTERSTITIELS .....</b>	<b>106</b>
4.2.1. L'auto-interstitiel .....	106
4.2.2. Les petits amas interstitiels .....	106
4.2.3. Les boucles de dislocation $\langle a \rangle$ .....	107
<b>4.3. CONCLUSION.....</b>	<b>112</b>
<b>4.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES POUR LE CHAPITRE 4.....</b>	<b>115</b>
<b>5. EFFET DES ELEMENTS D'ALLIAGES</b>	<b>120</b>
<b>5.1. EFFET DU FER.....</b>	<b>120</b>
5.1.1. Le fer interstitiel .....	120
5.1.2. Interaction entre le fer et les amas lacunaires .....	122
5.1.3. Diffusion du fer et du zirconium .....	127
<b>5.2. EFFET DE L'HYDROGENE .....</b>	<b>134</b>
5.2.1. L'hydrogène interstitiel.....	134
5.2.2. Interaction entre l'hydrogène et les amas lacunaires .....	135
<b>5.3. COMPARAISON ENTRE LE FER ET L'HYDROGENE .....</b>	<b>138</b>
<b>5.4. CONCLUSION.....</b>	<b>140</b>
<b>5.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES POUR LE CHAPITRE 5.....</b>	<b>141</b>
<b>6. MODELISATION DE LA MICROSTRUCTURE SOUS IRRADIATION</b>	<b>144</b>
<b>6.1. HYPOTHESES ET PARAMETRES DU MODELE OKMC .....</b>	<b>144</b>
6.1.1. Défauts pris en compte dans la modélisation .....	145
6.1.2. Le terme source .....	147
6.1.3. Mobilité des défauts .....	148
6.1.4. Énergies de liaison et d'émission .....	149
6.1.5. Distance de recombinaison .....	150
6.1.6. Traitement du biais.....	152

---

---

<b>6.2. RESULTATS DE SIMULATION .....</b>	<b>153</b>
6.2.1. Recuit isochrone.....	153
6.2.2. Résultats pour la paramétrisation « de référence » .....	154
6.2.3. Paramétrisation « optimisée » .....	165
6.2.4. Effet des paramètres physiques .....	179
6.2.5. Synthèse des simulations réalisées et des résultats.....	185
<b>6.3. CONCLUSION.....</b>	<b>188</b>
<b>6.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES POUR LE CHAPITRE 6.....</b>	<b>190</b>
<b>7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>193</b>
7.1. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES POUR LA CONCLUSION.....	200
<b>A. ANNEXE DU CHAPITRE 4 .....</b>	<b>202</b>
A.1. METHODES D'AJUSTEMENT POUR LES BOUCLES <A> LACUNAIRES .....	202
A.2. METHODES D'AJUSTEMENT POUR LES BOUCLES <C>.....	204
A.3. METHODES D'AJUSTEMENT POUR LES CAVITES.....	206
A.4. METHODES D'AJUSTEMENT POUR LES PYRAMIDES DE FAUTES.....	208
A.4.1. Pyramides de fautes simples.....	208
A.4.2. Bipyramide et boucle <c> parfaite .....	211
A.5. METHODES D'AJUSTEMENT POUR LES BOUCLES <A> INTERSTITIELLES.....	214
A.6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES POUR L'ANNEXE A.....	216
<b>B. ANNEXE DU CHAPITRE 5 .....</b>	<b>217</b>
B.1. CONFIGURATIONS DU SYSTEME ZRH.....	217
<b>C. ANNEXE DU CHAPITRE 6 .....</b>	<b>220</b>
C.1. METHODES DE CALCUL DES DISTANCES ENTRE OBJETS .....	220
C.2. CONTRIBUTION DES DEFAUTS CREES SOUS IRRADIATION A LA DEFORMATION.....	222
C.2.1. Paramétrisation « de référence » .....	222
C.2.2. Paramétrisation « optimisée » .....	225

---



---

# Chapitre 1 : Introduction

## Table des matières

---

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>2</b>
1.1. CONTEXTE.....	2
1.2. PLAN DU MANUSCRIT .....	4
1.3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES POUR LE CHAPITRE 1.....	5

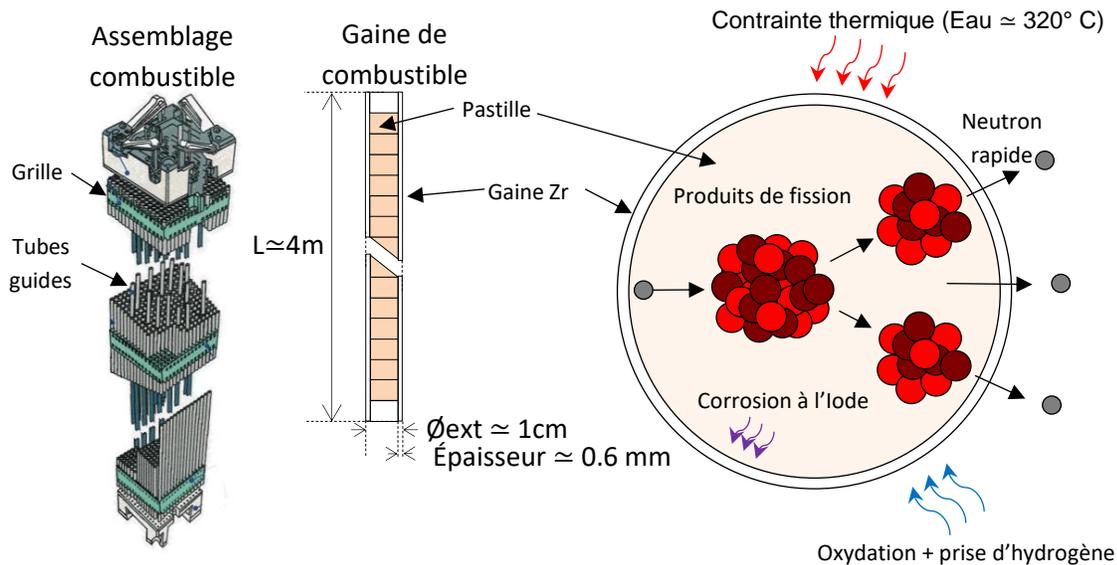
---

## 1. Introduction

### 1.1. Contexte

Les alliages de zirconium (tel que le Zircaloy-4) sont utilisés dans les réacteurs à eau sous pression (REP) dans les assemblages combustibles. Ces alliages ont été choisis par l'industrie nucléaire du fait de leur transparence vis-à-vis des neutrons (faible probabilité d'interaction entre atomes et neutrons) mais aussi pour leur bonne résistance à la corrosion et leurs bonnes propriétés mécaniques.

La gaine de combustible (cf. [Figure 1.1.1](#)) est un tube d'environ un centimètre de diamètre, quatre mètres de longueur et six dixièmes de millimètre d'épaisseur. Elle a pour fonction d'être la première barrière de confinement par rapport à d'éventuelles fuites radioactives. Lors du fonctionnement d'un réacteur, les gaines sont soumises à un environnement agressif qui comprend des sollicitations thermomécaniques, l'irradiation aux neutrons, l'oxydation aqueuse côté externe avec prise d'hydrogène ainsi qu'un risque de corrosion sous contrainte par l'iode côté interne. En dépit de ces sollicitations, il est primordial que les gaines conservent leur intégrité aussi bien en service que lors de leur entreposage en piscine ou à sec, ainsi que pendant la phase de transport entre le site de production et l'usine de retraitement.



**Figure 1.1.1** : Représentation de l'assemblage combustible, de la gaine de combustible ainsi que son environnement

Les tubes-guides (24 par assemblage) constituent, avec les grilles, la structure de l'assemblage. Ils sont aussi en alliage de zirconium à l'état recristallisé. Sous l'effet de l'irradiation, les tubes-guides et les grilles se déforment. Deux mécanismes sont à l'œuvre, i) le fluage d'irradiation et ii) la croissance sous irradiation. Les déformations des assemblages combustibles peuvent engendrer deux difficultés : création de lames d'eau entre les assemblages combustibles, qui sont des sources potentielles de surmodérations locales et accrochage des assemblages combustibles

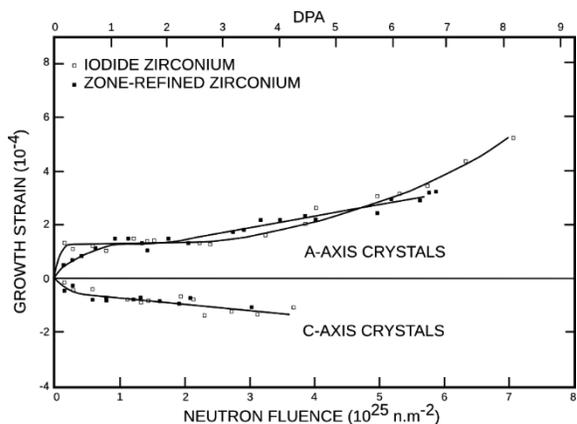
## 1.1. Contexte

---

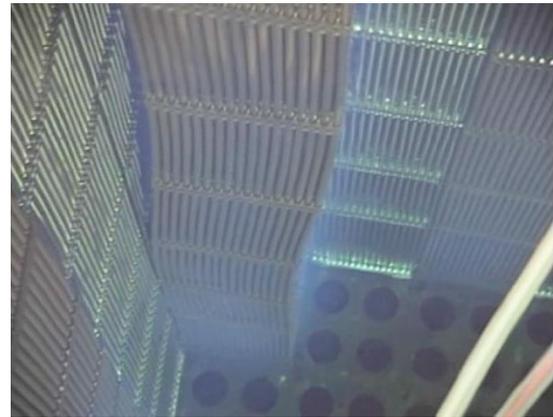
au moment critique où ils sont changés ou déchargés des cœurs.

L'objet de ce travail est l'étude de la croissance libre. Par ce terme, on désigne le changement de forme qui affecte un alliage de zirconium soumis à une irradiation. Il est connu qu'un monocristal de zirconium, de structure hexagonale compacte, se raccourcit le long de l'axe  $\vec{c}$  et s'allonge de manière isotrope dans toutes les directions du plan de base lorsqu'il est soumis à un bombardement neutronique, ionique ou électronique.

Cette croissance est une fonction monotone croissante du temps (ou de la fluence). Dans le cas des alliages de zirconium recristallisés (ceux utilisés pour réaliser les alliages de structure) apparaît une accélération de croissance à partir d'une certaine fluence communément nommée « breakaway » [1] (cf. Figure 1.1.2).



**Figure 1.1.2 :** Déformation en fonction de la fluence pour des monocristaux de zirconium recuits à 553 K [1].



**Figure 1.1.3 :** Assemblage combustible déformé latéralement [2].

La croissance sous irradiation affecte les alliages de zirconium constituant les éléments de structure de l'assemblage combustible (cf. Figure 1.1.3). Cela engendre potentiellement des problèmes de service lors des opérations de chargement et déchargement du combustible usagé. Il existe une accélération de la croissance sous irradiation qui est corrélée à l'apparition de boucles de dislocation d'un certain type, avec un vecteur de Burgers possédant une composante suivant l'axe  $\vec{c}$  dans le matériau [3]. La fluence à laquelle l'accélération de croissance apparaît dépend de la composition chimique de l'alliage en particulier de la teneur en certains éléments comme l'hydrogène et le fer [4].

Ces constatations permettent de préciser les objectifs de ce travail :

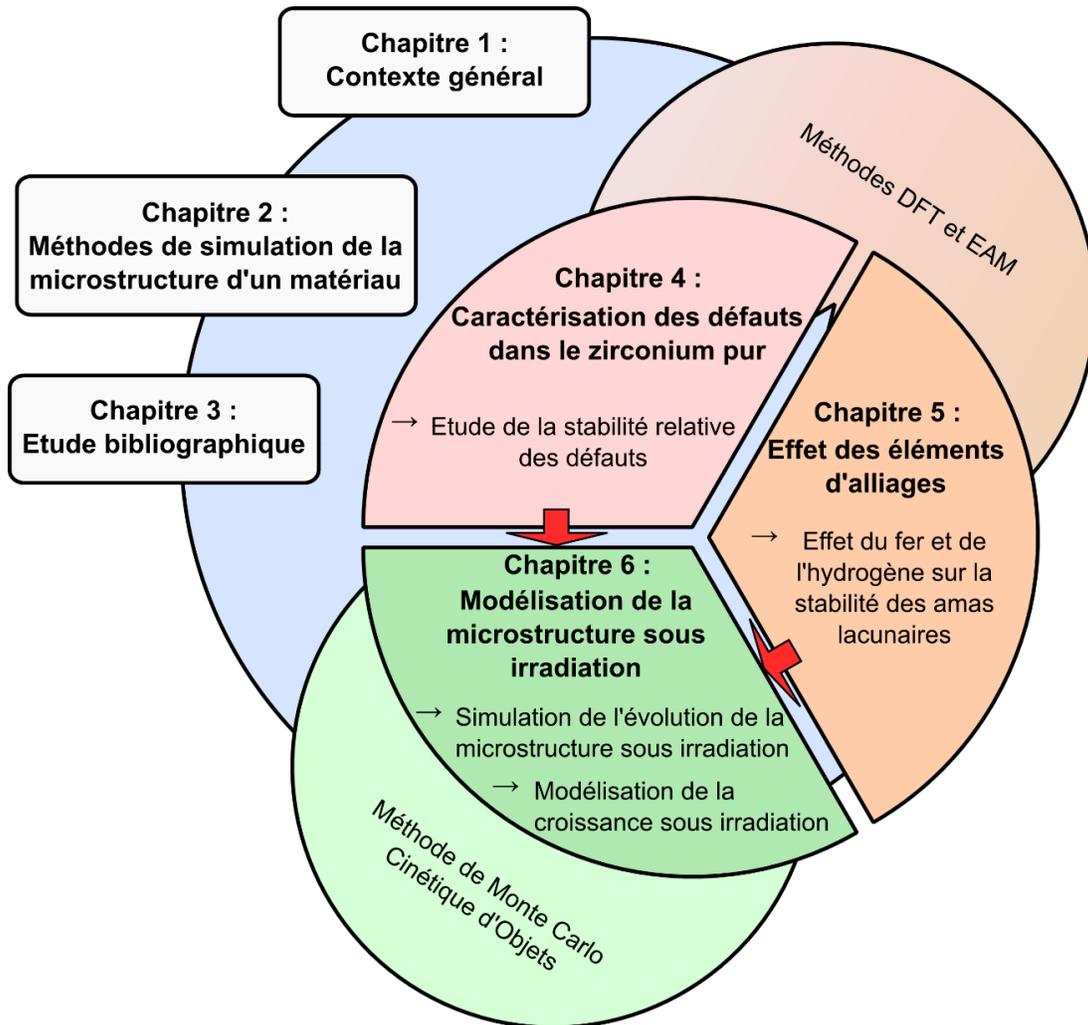
- i) Simuler l'évolution de la microstructure par méthode OKMC ;
- ii) Améliorer notre compréhension sur les mécanismes de déformations.

Il s'agit, par méthode de simulation numérique, de reproduire l'apparition de ces boucles de dislocation particulières dites boucles à composante  $\langle c \rangle$ , telles que les  $\langle c \rangle$  et les  $\langle c+a \rangle$ , et ensuite d'étudier si la présence d'hydrogène et de fer peut favoriser leur apparition.

Ce travail s'inscrit dans un projet de R&D plus large visant à modéliser et prédire le comportement de l'assemblage (code CAC) et le crayon combustible (code CYRANO).

## 1.2. Plan du manuscrit

La [Figure 1.2.1](#) illustre le plan de ce manuscrit. Après la présentation du, le [chapitre 2](#) établit la méthodologie mise en œuvre dans ce travail permettant de calculer la croissance libre du zirconium sous irradiation. Les méthodes ainsi que les techniques de simulation utilisées seront détaillées. Le [chapitre 3](#) dresse un état de l'art sur les effets de l'irradiation sur le zirconium ainsi que sur les méthodes numériques existantes permettant de reproduire le phénomène de grandissement. Les [chapitres 4 et 5](#) présentent les résultats obtenus sur la caractérisation des défauts ainsi que sur les effets du fer et de l'hydrogène sur ces mêmes défauts. Le [chapitre 6](#) présente un modèle de Monte Carlo Cinétique d'Objets qui permet de simuler l'évolution de la microstructure du zirconium sous irradiation. Pour finir, le dernier chapitre, sous forme de conclusion, recense les résultats, interprétations et discussions significatifs et propose quelques perspectives.



**Figure 1.2.1** : Schéma illustrant le plan du manuscrit de thèse.

### 1.3. Références bibliographiques pour le chapitre 1

- [1] G. Carpenter, R. Zee, and A. Rogerson, "Irradiation growth of zirconium single crystals: A review," *J. Nucl. Mater.*, vol. 159, pp. 86–100, 1988.
- [2] M. Preuss, "Irradiation growth mechanisms in Zr alloys studied by Ultrahigh Resolution EDX Spectrum Imaging and synchrotron x-ray diffraction," Présentation workshop MUZIC, Oxford, 2014.
- [3] M. Griffiths, "A review of microstructure evolution in zirconium alloys during irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 159, pp. 190–218, 1988.
- [4] Y. Suresh, A. Ronald, and K. Gennady, "Effect of Alloying Elements, Cold Work, and Hydrogen on the Irradiation-Induced Growth Behavior of Zirconium Alloy Variants," Proceedings 18th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry (USA, 2016), ASTM STP1587, 2018.



---

## Chapitre 2 : Méthodes

### Table des matières

---

<b>2.1. Méthodes de simulation de la microstructure d'un matériau.....</b>	<b>8</b>
2.1.1. Les modèles de cohésion.....	9
2.1.2. Utilisation des modèles de cohésion.....	11
2.1.3. Le Monte Carlo cinétique d'objet .....	11
<b>2.2. Paramètres de simulation employés.....</b>	<b>14</b>
2.2.1. Paramètres de simulation DFT .....	14
2.2.2. Paramètres de simulation en potentiel empirique .....	16
2.2.3. Paramètres de simulation OKMC .....	17
<b>2.3. Grandeurs physiques importantes .....</b>	<b>19</b>
2.3.1. Énergies de formation et de liaison .....	19
2.3.2. Correction des énergies .....	20
2.3.3. Champ de déformation des défauts.....	21
<b>2.4. Conclusion.....</b>	<b>23</b>
<b>2.5. Références bibliographiques pour le chapitre 2 .....</b>	<b>24</b>

---

#### Objectif

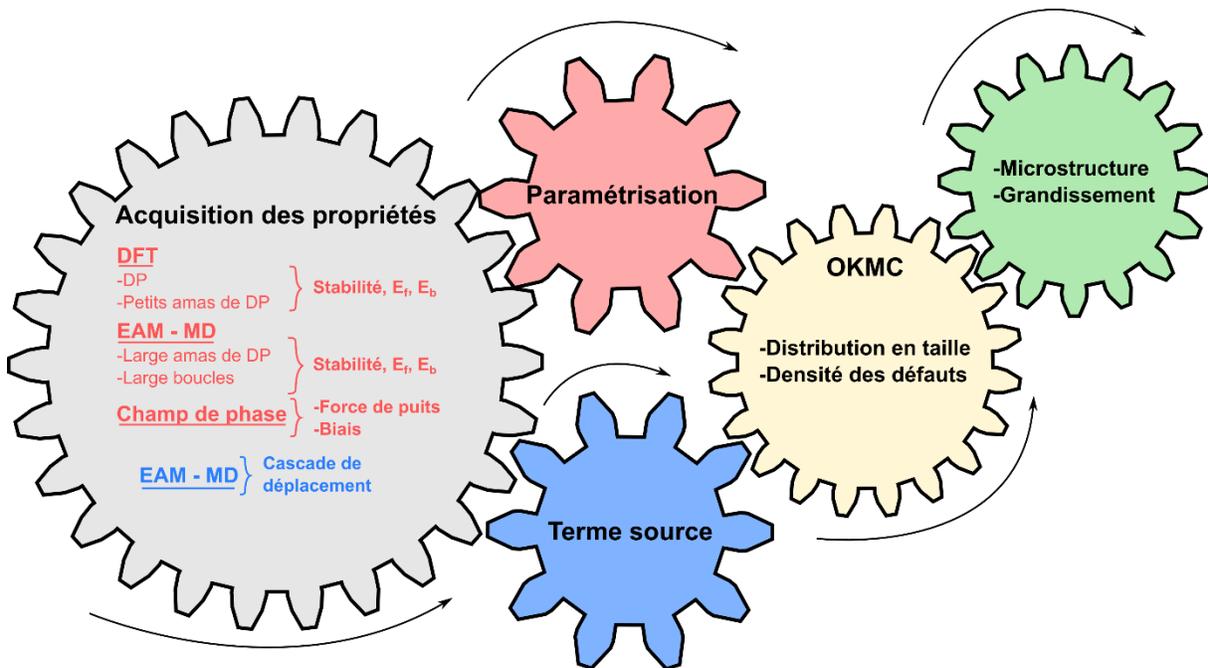
- Déterminer une approche numérique permettant de calculer la croissance libre du zirconium sous irradiation.

Ce chapitre a pour but de présenter la démarche numérique permettant d'accéder à la croissance libre du zirconium sous irradiation. Les méthodes ainsi que les outils utilisés pour y parvenir sont détaillés.

## 2. Méthodes

### 2.1. Méthodes de simulation de la microstructure d'un matériau

Il existe différents outils numériques permettant de modéliser la microstructure des matériaux depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle du grain et au-delà. Le choix de la méthode dépend essentiellement de l'échelle de temps et d'espace des mécanismes et phénomènes physiques modélisés. Parmi elles, on s'intéressera principalement aux méthodes dites *ab initio* (calcul d'énergie à l'échelle atomique), la dynamique moléculaire classique (MD, calcul des trajectoires à l'échelle atomique), le champ de phases (évolution de la microstructure à l'échelle du grain) ainsi que les méthodes de Monte Carlo cinétique d'objet (OKMC, échelle intermédiaire entre l'échelle atomique et l'échelle du grain). On se propose par la suite de faire une brève description de chacune de ces méthodes.



**Figure 2.1.1 :** Schéma expliquant la démarche pour accéder au grandissement libre du zirconium sous irradiation.

La Figure 2.1.1 présente la méthodologie employée au cours de ce travail afin d'établir un modèle de grandissement du zirconium sous irradiation. De manière simplifiée, les méthodes de calculs dites *ab initio* et empiriques ont été utilisées afin d'obtenir les stabilités relatives des différents défauts microstructuraux présents dans le zirconium. Ceux-ci peuvent être des boucles de dislocation, des petits amas de défauts ponctuels ou encore des cavités. Les stabilités de ces défauts se traduisent par leurs énergies de formation qui représentent l'excès d'énergie libre que les fluctuations du système doivent fournir pour les créer. Ces quantités constituent des données d'entrée pour la paramétrisation de la méthode OKMC. Le but de cette première étape est donc de déterminer les défauts les plus susceptibles de se former dans le matériau sous irradiation. Le dommage primaire est important, car il constitue la source des défauts produits par l'irradiation.

## 2.1. Méthodes de simulation de la microstructure d'un matériau

---

La simulation de cascades de déplacement permet d'avoir accès aux défauts résiduels post-cascades. Ces défauts sont directement insérés dans les modélisations OKMC en respectant bien entendu le flux que l'on souhaite modéliser. La méthode de Monte Carlo Cinétique d'Objet permet de simuler l'évolution de la microstructure du matériau au cours du temps en tenant compte de l'irradiation. Par conséquent, il est possible d'obtenir la distribution et la densité des défauts présents dans le matériau. Enfin, ces dernières données peuvent donner accès au grandissement si l'on connaît la déformation associée à chaque taille et type de défaut.

Dans la suite de cette partie, les méthodes, les paramètres ainsi que les techniques de simulation sont décrits avec plus de précision.

### 2.1.1. Les modèles de cohésion

#### 2.1.1.1. Les calculs *ab initio*

Le terme « *ab initio* » fait référence en principe au fait qu'il n'y ait pas de paramètres ajustables dans le calcul et que celui-ci repose uniquement sur des lois de la physique quantique établies sans postulats ou approximations. En réalité, ces méthodes sont aussi appelées « premiers principes » et du fait de la complexité de la résolution, des équations posées par des approximations plus ou moins bien maîtrisées sont adoptées. L'objectif principal de ces méthodes demeure celui de déterminer la structure électronique d'un système ainsi que son énergie totale. Pour cela, seule la nature chimique des atomes est prise en compte. Ces calculs consistent à résoudre de manière simplifiée l'équation de Schrödinger (2.1.1) afin d'établir la structure électronique d'une assemblée d'atomes et d'en déduire l'énergie totale du système [1].  $H$  et  $\psi$  représentent respectivement l'Hamiltonien et la fonction d'onde du système.

$$H\psi = E\psi \quad (2.1.1)$$

Cependant, la résolution exacte de cette équation (problème à N corps) est hors de portée. Il est donc nécessaire d'adopter quelques approximations : on parle donc d'une résolution simplifiée de l'équation de Schrödinger. La première approximation classiquement adoptée est celle de Born-Oppenheimer. Celle-ci considère qu'il est possible de dissocier le mouvement des électrons de celui des ions en raison de leur mobilité beaucoup plus lente. Cela a pour but de réduire le nombre de variables du système en séparant celles qui évoluent rapidement (électrons) de celles qui évoluent lentement (ions). Cela revient à écrire la fonction d'onde du système comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde dont les variables sont les positions des ions, ce qui conduit à décomposer l'Hamiltonien total en deux Hamiltoniens effectifs, l'un pour les ions et l'autre pour les électrons. Cependant, cette approximation à elle seule ne suffit pas à résoudre le problème. Les interactions entre les électrons étant très fortes, ceux-ci ne se déplacent pas de manière indépendante et leurs mouvements sont fortement corrélés. Pour pallier ce problème, il existe une méthode permettant de passer de la résolution d'une équation aux dérivées partielles avec  $3N$  variables (les positions des  $N$  électrons) à la résolution de  $N$  équations monoélectroniques paramétrées par la densité électronique (fonction de 3 variables), il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans ce cadre, les travaux de Kohn et Sham [2] reformulent le problème afin de traiter les électrons de manière indépendante, les considérant immergés dans un potentiel effectif qui dépend uniquement de la densité électronique.

Actuellement, les méthodes de calculs *ab initio* les plus utilisées pour simuler les matériaux

métalliques sont basées sur la DFT. Ce sont généralement des calculs très coûteux qui nécessitent l'utilisation de supercalculateurs. Le coût de calcul varie dans le meilleur des cas en  $N \log(N)$  (tel que le code VASP utilisé à EDF et UMET [3]), où  $N$  représente le nombre d'électrons traités.

### 2.1.1.2. Les potentiels empiriques

Le coût très important, en termes de temps de calcul des méthodes *ab initio*, limite assez rapidement le nombre d'atomes à simuler (généralement de l'ordre de la centaine à quelques centaines d'atomes) et par conséquent limite aussi la taille des défauts pouvant être étudiée. En revanche, les potentiels empiriques permettent de traiter un nombre d'atomes beaucoup plus important (de l'ordre du million) tout en ayant relativement un faible coût de calcul. Cependant, les grandeurs physiques qui découlent de ces potentiels sont généralement de moins bonne qualité que celles obtenues par les méthodes *ab initio*.

Les potentiels empiriques décrivent les énergies d'interaction entre les atomes au moyen d'expressions analytiques bien définies. Ces expressions sont obtenues par l'ajustement de nombreux paramètres sur des grandeurs physiques connues, comme le paramètre de maille, les constantes élastiques, ou encore les énergies de formation et de migration des lacunes. C'est pour cette raison (ajustement) qu'ils sont dits empiriques.

Les potentiels les plus simples sont souvent des potentiels de paires [4], cela signifie que l'énergie d'interaction entre deux atomes dépend uniquement de la nature des atomes ainsi que de la distance qui les sépare, et ce quel que soit l'entourage des deux atomes. Les expressions analytiques de tels potentiels sont généralement composées d'un terme attractif et d'un terme répulsif.

Certains potentiels plus sophistiqués, qui sont aussi les plus récents, prennent en compte le fait que l'énergie d'interaction entre deux atomes dépend aussi de la position et de la nature des atomes voisins. Ils sont appelés potentiels à  $N$  corps. Parmi ces modèles, le plus utilisé est celui de l'atome entouré EAM (Embedded Atom Method) [5,6]. L'énergie d'interaction dans ce cas de l'atome  $i$  avec ses voisins est donnée par l'expression (2.1.2) ci-dessous où  $r_{ij}$  représente la distance entre deux atomes  $i$  et  $j$ ,  $\phi_{\alpha\beta}$  est la fonction potentielle de pair,  $\rho_{\beta}$  est la contribution à la densité de charge d'électrons de l'atome  $j$  de type  $\beta$  à l'endroit où se trouve l'atome  $i$  et  $F_{\alpha}$  est la fonction d'entourage qui représente l'énergie requise pour placer l'atome  $i$  de type  $\alpha$  dans le « nuage électronique » :

$$E_i = F_{\alpha} \left( \sum_{i \neq j} \rho_{\beta}(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) \quad (2.1.2)$$

Bien que ces potentiels permettent de traiter des millions d'atomes, le nombre de type d'atomes pouvant être pris en compte reste assez limité. Cela est essentiellement dû à la complexité d'ajustement des paramètres permettant de décrire les interactions croisées entre des atomes de nature différente. La difficulté de cette opération croît très rapidement avec le nombre de types d'atomes. Par exemple, pour traiter le cas d'un matériau ternaire contenant les éléments A, B, C, il faut ajuster les paramètres pour reproduire les interactions : AA, BB, CC, AB, AC, BC. Un tel

## 2.1. Méthodes de simulation de la microstructure d'un matériau

ajustement est très compliqué si l'on veut conserver de la précision sur les résultats de simulation. En général, les potentiels empiriques ne sont utilisés que pour étudier des éléments purs ou des alliages binaires.

### 2.1.2. Utilisation des modèles de cohésion

#### 2.1.2.1. La statique moléculaire

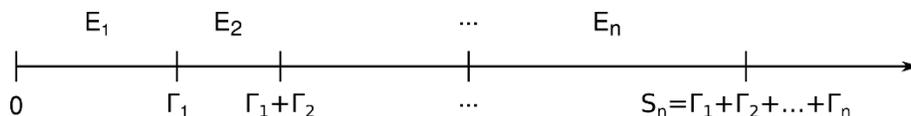
La statique moléculaire cherche à minimiser l'énergie du système en considérant la position des atomes comme des variables et sans qu'aucune énergie thermique ne soit présente dans le système (minimisation à 0 K). Le but est dans ce cas de déterminer la structure atomique la plus stable minimisant l'énergie du système. Les algorithmes les plus souvent utilisés sont ceux basés sur la méthode du gradient conjugué [7]. Cependant, le principal défaut de ces techniques de minimisation est qu'il n'y a pas de garantie d'obtenir le minimum d'énergie absolue du système, mais uniquement un minimum local. Cette méthode peut être utilisée avec des modèles énergétiques de type *ab initio* ou EAM.

#### 2.1.3. Le Monte Carlo cinétique d'objet

Les techniques de simulation Monte Carlo sont largement utilisées dans le domaine de la modélisation des matériaux. A l'aide du Monte Carlo cinétique, il est possible de suivre l'évolution microstructurale d'un matériau pour des temps allant de la seconde à l'heure ou à l'année suivant les cas, ce qui est très utile pour prédire les comportements sur des temps macroscopiques. Les méthodes de type Monte Carlo Cinétique reposent sur une approche non pas déterministe, mais stochastique, basée sur l'algorithme du temps de résidence. Soit  $E_1, E_2, \dots, E_n$  un nombre fini d'évènements indépendants associés à  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n$  leurs fréquences d'occurrence respectives. Un nombre aléatoire est tiré entre 0 et la somme des fréquences d'occurrence  $S_p$  permettant de choisir l'évènement qui se produira (il s'agira de l'évènement  $k$  si le nombre aléatoire est compris entre  $S_k$  et  $S_{k+1}$ ). On associera à cette réalisation l'intervalle de temps moyen  $\Delta t$  qui est proportionnel à l'inverse de  $S_p$ . La répétition de cette action permet de réaliser une succession d'évènements tirés aléatoirement et donc d'obtenir une évolution du système dans le temps. Les fréquences d'occurrences suivent une loi d'Arrhenius telle que :

$$\Gamma_i = \nu_i e^{\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (2.1.3)$$

$$S_p = \sum_0^p \Gamma_i \quad (2.1.4)$$



**Figure 2.1.2 :** Représentation sur un axe des évènements associés aux probabilités d'occurrence.

Où  $\nu_i$ ,  $E_a$  et  $k_B$  représentent respectivement un préfacteur assimilé à une fréquence d'attaque, l'énergie d'activation et la constante de Boltzmann. Les fréquences d'occurrence ne sont pas

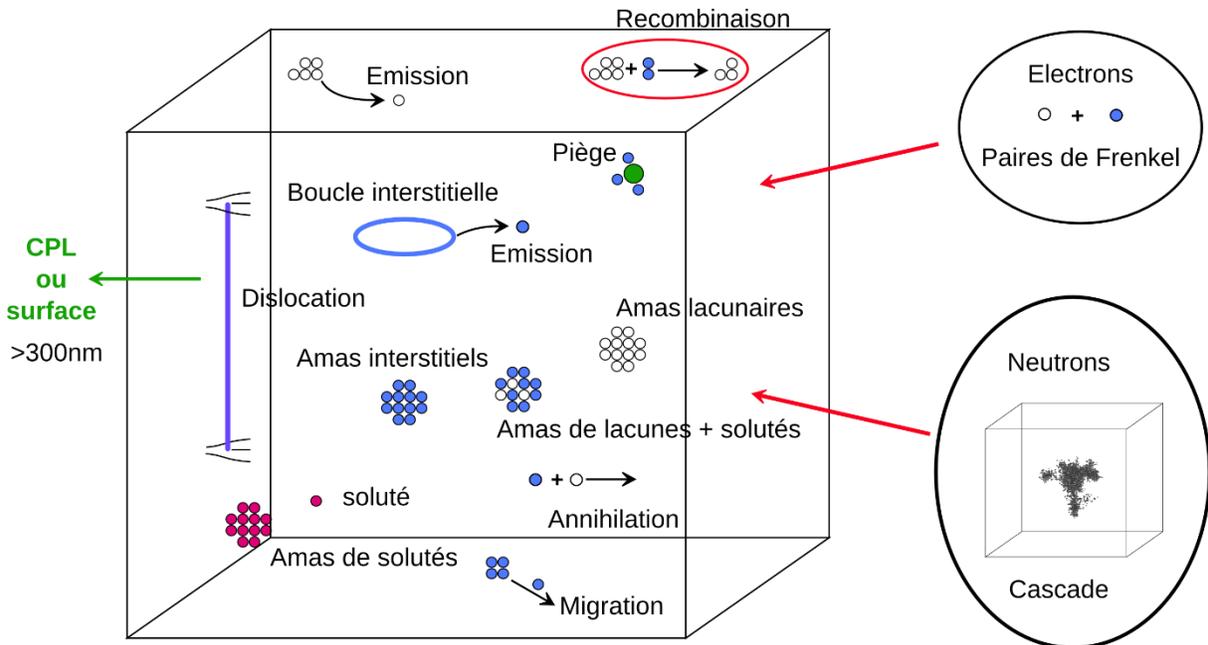
## 2.1. Méthodes de simulation de la microstructure d'un matériau

normalisées afin de garder l'information sur le pas de temps moyen  $\Delta t$  associé entre deux évènements. L'évolution du temps simulés avec  $\Delta t$  est similaire à celui obtenu avec le pas de temps  $\delta t$ . Il représente le rapport entre le logarithme d'un nombre aléatoire  $u$  compris entre 0 et 1 et la somme des fréquences d'occurrence  $S_p$ .

$$\Delta t = \frac{-\log(u)}{S_p} \quad (2.1.5)$$

La différence entre le Monte Carlo d'Objet et le Monte Carlo Atomique (OKMC et AKMC) est que l'on raisonne sur des objets de taille variable dans le premier cas et non sur des atomes et des défauts ponctuels comme dans le deuxième. Par exemple, en OKMC, un amas de cinq lacunes constitue un seul et même objet que l'on repère par son centre de gravité qui se situe sur un site du réseau. Cet amas possède une probabilité de saut vers un site voisin ainsi qu'une probabilité de dissociation par émission d'une lacune associée à une énergie de liaison. En Monte Carlo Atomique, l'amas de cinq lacunes est considéré comme constitué de cinq lacunes indépendantes, chacune d'entre elles ayant une probabilité de saut vers des sites premiers voisins. Ceci implique que pour une trajectoire donnée du barycentre de l'amas, un plus grand nombre d'évènements et donc de ressources de calcul seront mis en œuvre en AKMC qu'en OKMC. Bien que cette gestion d'objets permette de gagner du temps de calcul, cela se fait au détriment du degré du détail de la description complète (probabilité de saut et d'émission) de l'amas au cours du temps.

En généralisant, on peut appliquer la méthode décrite ci-dessus non seulement à des lacunes, mais à des entités ou « objets » (lacunes, amas de lacunes, boucles de dislocation, amas d'interstitiels, etc. cf. [Figure 2.1.3](#)).



**Figure 2.1.3 :** Schématisation des différents défauts et mécanismes pris en compte en OKMC. Schéma adapté de [8]. CPL (Conditions périodiques aux limites).

Les objets peuvent être soumis à différents types d'évènements comme la migration, la

## 2.1. Méthodes de simulation de la microstructure d'un matériau

---

recombinaison, la dissociation ou encore l'agglomération [8]. Les objets se meuvent sur un réseau rigide suivant l'algorithme du temps de résidence. Un objet peut être constitué de lacunes seules, d'auto-interstitiels seuls, d'interstitiels seuls (e.g. C dans Fe, H ou O dans le Zr), de lacunes et interstitiels, lacunes et solutés substitutionnels (e.g. C dans le Fe, O ou H dans le Zr). L'objet est caractérisé par une forme (sphérique ou boucle) associée à un volume de réaction (une sphère ou un tore) dont la dimension dépend de la taille.

Durant la simulation, un certain nombre d'évènements internes et externes peuvent survenir avec une certaine probabilité donnée par une fréquence d'occurrence. Les objets peuvent être soumis à 4 types d'évènements internes décrits ci-dessous :

- i- L'objet peut effectuer un saut sur l'un des sites voisins. La mobilité de l'objet est régie par une loi de type Arrhenius et dépend de sa taille et de sa nature (défaut de type interstitiel ou lacunaire par exemple).
- ii- Deux objets peuvent se recombiner. Lorsqu'ils sont de même type (lacune ou interstitiel), le résultat de la recombinaison est un objet de même type, mais de plus grande taille. Quand ils sont de types différents (lacunaire et interstitiel), la recombinaison conduit à un objet plus petit et du même type que l'objet initial ayant la plus grande taille. Enfin, lorsque les objets sont de types différents et de taille identique, ils s'annihilent.
- iii- L'objet peut se dissocier ou émettre par l'émission d'une entité (lacune, auto-interstitiel, interstitiel, soluté).
- iv- L'objet peut être piégé par des impuretés ou par des puits de défauts tels que les dislocations, joints de grains ou encore les surfaces libres.

On dit qu'il y a réaction entre deux objets lorsque leur distance est plus petite que la somme des rayons de recombinaison de chacun d'entre eux. Les réactions peuvent être les évènements cités ci-dessus. Considérons les objets A, B et l'évènement  $j$  de l'équation (2.1.6). Si la distance  $d_{AB}$  entre les objets A et B est inférieure à la somme de leur rayon de recombinaison ( $r_A + r_B$ ), alors la fréquence d'occurrence  $\Gamma_{A,B,j}$  pour l'évènement  $j$  impliquant les objets A et B prend une valeur égale à 1. Cela signifie que l'évènement  $j$  se produit avec une probabilité de 1. La réaction ou l'évènement  $j$  peut être une recombinaison ou annihilation :

$$\Gamma_{A,B,j} = 1, \quad \text{si } d_{AB} \leq r_A + r_B \quad (2.1.6)$$

Il est possible de prendre en compte l'irradiation en introduisant des évènements externes listés ci-dessous :

- i- L'irradiation aux neutrons peut être prise en compte en insérant des débris de cascade ainsi que des paires de Frenkel jouant le rôle de terme source de défauts. Les débris représentent les défauts résiduels post-cascade. Les débris et les paires de Frenkel sont donc introduits dans la boîte de simulation sur des sites choisis de façon aléatoire. Le flux de particules incidentes est simulé par les distributions de débris de cascades résultants des PKA (Primary Knock-on Atom) d'énergies différentes (10, 20, 50, ... keV) et de paires de Frenkel d'après le spectre de PKA du type d'irradiation que l'on souhaite effectuer.

## 2.2. Paramètres de simulation employés

ii- L'irradiation aux électrons est obtenue par l'insertion d'un flux de paires de Frenkel dans la boîte de simulation.

iii- L'irradiation aux ions est obtenue par insertion de débris de cascades seuls dans la boîte de simulation.

Les conditions périodiques aux limites (CPL) peuvent être prises en compte et dépendent du type d'expérience que l'on souhaite modéliser. Dans le cas où ces CPL sont appliquées, les objets sortant de la boîte de simulation sont réintroduits par la face opposée (étude d'évènements isolés dans un matériau de taille infinie). Il est aussi possible d'utiliser des conditions limites dites absorbantes où les objets sortant de la boîte de simulation disparaissent définitivement. C'est le cas si on veut par exemple simuler une lame mince de microscopie (surface absorbante dans une direction).

Dans nos simulations OKMC, afin d'avoir une boîte de forme orthorhombique, une maille orthorhombique à 4 atomes (de taille  $a \times a\sqrt{3} \times c$ ) est dupliquée plutôt que la maille primitive hc.

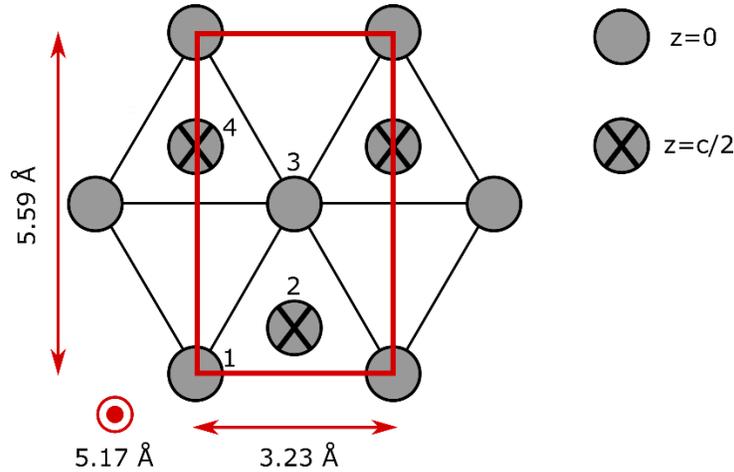


Figure 2.1.4 : Représentation de la maille orthorhombique à 4 atomes.

## 2.2. Paramètres de simulation employés

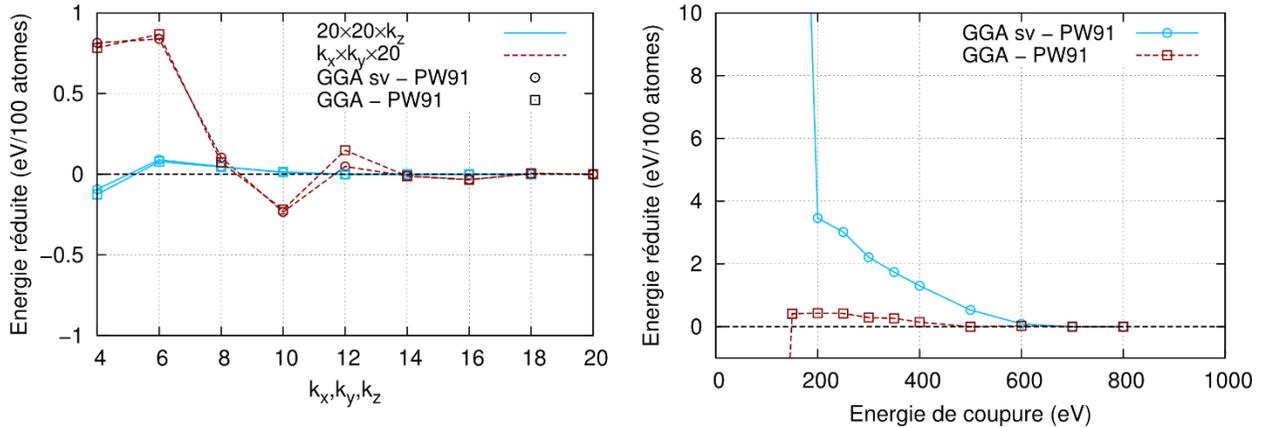
### 2.2.1. Paramètres de simulation DFT

Suivant le type de défaut modélisé, le nombre d'espèces prises en compte ou encore la taille de la boîte de simulation, les paramètres de simulation peuvent différer.

Les résultats issus des calculs DFT sont obtenus avec le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Celui-ci est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où les électrons considérés de « valence » (électrons dans leur état fondamental et participant à la liaison chimique) sont développés dans une base d'ondes planes. Les électrons de cœur sont décrits par des pseudo-potentiels de type ultra-doux de Vanderbilt fournis dans la bibliothèque de VASP. Les calculs sont réalisés dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) et utilisent la fonctionnelle d'échange et de corrélation PW91 (Perdew Wang 91) [9]. La fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [10] a été utilisée dans certains cas et sera discutée par la suite. La

## 2.2. Paramètres de simulation employés

densité d'états électroniques est décrite à l'aide d'une fonction d'élargissement de type Methfessel-Paxton [11] avec une valeur d'élargissement de 0.2 eV (smearing). Un maillage avec une densité minimale de points  $k$  équivalent à  $12 \times 12 \times 8$  pour une maille hexagonale primitive a été adopté pour toutes les simulations (cf. Figure 2.2.1). L'algorithme de convergence utilisé pour les relaxations est celui du gradient conjugué. Le Tableau 2.2.1 ci-dessous présente la grille de points  $k$  associée aux supercellules utilisées.



**Figure 2.2.1 :** Optimisation des points  $k$  et de l'énergie de coupure pour une cellule unitaire de Zr hc. L'énergie a été réduite par la valeur convergée et est ramenée pour 100 atomes.

**Tableau 2.2.1 :** Tableau donnant la taille des supercellules (xxyxz cellules primitives hexagonales composées de 2 atomes de Zr) ainsi que la grille des k-points associée.

Supercellule	4x4x3	5x5x4	9x9x5	12x12x8	15x15x8	15x15x8
Nombre d'atomes	96	200	810	2304	3600	4950
k-points	4x4x4	3x3x3	2x2x2	1x1x1	1x1x1	1x1x1

Suivant le système étudié, les pseudo-potentiels ainsi que les énergies de coupures utilisées ne sont pas les mêmes, mais seront indiqués quand nécessaire.

### Défauts lacunaires dans le zirconium pur

Dans le cas du zirconium pur et des défauts lacunaires, les électrons de la couche de valence sont décrits à l'aide d'une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 270 eV (cf. Figure 2.2.1). Le pseudo-potential tient compte des 4 électrons de la bande de valence. L'avantage de ce pseudo-potential est qu'il reproduit bien les interactions aux distances interatomiques d'équilibre et que les temps de calcul associés sont réduits. Il est très bien adapté aux systèmes lacunaires, car ceux-ci ne possèdent pas de configuration d'atomes à des distances inférieures à la distance interatomique d'équilibre.

### Défaut interstitiel dans le zirconium pur

Contrairement au cas précédent, les objets interstitiels contiennent des configurations avec des atomes dont les distances sont bien inférieures à la distance interatomique d'équilibre. Le pseudo-potential incluant les 4 électrons de la bande de valence n'est plus suffisant pour décrire ce type de système. Le pseudo-potential utilisé tient compte des 12 électrons de valence et décrit mieux les interactions à courte distance. L'énergie de coupure utilisée est de 400 eV (cf. Figure 2.2.1).

## 2.2. Paramètres de simulation employés

### Système ZrFe

Lorsque le fer est pris en compte dans le système, les pseudo-potentiels utilisés contiennent 12 et 16 électrons dans la bande de valence respectivement pour le zirconium et le fer. L'énergie de coupure utilisée est de 400 eV. Le [Tableau 2.2.2](#) présente les paramètres de simulation utilisés pour comparer les énergies de formation ainsi que le magnétisme, d'un atome de fer en position interstitielle ou substitutionnelle. Les résultats sont présentés dans le [chapitre 5](#) de ce manuscrit.

**Tableau 2.2.2 :** Paramètres de simulation pour des cellules contenant du fer en position interstitielle ou substitutionnelle.

Param.	Paramètres de simulations			
	#1	#2	#3	#4 [12]
Code	VASP	VASP	VASP	VASP
Pseudo Pot.	PW91	PW91	PW91	PW91
F <sub>EC</sub>	GGA	GGA	PBE	GGA
Struc. el.	Avec e <sup>-</sup> de cœur	Sans e <sup>-</sup> de cœur	Sans e <sup>-</sup> de cœur	Avec e <sup>-</sup> de cœur
E <sub>c</sub>	400 eV	270 eV	270 eV	400 eV
K-points	1×1×1	1×1×1	1×1×1	3×3×3
N <sub>at</sub>	810 atomes	810 atomes	810 atomes	96 atomes

### Système ZrH

Dans le cas des systèmes avec hydrogène, les pseudo-potentiels utilisés pour le zirconium et l'hydrogène considèrent 12 et 1 électrons de la bande de valence respectivement. L'énergie de coupure utilisée est de 400 eV.

**Tableau 2.2.3 :** Paramètres de simulation pour un atome d'hydrogène en position interstitielle.

Para. Simulation	#1	#2 [13]	#3 [14]
Code	VASP	QE	VASP
Pseudo potentiel	PW91	PBE	PBE
Fonctionnelle	GGA	GGA	GGA
Conf. Électronique	Avec e <sup>-</sup> de cœur	Sans e <sup>-</sup> de cœur	-
E <sub>c</sub>	400 eV	380 eV	400 eV
Kpts	2×2×2	3×3×3	-
Nb. Atomes	810 atomes	200 atomes	96 atomes

### **2.2.2. Paramètres de simulation en potentiel empirique**

Le potentiel Mendeleev #3 [15] a été utilisé pour les calculs effectués en utilisant un potentiel empirique dans le zirconium. Celui-ci est de type EAM (Embedded Atom Method) et a été ajusté pour reproduire un certain nombre de propriétés *ab initio*. La particularité de ce potentiel est qu'il reproduit raisonnablement les propriétés en volume, telles que les énergies de faute prismatique et basale. Les calculs ont été réalisés avec le code LAMMPS (Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator [16]). L'algorithme de minimisation de l'énergie est celui du gradient conjugué. A l'aide de ce potentiel empirique, des simulations atomistiques sont réalisées avec des supercellules pouvant contenir jusqu'à 8 millions d'atomes (200×200×100 cellules primitives).

Le [Tableau 2.2.4](#) ci-dessous compare certaines propriétés du zirconium pour différents modèles de cohésion. On y trouve le paramètre de maille  $a$  le rapport  $c/a$ , les constantes élastiques ainsi que le volume de relaxation de la lacune  $\delta V^{rel}$ .

## 2.2. Paramètres de simulation employés

**Tableau 2.2.4** : Propriétés expérimentales et calculées du zirconium hexagonal compact (valeur calculé à 0 K).

	Présent	EAM #2 [15]	EAM #3 [15][17]	PWSCF [17] PBE-GGA	VASP [18] PW91-GGA	Exp. [19]
$a$ (Å)	3.227	3.220	3.234	3.230	3.227	3.230
$c/a$	1.602	1.620	1.598	1.601	1.601	1.585
$C_{11}$ (GPa)	-	165	142	140	142	155
$C_{33}$ (GPa)	-	180	168	168	164	173
$C_{44}$ (GPa)	-	48	44	26	29	36
$C_{66}$ (GPa)	-	50	33.5	35	39	44
$C_{12}$ (GPa)	-	65	75	70	64	67
$C_{13}$ (GPa)	-	63	76	65	64	65
$\delta V^{rel}$	-0.50	-0.05	-0.40	-	-0.50	-

### 2.2.3. Paramètres de simulation OKMC

La [Figure 2.1.1](#) exposée précédemment a montré que la simulation OKMC est alimentée d'une part, d'une paramétrisation permettant de décrire les objets, et d'autre part par un terme source afin de tenir compte de l'irradiation.

#### Les paramètres

La paramétrisation décrit certaines propriétés des défauts. Les énergies de migration sont associées à leurs fréquences d'attaque pour différentes directions de sauts. Afin de tenir compte de l'anisotropie de diffusion, on considère ici les directions parallèles et perpendiculaires à la direction  $\langle c \rangle$ . Le [Tableau 2.2.5](#) et le [Tableau 2.2.6](#) identifient et synthétisent respectivement les paramètres de simulation disponibles pour le modèle. Les objets de taille  $n > 1$  sont considérés immobiles. Bien que cette hypothèse doive avoir un impact significatif sur la microstructure, prendre en compte toutes les mobilités représente encore un défi pour les simulations OKMC.

Le [Tableau 2.2.5](#) détaille les expressions des paramètres utilisés. Le préfacteur  $v_n^{emis}$  est défini comme le produit entre le préfacteur  $v_{1,\perp}$  et le nombre de sites disponibles à la surface de l'objet. Chacun des objets considérés à la capacité d'émettre un défaut ponctuel de même nature que l'objet. L'énergie d'activation pour l'émission est définie comme la somme de l'énergie de liaison et de l'énergie de migration (théorie du dernier saut). Enfin, les distances de recombinaison des objets dépendent essentiellement de leurs morphologies (3D, boucle ...). Les fréquences d'occurrence  $\Gamma_{n,\alpha}^m$  et  $\Gamma_n^{emis}$ , respectivement pour la mobilité et les émissions, sont données par les expressions (2.1.1) et (2.2.2) ci-dessous :

$$\Gamma_{n,\alpha}^m = v_{n,\alpha} e^{\left(-\frac{E_{n,\alpha}^m}{k_B T}\right)} \quad (2.2.1)$$

$$\Gamma_n^{emis} = v_n^{emis} e^{\left(-\frac{(E_{1,\perp}^m + E_n^b)}{k_B T}\right)} \quad (2.2.2)$$

Les valeurs des préfacteurs  $v_{1,\perp}$  et  $v_{1,\parallel}$  sont issues des travaux de Osetsky et al. [20]. Leurs résultats ont également été utilisés dans le cadre d'un modèle OKMC par [21]. Les énergies de migration pour la lacune et l'auto-interstitiel ont été déterminées par Vérité [22]. Pour finir, nos efficacités de puits  $Z_v$  et  $Z_i$  utilisées sont les mêmes que ceux du modèle de dynamique d'amas de Christien et Barbu [23]. Ce modèle est détaillé dans le chapitre 3 de ce travail.

## 2.2. Paramètres de simulation employés

**Tableau 2.2.5** : Tableau d'identification des paramètres utilisés.

Paramètres	
$n$	Taille de l'objet en nombre de défauts
$\nu_{n,\perp}$	Préfacteur de la loi d'Arrhenius caractérisant la fréquence d'attaque pour la diffusion des objets de taille $n$ perpendiculairement à l'axe $c$
$\nu_{n,\parallel}$	Préfacteur de la loi d'Arrhenius caractérisant la fréquence d'attaque pour la diffusion des objets de taille $n$ parallèlement à l'axe $c$
$\nu_n^{emis}$	Préfacteur de la loi d'Arrhenius caractérisant la fréquence d'attaque pour l'émission d'un défaut d'un amas de taille $n$
$E_{n,\perp}^m$	Énergie de migration des objets de taille $n$ migrants dans les directions perpendiculaires à l'axe $c$
$E_{n,\parallel}^m$	Énergie de migration des objets de taille $n$ migrants dans les directions parallèles à l'axe $c$
$E_n^b$	Énergie de liaison entre un défaut ponctuel et un amas de taille $n-1$
$R_n$	Rayon physique d'un objet de taille $n$

**Tableau 2.2.6** : Représentation des paramètres de simulation disponibles en vert et non calculés précisément en rouge. Les symboles  $\perp$  et  $\parallel$  indiquent respectivement les directions perpendiculaires (plan de base) et parallèles à la direction  $\langle c \rangle$ .

$n$	$\nu_{n,\perp}$	$E_{n,\perp}^m$	$\nu_{n,\parallel}$	$E_{n,\parallel}^m$	$\nu_n^{emis}$	$E_n^{emis}$	$E_n^b$	$R$	
1	$\nu_{1,\perp}$	$E_{1,\perp}^m$	$\nu_{1,\parallel}$	$E_{1,\parallel}^m$	$\nu_1^{emis}$		$E_1^b = \begin{cases} -1, Vac \\ 0, SIA \end{cases}$	$R_1$	
-	=0 (hypothèse d'amas immobile)				-		$E_n^b$	-	
-					-		-	-	
-					-		-	-	
-					-		$E_n^{emis} = E_{1,\perp}^m$	-	-
-					-		-	-	-
$n$					$\nu_n^{emis}$		$E_n^b$	$R_n$	

## 2.3. Grandeurs physiques importantes

---

### Dommmage primaire

Les défauts produits dans les cellules de simulations représentent les débris de cascades de déplacement. Celles-ci ont été simulées à l'aide du potentiel empirique EAM #3 de Mendeleev. Des cascades de 20 keV, 50 keV, 80 keV ont été simulées avec DYMOKA qui est un code de dynamique moléculaire [24]. Les simulations ont été réalisées à 100 K après 3 ps de thermalisation dans l'ensemble NVE. Le premier atome impacté (PKA – Primary Knock-on Atom) reçoit l'énergie de la cascade sous forme d'énergie cinétique dans une direction <135> ou une direction aléatoire. Le pas de temps est ajusté au cours de la cascade avec une valeur très faible au début de la cascade (de l'ordre de l'attoseconde) et évolue pour terminer vers un pas de temps de l'ordre de la femtoseconde. En fonction de l'énergie du PKA, la taille du système est comprise entre 1 et 3 millions d'atomes. Les positions des lacunes et interstitiels en fin de cascade sont répertoriées et introduites dans la simulation OKMC. Ces défauts constituent ce que l'on appelle les débris de la cascade. Pour chaque énergie, une base de données de débris de plusieurs centaines de cascades est constituée pour fournir le terme source de nos simulations en OKMC.

La contribution d'une cascade d'énergie donnée  $E_{pka}$  au dpa est donnée par le modèle dpa-NRT [25]. Le nombre de déplacements par atome  $N_d$  est donné par l'expression ci-dessous :

$$N_d = \frac{kE_{pka}}{2E_d} \quad (2.2.3)$$

Où  $k$  représente l'efficacité de déplacement, approximativement égal à 0.8. Cette grandeur est indépendante de l'énergie de  $pka$  et de la température. L'énergie  $E_{pka}$  représente l'énergie de la première collision.  $E_d$  représente l'énergie de seuil de déplacement (prise égale à 40 eV dans le cas du zirconium)

## 2.3. Grandeurs physiques importantes

### 2.3.1. Énergies de formation et de liaison

#### Énergie de formation

L'énergie de formation peut être vue comme le coût énergétique qu'une fluctuation doit fournir au système pour former le défaut. Dans le cas d'un élément pur, l'énergie de formation totale d'un défaut  $E_{déf}^f$  est la différence entre l'énergie de référence  $E_{réf}$  d'un cristal parfait contenant  $N_{réf}$  atomes et l'énergie  $E_{syst}$  d'un cristal contenant un défaut et possédant  $N_{at}$  atomes. La comparaison des énergies doit être rapportée au même nombre d'atomes. Celle-ci se formule par l'équation ci-dessous :

$$E_{f,tot}^{déf} = E_{syst} - \frac{N_{at}}{N_{réf}} E_{réf} \quad (2.3.1)$$

Si l'on souhaite généraliser cette définition afin de prendre en compte d'autres éléments, l'expression devient :

$$E_{f,tot}^{déf} = E_{syst} - \sum_i (N_{at,i} E_i) \quad (2.3.2)$$

## 2.3. Grandeurs physiques importantes

Avec  $E_{syst}$  l'énergie totale du système,  $N_{at,i}$  le nombre d'atomes de type  $i$  et  $E_i$  l'énergie d'un atome de type  $i$  pris dans un état de référence, le plus souvent son fondamental. Cette quantité est utilisée pour définir la stabilité des différents objets simulés au cours de ce travail.

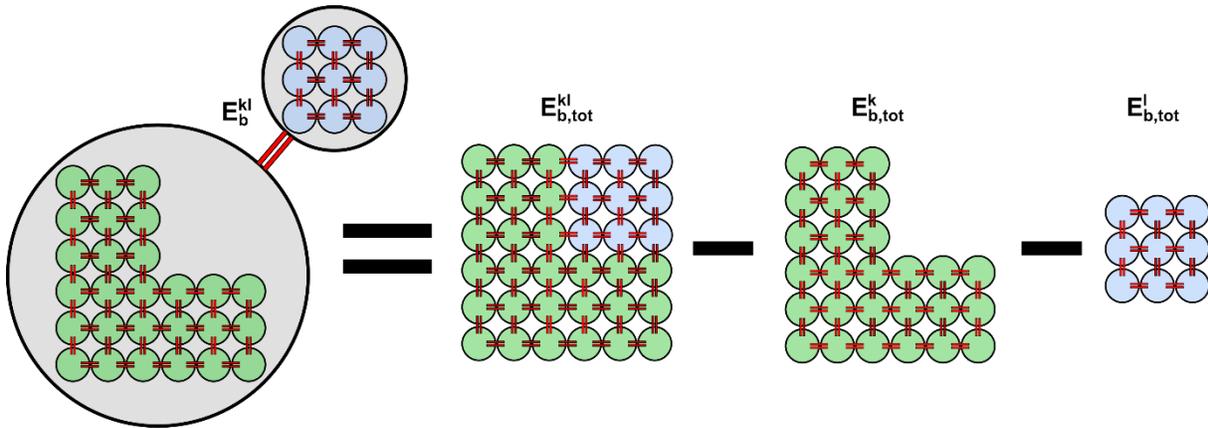
### Énergie de liaison

Les défauts constituant un objet peuvent être des lacunes, des interstitiels ou encore des solutés. L'énergie de liaison totale  $E_{b,tot}$  d'un objet  $k$  représente la somme des interactions des défauts le constituant. Cela peut se traduire par la différence entre la somme des énergies de formation des défauts de type  $i$  et de l'énergie de formation totale de l'objet  $k$ , cf. équation (2.2.3). Les énergies de formation des défauts  $E_f^i$  dits « de référence » sont généralement ceux qui possèdent l'énergie de formation la plus basse.

$$E_{b,tot}^k = \sum_i N_{déf,i} E_f^i - E_{f,tot}^k \quad (2.3.3)$$

L'énergie de liaison  $E_b$  représente l'énergie d'interaction entre deux objets. Par convention, on dit que deux objets sont répulsifs si l'énergie de liaison est négative, et attractive dans le cas contraire. Considérons les objets  $k$  et  $l$  (cf. Figure 2.3.1), l'énergie de liaison entre ces objets à pour expression :

$$E_b^{kl} = E_{syst}^k + E_{syst}^l - E_{syst}^{kl} - E_{syst}^{réf} \quad (2.3.4)$$



**Figure 2.3.1 :** Représentation schématique de l'énergie de liaison entre deux objets.

Elle peut aussi s'écrire sous une autre forme qui est peut-être plus intuitive :

$$E_b^{kl} = E_{b,tot}^{kl} - E_{b,tot}^k - E_{b,tot}^l \quad (2.3.5)$$

Contrairement à l'énergie de liaison entre deux objets, l'énergie de liaison totale représente la somme des interactions entre les éléments constitutifs du défaut (cf. Figure 2.3.1).

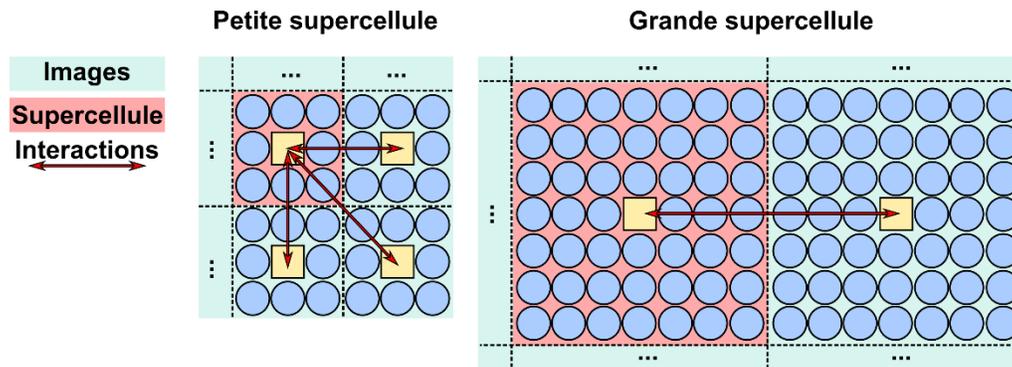
### 2.3.2. Correction des énergies

Lors des calculs, les conditions aux limites périodiques sont prises en compte pour simuler un matériau de taille infinie. Cela consiste à reproduire périodiquement la supercellule dans toutes les directions de l'espace. Par conséquent, lorsqu'un défaut est présent dans la supercellule, il

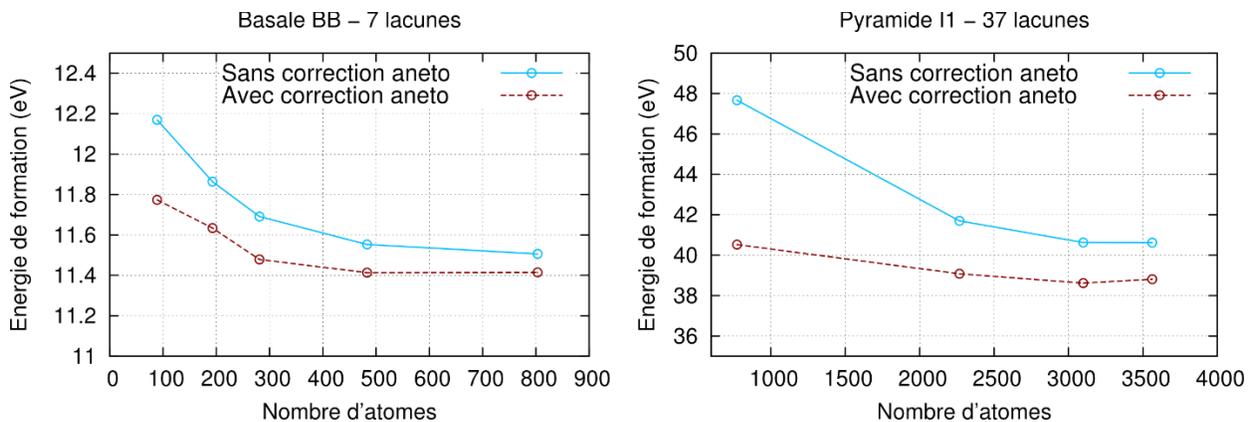
## 2.3. Grandeurs physiques importantes

est lui aussi répété périodiquement, interagissant avec lui-même ce qui peut biaiser le résultat obtenu (cf. [Figure 2.3.2](#)). Le programme Aneto [26] permet de calculer les énergies d'interactions entre images du défaut si on suppose que celles-ci peuvent être décrites dans le cadre de la théorie élastique. Aneto utilise comme données d'entrée les constantes élastiques, les contraintes résiduelles ainsi que les vecteurs de périodicité de la supercellule obtenus par les simulations atomistiques.

La [Figure 2.3.3](#) compare les énergies de formation lorsque les corrections élastiques sont prises en compte, pour une boucle basale de type BB comportant 7 lacunes, et une pyramide de faute de type  $I_1$  comportant 37 lacunes. On distingue nettement une convergence plus rapide avec l'application de ces corrections. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de gagner du temps de calcul CPU en limitant les tailles de supercellule, mais aussi de pouvoir simuler des objets générant de fortes interactions élastiques (défauts volumineux) tout en obtenant des énergies finales raisonnables.



**Figure 2.3.2** : Schématisation des interactions d'un défaut avec ses images périodiques.



**Figure 2.3.3** : Convergence des énergies de formation pour une boucle basale BB et une Pyramide de faute  $I_1$  avec et sans les corrections élastiques calculées avec Aneto.

### 2.3.3. Champ de déformation des défauts

Toutes les relaxations des objets ont été réalisées à volume constant (DFT et EAM). De cette manière, il est possible d'obtenir les contraintes  $\sigma_{ij}$  exercées sur la boîte de simulation (cf. [Figure](#)

## 2.3. Grandeurs physiques importantes

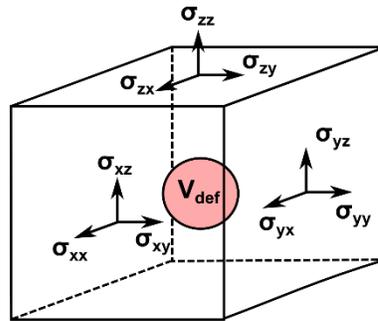
2.3.4). Il aurait également été possible de réaliser les mêmes simulations, mais à contraintes nulles, d'où il aurait résulté une déformation moyenne  $\bar{\epsilon}_{ij}$  sur la boîte de simulation. On peut alors montrer d'après [27] :

$$\bar{\epsilon}_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (2.3.6)$$

Où  $S_{ijkl}$  représente le tenseur de compliance déduit du tenseur des constantes élastiques. Cependant, cette déformation n'est pas seulement caractéristique du défaut, mais dépend également du volume de la boîte. C'est la raison pour laquelle on calcule la déformation propre  $\epsilon_0$  du défaut, obtenu par le rapport de la déformation moyenne  $\bar{\epsilon}_{ij}$  et de la fraction volumique  $w_p$  du défaut :

$$\epsilon_0 = \frac{\bar{\epsilon}_{ij}}{w_p} \quad (2.3.7)$$

La fraction volumique  $w_p$  correspond au rapport entre le volume du défaut et le volume total de la boîte de simulation. En élasticité linéaire homogène, il est possible de montrer d'après Khachatryan [28] que le rapport de l'équation (2.3.7) est indépendant de  $w_p$  et donc que la déformation propre caractérise bien le défaut indépendamment du volume de la boîte.



**Figure 2.3.4** : Schéma représentant les contraintes exercées sur la boîte de simulation lorsqu'un défaut est présent.

### Boucles de dislocation

Dans le cas des boucles de dislocation, il est possible de comparer les résultats de la précédente méthode avec ceux de la théorie élastique. Les travaux de Nabarro [29] ont montré que le champ de contraintes d'une boucle de dislocation est équivalent à celui d'un disque dont le bord correspond à la ligne de dislocation et dont la déformation propre est donnée par :

$$\epsilon_{ij}^0 = \frac{1}{2d} (b_i n_j + b_j n_i) \quad (2.3.8)$$

Où  $d$  représente l'épaisseur de la boucle et  $b_i$  et  $n_i$  sont les composantes du vecteur de Burgers et de la normale au plan de la boucle.

### 2.4. Conclusion

Il a été montré dans ce chapitre l'approche numérique permettant de calculer la déformation du zirconium sous irradiation. Celle-ci peut être déterminée à l'aide de deux grands types de données : la première consiste à connaître la distribution en taille des défauts dans le matériau et la seconde est la déformation propre associée pour chaque défaut (qui dépend de leurs natures, leurs types ainsi que leurs tailles). Ainsi, dès lors que ces informations sont connues, il est possible de sommer la contribution à la déformation de chacun de ces défauts afin d'aboutir à la déformation moyenne totale, en supposant que le champ de déformation d'un défaut n'est pas perturbé par les autres défauts. Ces deux types de données sont obtenus à l'aide des méthodes DFT, EAM et OKMC.

La distribution en taille des défauts est obtenue par méthode de Monte Carlo Cinétique d'Objet (OKMC) où celle-ci permet de simuler l'évolution de la microstructure sous irradiation. De cette manière, il est possible de connaître à tout instant les informations sur la taille, la position, la nature et le type de défauts présents dans la cellule de simulation. Cependant, ce type de méthode nécessite aussi de connaître certains ingrédients comme le terme source (terme de production de défauts), les propriétés énergétiques associées à chaque type de défauts (énergies de liaison et de migration), les biais d'absorption (traduisant l'interaction élastique), ainsi que le choix des objets considérés dans la cellule de simulation (qui sont généralement les objets plus stables, car ce sont eux qui possèdent la plus grande probabilité d'être formés). Les propriétés des défauts ainsi que leurs stabilités relatives sont obtenues par méthode DFT et EAM et sont présentées dans le [chapitre 4](#). Quant au terme source, il est constitué d'une base de données de plus de 300 simulations de cascades de déplacement (obtenu par méthode EAM) et recense tous les débris/défauts résiduels de chacune de ces cascades. Cette partie est détaillée dans le [chapitre 6](#).

Les déformations propres associées à chaque type de défauts peuvent être déterminées à l'aide de la théorie élastique. Les ingrédients nécessaires pour ce type de calcul sont uniquement les contraintes que génère un défaut isolé dans une matrice de taille connue. Ces contraintes sont obtenues à l'aide des méthodes DFT et EAM. Le [chapitre 4](#) présente également les déformations propres associées pour chaque type de défauts considérés.

Tous les résultats de ce travail sont donc issus de ces méthodes et permettent le calcul de la croissance libre du zirconium sous irradiation.

Le prochain chapitre présente une étude bibliographique sur les effets de l'irradiation ainsi que sur les méthodes de modélisation existantes permettant la compréhension de ce phénomène.

### 2.5. Références bibliographiques pour le chapitre 2

- [1] R.G. Parr, W. Yang, Density-functional theory of the electronic structure of molecules, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46 (1995) 701–728.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [3] G. Kresse, J. Furthmüller, Software VASP, vienna (1999), *Phys Rev B.* 54 (1996) 169.
- [4] V. Vitek, Pair potentials in atomistic computer simulations, *MRS Bull.* 21 (1996) 20–23.
- [5] S.M. Foiles, Embedded-atom and related methods for modeling metallic systems, *MRS Bull.* 21 (1996) 24–28.
- [6] M.S. Daw, M.I. Baskes, Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1285.
- [7] V. Bulatov, W. Cai, *Computer simulations of dislocations*, Oxford University Press on Demand, 2006.
- [8] C. Domain, C. Becquart, L. Malerba, Simulation of radiation damage in Fe alloys: an object kinetic Monte Carlo approach, *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 121–145.
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 13244.
- [10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [11] M. Methfessel, A. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 3616.
- [12] R. Pasianot, R. Pérez, First-principles appraisal of solute ultra-fast diffusion in hcp Zr and Ti, *J. Nucl. Mater.* 434 (2013) 158–161.
- [13] C. Varvenne, O. Mackain, L. Proville, E. Clouet, Hydrogen and vacancy clustering in zirconium, *Acta Mater.* 102 (2016) 56–69.
- [14] M. Christensen, W. Wolf, C. Freeman, E. Wimmer, R. Adamson, L. Hallstadius, P. Cantonwine, E. Mader, H in  $\alpha$ -Zr and in zirconium hydrides: solubility, effect on dimensional changes, and the role of defects, *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015) 025402.
- [15] M.I. Mendeleev, G.J. Ackland, Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium, *Philos. Mag. Lett.* 87 (2007) 349–359.
- [16] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1–19.
- [17] N. Chaari, Modélisation ab initio de la plasticité dans les métaux hexagonaux purs, zirconium et titane, et effet de l'oxygène, Thèse, Université Grenoble Alpes, 2015.

## 2.5. Références bibliographiques pour le chapitre 2

---

- [18] C. Domain, Simulations atomiques ab initio des effets de l'hydrogene et de l'iode dans le zirconium, Thèse, Université de Lille 1, 2002.
- [19] G. Simmons, H. Wang, others, Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties, (1971).
- [20] Y.N. Osetsky, D. Bacon, N. De Diego, Anisotropy of point defect diffusion in alpha-zirconium, Metall. Mater. Trans. A. 33 (2002) 777–782.
- [21] C.M.A. Mora, Modelización microscópica del daño por irradiación en metales hcp ( $\alpha$ -Zirconio): efecto de la anisotropía en la difusión y evolución de defectos, PhD Thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 2007.
- [22] G. Vérité, Structure, stabilité et mobilité des défauts ponctuels ponctuels dans le zirconium hexagonal compact: étude ab initio, Thèse, Université Paris 6, 2007.
- [23] F. Christien, A. Barbu, Effect of self-interstitial diffusion anisotropy in electron-irradiated zirconium: A cluster dynamics modeling, J. Nucl. Mater. 346 (2005) 272–281.
- [24] C. Becquart, K. Decker, C. Domain, J. Ruste, Y. Souffez, J. Turbatte, J. Van Duysen, Massively parallel molecular dynamics simulations with EAM potentials, Radiat. Eff. Defects Solids. 142 (1997) 9–21.
- [25] M. Norgett, M. Robinson, I. Torrens, A proposed method of calculating displacement dose rates, Nucl. Eng. Des. 33 (1975) 50–54.
- [26] C. Varvenne, F. Bruneval, M.-C. Marinica, E. Clouet, Point defect modeling in materials: coupling ab initio and elasticity approaches, Phys. Rev. B. 88 (2013) 134102.
- [27] E. Clouet, S. Garruchet, H. Nguyen, M. Perez, C.S. Becquart, Dislocation interaction with C in  $\alpha$ -Fe: A comparison between atomic simulations and elasticity theory, Acta Mater. 56 (2008) 3450–3460.
- [28] A. Khachaturyan, Theory of structural phase transformations in solids, John Willey N. Y. NY. 17 (1983) 1733–1743.
- [29] F. Nabarro, CXXII. The synthesis of elastic dislocation fields, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 42 (1951) 1224–1231.



---

# Chapitre 3 : Bibliographie

## Table des matières

---

<b>3. Bibliographie</b>	<b>28</b>
<b>3.1. Les défauts ponctuels dans le zirconium</b>	<b>28</b>
<b>3.2. Amas de défauts ponctuels</b>	<b>32</b>
3.2.1. Boucles <a>	32
3.2.2. Boucles <c>	34
3.2.3. Cavités	37
<b>3.3. Croissance sous irradiation</b>	<b>38</b>
3.3.1. Définition	38
3.3.2. Observations	38
3.3.3. Effet du fer et de l'hydrogène	39
<b>3.4. Modèles existants</b>	<b>41</b>
3.4.1. Dommage primaire	41
3.4.2. Modèle de Monte Carlo cinétique d'objet	42
3.4.3. Modèles de dynamique d'amas	43
3.4.4. Production Bias Model (PBM)	45
3.4.5. Modèle champ de phases	50
<b>3.5. Conclusion</b>	<b>54</b>
<b>3.6. Références bibliographiques pour le chapitre 3</b>	<b>56</b>

---

### Objectifs

- Recenser les informations expérimentales sur les effets de l'irradiation dans le zirconium.
- Synthétiser et expliciter les modèles « atomistiques » permettant de reproduire la croissance libre du zirconium sous irradiation.

Ce chapitre présente dans un premier temps un état de l'art sur les effets de l'irradiation dans le zirconium. Nous nous intéresserons essentiellement aux types de défauts produits sous irradiation tels que les boucles de dislocation de type <a> (de nature interstitielle ou lacunaire) et les boucles de dislocation à composante <c> (exclusivement lacunaires), mais aussi au phénomène d'accélération de la déformation macroscopique, actuellement encore mal compris. D'autre part, un état de l'art est présenté sur les modèles et méthodes numériques utilisés permettant de reproduire la croissance libre du zirconium sous irradiation.

## 3. Bibliographie

Cette partie synthétise les résultats reportés dans la littérature sur la microstructure du zirconium et de ses alliages sous irradiation. Dans un premier temps, nous décrivons les observations des défauts microstructuraux tandis que par la suite nous passons en revue les différents mécanismes proposés pour expliquer la croissance du zirconium sous irradiation.

L'irradiation aux neutrons conduit à la formation de cascades de déplacements produisant des défauts (lacunes et interstitiels) au voisinage du point d'impact, les débris des cascades sont constitués de défauts ponctuels (mono-lacunes et mono-interstitiels) et d'amas de défauts ponctuels. Au cours du temps, ces défauts diffusent, s'agglomèrent et/ou émettent pour conduire à des défauts de plus grande taille comme des dislocations, des boucles de dislocation ou encore des cavités. C'est la croissance de ces défauts qui entraîne une évolution de la microstructure et qui sont à l'origine de la croissance du zirconium sous irradiation. Cependant, les mécanismes de formation de ces défauts sont encore mal compris.

### 3.1. Les défauts ponctuels dans le zirconium

Les défauts élémentaires créés lorsqu'un cristal est irradié sont les défauts lacunaires et interstitiels. La lacune constitue le défaut ponctuel le plus simple car elle ne possède qu'une seule configuration stable dans le cas du Zr. En effet, comme tous les sites atomiques d'une structure hexagonale sont équivalents, toutes les configurations pour une lacune le sont elles aussi (ce n'est plus le cas pour la bilacune par exemple). En revanche, pour un défaut interstitiel, de nombreuses configurations sont possibles ce qui rend l'étude de ce défaut beaucoup plus complexe.

#### La lacune et la bilacune

Le [Tableau 3.1.1](#) ci-dessous synthétise les valeurs de plusieurs grandeurs mesurées ou calculées pour la lacune tels que son énergie de formation, son énergie de migration suivant les directions  $\perp$  et  $\parallel$  à  $\vec{c}$ , son énergie d'activation ou encore son rapport d'anisotropie ( $RA = D_{\perp}^v/D_{\parallel}^v$ ) calculé à 1000 K. Les résultats issus de la littérature font ressortir deux aspects, le premier concerne le facteur d'anisotropie de diffusion calculé qui est en général plus élevé dans le cas des méthodes DFT que pour les potentiels empiriques et suggère une diffusion plus rapide dans le plan basal. Alors que ces derniers suggéreraient une diffusion plutôt isotrope. Le caractère isotrope de la diffusion de la lacune constitue l'une des hypothèses principales du modèle de DAD (Difference Anisotropy Diffusion). Ce modèle a été jusqu'à récemment généralement admis par la communauté scientifique qui travaille sur la croissance du zirconium. Il est détaillé dans la [partie 3.4.3.1](#).

Le [Tableau 3.1.2](#) présente les énergies de migration de la bilacune déterminées par Vérité [1]. Ses résultats ont été obtenus par méthode DFT et montrent un caractère isotrope avec des énergies de migration de l'ordre de 0.32 eV suivant les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe  $\langle c \rangle$ . Cela suggère également que la bilacune migrerait plus rapidement que la lacune.

### 3.1. Les défauts ponctuels dans le zirconium

**Tableau 3.1.1** : Énergies de formation et de migration, coefficient de diffusion et rapport d'anisotropie ( $RA = D_{\perp}^v/D_{\parallel}^v$ ) pour la lacune à 1000 K et 600 K.

Réf.	$E_f^v$ (eV)	$E_{m,\perp}^v$ (eV)	$E_{m,\parallel}^v$ (eV)	$D_{0,\perp}^v$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$D_{0,\parallel}^v$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$E_a^v$ (eV)	RA (1000 K)	RA (600 K)
Méthode : PAS, TD								
Exp. [2-7]	> 1.5	~0.6 - 0.7	-	-	$9 \times 10^{-5}$	~3 - 3.2	1.54	-
Méthode : DFT, KMC								
Présent	1.86	-	-	-	-	-	-	-
[8,9]	1.86	0.39	0.57	-	-	2.4	-	-
[10]	2.07	0.54	0.65	-	-	2.7	-	-
[1,11]	2.17	0.55	0.66	$5.6 \times 10^{-6}$	-	2.8	2.78	6.82
[12]	1.86	0.53	0.58	-	-	2.4	1.59	2.64
[13]	-	0.54	0.63	-	-	-	2.40	4.80
Méthode : MD, KMC								
[14]	2.00	0.72	0.76	$8.62 \times 10^{-6}$	$9.87 \times 10^{-6}$	2.8	1.41	-
[15]	1.74	0.57	0.59	-	-	2.3	1.20	-
[16]	1.79	0.84	0.88	-	-	2.7	1.07	-
[17]	1.79	-	0.93	$2.2 \times 10^{-6}$	-	2.7	1.00	1.00
[18]	1.78- 1.90	0.81- 0.84	0.89- 0.90	-	-	2.8	1.60	2.00
PAS : Positron annihilation spectroscopy, TD : Tracer Diffusion MD : Molecular Dynamics				DFT : Density Functional Theory KMC : Kinetic Monte Carlo				
$E_{m,\perp}^v$ et $E_{m,\parallel}^v$ sont les énergies de migration respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe $\vec{c}$ .								

**Tableau 3.1.2** : Énergie de migration de la bilacune suivant les directions  $\langle a \rangle$  et  $\langle c \rangle$ .

	$E_{m,\perp}^{2v}$ (eV)	$E_{m,\parallel}^{2v}$ (eV)
[1]	0.32	0.33

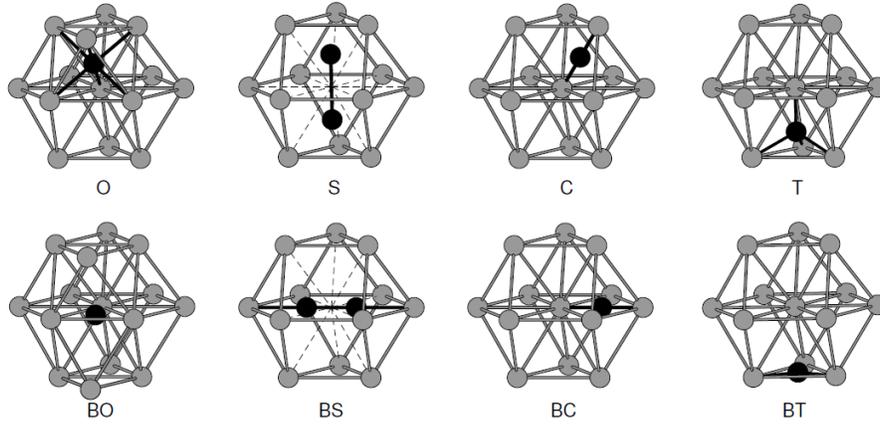
#### L'auto-interstitiel

Avec la lacune, l'auto-interstitiel est l'un des défauts élémentaires responsables de l'évolution de la microstructure des matériaux sous irradiation. Sa caractérisation est donc aussi nécessaire afin d'acquérir des informations sur le comportement de l'évolution de la microstructure. Il s'agit d'un défaut dont la structure est plus complexe que celle de la lacune et qui possède de nombreuses configurations possibles.

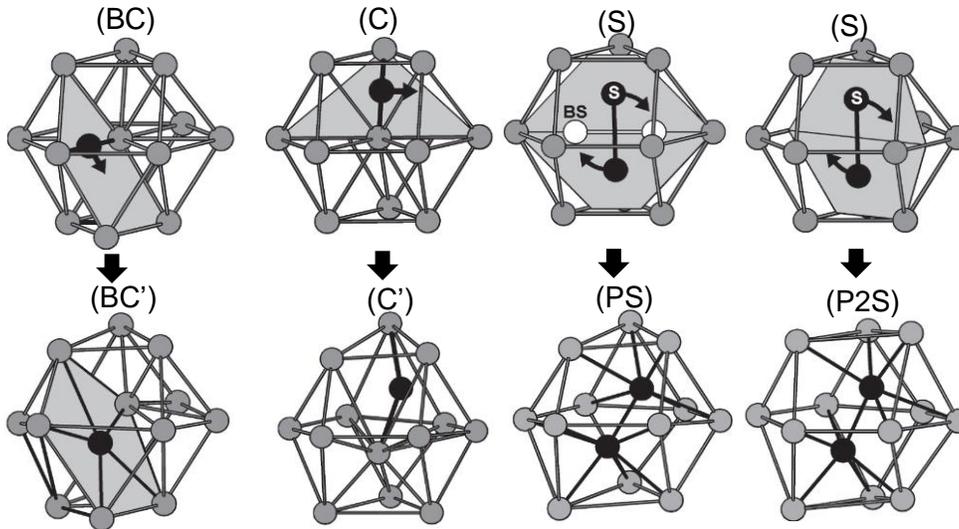
Au début des années 1980, Johnson et Beeler proposent huit configurations interstitielles de haute symétrie dans une structure hexagonale compacte [19]. Celles-ci sont issues essentiellement de considérations géométriques (Figure 3.1.1) avec la configuration BO la plus stable d'après leur potentiel empirique (potentiel de paires).

Vérité et al. [20] ont déterminé quatre nouvelles configurations de plus faibles symétries et de plus faibles énergies. Elles correspondent, en réalité aux structures relaxées des configurations BC, C et S.

### 3.1. Les défauts ponctuels dans le zirconium



**Figure 3.1.1** : Représentation des configurations d'auto-interstitielles dans une structure hc proposées par Johnson et Beeler [19], (O) Site Octaédrique, (S) Split-dumbbell, (C) Crowdion, (T) Tétraédrique, (BO) Basal Octaédrique, (BS) Basal split, (BC) Basal Crowdion, (BT) Basal Tétraédrique.



**Figure 3.1.2** : Quatre nouvelles configurations BC', C', PS et P2S qui représentent les structures après relaxation des configurations BC, C et S respectivement. Schéma adapté à partir de Vérité et al [20].

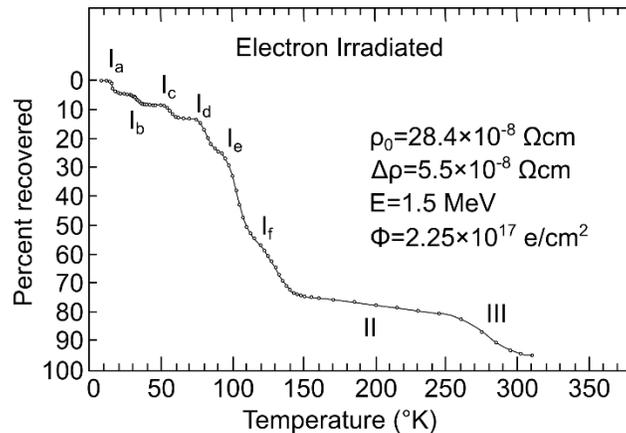
En ce qui concerne la stabilité de ces défauts, l'auteur montre que la configuration la plus stable BC' possède une stabilité similaire à celle de la configuration BO.

La mobilité des défauts interstitiels a été étudiée par ce même auteur et par Gasca [21] à l'aide de la méthode DFT. Les résultats montrent que le défaut interstitiel migre dans le plan basal avec une barrière de migration de 0.23 eV alors qu'elle vaut 0.26 eV pour la migration parallèle à l'axe  $\langle c \rangle$ . Vérité montre également une possibilité de migration rapide hélicoïdale de type dumbbell-crowdion qui peut être activée à partir d'une configuration BO avec une énergie de 0.3 eV. Le rapport d'anisotropie obtenu pour une température de 1064 K est  $RA = D_{\perp}^v / D_{\parallel}^v = 1.25$  qui semble bien plus isotrope que celui supposé a priori dans le cadre du modèle DAD.

### 3.1. Les défauts ponctuels dans le zirconium

#### Recuit isochrone

La mesure de résistivité lors des recuits isochrones permet d'obtenir des informations pertinentes sur la mobilité des défauts ponctuels. Le principe consiste à créer dans un premier temps des défauts dans le matériau en l'irradiant à basse température (de l'ordre de quelques K, typiquement 4 K pour les cryostats à hélium liquide) aux électrons, neutrons ou encore aux ions. Une fois les défauts créés, l'étape suivante est d'effectuer un recuit, en augmentant progressivement et par paliers isochrones la température de sorte à activer progressivement les mécanismes de mobilité des défauts dans le matériau. La diffusion des défauts conduit à des recombinaisons lacunes – interstitiels par exemple, se traduisant par une variation de la résistivité de l'échantillon. La variation de la résistivité en fonction de la température permet donc de déterminer les températures successives correspondant à l'activation de chaque type de défauts présent dans le matériau. La difficulté consiste à associer les variations de paramètres physiques (ici la résistivité) à la mise en mouvement d'un défaut donné (e.g. auto-interstitiel, di-interstitiel, lacune, bilacune). Les simulations Monte-Carlo reproduisent très bien l'expérience des recuits isochrones. Neely [6], a réalisé cette expérience sur du zirconium relativement pur après une irradiation aux électrons de 1.5 MeV à 4.2 K (cf. Figure 3.1.3).



**Figure 3.1.3 :** Fraction de défauts recombinés dans le zirconium en fonction de la température de recuit isochrone. Irradiation à 4 K aux électrons de 1.5 MeV à une fluence de  $2.25 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$ , de l'ordre de  $1 \times 10^{-4} \text{ dpa}$ . Le schéma a été adapté de [6].

Différents stades de recombinaison sont présents lors du recuit. On distingue trois stades avec une gamme de température associée à chacun d'entre eux. Le premier stade I, qui va de 10-20 K jusqu'à 150 K peut être décomposé en 6 sous-stades ( $I_a$  à  $I_f$ ). Les sous-stades de  $I_a$  à  $I_e$  correspondent à la recombinaison de paires de Frenkel corrélées c'est à dire, les lacunes et interstitiels très proches provenant d'une même cascade. Le sous-stade  $I_f$  quant à lui, correspondrait à une recombinaison non corrélée (à longue portée) des auto-interstitiels avec des lacunes et possédant une énergie de migration de 0.26 eV. Le second stade situé entre 150 K et 250 K ne présente pas de sous-stade et correspondrait, selon [22], à la mobilité ou la dissociation de petits agrégats d'auto-interstitiels. Le stade III, entre 250 K et 310 K, correspondrait d'après [22], à la disparition du défaut de type lacunaire avec une énergie de migration comprise entre 0.54 à 0.62 eV. Les résultats DFT obtenus par Vérité [1] et Gasca [21] sont en très bon accord avec cette expérience.

## 3.2. Amas de défauts ponctuels

### 3.2.1. Boucles <a>

Griffiths [23] a proposé l'une des compilations les plus détaillées de résultats expérimentaux sur les effets d'irradiation dans le zirconium et ses alliages. Le principal amas de défauts ponctuels observé par microscopie électronique à transmission dans les alliages de zirconium irradiés à faible fluence est la boucle de dislocation qui possède un vecteur de Burgers ( $a$ ) =  $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Ce défaut planaire est appelé « Boucle <a> » ou encore « Boucle prismatique » car le plan de la boucle est parallèle ou proche du plan prismatique de la structure hexagonale compacte, soit la famille  $\{10\bar{1}0\}$ . Les observations montrent que la germination des boucles <a> s'effectue très rapidement lors de l'irradiation. La nature des boucles (interstitielle ou lacunaire), leur densité et diamètre dépendent de plusieurs paramètres tels que la fluence, la température d'irradiation ou encore la présence d'éléments d'alliage.

#### 3.2.1.1. Caractérisation

**Tableau 3.2.1 :** Caractéristiques principales des boucles de dislocation <a> observées dans le zirconium sous irradiation.

Réf.	Plan d'habitat	$\vec{b}$	$\ \vec{b}\ $ (Å)	Type
[23]	$\{11\bar{2}0\}$	$1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$a = 3.23$	Interstitiel ou lacunaire
	$\{10\bar{1}0\}$	$1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$a = 3.23$	Interstitiel ou lacunaire

Réf.	Matériaux	$T_{irr}$ (K)	% Boucles lacunaires	% Boucles interstitielles
[23,24]	Zr-2	$T < 573$	-	Principalement
	Zr-2	623	~50	~50
	Zr-2	673	~70	~30

Réf.	Matériaux	Irr.	$T_{Recuit}$ (K)	$T_{irr}$ (K)	$\Psi$ (n.m <sup>-2</sup> )	$\bar{d}$ (nm)	$\bar{\rho}$ (m <sup>-3</sup> )
[24]	Zr-2	Neutron	1h à 1023	523	$3.1 \times 10^{24}$	8.5	$3.4 \times 10^{22}$
	Zr-2	Neutron	1h à 850	615	$1.0 \times 10^{25}$	8.7	$1.9 \times 10^{22}$
	Zr-2	Neutron	1h à 1073	673	$1.0 \times 10^{25}$	20.1	$9.5 \times 10^{21}$
	Crystal bar Zr	Neutron	1h à 1073	673	$1.0 \times 10^{25}$	52-57	$8-9 \times 10^{20}$

Réf.	Matériaux	Irr.	$T_{Recuit}$ (K)	$T_{irr}$ (K)	$\Psi$ (n.m <sup>-2</sup> )	$\bar{d}$ (nm)	$\bar{\rho}$ (m <sup>-3</sup> )
[25]	Zr Zone-refined	Neutron	1h à 1073	708	$6.4 \times 10^{23}$	-	$< 0.1 \times 10^{20}$
				668	$3.3 \times 10^{23}$	33	$7.0 \times 10^{20}$
				668	$6.4 \times 10^{23}$	56	$2.0 \times 10^{20}$
				668	$18.0 \times 10^{23}$	>62	$2.0 \times 10^{20}$
				623	$2.0 \times 10^{23}$	<10	$8.0 \times 10^{20}$
				623	$5.3 \times 10^{23}$	23	$27.0 \times 10^{20}$
573	$3.8 \times 10^{23}$	9	$120.0 \times 10^{20}$				

### 3.2. Amas de défauts ponctuels

---

Les résultats compilés dans le [Tableau 3.2.1](#) présentent les tendances suivantes :

- i. À fluence  $\Psi$  fixe, la taille moyenne  $\bar{d}$  des boucles augmente avec la température d'irradiation  
Cet effet de température a été mis en évidence par différents auteurs [23,24,26] et peut s'expliquer par l'augmentation de la mobilité des défauts avec la température d'irradiation ce qui conduit à un libre parcours moyen des défauts ponctuels plus important. Ceux-ci peuvent alors s'annihiler sur les boucles présentes dans le matériau, favorisant leur croissance. Pour finir le mouvement-1D des boucles interstitielles dans leur cylindre de glissement (hypothèse adoptée notamment dans le modèle de croissance proposé par Golubov et al. [27] décrit ultérieurement) permettrait d'intercepter les défauts environnants et provoquer la coalescence ou l'annihilation entre ces objets.
- ii. À fluence fixe, la densité des boucles diminue avec l'augmentation de la température d'irradiation  
L'augmentation de la mobilité des défauts favoriserait leur annihilation et donc conduirait à une diminution des sites de germination des boucles.
- iii. À température d'irradiation fixe, le diamètre moyen  $\bar{d}$  des boucles augmente avec la fluence  
Il s'agit ici typiquement d'un effet de croissance des boucles qui toute chose égale par ailleurs reçoivent plus de défauts au cours du temps lorsque plus de défauts sont créés.
- iv. La proportion de boucles lacunaires augmente avec la température d'irradiation  
La mobilité des lacunes s'accroît avec la température d'irradiation. Elles peuvent alors limiter la germination des boucles interstitielles et aussi les éliminer. Pour des irradiations aux neutrons à 673 K [25,28,29], les boucles sont majoritairement lacunaires. En revanche, à 623 K les boucles interstitielles et lacunaires sont en proportions équivalentes [23]. La coexistence entre les deux natures de boucles, lacunaire et interstitielle est abordée dans la [partie 3.2.1.2](#).
- v. La taille des boucles diminue avec l'augmentation du nombre d'éléments d'alliage  
Les impuretés peuvent jouer le rôle de pièges pour les défauts ponctuels, les empêchant alors de diffuser et favorisant la germination de petits amas. D'une façon générale, plus le nombre de pièges augmente, plus la mobilité des défauts diminue, limitant ainsi la croissance des boucles et favorisant la germination.
- vi. La densité des boucles augmente avec le nombre d'éléments d'alliage  
Cette observation est à rapprocher de la précédente.

#### 3.2.1.2. Mécanismes de formation

Les premières analyses ont tenté de relier la stabilité des boucles  $\langle a \rangle$  aux densités relatives entre le plan de base et le plan prismatique de la structure hexagonale compacte qui dépend du rapport  $c/a$ . Föll et Wilkens [30] ont établi un modèle simple basé sur la compacité relative des différents plans permettant de déterminer le plan d'habitat des boucles :

$\frac{c}{a} > \sqrt{3}$  : Les boucles sont formées dans le plan de base avec  $\vec{b} = \frac{1}{6} \langle 20\bar{2}3 \rangle$ .

$\frac{c}{a} < \sqrt{3}$  : Les boucles sont formées dans le plan prismatique avec  $\vec{b} = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ .

### 3.2. Amas de défauts ponctuels

Il est à noter que ce critère ne correspond pas à celui qui détermine le caractère idéal de la structure compacte  $c/a$  de  $\sqrt{8/3}$ . D'après ce critère, les boucles devraient se former dans les plans prismatiques à l'exception du Zn et Cd. En réalité, pour le Zr, Ti et Mg, les boucles peuvent aussi se former dans le plan de base. Cela dépend de la dose d'irradiation, de la température d'irradiation ainsi que de la présence d'éléments d'alliage.

Une observation particulière est qu'il peut y avoir parfois coexistence entre boucles interstitielles et lacunaires [24,25,31]. Selon Griffiths [32], cette coexistence peut être expliquée par le fait que les boucles lacunaires et interstitielles sont situées dans des rangées alternées. Ces alternances entre couches de boucles interstitielles et lacunaires seront discutées dans le chapitre 6.

Selon Woo [33], c'est la DAD (Difference Anisotropy Diffusion) qui permet d'expliquer la coexistence entre les boucles interstitielles et lacunaires. Un biais relativement fort peut être induit par cette différence d'anisotropie de diffusion. Ce modèle suppose que les boucles  $\langle a \rangle$  sont relativement neutres, ce qui leur permet de recevoir un flux net d'interstitiels ou de lacunes, qui dépend de la position des puits situés dans leur voisinage. Ce dernier point pourrait être vérifié par le biais de simulation OKMC.

D'autres auteurs [34,35] expliquent la coexistence comme étant une différence de biais pour les boucles de différentes tailles.

#### 3.2.2. Boucles $\langle c \rangle$

Les boucles  $\langle c \rangle$  ont commencé à être observées pour de fortes doses d'irradiation, typiquement supérieures à  $3.0 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$ . Les travaux de Northwood [24] n'ont pas révélé ce type de boucles, probablement à cause d'une dose d'irradiation trop faible ( $1.0 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$ ). Les travaux de Griffiths et Holt [23,36–38] remarquent ce type de boucles à des doses d'irradiation supérieures à  $5.0 \times 10^{25} \text{ n.m}^{-2}$ . Elles sont principalement localisées dans le plan de base avec un vecteur de Burgers  $\langle c \rangle = 1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$  qui possède une composante suivant l'axe  $\bar{c}$ . De manière générale, ces boucles sont réparties en couches parallèles au plan de base, elles seront désignées par la suite comme boucles  $\langle c \rangle$ .

##### 3.2.2.1. Caractérisation

**Tableau 3.2.2 :** Caractéristiques des boucles de dislocation  $\langle c \rangle$  observées dans le zirconium sous irradiation

Réf	Plan d'habitat	$\vec{b}$	$\ \vec{b}\ $ (Å)	Type
	$\{10\bar{1}1\}$	$\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\sqrt{a^2 + c^2} = 6.07$	Interstitiel
[23,39]	(0001)	$\frac{1}{6} \langle 20\bar{2}3 \rangle$	$\sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \frac{1}{4}c^2} = 3.17$	Lacunaire
	(0001)	$\frac{1}{2} [0001]$	$\frac{1}{2} c = 2.57$	Lacunaire
	(0001)	$[0001]$	$c = 5.14$	Lacunaire

### 3.2. Amas de défauts ponctuels

Réf	Matériaux	Irradiation	T <sub>irr.</sub> (K)	Damage (dpa)	$\bar{d}$ (nm)	$\bar{\rho}$ (m <sup>-3</sup> )
[40]	Zr-Excel HT	Ions Kr <sup>2+</sup>	373	10	≈23	≈2.75 × 10 <sup>21</sup>
			573	10	≈35	≈2.60 × 10 <sup>21</sup>
			673	10	≈50	≈1.80 × 10 <sup>21</sup>
	Zr-Excel AR	Ions Kr <sup>2+</sup>	673	10	≈93	≈0.70 × 10 <sup>21</sup>

Réf	Matériaux	Irradiation	T <sub>irr.</sub> (K)	Damage (dpa)	Ψ (n.m <sup>-2</sup> )	Composante c	
[36,41]	Zircaloy-4	Neutron	644	18	1.8 × 10 <sup>25</sup>	Oui	
				64	1.6 × 10 <sup>26</sup>		
				4	1.1 × 10 <sup>25</sup>		
	Zircaloy-2	Neutron	644	710	16	4.2 × 10 <sup>25</sup>	Oui
				644	6	5.9 × 10 <sup>24</sup>	
				644	21	5.3 × 10 <sup>25</sup>	
				710	22	5.5 × 10 <sup>25</sup>	
	Crystal bar Zr	Neutron	700	4	1.1 × 10 <sup>25</sup>	Non	
	Sponge Zr	Neutron	644	21	5.3 × 10 <sup>25</sup>	Non	
			710	22	5.5 × 10 <sup>25</sup>	Oui	

Réf	Matériaux	Irradiation	T <sub>irr.</sub> (K)	Domage (dpa)	Ψ (p.m <sup>-2</sup> )	$\bar{d}$ (nm)	$\bar{\rho}$ (m <sup>-3</sup> )
[42]	Zircaloy-4 Recristallisé	600 keV	573	2.9	4.8 × 10 <sup>18</sup>	24	2.9 × 10 <sup>20</sup>
			573	4.1	6.7 × 10 <sup>18</sup>		
			573	5.5	9.5 × 10 <sup>18</sup>		
			573	7	11 × 10 <sup>18</sup>		
			623	11.5	1.2 × 10 <sup>23</sup>		
[43]		Neutron	583	14	-	>150	< 1.2 × 10 <sup>21</sup>
[44]		Neutron	583- 593	35	-	>150	< 1.17 × 10 <sup>21</sup>

Réf	Matériaux	Irradiation	T <sub>irr.</sub> (K)	Damage (dpa)	$\bar{d}$ (nm)	$\bar{\rho}$ (m <sup>-3</sup> )
[40]	Zr-Excel HT	Ions Kr <sup>2+</sup> 1 MeV	673	2.5	≈15	-
			673	5	≈25	-
			673	6.25	≈30	-
			673	7.5	≈35	-
			673	9	≈47	-
			673	10	≈52	1.82 × 10 <sup>21</sup>

Zr-Excel : Échantillon provenant de AECL Chalk River Nuclear.

L'échantillon AR (As-Received) est composé de deux phases, 87% hcp α-phase et 13% BCC β-phase

L'échantillon HT (Heat Treated) est composé d'un rapport de phase α-β de 60:40.

Le [Tableau 3.2.2](#) résume différents résultats issus d'observations de microscopie électronique en transmission pour des boucles <c>. Les tendances suivantes sont relevées :

### 3.2. Amas de défauts ponctuels

---

- i. [40,42] à température d'irradiation fixe, la taille moyenne et la densité des boucles augmentent avec la dose d'irradiation

Les défauts ponctuels créés sous irradiation augmentent proportionnellement avec le temps d'irradiation. Ces défauts sont captés alors par les boucles environnantes ce qui permet leur croissance (ou leur annihilation en fonction de leur nature).

- ii. [40] à dose d'irradiation fixe, la taille moyenne des boucles augmente avec la température d'irradiation

Comme indiqué précédemment, cet effet peut être associé à l'augmentation de la mobilité des lacunes et avec la température.

- iii. [40] à dose d'irradiation donnée, la densité moyenne des boucles diminue avec la température d'irradiation

La capacité des boucles à émettre des lacunes est plus importante lorsque la température d'irradiation est élevée. Ceci devrait limiter leur croissance et aussi empêcher leur germination.

- iv. [40] les boucles <c> peuvent se former à proximité des précipités de secondes phases

Des observations faites par Griffiths et Holt [23,37] montrent une densité de boucles à composante <c> plus élevée au voisinage de précipités intermétalliques, comme les phases de Laves  $Zr(Fe,Cr)_2$ .

Les résultats observés sur les différents échantillons montrent aussi que la germination des boucles dépend fortement de la présence d'éléments d'alliage. En effet, toute chose égale par ailleurs, le seuil d'irradiation, la taille des boucles ou encore leur densité diffèrent en fonction du type de matériaux observés.

#### Influence du fer

L'influence de la présence de fer sur la germination des boucles <c> a été étudiée par Carlan [45] sur du Zircaloy-4 par irradiation aux électrons. Le taux de dommage généré ainsi que la température d'irradiation sont respectivement  $7 \times 10^{-3} \text{ dpa.s}^{-1}$  et 573 K. Les échantillons dopés en fer possèdent différentes concentrations allant de 0% à 1,8% en poids de fer. Les résultats observés sont les suivants :

- i. Le seuil d'irradiation avant germination des boucles <c> dépend peu de la concentration en Fer.
- ii. La taille ainsi que la densité des boucles <c> augmentent avec la concentration en Fer.
- iii. Le Fer ségrège dans le plan des boucles.

#### **3.2.2.2. Mécanismes de formation**

Il semble établi qu'il existe une corrélation directe entre la présence de boucles <c> et la croissance du zirconium. En effet, Carpenter [46] observe une accélération soudaine de la croissance (Breakaway) à partir d'une dose critique d'irradiation. Il s'avère que ce seuil est le même que celui d'apparition des boucles <c> comme le confirment les observations MET.

Les observations des boucles <c> par différents auteurs [23,39,40,42] montrent qu'elles commencent à se former à partir d'une certaine dose d'irradiation, quel que soit le type d'irradiation, électrons, neutrons ou protons. Bien que les mécanismes de germination et

### 3.2. Amas de défauts ponctuels

---

croissance des boucles ne soient pas encore bien établis, De Diego et Griffiths [23,47] estiment respectivement à partir de simulation de MD et à partir de l'interprétation des observations MET que l'explication la plus probable est que la germination se produit durant les cascades de collision. Il est aussi admis que la germination des boucles dépend fortement de la pureté du matériau, de l'inhomogénéité et de la présence de zones de contraintes localisées autour des dislocations coin [32] par exemple. Il a été observé que les boucles se forment plus facilement sur les matériaux de faible pureté et notamment à proximité des précipités intermétalliques [23,45]. Cela peut être expliqué par :

- i. La mise en solution partielle de précipités intermétalliques  $Zr_2(Fe,Ni)$  qui créent des plaquettes de fer qui agiraient comme des sites de germination pour les boucles [32]. Cependant, ces plaquettes ne sont pas observables au MET à cause de leur trop faible taille.
- ii. En supposant qu'une fraction importante d'auto-interstitiels constitue des amas capables de diffuser à 1D, les précipités ou autres éléments de la microstructure pourraient avoir un effet barrière ce qui permettrait la germination de boucles lacunaires dans leur entourage. Heinisch [48] imagine ce type de mécanisme pour la formation des cavités dans les métaux sous irradiation. Griffiths [23] constate que les cavités, fautes d'empilement tétraédriques et boucles lacunaires sont susceptibles de se former préférentiellement à proximité des précipités et des joints de grains.

La germination des boucles <c> en couches parallèles au plan de base peut être corrélée avec l'existence de couches de petits précipités intermétalliques. Deux mécanismes sont alors possibles :

- i. Les boucles <c> se forment en couches parallèles au plan de base et capturent les impuretés. Ainsi, les précipités intermétalliques se formeraient en couches parallèles au plan de base.
- ii. À l'inverse, les précipités intermétalliques se forment en couches parallèles au plan de base et agissent comme site de germination pour les boucles <c>.

#### 3.2.3. Cavités

La formation de cavités est très peu observée dans les alliages de zirconium irradiés, Griffiths et Gilbert [23,29] proposent deux explications à ce phénomène :

- i. L'effet d'une faible production d'hélium par réaction  $(n,\alpha)$  durant l'irradiation est une raison possible de l'absence de cavité, la présence d'hélium étant souvent invoquée comme nécessaire pour la formation des cavités. L'observation d'échantillons de zirconium [49,50] ayant subi une pré-implantation d'hélium irradié aux électrons a révélé que des cavités peuvent se former et croître seulement pour les échantillons contenant au moins 100 appm d'hélium.
- ii. Le fait que les boucles lacunaires se forment relativement plus facilement peut expliquer l'absence de cavités dans des conditions standard d'irradiation.

Signalons tout de même que des cavités ont été néanmoins observées [23] sous irradiation aux électrons et neutrons pour des températures comprises entre 625–775 K et 675–750 K

### 3.3. Croissance sous irradiation

---

respectivement. Cependant, elles ne sont généralement pas observables lorsqu'il y a une grande concentration de boucles <c> dans la microstructure.

## 3.3. Croissance sous irradiation

C'est au début des années 1970 que beaucoup de travaux ont été entrepris pour comprendre les mécanismes de croissance du zirconium sous irradiation. À l'heure actuelle, ces mécanismes ne sont toujours pas totalement élucidés. Par la suite, nous décrivons succinctement différents modèles proposant des mécanismes plausibles permettant d'expliquer la croissance du zirconium sous irradiation.

### 3.3.1. Définition

L'irradiation du zirconium induit une modification macroscopique des dimensions du matériau sans application de contrainte. Carpenter [51] observe une elongation suivant l'axe <a> et une contraction suivant l'axe <c> sans changement significatif de volume (cf. Figure 3.3.1). On distingue deux types de déformation macroscopique des matériaux sous irradiation qui sont :

- i. Le gonflement ou « Swelling » est une déformation isotrope du matériau due à la germination-croissance de cavités ou bulles et à la migration des défauts auto-interstitiels vers les puits environnants. Ce phénomène se produit généralement dans le cas des matériaux de structure cristalline cubique.
- ii. Le grandissement est une déformation anisotrope d'un matériau sans application de contrainte [52,53]. Ce phénomène se produit préférentiellement dans les matériaux dont la structure cristalline est hexagonale compacte et qui possèdent une microstructure texturée.

### 3.3.2. Observations

La Figure 3.3.1 illustre la croissance libre en fonction de la dose d'irradiation pour des monocristaux de zirconium. Deux types de monocristaux sont comparés, l'un recristallisé et purifié par la méthode Van Arkel « iodure de zirconium » et l'autre par méthode de fusion de zone « zone-refined ». Les résultats montrent que la croissance évolue suivant trois phases distinctes.

#### Phase I

Augmentation rapide de la croissance libre pour des fluences neutroniques inférieures à  $3 \times 10^{25}$  n.m<sup>-2</sup>. La Figure 3.3.1 (b) compare la déformation entre les monocristaux, les polycristaux et les alliages de zirconium avec différentes tailles de grain. On distingue un effet important de la taille des grains sur la déformation avec une croissance des polycristaux plus rapide que celle des monocristaux. On constate également que la déformation augmente lorsque la taille des grains diminue, ce qui suggère un effet important des joints de grains sur la déformation du matériau.

#### Phase II

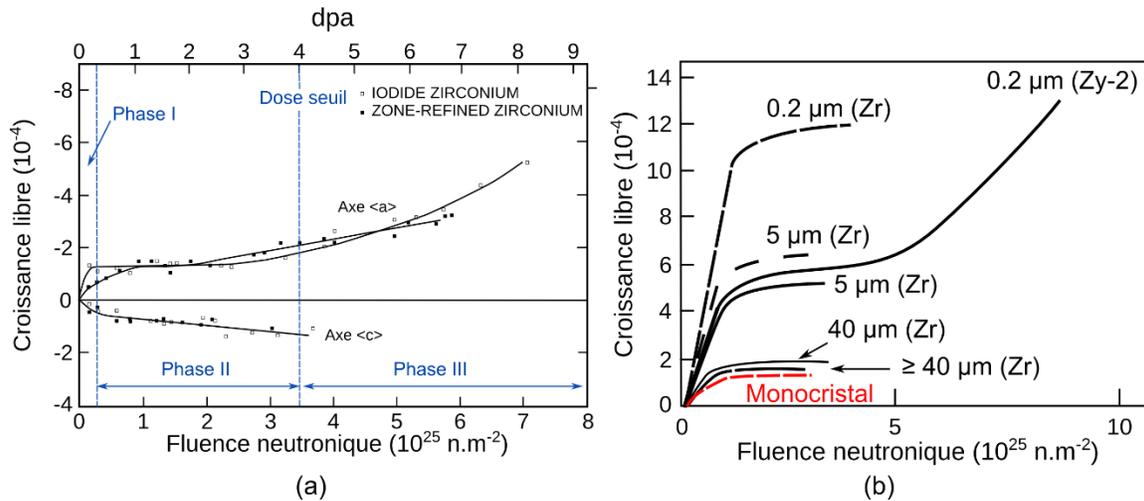
La présence d'un régime stationnaire est clairement établie pour cette deuxième phase. L'origine de ce régime n'est pas encore bien élucidée.

#### Phase III

Cette troisième phase est appelée « breakaway » ou phase d'accélération de la croissance libre. Elle est généralement observée pour de fortes fluences neutroniques de l'ordre de  $3 \times 10^{25}$  n.m<sup>-2</sup>.

### 3.3. Croissance sous irradiation

Cette accélération est corrélée à l'apparition des boucles  $\langle c \rangle$ , qui sont observées dès lors que cette phase se produit.



**Figure 3.3.1 :** Déformation en fonction de la fluence pour des monocristaux de Zirconium recuits à 553 K. (a) schéma adapté de [51] ; (b) schéma adapté de [23].

#### 3.3.3. Effet du fer et de l'hydrogène

##### Résultats récents

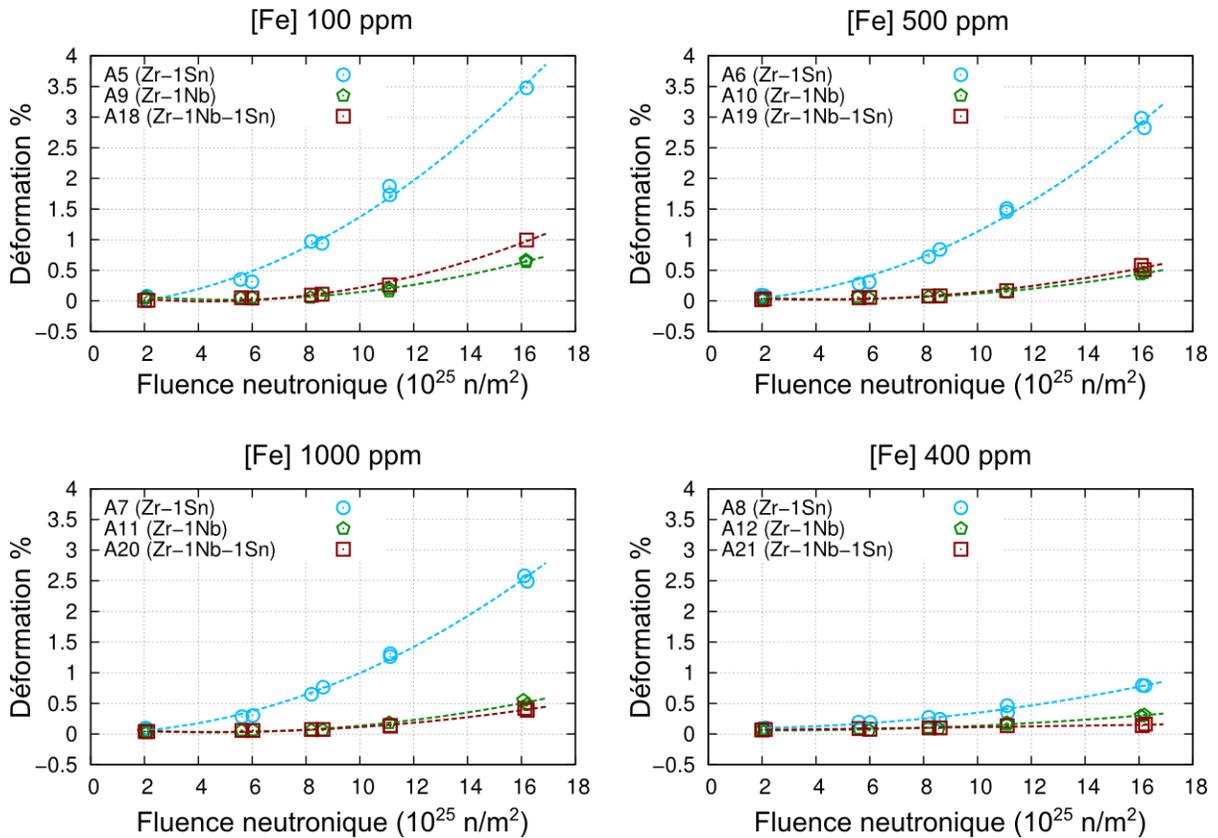
Une étude récente sur l'effet du fer et de l'hydrogène sur la croissance libre du zirconium a été menée par Yagnik et Adamson [54].

##### Effet du fer

Trois alliages ayant des teneurs en étain « Zr – 1Sn », en niobium « Zr – 1Nb » ainsi qu'une combinaison des deux derniers « Zr – 1Nb – 1Sn » ont été étudiés. Chaque échantillon a été dopé en fer avec des concentrations allant de 100 appm à 4000 appm.

De façon assez surprenante, alors que la plupart des études précédentes indiquait une accélération de la croissance induite par la présence de fer, c'est le résultat inverse qui a été observé : on observe en effet que la cinétique de croissance baisse légèrement lorsque la concentration en fer augmente (cf. Figure 3.3.2). Dans le cas des échantillons A5, A6, A7 et A8, riches en étain, on constate que la cinétique de croissance est beaucoup plus importante que pour les autres alliages.

### 3.3. Croissance sous irradiation

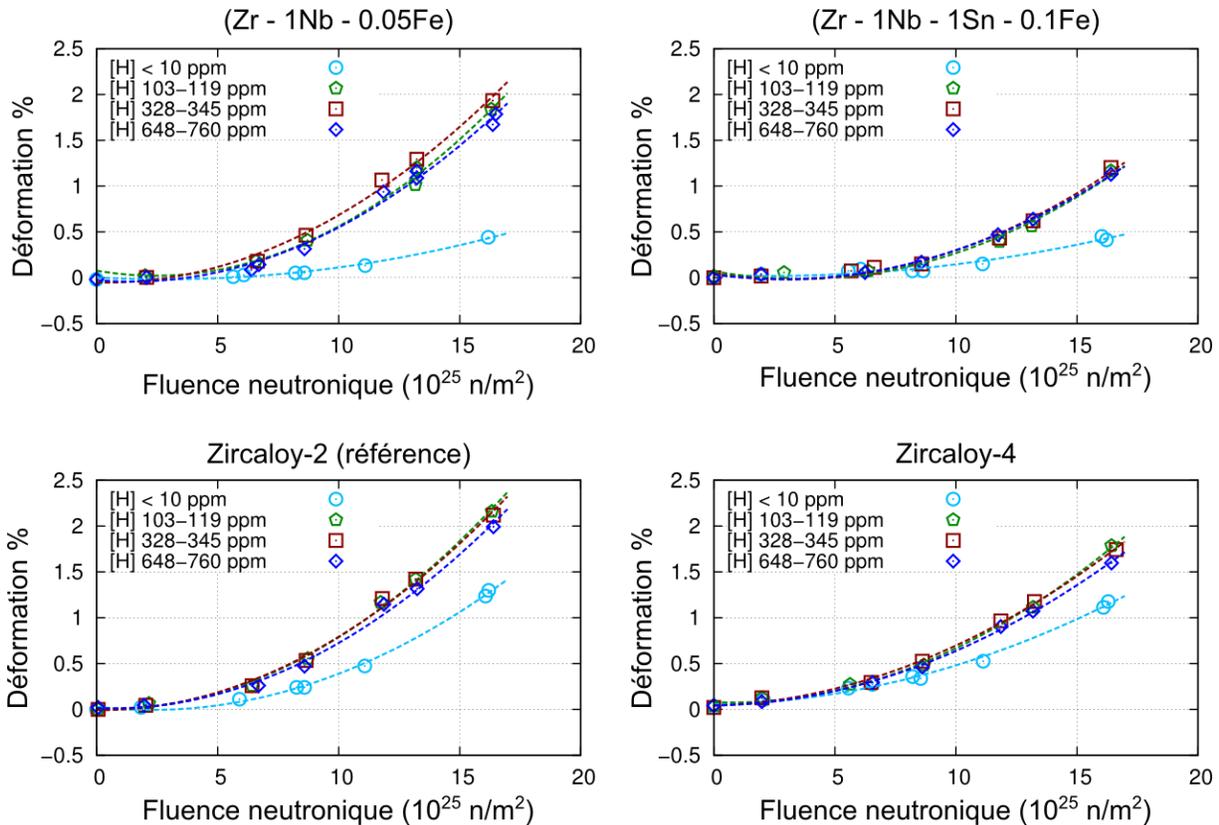


**Figure 3.3.2 :** Déformation (%) en fonction de la fluence neutronique pour différents matériaux et contenant différentes concentrations en fer, allant de 100 appm à 4000 appm. Schéma adapté de [54].

#### Effet de l'hydrogène

La Figure 3.3.3 présente l'effet de l'hydrogène sur différents alliages de zirconium. Ces résultats révèlent que l'hydrogène affecte la cinétique de croissance pour tous les alliages étudiés. En effet, dès lors que la concentration en hydrogène est supérieure à 100 appm, la déformation des alliages augmente significativement. En revanche, pour les concentrations allant de 100 à 760 appm, la déformation ne semble plus évoluer et ce, pour tous les types d'alliages testés.

### 3.4. Modèles existants



**Figure 3.3.3 :** Déformation (%) en fonction de la fluence neutronique pour divers alliages à différentes concentrations en appm d’hydrogène. Schéma adapté de [54].

### 3.4. Modèles existants

#### 3.4.1. Dommage primaire

Dans les conditions d’utilisation, les composants en alliage de Zr sont soumis à l’irradiation neutronique. Dans ce cas le dommage, dit primaire, est généré par des cascades de déplacements et des sous-cascades. Une cascade de déplacements génère des paires de Frenkel (paires lacune-interstitiel) dont une partie importante se recombine durant la phase de refroidissement de la cascade (cooling-down phase). Une fraction minoritaire de lacunes et d’interstitiels reste présente après cette phase ce qui indique qu’une petite fraction du nombre d’atomes déplacés donne lieu à du dommage et que par conséquent le modèle NRT surestime largement le dommage primaire. Durant cette même phase, une fraction significative des interstitiels et des lacunes se regroupent afin de former des petits amas. Ces premiers petits amas nommés PVC et PIC (pour Primary Vacancy Cluster et Primary Interstitial Cluster) sont localisés dans l’espace de sorte que les PVC soient formés près du cœur de la cascade alors que les PIC se situent plutôt à la périphérie de la cascade.

Les simulations de dynamique moléculaire (DM) ainsi que les résultats expérimentaux suggèrent que les PIC et PVC se forment en conditions « athermiques ». Ainsi, les conditions de formation du dommage primaire (formation ou pas d’amas de défauts ponctuels selon que l’on irradie avec des neutrons ou des électrons par exemple) peuvent avoir une conséquence sur la germination

### 3.4. Modèles existants

des boucles de dislocation qui sont associées à la croissance sous irradiation.

#### 3.4.2. Modèle de Monte Carlo cinétique d'objet

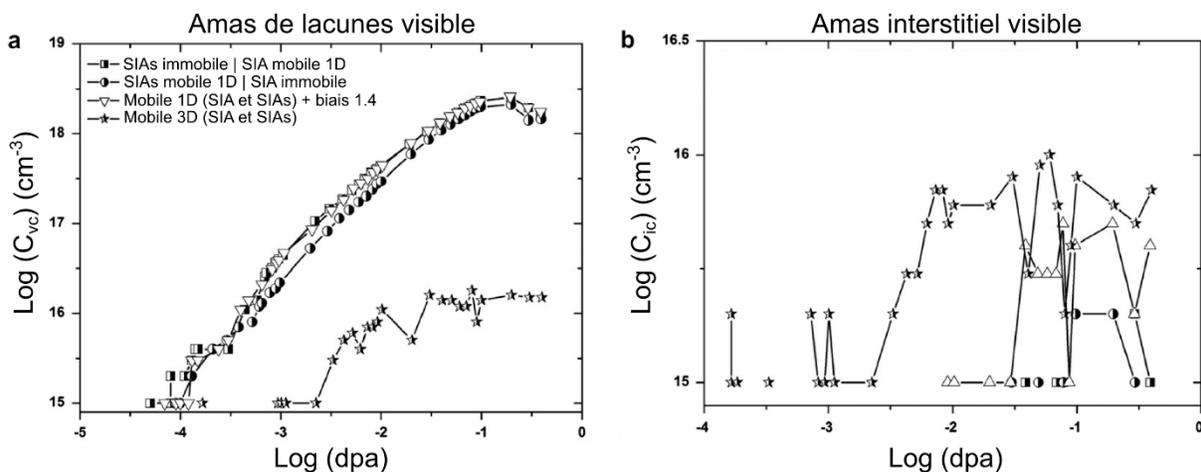
Arevalo-Mora [55–57] est la première à étudier le dommage d'irradiation dans les alliages de zirconium par méthode de Monte Carlo cinétique d'objet (cette méthode est présentée dans le chapitre 2). Elle obtient des informations sur l'évolution dans le temps des défauts produits durant l'irradiation.

Son terme source est issu d'une base de données de débris de cascade (de 10 à 25 keV) réalisés par dynamique moléculaire par Bacon et al. [58,59]. Toutes les informations concernant les énergies de migration et émission pour les différents types de défauts sont également obtenues par dynamique moléculaire. Ces grandeurs constituent des paramètres d'entrées du modèle OKMC.

Dans son modèle, les défauts peuvent effectuer des sauts de manière aléatoire à 1, 2 ou 3 dimensions suivant leur nature. Les auto-interstitiels diffusent à 1D dans le plan de base et les amas interstitiels sont considérés mobiles (1D et 3D suivant certains cas). Quant aux défauts lacunaires, la lacune se déplace dans les 3 dimensions et les amas de lacunes sont considérés immobiles.

Un de ses résultats principaux vise à montrer l'effet de la mobilité des défauts auto-interstitiels sur la concentration d'amas lacunaire et interstitiel visible. La Figure 3.4.1 présente la concentration de ces amas (d'une taille visible en microscopie) en fonction de la dose d'irradiation en dpa pour 4 cas distincts :

- i- Les amas interstitiels sont mobiles à 1D et les mono-interstitiels sont immobiles (carré) ;
- ii- Les amas interstitiels sont immobiles et les mono-interstitiels sont mobiles à 1D (rond) ;
- iii- Tous les défauts interstitiels sont mobiles à 1D (amas + mono) avec un biais de 1.4 (triangle) ;
- iv- Tous les défauts interstitiels sont mobiles à 3D (étoile).



**Figure 3.4.1** : (a) concentration d'amas de lacunes visibles et (b) concentration d'amas interstitiels visibles en fonction de la dose (dpa) à une température de 600K. Schéma adapté de [57].

Ses résultats obtenus montrent que les concentrations relatives des amas lacunaires et

## 3.4. Modèles existants

---

interstitiels dépendent significativement du type de diffusion des défauts interstitiels.

### 3.4.3. Modèles de dynamique d'amas

#### 3.4.3.1. Hypothèse de la DAD (Difference Anisotropy Diffusion)

##### Définition du biais

La force ou efficacité de puits, notée  $Z$ , (cf. équation (3.4.2)) est un paramètre physique qui caractérise la capacité d'un puits  $s$  à absorber une espèce ou objet de type  $i$ .

Par définition, le biais ( $B$ ) d'un puits  $s$  est la différence relative entre les forces du puits vis-à-vis des lacunes et des interstitiels. Il est donné par :

$$B = \frac{Z_{int}^s - Z_{lac}^s}{Z_{int}^s} \quad (3.4.1)$$

Le biais est un paramètre central dans le contexte de la déformation sous irradiation. Lorsqu'il y a une différence de biais entre deux ou plusieurs types de puits de défauts, cela entraîne l'existence d'un flux net d'interstitiels (respectivement de lacunes) vers le puits qui possède le plus fort (respectivement le plus faible) biais. En d'autres termes, en admettant que l'irradiation produit autant d'interstitiels que de lacunes, les puits à plus fort biais seront de nature interstitielle alors que ceux de plus faible biais seront de type lacunaire.

##### Modèle de Woo

D'après Woo [33,53], le biais dans les alliages de Zr serait d'origine géométrique en supposant qu'il y a une forte différence d'anisotropie de diffusion entre lacunes et interstitiels. Les interstitiels diffusent plus vite dans le plan de base que selon  $\langle c \rangle$  et ce de façon plus marquée que les lacunes dont la diffusion est supposée isotrope. Il est facile de montrer que les objets qui se développent dans les plans prismatiques vont davantage capturer des interstitiels alors que ceux qui s'étalent dans le plan de base vont capturer plus de lacunes.

L'hypothèse émise par Woo dans les années 80 concernant l'anisotropie de diffusion a été récemment fortement remise en cause voire invalidée par le calcul des coefficients de diffusion des défauts ponctuels par simulation atomique *ab initio* dans le Zr [1,21]. En dépit de cette forte contradiction, la DAD est encore populaire au sein de la communauté scientifique probablement dû au fait de sa simplicité et de sa capacité explicative.

##### Modèle de Christien et Barbu

Christien et Barbu [60,61] se sont inspirés du modèle DAD et l'ont adapté dans le cadre d'une modélisation de type dynamique d'amas ou cinétique chimique. Le modèle se décompose en deux séquences décrivant les monocristaux de zirconium avant et après le « breakaway » respectivement. Les principales hypothèses utilisées par les auteurs pour la résolution du modèle sont les suivantes :

- i. La diffusion des lacunes est isotrope ( $D_v$  est leur coefficient de diffusion).
- ii. La diffusion des auto-interstitiels est anisotrope. Avec  $\bar{D}_i = (D_i^a D_i^c)^{\frac{1}{3}}$  le coefficient de diffusion moyen où  $D_i^a$  et  $D_i^c$  sont les coefficients de diffusion des auto-interstitiels respectivement dans

### 3.4. Modèles existants

---

le plan de base et le long de l'axe  $\vec{c}$ . Le rapport d'anisotropie choisi est  $p = \left(\frac{D_i^c}{D_i^a}\right)^{\frac{1}{6}} = 0.765$  à 553 K.

- iii. Les défauts ponctuels sont supposés mobiles et sont créés en tant que paires de Frenkel (lacunes et interstitiels isolés) avec un taux de dommage de  $10^{-7}$  dpa.s<sup>-1</sup>.
- iv. Les amas de défauts sont supposés immobiles.
- v. L'effet des surfaces sur l'absorption et l'émission des défauts est négligé.
- vi. La densité de dislocation initiale est égale à  $10^6$  cm<sup>-2</sup> et il est supposé que les lignes de dislocation sont parallèles à l'axe  $c$  avec un vecteur de Burgers  $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 1120 \rangle$ .
- vii. Les boucles de dislocation sont les principaux puits pour les défauts ponctuels. Dans l'étape initiale du modèle (avant breakaway), seules les boucles prismatiques  $\langle a \rangle$  sont considérées et se trouvent dans les plans  $(10\bar{1}0)$  avec un vecteur de Burgers  $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 1120 \rangle$ . Les boucles  $\langle c \rangle$  sont introduites « à la main » au commencement de la deuxième étape (breakaway).

#### Etape initiale pré « breakaway »

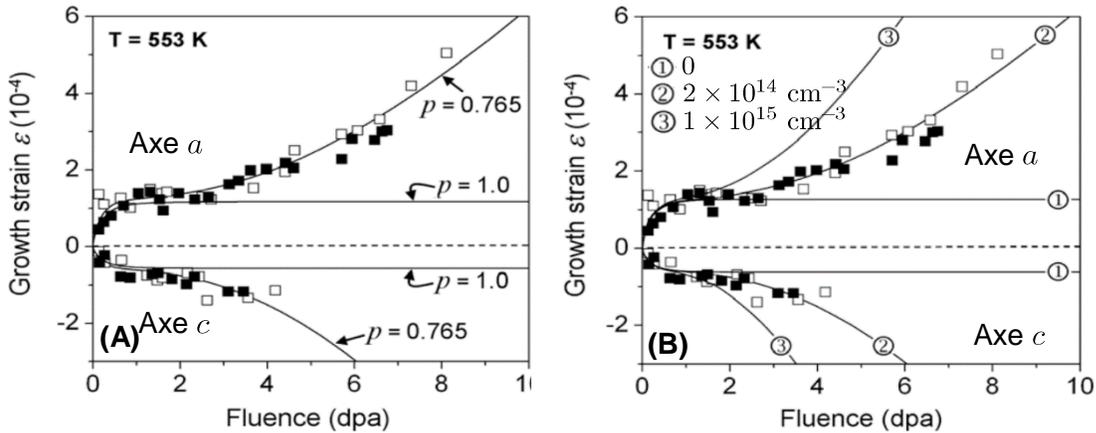
Le modèle décrivant la partie précédant le « breakaway » (Phases I et II de la [Figure 3.3.1](#)), prédit correctement la déformation du cristal avec des coefficients de diffusion  $\bar{D}_i$  et  $D_v$  ajustés sur les résultats expérimentaux. Le modèle prédit que seules les boucles  $\langle a \rangle$  de type interstitiel peuvent croître, tandis que celles de type lacunaire peuvent exister, mais sont de très petite taille. Cela n'est pas en parfait accord avec les observations expérimentales qui montrent que les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires sont généralement plus grandes et en plus faible densité que les boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles.

#### Deuxième partie : Après « breakaway »

Dans un deuxième temps, les auteurs se sont intéressés à la modélisation de la croissance sous irradiation après le « breakaway », ce qui correspond à la Phase III de la [Figure 3.3.1](#). D'un point de vue expérimental, les boucles  $\langle c \rangle$  se forment dans le plan de base et sont de type lacunaire avec un vecteur de Burgers ayant une composante suivant l'axe  $\vec{c}$ . De plus, il a été montré que dans du zirconium enrichi en fer [45], les boucles  $\langle c \rangle$  peuvent se former autour de petits amas de fer disposés en 2D sur le plan basal. Ainsi, la deuxième phase du modèle considère alors une distribution de petits amas de fer dans le plan de base qui constituent des sites de germination des boucles basales lacunaires. Les principales hypothèses sont alors :

- i. Les amas d'atomes de fer sont présents avant l'irradiation ;
- ii. La densité de ces amas est constante pendant l'irradiation ;
- iii. Tous ces amas ont un rayon égal à 1 nm ;
- iv. En terme d'absorption de défauts ponctuels, ces amas de fer se comportent exactement comme des boucles  $\langle c \rangle$  lacunaires.

La [Figure 3.4.2](#) présente les résultats issus de ce modèle, ils montrent une très bonne cohérence avec les résultats de Rogerson et Carpenter [46,62]. Les effets du facteur d'anisotropie  $p$  et de la densité d'amas de fer sont également présentés et ceux-ci ont été ajustés afin de reproduire les résultats expérimentaux. Cependant, ce présent modèle ne permet pas de reproduire la germination des boucles  $\langle c \rangle$  dans la mesure où celles-ci se forment sur des sites de germination préexistants.



**Figure 3.4.2 :** Modèle de Christien et Barbu : (A) Effet du facteur d'anisotropie  $p$ . (B) Effet de la densité d'amas de fer. Schéma adapté de [61]

Bien que ce modèle reproduise assez bien les résultats de Rogerson et Carpenter, plusieurs points physiques restent encore à éclaircir. Les coefficients de diffusion ajustés sont plus faibles que les valeurs déterminées par Osetsky [17] et Woo [16] par dynamique moléculaire. De plus, ce modèle ne permet pas de reproduire la physique de nucléation des boucles.

#### 3.4.3.2. Conclusion partielle

Les modèles basés sur la DAD de Woo et Christien-Barbu ont été décrits dans cette partie. Ceux-ci permettent de reproduire le phénomène de croissance sous-irradiation en supposant l'existence d'un biais induit par la différence d'anisotropie de diffusion entre la lacune et l'auto-interstitiel. La migration de la lacune étant considérée isotrope et celle de l'auto-interstitiel comme anisotrope.

Les résultats de DFT réalisés par Vérité [1] et Gasca [21] contredisent le modèle de DAD. En effet, ils indiquent une forte anisotropie de diffusion pour la lacune ( $RA = 2.78$  à 1000 K et  $RA = 50$  à 300 K) ainsi qu'une faible anisotropie de diffusion pour l'auto-interstitiel ( $RA = 1.25$  à 1064 K). Les résultats ont plus récemment été confirmés par Samolyuk et al. [13], qui explique que le phénomène est plus complexe dès lors que l'on prend en compte l'anisotropie de diffusion des lacunes et que le biais total devrait être la différence entre les contributions interstitielles et lacunaires. Les résultats obtenus par DFT montrent que le facteur de biais induit par la diffusion est négatif pour des températures inférieures à 750 K, ce qui devrait conduire dans le cadre de la DAD à une contraction suivant  $\langle a \rangle$  et à une élévation suivant  $\langle c \rangle$ , en parfaite contradiction avec les résultats expérimentaux.

Ces arguments permettent de conclure que le modèle de DAD n'est pas un modèle satisfaisant pour décrire la croissance du zirconium sous irradiation.

#### 3.4.4. Production Bias Model (PBM)

Compte tenu des résultats expérimentaux, on peut affirmer que la croissance des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles et des boucles  $\langle c \rangle$  lacunaires sont directement responsables de la croissance sous irradiation. On peut aussi affirmer que la croissance des boucles se produit préférentiellement si : (i) leur stabilité est suffisante (énergie de liaison suffisamment forte) ; (ii) elles absorbent préférentiellement le type de défaut qui les constitue. Ces deux questions peuvent être

### 3.4. Modèles existants

---

reformulées comme suit :

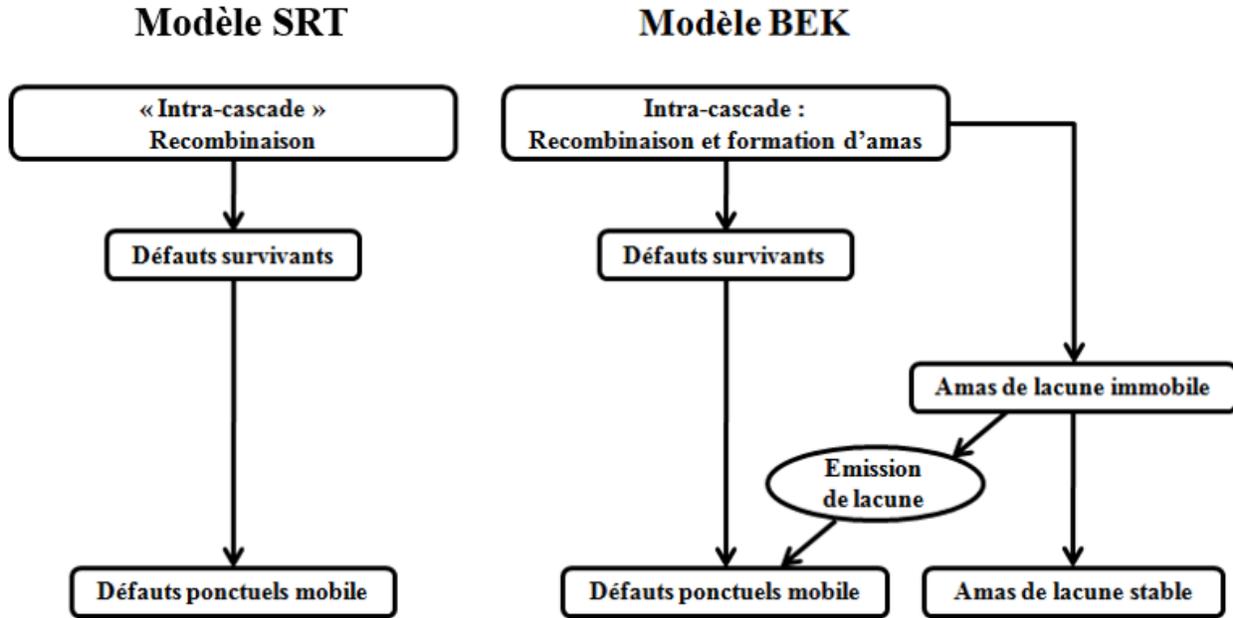
- i. Quelle force motrice gouverne l'évolution de la microstructure ? (Origine de la différence de biais d'absorption entre boucles prismatiques et basales)
- ii. Quelle est le mécanisme à l'origine de la germination des boucles ?

Le modèle de DAD décrit précédemment s'intéresse à la première question. Il postule que l'origine du biais réside dans le fait que les interstitiels diffusent plus rapidement dans le plan de base que suivant l'axe  $\vec{c}$  et que les lacunes diffusent de manière isotrope. Ces hypothèses, nous l'avons vu, ont été infirmées par les calculs de structures électroniques.

#### 3.4.4.1. Origine du modèle PBM

Les modèles déduits de la SRT (Standard Rate Theory [33,63,64]) ont été les premiers à décrire les phénomènes de déformation macroscopique induits par l'irradiation tels que le gonflement et le fluage (essentiellement pour les structures cubiques). Le paramètre clé de ces modèles est le concept du biais induit par les puits et notamment celui de biais dû aux dislocations. Dans le cadre de la SRT, le dommage d'irradiation dit primaire est décrit comme étant la formation (i) de mono-interstitiels et mono-lacunes (ii) répartis de manière homogène dans l'espace et (iii) uniformément dans le temps. Les interstitiels produits sont considérés comme libres de se déplacer, en général de façon plus rapide que les lacunes et sont sujets à être absorbés par les puits ou à se recombinaison avec les lacunes. La différence de biais entre les différents puits crée une différence de taux d'absorption entre les lacunes et les interstitiels pour un puits donné. Pour schématiser, les puits à plus fort biais vont capturer préférentiellement des interstitiels, ceux à plus faible biais des lacunes, et ceci si l'on suppose que les lacunes et les interstitiels sont produits à un taux identique. Ainsi, dans le cadre de la SRT, le biais constitue la seule force motrice qui gouverne l'évolution de la microstructure. De manière générale, ce modèle permet de décrire précisément les défauts produits uniquement dans le cas d'irradiations aux électrons qui ne génèrent pas de cascades de déplacements mais uniquement des paires de Frenkel du fait de leur faible masse.

Bullough, Eyre et Krishan ont proposé un modèle plus sophistiqué (BEK model [65]) basé sur la SRT. Ce modèle prend en compte : (i) la cinétique de production et de recombinaison athermique, (ii) le rétrécissement des boucles lacunaires par émission de lacunes et par absorption d'interstitiels et (iii) la formation des Primary Vacancy Clusters (PVCs) dans l'intra-cascade (en revanche il n'y a pas de formation d'amas interstitiels ou les PICs). Ce modèle, tout comme la SRT, considère que la seule force motrice pour l'évolution de la microstructure est le biais. Une représentation schématique des modèles SRT et BEK est donnée par la [Figure 3.4.3](#).

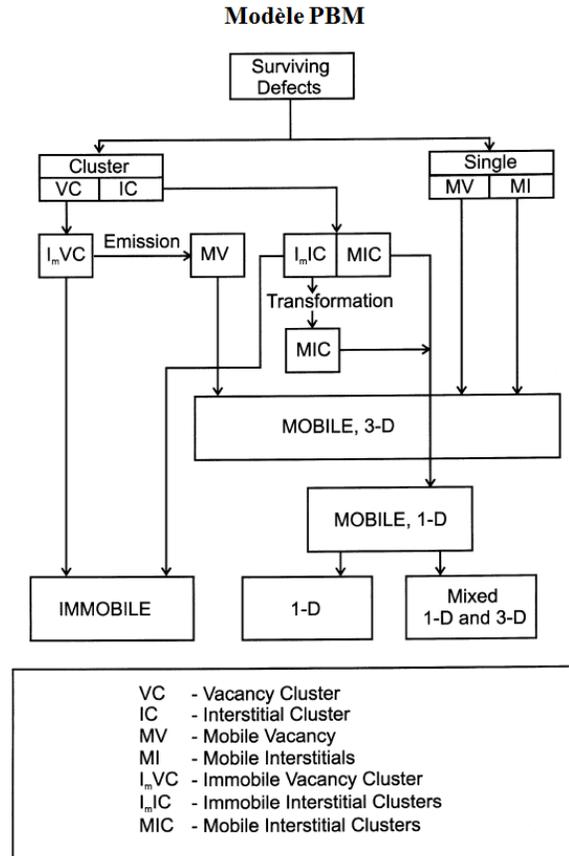


**Figure 3.4.3 :** Schéma illustrant les procédés de production des défauts sous cascades pour les modèles SRT et BEK [65].

#### 3.4.4.2. Modèle de Golubov et al.

Un modèle encore plus sophistiqué, nommé PBM pour Production Bias Model, est développé par Golubov et al. [13,27,66,67] pour décrire les phénomènes de déformations macroscopiques des matériaux sous irradiation (cf. Figure 3.4.4). En partant des modèles SRT et BEK, PBM suppose la formation des PICs en plus des PVCs. Les hypothèses du modèle pour les matériaux hc sont les suivantes :

- i. La microstructure avant irradiation contient des dislocations coin de type  $\langle a \rangle$  et  $\langle c \rangle$ . Avec  $\rho_j$  ( $j = a_1, a_2, a_3, c$ ) les densités des dislocations ayant un vecteur de Burgers dans le plan de base ou suivant  $\langle c \rangle$ . Par ailleurs, dans la microstructure de départ, les densités de dislocations avec des vecteurs de Burgers dans le plan de base ne sont pas nécessairement égales entre elles.
- ii. Les dommages primaires créés dans les cascades de déplacement produisent des défauts ponctuels (lacunes et auto-interstitiels) ainsi que des amas auto-interstitiels qui peuvent être mobiles.
- iii. Les défauts ponctuels effectuent une marche aléatoire à 3D.
- iv. Les amas auto-interstitiels peuvent migrer à 1D le long de leur vecteur de Burgers, c'est-à-dire le long des directions prismatiques  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , parallèles au plan de base.
- v. Les boucles basales de nature interstitielle ne sont pas créées.
- vi. Les amas auto-interstitiels interagissent uniquement avec les dislocations ayant le même vecteur de Burgers. Les autres interactions plus faibles sont ignorées.
- vii. Le biais des défauts ponctuels pour les dislocations, la recombinaison mutuelle des défauts ponctuels ainsi que l'effet de la température sur la mobilité des lacunes sont ignorés.



**Figure 3.4.4 :** Schéma illustrant les procédés de production des défauts sous cascades pour le modèle PBM [66].

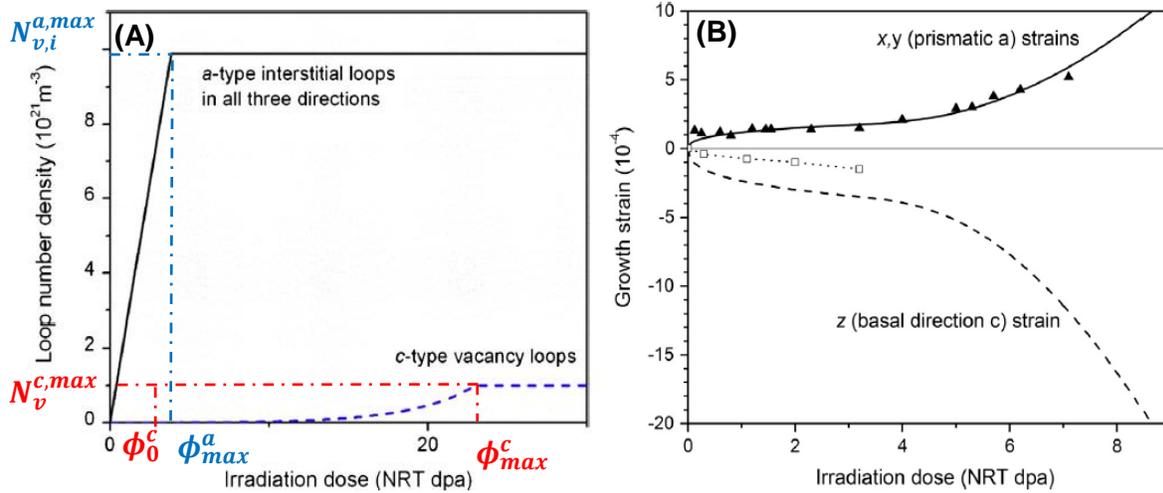
A partir de ces hypothèses, les mécanismes de croissance peuvent être expliqués comme suit :

- a. L'hypothèse (vi) suggère que les amas d'interstitiels ne peuvent pas être absorbés par les boucles lacunaires du plan de base. De ce fait, il y a moins d'interstitiels « libres » que de lacunes (à condition que les lacunes des PVCs soient moins nombreuses que les interstitiels des PICs, ce qui est supposé par les auteurs) ce qui a pour effet d'induire un flux net négatif (flux de lacunes supérieur au flux d'interstitiels) et donc de promouvoir la croissance rapide des boucles  $\langle c \rangle$ .
- b. Elle suggère aussi, à l'inverse, que les amas d'interstitiels peuvent uniquement être absorbés par les dislocations des plans prismatiques de la structure hc. Cela a donc pour effet de reproduire la croissance positive dans les directions  $\langle a \rangle$  parallèles au plan de base.
- c. Les amas interstitiels interagissent seulement avec les dislocations ayant le même vecteur de Burgers. Par conséquent, même s'il y a une distribution hétérogène des vecteurs de Burgers pour les dislocations  $\langle a \rangle$ , le flux d'amas interstitiels reste identique dans chaque direction quelle que soit la densité des dislocations. En ce qui concerne les défauts ponctuels, ils peuvent interagir avec tous les objets, il n'y a pas de restriction particulière comme le suggère l'hypothèse (v). Les biais de dislocations pour les défauts ponctuels sont négligés. Le flux des défauts ponctuels dépend donc uniquement de la densité de dislocation. Par conséquent, les dislocations  $\langle a \rangle$  absorbent une partie des mono-défauts restant proportionnellement à la

### 3.4. Modèles existants

densité de dislocations. Dès lors que des amas interstitiels se forment, il y a davantage de lacunes disponibles que de mono-interstitiels ce qui implique que des dislocations dans le plan de base pourront absorber plus de lacunes que d'interstitiels. Cela permet les effets suivants : rendre possible la déformation négative déjà observée expérimentalement dans le cas des matériaux écrouis [68] ainsi que la cohabitation des boucles <a> interstitielles et lacunaires.

- d. La diffusion à 1D des amas interstitiels suivant la direction  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  permet de reproduire l'alignement des lacunes dans les directions parallèles au plan de base ainsi que l'alignement des boucles <c> et des cavités.



**Figure 3.4.5 :** Résultats du modèle de Golubov et al [27]. (A) Profil imposé de l'évolution de la densité de boucles <a> et <c> en fonction de la dose d'irradiation avec les différents seuils pour la dose d'irradiation. (B) Déformation suivant les axes *a* et *c* en fonction de la dose d'irradiation, les courbes pleines et en pointillés représentent les résultats du modèle, les points représentent les données expérimentales de Carpenter [46].

Il est important de souligner que ce modèle, tout comme ceux décrits précédemment, n'explique pas l'origine de la germination des boucles <a> et <c>. La Figure 3.4.5 présente la densité des boucles en fonction de la dose d'irradiation. Les conditions sont telles que :

- i. Les boucles interstitielles et lacunaires sont formées à taux constant jusqu'à obtenir une densité  $N_{v,i}^{a,max}$ . Cette valeur est atteinte pour une dose  $\phi_{max}^a$  qui est ajustée afin de reproduire les résultats expérimentaux.
- ii. De la même manière, les boucles basales lacunaires se forment à partir d'une dose critique  $\phi_0^c$  jusqu'à l'obtention d'une densité  $N_v^{c,max}$ .

Bien que les résultats issus de ce modèle reproduisent correctement la déformation suivant les directions  $\vec{a}$ , ils surestiment la déformation suivant la direction  $\vec{c}$ . Par ailleurs, le taux d'interstitiels produits dans les amas est supposé élevé (de l'ordre de 20% pour reproduire les données expérimentales). De même, la diffusion 1D des amas d'interstitiels constitue l'une des hypothèses fortes du modèle.

### 3.4.5. Modèle champ de phases

#### 3.4.5.1. Efficacités de puits

##### Définition

La modélisation champs de phases développée par Rouchette et al. [69,70] a permis d'évaluer numériquement l'efficacité d'un puits, notée  $Z_i^s$  qui est la tendance d'un puits  $s$  à absorber des défauts de type  $i$ . Cette grandeur a un impact non négligeable sur l'évolution de la microstructure. Dès lors que les puits peuvent croître ou être résorbés, des effets macroscopiques peuvent avoir lieu tels que le gonflement, le grandissement sous irradiation ou encore le fluage induit par irradiation. Le taux d'absorption d'un défaut de type  $i$  par un puits de type  $s$  se note  $J_i^s$ , il est défini par l'équation suivante :

$$J_i^s = Z_i^s \rho_s D_i (\bar{X}_i - X_i^s) \quad (3.4.2)$$

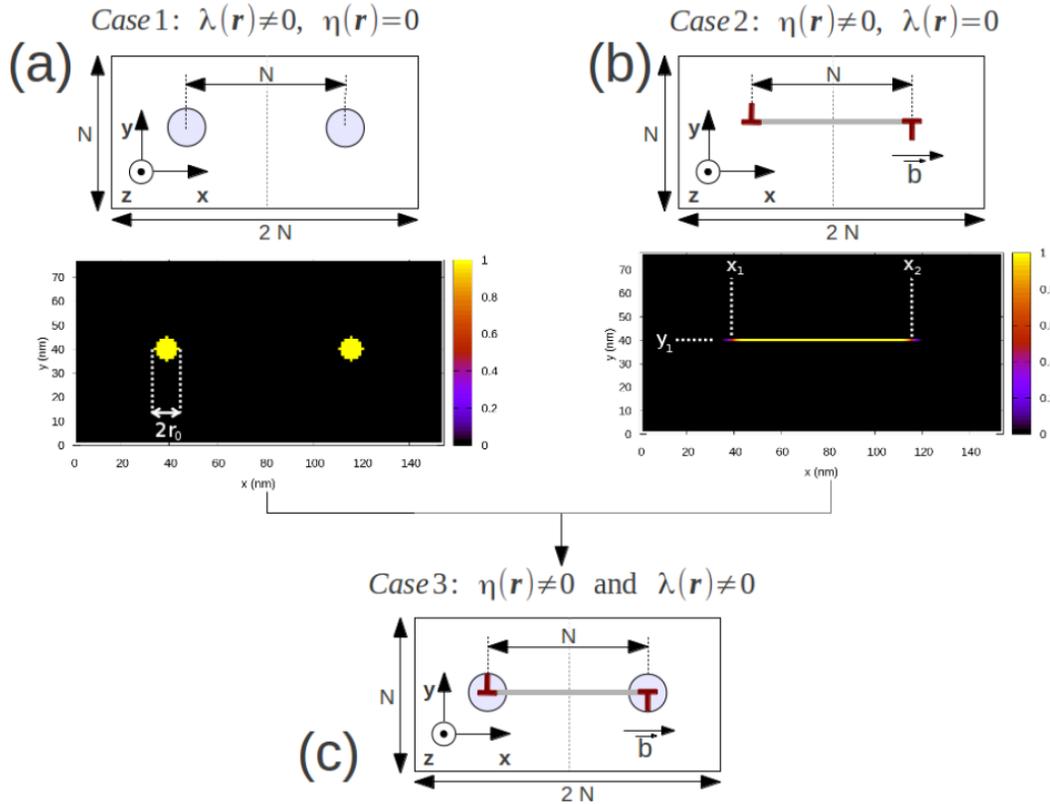
Avec  $\rho_s$  la densité de puits de type  $s$ ,  $D_i$  le coefficient de diffusion des espèces de type  $i$ ,  $\bar{X}_i^{RT}$  et  $X_i^s$  sont respectivement la fraction atomique moyenne des défauts de type  $i$  et la concentration des défauts  $i$  à la surface du puits (en général supposée égale à la concentration à l'équilibre thermique).

##### Méthode

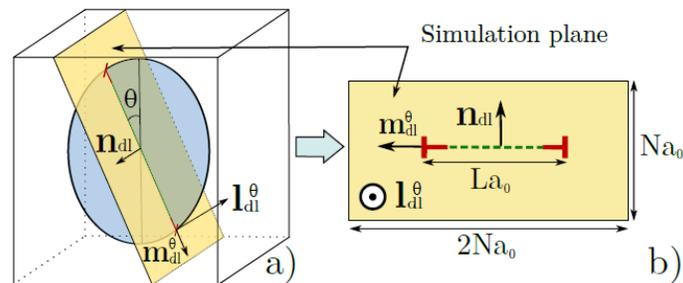
Rouchette [70,71] a développé un modèle numérique en utilisant la méthode champ de phases afin de déterminer l'efficacité des dislocations en tant que puits pour les défauts ponctuels. Le modèle repose sur l'utilisation de deux paramètres d'ordres  $\lambda(r)$  et  $\eta(r)$  qui sont associés respectivement à la région géométrique où les défauts sont capturés (le puits) et à la déformation propre attribuée au défaut (ici des boucles de dislocation), qui permettra de générer le champ élastique à longue portée. La Figure 3.4.6 présente les paramètres d'ordre dans le cas d'une dislocation et montre qu'il est possible de la modéliser comme un puits qui génère son propre champ de contraintes.

Afin d'obtenir les efficacités de puits pour les boucles de dislocation à partir de modélisations 2D, celles-ci sont décomposées en dipôles de dislocations (cf. Figure 3.4.7). Chaque dipôle est alors caractérisé par un angle  $\theta$ , par rapport à l'une des directions [0001] ou  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  pour les boucles prismatiques et basales respectivement. La détermination des efficacités de puits des boucles de dislocation consiste donc à réaliser une série de simulations 2D en faisant varier l'angle  $\theta$ . Postérieurement, des simulations 3D ont été réalisées et ont confirmé la validité des modèles 2D.

### 3.4. Modèles existants



**Figure 3.4.6 :** Paramètres d'ordre dans le cas d'une dislocation. (a) Zone d'absorption du puits  $\lambda(\mathbf{r}) \neq 0$  sans champ de contraintes  $\eta(\mathbf{r}) = 0$  ; (b) Interaction de la dislocation avec les défauts ponctuels uniquement par le biais de son champ de contraintes  $\eta(\mathbf{r}) \neq 0$ , sans puits d'absorption  $\lambda(\mathbf{r}) = 0$  ; (c) Superposition de  $\lambda(\mathbf{r})$  et  $\eta(\mathbf{r})$ . Schéma adapté de Rouchette [70,71].



**Figure 3.4.7 :** Représentation d'une boucle de dislocation (a) décomposée en dipôles de dislocations (b). Schéma adapté de Rouchette [70].

### 3.4. Modèles existants

---

Après validation de ce modèle, il a été adapté au cas du zirconium pour modéliser les boucles de dislocation suivantes :

- i. Boucle prismatique interstitielle  $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$  ;
- ii. Boucle basale lacunaire  $\frac{1}{2}[0001]$  ;
- iii. Boucle basale lacunaire  $\frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$  ;
- iv. Boucle basale lacunaire  $[0001]$ .

D'après ses résultats, deux tendances se révèlent sur les efficacités de puits :

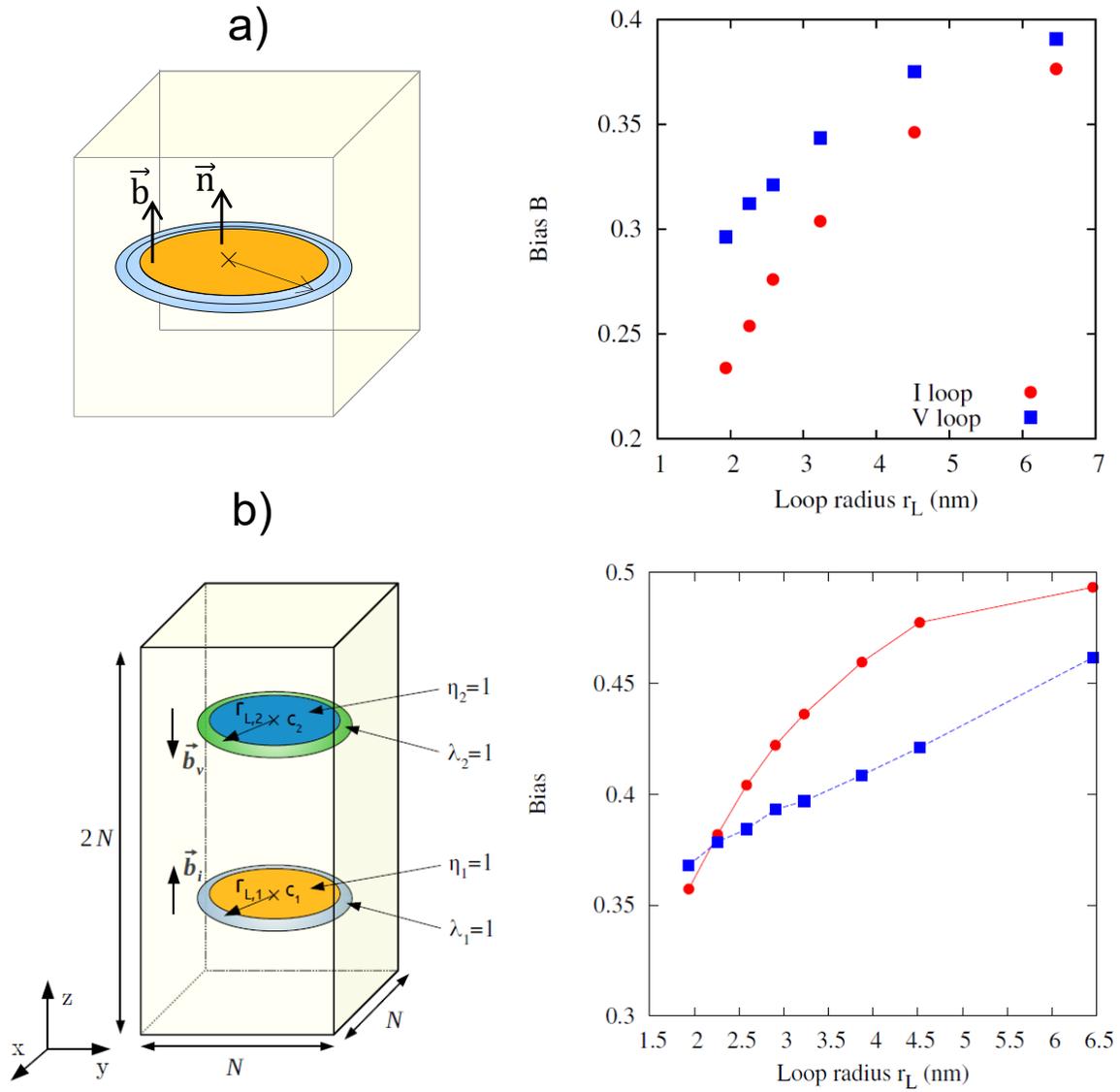
- La boucle prismatique interstitielle (i) est celle qui possède la plus forte efficacité de puits pour le défaut ponctuel auto-interstitiel.
- La boucle basale lacunaire (iv) possède une efficacité moindre.

Ainsi, en présence des deux populations de dislocations, les interstitiels sont attirés et absorbés préférentiellement par (i) et de ce fait un surplus de lacunes se dirigera vers (iv) ce qui fait croître les boucles  $\langle c \rangle$  lacunaires. Ces résultats ont été obtenus grâce à la prise en compte des interactions élastiques anisotropes entre les dislocations et les défauts ponctuels. Il est ici essentiel de considérer que la déformation induite par les défauts interstitiels (la déformation propre) est la plus importante dans les plans de base que le long de  $\langle c \rangle$  comme le montrent les calculs *ab initio* [20].

Par ailleurs, Rouchette a modélisé la cohabitation des boucles prismatiques interstitielles et lacunaires avec succès (cf. [Figure 3.4.8](#)) à 3D [70]. Cette figure illustre le fait que le biais des boucles lacunaires peut être inférieur à celui des boucles interstitielles lorsqu'elles ont une taille plus faible que celles-ci. Ceci permettrait d'expliquer la cohabitation de boucles prismatiques lacunaires et interstitielles, à condition que les boucles lacunaires soient de plus petite taille que les boucles interstitielles. La [Figure 3.4.8 \(b\)](#) montre comment l'interaction entre boucles modifie ces effets.

Les principaux résultats révèlent que les effets élastiques sur les forces de puits sont fortement dépendants du rayon de la boucle de dislocation ainsi que de la forme du puits.

### 3.4. Modèles existants



**Figure 3.4.8 :** (a) Biais pour les boucles de dislocation prismatique interstitielle et lacunaire prises séparément ; (b) Biais pour les boucles prismatiques lacunaires et interstitielles superposées.

### 3.5. Conclusion

Dans cette partie bibliographique, trois grandes sections ont été présentées. Celles-ci ont traité dans un premier temps de la caractérisation des défauts microstructuraux tels que les boucles  $\langle a \rangle$ , de nature interstitielle et lacunaire, les boucles à composante  $\langle c \rangle$  exclusivement lacunaires ainsi que des cavités. La deuxième section s'intéresse au phénomène de croissance libre sous irradiation pour différents alliages. Enfin, la présentation des modèles de croissance analytique ou numérique a permis d'apporter des éléments de réponse concernant la croissance.

#### Les défauts microstructuraux

Les résultats issus de la spectroscopie d'annihilation de positrons, des traceurs de diffusion ainsi que des mesures de résistivité lors des recuits isochrones ont apporté des informations pertinentes sur la mobilité des défauts ponctuels. Les observations issues des méthodes de microscopie électronique en transmission, quant à elles, ont montré qu'il existe deux grandes classes de défauts présents dans les alliages de zirconium irradiés : les boucles de dislocation de type  $\langle a \rangle$  et celles qui possèdent une composante  $\langle c \rangle$ .

Bien que l'expérience montre un caractère plutôt isotrope de la lacune, avec une valeur du rapport d'anisotropie de l'ordre de 1.5 à 1000 K, les résultats issus des méthodes DFT ont montré que celui-ci devrait être un peu plus anisotrope d'une valeur moyenne de 2.25, ce qui suggère que la valeur expérimentale est peut-être sous-estimée. De plus, les résultats issus des mesures de résistivité pour les recuits isochrones présentent un bon accord avec ceux des méthodes DFT. En effet, les auto-interstitiels migreraient avec une énergie de migration de l'ordre de 0.26 et les lacunes avec une énergie de migration comprise entre 0.54 et 0.62.

De nature interstitielle ou lacunaire, les boucles  $\langle a \rangle$  sont parfaites et possèdent un vecteur de Burgers de type  $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et sont généralement situées entre les plans prismatiques  $\{10\bar{1}0\}$  et  $\{11\bar{2}0\}$ . La distribution de leur nature dépend de la température d'irradiation. Elles sont en partie interstitielles à 574 K, en proportion équivalente à 625 K et à dominance lacunaire pour des températures supérieures à 650 K. Ces objets se caractérisent aussi par leur petite taille et leur grande densité.

Les boucles à composante  $\langle c \rangle$ , quant à elles, sont exclusivement lacunaires et se situent dans le plan basal de la structure hc. La plupart des observations a montré que ces boucles sont fautées avec un vecteur de Burgers de type  $1/6\langle 20\bar{2}3 \rangle$ . Des boucles fautées de vecteur de Burgers  $1/2\langle 0001 \rangle$  ont également été observées. À la différence des boucles  $\langle a \rangle$ , ces objets sont bien moins nombreux et possèdent des tailles significativement plus grandes. D'autres études [23,72] ont aussi montré que ces objets pouvaient se former préférentiellement à proximité de précipités intermétalliques.

#### La croissance libre

De nombreux travaux ont été réalisés pour tenter d'expliquer le grandissement des alliages de zirconium sous irradiation, toutefois, les mécanismes de déformations sont encore mal compris et constituent l'objet de cette thèse. Les observations et analyses de différents alliages irradiés permettent cependant d'apporter des éléments de compréhension.

Les études menées sur des monocristaux et polycristaux de zirconium ont montré que la déformation est constituée de trois phases distinctes. La première phase se présente comme une accélération brutale de la déformation, phase se situant typiquement entre 0 et 0.2 dpa. S'ensuit

### 3.5. Conclusion

---

ensuite un régime stationnaire de la déformation où celle-ci ne présente plus d'évolution. Pour finir, la dernière phase est appelée la phase d'accélération « breakaway » et se déclenche pour des doses comprises entre 2 et 10 dpa suivant la composition de l'alliage. Bien entendu, en condition REP, on cherche à ce que cette dernière se produise le plus tard possible. Cette phase d'accélération fait l'objet de ce travail et soulève encore beaucoup d'interrogation.

Il s'avère que cette accélération est corrélée avec les boucles de dislocation à composante <c> où celles-ci sont observées dès lors que ce phénomène se produit. Le fait que ce type d'objet ne soit observé que pour des tailles déjà conséquentes avec des diamètres de l'ordre de 9 nm [73], soulève encore bien des questions quant à leurs mécanismes de germination, nucléation et croissance.

#### Les modèles

Deux types de modèles ont été établis afin de reproduire le phénomène de croissance libre du zirconium sous irradiation. Le premier est un modèle de dynamique d'amas qui repose sur l'hypothèse de la différence d'anisotropie de diffusion [61] et le second est un modèle de production de biais [27]. Bien que ces deux modèles adoptent des approches différentes, les résultats obtenus ont montré qu'ils reproduisent relativement bien la croissance libre du zirconium sous irradiation. Cependant, aucun d'eux ne reproduit la physique de germination des boucles à composante <c> où celles-ci apparaissent de manière contrôlée soit : par l'intermédiaire d'amas de fer jouant le rôle de site de nucléation dans le cas du modèle de dynamique d'amas, ou de façon imposée, par ajustement de la densité des boucles <a> et <c> en fonction de la dose d'irradiation.

Deux autres approches ont été proposées par méthodes champ de phase [69,70] et OKMC [55] afin d'obtenir des informations respectivement sur les efficacités de puits des boucles pour les défauts ponctuels ainsi que sur l'évolution au cours du temps de la microstructure sous irradiation. Le prochain chapitre de ce travail vise à modéliser, par méthodes DFT et EAM, les défauts microstructuraux observés expérimentalement dans le but de les caractériser (propriétés énergétiques, tenseur de déformation, stabilité relative). Par la suite, ces résultats constitueront une partie des paramètres d'entrées du modèle OKMC et permettront aussi de calculer la croissance libre du zirconium.

### 3.6. Références bibliographiques pour le chapitre 3

- [1] G. Vérité, Structure, stabilité et mobilité des défauts ponctuels ponctuels dans le zirconium hexagonal compact: étude ab initio, Thèse, Université Paris 6, 2007.
- [2] G. Hood, Diffusion and vacancy properties of  $\alpha$ -Zr, *J. Nucl. Mater.* 139 (1986) 179–184.
- [3] G. Hood, R. Schultz, J. Jackman, The recovery of single crystal  $\alpha$ -Zr from low temperature electron irradiation—a positron annihilation spectroscopy study, *J. Nucl. Mater.* 126 (1984) 79–82.
- [4] G. Hood, R. Schultz, Tracer diffusion in  $\alpha$ -Zr, *Acta Metall.* 22 (1974) 459–464.
- [5] G. Hood, H. Zou, R. Schultz, N. Matsuura, J. Roy, J. Jackman, Self-and Hf Diffusion in  $\alpha$ -Zr and in Dilute, Fe-Free, Zr (Ti) and Zr (Nb) Alloys, in: *Defect Diffus. Forum, Trans Tech Publ*, 1997: pp. 49–54.
- [6] H. Neely, Damage rate and recovery measurements on zirconium after electron irradiation at low temperatures, *Radiat. Eff.* 3 (1970) 189–201.
- [7] I. Ritchie, K. Sprungmann, Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-6810. (1981).
- [8] C. Domain, A. Legris, Ab initio atomic-scale determination of point-defect structure in hcp zirconium, *Philos. Mag.* 85 (2005) 569–575.
- [9] C. Domain, Simulations atomiques ab initio des effets de l'hydrogene et de l'iode dans le zirconium, Thèse, Université de Lille 1, 2002.
- [10] C. Varvenne, O. Mackain, L. Proville, E. Clouet, Hydrogen and vacancy clustering in zirconium, *Acta Mater.* 102 (2016) 56–69.
- [11] G. Vérité, F. Willaime, C.C. Fu, Anisotropy of the vacancy migration in Ti, Zr and Hf hexagonal close-packed metals from first principles, *Solid State Phenom.* 129 (2007) 75–81.
- [12] Gasca, Zirconium – modélisation ab initio de la diffusion des défauts ponctuels, Université de Lille 1, 2002.
- [13] G.D. Samolyuk, A.V. Barashev, S.I. Golubov, Y. Osetsky, R.E. Stoller, Analysis of the anisotropy of point defect diffusion in hcp Zr, *Acta Mater.* 78 (2014) 173–180.
- [14] M. Christensen, W. Wolf, C. Freeman, E. Wimmer, R. Adamson, L. Hallstadius, P. Cantonwine, E. Mader, Diffusion of point defects, nucleation of dislocation loops, and effect of hydrogen in hcp-Zr: Ab initio and classical simulations, *J. Nucl. Mater.* 460 (2015) 82–96.
- [15] R. Pasianot, A. Monti, A many body potential for  $\alpha$ -Zr. Application to defect properties, *J. Nucl. Mater.* 264 (1999) 198–205.
- [16] C. Woo, X. Liu, Atomistic calculation of point-defect diffusion anisotropy and irradiation growth in  $\alpha$ -zirconium, *Philos. Mag.* 87 (2007) 2355–2369.
- [17] Y.N. Osetsky, D. Bacon, N. De Diego, Anisotropy of point defect diffusion in alpha-zirconium, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 777–782.

### 3.6. Références bibliographiques pour le chapitre 3

---

- [18] H. Wen, C. Woo, Temperature dependence and anisotropy of self-and mono-vacancy diffusion in  $\alpha$ -Zr, *J. Nucl. Mater.* 420 (2012) 362–369.
- [19] R. Johnson, J. Beeler, J. Lee, *Interatomic Potentials and Crystalline Defects*, AIME N. Y. (1981) 165.
- [20] G. Vérité, C. Domain, C.-C. Fu, P. Gasca, A. Legris, F. Willaime, Self-interstitial defects in hexagonal close packed metals revisited: Evidence for low-symmetry configurations in Ti, Zr, and Hf, *Phys. Rev. B.* (2013).
- [21] P. Gasca, *Zirconium – modélisation ab initio de la diffusion des défauts ponctuels*, Thèse, Université de Lille 1, 2002.
- [22] P. Vialaret, F. Moreau, A. Bessis, C. Dimitrov, O. Dimitrov, Etude des défauts ponctuels dans le zirconium irradié par les neutrons à 24 K, *J. Nucl. Mater.* 55 (1975) 83–95.
- [23] M. Griffiths, A review of microstructure evolution in zirconium alloys during irradiation, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 190–218.
- [24] D. Northwood, R. Gilbert, L. Bahen, P. Kelly, R. Blake, A. Jostsons, P. Madden, D. Faulkner, W. Bell, R. Adamson, Characterization of neutron irradiation damage in zirconium alloys— an international “round-robin” experiment, *J. Nucl. Mater.* 79 (1979) 379–394.
- [25] A. Jostsons, P. Kelly, R. Blake, The nature of dislocation loops in neutron irradiated zirconium, *J. Nucl. Mater.* 66 (1977) 236–256.
- [26] M. Gaumé, F. Onimus, L. Dupuy, O. Tissot, C. Bachelet, F. Mompiau, Microstructure evolution of recrystallized Zircaloy-4 under charged particles irradiation, *J. Nucl. Mater.* 495 (2017) 516–528.
- [27] A. Barashev, S. Golubov, R. Stoller, Theoretical investigation of microstructure evolution and deformation of zirconium under neutron irradiation, *J. Nucl. Mater.* (2015) 85–94.
- [28] D. Northwood, R. Gilbert, L. Bahen, P. Kelly, R. Blake, A. Jostsons, P. Madden, D. Faulkner, W. Bell, R. Adamson, Characterization of neutron irradiation damage in zirconium alloys— an international “round-robin” experiment, *J. Nucl. Mater.* 79 (1979) 379–394.
- [29] R. Gilbert, K. Farrell, C. Coleman, Damage structure in zirconium alloys neutron irradiated at 573 to 923 K, *J. Nucl. Mater.* 84 (1979) 137–148.
- [30] H. Föll, M. Wilkens, Transmission electron microscope studies of dislocation loops in heavy-ion irradiated HCP cobalt, *Phys. Status Solidi A.* 39 (1977) 561–571.
- [31] P. Kelly, R. Blake, The characterization of dislocation loops in neutron irradiated zirconium, *Philos. Mag.* 28 (1973) 415–426.
- [32] M. Griffiths, Evolution of microstructure in hcp metals during irradiation, *J. Nucl. Mater.* 205 (1993) 225–241.
- [33] C. Woo, Theory of irradiation deformation in non-cubic metals: effects of anisotropic diffusion, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 237–256.

### 3.6. Références bibliographiques pour le chapitre 3

---

- [34] G. Carpenter, J. Watters, A study of electron irradiation damage in Zirconium using a high voltage electron microscope, *J. Nucl. Mater.* 96 (1981) 213–226.
- [35] V. Dubinko, A. Turkin, A. Abyzov, M. Griffiths, Modeling of the simultaneous evolution of vacancy and interstitial dislocation loops in hcp metals under irradiation, in: *Zircon. Nucl. Ind. Fourteenth Int. Symp.*, ASTM International, 2005.
- [36] M. Griffiths, R. Gilbert, V. Fidleris, R. Tucker, R. Adamson, Neutron damage in zirconium alloys irradiated at 644 to 710 K, *J. Nucl. Mater.* 150 (1987) 159–168.
- [37] R. Holt, R. Gilbert, c-Component dislocations in neutron irradiated zircaloy-2, *J. Nucl. Mater.* 116 (1983) 127–130.
- [38] R.P. Tucker, V. Fidleris, R.B. Adamson, High-fluence irradiation growth of zirconium alloys at 644 to 725 K, in: *Zircon. Nucl. Ind.*, ASTM International, STP 824, 1984.
- [39] C. Woo, Defect accumulation behaviour in hcp metals and alloys, *J. Nucl. Mater.* 276 (2000) 90–103.
- [40] Y. Idrees, Z. Yao, M. Kirk, M. Daymond, In situ study of defect accumulation in zirconium under heavy ion irradiation, *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 95–107.
- [41] R.P. Tucker, V. Fidleris, R.B. Adamson, High-fluence irradiation growth of zirconium alloys at 644 to 725 K, in: *Zircon. Nucl. Ind.*, ASTM International, 1984.
- [42] L. Tournadre, F. Onimus, J.-L. Béchade, D. Gilbon, J.-M. Cloué, J.-P. Mardon, X. Feugas, O. Toader, C. Bachelet, Experimental study of the nucleation and growth of c-component loops under charged particle irradiations of recrystallized Zircaloy-4, *J. Nucl. Mater.* 425 (2012) 76–82.
- [43] D. Gilbon, C. Simonot, Effect of Irradiation on the Microstructure of Zircaloy-4, in: *Zircon. Nucl. Ind. Tenth Int. Symp.*, ASTM International, STP 1245, 1994.
- [44] P. Bossis, B. Verhaeghe, S. Doriot, D. Gilbon, V. Chabretou, A. Dalmais, J.-P. Mardon, M. Blat, A. Miquet, In PWR comprehensive study of high burn-up corrosion and growth behavior of M5® and recrystallized low-tin Zircaloy-4, in: *Zircon. Nucl. Ind. 15th Int. Symp.*, ASTM International, 2009.
- [45] Y. de Carlan, C. Regnard, C. Lemaignan, M. Griffiths, D. Gilbon, Influence of iron in the nucleation of <c> component dislocation loops in irradiated Zircaloy-4, in: *American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA (United States)*, 1996.
- [46] G. Carpenter, R. Murgatroyd, A. Rogerson, J. Watters, Irradiation growth of zirconium single crystals, *J. Nucl. Mater.* 101 (1981) 28–37.
- [47] N. De Diego, Y.N. Osetsky, D. Bacon, Structure and properties of vacancy and interstitial clusters in  $\alpha$ -zirconium, *J. Nucl. Mater.* 374 (2008) 87–94.
- [48] H.L. Heinisch†, B.N. Singh, Kinetic Monte Carlo simulations of void lattice formation during irradiation, *Philos. Mag.* 83 (2003) 3661–3676.

### 3.6. Références bibliographiques pour le chapitre 3

---

- [49] M. Griffiths, D. Gilbon, C. Regnard, C. Lemaignan, HVEM study of the effects of alloying elements and impurities on radiation damage in Zr-alloys, *J. Nucl. Mater.* 205 (1993) 273–283.
- [50] D. Faulkner, C. Woo, Void swelling in zirconium, *J. Nucl. Mater.* 90 (1980) 307–316.
- [51] G. Carpenter, R. Zee, A. Rogerson, Irradiation growth of zirconium single crystals: A review, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 86–100.
- [52] V. Fidleris, The irradiation creep and growth phenomena, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 22–42.
- [53] C. Woo, U. Goesele, Dislocation bias in an anisotropic diffusive medium and irradiation growth, *J. Nucl. Mater.* 119 (1983) 219–228.
- [54] Y. Suresh, A. Ronald, K. Gennady, 18th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry Effect of Alloying Elements, Cold Work, and Hydrogen on the Irradiation-Induced Growth Behavior of Zirconium Alloy Variants, 2016.
- [55] C.M.A. Mora, Modelización microscópica del daño por irradiación en metales hcp ( $\alpha$ -Zirconio): efecto de la anisotropía en la difusión y evolución de defectos, PhD Thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 2007.
- [56] C. Arévalo, M. Caturla, J. Perlado, Temperature dependence of damage accumulation in  $\alpha$ -zirconium, *J. Nucl. Mater.* 367 (2007) 338–343.
- [57] C. Arevalo, M. Caturla, J. Perlado, Influence of self-interstitial mobility on damage accumulation in zirconium under fission irradiation conditions, *J. Nucl. Mater.* 362 (2007) 293–299.
- [58] R. Voskoboinikov, Y.N. Osetsky, D. Bacon, Statistics of primary damage creation in high-energy displacement cascades in copper and zirconium, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 242 (2006) 68–70.
- [59] R. Voskoboinikov, Y.N. Osetsky, D. Bacon, Identification and morphology of point defect clusters created in displacement cascades in  $\alpha$ -zirconium, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 242 (2006) 530–533.
- [60] F. Christien, A. Barbu, Effect of self-interstitial diffusion anisotropy in electron-irradiated zirconium: A cluster dynamics modeling, *J. Nucl. Mater.* 346 (2005) 272–281.
- [61] F. Christien, A. Barbu, Cluster Dynamics modelling of irradiation growth of zirconium single crystals, *J. Nucl. Mater.* (2009) 153–161.
- [62] A. Rogerson, R. Zee, High fluence irradiation growth in single crystal zirconium at 553 K, *J. Nucl. Mater.* 151 (1987) 81–83.
- [63] C. Woo, A. Semenov, B. Singh, Analysis of microstructural evolution driven by production bias, *J. Nucl. Mater.* 206 (1993) 170–199.
- [64] C. Woo, B. Singh, A. Semenov, Recent advances in the understanding of damage production and its consequences on void swelling, irradiation creep and growth, *J. Nucl. Mater.* 239 (1996) 7–23.

### 3.6. Références bibliographiques pour le chapitre 3

---

- [65] R. Bullough, B. Eyre, K. Krishan, Cascade damage effects on the swelling of irradiated materials, in: Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci., The Royal Society, 1975: pp. 81–102.
- [66] S. Golubov, B. Singh, H. Trinkaus, Defect accumulation in fcc and bcc metals and alloys under cascade damage conditions—Towards a generalisation of the production bias model, J. Nucl. Mater. 276 (2000) 78–89.
- [67] S.I. Golubov, A.V. Barashev, R.E. Stoller, 1.13 - Radiation Damage Theory, Compr. Nucl. Mater. (2012) 357–391.
- [68] A. Rogerson, Irradiation growth in zirconium and its alloys, J. Nucl. Mater. 159 (1988) 43–61.
- [69] H. Rouchette, L. Thuinet, A. Legris, A. Ambard, C. Domain, Quantitative phase field model for dislocation sink strength calculations, Comput. Mater. Sci. 88 (2014) 50–60.
- [70] H. Rouchette, Sink efficiency calculation of dislocations in irradiated materials by phase-field modelling, Thèse, Université de Lille 1, 2015.
- [71] H. Rouchette, L. Thuinet, A. Legris, A. Ambard, C. Domain, Quantitative phase field model for dislocation sink strength calculations, Comput. Mater. Sci. 88 (2014) 50–60.
- [72] Y. de Carlan, C. Regnard, M. Griffiths, D. Gilbon, C. Lemaignan, Influence of Iron in the Nucleation of  $\langle c \rangle$  Component Dislocation Loops in Irradiated Zircaloy-4, in: Zircon. Nucl. Ind. Elev. Int. Symp., ASTM International, 1996.
- [73] N. Gharbi, F. Onimus, D. Gilbon, J.-P. Mardon, X. Feaugas, Impact of an applied stress on c-component loops under Zr ion irradiation in recrystallized Zircaloy-4 and M5®, J. Nucl. Mater. 467 (2015) 785–801.

---

## Chapitre 4 : Caractérisation des défauts dans le zirconium pur

### Table des matières

---

<b>4. Caractérisation des défauts dans le zirconium pur</b>	<b>62</b>
<b>4.1. Les défauts lacunaires</b>	<b>62</b>
4.1.1. La lacune	62
4.1.2. La bilacune	62
4.1.3. Les petits amas de lacunes	63
4.1.4. Les boucles de dislocation $\langle a \rangle$ et $\langle c \rangle$	65
4.1.5. Les cavités	81
4.1.6. Les pyramides de fautes d'empilement	85
4.1.7. Les bipyramides de fautes d'empilement	96
4.1.8. Comparaison	101
4.1.9. Discussion sur les pyramides de fautes d'empilement	104
<b>4.2. Les défauts interstitiels</b>	<b>106</b>
4.2.1. L'auto-interstitiel	106
4.2.2. Les petits amas interstitiels	106
4.2.3. Les boucles de dislocation $\langle a \rangle$	107
<b>4.3. Conclusion</b>	<b>112</b>
<b>4.4. Références bibliographiques pour le chapitre 4</b>	<b>115</b>

---

#### Objectifs

- Caractériser les stabilités relatives des défauts par méthodes DFT et EAM.
- Déterminer les déformations propres associées à chaque type de défauts.

Ce chapitre s'articule en deux parties et vise à caractériser les différents types de défauts, interstitiels et lacunaires, à l'aide des méthodes DFT et EAM. Chacun de ces défauts se caractérise par leur énergie de formation, leur type, leur nature ainsi que leur déformation propre. Cette démarche a pour objectif de justifier le choix des défauts considérés pour la méthode OKMC et aussi d'obtenir les ingrédients nécessaires au calcul de la croissance libre sous irradiation.

La première partie s'intéresse aux défauts de nature lacunaire tels que les boucles de dislocation  $\langle a \rangle$ , les boucles à composante  $\langle c \rangle$ , les cavités ainsi que les pyramides de fautes. La deuxième partie présente les défauts de nature interstitielle tels que les boucles  $\langle a \rangle$ , les boucles basales ainsi que les configurations dites « planaires ».

# 4. Caractérisation des défauts dans le zirconium pur

## 4.1. Les défauts lacunaires

Cette partie concerne les objets lacunaires. On y trouve les présentations des objets suivants : les boucles de dislocation de type  $\langle a \rangle$ ,  $\langle c \rangle$  et  $\langle c \rangle$  fautées, les cavités et les pyramides de fautes d'empilement. Chacun de ces objets est caractérisé en considérant sa construction, structure, son énergie de formation et liaison, mais aussi son tenseur de déformation propre. Tous ces éléments permettent par la suite d'alimenter le modèle du grandissement libre du zirconium sous irradiation.

### 4.1.1. La lacune

Bien que la lacune constitue le défaut ponctuel le plus simple, sa caractérisation est indispensable pour comprendre l'évolution de la microstructure du matériau. Avec les auto-interstitiels, ils sont les défauts élémentaires qui sont à l'origine des défauts de plus grandes tailles. Dans ce qui suit, les énergies de formation, migration ainsi que les coefficients de diffusion qui ont été extraits de la littérature sont représentés dans le [Tableau 3.1.1](#) du chapitre 3.

De manière générale, les résultats montrent que la lacune diffuse plus rapidement dans les directions  $\langle a \rangle$  que la direction  $\langle c \rangle$  avec un rapport d'anisotropie  $RA > 1$ . Cela contredit le modèle de DAD qui considère la diffusion des lacunes isotrope. Il n'existe que très peu de données expérimentales sur les propriétés de la lacune. L'énergie d'activation mesurée par [1] semble plus élevée que toutes les valeurs calculées par les méthodes numériques, ce qui suggère peut-être qu'elle soit surestimée. L'effet des impuretés peut également modifier ces résultats (cf. [chapitre 5](#)).

### 4.1.2. La bilacune

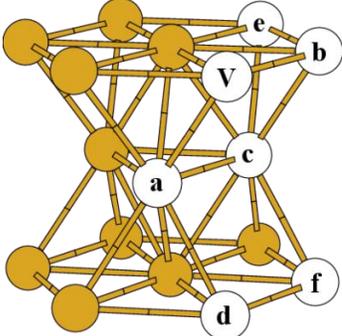
Sous irradiation, la concentration de bilacunes peut être plus élevée qu'à l'équilibre thermodynamique en raison d'un nombre de lacunes plus important. Cela peut avoir un effet sur l'autodiffusion. Les résultats obtenus par [2] à l'aide de la méthode de Monte Carlo cinétique montrent qu'elles diffusent de manière isotrope.

Plusieurs configurations de bilacunes ont été calculées (cf. [Tableau 4.1.1](#)). Les résultats montrent qu'il existe une configuration (a) attractive avec une énergie de liaison de 0.14 eV et une autre (b) qui présente très peu d'interaction avec une énergie de liaison de 0.02 eV. Les autres configurations sont répulsives. Dans la littérature, ces mêmes configurations (a) et (b) sont attractives. Cette différence est due aux codes de calculs et aux pseudo-potentiels utilisés qui sont différents. Par la suite, les amas lacunaires ont été construits à partir de la configuration (a) qui est la plus attractive.

## 4.1 Les défauts lacunaires

**Tableau 4.1.1** : Représentation des configurations pour la bilacune. « V » représente la première lacune fixée. Les lettres de (a) à (g) représentent les différentes possibilités pour une lacune voisine. (QE : Quantum Espresso).

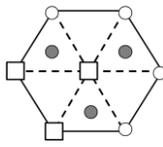
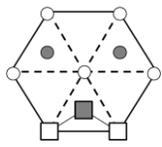
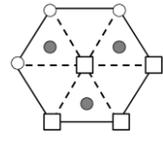
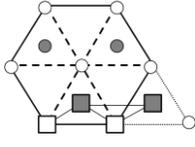
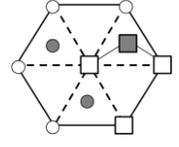
Réf.	$E_f^{lac} (eV)$	Configurations					
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Présent VASP	1.85	0.14	0.02	-0.06	-0.29	-0.08	-0.05
DFT [3] QE	2.07	0.19	0.10	-0.15	-0.27	-0.07	-0.04
DFT [2] SIESTA	2.14	0.19	0.09	-0.12	-0.27	-0.12	-0.05



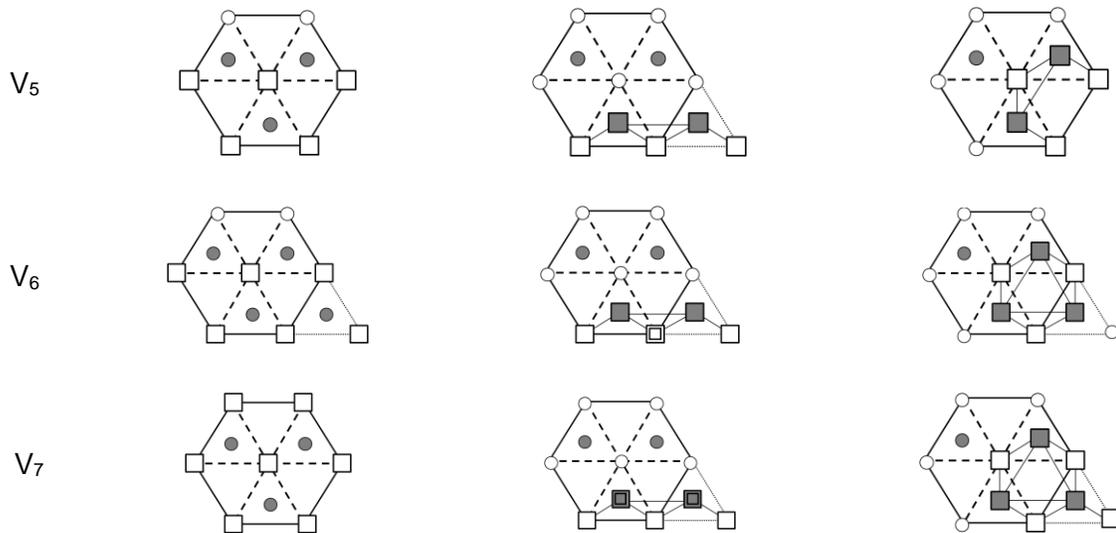
### 4.1.3. Les petits amas de lacunes

Les constructions des petits amas ont été réalisées pas à pas en les orientant vers des types d'objets distincts comme la cavité, les boucles basales et prismatiques. Le [Tableau 4.1.2](#) montre les configurations explorées pour des amas allant de 3 à 7 lacunes et seules les plus stables de chaque type sont représentées. Cette étude permet, d'une part, de distinguer les stabilités relatives associées à chaque classe d'objets, on entend par là les objets de type basal, prismatique et cavité, et d'autre part, d'obtenir une description précise de l'énergie de liaison entre la lacune et l'amas. Ces résultats sont pris en compte dans les paramètres OKMC. Les objets de taille  $n$  sont construits à partir de l'objet de taille  $(n-1)$  le plus stable. Par exemple, si  $i_n^s$  représente la configuration la plus stable d'un type d'amas  $i$  et de taille  $n$ , alors les configurations  $i_{n+1}$  sont construites à partir de cette configuration, et parmi elles, seule la plus stable  $i_{n+1}^s$  est retenue.

**Tableau 4.1.2** : Configurations les plus stables pour des amas de 3 à 7 lacunes. Les carrés et les ronds blancs représentent respectivement les lacunes et les atomes dans le plan  $z = 0$  ; les carrés et les ronds gris représentent respectivement les lacunes et les atomes dans le plan  $z = c/2$ . Les carrés blanc et gris à doubles lignes sont dans le plan  $z = c$  et  $z = -c/2$ .

Configurations	Basale	Prismatique	3D
$V_3$			--
$V_4$			

## 4.1 Les défauts lacunaires



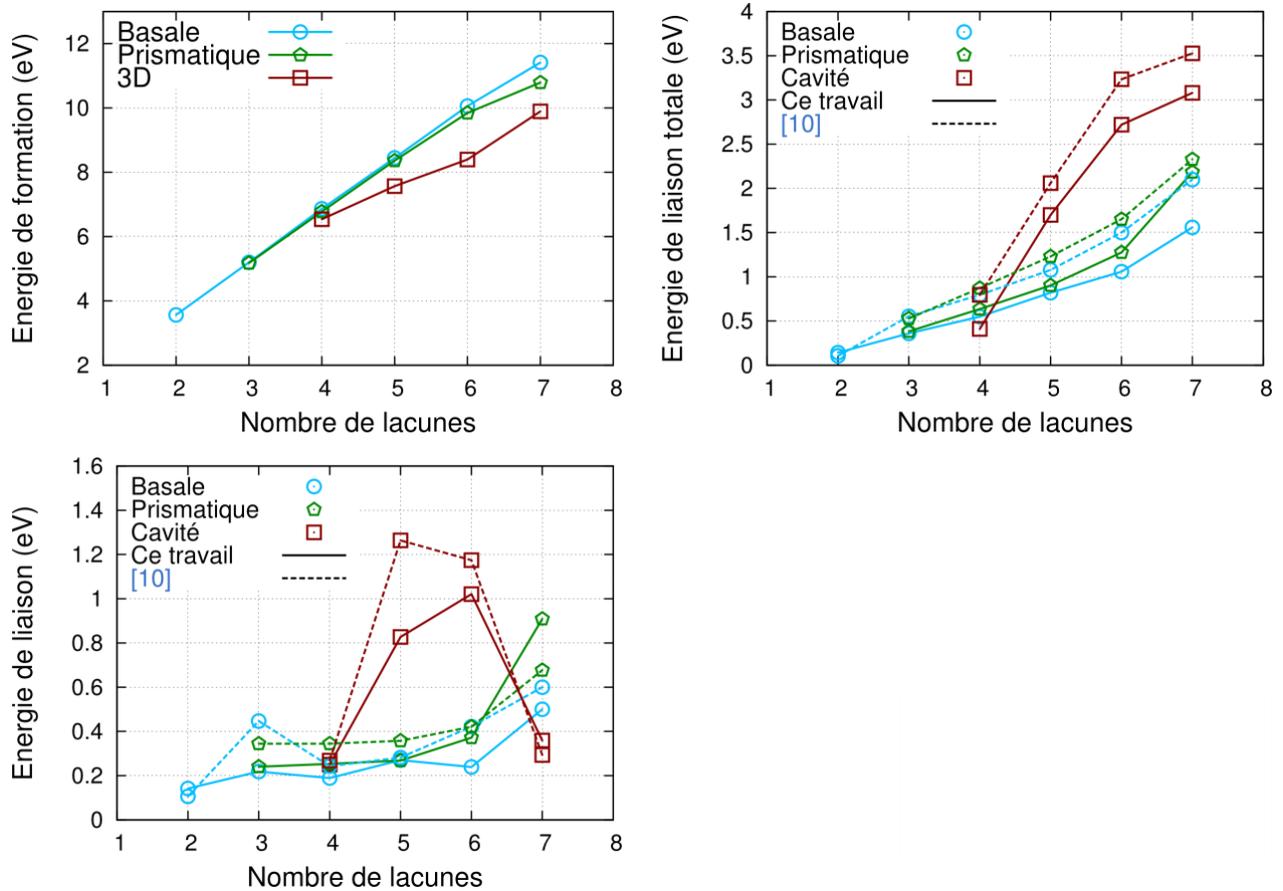
Les énergies de formation et liaison présentées dans la [Figure 4.1.1](#) montrent que les cavités (3D) sont plus stables que les configurations basales et prismatiques. On constate que l'énergie de liaison  $V_6V$  de la configuration 3D chute fortement. Il est possible que cela puisse constituer un frein à la formation des cavités de plus grandes tailles, comme pour le cas des irradiations aux électrons où seules des paires de Frenkel sont formées. En revanche, il n'est pas possible d'exclure la formation de ces défauts de taille significative générés au cœur des cascades avec d'autres types d'irradiation (ions, neutrons).

Il a été remarqué qu'il existe une autre configuration 3D à 4 lacunes de plus basse énergie, en comparaison des résultats de Varvenne et al. [\[3\]](#). Ces configurations sont représentées dans le [Tableau 4.1.3](#). Afin de comparer ces résultats, les simulations ont été réalisées pour une taille de supercellule similaire ( $N = 200$  atomes, supercellule  $5 \times 5 \times 4$  cellules unitaires) et la même densité de kpoints. Seuls le code et la fonctionnelle d'échange et corrélation sont différents (VASP et PAW91 dans ce présent travail, QUANTUMESPRESSO et PBE dans [\[3\]](#)). Mis à part cette configuration, les résultats obtenus dans ce travail sont en bon accord avec ceux de Varvenne.

**Tableau 4.1.3** : Configuration la plus stable selon [\[3\]](#) et le présent travail. Les valeurs représentent les énergies de liaison totales en eV.

Configuration	Présent.	<a href="#">[3]</a>
	0.87	0.79
	0.41	-

## 4.1 Les défauts lacunaires



**Figure 4.1.1 :** Énergie de formation, liaison totale et liaison en fonction du nombre de lacunes pour les différentes configurations présentées dans le [Tableau 4.1.3](#). Les résultats sont comparés à [\[3\]](#).

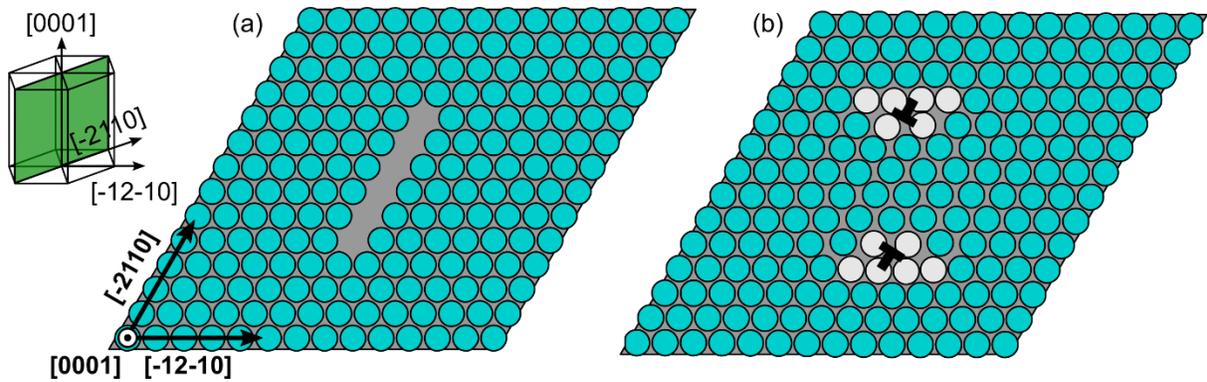
### 4.1.4. Les boucles de dislocation «a» et «c»

#### 4.1.4.1. Boucle «a»

Les principaux amas de défauts observés en MET dans le zirconium irradié sont des boucles de dislocation parfaites possédant un vecteur de Burgers  $\vec{b} = 1/3(11\bar{2}0)$ . Ces boucles peuvent être de nature lacunaire ou interstitielle et sont situées dans les plans prismatiques de la structure hc. Avec les boucles «c», elles semblent être les plus impliquées dans le processus de croissance. Cette partie propose de simuler ces objets par DFT et EAM.

La méthode DFT permet d'obtenir des informations de manière précise sur les propriétés des défauts. Cependant, le nombre d'atomes simulé, de l'ordre du millier, reste limité en raison du temps de calcul. De ce fait, les tailles de boucles simulées atteignent leur limite pour des diamètres de 1.5 nm (60 lacunes). La méthode EAM, bien que moins précise que la DFT, permet de simuler des millions d'atomes et donc des tailles de défauts beaucoup plus importantes pouvant atteindre des diamètres de 20 nm (5000 lacunes).

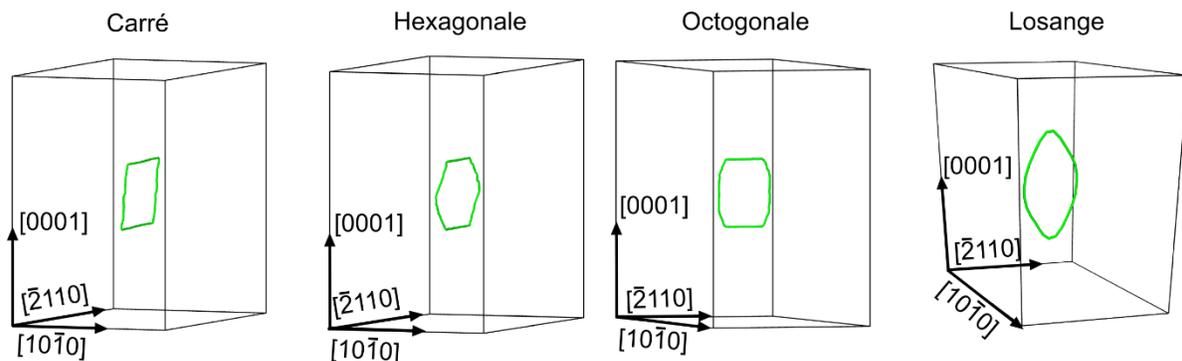
## 4.1 Les défauts lacunaires



**Figure 4.1.2 :** Schéma de construction et de relaxation d'une boucle prismatique lacunaire dans le plan  $(01\bar{1}0)$ . (a) - retrait d'un disque atomique dans le plan prismatique de la structure hc, seul un plan atomique est représenté. (b) - état obtenu après la relaxation du système à l'aide de la méthode DFT.

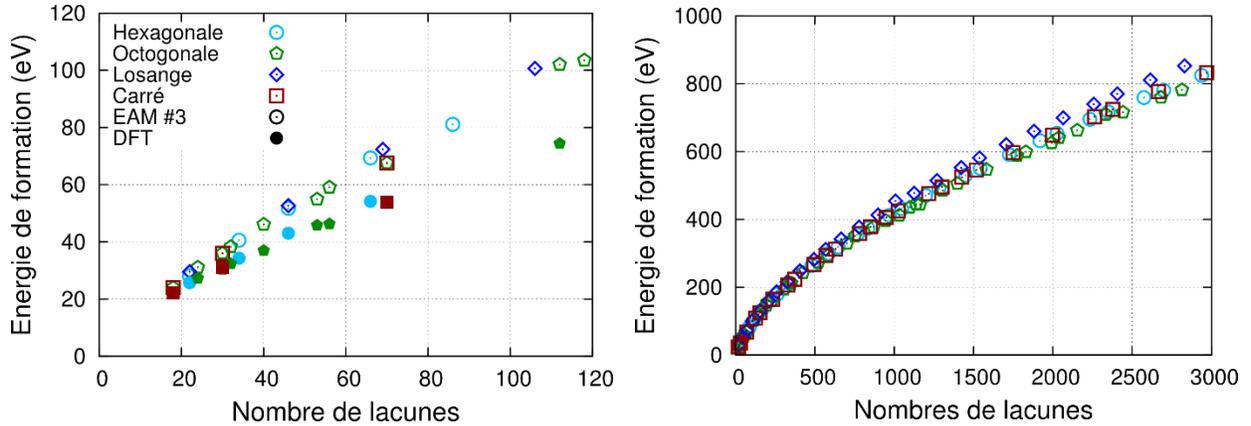
La Figure 4.1.2 présente la construction et la relaxation d'une boucle de dislocation prismatique lacunaire (boucle « a »). Toutes les constructions ont été effectuées en retirant deux couches atomiques successives dans les plans prismatiques adjacents afin de former une boucle « parfaite » (une seule couche est représentée dans ce schéma). La première couche concerne les atomes des couches « A » et la seconde, les atomes des couches « B » de la structure hc. Les couches retirées peuvent avoir différentes formes affectant la stabilité de la boucle.

Les observations expérimentales montrent que les boucles ont une forme circulaire pour des tailles inférieures à 20 nm [4,5] et elliptique pour les plus grandes tailles avec le grand axe suivant la direction  $\langle c \rangle$ . Dans ce travail, les formes hexagonales, octogonales, carrées et losanges ont été étudiées (cf. Figure 4.1.3). Les observations montrent également que les boucles de ce type ne se situent pas rigoureusement dans les plans prismatiques et qu'elles sont généralement tiltées [4,5]. C'est aussi pour cette raison qu'elles ne sont pas représentées dans les plans prismatiques dans la Figure 4.1.5. Bien que ces objets soient construits dans les plans prismatiques, les résultats de relaxations DFT et EAM montrent que le plan d'habitat de la boucle est plutôt prismatique de 2<sup>nd</sup> espèce pour les petites tailles ( $n < 50$ ), et qu'elles évoluent vers un plan d'habitat proche du plan prismatique de 1<sup>ère</sup> espèce aux grandes tailles, en accord avec les observations expérimentales (cf. Figure 4.1.7).



**Figure 4.1.3 :** Représentation des différentes géométries modélisées pour les boucles « a ».

## 4.1 Les défauts lacunaires



**Figure 4.1.4 :** Énergies de formation pour les différentes formes de boucle  $\langle a \rangle$ . Les résultats des méthodes DFT et EAM sont représentés sur la figure de gauche ; les symboles vides représentent les résultats du potentiel EAM #3 et les symboles pleins ceux de la DFT. La figure de droite présente uniquement les résultats EAM.

La [Figure 4.1.4](#) présente les énergies de formation en fonction de la taille du défaut (en nombre de lacunes). La comparaison entre les différentes formes (hexagonale, octogonale et losange) montre des énergies de formation très similaires. Les boucles de forme octogonale semblent néanmoins se distinguer légèrement des autres avec des énergies de formation plus faibles, à la fois en DFT, et en EAM.

La comparaison entre les valeurs DFT et EAM montre aussi que les énergies de formation de ces objets sont significativement différentes avec des valeurs issues du potentiel EAM qui sont supérieures à celles de la DFT.

L'analyse des configurations relaxées DFT et EAM a également montré qu'il était difficile de qualifier ces objets comme étant des boucles de dislocation pour un nombre de lacunes  $n < 20$ . Pour cette raison, la taille minimale qu'adoptent ces objets pour la méthode OKMC (cf. [chapitre 6](#)) est constituée de 20 lacunes. La forme de ces objets aux petites tailles reste difficile à déterminer, mais semble être proche d'une forme carrée.

Dans la méthode OKMC, les énergies de liaison aux grandes tailles sont indispensables pour décrire les émissions des lacunes. Il a été vu dans le [chapitre 2](#) que ces énergies peuvent être déduites des énergies de formation. Il est donc nécessaire de les extrapoler aux grandes tailles afin d'obtenir les énergies de liaison qui nous intéressent.

Pour déterminer l'énergie de formation des boucles de grande taille, un modèle issu de la théorie élastique est utilisé [\[6\]](#). La loi donnée par ce modèle est ensuite ajustée sur les résultats de nos simulations.

La loi choisie pour extrapoler les valeurs des énergies de formation des boucles suit un modèle de tension de ligne [\[7\]](#) et conduit à l'expression suivante :

$$E_{loop}^f(R) = \pi R^2 \gamma + \oint_L K(\vec{t}) dl \ln\left(\frac{R}{r_c}\right) \quad (4.1.1)$$

## 4.1 Les défauts lacunaires

---

Où  $K(\vec{t})$  représente un coefficient élastique dépendant des constantes élastiques, du vecteur de Burgers de la boucle, et de la direction tangente  $\vec{t}$  d'un élément de longueur  $dl$  de la boucle.

Les coefficients  $\gamma$ ,  $r_c$  et  $R$  représentent respectivement l'énergie de faute, le rayon de cœur et rayon de la boucle de dislocation. Le premier terme à gauche correspond à l'énergie de faute d'empilement et le deuxième à droite à l'énergie élastique.

Afin d'écrire cette expression en fonction du nombre de lacunes, on considère que la surface de la boucle correspond à la surface du nombre de lacunes qu'elle contient. On estime que la surface d'une lacune correspond à la surface atomique du zirconium et que la boucle est de forme circulaire. La surface atomique dans le plan prismatique est telle que :

$$S_{at} = \frac{ac}{2} \quad (4.1.2)$$

Ainsi, il est possible de calculer le rayon  $R$  de la boucle de la manière suivante :

$$\pi R^2 = nS_{at} \quad (4.1.3)$$

$$R = \left(\frac{ac}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{n} = R_1 \sqrt{n} \quad (4.1.4)$$

Avec  $R_1$  le facteur radial permettant d'obtenir le rayon physique  $R(n)$  de la boucle (avec  $n$  en nombre de lacunes).

L'expression (4.1.1) devient alors :

$$E_{loop}^f(n) = \pi R_1^2 \gamma n + 2\pi f R_1 \bar{K} \sqrt{n} \ln\left(\frac{R_1 \sqrt{n}}{r_c}\right) + c_0 \quad (4.1.5)$$

Où  $f$  et  $\bar{K}$  représentent respectivement le facteur de forme et un coefficient élastique exprimé en eV/Å. Ce dernier est obtenu par la relation (4.1.6) ci-dessous. Une constante  $c_0$  a également été introduite à l'expression pour optimiser la cohérence des ajustements (détaillé dans l'Annexe A.1).

$$\bar{K} = \frac{1}{2\pi} \oint_0^{2\pi} K(\vec{t}) d\theta \quad (4.1.6)$$

La Figure 4.1.6 et le Tableau 4.1.5 présentent les ajustements des différentes boucles. Ceux-ci ont été réalisés en considérant la base de données dite « réduite » EAM, qui contient le même nombre de points que la base de données DFT, ainsi que la base de données « complète » EAM, le but étant d'avoir une validation de la méthode d'ajustement afin de l'appliquer sur les données DFT. La méthode #3 a été utilisée pour ajuster les paramètres et elle est détaillée dans l'Annexe A.1. Cette méthode s'avère être celle qui reproduit le mieux les résultats EAM aux grandes tailles de boucles à l'aide de très peu de points (ajustement sur la base de données réduite).

Les paramètres fixés et ajustés sont présentés dans le Tableau 4.1.4 ci-dessous. Les paramètres retenus pour la méthode OKMC sont représentés par la ligne en surbrillance verte dans le Tableau 4.1.5.

## 4.1 Les défauts lacunaires

**Tableau 4.1.4** : Paramètres d'ajustement considérés pour les boucles  $\langle a \rangle$ .

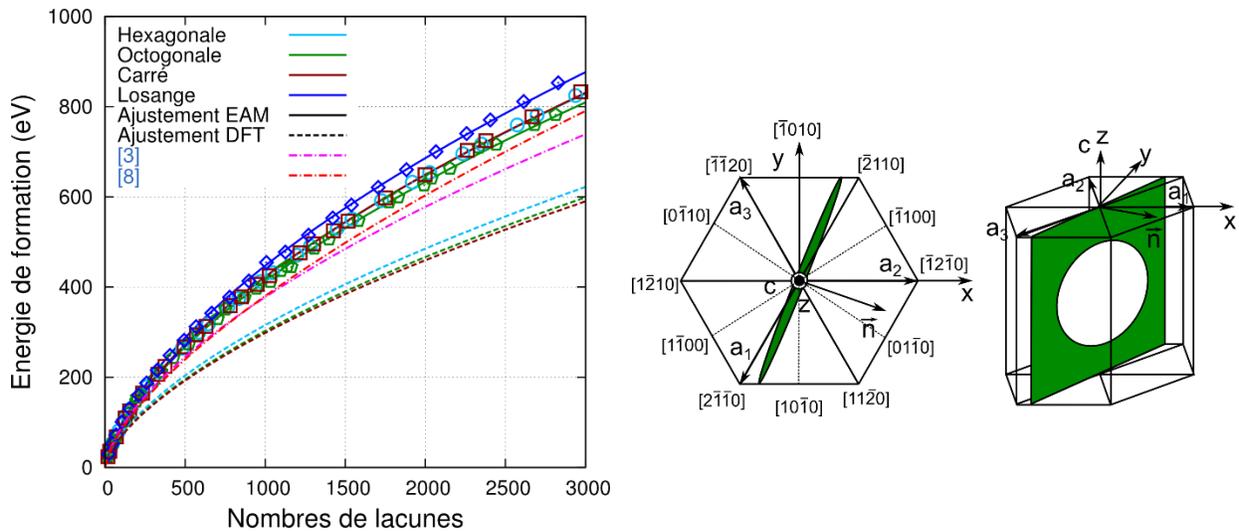
Paramètres		
$n$	Taille de l'objet (en nombre de lacunes)	
$R_1(\text{Å})$	Facteur radial	Fixé
$f$	Facteur de forme	Fixé
$\bar{K} (eV. \text{Å}^{-1})$	Coefficient élastique	Fixé
$\gamma (mJ. m^{-2})$	Énergie de faute d'empilement	Égale à 0 (boucle parfaite)
$r_c (p. m. a)$	Rayon de cœur de la boucle	Ajusté
$c_0 (eV)$	Constante	Ajustée

**Tableau 4.1.5** : Résultats des ajustements avec la méthode #3 (cf. [Annexe A.1](#)) pour les différentes formes de boucles. La valeur du rayon de cœur a été normalisée par le paramètre de maille  $a$  ( $p. m. a$ ). La ligne de couleur verte représente les paramètres considérés pour le modèle OKMC.

	EAM – Données complètes				
	$R_1(\text{Å})$	$f$	$\bar{K} (eV. \text{Å}^{-1})$	$r_c (p. m. a)$	$c_0 (eV)$
Hexagonale	1.63	1.00	0.28	0.129	-13.89
Octogonale	1.63	1.00	0.28	0.151	-9.63
Carré	1.63	1.00	0.28	0.126	-16.52
Hexagonale [3]	1.63	1.10	0.28	0.230	0

	DFT				
	$R_1(\text{Å})$	$f$	$\bar{K} (eV. \text{Å}^{-1})$	$r_c (p. m. a)$	$c_0 (eV)$
Hexagonale	1.63	1.00	0.25	0.332	2.07
Octogonale	1.63	1.00	0.25	0.397	3.72
Carré	1.63	1.00	0.25	0.426	4.72
Hexagonale [3]	1.63	1.10	0.25	0.230	0

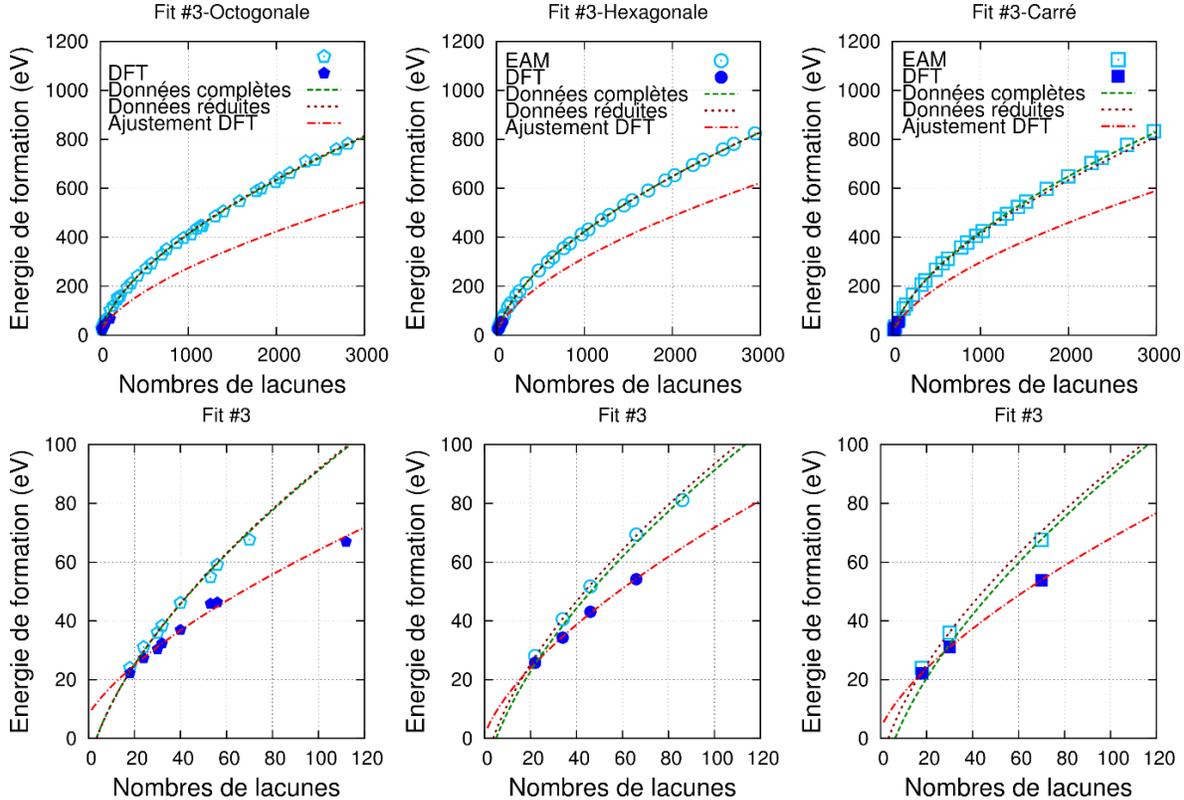


**Figure 4.1.5** : Figure de gauche : comparaison des modèles de boucles de dislocation prismatiques  $\langle a \rangle$  avec la littérature. Figure de droite : repère associé à la boucle  $\langle a \rangle$ .

## 4.1 Les défauts lacunaires

La [Figure 4.1.5](#) compare les résultats obtenus dans ce travail à ceux de la littérature. De manière générale, les énergies de formation des boucles «a» déterminées par Varvenne et al. [3], Kulikov [8] et le potentiel EAM sont supérieures à celles obtenues par DFT. La modélisation de Varvenne est obtenue en utilisant une approche hybride entre les méthodes EAM et DFT. Celle-ci utilise la même loi analytique que dans ce travail (cf. expression (4.1.5)) ainsi que le potentiel EAM #2 de Mendeleev pour simuler les boucles de dislocation «a». Elle ajuste ensuite les paramètres  $f$  et  $r_c$  sur ses résultats EAM et détermine les coefficients élastiques  $\bar{K}_{DFT}$  et  $\bar{K}_{EAM}$ , qui dépendent uniquement des propriétés en volume (constantes élastiques) du modèle énergétique utilisé. Une fois les paramètres  $f$  et  $r_c$  obtenus, la valeur initiale du coefficient élastique  $\bar{K}_{EAM}$  est remplacée par celle du coefficient élastique DFT. Les énergies de formation obtenues à l'aide de son modèle sont plus faibles que celles reproduites par le potentiel EAM en raison du coefficient  $\bar{K}_{DFT}$  qui est plus faible que  $\bar{K}_{EAM}$ . Nos résultats montrent des énergies de formation encore plus faibles que celles de ce modèle. Cela est principalement dû à la sensibilité du paramètre  $r_c$  sur l'énergie de formation. Les résultats présents dans la [Figure 4.1.4](#) montrent une différence notable entre les valeurs DFT et EAM. De ce fait, les ajustements des paramètres  $f$  et  $r_c$  diffèrent en fonction de la méthode de simulation utilisée, à la différence du modèle de Varvenne qui conserve le rayon de cœur  $r_c$  ajusté sur les valeurs issues du potentiel EAM.

Kulikov [8], quant à lui a réalisé une étude similaire en utilisant un modèle de liaisons fortes (tight binding model) ajusté sur les propriétés du zirconium à l'équilibre. Ses résultats montrent que les énergies de formation des boucles de dislocation «a» sont légèrement inférieures à celles obtenues avec le potentiel EAM.



**Figure 4.1.6 :** Résultats des ajustements sur les différentes formes de boucles avec la méthode #3.

## 4.1 Les défauts lacunaires

---

Les champs de déformations associés aux défauts ont été calculés en utilisant la méthode détaillée dans la [partie 2.3.3](#). La [Figure 4.1.8](#) présente les résultats des déformations propres pour les boucles  $\langle a \rangle$  de forme octogonale en fonction de leurs tailles (en nombre de lacunes). Toutes les valeurs sont représentées dans le système cartésien  $(x,y,z)$  de la [Figure 4.1.5](#). Lors de la construction des boucles, toutes sont orientées de la même manière avec un vecteur normal  $\vec{n}$  à la surface de la boucle suivant la direction  $[0\bar{1}10]$ .

On constate une forte contribution à la déformation suivant la direction  $\vec{x}$  et une faible contribution suivant la direction  $\vec{y}$ . (Si l'on considère une densité de boucles  $\langle a \rangle$  réparties de manière homogène suivant les trois directions possibles, alors les déformations suivant les directions  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$  sont égales (déformation isotrope suivant les directions  $\langle a \rangle$ ). Ces objets déforment très peu le réseau cristallin suivant la direction  $\vec{z}$ .

Les déformations propres prédites par le potentiel EAM étant en bon accord avec celles de la DFT, elles seront considérées pour le calcul de la croissance libre du zirconium (cf. [Chapitre 6](#)).

La comparaison entre les résultats EAM et ceux calculés avec le modèle de Nabarro (modèle analytique) est plutôt satisfaisante pour les grandes tailles de boucles, typiquement pour des tailles de défauts contenant un nombre  $n > 100$  lacunes. Ce qui est moins le cas pour les petites tailles où nous constatons des différences notables entre EAM et DFT d'un côté, et le modèle de Nabarro de l'autre. Suivant la direction  $\vec{x}$ , les deux méthodes atomiques donnent des valeurs de déformation propre plus faibles alors qu'elles sont relativement plus fortes suivant les directions  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$ .

Le modèle de Nabarro est défini par l'expression (2.3.8) du chapitre 2. Cette dernière montre que le tenseur de déformation propre dépend uniquement des propriétés de la boucle telles que son vecteur de Burgers  $\vec{b}$ , son orientation  $\vec{n}$  et son épaisseur  $d$  (prise égale à  $\|\vec{b}\|$ ). Analysons maintenant les trois composantes  $\varepsilon_{xx}^0$ ,  $\varepsilon_{yy}^0$  et  $\varepsilon_{zz}^0$  déduites de ce modèle :

$$\varepsilon_{xx}^0 = \frac{b_1 n_1}{d} ; \varepsilon_{yy}^0 = \frac{b_2 n_2}{d} ; \varepsilon_{zz}^0 = \frac{b_3 n_3}{d} \quad (4.1.7)$$

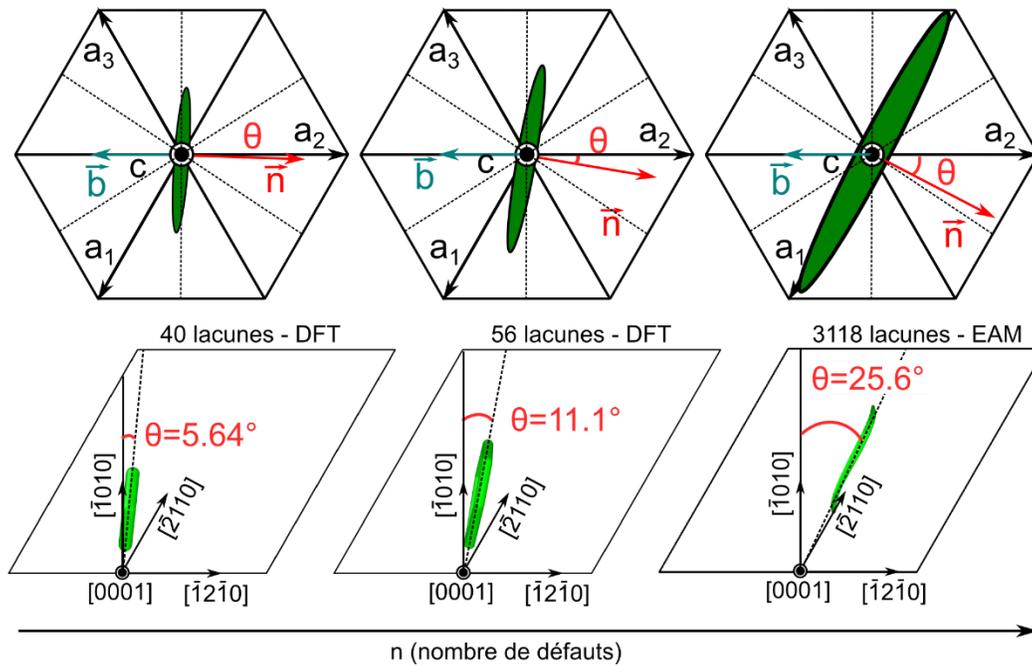
Les résultats de simulations montrent que les grandes boucles prismatiques ( $n > 1000$  lacunes) possèdent un vecteur de Burgers  $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 1\bar{2}10 \rangle$  ainsi qu'une orientation  $\vec{n} = [0\bar{1}10]$ . Ce qui donne, dans le repère cartésien, les vecteurs suivants :

$$\begin{aligned} \vec{b} &= (-a, 0, 0) \\ \vec{n} &= (\cos(\theta), -\sin(\theta), 0) \end{aligned} \quad (4.1.8)$$

Ces 3 équations conduisent aux valeurs de Nabarro qui sont représentées dans la [Figure 4.1.8](#) par les lignes en pointillés. On constate le bon accord entre le modèle et les valeurs EAM pour les grandes tailles. Les différences pour les petites tailles peuvent être expliquées par l'orientation de la boucle qui évolue en fonction de sa taille comme cela a été indiqué (les petites boucles ont une normale  $\vec{n}$  proche de  $[1\bar{2}10]$  (cf. [Figure 4.1.7](#)). Les déformations propres issues des calculs DFT et EAM peuvent donc donner des informations intéressantes sur les propriétés des boucles de dislocation. Des observations expérimentales ont montré que ces objets sont détectés pour de petites tailles de l'ordre de 5 nm de diamètre, en petite proportion [4]. L'analyse de ces résultats

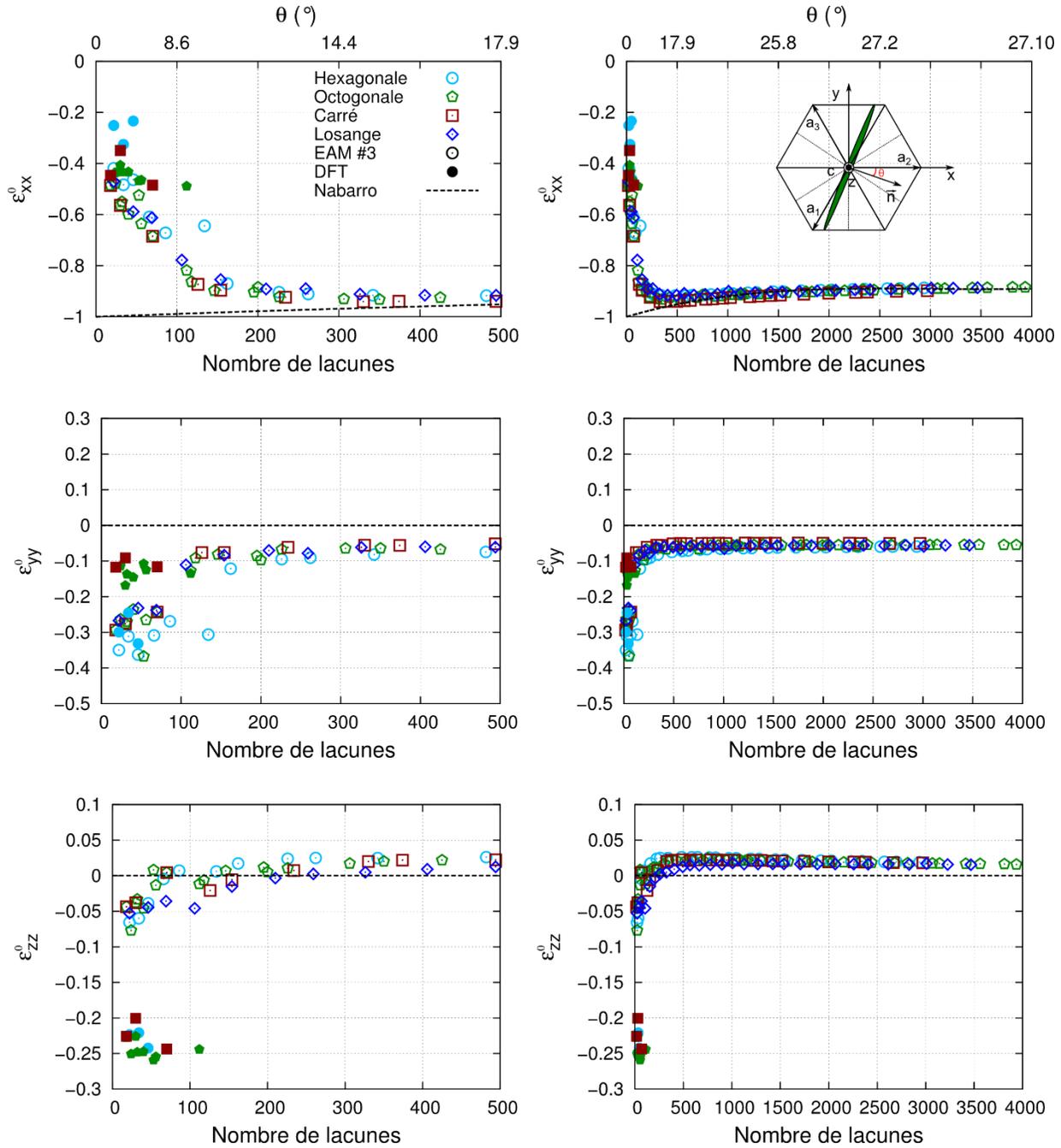
## 4.1 Les défauts lacunaires

montre également que ces objets tendent à être stabilisés avec une normale proche de la direction  $[0\bar{1}10]$  à partir d'une certaine de lacunes, équivalent à un diamètre de 3.2 nm. Nous verrons par la suite que le comportement des boucles basales est différent.



**Figure 4.1.7 :** Évolution de l'orientation d'une boucle de dislocation  $\langle a \rangle$  en fonction de sa taille.

## 4.1 Les défauts lacunaires



**Figure 4.1.8** : Déformations propres pour différentes formes de boucle prismatique en fonction du nombre de lacunes. Les lignes pointillées suivent le modèle de Nabarro [9] ( $\epsilon_{zz}$  et  $\epsilon_{yy}$  nulles). Les symboles vides et pleins représentent respectivement les résultats EAM et DFT. Seules les déformations propres pour des boucles situées dans le plan  $(01\bar{1}0)$  sont représentées.

### 4.1.4.2. Boucle $\langle c \rangle$

Les boucles de dislocation possédant un vecteur de Burgers avec une composante suivant l'axe  $\langle c \rangle$  sont également observées au MET dans le zirconium irradié. Les résultats révèlent que ces boucles sont le plus souvent fautées avec un vecteur de Burgers  $\vec{b} = 1/6\langle 20\bar{2}3 \rangle$  et sont

## 4.1 Les défauts lacunaires

exclusivement de nature lacunaire. Les boucles  $\langle c+a \rangle$  peuvent se trouver dans le plan d'habitat basal ou pyramidal. Dans ce travail, seul le plan d'habitat basal a été étudié. L'accélération de croissance semble être intimement liée à l'apparition de ces objets. Ces boucles sont observées pour des tailles relativement grandes. Pour des raisons pratiques, Gharbi utilise un critère de détection de 9 nm sur les diamètres des boucles [10]. L'observation de boucle de taille inférieure n'ayant pas été reportée. À ce jour, les mécanismes de formation de ces objets sont encore mal compris.

Il existe différents types de fautes d'empilement dans les systèmes hexagonaux et notamment dans les plans basaux. La Figure 4.1.9 présente les différents types de fautes d'empilement basales.

### Faute de type BB

Dans le zirconium, la faute BB est instable et constitue une faute de très haute énergie ( $575 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  [3]). Cette faute est schématisée dans la Figure 4.1.10 pour le cas d'une boucle basale BB. Le vecteur de Burgers pour cette faute est  $1/2[0001]$ .

### Faute de type E

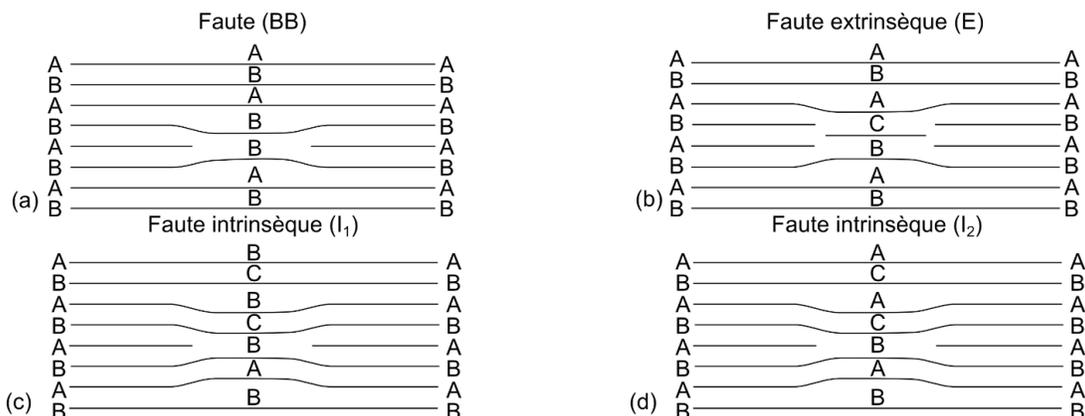
La faute extrinsèque E est aussi de haute énergie,  $280 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  [3,11], et s'obtient à partir d'une faute BB par la translation d'une des 2 couches B par le vecteur de faute  $1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , permettant la formation d'une couche C. Bien qu'une translation soit effectuée par ce vecteur de faute, cela ne change pas le vecteur de Burgers et reste  $1/2[0001]$ .

### Faute de type $I_2$

La faute intrinsèque  $I_2$  possède une énergie intermédiaire,  $220 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  [3,11], et s'obtient par la translation des couches B par le vecteur de faute  $1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$ .

### Faute de type $I_1$

La faute intrinsèque  $I_1$  est celle qui possède la plus basse énergie ( $160 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  [3,11]) et s'obtient par la translation des couches A et B par le vecteur de faute  $1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Le vecteur de Burgers résultant est du type  $1/6\langle 20\bar{2}3 \rangle$ .



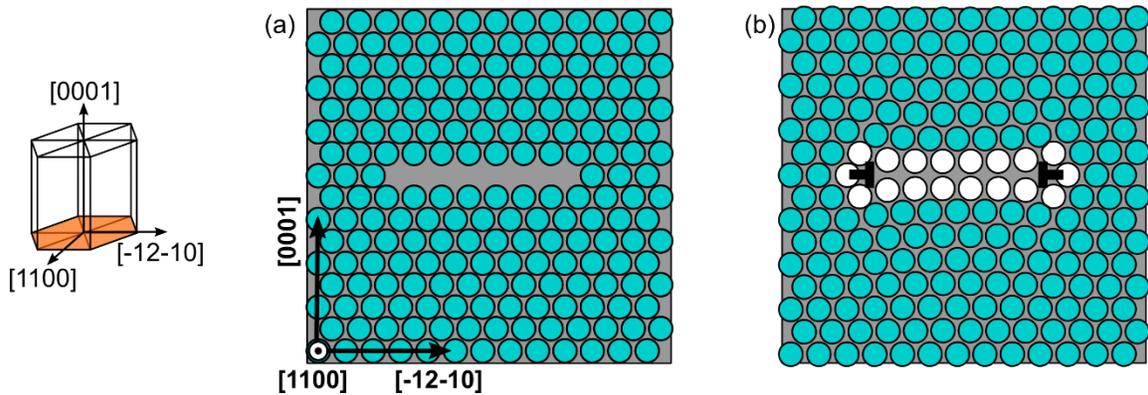
**Figure 4.1.9 :** Schéma distinguant les différentes fautes d'empilement dans les plans basaux de la structure hc. Figure adaptée de Berghezan [12].

Dans la suite de cette partie, seules les boucles de types BB et  $I_1$  ont été simulées.

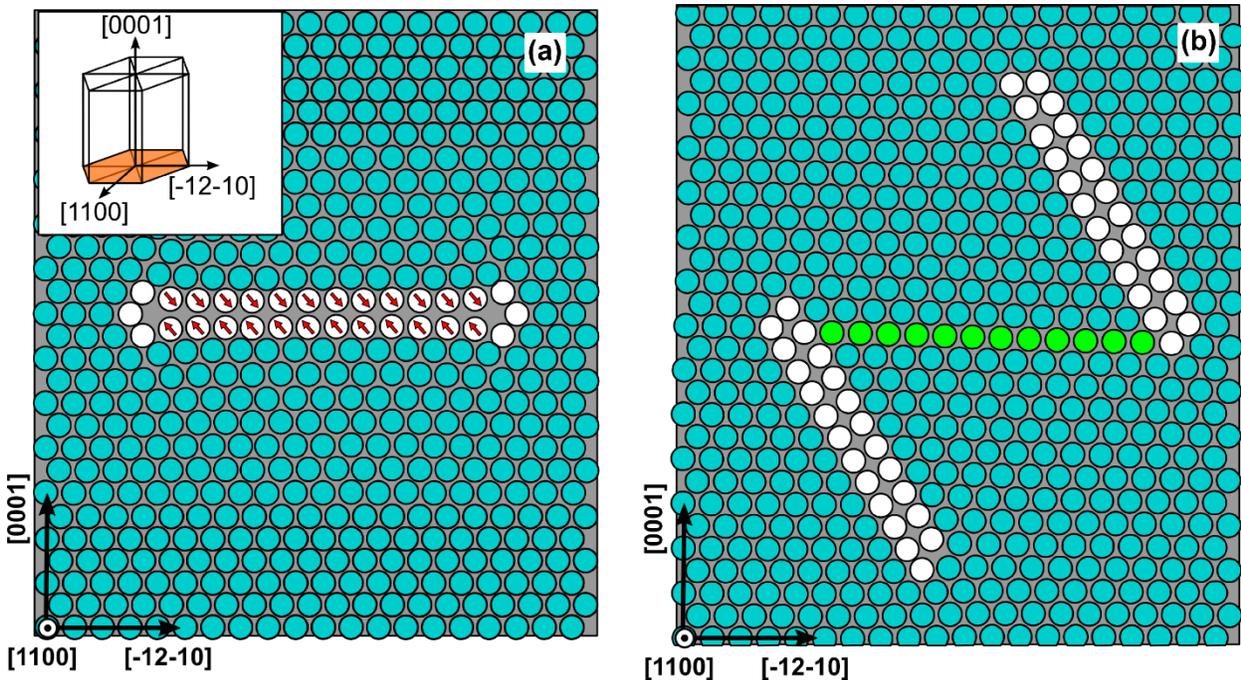
La construction de la boucle BB consiste à retirer une section atomique de forme hexagonale dans un des plans basaux de la structure hc (cf. Figure 4.1.10). Ces configurations ont été

## 4.1 Les défauts lacunaires

réalisées pour des tailles atteignant 127 lacunes dans le cadre de la DFT. Ces configurations ne sont pas stables dans les simulations EAM et évoluent vers des pyramides de fautes de type BB.



**Figure 4.1.10** : Schéma de construction et de relaxation d'une boucle basale fautée BB lacunaire contenant 37 lacunes. (a) - Retrait d'un disque atomique de forme hexagonale dans le plan basal de la structure hc. (b) - État obtenu après relaxation du système à l'aide de la méthode DFT.



**Figure 4.1.11** : Schéma de construction d'une boucle basale fautée  $I_1$ . (a) Configuration relaxée d'une boucle BB de forme hexagonale. (b) État obtenu après la relaxation du système, la couche vert clair représente la couche de type C. Résultat obtenu avec le potentiel EAM et pour un défaut contenant 169 lacunes.

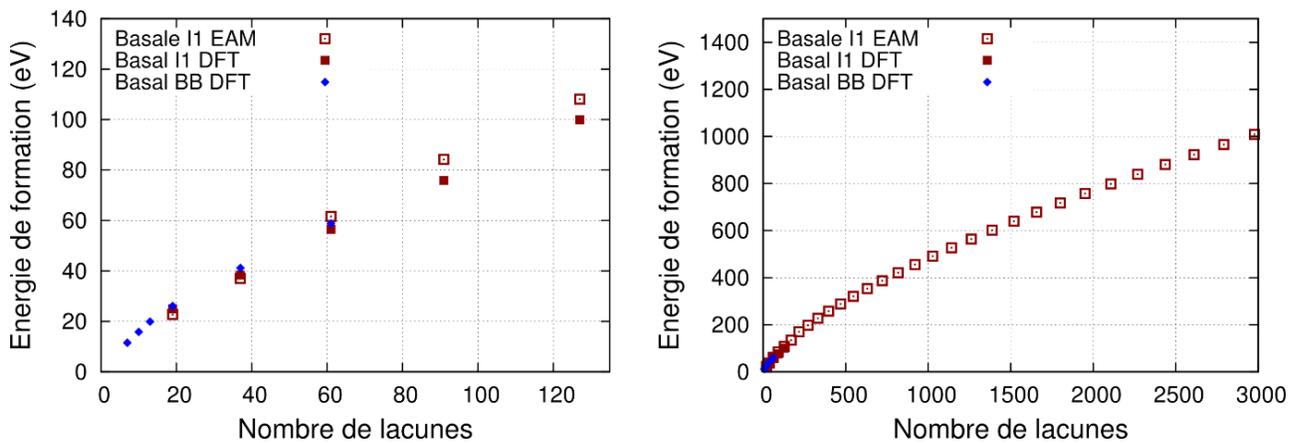
Les boucles fautées  $I_1$  sont construites à partir des boucles BB. La procédure consiste à déplacer les atomes bordant la faute de manière à passer d'une faute BB vers une faute  $I_1$  (cf. [Figure 4.1.11](#)). Les atomes de la partie supérieure sont translatés d'un vecteur de faute  $\vec{f} = 1/12[20\bar{2}3]$  et ceux de la partie inférieure, à l'opposé de ce même vecteur. Les résultats de relaxation obtenus pour les petites tailles montrent que la normale au plan de la boucle n'est pas exactement parallèle

## 4.1 Les défauts lacunaires

à la direction [0001]. Ces objets ont ensuite été simulés à l'aide du potentiel EAM afin de pouvoir atteindre des tailles plus importantes. Les résultats obtenus révèlent que la faute  $I_1$  est bien établie pour des tailles supérieures à 500 lacunes. Lors de la relaxation, on remarque la formation de fautes d'empilement dans les plans pyramidaux de première espèce.

Des tailles de défauts contenant jusqu'à 5000 lacunes correspondant à un diamètre de 24 nm ont été simulées à l'aide du potentiel EAM. Les boucles fautées de type BB ont été réalisées uniquement en DFT en raison d'une instabilité de ces défauts avec le potentiel EAM.

Les résultats des énergies de formation pour ces deux types de fautes sont présentés dans la [Figure 4.1.12](#). Ceux-ci montrent que les boucles  $I_1$  sont plus stables que les boucles fautées de type BB. Les énergies de formation pour les boucles  $I_1$  obtenues à l'aide du potentiel EAM sont légèrement supérieures à celles obtenues par la DFT.



**Figure 4.1.12 :** Énergies de formation obtenues en DFT et EAM pour les boucles BB et  $I_1$ .

De la même manière que pour les boucles de dislocation  $\langle a \rangle$ , l'expression (4.1.5) est utilisée pour extrapoler l'énergie de formation des boucles  $\langle c \rangle$  fautées, mais cette fois-ci en tenant compte du terme d'énergie de faute ( $\gamma \neq 0$ ). La stratégie d'ajustement utilisée est la même que pour les boucles  $\langle a \rangle$  (méthode #3, cf. [Annexe A.2](#)). Les paramètres d'ajustement sont présentés dans le [Tableau 4.1.6](#) et les résultats dans le [Tableau 4.1.7](#) et la [Figure 4.1.13](#).

**Tableau 4.1.6 :** Paramètres d'ajustement considérés pour les boucles  $\langle c \rangle$ .

Paramètres		
$n$	Taille de l'objet (en nombre de lacunes)	
$R_1(\text{Å})$	Facteur radial	Fixé
$f$	Facteur de forme	Fixé
$\bar{K} (eV \cdot \text{Å}^{-1})$	Coefficient élastique	Fixé
$\gamma (mJ \cdot m^{-2})$	Énergie de faute d'empilement	Fixée
$r_c (p.m.a)$	Rayon de cœur de la boucle	Ajusté
$c_0 (eV)$	Constante	Ajustée

À la différence des boucles  $\langle a \rangle$ , la surface atomique pour les boucles basales est définie par l'expression ci-dessous :

$$S_{at} = \frac{a^2 \sqrt{3}}{2} \quad (4.1.9)$$

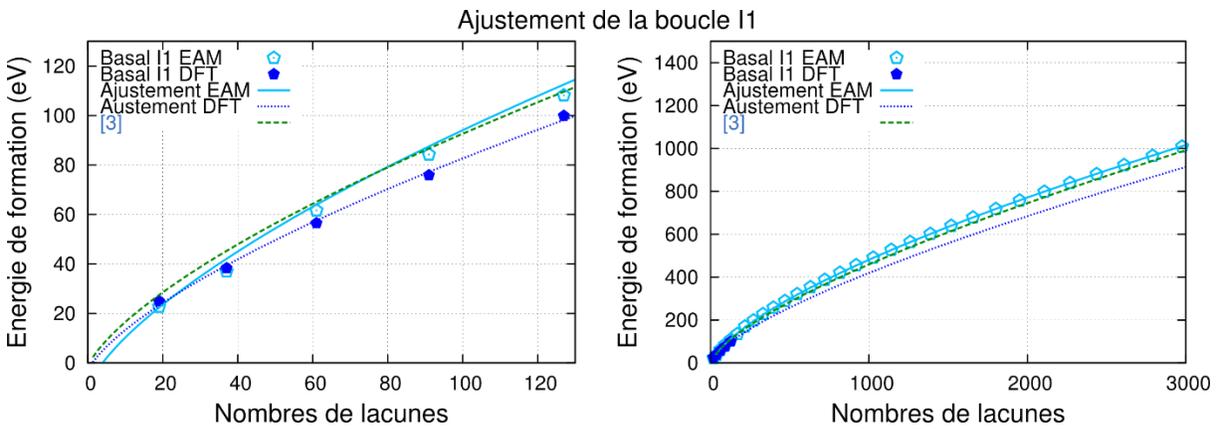
## 4.1 Les défauts lacunaires

Ce qui conduit à l'expression du rayon physique de la boucle  $R$  en fonction du nombre de lacunes :

$$R = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{n} = R_1 \sqrt{n} \quad (4.1.10)$$

**Tableau 4.1.7** : Résultats des ajustements avec la méthode #3 (cf. [Annexe A.2](#)). La valeur du rayon de cœur a été normalisée par le paramètre de maille  $a$  (*p.m.a*). La ligne de couleur verte indique les paramètres considérés pour le modèle OKMC.

	$R_1$	$\gamma$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$r_c$ ( <i>p.m.a</i> )	$f$	$\bar{K}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	$c_0$ (eV)
Présent EAM	$a \left( \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \right)$	99 [3]	0.34	1.00	0.33 [3]	-7.99
Présent DFT		147 [3]	0.30	1.00	0.25 [3]	-1.95
[3]		147	0.32	1.13	0.25	0.00



**Figure 4.1.13** : Résultats des ajustements pour la boucle  $I_1$ .

Les résultats obtenus par Varvenne et al. [3] proviennent de la même méthode hybride DFT/EAM que pour les boucles de dislocation  $\langle a \rangle$  (cf. 4.1.4.1). Les énergies de fautes n'ayant pas été recalculées au cours de ce travail, nous avons utilisé leurs valeurs dans notre modèle. Les énergies de formation issues de nos résultats et de ceux de Varvenne sont très similaires ce qui contraste avec l'analyse faite pour les boucles  $\langle a \rangle$ . Nous avons dans ce cas identifié l'origine du désaccord entre la différence des énergies de formation obtenues en DFT et EAM, qui a une forte influence sur l'ajustement du rayon de cœur. Dans le cas des boucles  $I_1$ , les différences entre les énergies de formation EAM et DFT sont relativement faibles avec  $\Delta E_f \sim 10$  eV pour 127 lacunes alors que  $\Delta E_f \sim 35$  eV dans le cas d'une boucle  $\langle a \rangle$  contenant 118 lacunes.

Les déformations propres ont été calculées en utilisant la méthode exposée dans la [partie 2.3.3](#) et sont présentées dans la [Figure 4.1.15](#). Le repère cartésien associé est représenté sur la [Figure 4.1.14](#). Toutes les boucles ont été construites de la même manière avec un vecteur normal  $\vec{n}$  à la surface de la boucle suivant la direction [0001]. On constate que la plus grande contribution de déformation propre est suivant la direction  $\vec{z}$ , atteignant une valeur de -0.9 aux grandes tailles. Les valeurs suivant les directions  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$  sont très faibles et sont proches de -0.05.

Les résultats obtenus à l'échelle atomique ont été ajustés en utilisant le modèle de Nabarro en considérant des boucles fautées  $I_1$  de vecteur de Burgers  $\vec{b} = \frac{1}{6} \langle 2\bar{2}03 \rangle$  pour lesquelles la

## 4.1 Les défauts lacunaires

normale  $\vec{n}$  définie par le vecteur ci-dessous, ne coïncide pas nécessairement avec  $\vec{c}$ . Dans le repère cartésien, les vecteurs sont exprimés comme suit :

$$\vec{b} = \left( -\frac{a}{2}, -\frac{a\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{2} \right) \quad (4.1.11)$$

$$\vec{n} = (\cos \alpha \cos \theta, \sin \alpha \cos \theta, \sin \theta)$$

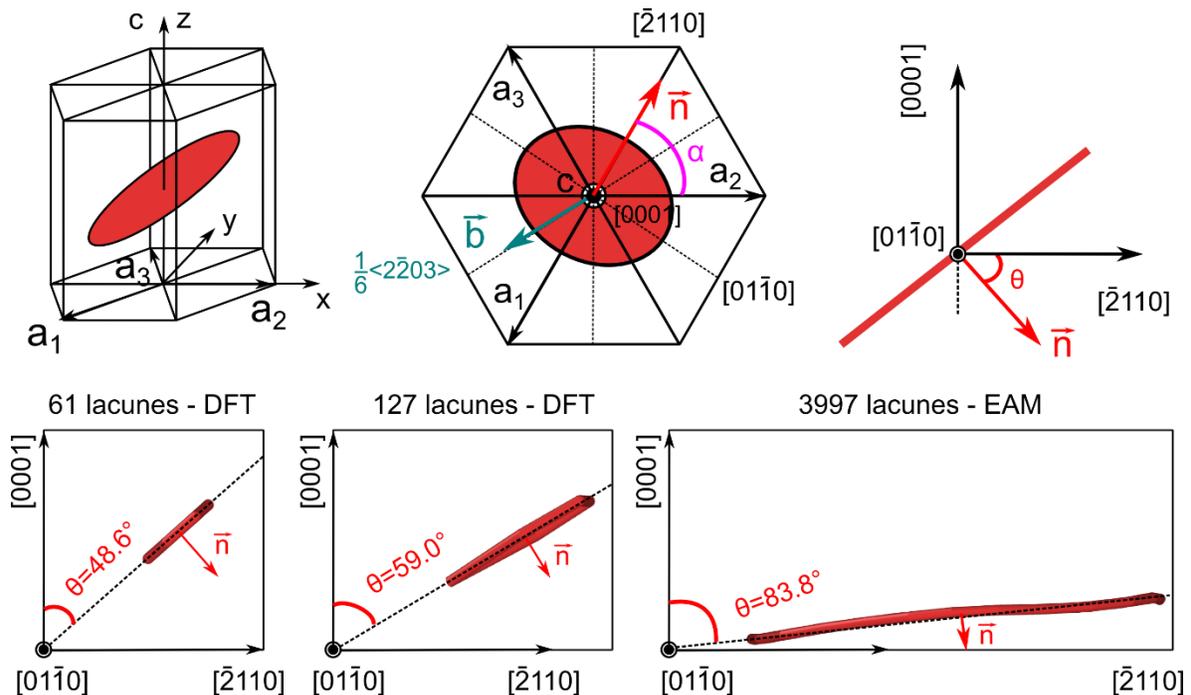
Les angles  $\alpha$  et  $\theta$  permettent de déterminer l'orientation de la normale  $\vec{n}$  (cf. [Figure 4.1.14](#)).

Les résultats de simulation montrent que l'angle  $\alpha$  est très proche de  $60^\circ$ . De plus, les équations issues du modèle de Nabarro conduisent à une valeur de  $\alpha$  strictement égale à  $60^\circ$  si l'on considère que les déformations propres  $\varepsilon_{xx}^0$  et  $\varepsilon_{yy}^0$  sont équivalentes (ce que l'on peut admettre compte tenu des résultats). On a alors :

$$\varepsilon_{xx}^0 = \varepsilon_{yy}^0$$

$$\frac{-\frac{a}{2} \cos \alpha \cos \theta}{\frac{c}{2}} = \frac{-\frac{a\sqrt{3}}{6} \sin \alpha \cos \theta}{\frac{c}{2}} \quad (4.1.12)$$

$$\tan \alpha = \sqrt{3}$$



**Figure 4.1.14 :** Évolution de l'orientation d'une boucle de dislocation  $\langle c \rangle$  de type  $I_1$  en fonction de sa taille. Les angles ont été mesurés directement dans les cellules de simulation.

## 4.1 Les défauts lacunaires

---

Comme les déformations propres  $\varepsilon_{xx}^0$ ,  $\varepsilon_{yy}^0$  et  $\varepsilon_{zz}^0$  dépendent de l'angle  $\theta$ , celui-ci a été ajusté suivant chacune des expressions issues du modèle de Nabarro. Ces résultats sont indiqués sur la [Figure 4.1.15](#). Trois angles  $\theta_{xx}$ ,  $\theta_{yy}$  et  $\theta_{zz}$  ont donc été ajustés et la valeur  $\theta$  reportée sur l'axe des abscisses secondaires représente la moyenne des trois angles issus des ajustements.

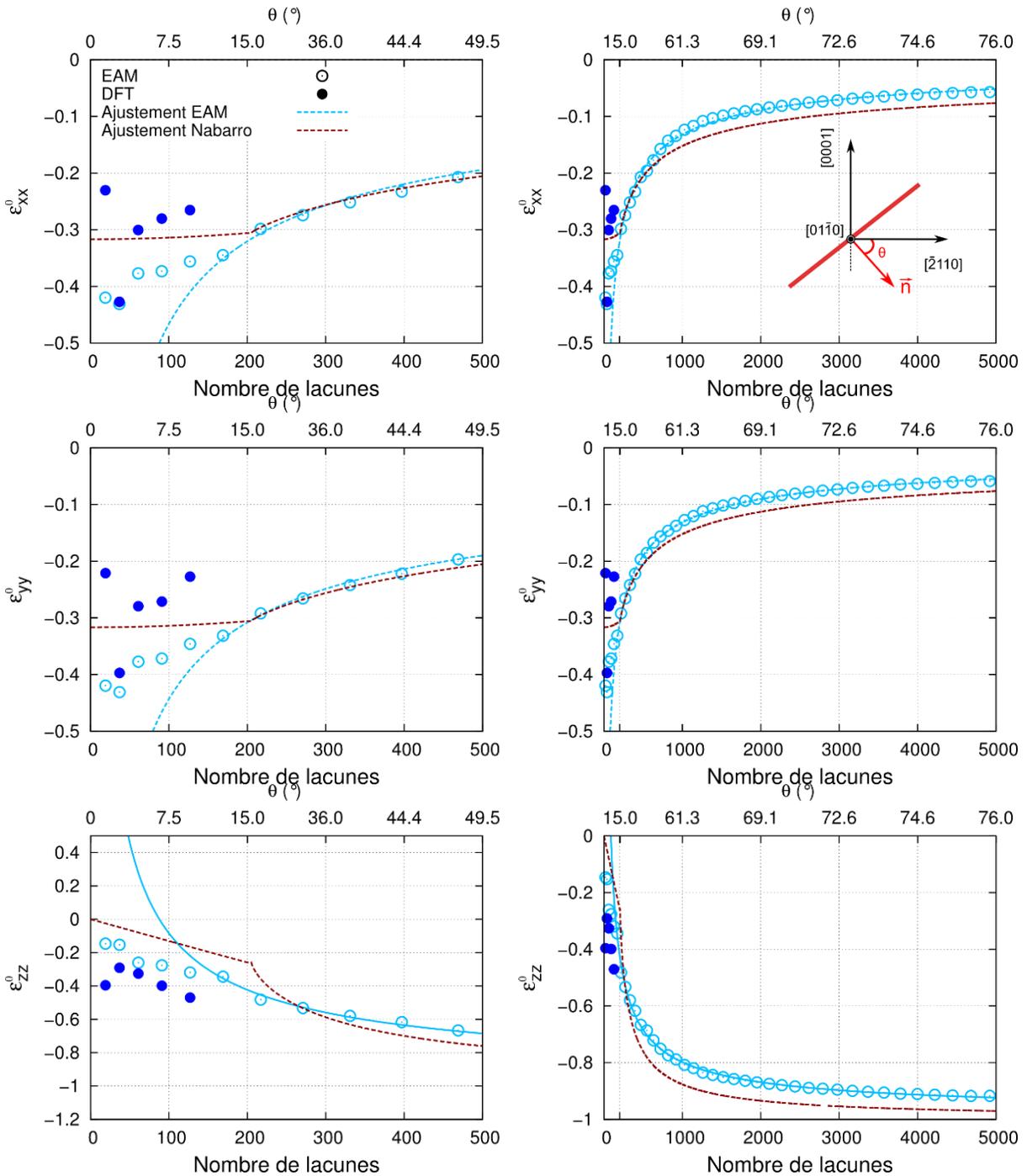
L'identification de cet angle est plus difficile à obtenir, car cela revient à identifier le plan de la boucle après relaxation. Cet angle a toutefois été estimé directement pour 3 configurations présentées dans la [Figure 4.1.14](#).

Les résultats EAM sont relativement en bon accord avec le modèle Nabarro pour des objets de grandes tailles contenant  $n > 2000$  lacunes. Les résultats DFT montrent une contribution plus forte suivant la direction  $\vec{z}$  et plus faible suivant les directions  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ . La tendance semble néanmoins être respectée. Le point représentant la taille de 19 lacunes, présente une différence plus importante. Cela peut être expliqué par la nature de l'objet qui est très différente et qui ne peut donc pas être qualifiée de boucle.

Comme pour les boucles de dislocation  $\langle a \rangle$ , ces résultats donnent des informations sur l'orientation de la boucle. On constate un régime transitoire aux petites tailles, typiquement pour des défauts contenant  $n < 1000$  lacunes, qui se traduit par une variation d'orientation de la boucle depuis  $\vec{n} = [\bar{2}113]$  vers la direction  $\vec{n} = [0001]$ . Les résultats de simulations issus des méthodes DFT et EAM montrent bien des orientations normales proches de la direction  $\vec{n} = [\bar{2}113]$  pour les petites tailles (cf. [Figure 4.1.14](#)).

L'analyse de ces résultats montre également que ces objets tendent à être stabilisés avec une normale  $\vec{n}$  proche de la direction  $[0001]$  (angle  $\theta$  entre  $60^\circ$  et  $80^\circ$ ) à partir d'un millier de lacunes, équivalent à un diamètre de 10 nm. Des observations expérimentales ont montré que ces objets ont pu être détectés à des tailles déjà significatives de l'ordre de 9 nm de diamètre [10]. Il n'existe encore aucune information sur l'existence de boucles lacunaires  $\vec{c}$  de plus petites tailles.

## 4.1 Les défauts lacunaires



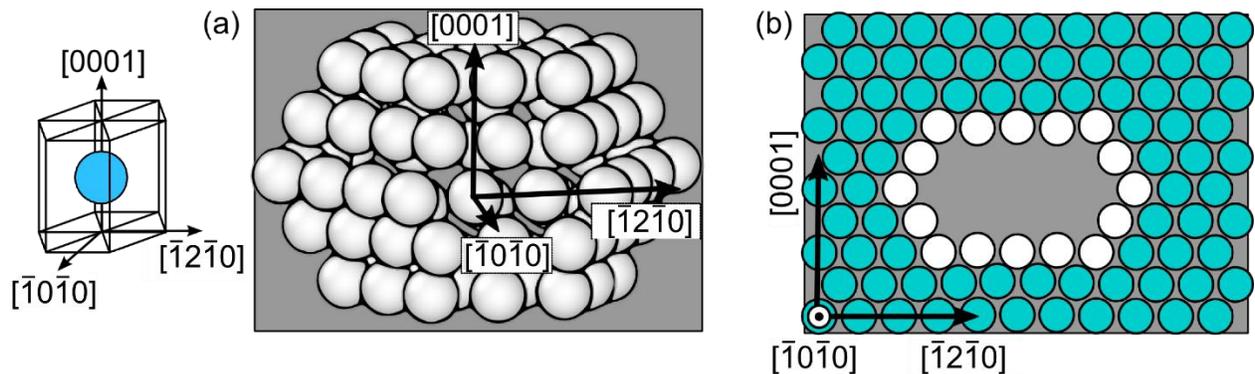
**Figure 4.1.15 :** Déformation propre de la boucle basale  $\langle c \rangle$  de faute  $I_1$  en fonction de sa taille (en nombre de défauts). Les cercles vides et pleins représentent respectivement les résultats EAM et DFT.

#### 4.1.5. Les cavités

Les données expérimentales montrent que le zirconium est très résistant à la formation de cavités et que celles-ci ne sont pas observées sauf dans des conditions particulières [13–15]. Deux raisons peuvent expliquer leur absence : la première peut être associée à la faible quantité d'hélium produit dans les réactions  $(n, \alpha)$  durant l'irradiation, l'hélium apparaissant souvent comme un élément nécessaire à la production de cavités ; la seconde tiendrait à la compétition entre la stabilité des boucles lacunaires (qui seraient plus stables) et les cavités. D'autres études [16] s'intéressent également à l'influence que peuvent avoir certains éléments chimiques sur la stabilisation des cavités. Cette partie propose, dans un premier temps, de simuler ces objets par méthodes DFT et EAM, puis de comparer leurs énergies de formation avec celles des boucles lacunaires afin de confirmer ou non la deuxième hypothèse.

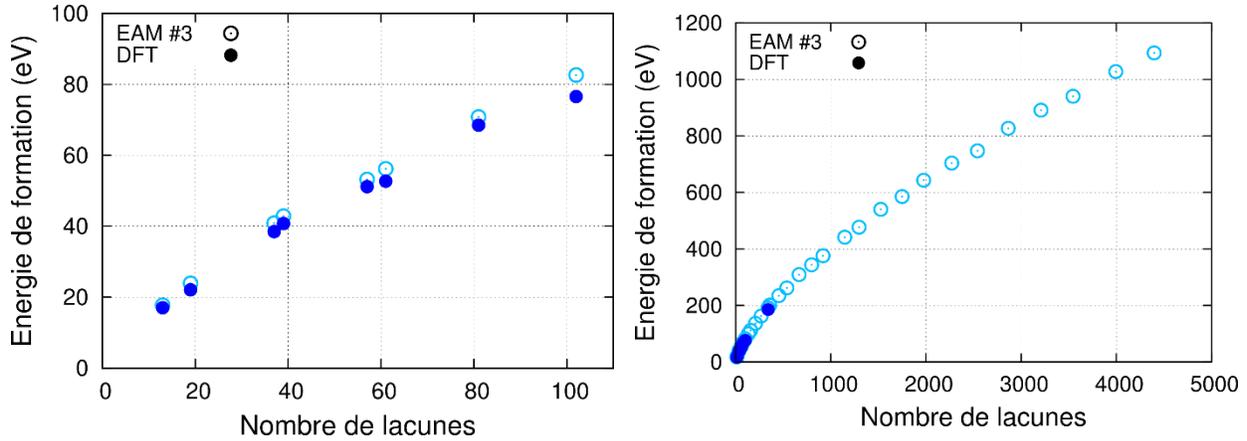
Les cavités sont construites de manière à respecter une géométrie « sphérique » et facettée. Les facettes considérées sont les plans  $(0001)$ ,  $\{10\text{-}10\}$  et  $\{10\text{-}11\}$  et correspondent respectivement aux plans basaux, prismatiques et pyramidaux. On y dénombre 2 facettes basales, 6 prismatiques et 12 pyramidales. Les configurations obtenues lors des relaxations montrent que les cavités génèrent très peu de contraintes dans le volume de la supercellule (cf. Figure 4.1.16).

La Figure 4.1.17 présente les énergies de formation de ces objets et montre un bon accord entre les méthodes DFT et EAM.



**Figure 4.1.16** : Schéma de construction et de relaxation d'une cavité contenant 43 lacunes. (a) – Représentation en trois dimensions des atomes bordant la cavité, on y distingue les différentes facettes ; (b) - État obtenu après la relaxation du système à l'aide de la méthode DFT.

## 4.1 Les défauts lacunaires



**Figure 4.1.17** : Comparaison des énergies de formation obtenues avec les méthodes DFT et EAM.

La modélisation des cavités a été faite en considérant une géométrie sphérique. La description énergétique repose sur une énergie de surface moyenne  $\bar{\sigma}$  des facettes. La relation (4.1.13) décrit l'équivalence entre le volume d'une sphère et le nombre de lacunes constituant la cavité. Le volume affecté à une lacune est le volume atomique  $V_{at}$ . Ainsi, il est possible d'estimer le rayon  $r$  de la cavité en fonction du nombre  $n$  de lacunes (Eq. (4.1.14)) :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = nV_{at} \quad (4.1.13)$$

$$r = R_1 n^{1/3} \text{ avec } R_1 = \left( \frac{3\sqrt{3}a^2c}{16\pi} \right)^{1/3} \quad (4.1.14)$$

L'énergie de formation de ces objets peut être estimée simplement en considérant l'énergie de surface moyenne  $\bar{\sigma}$  par la relation suivante :

$$E_f(n) = 4\pi R_1^2 f \bar{\sigma} n^{2/3} + c_0 \quad (4.1.15)$$

Où  $f$  représente le facteur de forme et  $c_0$  une constante dont le rôle est de conforter la cohérence entre les ajustements sur les bases de données « complètes » et « réduites ». Deux méthodes d'ajustements ont été testées et sont détaillées en [Annexe A.3](#). Dans la première, seul le paramètre  $\bar{\sigma}$  est ajusté, alors que dans la seconde, les paramètres  $\bar{\sigma}$  et  $c$  sont ajustés. La méthode d'ajustement #2 a été retenue, car elle permet d'obtenir une meilleure cohérence. Le [Tableau 4.1.8](#) présente les paramètres d'ajustement considérés.

**Tableau 4.1.8** : Paramètres d'ajustement considérés pour les cavités.

Paramètres		
$n$	Taille de l'objet (en nombre de lacunes)	
$R_1(\text{\AA})$	Facteur radial	Fixé
$f$	Facteur de forme	Fixé
$\bar{\sigma} (mJ.m^{-2})$	Énergie de surface moyenne	Ajustée
$c_0 (eV)$	Constante	Ajustée

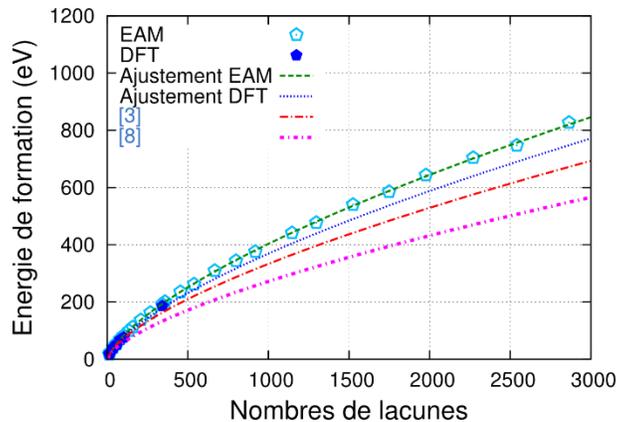
## 4.1 Les défauts lacunaires

La [Figure 4.1.18](#) et le [Tableau 4.1.9](#) présentent les énergies de formation et énergies de surface moyenne  $\bar{\sigma}$  obtenues ainsi que celles de la littérature. On y distingue des différences plutôt notables entre nos résultats et les deux modèles proposés antérieurement qui conduisent à des énergies de formation plus faibles.

La valeur de  $\bar{\sigma}$  donnée par Varvenne et al. [3] a été estimée à partir de la construction de Wulf [17]. Cette méthode permet d'obtenir une énergie de surface moyenne à partir des énergies de surface de chaque type de facettes, correspondant aux plans basaux, prismatiques et pyramidaux de la cavité. Il est donc nécessaire d'avoir préalablement calculé ces énergies de surface afin de déterminer l'énergie de surface moyenne  $\bar{\sigma}$ . La valeur obtenue avec ce modèle est plus faible que celle de nos résultats (1690 mJ.m<sup>-2</sup> comparés à 1945 mJ.m<sup>-2</sup>).

L'énergie de formation des cavités obtenue par Kulikov [8] a été obtenue à l'aide d'un modèle de liaisons fortes. Ses résultats montrent des énergies de formation plus faibles que celles présentées dans ce travail.

La valeur de l'énergie de surface moyenne issue de l'expérience est en relativement bon accord avec nos résultats.



**Figure 4.1.18 :** Comparaison des différents modèles de cavité.

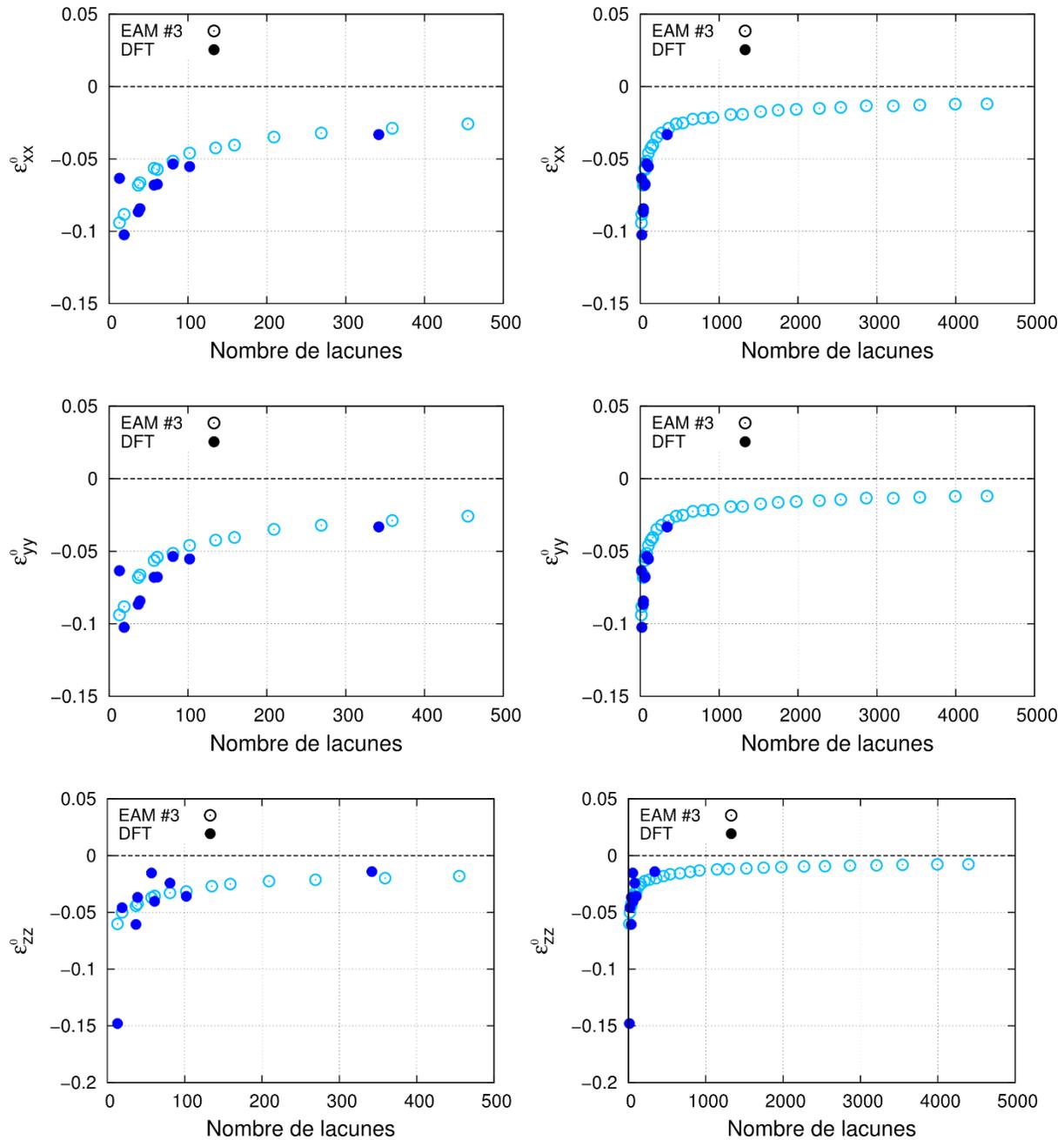
**Tableau 4.1.9 :** Résultats des ajustements avec la méthode #2 (cf. [Annexe A.3](#)). La ligne en surbrillance verte représente les paramètres considérés pour le modèle OKMC.

	$f$	$\bar{\sigma}$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$c_0$ (eV)
DFT- ce travail	1.00	1945	-3.50
EAM - ce travail	1.00	2141	-6.82
DFT [3]	1.03	1690	0
Exp.[18]	-	2050	-

La [Figure 4.1.19](#) présente les déformations propres pour les cavités. Celles-ci ont été calculées en utilisant la méthode exposée dans la [partie 2.3.3](#). Les résultats obtenus révèlent que ces objets génèrent très peu de contraintes avec des composantes du tenseur proches de 0. Ces composantes sont un peu plus importantes aux petites tailles ( $n < 100$  lacunes). Ces résultats présentent également un caractère légèrement anisotrope avec une composante  $\varepsilon_{zz}^0$  un peu différente des composantes  $\varepsilon_{xx}^0$  et  $\varepsilon_{yy}^0$ . Comme la cavité génère très peu de contraintes, un calcul DFT à 342 lacunes a pu être réalisé et montre une très bonne cohérence avec l'ensemble des

## 4.1 Les défauts lacunaires

résultats. De manière générale, les déformations propres issues des méthodes DFT et EAM sont en bon accord.



**Figure 4.1.19 :** Déformation propre des cavités en fonction du nombre de lacunes. Les symboles vides et pleins représentent respectivement les résultats EAM et DFT. La trace du tenseur de déformation propre est également représentée.

### 4.1.6. Les pyramides de fautes d'empilement

Un autre type de défaut de stabilité similaire aux boucles de dislocation prismatiques a été observé lors des calculs DFT. Il s'apparente aux tétraèdres de fautes déjà observés dans les métaux à structure cubique faces centrées [19–21]. Dans le cas du système hc, on observe des pyramides à base hexagonale avec des fautes d'empilements de type pyramidal de première espèce, proches de  $\{10\text{-}11\}$  sur les six facettes ainsi qu'une faute dans le plan basal de la pyramide. Les fautes basales peuvent être de type BB, E,  $I_1$  ou  $I_2$ . Cette section propose de caractériser ces types d'objets à l'aide des méthodes DFT et EAM.

La Figure 4.1.20 représente une vue en coupe dans le plan  $(\bar{1}010)$  de ces 4 types de défauts. Afin de construire ces objets, la première étape consiste à retirer un disque atomique de forme hexagonale dans le plan basal de la structure hc. Les atomes constituant la pyramide sont ensuite préalablement sélectionnés afin d'y effectuer des opérations de translation permettant d'obtenir l'objet désiré.

#### Pyramide BB

Dans le cas de la faute BB, la pyramide subit un unique déplacement suivant la direction  $\langle c \rangle$  par le vecteur  $\vec{f} = 1/2[000\bar{1}]$ .

#### Pyramide $I_1$

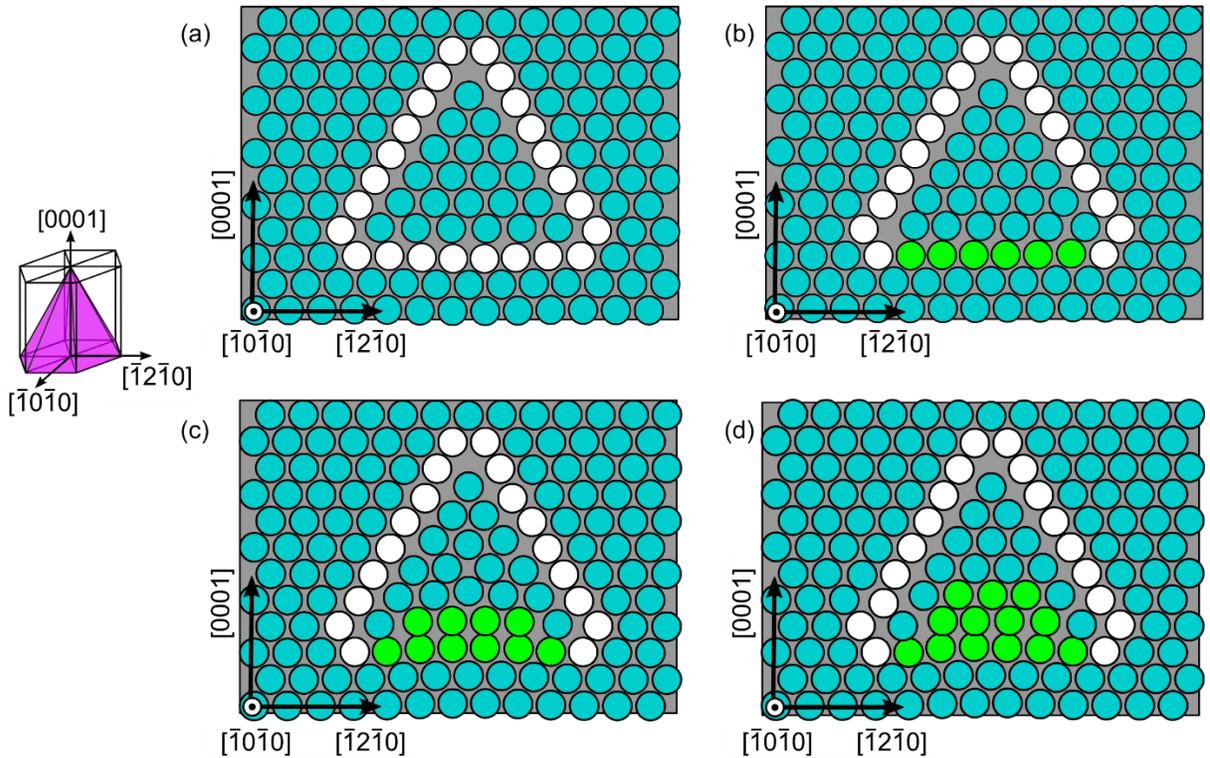
Pour obtenir la faute  $I_1$ , on effectue une translation de tous les atomes constituant la pyramide du vecteur de faute  $\vec{f} = 1/6[2\bar{2}0\bar{3}]$ . Ce type de faute est représentée par une seule couche verte, correspondant à un empilement local de type cfc. Dans le cas du schéma (b), on distingue le passage d'un empilement BAB.BABA vers un empilement BAB.CBCB où la couche **B** est entourée des couches A et C.

#### Pyramide $I_2$

La faute  $I_2$  est obtenue par une combinaison de 2 translations : la première correspond à une translation de la pyramide suivant la direction  $\langle c \rangle$  du vecteur  $\vec{f}_1 = 1/2[000\bar{1}]$  et la deuxième correspond à une translation du vecteur  $\vec{f}_2 = 1/3[1100]$  uniquement sur les atomes des couches de type A de la pyramide. Ce type de faute est représenté par deux couches vertes consécutives. Dans le cas du schéma (c), on distingue le passage d'un empilement de type BAB.BABA vers un empilement de type BAB.CACA où les couches **B** et **C** sont toutes deux entourées des couches (A, C) et (B, A).

#### Pyramide E

La faute E s'obtient par la translation de la pyramide du vecteur  $\vec{f}_1 = 1/2[000\bar{1}]$ , puis par la translation de l'unique couche de type B qui constitue la base de la pyramide du vecteur  $\vec{f}_2 = 1/3[1100]$ . Cette faute se distingue par trois couches vertes consécutives. Le schéma (d) montre le passage d'un empilement de type BAB.BABA vers un empilement de type BAB.CABA où les couches **B**, **C** et **A** sont entourées respectivement des couches (A, C), (B, A) et (C, B).



**Figure 4.1.20** : Représentation des quatre types de pyramides de fautes étudiées contenant 37 lacunes. (a) pyramide BB ; (b) pyramide  $I_1$  ; (c) pyramide  $I_2$  ; (d) pyramide E. Les plans représentés en vert voient un empilement de types cfc. Ces résultats ont été obtenus après relaxation par méthode DFT.

Les énergies de fautes dans les plans pyramidaux  $\pi_1$  sont répertoriées dans le [Tableau 4.1.10](#). On notera que dans ce travail, ces énergies n’ont pas été recalculées. Une différence notable est constatée sur la valeur de l’énergie de faute d’empilement suivant la façon de la calculer. Dans le cas de la relaxation « partielle », lorsque la relaxation s’effectue uniquement dans la direction perpendiculaire au plan de faute, on observe une énergie de faute plus importante que ce soit pour les méthodes DFT ou EAM.

**Tableau 4.1.10** : Energie de fautes d’empilement dans le plan pyramidal  $(\bar{1}011) \pi_1$ .

Méthodes	Vecteur	$\gamma_p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	Références
VASP PW US 10e	0.250[10 $\bar{1}$ 2]	240 <sup>a</sup>	[22]
PWSCF PBE US 12e	0.212[10 $\bar{1}$ 2]	127 (215 <sup>a</sup> )	[23–25]
VASP PBE 12e	-	103	[26]
EAM #3	-	243 <sup>a</sup>	[23]

<sup>a</sup> Relaxation atomique uniquement dans la direction perpendiculaire au plan de faute

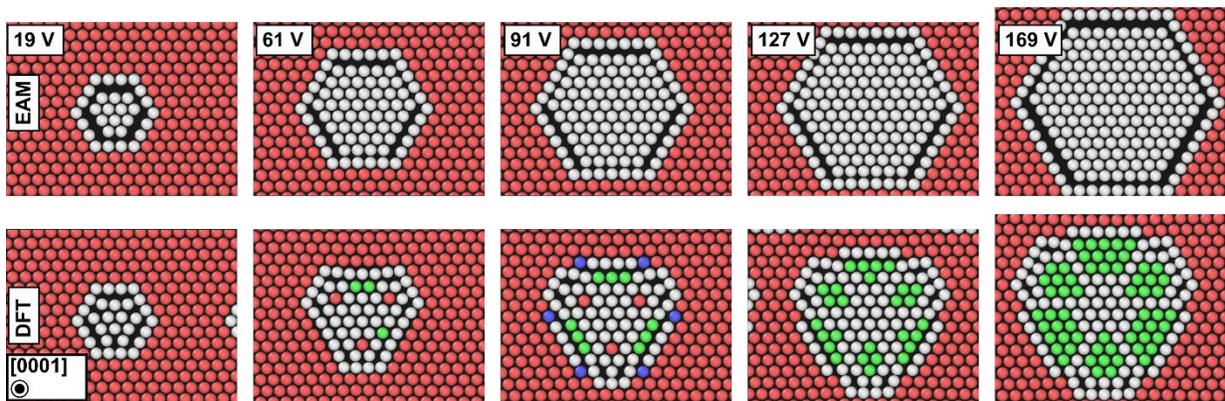
Dans les résultats qui suivent, le code couleur des schémas a été obtenu avec la fonction « common neighbor analysis » du programme Ovito [27]. Les atomes de couleur rouge, verte et bleue représentent respectivement les structures du zirconium dans l’état hc, cfc et cc. Les atomes de couleur blanche sont des états indéfinis. Le code couleur permet d’imager la zone du cristal perturbée par le défaut.

## 4.1 Les défauts lacunaires

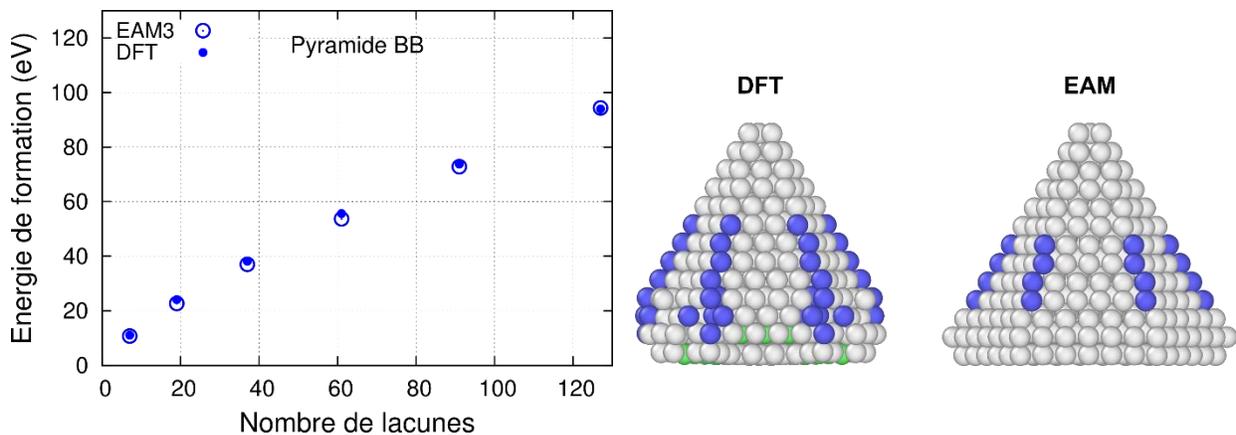
### Pyramide BB

Les [Figure 4.1.21](#) et [Figure 4.1.22](#) présentent les configurations relaxées et les énergies de formation des pyramides de type BB obtenues par modélisation EAM et DFT. On constate que les énergies de formation sont très similaires entre ces deux méthodes. En revanche, les structures relaxées présentées dans la [Figure 4.1.21](#) diffèrent selon la méthode utilisée. Dans le cas de la méthode EAM, les objets conservent leur structure et ne présentent aucune transition, quelle que soit la taille de l'objet simulé et ceci pour des tailles contenant jusqu'à 5000 lacunes. Ces résultats semblent cohérents avec les travaux de Varvenne et al. [3] qui montrent que la faute de type BB est stable pour les potentiels empiriques EAM #2 et EAM #3.

Les relaxations issues de la méthode DFT sont très intéressantes, car elles montrent que l'objet évolue en formant une faute d'empilement de type  $I_1$  à la base de la pyramide. Cette faute est représentée par les atomes de couleur verte dans la [Figure 4.1.21](#). Il est envisageable que ces structures puissent être des précurseurs des boucles de dislocation  $\langle c \rangle$ . Comme pour les tétraèdres de fautes, il est très peu probable que ces objets soient stables aux grandes tailles en raison des énergies de fautes d'empilement trop coûteuses pour le système. Ils devraient alors évoluer vers une structure plus stable.



**Figure 4.1.21** : Comparaison des structures relaxées entre les méthodes DFT et EAM. Les systèmes sont représentés dans le plan de coupe correspondant à la base de la pyramide. Les tailles représentées sont 19, 61, 91, 127 et 169 lacunes.



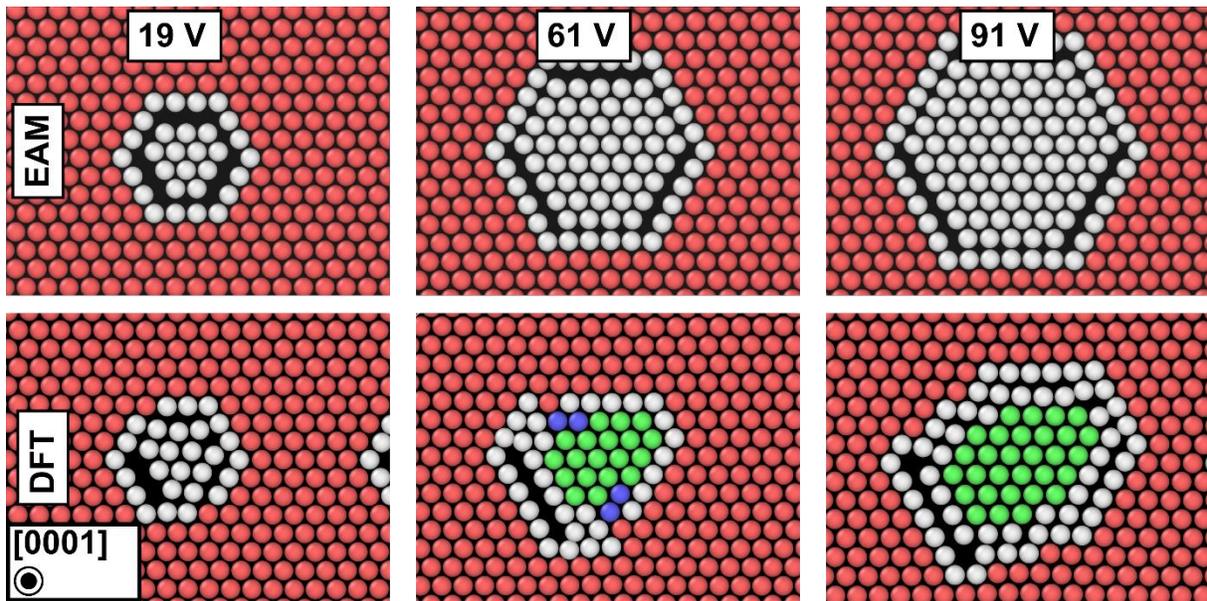
**Figure 4.1.22** : Comparaison des énergies de formation obtenues par les méthodes DFT et EAM et visualisation isométrique de la pyramide de type BB. La structure contient 91 lacunes.

## 4.1 Les défauts lacunaires

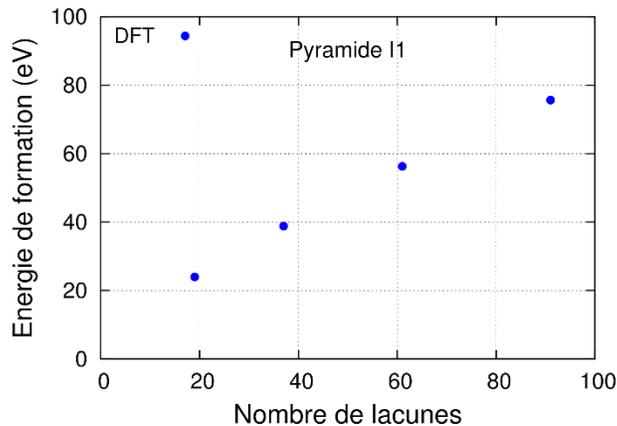
### Pyramide $I_1$

De façon similaire, les [Figure 4.1.23](#) et [Figure 4.1.24](#) présentent les configurations relaxées et les énergies de formation des pyramides de type  $I_1$ . Les relaxations issues du potentiel EAM pour des défauts contenant moins de 400 lacunes montrent qu'ils évoluent vers des pyramides de type BB. C'est la raison pour laquelle les énergies de formation ne sont pas représentées dans la [Figure 4.1.24](#). Pour les plus grandes tailles, les relaxations montrent une faute de type  $I_1$  stable. Aucune transition de la pyramide n'a été observée jusqu'à des tailles de 5000 lacunes. Dans le cas des relaxations DFT, la faute  $I_1$  est présente aux petites tailles.

Bien que cette faute apparaisse pour les pyramides de type BB et  $I_1$ , les structures sont très différentes.



**Figure 4.1.23** : Comparaison des structures relaxées entre les méthodes DFT et EAM pour la pyramide de type  $I_1$ . Les systèmes sont représentés dans le plan de coupe correspondant à la base de la pyramide. Les tailles représentées sont 19, 61, 91 lacunes.

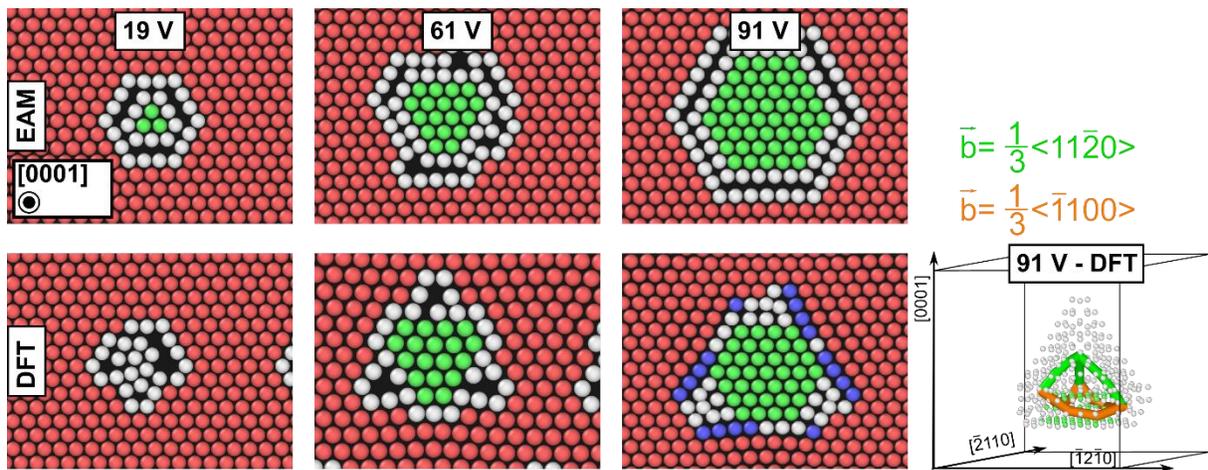


**Figure 4.1.24** : Énergies de formation DFT pour la pyramide de faute  $I_1$ .

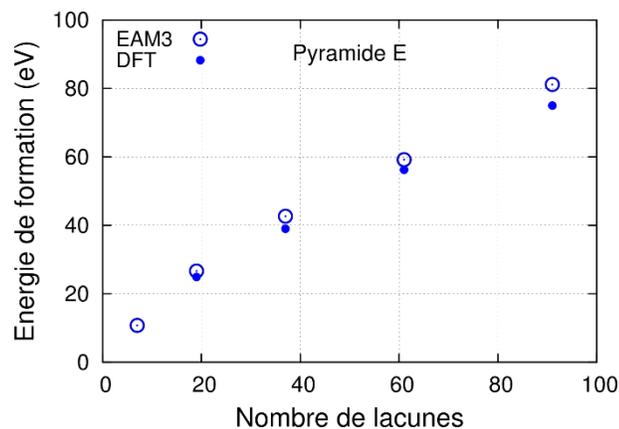
## 4.1 Les défauts lacunaires

### Pyramide E

Les Figure 4.1.25 et Figure 4.1.26 présentent les configurations relaxées, et les énergies de formation des pyramides de type E. Les structures relaxées montrent que la faute de type E est stable pour les deux méthodes de simulation. Comme pour les autres types de pyramides, les relaxations issues du potentiel EAM se comportent différemment de celles obtenues en DFT. Aucune transition n'a été observée pour cet objet jusqu'à des tailles de 5000 lacunes. Quant aux structures relaxées obtenues en DFT, elles semblent évoluer vers un autre type de défaut. L'analyse du vecteur de Burgers des dislocations du programme Ovito [27] montre que la configuration à 91 lacunes se comporte comme 3 dislocations partielles de vecteurs de Burgers  $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle \bar{1}100 \rangle$ . Les énergies de formation DFT sont légèrement inférieures à celles obtenues avec le potentiel EAM.



**Figure 4.1.25 :** Comparaison des structures relaxées obtenues par les méthodes DFT et EAM pour la pyramide de type E. Les systèmes sont représentés dans le plan de coupe correspondant à la base de la pyramide. Les tailles représentées sont 19, 61 et 91 lacunes.



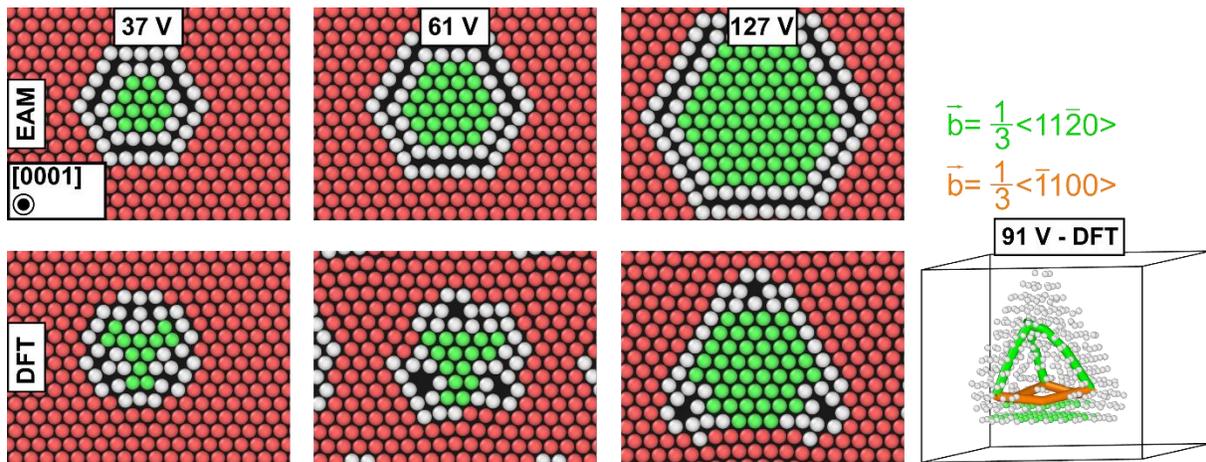
**Figure 4.1.26 :** Comparaison des énergies de formation entre les méthodes EAM et DFT pour la pyramide de faute E.

## 4.1 Les défauts lacunaires

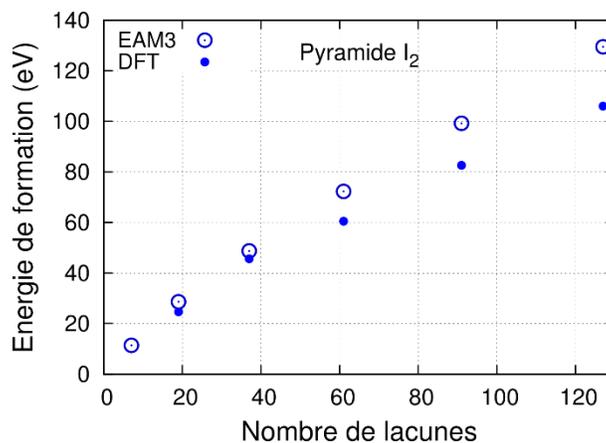
### Pyramide $I_2$

Les Figure 4.1.27 et Figure 4.1.28 présentent les configurations relaxées et les énergies de formation des pyramides de type  $I_2$ . Les structures relaxées montrent que la faute de type  $I_2$  est stable d'après les deux méthodes de simulation.

À la différence des autres types de pyramides, les relaxations issues du potentiel EAM semblent se comporter de manière similaire à celles de la DFT et une transition est observée pour les grandes tailles. L'analyse des dislocations obtenue avec Ovito est présentée dans la Figure 4.1.27 et dans la Figure 4.1.29. Elle montre que l'objet évolue vers 3 dislocations partielles identiques à celles obtenues dans le cas des pyramides de type E. Les résultats des relaxations montrent que cette transition se produit pour une taille inférieure avec la méthode DFT.

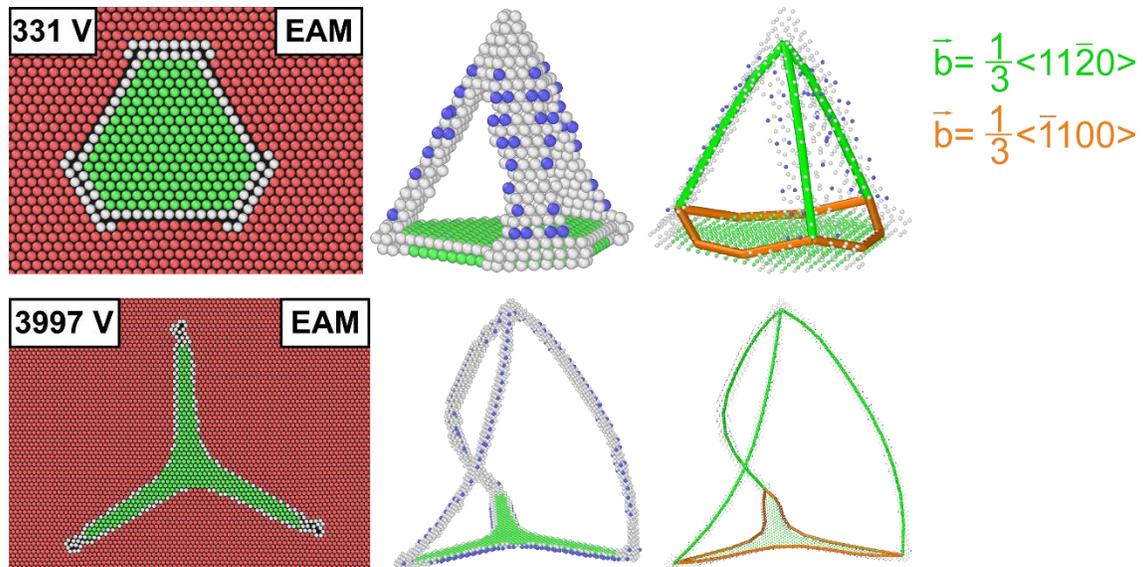


**Figure 4.1.27 :** Comparaison des structures relaxées entre les méthodes DFT et EAM pour la pyramide de type  $I_2$ . Les systèmes sont représentés dans le plan de coupe correspondant à la base de la pyramide. Les tailles représentées sont 37, 61 et 127 lacunes.



**Figure 4.1.28 :** Comparaison des énergies de formation entre les méthodes EAM et DFT pour la pyramide de faute  $I_2$ .

## 4.1 Les défauts lacunaires

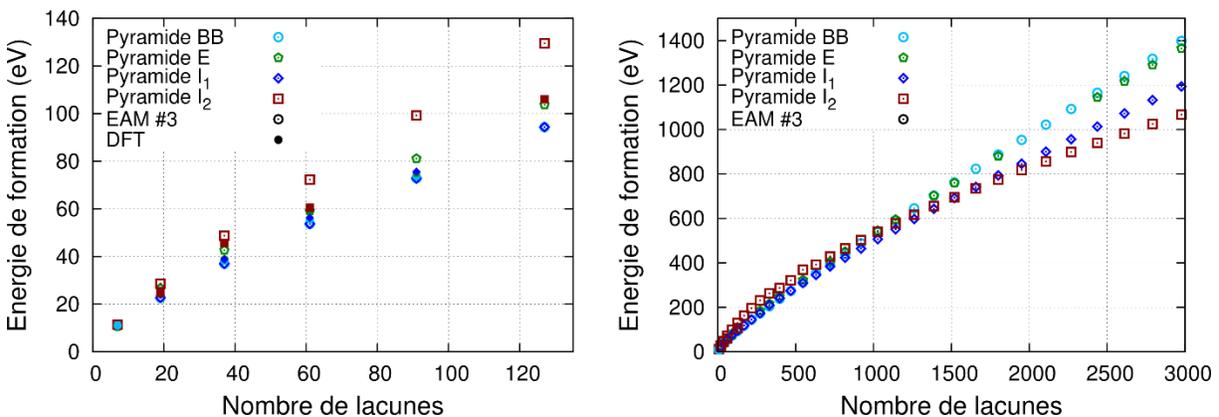


**Figure 4.1.29 :** Relaxation des pyramides de faute  $I_2$  contenant 331 et 3997 lacunes. Transition de la pyramide vers des dislocations partielles.

La comparaison des énergies de formation de chaque type de pyramide est présentée dans la [Figure 4.1.30](#). Pour les grandes tailles, les résultats EAM montrent que la pyramide de type  $I_2$  est la plus stable. Cela peut s'expliquer par la minimisation de l'énergie du système provoquée par l'évolution de l'objet vers 3 dislocations partielles.

L'analyse des configurations relaxées DFT a montré que tous ces objets tendent à évoluer vers d'autres types de structure, comme les dislocations partielles observées pour les pyramides E et  $I_2$ . Le potentiel EAM ne reproduit pas ces transitions pour les pyramides de type BB, E et  $I_1$ . Par conséquent, il n'est pas impossible que les énergies de formation aux grandes tailles ne soient pas fiables.

Les pyramides BB,  $I_1$  et E possèdent des énergies de formation DFT similaires et inférieures à celle de la pyramide  $I_2$ .

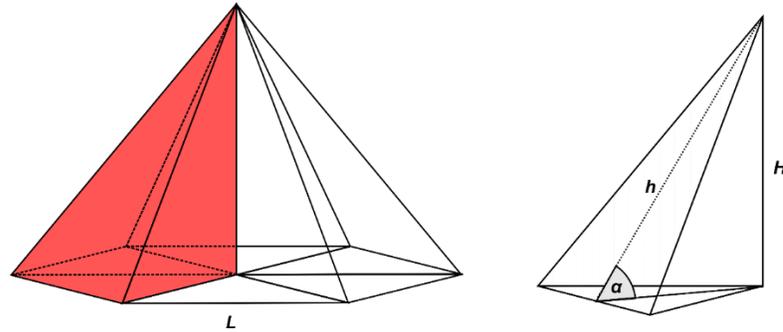


**Figure 4.1.30 :** Comparaison des énergies de formation des différents types de pyramides. Les résultats des méthodes DFT et EAM sont représentés sur la figure de gauche. La figure de droite présente uniquement les résultats EAM.

Ayant caractérisé à l'échelle atomique les pyramides de fautes, nous nous proposons par la suite

## 4.1 Les défauts lacunaires

de les modéliser. Pour ce faire, nous allons dans un premier temps les décrire géométriquement. La première étape consiste à déterminer le volume et les surfaces d'intérêt en fonction du nombre de lacunes dans le système.



**Figure 4.1.31** : Schémas de la pyramide.

Pour former une pyramide de faute, une couche hexagonale est retirée d'un plan atomique basal contenant  $n$  lacunes. On peut exprimer le lien entre la surface hexagonale  $S_b$  du plan basal de la pyramide et de la surface atomique retirée. On obtient alors :

$$nS_{at} = S_b \text{ avec } \begin{pmatrix} S_{at} = \frac{a^2\sqrt{3}}{2} \\ S_b = \frac{3L^2\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \quad (4.1.16)$$

Il est ainsi facile de déduire le côté  $L$ , le volume total  $V_{inc}$  de la pyramide ainsi que les surfaces  $S_p$  et  $S_{hex}$ , correspondant respectivement à la longueur d'un côté de l'hexagone, au volume de la pyramide, à la surface totale des plans pyramidaux et à la surface de l'hexagone du plan basal, en fonction du nombre de lacunes  $n$ .

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{2c}{a\sqrt{3}}\right) \quad (4.1.17)$$

$$L = \frac{a}{\sqrt{3}}\sqrt{n} \quad (4.1.18)$$

$$V_{inc} = 6V_{tétra} = 6\frac{B_t H}{3} = \frac{\sqrt{3}c}{2a}L^3 = \frac{1}{6}a^2c n^{3/2} \quad (4.1.19)$$

$$S_b = 6B_t = 6\frac{L^2\sqrt{3}}{4} = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2n \quad (4.1.20)$$

$$S_p = 6S_{lat} = 6\frac{Lh}{2} = 6L^2\sqrt{\frac{3}{4} + \left(\frac{c}{a}\right)^2} = \frac{a}{2}\sqrt{3a^2 + 4c^2} n \quad (4.1.21)$$

## 4.1 Les défauts lacunaires

---

Les pyramides de fautes ont été traitées comme des « inclusions ». La validité de cette modélisation sera testée en calibrant le modèle sur les énergies de formation et en comparant les déformations propres prédites à celles calculées à l'échelle atomique.

Dans le cadre de cette description, la notion de lacune individuelle est abandonnée au profit de celle d'un objet qui possède une énergie d'interface avec la matrice (caractérisée par des énergies de faute) et un désaccord volumique qui dépend lui du volume de la pyramide et du nombre de lacunes. Dans ce contexte la description énergétique peut être décomposée en trois termes (Eq. (4.1.26)). Le premier représente la contribution de l'énergie élastique associée au désaccord volumique, les deux autres termes représentent les énergies de fautes d'empilement du plan basal et des plans pyramidaux (dans cette expression,  $s_b$  et  $s_p$  sont des surfaces par atome à rapprocher des surfaces totales calculées en 4.1.20 et 4.1.21).

Le premier terme est obtenu en admettant que l'énergie élastique représente le produit entre le volume de l'inclusion et de la densité d'énergie élastique  $w_e$ .

$$E_{el} = V_{inc} w_e \quad (4.1.22)$$

D'après [28], la densité d'énergie élastique peut être exprimée en fonction de la déformation propre  $\varepsilon_0$  telle que :

$$w_e = 2 \mu \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \varepsilon_0^2 \quad (4.1.23)$$

La déformation propre est exprimée par :

$$\varepsilon_0 = -\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_{inc}} = -\frac{1}{3} \frac{(N - n)V_{at} - NV_{at}}{NV_{inc}} = -\frac{1}{3} \frac{nV_{at}}{V_{inc}} \quad (4.1.24)$$

On obtient finalement que :

$$E_{el}(n) = \frac{1}{4} \mu \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} ac^2 \sqrt{n} = \Omega \sqrt{n} \quad (4.1.25)$$

$$E_f(n) = \Omega \mu \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \sqrt{n} + s_p \gamma_p n + s_b \gamma_b n + c_0 \quad (4.1.26)$$

Cette expression est ensuite utilisée pour ajuster les énergies de formation. Comme pour les objets précédents, 3 méthodes d'ajustements ont été testées pour optimiser la cohérence entre les bases de données « complètes » et « réduites ». Ces différents ajustements sont détaillés dans l'Annexe A.3 et montrent que la troisième méthode reproduit le mieux les résultats EAM (base de données complètes) à partir d'un ajustement de la base de données réduites. Le Tableau 4.1.11 présente les paramètres d'ajustement considérés.

## 4.1 Les défauts lacunaires

**Tableau 4.1.11** : Paramètres d'ajustement considérés pour les pyramides de fautes avec la méthode #3.

Paramètres		
$n$	Taille de l'objet (en nombre de lacunes)	
$\Omega$	Facteur volumique ( $\text{\AA}^3$ )	$ac^2/4$
$s_p$	Facteur surfacique des facettes pyramidales ( $\text{\AA}^2$ )	$\frac{a}{2}\sqrt{3a^2 + 4c^2}$
$s_b$	Facteur surfacique basal ( $\text{\AA}^2$ )	$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2$
$\nu$	Coefficient de poisson	0.3
$\mu$	Module de cisaillement (GPa)	Ajusté
$\gamma_p$	Énergie de faute pyramidale ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	Fixée
$\gamma_b$	Énergie de faute basale ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	Ajustée pour la faute BB
$c_0$	Constante (eV)	Ajustée

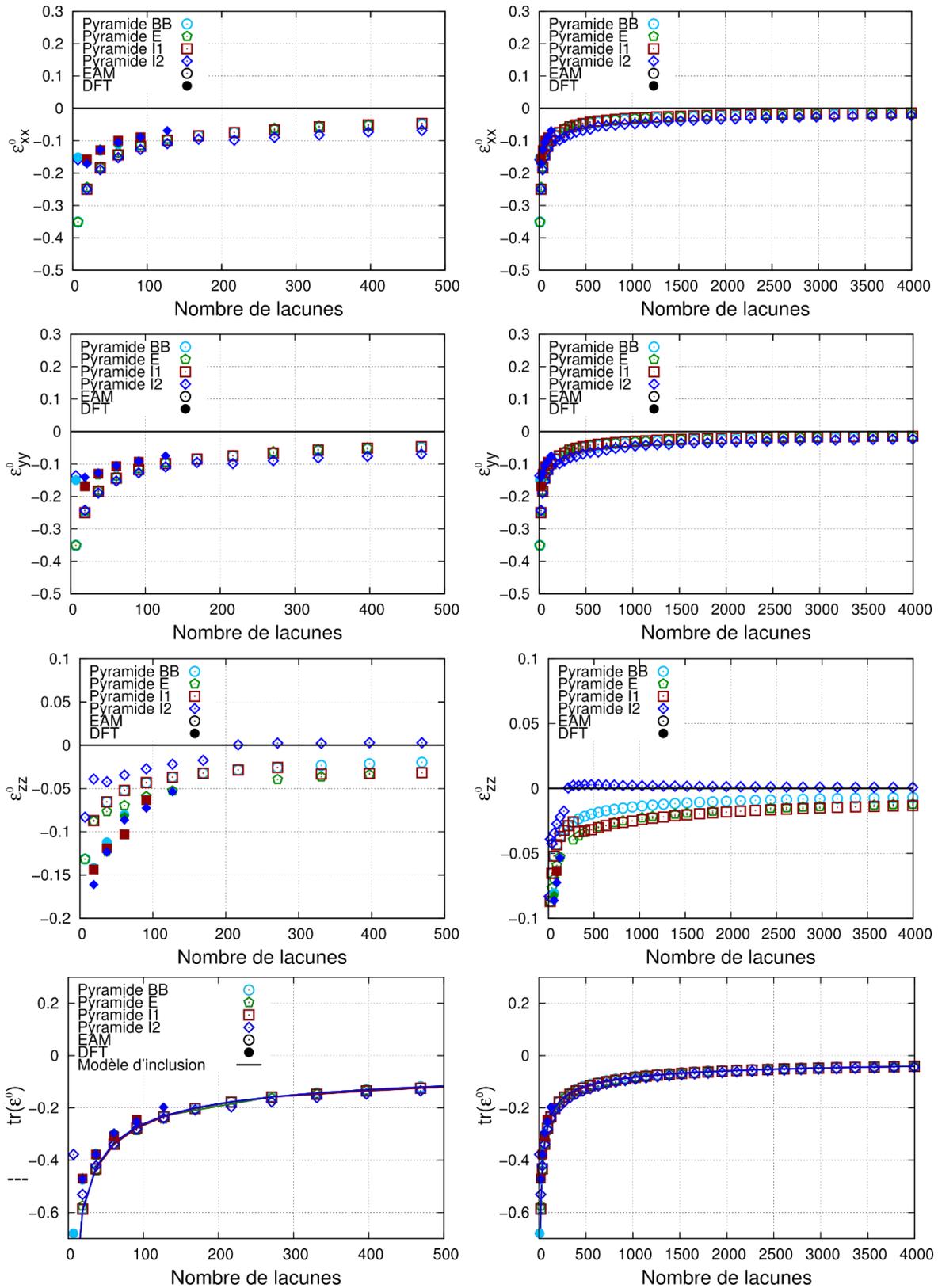
Le [Tableau 4.1.12](#) présente la valeur des paramètres ajustés avec la méthode #3 pour la pyramide BB sur les données DFT. Les résultats pour les autres types de pyramides sont présentés dans l'[Annexe A.3](#).

**Tableau 4.1.12** : Résultats des ajustements pour la pyramide BB avec la méthode #3 (cf. [Annexe A.3](#)). La ligne de couleur verte met en évidence les paramètres utilisés pour le modèle OKMC.

	$\mu$ (GPa)	$\gamma_p$ ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	$\gamma_b$ ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	$c_0$ (eV)
EAM	29.21	240 [3]	182	-6.10
DFT	34.22	161 [26]	203	-5.27

La [Figure 4.1.32](#) compare les déformations propres prédites à celles calculées à l'échelle atomique. On constate que dans la limite du grand nombre de lacunes, l'approche de « l'inclusion » est validée. Par ailleurs, on constate que ces objets génèrent une déformation propre de faible amplitude et de faible anisotropie, surtout à grande taille.

## 4.1 Les défauts lacunaires

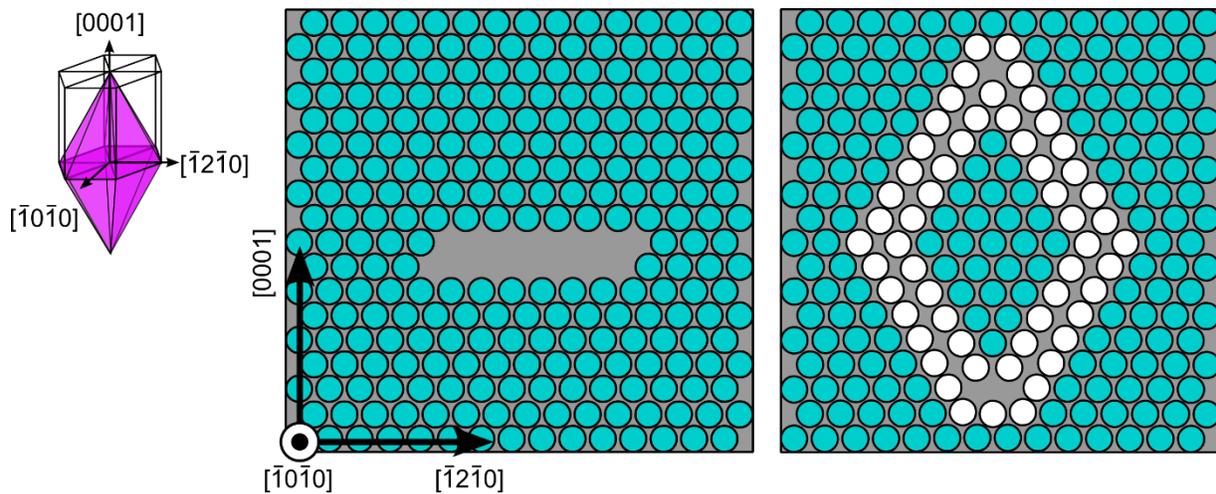


**Figure 4.1.32 :** Déformation propre calculée par le modèle de l'inclusion et obtenue par modélisation atomique pour les différents types de pyramides de fautes en fonction du nombre de lacunes.

#### 4.1.7. Les bipyramides de fautes d'empilement

La bipyramide est apparue par relaxation atomique en essayant de former une boucle  $\langle c \rangle$  parfaite de vecteur de Burgers  $[0001]$ . Cet objet s'avère être plus stable énergétiquement que les pyramides de fautes simples aussi bien pour les petites que les grandes tailles. À l'aide du potentiel EAM, les calculs de relaxation montrent que ces objets évoluent vers une boucle basale parfaite (cf. [Figure 4.1.34](#)).

La bipyramide est formée par le retrait de deux couches atomiques A et B de forme hexagonale, contenant chacune le même nombre d'atomes. Les relaxations montrent que la configuration initiale (cf. [Figure 4.1.33](#)) évolue vers une double pyramide possédant des fautes de type pyramidal de première espèce similaires à celles des pyramides de fautes simples et ne contenant pas de faute d'empilement dans le plan basal.

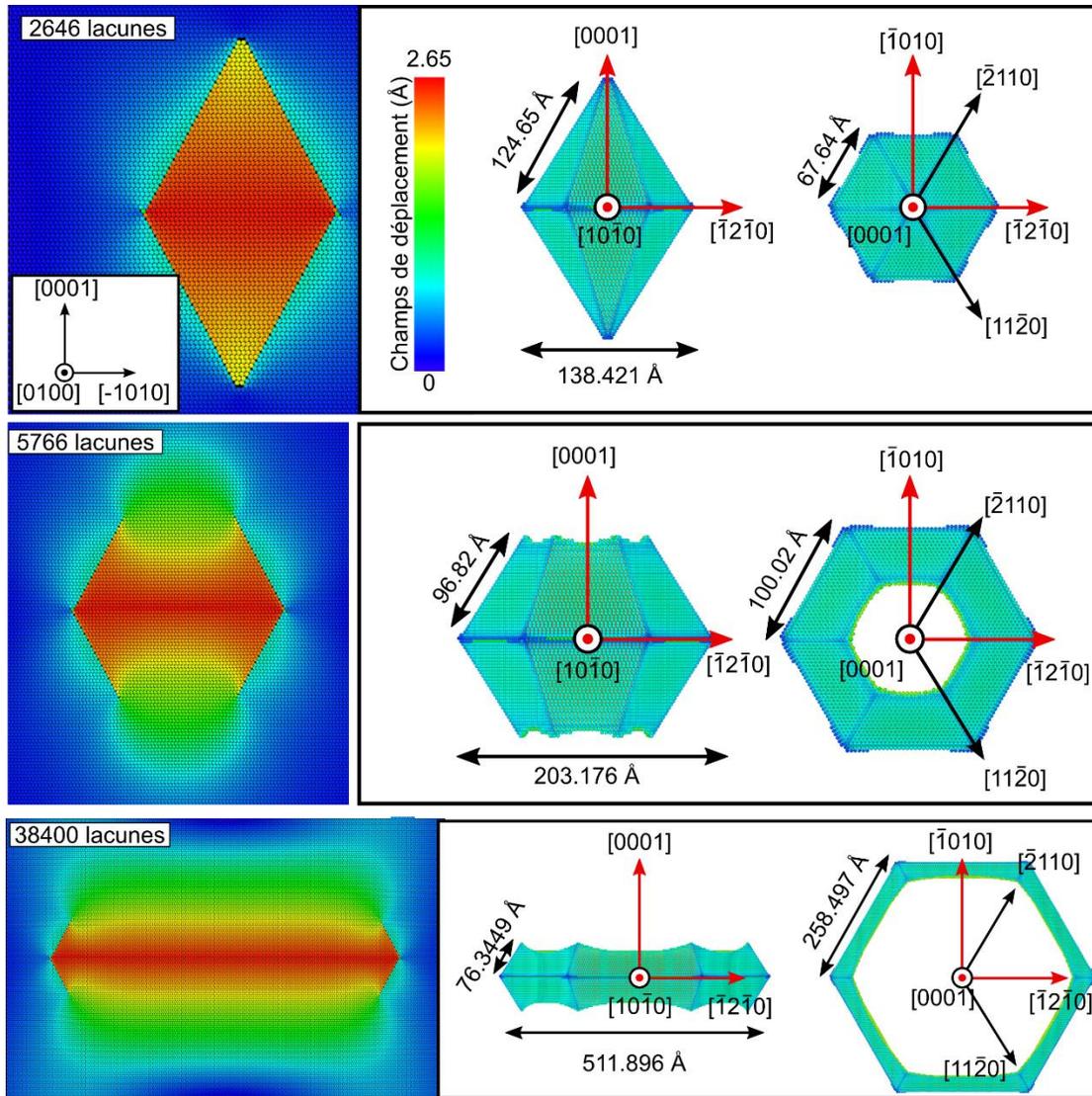


**Figure 4.1.33** : Représentation d'une bipyramide contenant 96 lacunes. La figure de gauche représente l'état initial avec le retrait des deux couches atomiques. La figure de droite représente le résultat de la relaxation, obtenu par méthode DFT.

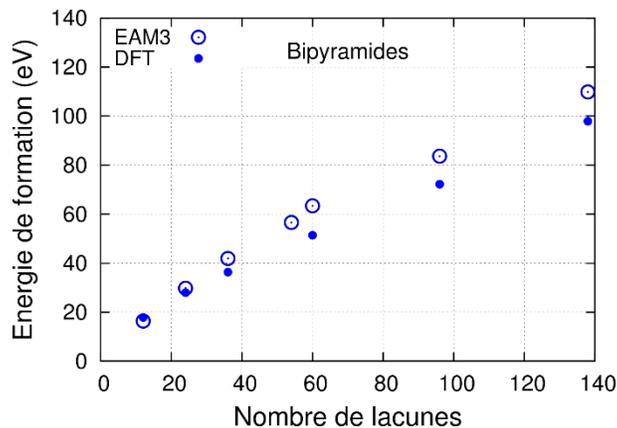
La simulation de ces objets a été réalisée à l'aide des méthodes EAM et DFT. La [Figure 4.1.34](#) présente l'évolution de la bipyramide en fonction de sa taille. Pour ces défauts, de très grandes tailles ont été simulées à l'aide du potentiel empirique allant jusqu'à 40000 lacunes, soit l'équivalent d'un diamètre de 50 nm. Il a été observé, lors des relaxations, que ces objets évoluent vers une boucle parfaite au-delà d'une taille seuil de l'ordre de 15 nm, soit environ 5000 lacunes. Ces objets ont également été simulés à l'aide de la méthode DFT pour des tailles atteignant 138 lacunes, bien loin de la taille seuil de transition prédite par le potentiel EAM. Aucune transition n'a été observée avec cette méthode.

La [Figure 4.1.35](#) présente les énergies de formation obtenues pour ces deux méthodes et montre que les énergies issues de la DFT sont plus faibles que celles obtenues en EAM. Ces résultats sont aussi comparés à ceux correspondant aux objets décrits dans la [partie 4.1.8](#). Les bipyramides apparaissent comme étant très stables ayant une stabilité similaire à celle des boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires.

## 4.1 Les défauts lacunaires



**Figure 4.1.34 :** Évolution de la bipyramide vers une boucle basale parfaite ( $\vec{b} = [0001]$ ). L'échelle associée à chaque image représente la valeur absolue du champ de déplacement atomique en Å suivant la direction  $\langle c \rangle$ .



**Figure 4.1.35 :** Comparaison des énergies de formation des bipyramides obtenues par les

## 4.1 Les défauts lacunaires

---

méthodes EAM et DFT.

L'analyse des objets à l'échelle mésoscopique a été conduite comme précédemment. Puisque la bipyramide évolue vers une boucle <c> parfaite, la modélisation a été effectuée en considérant deux objets : d'une part la bipyramide et d'autre part la boucle de dislocation. Les expressions respectives des énergies de formation sont exprimées par la relation (4.1.27). Pour aucune de ces deux expressions, il n'y a de terme d'énergie de faute d'empilement dans le plan basal..

$$E_f(n) = \begin{cases} \Omega\mu \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \sqrt{n} + S_p\gamma_p n + c_0, & n \leq 5000 \text{ (Bipyramide)} \\ 2\pi f R_1 \bar{K} \sqrt{n} \ln\left(\frac{R_1 \sqrt{n}}{r_c}\right), & n > 5000 \text{ (Boucle)} \end{cases} \quad (4.1.27)$$

### Bipyramide

Pour la bipyramide, le modèle d'inclusion précédent a été utilisé (cf. section 4.1.6). Les valeurs des coefficients  $\Omega$  et  $S_p$  sont détaillées dans l'Annexe A.3.1. Le module de cisaillement  $\mu$  ainsi que la constante  $c_0$  ont été obtenus par ajustement. Le coefficient de poisson  $\nu$  est pris égal à 0.3. L'énergie de faute d'empilement  $\gamma_p$  a été ajustée uniquement dans le cas EAM. Dans le cas DFT, cette valeur est prise égale à 103 mJ.m<sup>-2</sup> [26].

### Boucle <c> parfaite

De la même manière que pour les boucles <a> et <c>, le modèle de tension (cf. partie 4.1.4) a été utilisé pour décrire l'énergie de la boucle <c> parfaite (bipyramide effondrée). L'obtention du facteur radial  $R_1$  est également détaillée en Annexe A.3.1. L'expression de  $\bar{K}$  a été obtenue en considérant une élasticité isotrope ainsi qu'une boucle parfaite purement coin. Le facteur définissant l'énergie élastique d'une dislocation coin est exprimé ci-dessous :

$$K_e = \frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} b_e^2 \quad (4.1.28)$$

Pour une boucle basale parfaite purement coin avec  $b_e = c$  on obtient directement :

$$\bar{K} = \frac{\mu c^2}{4\pi(1-\nu)} \quad (4.1.29)$$

La valeur du module de cisaillement utilisée pour le calcul du coefficient  $\bar{K}$  est celle qui a été obtenue dans l'ajustement de la bipyramide. Le coefficient de poisson  $\nu$  reste inchangé et vaut 0.3.

Le rayon de cœur  $r_c$  a été déterminé par ajustement sur les données EAM. La transition de la bipyramide n'étant pas reproduite avec la DFT, il n'a pas été possible d'obtenir un ajustement de ce paramètre pour cette méthode. Nous avons donc utilisé la même démarche hybride que celle de Varvenne et al. [3] (rayon de cœur pris égal à celui de l'ajustement EAM).

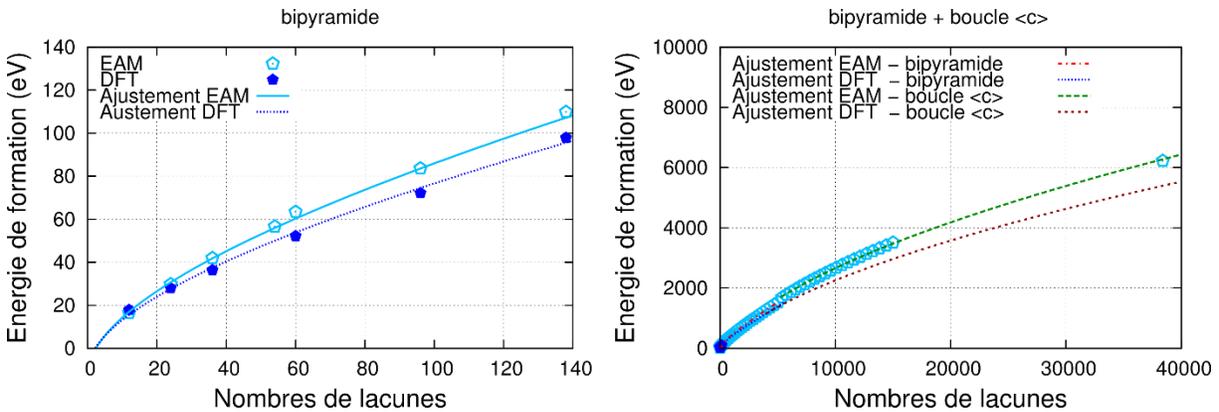
Différentes méthodes d'ajustement ont été testées et sont détaillées en Annexe A.3.1.

## 4.1 Les défauts lacunaires

Les paramètres du modèle ainsi que les résultats d'ajustement sont présentés dans le [Tableau 4.1.13](#) et la [Figure 4.1.36](#) ci-dessous :

**Tableau 4.1.13** : Paramètres d'ajustement pour la bipyramide et la boucle <c> parfaite.

Bipyramide		EAM	DFT
$\Omega$	Facteur géométrique ( $\text{\AA}^3$ )	Fixé	$ac^2/(2\sqrt{2})$
$\mu$	Module de cisaillement (GPa)	Ajusté	35.74
$\nu$	Coefficient de poisson	Fixé	0.3
$S_p$	Facteur surfacique des facettes pyramidales	Fixé	$a\sqrt{3a^2 + 4c^2}$
$\gamma_p$	Énergie de faute pyramidale ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	Ajustée	116.29
$c_0$	Constante (eV)	Ajustée	-12.85
Boucle <c> parfaite		EAM	DFT
$f$	Facteur de forme	Fixé	1
$R_1$	Facteur radial ( $\text{\AA}$ )	Fixé	$a(\sqrt{3}/4\pi)^{1/2}$
$\bar{K}$	Coefficient élastique ( $\text{eV. \AA}^{-1}$ )	Fixé	0.68
$r_c$	Rayon de cœur (p.m.a)	-	Ajusté
		0.20	0.20



**Figure 4.1.36** : Ajustement des paramètres pour la bipyramide obtenue par modélisation EAM et DFT.

La [Figure 4.1.38](#) présente les déformations propres pour ces objets. On observe distinctement la transition entre les configurations bipyramides et boucles pour une taille de l'ordre de 5000 lacunes.

Comme pour les pyramides de fautes simples, les bipyramides génèrent très peu de déformation aux grandes tailles ( $n > 200$  lacunes). Elle est toutefois plus importante pour les plus petites tailles avec des déformations propres pouvant atteindre jusqu'à -0.5.

La configuration boucle parfaite qui apparaît autour de 5000 lacunes conduit à une discontinuité de la déformation propre. Les résultats révèlent une forte déformation propre suivant la direction <c> et semble converger vers une valeur  $\varepsilon_{zz}^0 = -1$ . Dans le cas des axes x et y, on constate aussi une discontinuité avec une valeur de  $\varepsilon_{xx}^0 = \varepsilon_{yy}^0 = -0.25$ .

L'apparition des boucles à composante <c> est associée à la phase d'accélération de croissance. Les observations expérimentales ont montré que ces objets sont observés uniquement pour des tailles déjà significatives, de l'ordre de 9 nm [10], et il semblerait qu'aucun d'eux n'ait jamais été

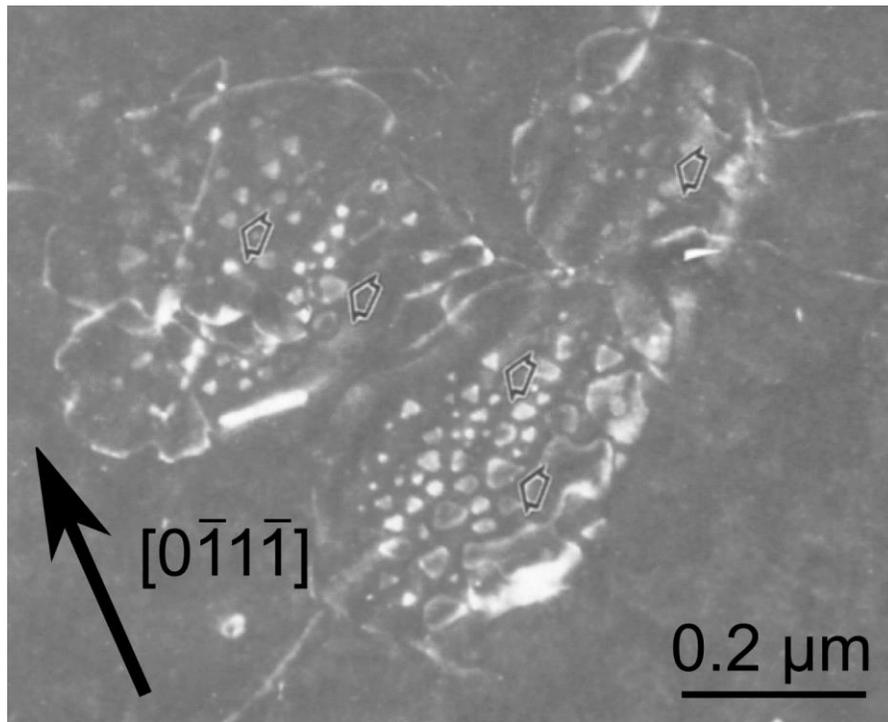
## 4.1 Les défauts lacunaires

---

observé pour de plus petites tailles.

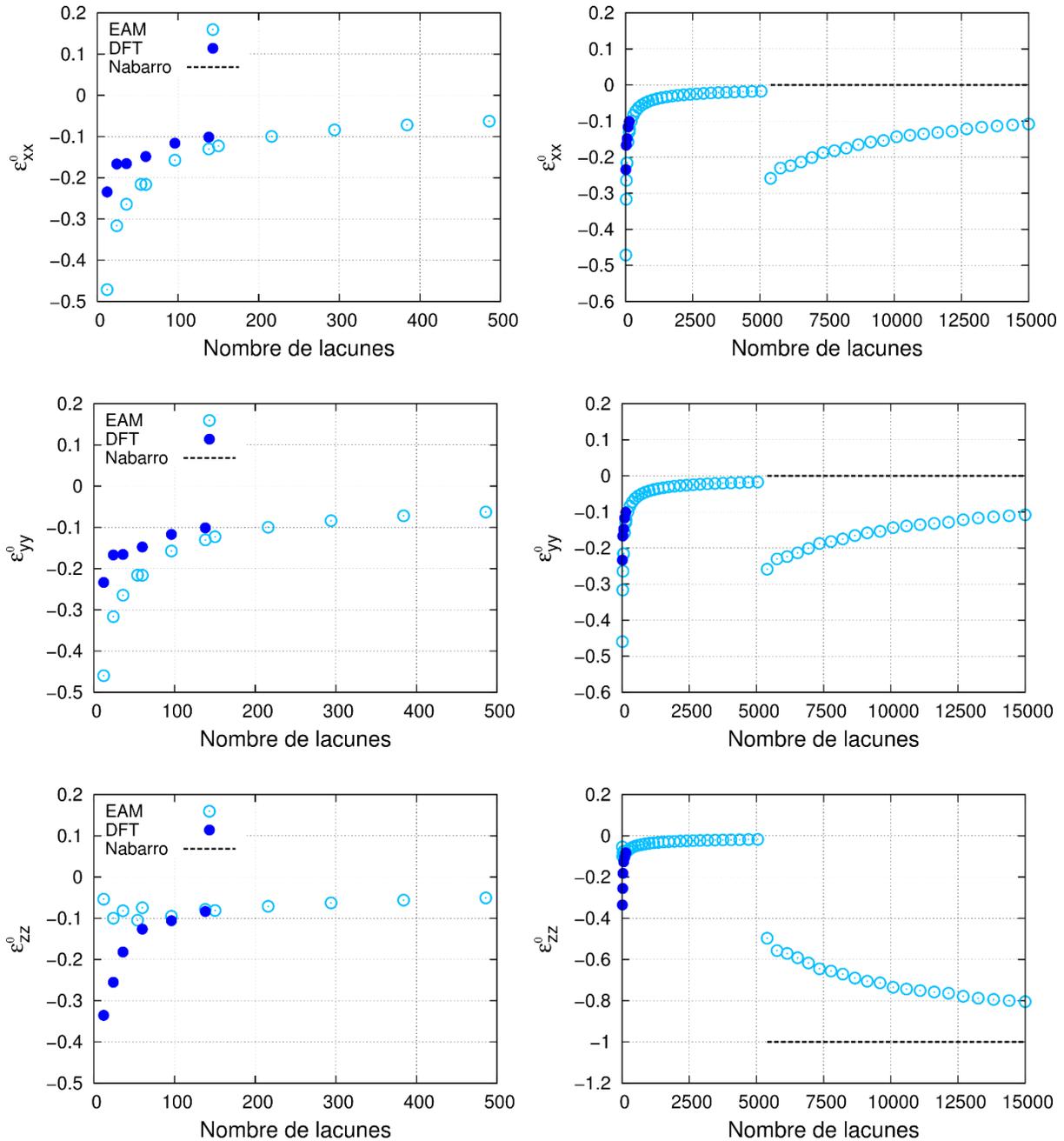
Bien que les pyramides de fautes n'aient jamais été observées dans les métaux hc, les résultats des simulations suggèrent un comportement intéressant. Les boucles  $\langle c \rangle$  ne se forment pas de façon continue à partir de l'agrégation de monolacunes, mais elles apparaissent par transformation au-delà d'une taille critique d'un défaut pyramidale qui déforme peu le réseau, et de façon assez isotrope.

Signalons que des objets en forme de petites boucles triangulaires ont été observés par Griffiths [29] (cf. Figure 4.1.37) dans du magnésium irradié aux électrons. L'auteur souligne le caractère triangulaire de petites boucles de dislocation qui se formeraient préférentiellement sur des fautes d'empilement existantes.



**Figure 4.1.37** : Irradiation aux électrons à 300 K dans le Mg. Observation de petites boucles de forme triangulaire qui se forment préférentiellement sur des fautes d'empilement existantes. Figure adaptée de [29].

## 4.1 Les défauts lacunaires



**Figure 4.1.38** : Déformations propres des bipyramides et de la boucle  $\langle c \rangle$  parfaite en fonction du nombre de lacunes.

### 4.1.8. Comparaison

Cette section a pour objectif de comparer et discuter des stabilités relatives des différents défauts décrits précédemment. Deux analyses sont faites en distinguant la partie DFT de la partie EAM. La comparaison des stabilités relatives des objets est présentée dans les [Figure 4.1.39](#) et [Figure 4.1.40](#).

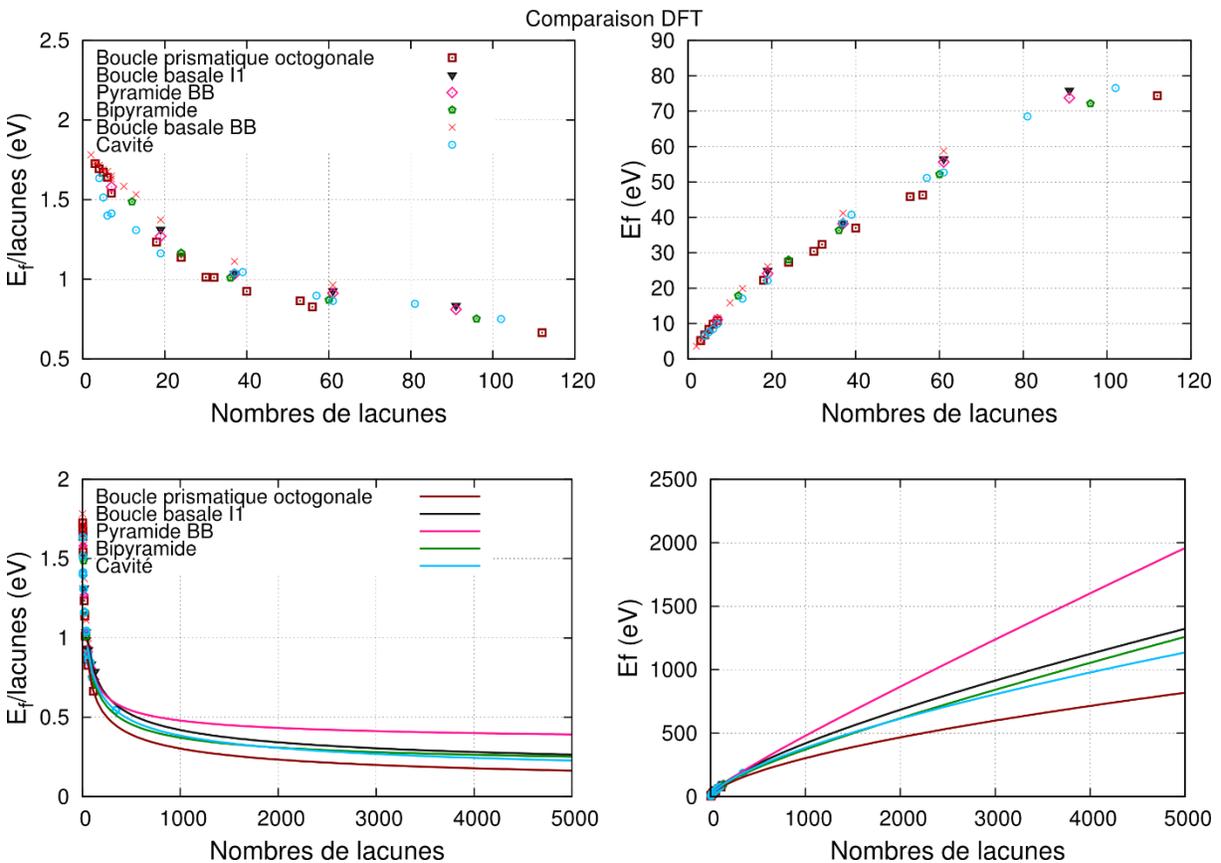
## 4.1 Les défauts lacunaires

### Calculs DFT

Dans le cas des petites tailles ( $n < 120$ ), les résultats montrent que les objets les plus stables sont principalement les boucles prismatiques, mais aussi les cavités lorsqu'elles contiennent moins de 20 lacunes. Les pyramides de fautes et les bipyramides montrent aussi de bonnes stabilités aux petites tailles en comparaison avec les boucles basales BB et  $I_1$ .

Les extrapolations aux grandes tailles révèlent aussi que les boucles prismatiques sont significativement les plus favorables. Les stabilités relatives entre les cavités, bipyramides et boucles basales  $I_1$  sont du même ordre de grandeur avec des énergies de formation par lacune très similaires. Les pyramides de fautes, quant à elles, sont énergétiquement très coûteuses en raison d'une grande contribution des énergies de fautes basales et pyramidales.

Le [Tableau 4.1.14](#) résume l'ordre de stabilité de ces différents objets en complément de la [Figure 4.1.39](#).



## 4.1 Les défauts lacunaires

---

**Tableau 4.1.14** : Ordre de stabilité DFT des objets selon différentes fourchettes de tailles. Les chiffres de 1 à 6 constituent une graduation de stabilité décroissante (1 est le plus stable).

Ordre de stabilité	$n < 20$	$20 < n < 120$	$400 < n < 5000$
1	Cavité	Boucle «a»	Boucle «a»
2	Boucle «a»	Bipyramide	Cavité
3	Pyramide BB	Cavité	Bipyramide
4	Boucle $I_1$	Pyramide BB	Boucle $I_1$
5	Boucle BB	Boucle $I_1$	Pyramide BB
6	Bipyramides	Boucle BB	« Boucle BB »

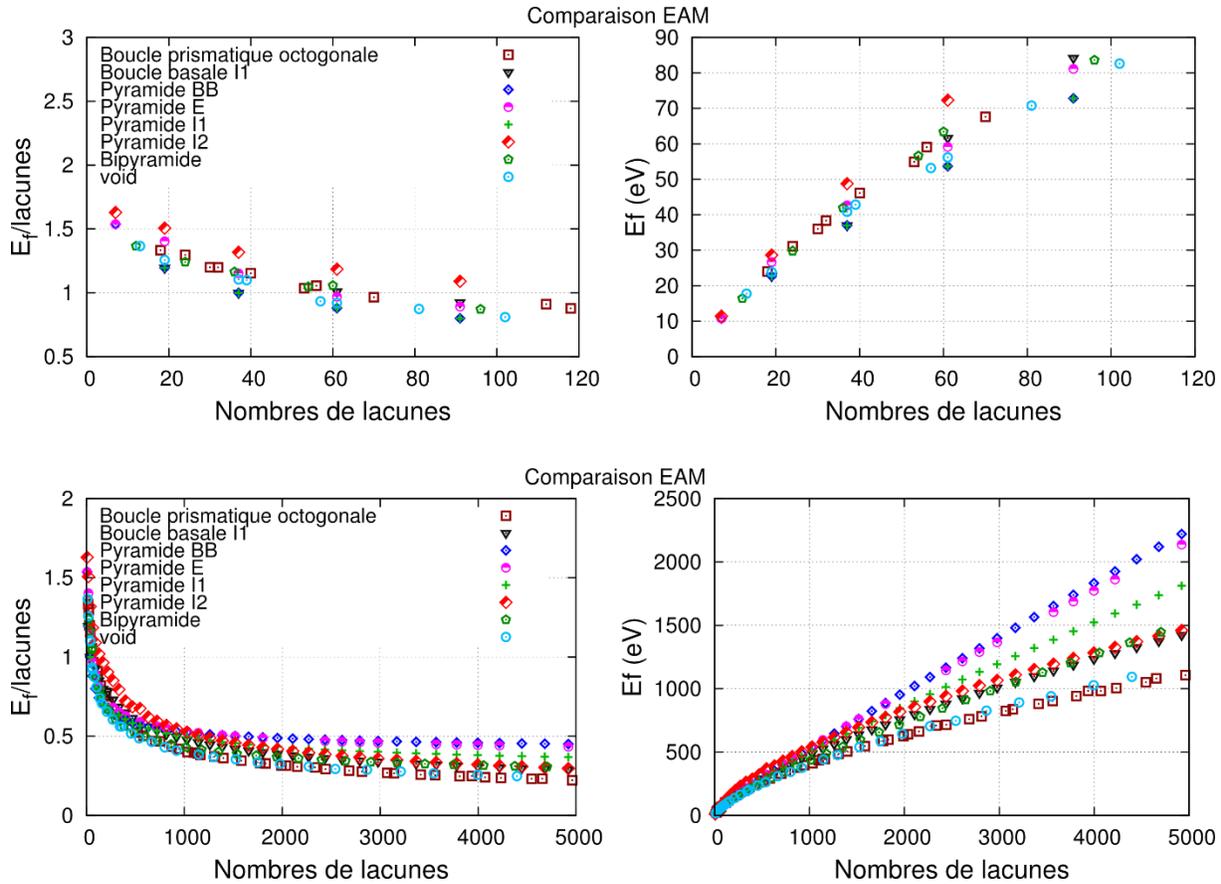
### Calculs EAM

La comparaison des énergies relatives avec le potentiel EAM aux petites tailles ( $n < 120$ ) montre des points communs, mais aussi des différences significatives vis-à-vis de la DFT. Le potentiel prédit les pyramides de fautes BB comme étant les objets énergétiquement les plus favorables. Les cavités, les boucles prismatiques ainsi que les boucles basales  $I_1$  ont des stabilités similaires. Les pyramides  $I_2$  quant à elles, sont moins stables.

En ce qui concerne les grandes tailles, on retrouve les boucles prismatiques et les cavités comme étant les objets énergétiquement les plus stables. Les pyramides  $I_2$ , les boucles basales  $I_1$  et les bipyramides se placent en deuxième position avec des stabilités équivalentes. Enfin, les pyramides  $I_1$ , E et BB sont significativement défavorisées. On notera aussi que la transition des pyramides  $I_2$  en dislocations partielles réduit considérablement leur coût énergétique, les plaçant à la même position que les boucles  $I_1$  et les bipyramides.

Le [Tableau 4.1.14](#) présente un récapitulatif de l'ordre de stabilité de ces différents objets en complément de la [Figure 4.1.40](#).

## 4.1 Les défauts lacunaires



**Figure 4.1.40 :** Énergie de formation des différents objets simulés par la méthode EAM. Les figures de gauche représentent les énergies de formation par nombre de lacunes ( $E_f / \text{lacunes}$ ). Deux tailles d'échelle sont également représentées : la partie haute présente les valeurs DFT pour des tailles de défauts atteignant 120 lacunes ; la partie basse présente les résultats EAM pour des tailles d'objets atteignant jusqu'à 5000 lacunes.

**Tableau 4.1.15 :** Ordre de stabilité obtenu avec le potentiel EAM des objets pour différentes gammes de tailles. Les chiffres de 1 à 6 constituent une graduation de stabilité décroissante (1 est le plus stable).

Ordre de stabilité	$n < 20$	$20 < n < 120$	$120 < n < 5000$
1	Pyramide BB	Pyramide BB	Boucle ⟨a⟩
2	Cavité	Cavité	Cavité
3	Bipyramide	Pyramide E	Boucle $I_1$
4	Boucle ⟨a⟩	Bipyramide	Boucle $I_2$ / Bipyramide
5	Pyramide E	Boucle $I_1$	Pyramide $I_1$
6	Pyramide $I_2$	Boucle ⟨a⟩	Pyramide E
7	-	Pyramide $I_2$	Pyramide BB
8	-	-	-

### 4.1.9. Discussion sur les pyramides de fautes d'empilement

Les résultats présentés dans cette partie ont montré que les pyramides de fautes possèdent une stabilité « compétitive » pour les petites tailles lorsqu'on les compare aux cavités et aux boucles

## 4.1 Les défauts lacunaires

---

⟨a⟩ (et ceci quelle que soit la méthode de simulation employée DFT ou EAM). Les simulations de cascades de déplacements (présentées dans le [chapitre 6](#)) montrent que des objets similaires sont présents sous forme de pyramides de fautes d'empilement « incomplètes » au cœur des cascades. Des boucles ⟨a⟩ lacunaires ont également pu être observées post-cascade. Les cavités, quant à elles, n'ont pas été clairement identifiées.

L'étude des pyramides de fautes a permis de mettre en évidence l'observation de la transition de la bipyramide vers une boucle parfaite. Au cours de ce travail, la bipyramide est apparue par relaxation naturelle en essayant de simuler une boucle de dislocation ⟨c⟩ parfaite (retrait de 2 couches atomiques basales). Le mécanisme de transition observé pour les grandes tailles présente un intérêt dans la cadre de la transition sous irradiation, car il offre une voie d'interprétation intéressante du fait que les boucles ⟨c⟩, associées à l'accélération de la croissance « breakaway » sont observées toujours avec des tailles significatives. Toutefois, la plupart des analyses expérimentales sur les boucles à composante ⟨c⟩ montrent qu'elles sont généralement fautées et qu'elles possèdent un vecteur de Burgers de type  $\vec{b} = \langle 20\bar{2}3 \rangle$ , ce qui n'est pas le cas de la boucle ⟨c⟩ parfaite avec  $\vec{b} = \langle 0001 \rangle$ . De plus, la taille pour laquelle cet objet évolue est relativement grande avec un diamètre avoisinant les 15 nm (5000 lacunes), ce qui laisse penser que si de tels objets existaient réellement, ils auraient certainement déjà dû être observés par microscopie électronique par exemple. Nous avons décidé ensuite d'étudier les pyramides de fautes simples afin d'identifier une éventuelle transition vers une boucle ⟨c⟩ fautée (de fautes similaire à celle qui est observée expérimentalement).

Bien que de grandes tailles de pyramides de fautes simples aient été simulées, nous n'avons pas observé de transition vers des boucles ⟨c⟩. Seule la pyramide de type  $I_2$  évolue de manière significative vers 3 dislocations partielles ce qui semble être en accord avec les résultats DFT qui montrent aussi cette transition, mais bien plus tôt (pour un nombre de lacunes plus faible). Les autres types de pyramides conservent généralement leurs structures, quelle que soit la taille simulée avec le potentiel EAM. En revanche, les relaxations DFT de ces objets se comportent de manière assez différente, car ceux-ci semblent évoluer vers d'autres types de structure. Par exemple, dans le cas de la pyramide de type BB, on constate la formation d'une faute de type  $I_1$  lorsque la taille de l'objet augmente, ce qui laisse penser qu'une transition devrait se produire. Les limites actuelles de la DFT étant atteintes, avec des supercellules contenant jusqu'à 5000 atomes, il n'a pas été possible de simuler des objets de plus grande taille. La transition des bipyramides n'a pas pu être observée en DFT. En dépit de ces quelques résultats contradictoires, nous considérons que l'apport principal de cette modélisation est de montrer que l'existence de défauts lacunaires, qui déforment peu le réseau et ce, de façon isotrope, et qui peuvent transiter pour les tailles importantes vers des boucles de dislocation à composante ⟨c⟩ est tout à fait plausible. Cette constatation est importante puisque nous verrons qu'elle joue un rôle central dans le mécanisme de croissance sous irradiation qui est proposé dans le chapitre 6. Par conséquent, pour la suite de ce travail, nous avons décidé de considérer les pyramides de fautes simples de type BB dans le modèle OKMC qui sera présenté au chapitre 6.

## 4.2. Les défauts interstitiels

### 4.2.1. L'auto-interstitiel

Avec la lacune, l'auto-interstitiel est un des défauts élémentaires responsables de l'évolution de la microstructure des matériaux. Sa caractérisation est donc aussi nécessaire afin d'acquérir des informations sur le comportement de la microstructure sous irradiation. Cependant, il constitue un défaut ponctuel plus complexe que la lacune, avec 9 configurations différentes identifiées.

Le [Tableau 4.2.1](#) présente les énergies de formation de différentes configurations interstitielles. Deux pseudo-potentiels ont été comparés pour ces configurations. Celui appelé « GGA-SV » considère 12 électrons dans la bande de valence, quant à « GGA-NSV », il ne considère que 4 électrons dans la bande de valence. À la différence des défauts lacunaires, les interstitiels nécessitent d'avoir une description plus précise des interactions à courte portée ce qui justifie le choix du pseudo-potentiel « GGA-SV ».

**Tableau 4.2.1** : Énergies de formation (en eV) de la configuration de référence BO et énergie relative  $E_f(X) - E_f(\text{BO})$  pour les autres configurations de l'auto-interstitiels (X représente le nom de la configuration considérée).

Réf.	Méthode	$E_{\text{BO}}$	$E_{\text{O}^-}$ $E_{\text{BO}}$	$E_{\text{BS}^-}$ $E_{\text{BO}}$	$E_{\text{S}^-}$ $E_{\text{BO}}$	$E_{\text{C}^-}$ $E_{\text{BO}}$	$E_{\text{BC}^-}$ $E_{\text{BO}}$	$E_{\text{C}^-}$ $E_{\text{BO}}$	$E_{\text{PS}^-}$ $E_{\text{BO}}$	$E_{\text{P2S}^-}$ $E_{\text{BO}}$
Ce travail	GGA-SV	2.76	0.12	0.11	0.22	--	0.01	--	--	--
Ce travail	GGA-NSV	2.05	0.43	0.44	0.21	--	0.31	--	--	--
[30]	GGA-SV	2.73	0.11	0.09	0.20	0.42	0.02	0.22	0.22	0.42
[31]	PBE	2.85	0.02	0.18	0.31	0.48	--	--	--	--

Les résultats obtenus montrent des différences notables entre ces deux pseudo-potentiels, essentiellement dûes à une mauvaise description des interactions à courte portée du pseudo-potentiel « GGA-NSV ». Dans le cas du pseudo-potentiel « GGA-SV », les résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par [32].

### 4.2.2. Les petits amas interstitiels

Il est question dans cette section d'étudier les petits amas interstitiels. Trois types de configuration sont présentés : les basales, les prismatiques ainsi que les configurations planaires. Chacun de ces objets est caractérisé par son mode de construction, sa structure et son énergie de formation.

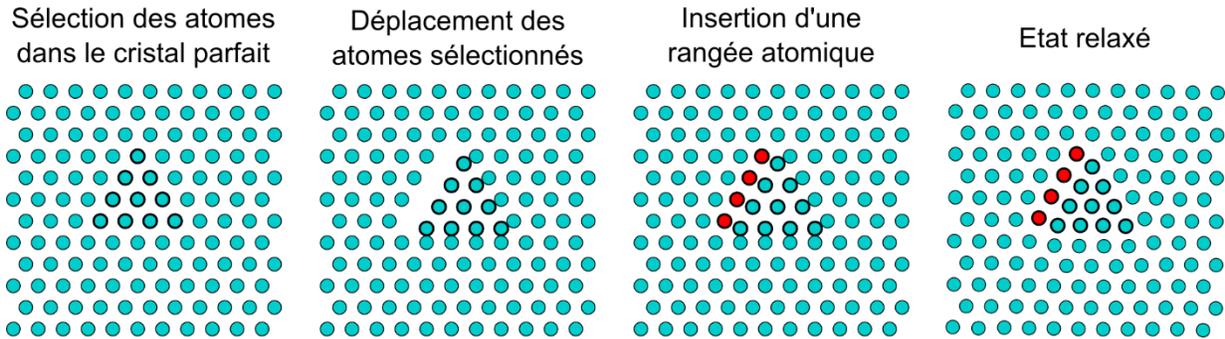
La [Figure 4.2.1](#) présente la construction d'une configuration planaire de 4 auto-interstitiels. Celle-ci a été construite en déplaçant un triangle atomique suivant la direction  $1/3[1\bar{1}00]$  afin d'ajouter une rangée atomique dans le nouvel espace disponible. Les énergies de formation pour ces configurations sont présentées dans la [Figure 4.2.2](#). Il s'avère que ces objets sont significativement les plus stables pour les tailles inférieures à 10 auto-interstitiel. Ce type de défaut est également présent dans les débris de cascade (cf. [chapitre 6](#)) et sera par conséquent pris en compte dans le modèle OKMC.

Les configurations prismatiques ont été construites de la même façon que pour les boucles «a» interstitielles (cf. [partie 4.2.3](#)). Les résultats montrent que ces types de défauts deviennent significativement les plus stables pour des tailles de l'ordre de 10 auto-interstitiels. Dans la suite

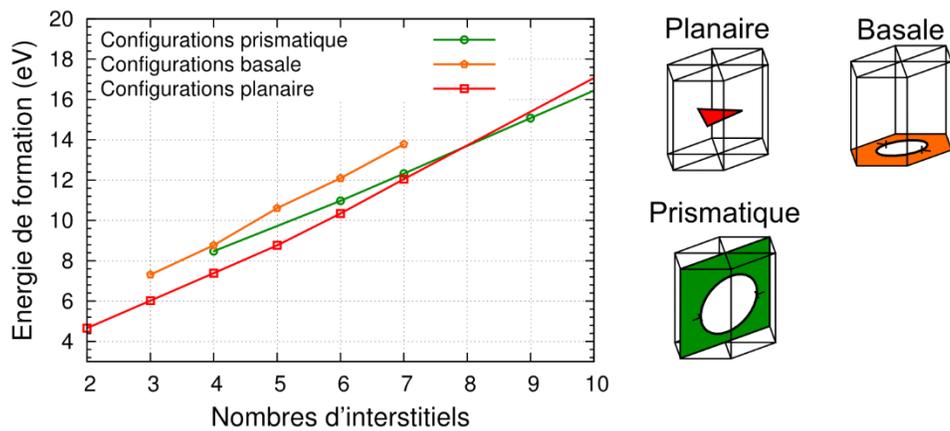
## 4.2 Les défauts interstitiels

de cette partie, seuls ces objets seront considérés.

Des petites configurations basales interstitielles stables ont été obtenues par les modélisations DFT. La construction de ces objets consiste en un assemblage de défaut S légèrement tiltés (configuration BC'). La comparaison des énergies de formation pour ce type d'objet montre qu'ils sont clairement moins stables que les autres configurations prismatiques et planaires. Ces défauts ne seront donc pas considérés dans notre modèle OKMC.



**Figure 4.2.1** : Construction de la configuration planaire comportant 4 auto-interstitiels.



**Figure 4.2.2** : Énergies de formation issue de la méthode DFT pour les configurations planaires, basales et prismatiques.

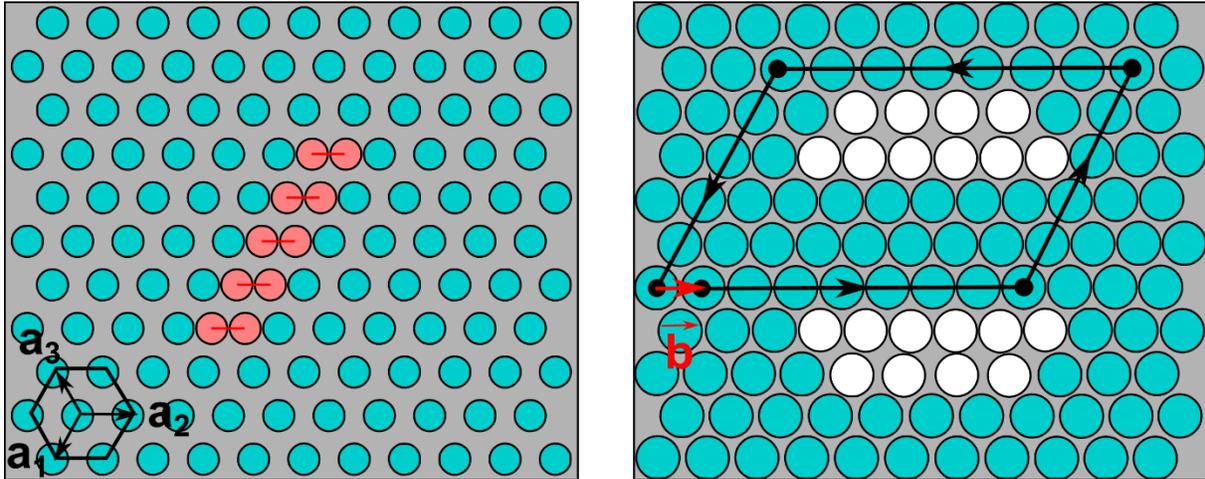
### 4.2.3. Les boucles de dislocation $\langle a \rangle$

Les boucles  $\langle a \rangle$  de nature interstitielle ont été largement observées en MET dans le zirconium irradié. De nombreuses observations [33–35] ont montré que ces objets sont tous de nature interstitielle. D'autres auteurs [15,36] montrent qu'il peut y avoir coexistence entre les boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles et lacunaires. Cette partie propose de simuler ces objets par méthode DFT et EAM puis de les comparer aux boucles lacunaires étudiées précédemment.

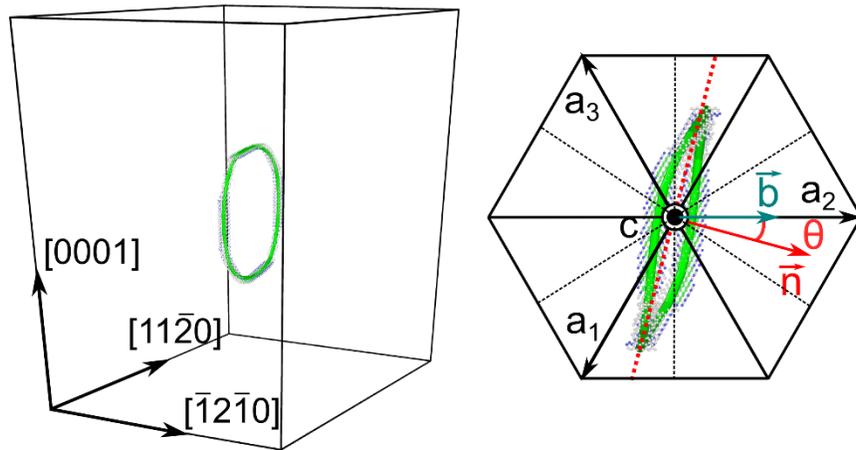
Comme pour les boucles de dislocation  $\langle a \rangle$  de nature lacunaire, les boucles interstitielles ont été construites en insérant une couche atomique dans un des plans prismatiques. La construction des boucles peut être vue comme un assemblage de défauts interstitiels de type BS (cf. Figure 4.2.3). Seules les formes hexagonales et octogonales ont été simulées dans ce travail. La Figure 4.2.4 montre que la normale  $\vec{n}$  au plan d'une boucle possédant un vecteur de Burgers  $\vec{b} = \frac{1}{3} [\bar{1}2\bar{1}0]$

## 4.2 Les défauts interstitiels

se situe entre les directions  $[01\bar{1}0]$  et  $[\bar{1}2\bar{1}0]$ . On remarque aussi le caractère légèrement voilé de la boucle.



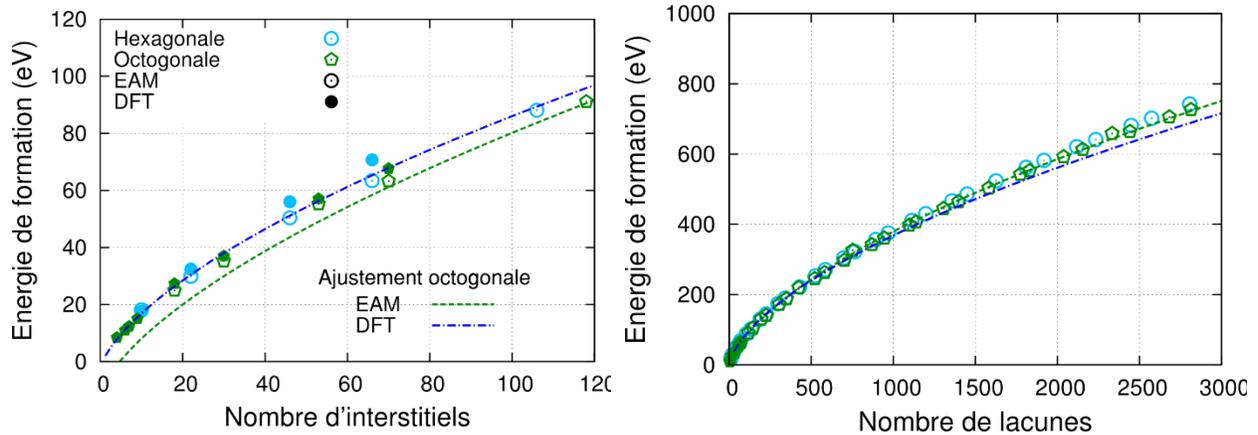
**Figure 4.2.3 :** Construction d'une boucle  $\langle a \rangle$  interstitielle. Le schéma de gauche représente l'état initial de la simulation. Les paires d'atomes rouges représentent les défauts interstitiels BS où leur assemblage donne lieu à l'insertion d'une rangée atomique supplémentaire. Le schéma de droite représente l'état relaxé obtenu en DFT. Le circuit de Burgers est tracé avec  $\vec{b} = \frac{1}{3} [\bar{1}2\bar{1}0]$ .



**Figure 4.2.4 :** Représentation du plan d'habitat et de l'orientation d'une boucle  $\langle a \rangle$  interstitielle de forme octogonale. Résultats obtenus à l'aide du potentiel EAM pour une taille de 2814 interstitiels.

Les résultats obtenus pour les méthodes EAM et DFT (Figure 4.2.5) montrent que les boucles de forme octogonale ont une énergie de formation légèrement plus basse que celle des boucles à forme hexagonale. Comme il a été mentionné dans la partie bibliographique (cf. chapitre 3), les observations expérimentales révèlent que les boucles de petite taille ont généralement une forme circulaire très proche de la forme octogonale. Il est aussi important de mentionner que les boucles interstitielles peuvent être stabilisées à de plus petites tailles (de l'ordre de 10 interstitiels) que les boucles lacunaires (de l'ordre de 20 lacunes).

## 4.2 Les défauts interstitiels



**Figure 4.2.5 :** Énergie de formation EAM et DFT des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles. Seul l'ajustement des boucles octogonales est représenté.

La modélisation des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles a été réalisée en suivant la même procédure que pour les boucles lacunaires (cf. [partie 4.1.4.1](#)) et l'expression (4.1.1) a été utilisée pour extrapoler l'énergie de formation de ces objets. Les paramètres ajustables sont présentés dans le [Tableau 4.2.2](#). Les paramètres utilisés pour la modélisation OKMC sont indiqués par la ligne en surbrillance de couleur verte dans le [Tableau 4.2.3](#).

Les résultats révèlent que la valeur du rayon de cœur des boucles interstitielles est deux fois plus faible que celle des boucles lacunaires, soit 0.17 et 0.40 respectivement (en unités de  $a$ , le paramètre de maille).

**Tableau 4.2.2 :** Paramètres d'ajustement considérés pour décrire l'énergie de formation des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles.

Paramètres		
$n$	Taille de l'objet (en nombre de lacunes)	
$R_1 (\text{Å})$	Facteur radial	Fixé
$f$	Facteur de forme	Fixé
$\bar{K} (eV \cdot \text{Å}^{-1})$	Coefficient élastique	Fixé
$\gamma (mJ \cdot m^{-2})$	Énergie de faute d'empilement	Égale à 0 (boucle parfaite)
$r_c (p. m. a)$	Rayon de cœur de la boucle	Ajusté
$c_0 (eV)$	Constante	Ajustée

## 4.2 Les défauts interstitiels

**Tableau 4.2.3** : Résultats des ajustements avec la méthode #3 (cf. [Annexe A.4](#)) pour la forme de boucle octogonale. La valeur du rayon de cœur a été normalisée par le paramètre de maille  $a$  ( $p.m.a$ ). La ligne de couleur verte indique les paramètres retenus pour réaliser la modélisation OKMC.

	$R_1$ (Å)	$f$	$\bar{K}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	$r_c$ ( $p.m.a$ )	$c_0$ (eV)
EAM	1.63	1.00	0.25	0.22	-10.00
DFT	1.63	1.00	0.28	0.17	-1.43

Il a été montré dans la partie [4.1.4.1](#) que l'orientation d'une boucle lacunaire de vecteur de Burgers  $\vec{b} = \langle 1\bar{2}10 \rangle$  évolue en fonction de sa taille et peut atteindre une orientation très proche de la direction  $[01\bar{1}0]$  (soit un angle  $\theta$  de 27°). La même étude a été réalisée pour les boucles de nature interstitielle. La [Figure 4.2.6](#) présente l'orientation de ces objets en fonction de leur taille pour les simulations EAM et DFT. Les plans des boucles ont été obtenus avec la fonction « Dislocation analysis DXA » du programme Ovito [\[27\]](#). Les deux méthodes montrent des résultats similaires pour des tailles de 53 et 70 interstitiels. Pour ces tailles, les boucles seraient plutôt orientées avec une normale  $\vec{n}$  proche de la direction  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  (soit un angle  $\theta$  compris entre -5° et 7°). En revanche, les simulations de plus grande taille (réalisées avec la méthode EAM) montrent que ces objets évoluent avec une orientation de la normale  $\vec{n}$  comprise entre les directions  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  et  $[01\bar{1}0]$  (soit un angle  $\theta$  compris entre 17° et 23°). Des résultats expérimentaux récents [\[4\]](#) ont montré que ces objets possèdent une orientation normale très proche de la direction  $[01\bar{1}0]$  avec des angles pouvant atteindre jusqu'à 30°, ce qui est en bon accord avec les angles mesurés dans nos simulations.

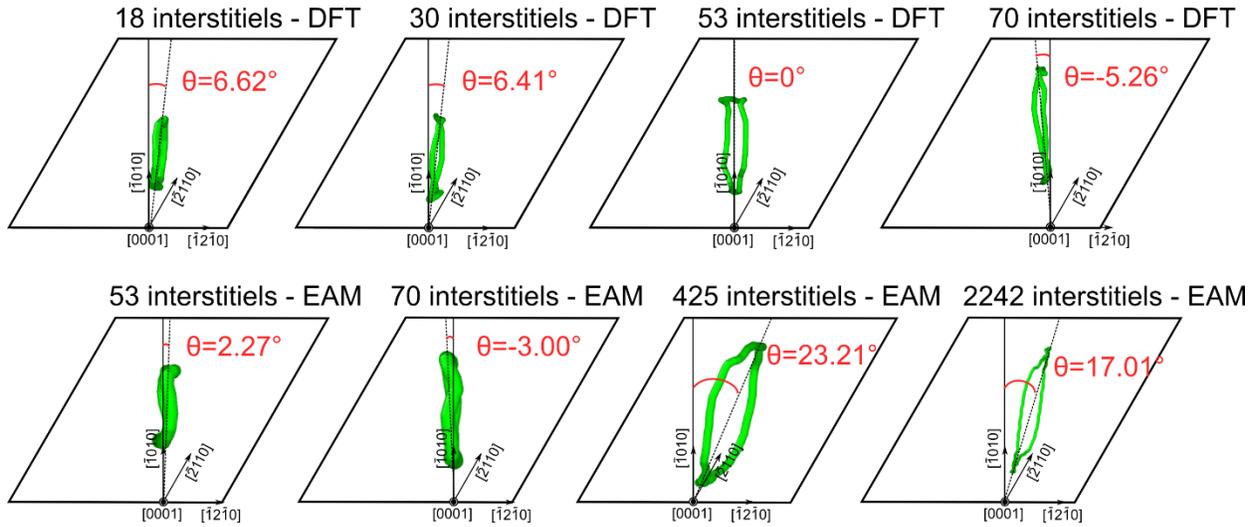
La comparaison entre les boucles de différentes natures montre que les boucles lacunaires sont les plus « tiltées » avec des angles proches de 27°. Il a également été montré dans les parties [4.1.4.1](#) et [4.1.4.2](#) que les déformations propres peuvent donner des informations sur l'orientation des boucles. Le modèle de Nabarro permet en effet de calculer la déformation propre d'une boucle de dislocation si l'on connaît son orientation  $\vec{n}$  ainsi que son vecteur de Burgers  $\vec{b}$ . Il est ainsi possible d'ajuster l'angle  $\theta$  en utilisant ce modèle ainsi que les résultats des déformations propres calculés par nos simulations atomiques. Dans le cas des boucles lacunaires ([partie 4.1.4](#)), le modèle de Nabarro est en bon accord pour les grandes tailles de boucles ( $n > 300$  lacunes) dans la mesure où les angles ajustés correspondent à ceux observés dans nos cellules de simulations (ce n'est cependant pas le cas aux petites tailles). Ce même cheminement a été fait pour les boucles interstitielles, la [Figure 4.2.7](#) présente à la fois les déformations propres des boucles lacunaires et interstitielles ainsi que les angles ajustés à l'aide du modèle de Nabarro (uniquement sur la composante  $\varepsilon_{xx}^0$  de cette figure). Les résultats montrent que le modèle n'est pas en accord avec les simulations. En effet, les angles mesurés dans nos cellules de simulations sont compris entre 17° et 23° alors que le modèle de Nabarro prédit la même valeur de déformation propre, mais pour une boucle orientée suivant un angle proche de 45°. On peut donc conclure que ce modèle n'est pas satisfaisant pour reproduire la déformation propre des boucles interstitielles alors qu'il est bien adapté pour décrire les boucles lacunaires. La raison de cette différence reste à éclaircir.

La comparaison des déformations propres entre les boucles  $\langle a \rangle$  de différentes natures montre une plus forte contribution pour les boucles lacunaires (pour la composante  $\varepsilon_{xx}^0$  contre 0.7 pour les

## 4.2 Les défauts interstitiels

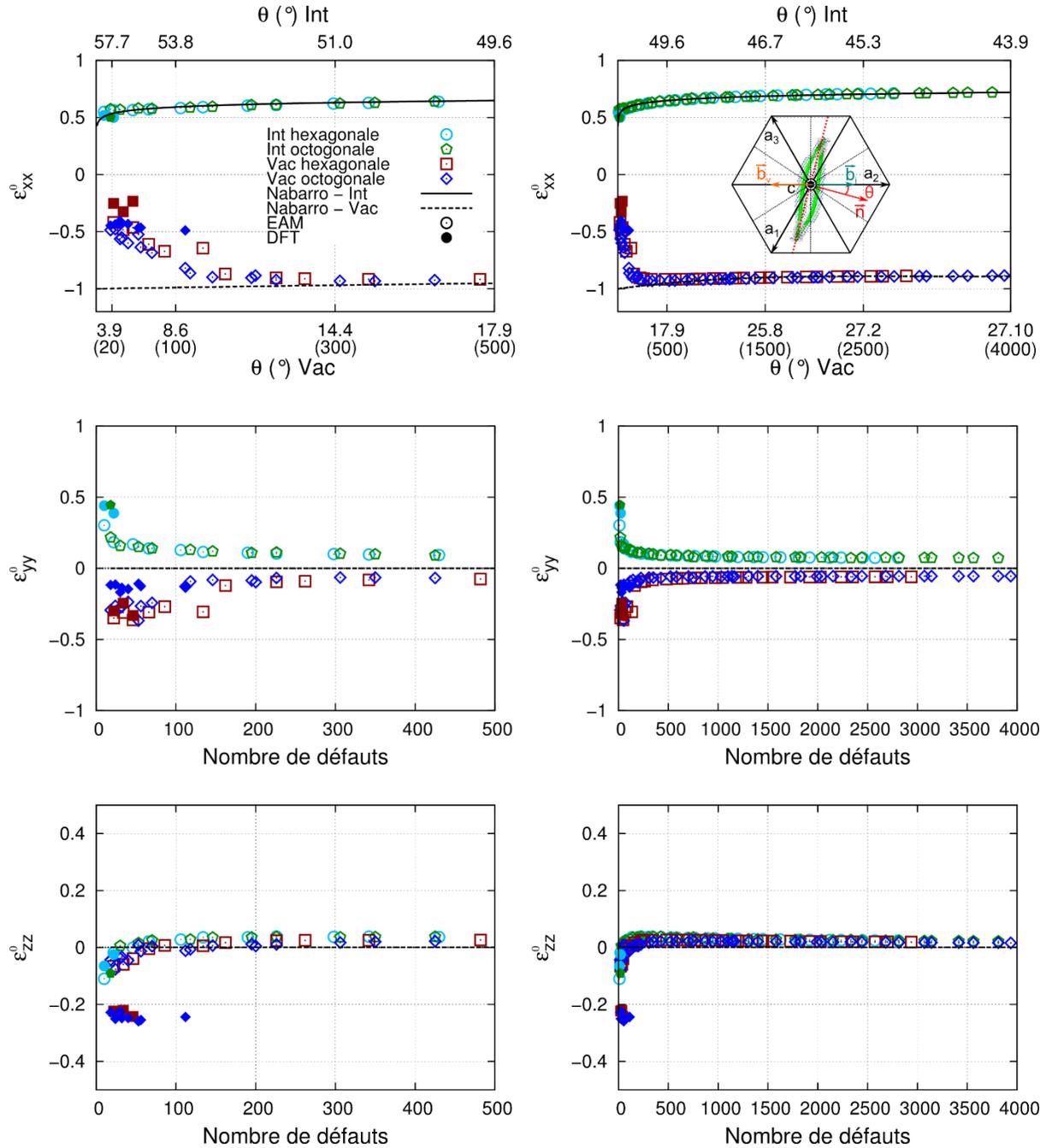
boucles interstitielles). Dans la mesure où la déformation est très positive suivant les directions  $\langle a \rangle$  (cf. [Chapitre 3](#)), cela suggérerait que la densité de boucles interstitielles doit être bien supérieure à celle des boucles lacunaires. Dans le cas contraire, la déformation devrait être négative.

Si l'on compare maintenant les résultats DFT à ceux du potentiel EAM, on constate qu'il y a globalement un très bon accord à l'exception de la composante  $\varepsilon_{zz}^0$  des boucles lacunaires.



**Figure 4.2.6 :** Représentation de l'orientation pour différentes tailles de boucles. Le plan des boucles a été déterminé avec la fonction « Dislocation analysis DXA » du programme Ovito [\[27\]](#).

## 4.3 Conclusion



**Figure 4.2.7** : Comparaison des déformations propres induites par les boucles «a» interstitielles et lacunaires en fonction de leur taille, exprimées en nombre de défauts. Les ronds vides et pleins représentent respectivement les résultats EAM et DFT.

## 4.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des simulations atomiques sur les amas de défauts de type lacunaires et interstitiels. Ces objets ont été simulés à l'aide des méthodes DFT et EAM dans le but d'obtenir des informations sur les énergies de formation et de liaison, sur leur stabilité relative et aussi sur la valeur de leur tenseur de déformation propre. Ces données

### 4.3 Conclusion

---

permettront par la suite de justifier le choix des objets considérés pour la méthode OKMC (stabilité relative), d'obtenir les propriétés d'émission (énergies de liaison), mais aussi de pouvoir déterminer le grandissement libre du zirconium sous irradiation (OKMC et déformation propre).

Pour les défauts lacunaires, les boucles <a> et <c>, les cavités ainsi que les pyramides de fautes d'empilement ont été simulées.

Nos résultats suggèrent que le mécanisme naturel de germination des petites boucles basales se produit à partir d'autres objets lacunaires à partir d'une taille critique dans la mesure où de nombreux objets (pyramides, prismatiques, et cavités) sont plus stables que ces objets. Cette hypothèse semble renforcée par les observations MET qui montrent qu'aucune boucle à composante <c> n'a clairement été observée pour des tailles inférieures à 9 nm [10]. Bien qu'il existe différents modèles de croissance, aucun ne décrit en détail la germination de ce type de boucles alors qu'il s'agit d'un ingrédient clé du modèle. Nous pensons que notre travail peut apporter des éclaircissements utiles en ce sens.

Compte tenu des résultats et des éléments disponibles dans la littérature, deux scénarios peuvent être évoqués pour tenter d'expliquer la germination des boucles :

- i- Les cavités créées durant les cascades de déplacement évoluent afin de former un germe de nucléation pour les boucles.
- ii- Des nano défauts 3D tels que les pyramides de fautes sont également formées lors des cascades de déplacement et peuvent évoluer pour former de petites boucles de dislocation à composante <c>. Cette description permettrait de comprendre les résultats obtenus sous irradiation aux électrons [15]. Dans ce cas, les nano défauts (pyramides) pourraient aussi être formés par agglomération de lacunes, car il s'agit de défauts très stables.

Les observations expérimentales montrent également que les alliages de zirconium sont très résistants à la formation de cavités et que celles-ci n'ont pu être observées que sous des conditions très particulières [15], ce qui permet d'écarter le premier scénario. Par ailleurs, en accord avec ces observations, les cascades simulées ne présentent pas de cavités, ou que des amas de lacune très petit. Quant aux pyramides de fautes, aucune information issue de la littérature n'a été identifiée dans le cas des métaux hc.

Les points clés qui semblent conforter notre deuxième hypothèse sont :

- i- La bonne stabilité relative des pyramides de fautes vis-à-vis des boucles  $I_1$  et BB par la méthode DFT.
- ii- L'absence de cavité observée expérimentalement ;
- iii- L'apparition soudaine des boucles à composante <c> associée au « breakaway » ;
- iv- L'évolution des bipyramides vers des boucles <c> parfaites a été observée à l'aide du potentiel EAM. Ce n'est cependant pas le cas avec la méthode DFT où ces défauts ont été simulés pour des tailles conséquentes, mais sans doute pas suffisantes (supercellule contenant 5000 atomes pour un défaut de 169 lacunes). Malgré l'absence de transition observée en DFT, les résultats des relaxations fournissent des informations intéressantes sur la structure du défaut qui semble être en phase d'évolution.

### 4.3 Conclusion

---

Dans la suite, cette hypothèse est considérée dans le modèle OKMC et constitue un des ingrédients principaux pour la reproduction de la croissance libre sous irradiation.

Les boucles «c+a» pyramidales n'étant pas étudiées, elles constituent l'une des perspectives de ce travail.

#### 4.4. Références bibliographiques pour le chapitre 4

- [1] G. Hood, Diffusion and vacancy properties of  $\alpha$ -Zr, *J. Nucl. Mater.* 139 (1986) 179–184.
- [2] G. Vérité, Structure, stabilité et mobilité des défauts ponctuels ponctuels dans le zirconium hexagonal compact: étude ab initio, Thèse, Université Paris 6, 2007.
- [3] C. Varvenne, O. Mackain, E. Clouet, Vacancy clustering in zirconium: An atomic-scale study, *Acta Mater.* 78 (2014) 65–77.
- [4] M. Gaumé, F. Onimus, L. Dupuy, O. Tissot, C. Bachelet, F. Momprou, Microstructure evolution of recrystallized Zircaloy-4 under charged particles irradiation, *J. Nucl. Mater.* 495 (2017) 516–528.
- [5] A. Jostsons, P. Kelly, R. Blake, The nature of dislocation loops in neutron irradiated zirconium, *J. Nucl. Mater.* 66 (1977) 236–256.
- [6] J.H.J. Lothe, J.P. Hirth, *Theory of dislocations*, Wiley N. Y. (1982) 270.
- [7] D. Bacon, D. Barnett, R.O. Scattergood, Anisotropic continuum theory of lattice defects, *Prog. Mater. Sci.* 23 (1980) 51–262.
- [8] D. Kulikov, M. Hou, Vacancy dislocation loops in zirconium and their interaction with self-interstitial atoms, *J. Nucl. Mater.* 342 (2005) 131–140.
- [9] F. Nabarro, CXXII. The synthesis of elastic dislocation fields, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 42 (1951) 1224–1231.
- [10] N. Gharbi, F. Onimus, D. Gilbon, J.-P. Mardon, X. Feaugas, Impact of an applied stress on c-component loops under Zr ion irradiation in recrystallized Zircaloy-4 and M5®, *J. Nucl. Mater.* 467 (2015) 785–801.
- [11] B. Yin, Z. Wu, W. Curtin, Comprehensive first-principles study of stable stacking faults in hcp metals, *Acta Mater.* 123 (2017) 223–234.
- [12] A. Berghezan, E.B. Simonsen, Horizontal induction zone melting of refractory metals and semiconductor materials, *Trans. Metall. Soc. AIME.* 221 (1961) 1029–1031.
- [13] R. Gilbert, K. Farrell, C. Coleman, Damage structure in zirconium alloys neutron irradiated at 573 to 923 k, *J. Nucl. Mater.* 84 (1979) 137–148.
- [14] R.B. Adamson, Effects of neutron irradiation on microstructure and properties of Zircaloy, in: *Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp.*, ASTM International, STP 1354, 2000.
- [15] M. Griffiths, A review of microstructure evolution in zirconium alloys during irradiation, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 190–218.

#### 4.4 Références bibliographiques pour le chapitre 4

---

- [16] A. Jostsons, R. Blake, J. Napier, P. Kelly, K. Farrell, Faulted loops in neutron-irradiated zirconium, *J. Nucl. Mater.* 68 (1977) 267–276.
- [17] J. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, part 1, Pergamon Press, Oxford, 1978.
- [18] W. Tyson, W. Miller, Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements, *Surf. Sci.* 62 (1977) 267–276.
- [19] J. Silcox, P. Hirsch, Direct observations of defects in quenched gold, *Philos. Mag.* 4 (1959) 72–89.
- [20] J. Edington, R. Smallman, Faulted dislocation loops in quenched aluminium, *Philos. Mag.* 11 (1965) 1109–1123.
- [21] L. Zhang, C. Lu, G. Michal, G. Deng, K. Tieu, The formation and destruction of stacking fault tetrahedron in fcc metals: A molecular dynamics study, *Scr. Mater.* 136 (2017) 78–82.
- [22] C. Domain, *Simulations atomiques ab initio des effets de l'hydrogene et de l'iode dans le zirconium*, Thèse, Université de Lille 1, 2002.
- [23] N. Chaari, *Modélisation ab initio de la plasticité dans les métaux hexagonaux purs, zirconium et titane, et effet de l'oxygène*, Thèse, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [24] N. Chaari, E. Clouet, D. Rodney, First Order Pyramidal Slip of  $1/3\langle 1-210 \rangle$  Screw Dislocations in Zirconium, *Metall. Mater. Trans. A.* 45 (2014) 5898–5905.
- [25] W. Szewc, L. Pizzagalli, S. Brochard, E. Clouet, Onset of plasticity in zirconium in relation with hydrides precipitation, *Acta Mater.* 114 (2016) 126–135.
- [26] B. Yin, Z. Wu, W. Curtin, Comprehensive first-principles study of stable stacking faults in hcp metals, *Acta Mater.* 123 (2017) 223–234.
- [27] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 18 (2009) 015012.
- [28] A. Khachaturyan, *Theory of structural phase transformations in solids*, John Willey N. Y. NY. 17 (1983) 1733–1743.
- [29] M. Griffiths, Evolution of microstructure in hcp metals during irradiation, *J. Nucl. Mater.* 205 (1993) 225–241.
- [30] G. Vérité, C. Domain, C.-C. Fu, P. Gasca, A. Legris, F. Willaime, Self-interstitial defects in hexagonal close packed metals revisited: Evidence for low-symmetry configurations in Ti, Zr, and Hf, *Phys. Rev. B.* 87 (2013) 134108.

#### 4.4 Références bibliographiques pour le chapitre 4

---

- [31] M. Christensen, W. Wolf, C. Freeman, E. Wimmer, R. Adamson, L. Hallstadius, P. Cantonwine, E. Mader, Diffusion of point defects, nucleation of dislocation loops, and effect of hydrogen in hcp-Zr: Ab initio and classical simulations, *J. Nucl. Mater.* 460 (2015) 82–96.
- [32] G. Vérité, C. Domain, C.-C. Fu, P. Gasca, A. Legris, F. Willaime, Self-interstitial defects in hexagonal close packed metals revisited: Evidence for low-symmetry configurations in Ti, Zr, and Hf, *Phys. Rev. B.* 87 (2013), 134108
- [33] C. Hellio, C. De Novion, L. Boulanger, Influence of alloying elements on the dislocation loops created by Zr<sup>+</sup> ion or by electron irradiation in  $\alpha$ -zirconium, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 368–378.
- [34] G. Carpenter, R. Zee, A. Rogerson, Irradiation growth of zirconium single crystals: A review, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 86–100.
- [35] H. Nakamichi, C. Kinoshita, K. Yasuda, S. Fukada, Formation and growth process of dislocation loops in zircalloys under electron irradiation, *J. Nucl. Sci. Technol.* 34 (1997) 1079–1086.
- [36] F. Onimus, J. Béchade, Radiation effects in zirconium alloys, *Compr. Nucl. Mater.* Elsevier. (2012) 1–31.



---

## Chapitre 5 : Effet des éléments d'alliages

### Table des matières

---

<b>5. Effet des éléments d'alliages</b>	<b>120</b>
<b>5.1. Effet du fer</b> .....	<b>120</b>
5.1.1. Le fer interstitiel .....	120
5.1.2. Interaction entre le fer et les amas lacunaires .....	122
5.1.3. Diffusion du fer et du zirconium .....	127
<b>5.2. Effet de l'hydrogène</b> .....	<b>134</b>
5.2.1. L'hydrogène interstitiel.....	134
5.2.2. Interaction entre l'hydrogène et les amas lacunaires .....	135
<b>5.3. Comparaison entre le fer et l'hydrogène</b> .....	<b>138</b>
<b>5.4. Conclusion</b> .....	<b>140</b>
<b>5.5. Références bibliographiques pour le chapitre 5</b> .....	<b>141</b>

---

#### Objectifs

- Étudier l'influence du fer et de l'hydrogène sur les stabilités relatives des défauts lacunaires.
- Étudier la migration du fer et son influence sur la migration de la lacune.

Ce chapitre s'articule en deux parties qui traitent des effets du fer et de l'hydrogène sur la stabilité relative des défauts lacunaires.

La première partie vise à traduire l'impact que peut avoir le fer sur les stabilités relatives des différents types de défauts lacunaires tels que les boucles de dislocation «a» et «c» ainsi que les cavités. À la fin de cette partie nous avons étudié l'effet la migration du fer et l'influence de sa présence sur la migration de la lacune. Quant à la deuxième partie, elle s'intéresse uniquement à l'effet de l'hydrogène sur la stabilité relative des défauts lacunaires mentionnés précédemment.

Les études de ce chapitre ayant été menées en parallèle de celles présentées au chapitre précédent il ne nous a pas été possible, par manque de temps, d'étudier l'influence de la présence de fer et d'hydrogène sur la stabilité des pyramides ou des bipyramides de fautes d'empilement.

# 5. Effet des éléments d'alliages

## 5.1. Effet du fer

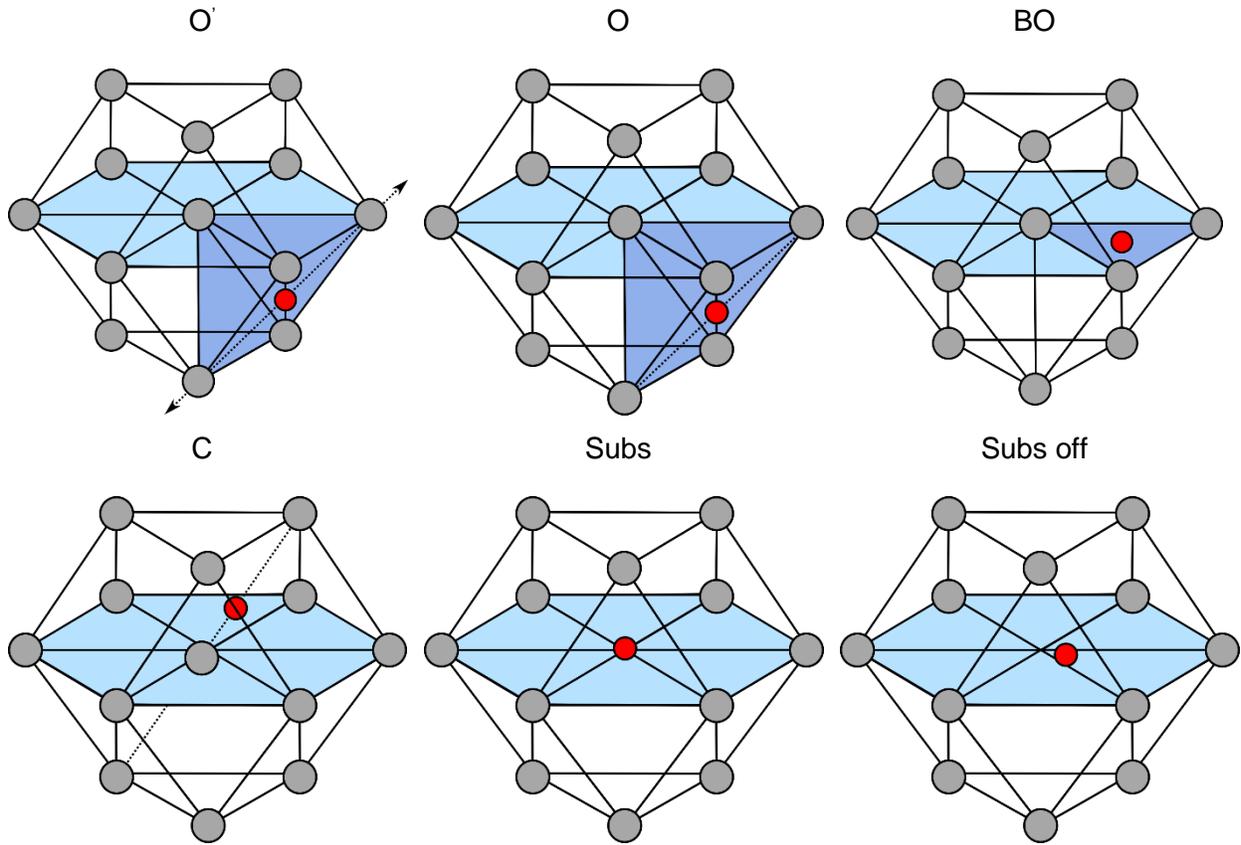
Le but de cette section est de décrire la stabilité relative des défauts lacunaires en présence de fer. Les mobilités du fer et de la lacune sont également investiguées. La méthode DFT est utilisée pour obtenir les structures stables du fer interstitiel ainsi que différents complexes fer-lacunes ( $\text{FeV}_n$ ). Les énergies de formation et de liaison obtenues permettent de décrire l'interaction entre le fer et les amas lacunaires. La méthode NEB a été utilisée pour obtenir les énergies de migration du fer et des complexes de défauts considérés comme mobiles.

### 5.1.1. Le fer interstitiel

Nous avons étudié dans un premier temps l'insertion du fer en position interstitielle dans le réseau du zirconium hc. Les relaxations des positions atomiques ont été réalisées avec VASP en utilisant différents paramètres de simulation (cf. [Table 2.2.1](#) du chapitre 2). Certains des résultats obtenus ont pu être comparés à ceux de Pasianot et Pérez [1]. Pour les calculs magnétiques, la correction de Vosko et al. [2] a été considérée et permet une amélioration de la description des moments et énergies magnétiques. La polarisation des spins est également prise en compte et le fer est initialisé avec un moment magnétique de  $4 \mu_B$ .

Les configurations du fer en position interstitielle et leur énergie de formation sont présentées respectivement dans la [Figure 5.1.1](#) et le [Tableau 5.1.1](#), on y trouve les configurations octaédriques (O régulier et O' irrégulier), basale octaédrique (BO), crowdion (C) ainsi que substitutionnelle (Sub). Les configurations O' et O sont les plus stables en l'absence de magnétisme. Elles présentent une légère différence d'énergie de formation, plus faible de 0.09 eV pour O', qui est associée à une légère dilatation de la distance entre deux atomes de zirconium suivant la direction  $[\bar{1}101]$ . La configuration substitutionnelle, quant à elle, est très sensible à la présence du magnétisme. Dans ce cas, les calculs magnétiques montrent que le fer en substitution possède un moment magnétique d'environ  $3.8 \mu_B$  (très proche de la valeur portée par l'atome isolé) et cette configuration devient aussi favorable que la configuration octaédrique avec une énergie de formation de 0.93 eV similaire aux 0.89 eV de la configuration O'. Seul le fer en position de substitution possède un moment magnétique non nul. Dans le cas des autres configurations, le moment magnétique du fer en position relaxée est nul même lorsque le magnétisme est pris en compte dans les calculs.

## 5.1. Effet du fer



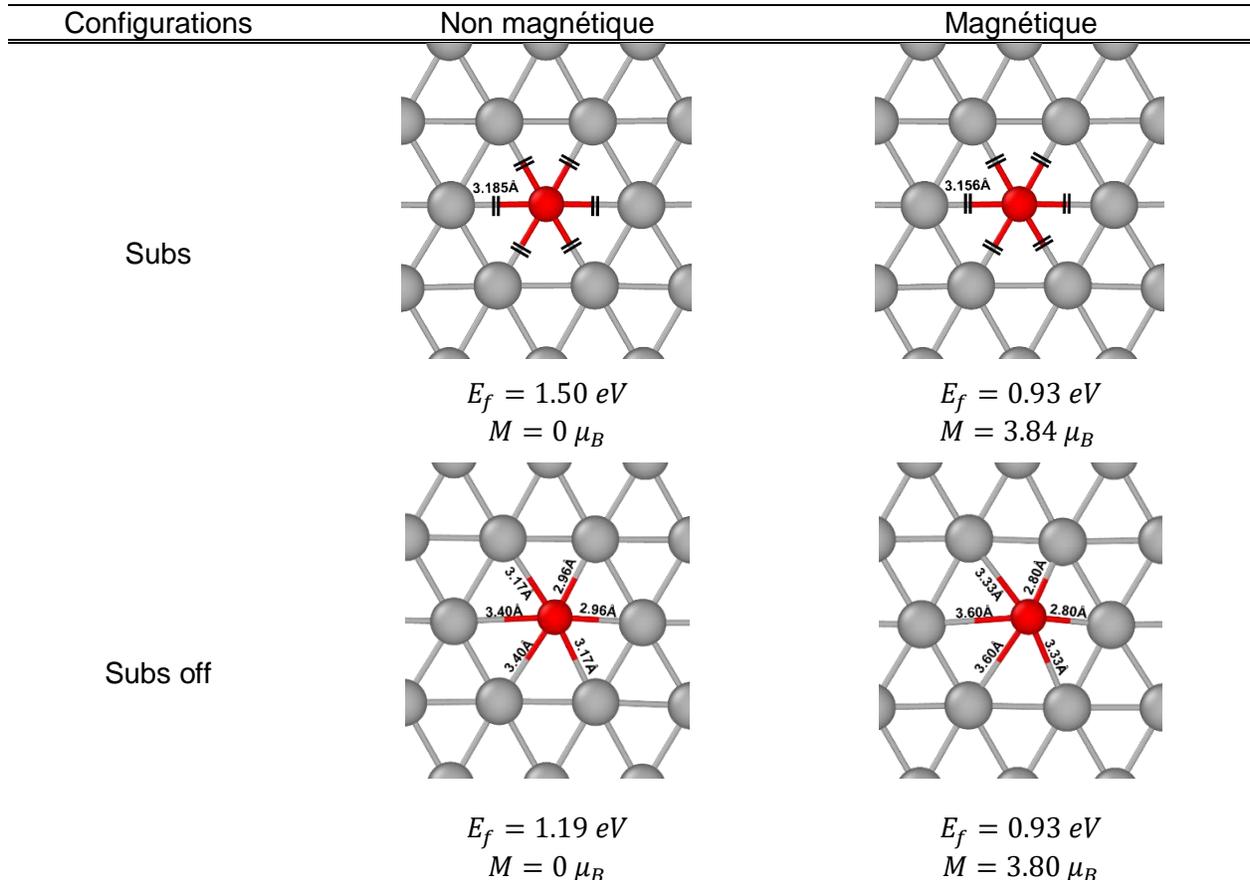
**Figure 5.1.1 :** Représentation des configurations d'un atome de fer en position interstitielle et en position substitutionnelle. La configuration O' est identique à O, à la différence d'une dilatation de la distance entre atomes de Zr proches voisins du Fe suivant la direction  $[\bar{1}101]$ .

**Tableau 5.1.1 :** Énergie de formation (absolue et relative) des différentes configurations du fer en position interstitielle et en position substitutionnelle. La configuration octaédrique est prise comme référence. Les différentes paramétrisations sont présentées dans le [Tableau 5.1.1](#). « Mag » et « Non Mag » font référence respectivement à des calculs magnétiques et non magnétiques.

		Paramétrisation #							
		#1		#2		#3		#4 [1]	
		$E_f$ (eV)	$\Delta E_f$	$E_f$ (eV)	$\Delta E_f$	$E_f$ (eV)	$\Delta E_f$	$E_f$ (eV)	$\Delta E_f$
O (Réf.)		0.98	0.00	0.89	0.00	0.86	0.00	-	0.00
O'		0.89	-0.09	0.64	-0.22	0.79	-0.07	-	-
BO		1.35	0.37	0.95	0.09	1.05	0.19	-	0.33
C		-	-	-	-	-	-	-	0.13
Subs	Non Mag.	1.50	0.52	1.41	0.55	1.47	0.61	-	0.39
	Mag.	0.93	-0.05	-	-	-	-	-	-
Subs off	Non Mag.	1.19	0.21	1.41	0.55	1.47	0.61	-	0.11
	Mag.	0.93	-0.05	-	-	-	-	-	-

## 5.1. Effet du fer

Il existe une configuration similaire à celle du fer en substitution « géométrique » nommée  $\text{Subs}_{\text{off}}$  pour laquelle l'atome de fer est légèrement déplacé de son site cristallographique. La [Figure 5.1.2](#) présente les valeurs des énergies de formation, des moments magnétiques et les distances entre l'atome de fer et ses premiers voisins pour les configurations S et  $\text{Subs}_{\text{off}}$ . Pour les calculs magnétiques, que le fer soit en position S ou  $\text{Subs}_{\text{off}}$ , il reste magnétique avec un moment de  $3.8 \mu_B$  et la même énergie de formation. En revanche, dans le cas non magnétique on distingue une différence importante des énergies de formation des positions Subs et  $\text{Subs}_{\text{off}}$ , correspondant respectivement à 1.5 eV et 1.19 eV.



**Figure 5.1.2 :** Comparaison des configurations Subs et  $\text{Subs}_{\text{off}}$  avec et sans magnétisme. Ces résultats ont été obtenus avec la paramétrisation #1. Les énergies de formation (eV) ainsi que les valeurs des moments magnétiques ( $\mu_B$ ) sont indiquées en dessous des schémas.

### 5.1.2. Interaction entre le fer et les amas lacunaires

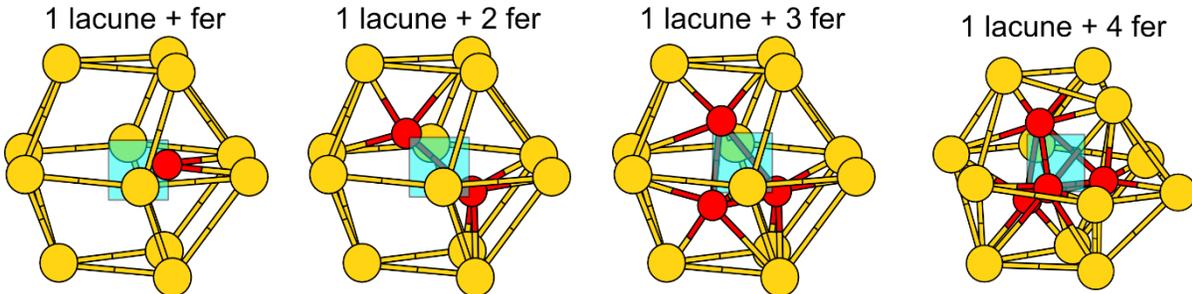
Dans cette section nous présentons l'effet du fer sur la stabilité relative des amas lacunaires. Les amas considérés sont les configurations basales, prismatiques et 3D (cavités).

#### Atomes de fer en insertion dans une lacune

La [Figure 5.1.3](#) décrit les configurations les plus favorables pour des atomes de fer en insertion dans une lacune. On notera que toutes les configurations testées ne sont pas représentées, mais seulement les plus stables, donc celles qui présentent les énergies de formation les plus faibles.

## 5.1. Effet du fer

Les positions des atomes de fer se révèlent être proches des sites octaédriques, et cela pour toutes les configurations. Le [Tableau 5.1.2](#) indique les distances entre les atomes de fer pour ces configurations. On remarque alors que les distances Fe-Fe sont relativement proches de la distance premier voisin du fer cubique centré avoisinant 2.49 Å.



**Figure 5.1.3 :** Représentation des configurations relaxées les plus stables pour une lacune en présence de fer. La lacune est représentée en bleue et se trouve au centre des structures. Le fer est représenté par les atomes rouges et le zirconium par les atomes jaunes. La configuration comportant 1 atome de fer est équivalente à la configuration substitutionnelle.

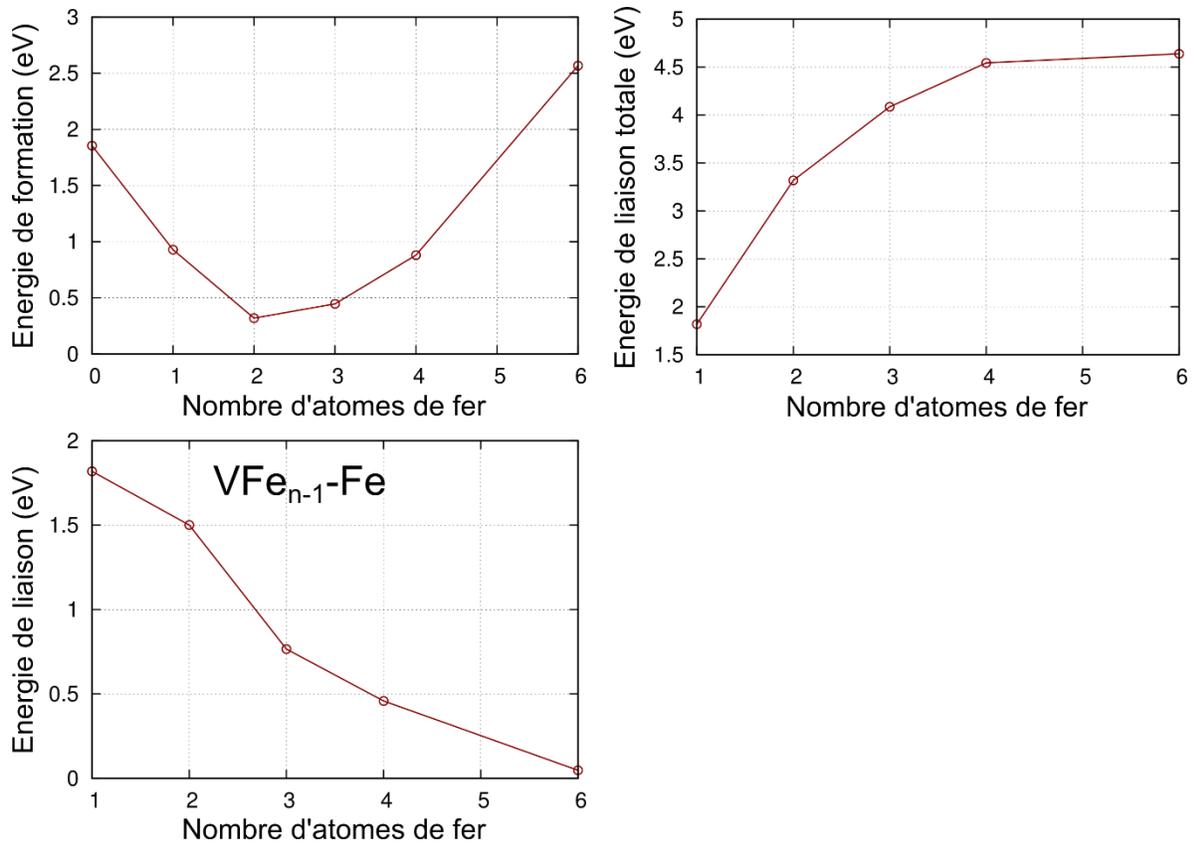
**Tableau 5.1.2 :** Distance entre atomes de fer pour les configurations représentées dans [Figure 5.1.3](#).

Configuration	1 lacune + 2 Fer	1 lacune + 3 Fer	1 lacune + 4 Fer
Distance 1-2 (Å)	2.28	2.42	2.31
Distance 1-3 (Å)	-	2.42	2.44
Distance 2-3 (Å)	-	2.22	2.37
Distance 1-4 (Å)	-	-	2.44
Distance 2-4 (Å)	-	-	2.37

La [Figure 5.1.4](#) présente le tracé des énergies de formation et de liaison totale ainsi que de l'énergie de liaison  $V_{Fe_{n-1}-Fe}$  en fonction de  $n$  (le nombre d'atomes de fer en insertion dans la lacune) avec ( $1 \leq n \leq 6$ ). La méthode de calcul pour les énergies de formation et de liaison totale est exposée dans la [partie 2.3.1](#) du chapitre 2. L'énergie de formation utilisée pour le calcul des énergies de liaison totale est celle d'un atome de fer interstitiel dans la configuration O'. Les résultats montrent que la lacune est fortement stabilisée par la présence de fer. En effet, la liaison entre un atome de fer et la lacune est relativement forte avec une valeur de 1.86 eV. On distingue aussi que 4 atomes de fer stabilisent aussi très bien la lacune avec une énergie de liaison de 0.46 eV. La configuration comportant 6 atomes de fer est instable avec une énergie de liaison  $V_{Fe_5Fe}$  quasiment nulle. Le fait que la courbe d'énergie de formation diminue pour les faibles valeurs de  $n$  montre que les atomes de fer s'attirent autour de la lacune et que la configuration la plus stable fer en solution est vraisemblablement celle de Fe sous la forme de petits amas autour d'un site lacunaire. Signalons également que Pasianot et Pérez [1] mentionnent l'existence d'une configuration di-interstitielle de fer plus stable encore que faute de temps nous n'avons pas eu l'occasion d'étudier. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement, nous pouvons conclure à ce stade que cela aura une conséquence importante pour la diffusion

Dans la prochaine section de cette partie, il est question de la stabilisation de petits amas de lacunes par la présence d'un atome de Fe dans le Zr hc.

## 5.1. Effet du fer



**Figure 5.1.4 :** Énergies de formation de liaison totale et de liaison  $VFe_{n-1}-Fe$  pour des atomes de fer insérés dans une lacune,  $n$  représente le nombre d'atomes de fer.

### Atomes de fer en insertion dans un amas de 7 lacunes

Cette partie concerne la simulation de l'insertion d'atomes de fer dans différents types d'amas lacunaires (basal, prismatique et cavité) contenant uniquement 7 lacunes. Dans ces amas, y sont insérés jusqu'à 7 atomes de fer. On notera que toutes les configurations testées ne sont pas représentées, mais seulement celles qui présentent les énergies de formation les plus faibles. Les atomes de fer ont été insérés sur différents sites, à l'intérieur de l'objet, afin de tester un maximum de configurations.

La [Figure 5.1.5](#) présente le tracé des énergies de formation et de liaison totale ainsi que l'énergie de liaison  $V_7Fe_{n-1}-Fe$ . La [Figure 5.1.6](#) illustre les différents types de défauts lacunaires (boucle prismatique, basale et cavité) dans lesquels sont insérés des atomes de fer. Bien que la configuration la plus stable (de peu) d'un atome de fer interstitiel soit la position octaédrique, les résultats ont montré que la majorité des configurations ayant les plus basses énergies sont celles où les atomes de fer se trouvent en position de substitution.

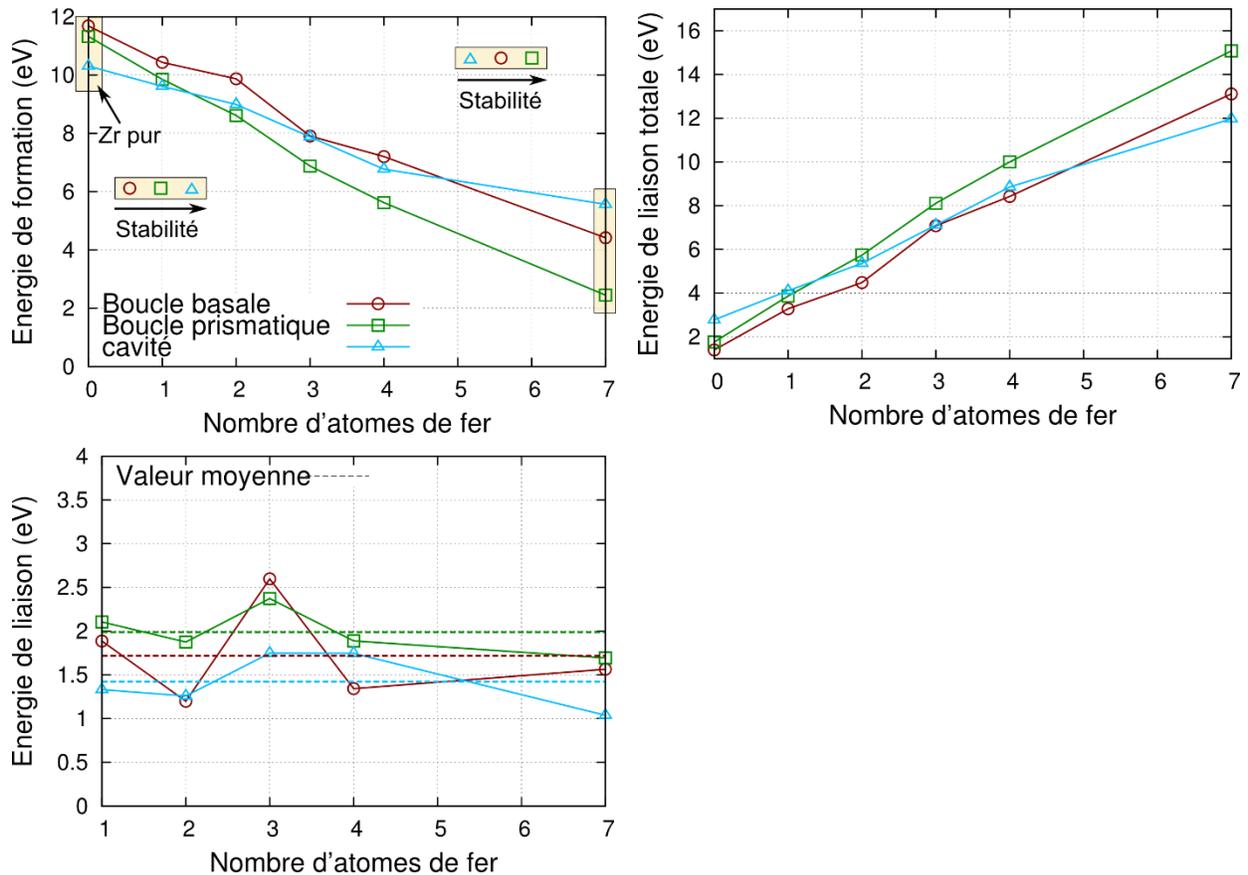
Concernant la stabilité des objets en présence de fer, les résultats montrent distinctement que le fer les stabilise de différentes façons, avec un plus grand impact pour la boucle <a>. En effet, à partir de deux atomes de fer, on observe un changement significatif de la stabilité relative entre la boucle prismatique et la cavité. On distingue aussi une forte amélioration de la stabilité pour la

## 5.1. Effet du fer

boucle basale qui était de loin la moins stable en absence de fer (ce qui correspond à  $n=0$ , Zr pur, dans la [Figure 5.1.5](#)). Pour finir, la liaison entre  $V_7Fe_{n-1}$  et Fe est plus élevée pour les boucles prismatique et basale que pour la cavité.

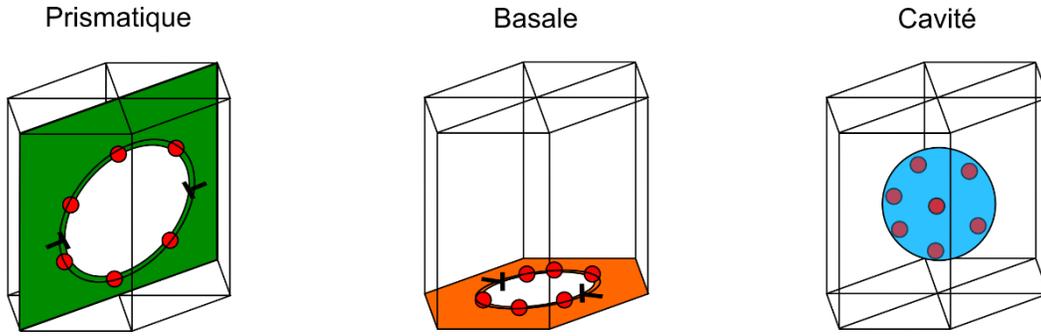
Pour les très petites tailles, les cavités deviennent donc les objets les moins stables dès lors que le fer est présent. Cela signifie que cet élément aurait tendance à stabiliser préférentiellement les boucles basales et prismatiques lacunaires. Ainsi la présence d'éléments d'alliage, comme le fer, constituerait peut-être l'une des raisons de l'absence de cavités dans le zirconium irradié. Ce type d'étude n'a pu être réalisé faute de temps pour les pyramides fautées, présentées dans le chapitre précédent.

La prochaine section reprend le même type d'étude, mais cette fois pour un amas de plus grande taille contenant 19 lacunes.



**Figure 5.1.5 :** Énergie de formation totale pour des atomes de fer insérés dans des amas de sept lacunes (boucles basale, prismatique et cavité).

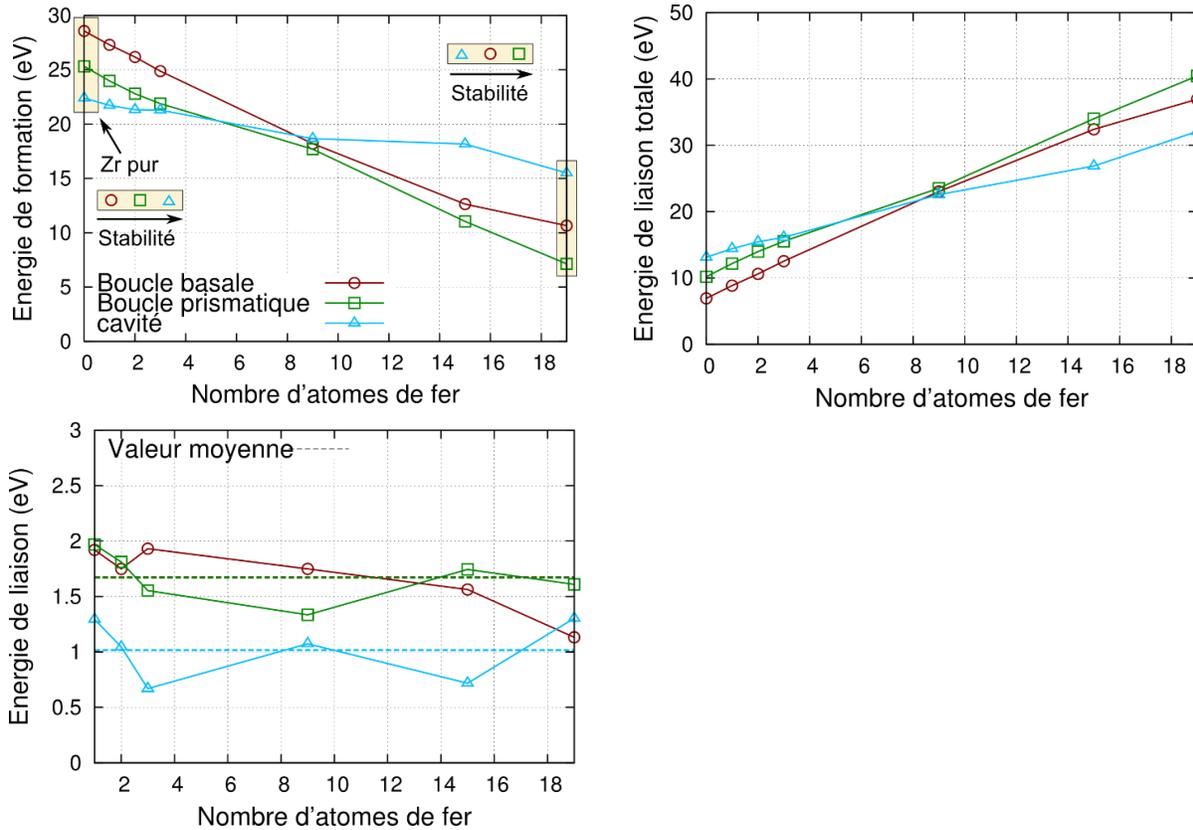
## 5.1. Effet du fer



**Figure 5.1.6 :** Représentation schématique des objets modélisés c'est-à-dire les boucles prismatique, basale et cavités en présence de sept atomes de fer (en rouge).

### Atomes de fer en insertion dans un amas de 19 lacunes

Cette section présente le même type d'étude que la précédente, mais cette fois-ci pour des amas lacunaires comportant 19 lacunes. Les atomes de fer sont insérés dans les cavités ainsi que dans les boucles basales et prismatiques. Comme pour l'amas de 7 lacunes, les résultats de relaxation montrent que les configurations les plus stables sont celles où les atomes de fer se trouvent en position de substitution.

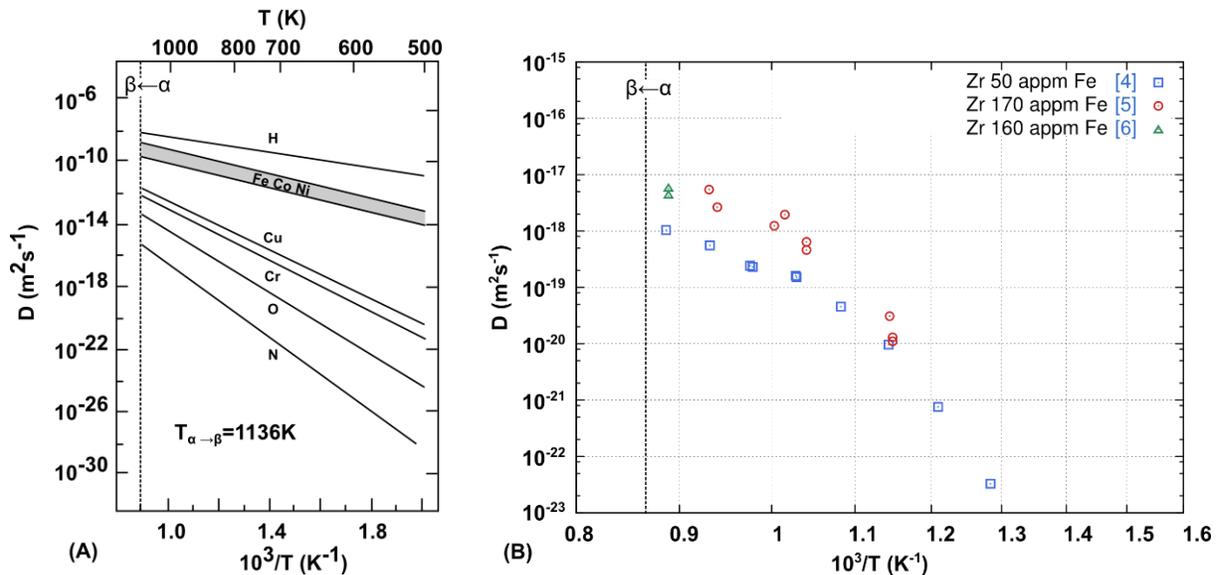


**Figure 5.1.7 :** Énergies de formation totale pour des atomes de fer insérés dans des amas de dix-neuf lacunes (boucle basale, prismatique et cavité).

## 5.1. Effet du fer

La Figure 5.1.7 présente les énergies de formation, liaison totale et liaison entre  $V_{19}Fe_{n-1}$  et Fe en fonction du nombre  $n$  d'atomes de fer. En présence d'atomes de fer, on constate le même comportement que pour le cas de l'amas contenant 7 lacunes. En effet, à partir de 4 atomes de fer, on observe le même changement de stabilité entre la boucle prismatique et la cavité. En l'absence de cet élément (Zr pur), la cavité est celle qui possède la meilleure stabilité avec une énergie de formation plus faible que celle des autres objets. En revanche, la cavité devient le moins stable des trois objets dès lors qu'il y a présence de fer. La stabilité de la boucle basale, quant à elle, est nettement améliorée.

### 5.1.3. Diffusion du fer et du zirconium



**Figure 5.1.8 :** (A) Coefficient de diffusion pour différents éléments dans le zirconium hc – schéma adapté de Hood [3] ; (B) Coefficient d'autodiffusion dans le zirconium- $\alpha$  monocristallin pour différentes concentrations de fer.

Les recherches menées à partir des années 70 autour des alliages de zirconium ont permis de mettre en évidence l'existence de diffuseurs ultras rapides (ultra fast diffuseurs [7,8]) dans le Zr hc parmi lesquels on trouve le Fer. La Figure 5.1.8 extraite de [3,4,6] donne un aperçu des différentes valeurs que peut prendre le coefficient de diffusion en fonction de la température. À titre de comparaison, le coefficient d'autodiffusion du Zr au voisinage de la température de transition  $\alpha$ - $\beta$  est de l'ordre de  $10^{-18}m^2/s$ . En général, on associe de telles valeurs de coefficients de diffusion à un mécanisme de diffusion de type interstitiel, qui va être par conséquent étudié par la suite. Un deuxième aspect associé à la présence notamment de Fe en faible quantité en solution solide est l'accélération de l'autodiffusion du Zr [9] ainsi que celle de la diffusion d'éléments en solution substitutionnelle [6]. Ceci laisse penser que Fe, (tout comme les autres diffuseurs rapides probablement) interagit avec les lacunes qui assurent la diffusion hors irradiation. Pour cette raison les interactions entre le fer et la lacune dans le Zr hc sont également étudiées dans cette partie.

## 5.1. Effet du fer

### *Migration du fer et mécanismes de diffusion*

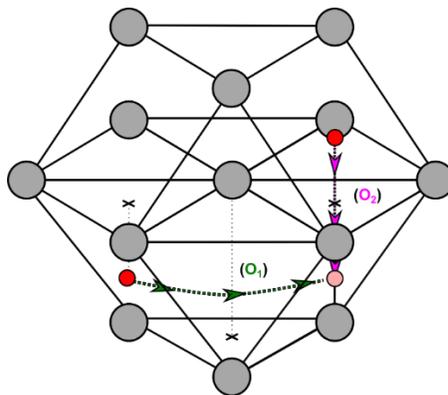
Il a été montré dans la [partie 5.1.1](#) que le fer puisse se trouver en position interstitielle ou position substitutionnelle avec des énergies de formation similaires ( $\Delta E_f = 0.04 \text{ eV}$ ). Les barrières d'énergies pour le mécanisme interstitiel ainsi que celles du mécanisme lacunaire ont par conséquent été calculées en utilisant la méthode NEB.

#### Mécanisme interstitiel

Le fer en position octaédrique représente la configuration la plus stable avec celle du fer en substitution. Par souci de simplicité, le mécanisme de diffusion interstitiel considéré tiendra compte uniquement des chemins de migration entre les sites octaédriques de la structure hc. La [Figure 5.1.9](#) représente les deux chemins de migration ( $O_1$ ) et ( $O_2$ ) du fer entre les sites octaédriques. Soit le chemin ( $O_1$ ) la migration suivant les directions  $\langle a \rangle$  avec 6 sauts possibles, et le chemin ( $O_2$ ) la migration suivant la direction  $\langle c \rangle$  avec 2 sauts possibles.

Les résultats obtenus sont présentés dans le [Tableau 5.1.3](#) et montrent des barrières d'énergie similaires, de l'ordre de 0.35 eV. Comme la migration interstitielle ne nécessite pas la formation de lacune, l'énergie d'activation est directement celle de la barrière. Ces résultats sont très proches des valeurs obtenues par Pasianot et Pérez [1] (environ 0.3 eV dans leur cas bien que le chemin de migration proprement dit n'ait pas été évalué), en utilisant un code différent (SIESTA) et d'autres types de pseudopotentiels ce qui valide notre approche. Les énergies d'activation issues de l'expérience [10] sont en moyenne de l'ordre de 1.75 eV pour les températures  $T < 1000 \text{ K}$  et 1.0 eV pour  $T > 1000 \text{ K}$ . Ces valeurs, très différentes de nos résultats, suggèrent que d'autres mécanismes sont à l'origine de la diffusion du fer. Pasianot et Pérez [1] suggèrent que les atomes de Fe interstitiels peuvent être piégés par la formation de bi-interstitiels. Nos résultats montrent par ailleurs que des petits amas de quelques atomes de Fe agrégés autour d'une lacune ont une stabilité supérieure à celle des atomes isolés. En partant des configurations stables, il faudrait fournir une énergie de dépiégeage qui s'ajouterait à l'énergie de migration interstitielle pour conduire à une énergie d'activation plus proche des résultats expérimentaux.

Les résultats qui précèdent ont montré que le fer substitutionnel était aussi stable que le fer interstitiel (O). Ceci suggère que le Fe Subs peut jouer un rôle dans la diffusion du Fe, mais aussi dans celle du Zr. Pour tester ces hypothèses, nous avons étudié le mécanisme de diffusion lacunaire exposé par la suite.



**Figure 5.1.9** : Chemins de migration du fer en position octaédrique.

## 5.1. Effet du fer

**Tableau 5.1.3** : Valeurs des énergies de migration et d'activation pour les chemins O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub>.

Configurations	$E_m$ (eV) – ce travail	$E_a$ (eV) – ce travail	$E_a$ (eV) Exp. [10]
O <sub>1</sub> (⊥)	0.35	0.35	1.68 T<1032 K 1.09 T>1032 K
O <sub>2</sub> (∥)	0.34	0.34	1.81 T<980 K 0.94 T>980 K

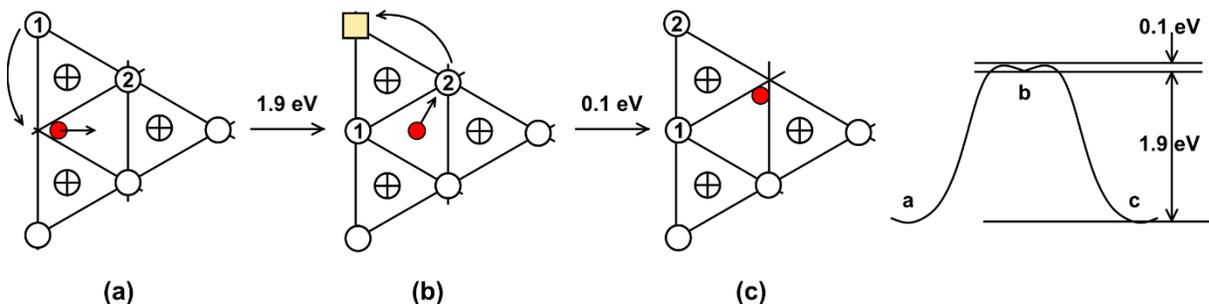
### Mécanisme lacunaire

La migration des atomes de Zr dans le zirconium hc se fait à l'équilibre thermodynamique par mécanisme lacunaire. Les valeurs expérimentales et numériques de l'énergie d'activation sont présentées dans le [Tableau 4.1.1](#) du chapitre 4 et sont respectivement de l'ordre de 3 eV et 2.5 eV, cet écart demeurant pour l'heure mal compris. En présence de solutés (Fe), une accélération de l'autodiffusion a été constatée expérimentalement et on peut donc envisager un couplage entre la diffusion de Fe et celle de Zr.

Deux scénarios sont considérés ici :

- i- La [Figure 5.1.10](#) présente le premier d'entre eux et consiste en un mouvement corrélé du fer substitutionnel et de son entourage. L'énergie d'activation de ce mécanisme est donc directement celle de la barrière de migration. Ces valeurs sont présentées dans le [Tableau 5.1.4](#). Le mouvement du fer ainsi que ceux des atomes « 1 » et « 2 » se fait de manière corrélée.
- ii- Le second scénario propose un mécanisme lacunaire similaire à celui opérant dans le zirconium pur, mais en considérant cette fois un atome de fer en substitution à une distance premier voisin d'une lacune. Deux types de sauts sont possibles et sont représentés par les configurations « e<sub>1</sub> » et « a<sub>1</sub> » de la [Figure 5.1.11](#). Les résultats des énergies d'activation sont présentés dans le [Tableau 5.1.4](#).

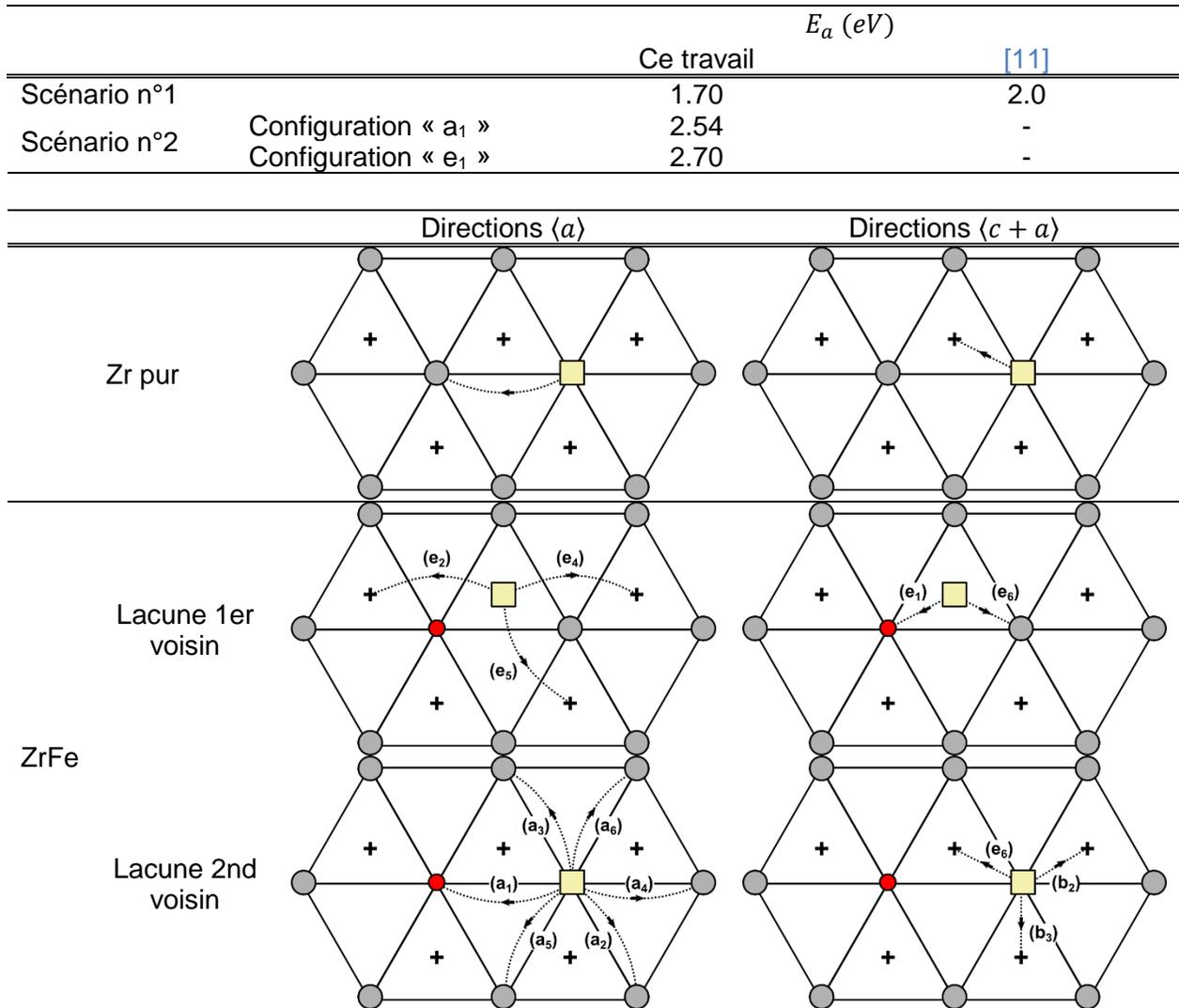
La comparaison des énergies d'activation entre ces deux scénarios montre que le mécanisme corrélé possède la barrière d'énergie la plus basse, avec une valeur de 1.70 eV. Le second mécanisme, quant à lui, possède une énergie d'activation de 2.6 eV. Dans la mesure où il faut ajouter l'énergie de dépiégeage, ces énergies ne sont pas directement comparables aux valeurs expérimentales de l'énergie d'activation.



**Figure 5.1.10** : Scénario n°1, mécanisme de diffusion « corrélé » du fer substitutionnel et de son entourage. Schéma adapté de [11].

**Tableau 5.1.4** : Énergie d'activation du fer substitutionnel pour les deux scénarios considérés.

## 5.1. Effet du fer



**Figure 5.1.11** : Schémas représentant les différents chemins de migration possibles pour la lacune dans le zirconium pur et en présence de fer. L'atome de fer et la lacune sont représentés respectivement par le rond rouge et le carré jaune.

### Migration de la lacune en présence du fer substitutionnel

Il existe deux configurations Fe-Lacune premiers voisins distinctes, la plus stable ( $E_{\text{r}}^{\text{OP}}=2,69$  eV) correspond aux deux entités qui occupent des plans de base différents. Lorsque l'atome de fer et la lacune se trouvent en position premiers voisins dans le même plan de base l'énergie de formation de la paire est de  $E_{\text{r}}^{\text{P}}=2,77$  eV.

Partant de ces configurations, la [Figure 5.1.11](#) présente les différents chemins de migration pour la lacune lorsqu'elle se trouve dans le Zr pur ou à proximité d'un atome de fer en position substitutionnelle. Tous les sites cristallins étant identiques dans le zirconium pur hc, il n'existe qu'une seule configuration possible pour la lacune. Celle-ci conduit alors à deux types de sauts possibles (saut basal et non basal). On distingue au total 6 sauts équivalents pour les directions  $\langle a \rangle$  et 6 autres sauts équivalents pour les directions  $\langle c+a \rangle$ . Dès lors que l'on considère

## 5.1. Effet du fer

un atome de fer en position de substitution à proximité de la lacune, les symétries du système sont fortement réduites et conduisent à un nombre de types de sauts possibles beaucoup plus nombreux.

Les résultats du calcul des barrières d'énergie pour ces sauts sont présentés dans le [Tableau 5.1.5](#). Remarquons qu'il existe des sauts symétriques, pour lesquels la configuration de départ et d'arrivée est identique à une translation près. Il s'agit ici des sauts  $a_1$  et  $e_1$  qui correspondent à l'échange Fe-lacune (respectivement 0.66 eV et 0.82 eV ce qui indique a priori une migration plus rapide dans le plan de base par ce mécanisme) et  $e_2$ ,  $a_3$  et  $a_5$  qui permettent aux atomes de Zr autour du Fe de migrer avec une barrière d'échange avec la lacune inférieure à celle de la lacune isolée (0.15 et 0.43 eV à comparer à 0.66 eV pour les sauts dans le plan de base). Le saut  $e_6$  permet à la lacune de rester dans le cercle des premiers voisins de l'atome de Fe, mais en changeant de plan de base. Pour les sauts non symétriques il y a une barrière « basse » et une barrière « haute » distinctes. De manière générale, les valeurs hautes sont obtenues lorsque la lacune s'éloigne de l'atome de fer : sauts  $a_2$ ,  $a_4$ ,  $a_6$ ,  $e_4$ ,  $e_5$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  alors que les valeurs basses correspondent aux chemins de retour auprès de l'atome de fer. De la différence d'énergie entre aller et retour on déduit que l'énergie de liaison lacune atome de fer est de l'ordre 0.40 eV.

**Tableau 5.1.5** : Énergies de migration (en eV) pour les différents sauts présentés dans la [Figure 5.1.11](#). Les cases vertes représentent les barrières de basses énergies. La paramétrisation #2 du [Tableau 2.2.2](#) a été utilisée pour ces calculs la seule différence est l'utilisation d'une supercellule contenant 200 atomes.

Configurations	$E_m$ (eV)		
	Barrières haute	Barrières basse	
$a_1$	0.66	0.66	<p>Barrière haute    Barrière basse</p>
$a_2$	0.77	0.54	
$a_3$	0.43	0.43	
$a_4$	0.60	0.20	
$a_5$	0.27	0.27	
$a_6$	0.65	0.20	
$e_6$	0.10	0.02	
$e_1$	0.82	0.82	
$e_2$	0.15	0.15	

Ayant présenté les résultats concernant les mécanismes élémentaires de diffusion une analyse globale est réalisée par la suite.

Compte tenu des résultats précédents, cette section propose de déterminer les coefficients de diffusion du zirconium et du fer.

Afin de calculer leurs coefficients, il faut :

- i- Recenser les espèces mobiles associées à leurs coefficients de diffusion intrinsèque ;
- ii- Déterminer la proportion des espèces dans la matrice.

. Nous avons vu que le fer et le zirconium peuvent migrer selon 3 types de mécanismes distincts. Ces mécanismes sont présentés dans le [Tableau 5.1.6](#).

## 5.1. Effet du fer

**Tableau 5.1.6** : Synthèse des mécanismes de diffusion pour le fer et le zirconium.

Mécanisme	Fe	Zr
#1	Mécanisme interstitiel lorsque le fer est en position octaédrique (O)	Mécanisme lacunaire
#2	Mécanisme coopératif lorsque le fer est en position de substitution (Subs)	Mécanisme coopératif lorsque le fer est en position de substitution
#3	Mécanisme lacunaire lorsque le fer est en position de substitution avec une lacune premier voisin	Mécanisme lacunaire lorsque le fer est en position de substitution avec une lacune premier voisin

Chacun des mécanismes  $i$  possède un coefficient de diffusion « intrinsèque » que l'on nommera  $D_{Zr}^i$  et  $D_{Fe}^i$ . Le coefficient de diffusion total de l'espèce  $e$  (Fe ou Zr) est donné par l'expression (5.1.1) ci-dessous :

$$D_e^t = \sum_i \chi_i D_e^i \quad (5.1.1)$$

Avec  $\chi_i$  la fraction atomique de l'espèce  $i$  rapportée au nombre d'atomes de l'espèce qui diffuse. Concernant les espèces, il y a les espèces conservées (Fe) et les espèces non conservées (lacunes). Leur quantité se calcule de façon différente, mais en utilisant toujours les énergies de formation.

On suppose ici que chaque mécanisme  $D_e^i$  suit une loi de type Arrhenius telle que :

$$D_e^i = D_0^i e^{\left(-\frac{E_m^i}{kT}\right)} \quad (5.1.2)$$

où  $E_m^i$  représente l'énergie de migration de l'espèce  $e$  associée au mécanisme  $i$ . Le coefficient pré-exponentiel  $D_0^i$  a été approximé de la façon suivante :

$$D_0^i = \frac{1}{6} d^2 \nu_D \quad (5.1.3)$$

Avec  $d$  et  $\nu_D$  la distance premier voisin (3.23 Å) et la fréquence de Debye ( $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) respectivement. Ces valeurs sont des valeurs typiques pour les mécanismes classiques. Il est fort possible que la valeur de  $\nu_D$  ne soit pas adaptée au mécanisme coopératif, mais il s'agit ici de dégager des ordres de grandeur plutôt que de donner des valeurs précises. Dans ce même état d'esprit, les paramètres effectifs peuvent varier d'un mécanisme à l'autre et nous allons négliger par exemple la multiplicité de certains types de saut (multiplicité de 1 considéré pour tous les mécanismes). De même, les effets anharmoniques important à haute température ne sont pas pris en compte.

Le [Tableau 5.1.7](#) recense les énergies de migration associées à chaque mécanisme. Elles permettent de déterminer les coefficients de diffusion « intrinsèques ».

## 5.1. Effet du fer

**Tableau 5.1.7** : Énergie de migration effective associée à chaque mécanisme.

Mécanisme	$E_m^i$ (eV)	
	Zr	Fe
Lacune	0.6	-
Fe-lacune	0.3	0.8
Coordonné	1.7	1.7
Interstitial	-	0.35

Il s'agit dans un deuxième temps de déterminer les fractions atomiques  $\chi_i$  des défauts ou complexes de défauts permettant de calculer le coefficient de diffusion total  $D_e^t$ .

Le cas le plus simple est celui de la lacune, qui représente une espèce non conservée. Sa fraction atomique peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\chi_{lac} = e^{\left(\frac{E_f^{lac}}{kT}\right)} \quad (5.1.4)$$

Avec  $E_f^{lac}$  l'énergie de formation de la lacune prise égale à 1.85 eV.

Pour les complexes qui font intervenir des atomes de fer, il faut tenir compte de la loi de conservation. On peut exprimer leur fraction atomique comme suit :

$$\chi^i = A n_{Fe}^i e^{\left(\frac{E_f^i}{kT}\right)} \quad (5.1.5)$$

Où

$$\chi_0^{Fe} = \sum_i \chi^i \quad (5.1.6)$$

Et

$$A = \frac{\chi_0^{Fe}}{\sum_i n_{Fe}^i e^{\left(\frac{E_f^i}{kT}\right)}} \quad (5.1.7)$$

Les grandeurs  $\chi_0^{Fe}$ ,  $n_{Fe}^i$  et  $E_f^i$  représentent respectivement la fraction atomique totale de fer en solution, le nombre d'atomes de fer contenus dans l'entité  $i$  ainsi que l'énergie de formation de l'entité  $i$ . Dans le cas qui nous intéresse, les entités contenant du fer sont listées dans le [Tableau 5.1.8](#).

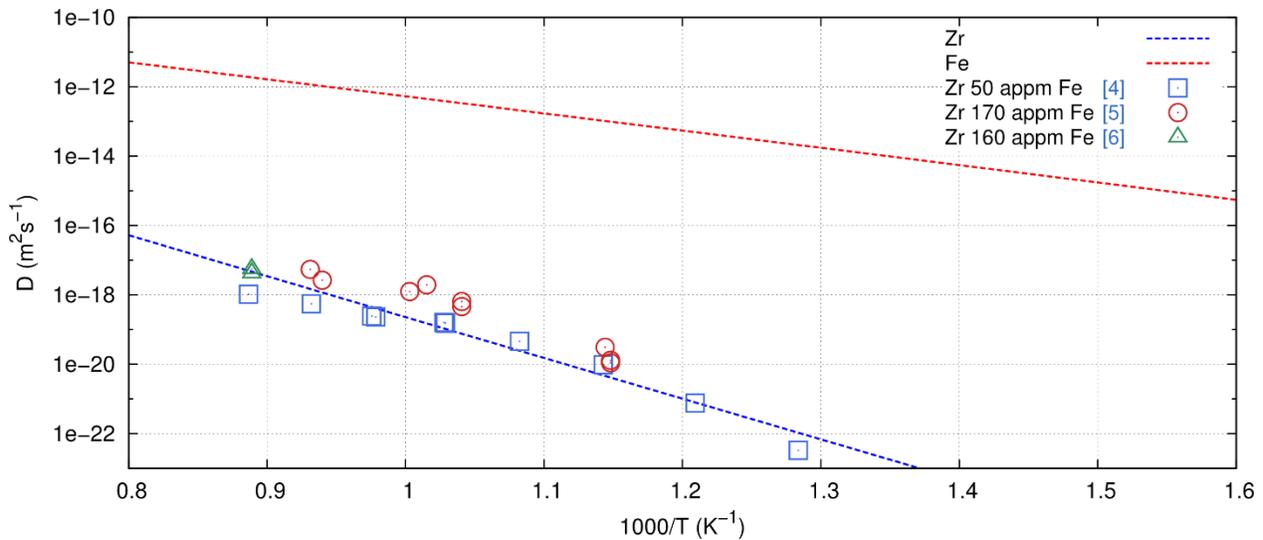
**Tableau 5.1.8** : Configurations atomiques faisant intervenir du fer (espèce conservée).

Système	$n_{Fe}^i$	$E_f^i$ (eV)
Fe (O)	1	0.98
Fe (Subs)	1	0.93
Fe (Subs) + lacune 1 <sup>er</sup> voisin	1	2.75
2Fe + lacune	2	0.32
3Fe + lacune	3	0.45
4Fe + lacune	4	0.88

## 5.2. Effet de l'hydrogène

Notons que pour déterminer les différentes fractions atomiques nous faisons intervenir des configurations non mobiles, mais très stables. Par ailleurs notons que pour déterminer le coefficient de diffusion du fer les fractions atomiques données par l'expression (5.1.5) doivent être rapportées à  $\chi_0^{Fe}$ .

La Figure 5.1.12 illustre les variations avec la température des coefficients de diffusion obtenus. Nous constatons que l'énergie d'activation pour la diffusion du Fer est proche de 1 eV, ce qui correspond à l'énergie nécessaire pour promouvoir les paires de Fer en position interstitielle plus l'énergie de migration du Fe octaédrique. Ce résultat est compatible avec les valeurs expérimentales précédemment mentionnées à haute température. En revanche, contrairement à ce qui est présenté sur la Figure 5.1.8 (B), nous n'avons pas noté d'influence de la présence de Fe sur la mobilité du Zr, ce qui indique que des recherches supplémentaires sont nécessaires concernant ce point précis.



**Figure 5.1.12 :** Coefficient de diffusion du Fe et du Zr en présence de Fe. Ce dernier est identique à celui du Zr pur, quelle que soit la teneur de Fe testée (entre 10 et 400 appm).

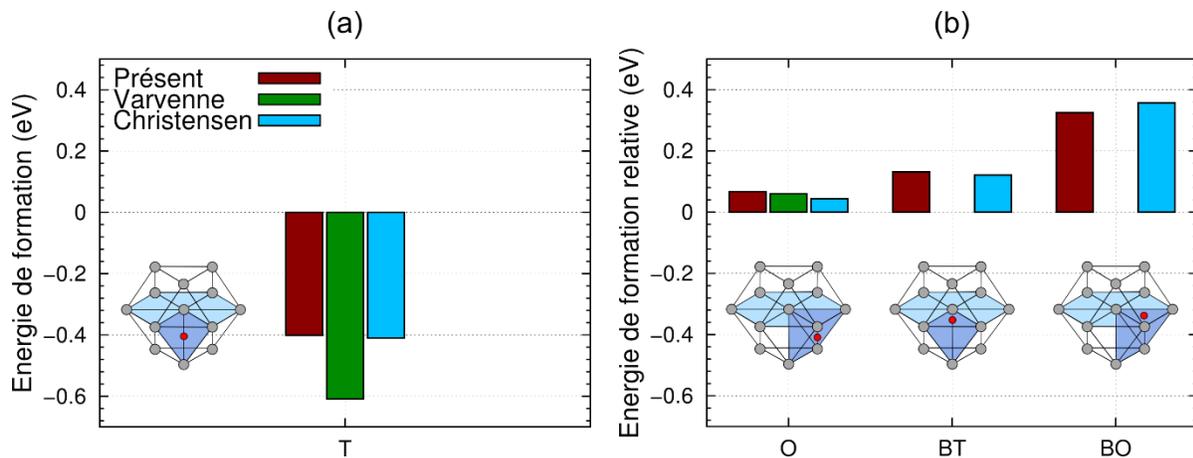
## 5.2. Effet de l'hydrogène

L'étude menée par Suresh et al. [12] (cf. 3.3.3 du chapitre 3) a montré qu'une faible quantité d'hydrogène, de l'ordre de 100 appm, affecte significativement la cinétique de croissance pour les alliages de zirconium. Cette partie a pour objectif d'étudier les stabilités relatives des boucles de dislocation prismatique, basale et cavité en présence d'hydrogène.

### 5.2.1. L'hydrogène interstitiel

La Figure 5.2.1 décrit les configurations les plus stables pour un atome d'hydrogène en position interstitielle. Celle-ci montre que la configuration tétraédrique (T) est la plus favorable suivie de la configuration octaédrique (O). On constate que ces énergies de formation sont négatives. Les stabilités entre les configurations (T) et (O) sont très proches avec une différence d'énergie de 0.07 eV. Les paramètres de simulation utilisés sont présentés dans le Tableau 2.2.3 du chapitre 2.

## 5.2. Effet de l'hydrogène



**Figure 5.2.1 :** (a) Énergie de formation de l'hydrogène en position tétraédrique ; (b) Énergie relative entre les configurations O, BT et BO avec la configuration T. Les valeurs de Varvenne et al. [13] et Christensen et al. [14] sont également représentées.

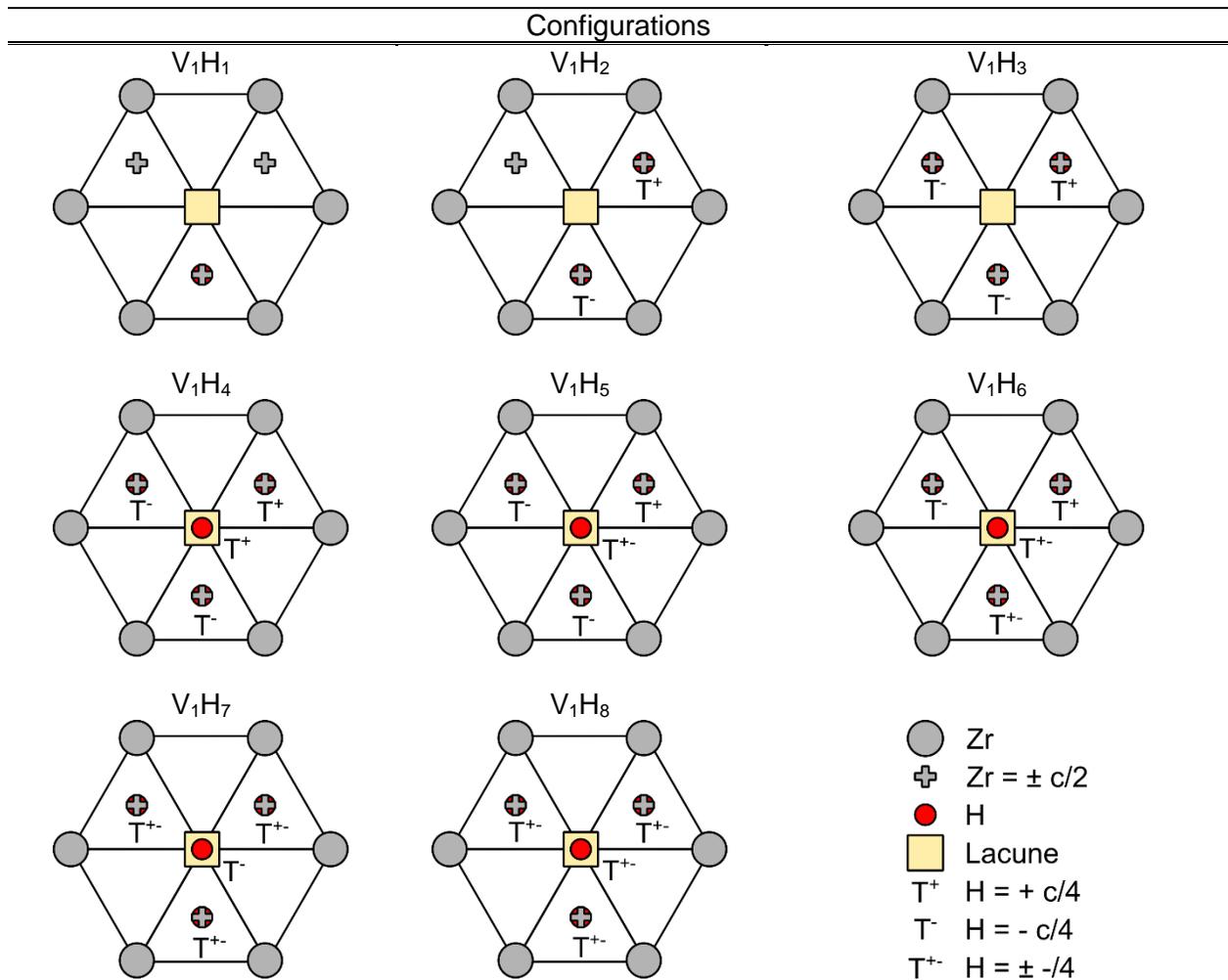
### 5.2.2. Interaction entre l'hydrogène et les amas lacunaires

#### Interaction entre l'hydrogène et la lacune

Le [Tableau 5.2.1](#) ci-dessous présente les configurations les plus favorables pour des atomes d'hydrogène en insertion dans une lacune. On notera que toutes les configurations testées ne sont pas représentées, mais seulement celles qui possèdent les énergies de formation les plus basses. Les résultats de relaxation montrent que les configurations les plus stables sont celles où les atomes d'hydrogène se situent dans les sites tétraédriques.

## 5.2. Effet de l'hydrogène

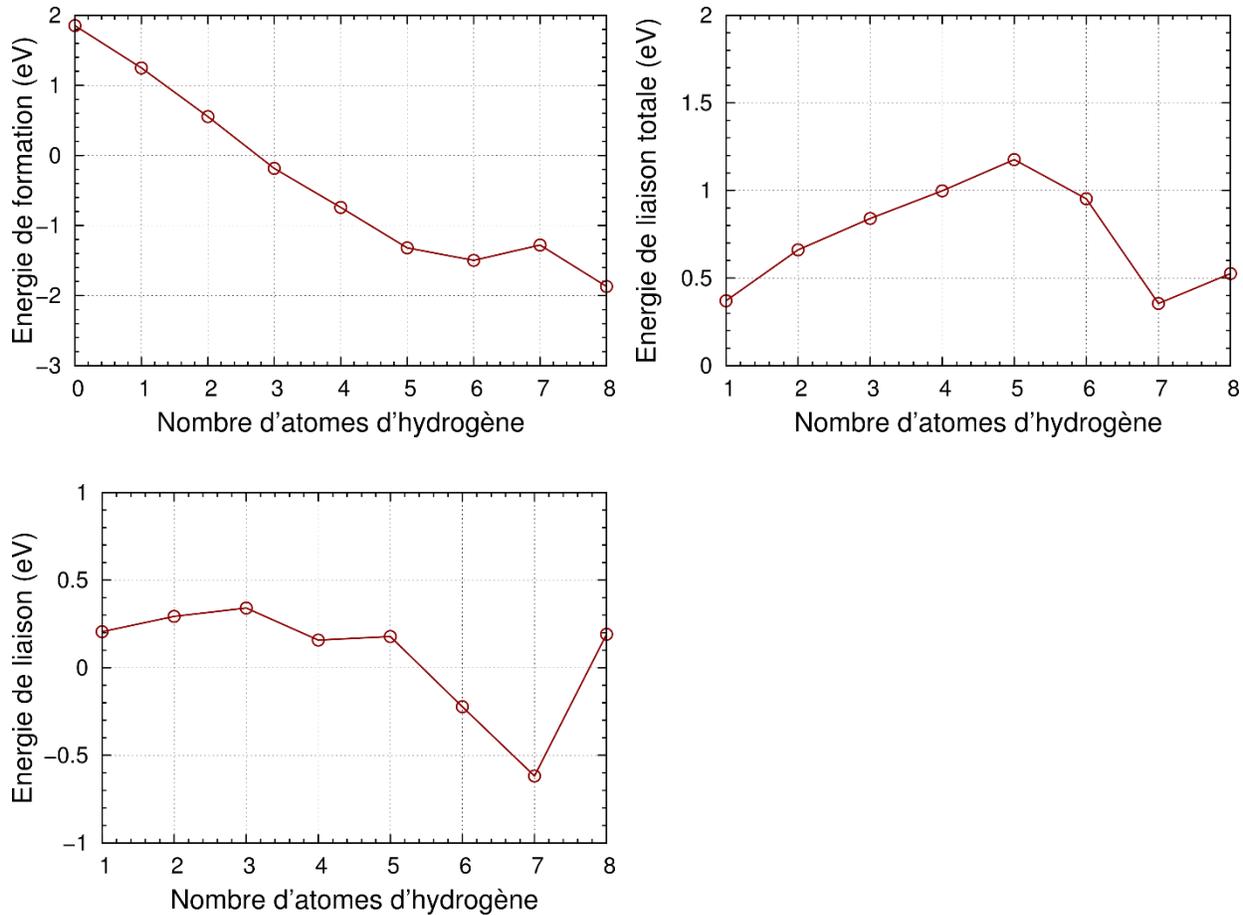
**Tableau 5.2.1** : Description des configurations les plus stables pour des atomes d'hydrogène en insertion dans une lacune. Les ronds rouges représentent les positions des atomes d'hydrogène en site T.



La [Figure 5.2.2](#) ci-dessous présente les énergies de formation, liaison totale et liaison entre  $VH_n$  et H. Les résultats montrent que le système  $VH_5$  est celui qui possède la meilleure stabilité. On observe en effet que la liaison entre le 6<sup>ème</sup> atome d'hydrogène et le système  $VH_5$  devient répulsive avec une valeur négative de -0.25 eV.

Ces résultats peuvent être interprétés par un effet de piégeage des atomes de H par la lacune, et ce jusqu'à un nombre de 5. Le gain d'énergie par atome d'hydrogène dû au piégeage est de l'ordre de 0.2 eV (pour un nombre d'atomes d'hydrogène inférieur à 6). Cette valeur est relativement faible en comparaison de celle obtenue pour le fer, de l'ordre de 1 eV (cf. [partie 5.1.2](#)).

## 5.2. Effet de l'hydrogène



**Figure 5.2.2 :** Énergies de formation, de liaison totale et partielle d'atomes d'hydrogène agglomérés au voisinage d'une lacune.

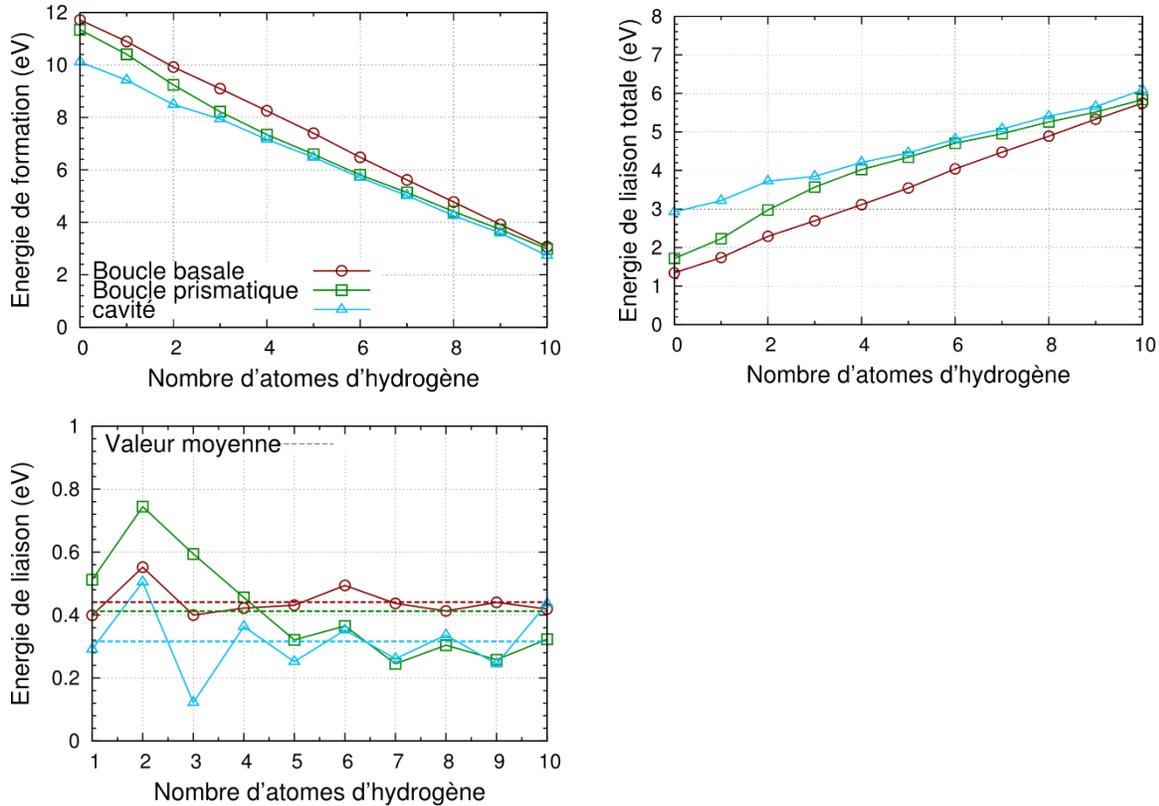
### Interaction entre l'hydrogène et un amas contenant 7 lacunes

Dans cette partie on traite des résultats obtenus en insérant jusqu'à dix atomes d'hydrogène dans des amas de 7 lacunes assemblées sous la forme de boucles de dislocation basale et prismatique ainsi que des cavités.

Le [Tableau B.1.1](#) de l'annexe B présente le détail des configurations les plus stables. On notera que toutes les configurations testées ne sont pas représentées, mais seulement celles qui présentent les énergies de formation les plus faibles. Les calculs de relaxation ont montré que pour les configurations les plus stables, les atomes d'hydrogène se placent dans les sites octaédriques plutôt que dans les sites tétraédriques.

La [Figure 5.2.3](#) présente les énergies de formation, liaison totale et liaison partielle entre un atome d'hydrogène et le système  $V_7H_{n-1}$ . On constate que la présence d'hydrogène diminue considérablement les énergies de formation des systèmes. Les énergies de liaison  $V_7H_{n-1}-H$  sont nettement plus importantes pour les boucles basale et prismatique que pour la cavité, une tendance qui est identique à celle constatée pour le fer.

### 5.3. Comparaison entre le fer et l'hydrogène

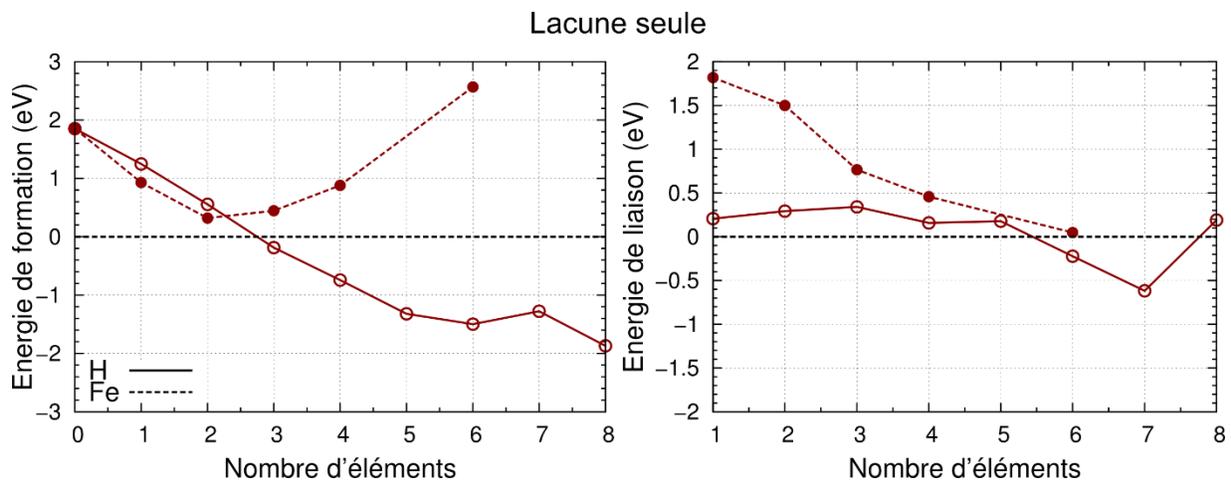


**Figure 5.2.3 :** Représentation de l'énergie de formation totale, l'énergie de liaison totale ainsi que l'énergie de liaison partielle entre  $V_7H_{n-1}-H$  (où  $n$  représente le nombre d'atomes d'hydrogène) pour des atomes d'hydrogène en insertion dans un amas de 7 lacunes.

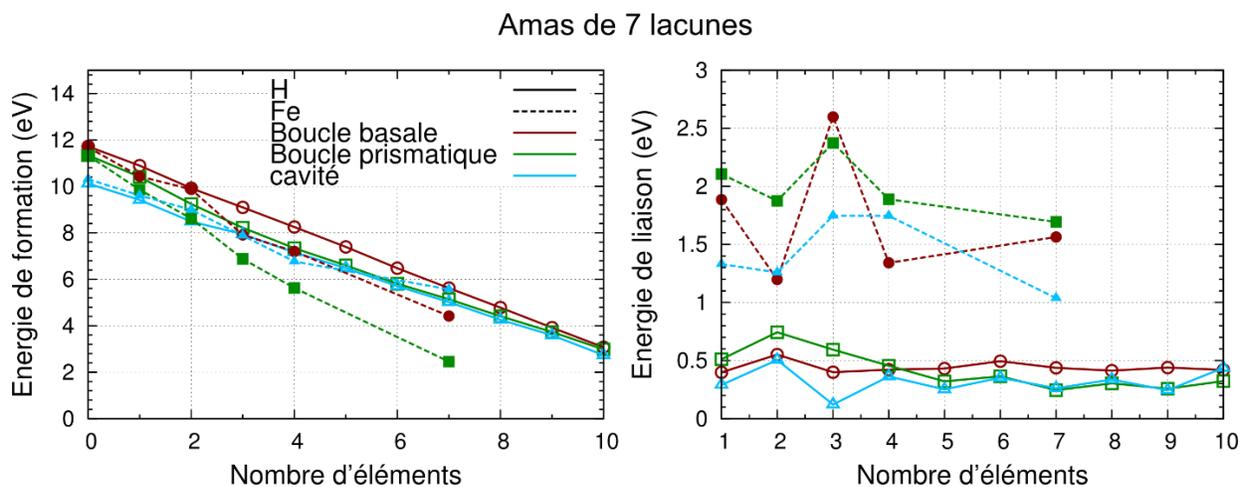
### 5.3. Comparaison entre le fer et l'hydrogène

Les [Figure 5.3.1](#) et [Figure 5.3.2](#) ci-dessous comparent les effets du fer et de l'hydrogène agglomérés autour d'une lacune et autour d'amas lacunaires contenant 7 lacunes. De manière générale, ces résultats montrent que le fer et l'hydrogène sont piégés par la lacune et qu'ils stabilisent les amas lacunaires, avec une préférence pour les boucles basales et prismatiques. La comparaison des énergies de liaison entre le fer et l'hydrogène pour le complexe  $V_7X_{n-1}-X$  (où  $X$  représente l'élément fer ou hydrogène) montre que le fer est beaucoup plus liant avec des énergies de liaison comprises entre 1.0 et 1.5 eV, contre 0.2 - 0.5 eV pour l'hydrogène. Cependant, l'hydrogène étant moins volumineux que le fer, cela lui permet de s'insérer en plus grande quantité dans les amas, tout en conservant sa capacité de liaison, en comparaison du fer qui la voit décroître.

### 5.3. Comparaison entre le fer et l'hydrogène



**Figure 5.3.1 :** Comparaison entre les effets du fer et de l'hydrogène agglomérés autour d'une lacune.



**Figure 5.3.2 :** Comparaison entre les effets du fer et de l'hydrogène en insertion dans un amas de 7 lacunes.

### 5.4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre nos résultats concernant l'effet du fer et de l'hydrogène sur les stabilités relatives des amas lacunaires, et plus particulièrement sur les boucles à composante <c>. La présence de ces éléments en solution pourrait améliorer la stabilité des objets lacunaires ce qui permettrait d'apporter des éléments de réponse sur leur germination sous irradiation.

Une étude a également été réalisée sur les mécanismes de migration du fer et de la lacune lorsque celle-ci se trouve à proximité d'un atome de fer en position substitutionnelle. Nos résultats sont compatibles avec les valeurs expérimentales obtenues pour la diffusion du fer, mais nous n'avons pas réussi à élucider l'influence que cet élément a sur la diffusion du Zr.

L'étude des stabilités relatives des amas lacunaires dans le zirconium pur a été présentée dans le [chapitre 4](#). Les résultats montrent que pour les faibles tailles ( $n < 20$  lacunes), les configurations 3D (cavités) sont les plus stables, suivies des configurations prismatiques et basales. L'objectif de cette partie a été d'étudier l'effet de la présence fer et d'hydrogène sur la stabilité relative de ces mêmes configurations. Faute de temps, l'influence de ces éléments sur les pyramides de fautes d'empilement n'a pu être étudiée et constitue l'une des perspectives de ce travail.

Plusieurs atomes de fer et d'hydrogène ont été rassemblés dans un premier temps autour d'une lacune seule isolée. Les résultats que celle-ci peut favorablement accueillir jusqu'à 4 atomes de fer et 5 atomes d'hydrogène. Les énergies de liaison pour le complexe  $ZrVX_{n-1}-X_n$  (où V représente la lacune et X un élément, fer ou hydrogène dans ce cas) sont supérieures à 0.5 eV pour le fer (avec  $n < 5$ ) et en moyenne de l'ordre de 0.2 eV pour l'hydrogène (avec  $n < 6$ ). Cela signifie que ces amas de défauts sont très stables et peuvent représenter des pièges potentiels pour les éléments en solution solide.

Dans un deuxième temps, ces éléments ont été insérés dans des amas lacunaires (contenant 7 et 19 lacunes) de configurations basales, prismatiques et 3D (cavités) afin d'étudier leur effet sur la stabilité relative des amas. Dans le cas du fer, les résultats ont montré que sa présence stabilise particulièrement les configurations basales et prismatiques et dans une moindre mesure les cavités. Dès lors que 2 atomes de fer sont présents, les cavités tendent à devenir les objets les moins stables, alors qu'en leur absence, elles sont les plus stables.

La présence d'hydrogène dans ces mêmes configurations ne montre pas de changement significatif entre les stabilités relatives. Cependant, les résultats montrent que les énergies de liaison les plus élevées sont pour les configurations basales et prismatiques avec des valeurs de l'ordre de 0.4 eV. Alors que pour les cavités, ces énergies sont de l'ordre 0.3 eV. Bien que la configuration la plus stable d'un atome d'hydrogène en position interstitielle soit tétraédrique, leur environnement au voisinage des amas lacunaires est généralement octaédrique (correspondant aux énergies de formation totales les plus basses pour ces systèmes).

### 5.5. Références bibliographiques pour le chapitre 5

- [1] R. Pasianot, R. Pérez, First-principles appraisal of solute ultra-fast diffusion in hcp Zr and Ti, *J. Nucl. Mater.* 434 (2013) 158–161.
- [2] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200–1211.
- [3] G. Hood, Point defect diffusion in  $\alpha$ -Zr, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 149–175.
- [4] J. Horvath, F. Dymont, H. Mehrer, Anomalous self-diffusion in a single crystal of  $\alpha$ -zirconium, *J. Nucl. Mater.* 126 (1984) 206–214.
- [5] G. Hood, R. Schultz, Tracer diffusion in  $\alpha$ -Zr, *Acta Metall.* 22 (1974) 459–464.
- [6] M. Lubbehusen, K. Vieregge, G. Hood, H. Mehrer, C. Herzig, Self-diffusion in  $\alpha$ -Zr single crystals, *J. Nucl. Mater.* 182 (1991) 164–169.
- [7] G. Hood, R. Schultz, Ultra-fast solute diffusion in  $\alpha$ -Ti and  $\alpha$ -Zr, *Philos. Mag.* 26 (1972) 329–336.
- [8] G. Hood, R. Schultz, Copper diffusion in single-crystal  $\alpha$ -Zr, *Phys. Rev. B.* 11 (1975) 3780.
- [9] R.A. Perez, H. Nakajima, F. Dymont, Diffusion in  $\alpha$ -Ti and Zr, *Mater. Trans.* 44 (2003) 2–13.
- [10] H. Nakajima, G. Hood, R. Schultz, Diffusion of  $^{59}\text{Fe}$  in single-crystal  $\alpha$ -Zr, *Philos. Mag. B.* 58 (1988) 319–337.
- [11] R. Pasianot, R. Pérez, V. Ramunni, M. Weissmann, Ab initio approach to the effect of Fe on the diffusion in hcp Zr II: The energy barriers, *J. Nucl. Mater.* 392 (2009) 100–104.
- [12] Y. Suresh, A. Ronald, K. Gennady, 18th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry Effect of Alloying Elements, Cold Work, and Hydrogen on the Irradiation-Induced Growth Behavior of Zirconium Alloy Variants, 2016.
- [13] C. Varvenne, O. Mackain, L. Proville, E. Clouet, Hydrogen and vacancy clustering in zirconium, *Acta Mater.* 102 (2016) 56–69.
- [14] M. Christensen, W. Wolf, C. Freeman, E. Wimmer, R. Adamson, L. Hallstadius, P. Cantonwine, E. Mader, Diffusion of point defects, nucleation of dislocation loops, and effect of hydrogen in hcp-Zr: Ab initio and classical simulations, *J. Nucl. Mater.* 460 (2015) 82–96.



---

# Chapitre 6 : Modélisation de la microstructure sous irradiation

## Table des matières

---

<b>6. Modélisation de la microstructure sous irradiation</b>	<b>144</b>
<b>6.1. Hypothèses et paramètres du modèle OKMC</b>	<b>144</b>
6.1.1. Défauts pris en compte dans la modélisation	145
6.1.2. Le terme source	147
6.1.3. Mobilité des défauts	148
6.1.4. Énergies de liaison et d'émission	149
6.1.5. Distance de recombinaison	150
6.1.6. Traitement du biais	152
<b>6.2. Résultats de simulation</b>	<b>153</b>
6.2.1. Recuit isochrone	153
6.2.2. Résultats pour la paramétrisation « de référence »	154
6.2.3. Paramétrisation « optimisée »	165
6.2.4. Effet des paramètres physiques	179
6.2.5. Synthèse des simulations réalisées et des résultats	185
<b>6.3. Conclusion</b>	<b>188</b>
<b>6.4. Références bibliographiques pour le chapitre 6</b>	<b>190</b>

---

### Objectifs

- Simuler l'évolution de la microstructure du zirconium pur sous irradiation par modélisation OKMC.
- Estimer la croissance libre à l'aide des distributions obtenues par ce type de simulation.
- Étudier les effets de différents paramètres de simulation, considérés importants, tels que l'anisotropie de diffusion, les mobilités des défauts ou encore les énergies de cascades de déplacement.

Ce sixième et dernier chapitre s'articule en deux parties : nous présentons dans un premier temps les hypothèses de travail et les paramètres du modèle. Nous exposons ensuite les résultats de simulation en reliant l'évolution de la microstructure et la croissance libre sous irradiation.

## 6. Modélisation de la microstructure sous irradiation

Deux paramétrisations ont été développées : une paramétrisation dite « de référence » basée sur les données les plus récentes issues de nos calculs (Chapitre 4) et des résultats de simulation issus de la littérature, et une paramétrisation dite « optimisée » avec quelques paramètres ajustés sur des résultats expérimentaux.

### 6.1. Hypothèses et paramètres du modèle OKMC

La méthode de Monte Carlo d'Objet Cinétique a été présentée dans la [partie 2.1.3](#) du chapitre 2. Nous aborderons ici la présentation détaillée du modèle utilisé ainsi que les hypothèses adoptées et leur traduction en paramètres du modèle. Le [Tableau 6.1.1](#) ci-dessous référence les paramètres généraux utilisés pour notre modélisation. Nous nous référerons tout au long de ce chapitre à son contenu.

**Tableau 6.1.1** : Paramètres généraux du modèle OKMC (paramétrisation « de référence »).

Paramètre		Lacune	Interstitial	
$v_{1,\perp}$ (s <sup>-1</sup> )		5.62×10 <sup>13</sup> [1,2]	3.35×10 <sup>11</sup> [1,2]	
$v_{1,\parallel}$ (s <sup>-1</sup> )		7.82×10 <sup>13</sup> [1,2]	7.49×10 <sup>11</sup> [1,2]	
$v_n^{emis}$ (s <sup>-1</sup> )	Cavité	$v_n^{emis} = v_{1,\perp} \times n^{2/3}$	$v_n^{emis} = v_{1,\perp} \times n^{2/3}$	(6.1.1)
	Boucle	$v_n^{emis} = v_{1,\perp} \times n^{1/2}$	$v_n^{emis} = v_{1,\perp} \times n^{1/2}$	(6.1.2)
	Pyramide	$v_n^{emis} = v_{1,\perp} \times n^{2/3}$	-	(6.1.3)
$E_{n,\parallel}^m$ (eV)		0.66 [3]	0.26 [3]	
$E_{n,\perp}^m$ (eV)		0.55 [3]	0.23 [3]	
$E_n^{emis}$ (eV)		$E_n^{emis} = E_n^b + E_{n,\perp}^{mig}$		(6.1.4)
$E_n^b$ (eV)		$E_n^b = E_f(n=1) - (E_f(n) - E_f(n-1))$		(6.1.5)
$R_{eq}$ (nm)	Cavité	$\left(\frac{n \cdot 3 \cdot V_{at}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$	$\left(\frac{n \cdot 3 \cdot V_{at}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$	(6.1.6)
	Boucle <a>	$\left(\frac{n \cdot a \cdot c}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$		(6.1.7)
	Boucle <c>	$\left(\frac{n \cdot a^2 \sqrt{3}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$	-	(6.1.8)
	Pyramide	$\left(\frac{n \cdot 3 \cdot V_{at}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$	-	(6.1.9)
$Z_v, Z_i$		1 [4]	1.1 [4]	
$r_{0,iv}$ (Å)		5Z <sub>v</sub>	5Z <sub>i</sub>	

## 6.1. Hypothèses et paramètres du modèle OKMC

---

### 6.1.1. Défauts pris en compte dans la modélisation

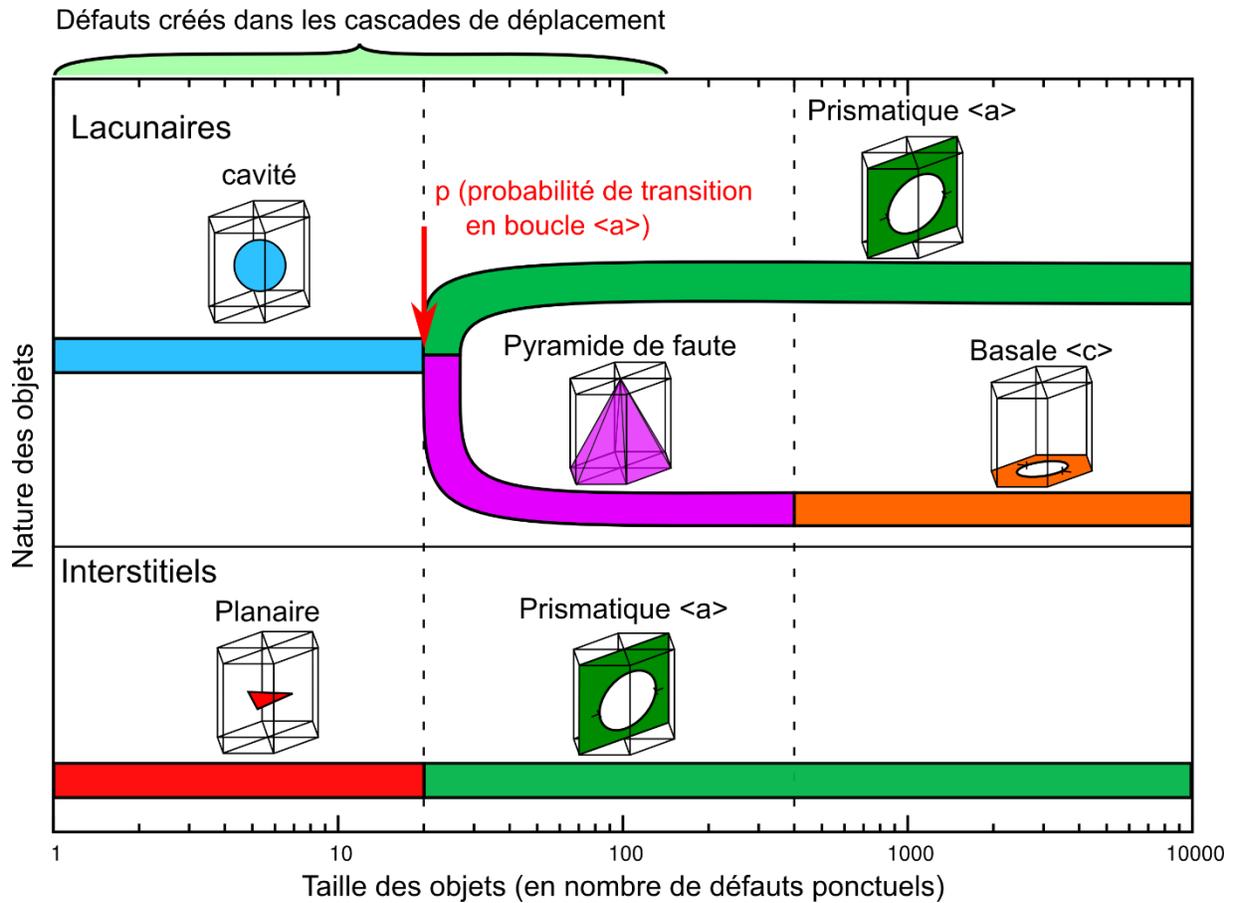
Nous avons présenté dans le [chapitre 4](#), par une approche de simulation atomistique, les caractéristiques principales des défauts ponctuels et des amas de défauts ponctuels dans le zirconium hc ainsi que leurs stabilités relatives.

Il a été montré que les défauts les plus stables sont les boucles de dislocation de type  $\langle a \rangle$  lacunaires et interstitiels ainsi que les cavités. D'autres défauts ayant une énergie de formation proche des précédents ont également été observés tels que les configurations d'interstitielles planaires ainsi que des pyramides de fautes d'empilement, qui n'ont pas été considérés jusqu'à présent dans les modélisations du Zr sous irradiation. Les boucles fautées à composantes  $\langle c \rangle$  ( $\vec{b} = \frac{1}{2}[0001]$  et  $\vec{b} = \frac{1}{6}[20\bar{2}3]$ ) ont également été simulées et sont moins stables que les autres défauts cités précédemment. Par ailleurs, les calculs de relaxation avec un potentiel empirique ont montré que les bipyramides de fautes d'empilement pouvaient s'effondrer pour donner lieu à des boucles basales parfaites ( $\vec{b} = [0001]$ ). Cette transition se produit pour des bipyramides lorsqu'elles contiennent environ 5000 lacunes. Bien que la transition des pyramides simples n'ait pas été reproduite en potentiel empirique, les relaxations DFT ont montré que ces objets tendent à former la faute de type  $I_1$ , qui a été largement observée en microscopie électronique à transmission lors des analyses des boucles à composante  $\langle c \rangle$  (celles-ci possèdent généralement un vecteur de burgers  $\vec{b} = \frac{1}{6}[20\bar{2}3]$  qui est associé à cette même faute d'empilement). Par ailleurs, aucune boucle à composante  $\langle c \rangle$  de taille inférieure à 9 nm n'a pu être observée avec certitude [\[5\]](#), ce qui suggère fortement qu'un mécanisme de formation autre que la croissance progressive par agrégation de lacunes est à l'œuvre. L'ensemble de ces éléments nous ont conduits à émettre l'hypothèse que les boucles à composante  $\langle c \rangle$  se forment par effondrement de pyramides de fautes d'empilement lorsque celles-ci atteignent une taille. On notera également que tous ces objets lacunaires (à l'exception des boucles  $\langle c \rangle$ ) ont été observés au cœur des cascades lors de nos simulations de cascades de déplacement.

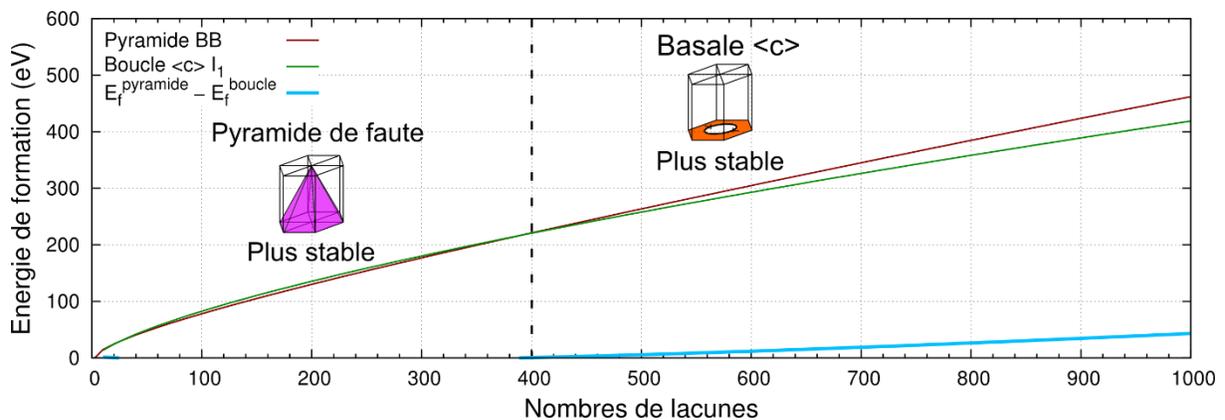
La [Figure 6.1.1](#) ci-dessous présente une schématisation des objets considérés dans notre modèle OKMC en fonction de leur taille. Les cavités et les défauts planaires n'existent que pour des tailles inférieures à 20 lacunes. Dès lors que ces objets croissent et atteignent cette taille, leur morphologie évolue afin de devenir :

- i- Des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles (évolution des défauts planaires) ;
- ii- Des boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires et des pyramides de fautes (évolution des cavités). Le choix de la transition de la cavité vers ces objets est contrôlé par un paramètre probabiliste  $p$  dont nous avons étudié l'influence sur nos simulations de croissance sous irradiation ;
- iii- Des boucles à composante  $\langle c \rangle$  lorsque les pyramides atteignent une taille de 400 lacunes. Ce critère a été choisi en comparant les énergies de formation des boucles  $\langle c \rangle$  avec les pyramides de fautes (cf. [Figure 6.1.2](#)).

## 6.1. Hypothèses et paramètres du modèle OKMC



**Figure 6.1.1 :** Schématisation des défauts considérés dans le modèle OKMC en fonction de leur taille.



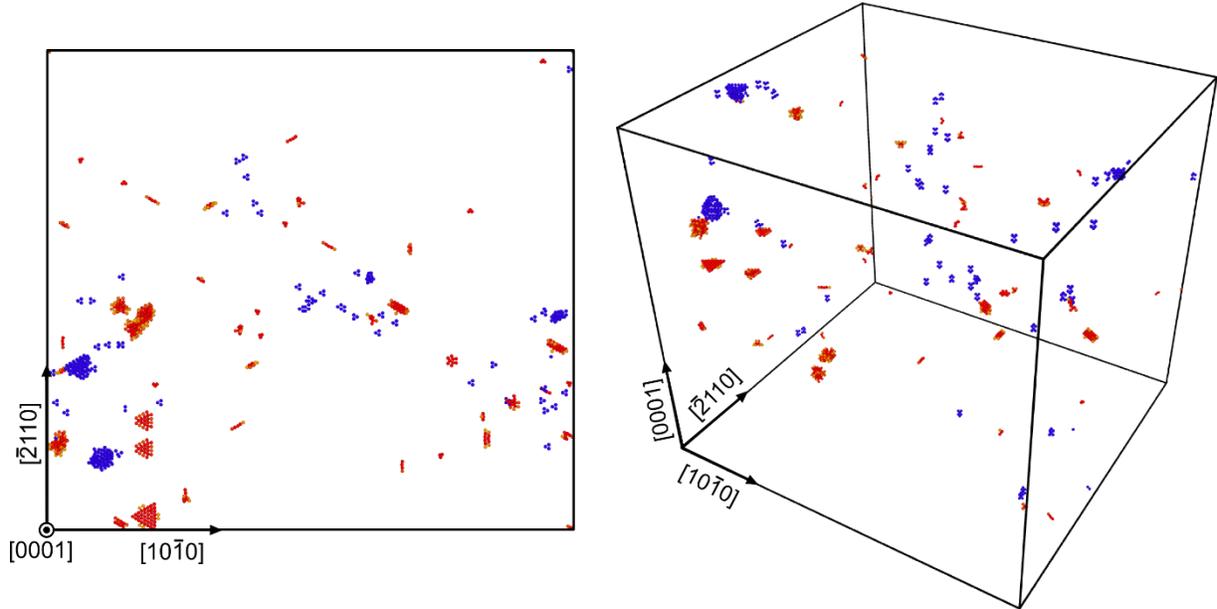
**Figure 6.1.2 :** Comparaison des énergies de formation entre les pyramides de fautes et les boucles  $\langle c \rangle$  fautées  $I_1$ .

## 6.1. Hypothèses et paramètres du modèle OKMC

### 6.1.2. Le terme source

Les paramètres de simulation utilisés pour la réalisation des cascades de déplacement sont explicités dans la section 2.2.3 du chapitre 2.

Le terme source désigne la production de défauts dans une cellule de simulation afin de simuler le dommage primaire d'irradiation qui peut être généré par des neutrons, des ions ou des électrons par exemple.



**Figure 6.1.3 :** Exemple de débris de défauts générés par une cascade de déplacements de 80 keV. La colorisation représente un seuillage sur les volumes de Voronoi. Les atomes de couleur rouge possèdent un faible volume (interstitiels), quant aux atomes bleus, un grand volume (lacunes).

La Figure 6.1.3 ci-dessus représente un exemple de débris de cascade issu d'une simulation de cascade de déplacements de 80 keV. Ces débris sont constitués de défauts ponctuels et d'amas de défauts tels que ceux explicités dans la Figure 6.1.1 (à l'exception des boucles <c>). Ce sont ces débris qui représentent ce que l'on appelle le « terme source ». Dans notre modèle OKMC, le terme source est constitué d'une base de données contenant environ 300 simulations de cascades de déplacements, toutes différentes. Ainsi, lors du calcul OKMC, lorsque l'évènement « ajouter une cascade de déplacement » se produit, une cascade est choisie de manière aléatoire dans cette base de données et les débris sont alors placés dans la cellule de simulation (un site de la cellule est choisi aléatoirement afin d'y placer le barycentre de la cascade). Les énergies des PKA considérés varient entre 20 keV et 80 keV suivant les simulations et seront précisées pour chacune d'entre elles. Bien qu'il soit possible de combiner des cascades d'énergies différentes au cours d'une simulation afin de mimer le spectre de PKA associé à un réacteur donné, par souci de simplification nous avons dans ce travail effectué des irradiations en utilisant toujours un même type de cascades (par exemple 50 keV) au cours de chacune de nos irradiations virtuelles.

## 6.1. Hypothèses et paramètres du modèle OKMC

On distingue nettement dans la [Figure 6.1.3](#) les débris de type pyramide de fautes d'empilement, boucles de dislocation, ou encore des défauts interstitiels.

### 6.1.3. Mobilité des défauts

La mobilité des défauts constitue l'un des paramètres centraux et a un très fort impact sur l'évolution de la microstructure.

*Défauts Monos-mobiles (n=1) :*

Dans la modélisation effectuée dans ce travail, seuls les monomères (lacunes et auto-interstitiels) sont considérés comme mobiles. Les travaux de Vérité [3] ont montré que les lacunes migreraient de manière anisotrope alors que les auto-interstitiels le font de façon plutôt isotrope. Les valeurs des énergies de migration associées aux lacunes et aux auto-interstitiels sont présentées dans le [Tableau 6.1.1](#). L'utilisation de ces valeurs lors de nos simulations de recuits isochrones conduit à un très bon accord avec les expériences (cf. [Figure 6.2.1](#)), ce qui constitue une preuve de leur robustesse. Signalons une fois encore qu'un tel rapport d'anisotropie est inverse à celui supposé dans les modèles de croissance de type DAD.

**Tableau 6.1.2 :** Propriétés de migration de la lacune. Les préfacteurs exponentiels, les énergies de migration, ainsi que les probabilités de sauts (en %) associés au plan basal et à une direction parallèle à l'axe  $\langle c \rangle$  sont représentés (pour  $T = 600$  K).

	$v_{1,\perp}(\text{s}^{-1})$	$v_{1,\parallel}(\text{s}^{-1})$	$E_{\perp}^m(\text{eV})$	$E_{\parallel}^m(\text{eV})$	$P_{\perp}$	$P_{\parallel}$
Lacune	$5.62 \times 10^{13}$	$7.82 \times 10^{13}$	0.55	0.66	86	14

Les probabilités de sauts exprimées en pourcentage sont obtenues de la manière suivante :

$$P_i = \frac{v_{1,i} e^{(-E_i^m/kT)}}{\sum_i v_{1,i} e^{(-E_i^m/kT)}} \times 100 \quad (6.1.10)$$

*Amas immobiles (n > 1)*

Par souci de simplicité, tous les amas sont considérés dans nos modélisations comme immobiles. Les résultats de simulation atomique de De Diego et al. [6] concernant les boucles de dislocation dans du Zr hc ont montré que celles-ci devraient être très mobiles avec des énergies de migration proches de 0.01 eV. Considérer ce type de mobilité en OKMC n'est pas aisé, car plus la probabilité d'occurrence d'un évènement est grande (ici le saut des boucles), plus l'évènement « migration de la boucle » sera préférentiellement choisi tant que cet objet sera présent dans la cellule. Ce type de comportement conduit à une perte d'efficacité notable de la simulation. Par ailleurs, la migration en 1D de la boucle dans son cylindre de glissement peut conduire à un balayage des défauts de manière « perpétuelle » du fait des conditions aux limites périodiques, même si d'autres conditions aux limites peuvent être choisies pour éviter ce phénomène.

Ne pas prendre en compte la mobilité des boucles doit impacter principalement les tailles et les densités des objets. Les tailles des objets de nos modélisations devraient être sous-estimées du fait de l'absence d'agglomération d'objets de même nature alors que les densités sont sans doute surestimées. La prise en compte de la mobilité des boucles constitue l'une des perspectives immédiates d'amélioration de notre modèle et nous en reviendrons à la section [6.2.3.3](#).

*Coefficients pré-exponentiels*

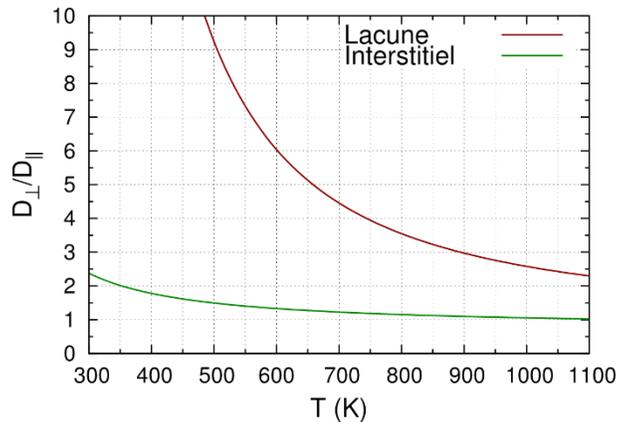
## 6.1. Hypothèses et paramètres du modèle OKMC

Les valeurs des préfacteurs exponentiels de diffusion utilisées sont issues des travaux de dynamique moléculaire d'Osetsky et al. [6]. Enfin, la Figure 6.1.4 présente le tracé du rapport d'anisotropie (défini comme étant le rapport  $D_{\perp}/D_{\parallel}$ ) pour les lacunes et les auto-interstitiels.

$$D_0 = a^2 \nu f \quad (6.1.11)$$

**Tableau 6.1.3** : Valeur des coefficients pré-exponentiels obtenus par [6].

	$D_{\parallel}^0$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D_{\perp}^0$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\nu_{\parallel}^0$ (s <sup>-1</sup> )	$\nu_{\perp}^0$ (s <sup>-1</sup> )
Interstitiel	$3.5 \times 10^{-8}$	$4.7 \times 10^{-8}$	$3.35 \times 10^{11}$	$4.50 \times 10^{11}$
Lacune	$5.87 \times 10^{-6}$	$8.16 \times 10^{-6}$	$5.62 \times 10^{13}$	$7.82 \times 10^{13}$



**Figure 6.1.4** : Rapport d'anisotropie de la lacune et de l'auto-interstitiel dans le Zr hc [6].

### 6.1.4. Énergies de liaison et d'émission

Les énergies de liaison ont pour rôle de contrôler l'émission des défauts ponctuels par les amas (les défauts émis sont à chaque fois monoatomiques et de même nature que l'amas). De manière simplifiée, mais réaliste, l'énergie d'activation pour l'émission d'un défaut ou énergie d'émission tout court par la suite est définie comme la somme de l'énergie de migration et de l'énergie de liaison (cf. Tableau 6.1.1). La probabilité d'occurrence associée à l'évènement « émission d'un défaut ponctuel » suit alors une loi d'Arrhenius faisant intervenir cette nouvelle énergie. Ainsi, plus l'énergie de liaison est importante, plus la probabilité qu'un amas émette un défaut est faible. Lors de la présentation des résultats, nous verrons que les amas lacunaires surtout de faibles tailles sont capables d'émettre des lacunes alors que les amas interstitiels ne le font pratiquement pas.

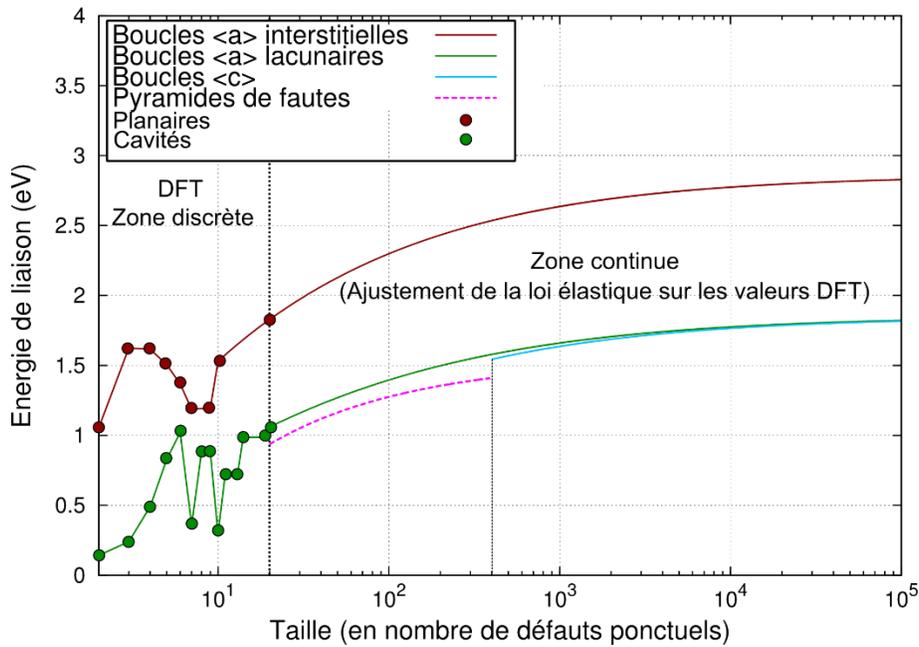
Le coefficient pré-exponentiel  $\nu_n^{emis}$  représente le produit du coefficient  $\nu_{1,\perp}$  et du nombre de sites  $n_s$  à la surface de l'objet. Le choix du coefficient  $\nu_{1,\perp}$  vient du fait qu'il s'attribue à la mobilité du défaut la plus favorable. En d'autres termes, comme les lacunes et les interstitiels ont une mobilité plus importante dans les directions perpendiculaire à l'axe  $c$ , cette valeur a plus de sens pour décrire l'émission des amas. Quant au nombre de sites en surface, il dépend de la forme de l'objet considéré. Les équations (6.1.1) et (6.1.2) du Tableau 6.1.1 correspondent à ces paramètres. Pour les cavités,  $n_s$  est défini comme le rapport entre la surface d'une sphère de taille  $n$  et la surface d'une sphère de taille 1. De la même manière, le nombre de sites  $n_s$  pour la boucle est défini comme le rapport entre la surface d'un tore de taille  $n$  et celle d'un tore de taille 1.

La Figure 6.1.5 présente les énergies de liaison utilisées pour ce modèle. Les valeurs des

## 6.1. Hypothèses et paramètres du modèle OKMC

énergies de liaison aux grandes tailles ont été déterminées à partir des ajustements des lois élastiques sur les données DFT (cf. résultats du chapitre 4) et sont définies par l'expression (6.1.5) du Tableau 6.1.1.

Dans le cas des petites tailles, les énergies de liaison sont directement issues des configurations simulées par méthode DFT (dans la mesure où toutes les petites tailles ont été calculées). Les amas considérés sont alors les cavités pour les lacunes et les configurations planaires pour les interstitiels. On constate que la valeur des énergies de liaison des boucles lacunaires et interstitielles converge pour les grandes tailles d'amas vers l'énergie de formation de la lacune (1.85 eV) et de l'auto-interstitiel (2.8 eV), et que pour une taille donnée les énergies de liaison sont plus faibles pour les amas lacunaires.



**Figure 6.1.5 :** Énergies de liaison utilisées dans le modèle « de référence ».

### 6.1.5. Distance de recombinaison

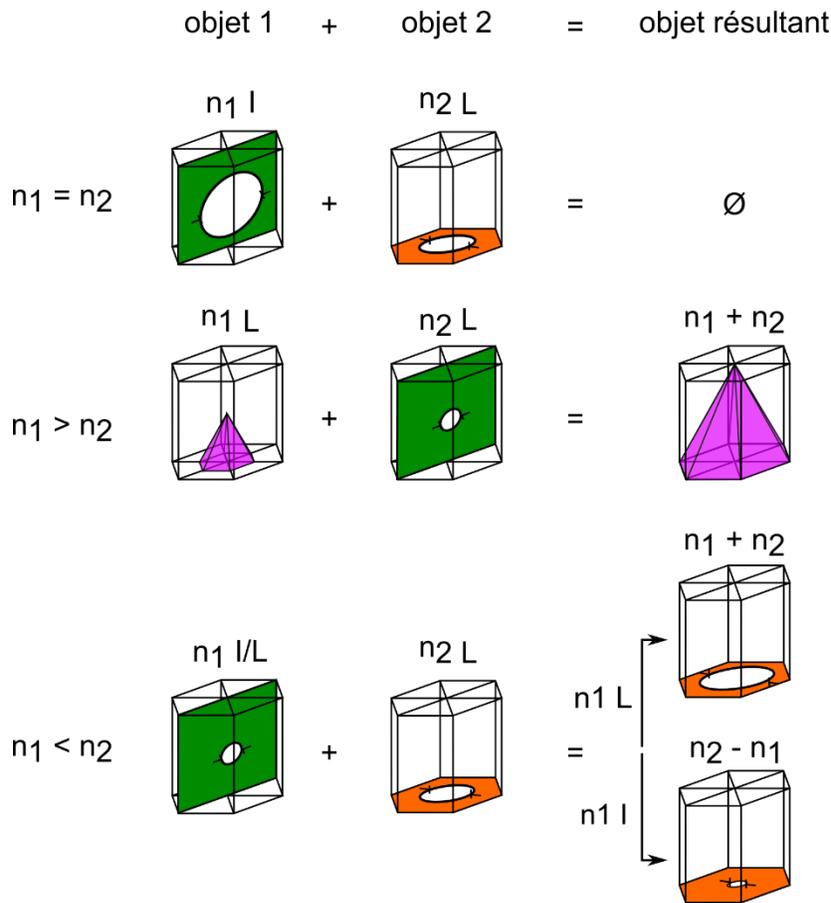
La recombinaison a lieu lorsque deux objets sont suffisamment proches pour fusionner, il peut s'agir d'une annihilation ou d'une agglomération.

La Figure 6.1.6 présente quelques exemples de réactions possibles entre les objets. Lorsque deux objets de même nature (lacunaire ou interstitielle) et de classe différente (boucle, cavité, pyramide) sont suffisamment proches, ils s'agglomèrent, l'objet résultant possède alors la même classe que l'objet ayant initialement la plus grande taille. Si la nature de ces deux objets est différente, alors l'objet résultant hérite de la nature et de la classe de celui qui possède la plus grande taille. Dans le cas où ce sont deux objets de nature différente et de taille identique qui se rencontrent, ils s'annihilent.

Dans les simulations OKMC, il est nécessaire de connaître à tout instant les distances relatives entre tous les objets présents dans le domaine de simulation afin de vérifier si ceux-ci peuvent ou

## 6.1. Hypothèses et paramètres du modèle OKMC

non réagir entre eux. Cette partie du code est celle qui consomme le plus de temps CPU.



**Figure 6.1.6** : Schéma illustrant quelques exemples de réactions possibles pour différents objets. Les termes I et L signifient respectivement Interstitiel et Lacunaire tandis que  $n_1$  et  $n_2$  représentent la taille des objets.

Intéressons-nous maintenant à la description des distances qui séparent deux objets. Deux types de géométrie sont considérés pour représenter les objets présents dans la cellule de simulation : les objets sphériques et les objets circulaires. Cela conduit à la description de trois types de distance : sphère-sphère, sphère-disque ainsi que disque-disque. Tous les calculs de distance entre les différents types de géométrie sont détaillés dans l'[Annexe C.1](#).

### Distance sphère-sphère

Il s'agit du cas le plus simple dans la mesure où il existe une solution analytique évidente pour déterminer la distance la plus courte entre le bord de deux sphères. Dans notre modèle et afin de simplifier les calculs, les cavités, les pyramides ainsi que les configurations planaires sont considérées comme des sphères du fait de leur faible taille.

### Distance sphère-disque

Une solution analytique existe aussi pour décrire ce type de distance. Les boucles de dislocation  $\langle a \rangle$  et  $\langle c \rangle$  sont considérées comme des disques circulaires.

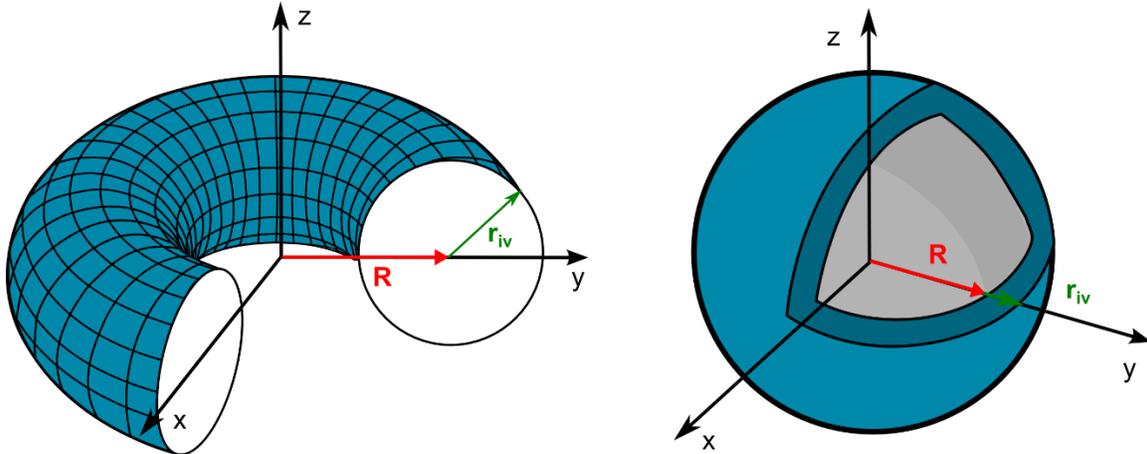
### Distance disque-disque

Ce cas est le plus complexe, car il n'existe pas de solutions analytiques qui permettent de

## 6.1. Hypothèses et paramètres du modèle OKMC

déterminer la distance la plus courte entre le bord de deux disques disposés aléatoirement dans l'espace. Deux approches sont disponibles pour évaluer cette distance. La première est de modéliser les boucles de dislocation comme un hexagone (ou plus généralement un polygone). De cette façon, on peut expliciter facilement les distances entre chaque sommet des hexagones (36 distances au total) et ainsi obtenir la distance la plus courte parmi celles-ci. La deuxième méthode, plus précise, mais aussi plus consommatrice de ressources consiste à résoudre numériquement le problème (détaillé dans l'annexe C.1). C'est la deuxième méthode qui est utilisée dans notre modèle.

La description de ces distances constitue la première étape pour décrire la réaction entre deux objets. En effet, lorsqu'on considère uniquement « la distance physique » entre deux objets, le volume de réaction n'est pas pris en compte. Ce volume correspond à la zone d'interaction (théorie du dernier saut). La Figure 6.1.7 illustre les volumes de réaction des objets sphérique et circulaire. Pour la sphère et le disque, les volumes de réaction correspondent respectivement à l'enveloppe d'une sphère et à un tore. On peut à partir de ces considérations définir une distance de réaction en deçà de laquelle les objets réagissent.



**Figure 6.1.7 :** Illustration des volumes de réaction pour le tore et la sphère. Les rayons  $R$  et  $r_{iv}$  représentent respectivement le rayon physique et le rayon de capture de l'objet (définis dans le Tableau 6.1.1)

### 6.1.6. Traitement du biais

Afin de tenir compte d'une interaction élastique à longue distance plus importante pour les objets interstitiels, un biais a été introduit pour tous les objets. On considère alors une efficacité de puits  $Z_i$  pour les interstitiels plus importante que pour des lacunes  $Z_v$ . Les valeurs d'efficacité de puits ont été obtenues à partir des travaux de Christien et al. [4,7] et nous avons fixé des valeurs typiques de 1.1 et 1 respectivement pour les interstitiels et les lacunes. La traduction géométrique de cette efficacité de capture revient à multiplier les rayons de capture  $r_i$  et  $r_v$  par les efficacités de puits, ce qui conduit dans notre cas à un biais d'absorption par les puits de l'ordre de 0.1 en faveur des interstitiels.

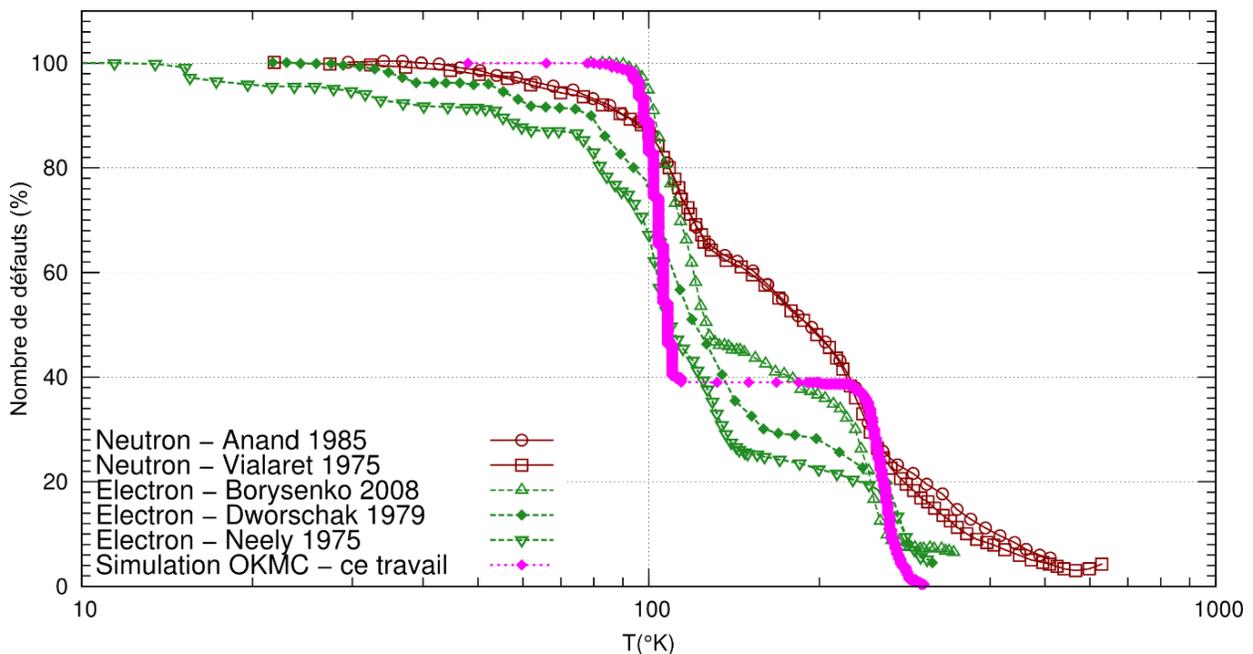
## 6.2. Résultats de simulation

### 6.2. Résultats de simulation

Cette section présente les résultats de simulation pour le modèle OKMC décrit précédemment. Les conditions de recuit isochrone ainsi que les irradiations aux ions et aux neutrons ont été simulées.

#### 6.2.1. Recuit isochrone

La démarche expérimentale des recuits isochrones est détaillée dans la [partie 3.1](#) du [chapitre 3](#). Afin de produire des défauts dans le matériau, celui-ci est préalablement irradié aux neutrons ou aux électrons à une très basse température de l'ordre de 4 K. Ensuite, afin d'activer la mobilité des défauts, on recuit progressivement et par paliers isochrones le matériau tout en mesurant sa résistivité. De cette façon, il est possible de suivre de façon indirecte la densité des défauts présents. Les conditions de recuit peuvent être reproduites numériquement à l'aide de la méthode OKMC. À cet effet nous avons introduit de façon aléatoire 4000 paires de Frenkel (non corrélées) dans la cellule de simulation (contenant  $200 \times 200 \times 200 \times 4$  atomes) afin de reproduire de façon simplifiée le dommage primaire généré par une irradiation aux électrons, correspondant à  $1.25 \times 10^{-4}$  dpa. Pour simuler le recuit, l'évolution de la température se fait avec une vitesse de  $0.005 \text{ K.s}^{-1}$  équivalente à une augmentation de 5 K toute les 1000 secondes. Lorsque la mobilité des lacunes et des interstitiels est activée, ceux-ci commencent à s'annihiler, réduisant le nombre de défauts présents dans la cellule de simulation. Dès lors qu'il n'y a plus aucun défaut dans le matériau, on dit que celui-ci est totalement recuit.



**Figure 6.2.1 :** Simulation OKMC de recuits isochrones (en rose) et comparaison à l'expérience [8–12].

La [Figure 6.2.1](#) compare la simulation d'un recuit isochrone pour une irradiation aux électrons à l'expérience. Les descriptions des diffusions de la lacune et de l'auto-interstitiel sont détaillées dans le [Tableau 6.1.1](#) et la [partie 6.1.3](#) de ce chapitre. Le résultat obtenu montre un accord

## 6.2. Résultats de simulation

---

raisonnable avec l'expérience avec une activation de la migration des auto-interstitiels et des lacunes qui se produisent respectivement pour des températures de 100 K et 250 K. Les différences sont principalement dues à la non corrélation entre lacune et interstitiel créé et à la non prise en compte de la mobilité des petits amas formés.

### 6.2.2. Résultats pour la paramétrisation « de référence »

Les résultats des simulations présentés dans cette section sont issus de la paramétrisation dite « de référence » telle qu'elle a été décrite dans la [partie 6.1](#). Celle-ci a été construite à partir des résultats du [chapitre 4](#) portant sur la caractérisation des défauts, du dommage primaire introduit sous la forme de débris de cascades (terme source utilisé pour la production de défauts) ainsi que des valeurs issues de la littérature (notamment les préfacteurs exponentiels et les énergies de migration pour la lacune et l'auto-interstitiel). Il est important de souligner qu'aucune autre forme d'ajustement n'a été effectuée.

Comme il est décrit dans la [partie 6.1](#), en nous basant sur les résultats de modélisations DFT, la mobilité de la lacune est considérée plus anisotrope que celle de l'auto-interstitiel, et plus aisée dans le plan de base que perpendiculairement à celui-ci. Cette hypothèse va à l'encontre de l'idée qui sous-tend le modèle de DAD. D'autres simulations ont été réalisées pour tester les hypothèses de ce modèle et seront présentées dans la suite de ce chapitre. Rappelons que seuls les mono-défauts (lacune et interstitiel) sont mobiles. Le terme source utilisé est issu d'une base de données de débris de cascade de 50 keV. La taille de la cellule de simulation a été fixée à 300×195×195 cellules élémentaires non conventionnelles (cellule quadratique à 4 atomes, cf. [chapitre 2](#)), ce qui correspond à des dimensions proches de 100×100×100 nm<sup>3</sup>. Pour des raisons liées au manque de temps, très peu de simulations ont été réalisées avec de plus grandes tailles de cellules.

Un total de cinq simulations est présenté dans cette partie. Dans trois d'entre elles, nous avons introduit l'anisotropie de migration de la lacune décrite précédemment alors que pour les deux dernières la migration de la lacune est considérée comme isotrope. Pour les simulations anisotropes, différentes valeurs de  $p$  (probabilité de transition d'une cavité vers une boucle  $\langle a \rangle$  lacunaire, cf. [Figure 6.1.1](#)) ont été utilisées :  $p = 0$ ,  $p = 0.5$  et  $p = 1.0$ . Le premier cas ( $p = 0$ ) correspond à la situation où aucune boucle  $\langle a \rangle$  ne peut être formée. Le second ( $p = 0.5$ ) permet de former avec une probabilité équivalente les boucles  $\langle a \rangle$  et les pyramides. Enfin, pour  $p = 1$ , seules les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires peuvent être formées. Les simulations isotropes ont été réalisées avec les probabilités  $p = 0.0$  et  $p = 0.5$ .

Le [Tableau 6.2.1](#) ci-dessous synthétise les paramètres de simulation utilisés pour les résultats présentés dans cette partie.

## 6.2. Résultats de simulation

**Tableau 6.2.1** : Paramètres utilisés pour les simulations dont les résultats sont présentés dans cette section.

Conditions de simulation	Anisotrope	Isotrope
T (°K)	600	600
Flux (dpa.s <sup>-1</sup> )	1×10 <sup>-6</sup>	1×10 <sup>-6</sup>
Taille de la cellule (nm <sup>3</sup> )	100×100×100	100×100×100
Énergie des PKA (keV)	50	50
Probabilité de transition $p$ vers une boucle <a> lacunaire	0.0 (aucune boucle <a> 0.5 (probabilité équivalente) 1.0 (aucune pyramide)	0.0 0.5
$E_{v,\parallel}^m$ (eV)	0.66	0.6
$E_{v,\perp}^m$ (eV)	0.55	0.6
$\nu_{1,\parallel}$ (s <sup>-1</sup> )	7.82×10 <sup>13</sup>	6.72×10 <sup>13</sup>
$\nu_{1,\perp}$ (s <sup>-1</sup> )	5.62×10 <sup>13</sup>	6.72×10 <sup>13</sup>

### 6.2.2.1. Simulations anisotropes

Les simulations anisotropes seront présentées dans un premier temps. Pour chacune d'entre elles, la distribution en taille (cf. [Figure 6.2.2](#)), la croissance libre ([Figure 6.2.3](#)) ainsi que la microstructure (cf. [Figure 6.2.4](#) et [Figure 6.2.5](#)) seront analysées et discutées.

*Observations / discussions pour une dose de 1 dpa*

Lorsque  $p = 0.0$

i) Des boucles <c> sont présentes en très faible densité ( $1 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ) avec un diamètre moyen d'environ 25 nm.

La faible densité de boucles peut être rapprochée de la relativement forte capacité d'émission des pyramides en raison de leur faible énergie de liaison (cf. [Figure 6.1.5](#)). Les lacunes émises sont alors redistribuées dans le système. On constate d'ailleurs une plus grande densité de boucles <a> interstitielles pour les autres simulations où les boucles <a> lacunaires, plus stables, sont présentes ( $p > 0$ ). On comprend aisément que lorsque la capacité d'émission d'un objet est élevée il est plus difficile de former un germe de taille suffisante, mais lorsque la taille critique est atteinte, l'objet va croître plus rapidement, car il peut récupérer une partie des lacunes émises par d'autres objets moins stables. Enfin, comme la capacité d'émission décroît avec la taille de l'objet, il existe une taille seuil à partir de laquelle l'objet peut devenir un germe stable.

ii) Les pyramides sont également présentes en faible densité ( $2-3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) pour un diamètre moyen de 2 nm.

Des commentaires similaires aux précédents peuvent être faits sur cette population de défauts.

iii) Les boucles <a> interstitielles sont présentes avec une densité plus élevée que les pyramides et les boucles <c>.

À l'inverse des objets lacunaires, les objets interstitiels (tant les planaires que les boucles) possèdent une très faible capacité d'émission (à cause de leurs fortes énergies de liaison, cf. [Figure 6.1.5](#)). Cela leur permet donc de former des germes stables plus facilement. Ce qui

## 6.2. Résultats de simulation

---

contrôle alors leur croissance est essentiellement le taux de recombinaison interstitiels - lacunes qui augmente avec la densité de lacunes dans le système. La forte émission des pyramides et des cavités ralentit donc la cinétique de croissance des objets interstitiels. On constate par exemple que lorsqu'on considère les boucles <a> lacunaires ( $p > 0$ ), qui émettent peu de lacunes, la densité de boucles interstitielles est plus importante.

Lorsque  $p = 0.5$  ou  $p = 1$

### i) La densité de boucles <a> interstitielles est plus élevée que lorsque $p = 0$

En raison d'une plus forte stabilité des boucles <a> lacunaires, celles-ci peuvent absorber les lacunes tout en ayant une faible capacité d'émission. Ce qui les différencie des boucles interstitielles, c'est qu'elles peuvent tout de même émettre aux petites tailles. Un germe est dit stable lorsque le taux de capture devient supérieur à celui de l'émission. Comme la capacité d'émission décroît avec la taille, il existe une taille critique pour laquelle le terme de capture devient plus important. À titre de comparaison, les objets interstitiels deviennent des germes stables à partir du di-interstitiel alors que les boucles <a> lacunaires le sont pour des tailles contenant une trentaine de lacunes (pour  $T = 600$  K). Cela est toutefois fortement dépendant de la température. Cet effet sera discuté dans la suite de ce chapitre.

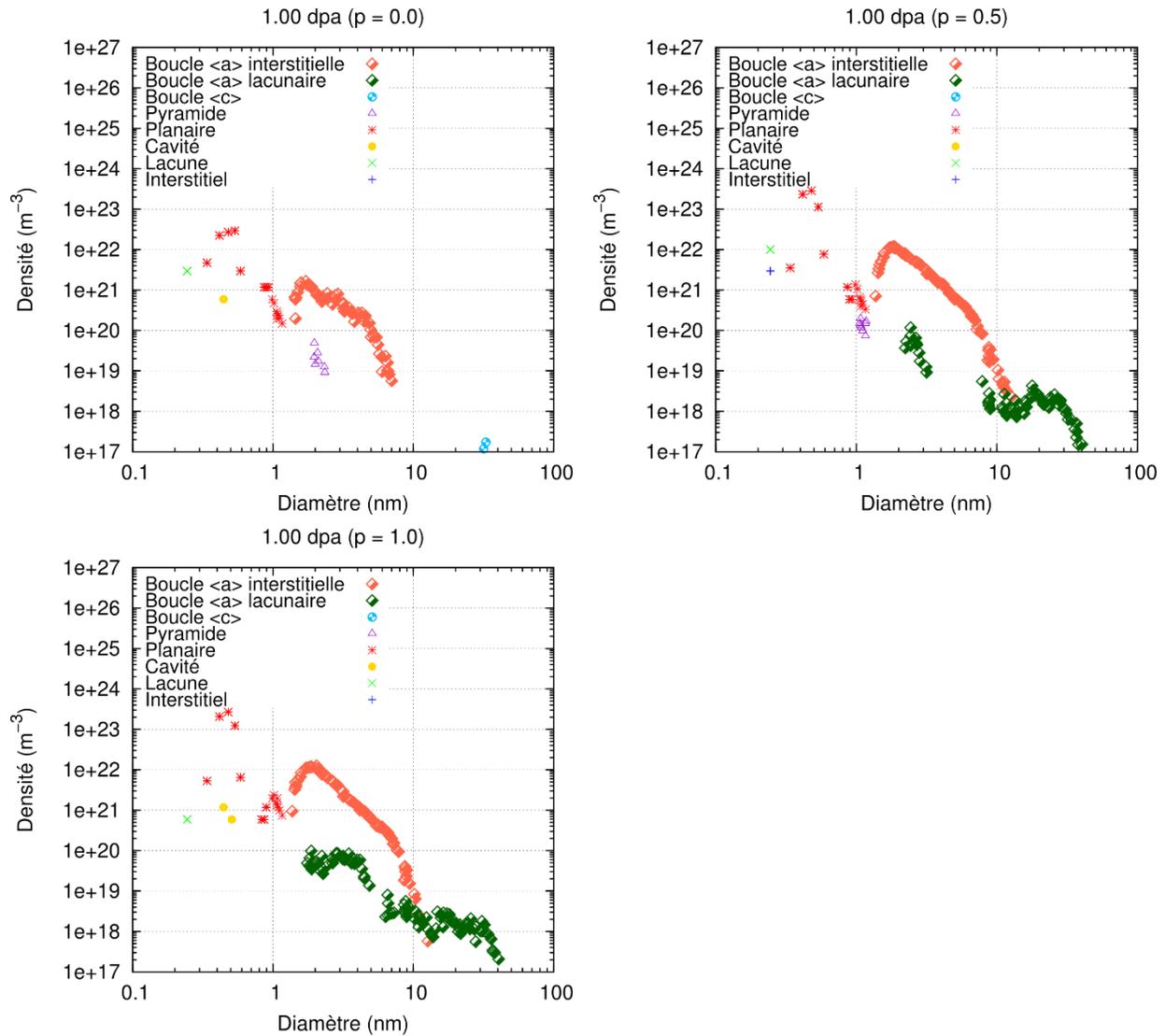
### ii) La densité des boucles <a> lacunaires est légèrement plus faible dans le cas $p = 0.5$

Cette légère différence s'observe sur la densité d'objets pour des tailles de l'ordre de 10 nm. Une plus forte densité encore pour le cas  $p = 1$  où aucune pyramide n'est présente. Bien que les pyramides possèdent une capacité d'émission plus importante que les boucles lacunaires, elles peuvent quand même subsister dans le système et récupérer une partie des lacunes, impactant directement la densité de boucles lacunaires.

### iii) La distribution en taille des pyramides est très différente de celle des boucles <a> lacunaires ( $p = 0.5$ )

Bien que les pyramides et les boucles <a> puissent être formées avec une probabilité équivalente, on constate des distributions très différentes. Les pyramides sont en plus grande densité et en plus faible taille que les boucles lacunaires qui peuvent être jusqu'à 12 fois plus grandes et 100 fois moins nombreuses. Deux effets en sont probablement responsables : le premier est la différence de stabilité entre ces objets ; le second est la capacité d'absorption, qui résulte de la géométrie de l'objet. La différence de stabilité et la capacité d'absorption génèrent une compétition significative dans le système entre les émissions et la croissance. Lorsque l'on compare les pyramides et les boucles <a>, les pyramides sont moins stables (émission plus forte), mais possèdent une capacité d'absorption plus élevée (géométrie sphérique) à la différence des boucles qui sont plus stables (émission plus faible) et qui ont une capacité d'absorption plus faible (géométrie du tore). Ces deux phénomènes ont donc des effets antagonistes qui peuvent partiellement se compenser. Nous étudierons en particulier l'influence de l'anisotropie de migration des lacunes sur la répartition pyramides boucles <a> lacunaires.

## 6.2. Résultats de simulation



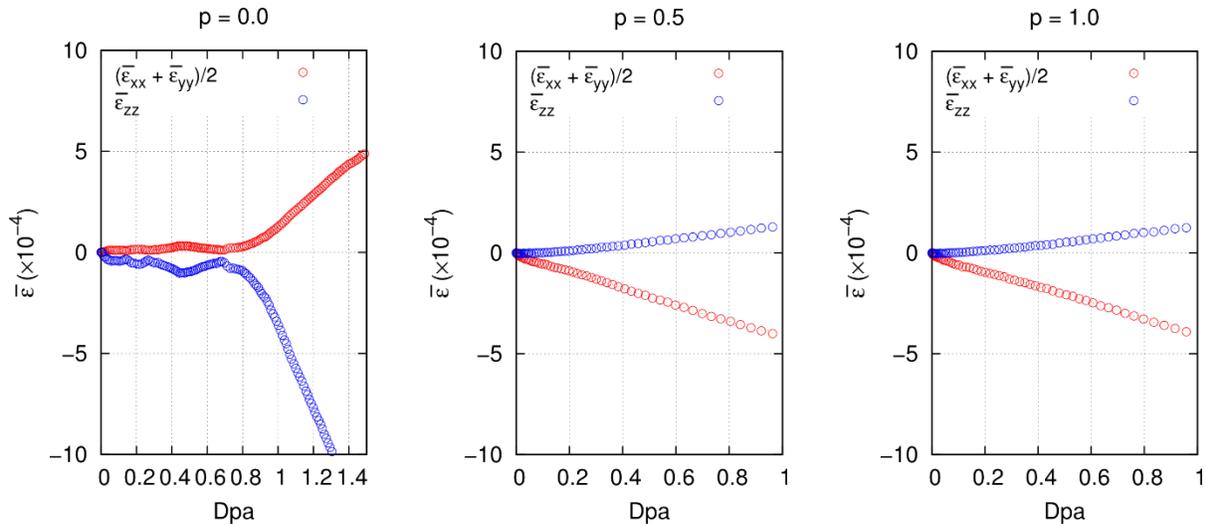
**Figure 6.2.2 :** Évolution de la densité des défauts ( $\text{m}^{-3}$ ) en fonction de leur diamètre (nm) à 1 dpa et pour différentes valeurs de  $p$  (0, 0.5 et 1.0).

Intéressons-nous maintenant à la croissance libre obtenue par le biais de ces simulations. La [Figure 6.2.3](#) présente les déformations moyennes  $(\bar{\varepsilon}_{xx} + \bar{\varepsilon}_{yy})/2$  et  $\bar{\varepsilon}_{zz}$  en fonction de la dose. Ces déformations sont calculées en utilisant la méthode exposée au [chapitre 2](#).

Lorsque les boucles <a> lacunaires sont considérées ( $p = 0.5$  et  $p = 1$ ), on remarque une légère croissance suivant la direction  $z$  ainsi qu'une contraction significative suivant les directions  $x$  et  $y$ , ce qui est en désaccord complet avec l'expérience. Les résultats des déformations propres (obtenus dans le [chapitre 4](#)) pour les boucles <a> ont montré que celles de nature lacunaire déforment significativement plus le réseau que celles de nature interstitielle. C'est pourquoi même une faible densité de boucles <a> lacunaires est suffisante pour générer une contraction suivant les directions  $x$  et  $y$ . La déformation positive suivant la direction  $z$  résulte de la déformation des boucles <a> lacunaires et interstitielles. Le détail des contributions de chaque type de défaut sur les déformations est présenté en [Annexe C.2](#).

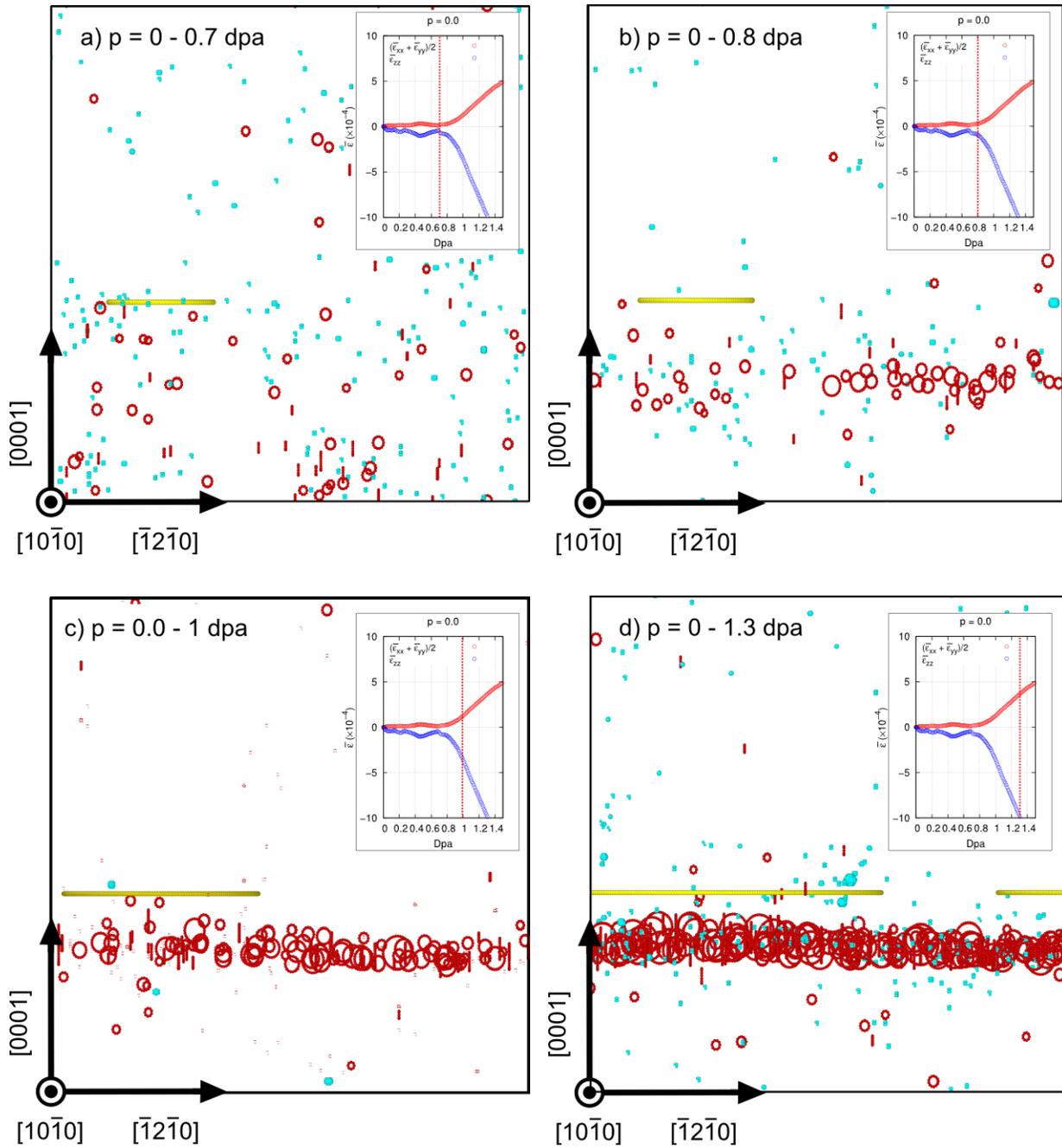
## 6.2. Résultats de simulation

À l'inverse, lorsque ces objets ne sont pas considérés ( $p = 0$ ), on observe une croissance suivant les axes  $x$  et  $y$ , et une contraction suivant la direction  $z$ . Un effet très intéressant est que dans ce cas, on distingue nettement une accélération de la contraction suivant  $z$  autour de 0.8 dpa. L'analyse a montré d'une part que cette accélération est liée à la croissance des boucles  $\langle c \rangle$ , et d'autre part à la formation d'une couche de boucles interstitielles alignées dans le plan basal. Lorsqu'une pyramide évolue vers une boucle  $\langle c \rangle$ , une différence de stabilité relative entre la pyramide et la boucle formée se produit. Les boucles  $\langle c \rangle$  étant plus stables que les pyramides au-delà d'une certaine taille (cf. [chapitre 4](#)), le taux de lacunes dans le système diminue en raison de leur capacité d'émission plus réduite. Par conséquent, les boucles interstitielles peuvent alors croître plus rapidement, ce qui va dans le sens également d'une accélération de la croissance. Toutefois, ce n'est pas le seul effet observé, on constate également que l'accélération de croissance est concomitante de l'apparition d'une couche de boucles interstitielles (cf. [Figure 6.2.4](#)). Nous pensons que la formation de ces couches est étroitement liée à l'anisotropie de diffusion de la lacune et cet effet sera discuté dans la suite de ce chapitre.



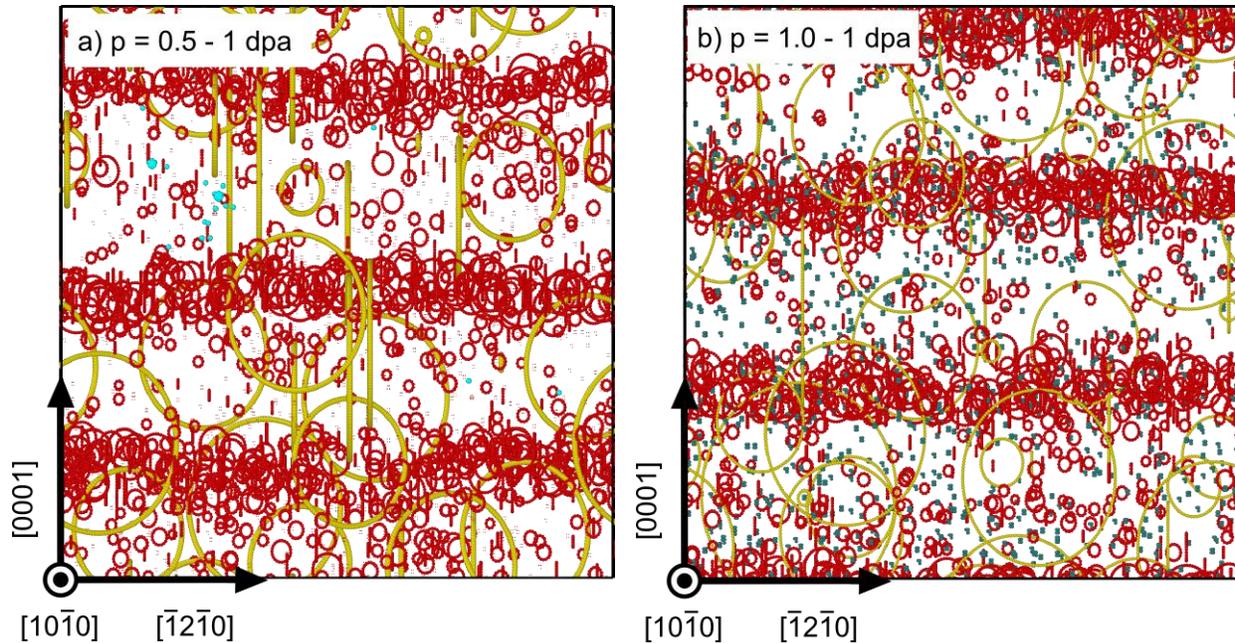
**Figure 6.2.3 :** Déformation moyenne pour les simulations effectuées avec une mobilité anisotrope de la lacune à différentes valeurs de  $p$  (0, 0.5 et 1).

## 6.2. Résultats de simulation



**Figure 6.2.4 :** Vue en projection des microstructures pour la simulation  $p = 0$  pour différentes doses (0.7, 0.8, 1 et 1.3 dpa). Les couleurs jaune, rouge et turquoise représentent respectivement les boucles  $\langle c \rangle$  lacunaires, les boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles, ainsi que les pyramides et cavités (confondues).

## 6.2. Résultats de simulation



**Figure 6.2.5** : Vue en projection des microstructures pour les simulations  $p = 0.5$  et  $p = 1$  à 1 dpa. Les couleurs jaune, rouge et turquoise représentent respectivement les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires, les boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles, ainsi que les pyramides et cavités (confondues).

La Figure 6.2.5 ci-dessus montre une vue en projection des microstructures pour les simulations avec  $p = 0.5$  et  $p = 1$ . On constate également la présence de couches parallèles aux plans de base de petites boucles interstitielles. La présence de boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires semble amplifier l'effet de formation de ces couches.

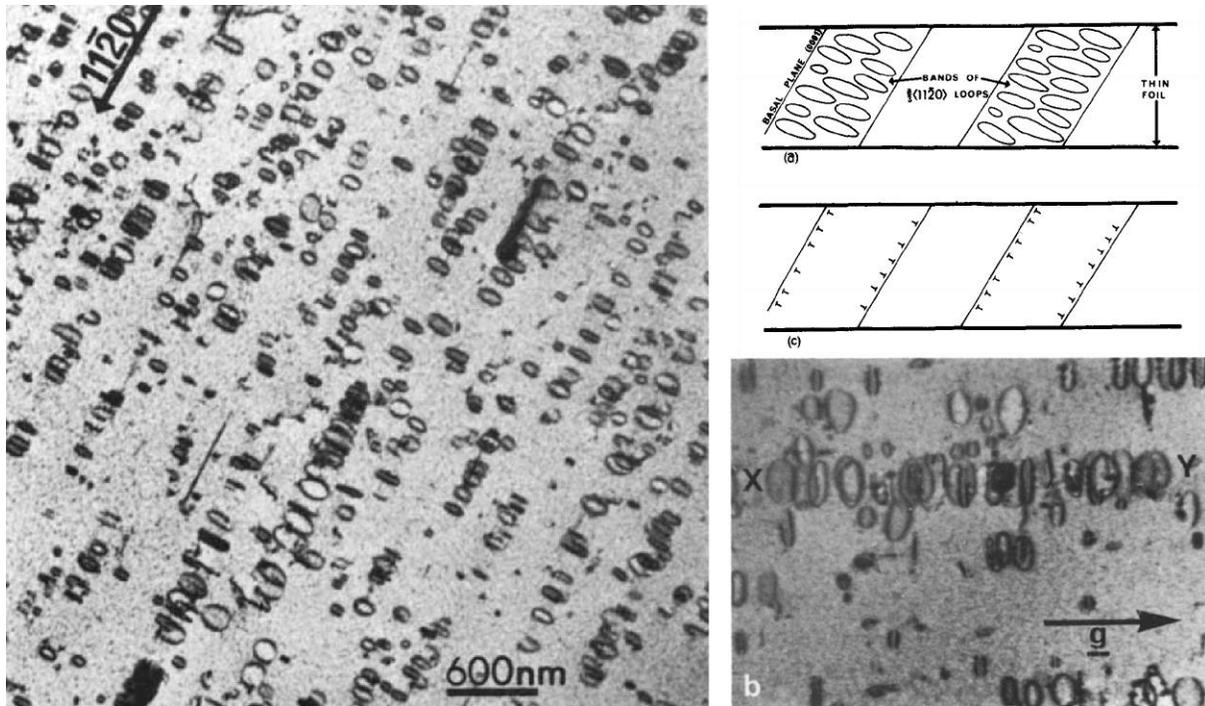
### Le contraste « corduroy »

Un effet de contraste nommé « corduroy », qui n'est pas sans rappeler les microstructures obtenues, a été observé en microscopie électronique en transmission [13,14]. Celui-ci s'apparente à une alternance successive de bandes sombres et claires. Ce contraste est observé dans le cas d'irradiation aux neutrons et sur matériau massif d'épaisseur de l'ordre de 1 mm. Cela suggère des conditions aux limites non absorbante sur les bords et que nos simulations reproduisent bien ce type d'irradiation.

Kelly et Jostsons développent un modèle permettant d'expliquer toutes les observations associées au contraste de « corduroy » [13,15], mais uniquement dans le cas d'une lame mince et non sur matériau massif. Ils considèrent ce phénomène comme un artefact de la lame et l'expliquent comme une relaxation locale de la lame mince dans des régions où il existe un alignement prononcé de boucles  $\langle a \rangle$  (cf. Figure 6.2.6). Cependant, leur modèle ne permet pas d'expliquer ce contraste dans le cas de matériaux massifs.

L'alignement des boucles interstitielles dans le plan basal obtenu dans nos simulations ressemble nettement aux observations de ces auteurs, alors que les conditions de simulation (conditions aux limites périodiques) ne sont pas celles qui correspondent aux conditions des lames minces (bords absorbants). Ainsi, notre modélisation semble conforter l'idée que le contraste « corduroy » ne correspondrait pas nécessairement à un artefact. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

## 6.2. Résultats de simulation



**Figure 6.2.6 :** Boucles de dislocation de type «a» alignées dans le plan basal [15]. Modèle développé par Kelly permettant d'expliquer le contraste de « corduroy ». Schéma adapté de [13].

### 6.2.2.2. Simulations isotropes

Deux simulations ont été effectuées en affectant aux lacunes une mobilité isotrope. Les Figure 6.2.7 et Figure 6.2.8 présentent la distribution en taille des défauts, l'état de la microstructure à 1 dpa ainsi que la croissance libre pour les simulations effectuées avec  $p = 0$  et  $p = 0.5$ . On constate que les microstructures semblent homogènes dans les deux cas et qu'aucune couche de boucles interstitielles n'est formée.

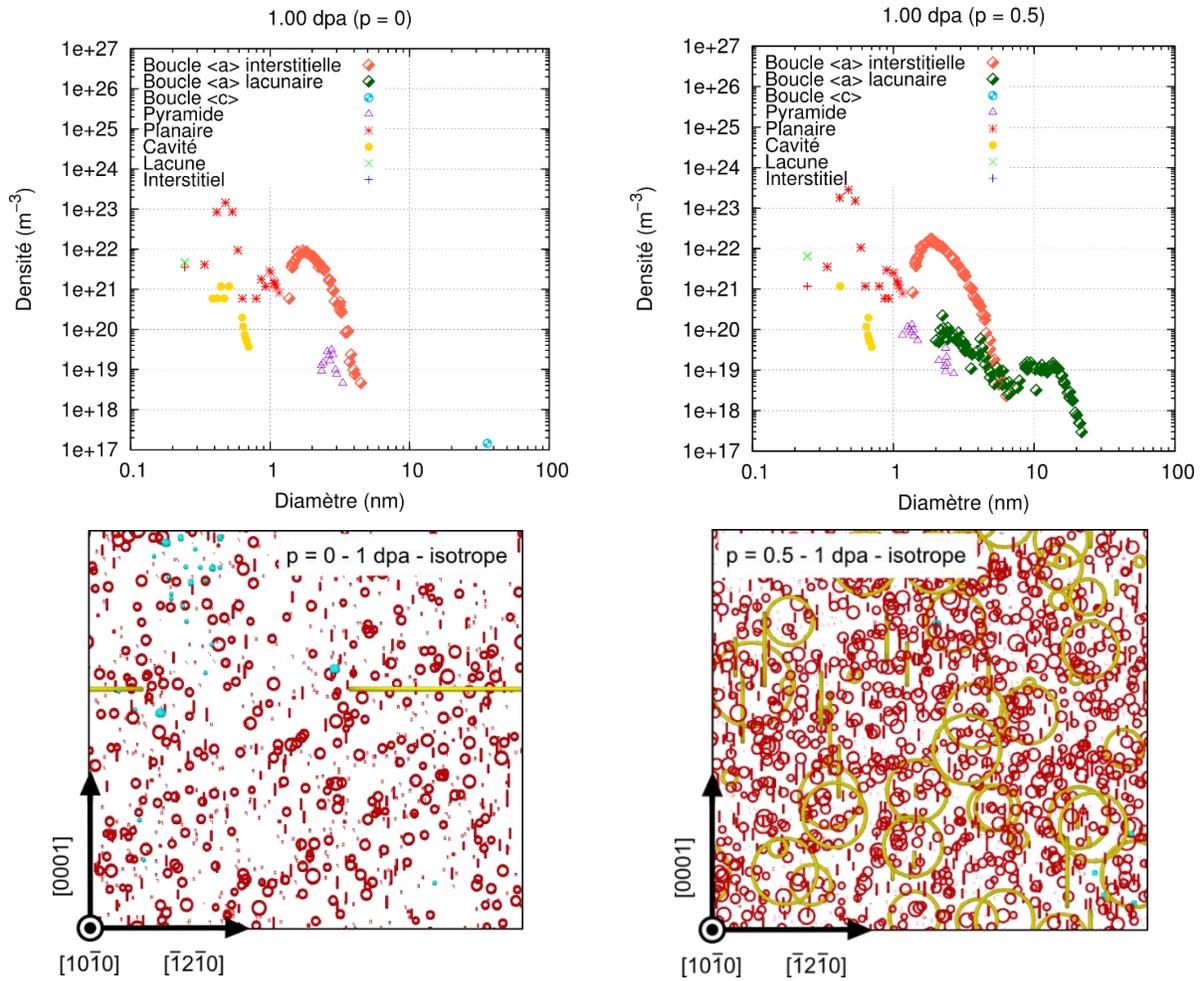
$p = 0$

Une seule boucle «c» a été formée et possède une taille de l'ordre de 35 nm de diamètre à 1 dpa, quasiment identique au cas de la simulation anisotrope. La densité des pyramides est similaire à celle des simulations anisotropes ( $2 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ), mais elles ont des tailles plus importantes de l'ordre de 2.5 nm de diamètre. Quant à la densité maximale de boucles interstitielles (correspondant à un diamètre de 2 nm), elle a un ordre de grandeur plus élevé que dans le cas de la simulation anisotrope. En revanche, les plus grandes boucles formées (4 nm) ont une taille inférieure à celle des simulations anisotropes (8 nm).

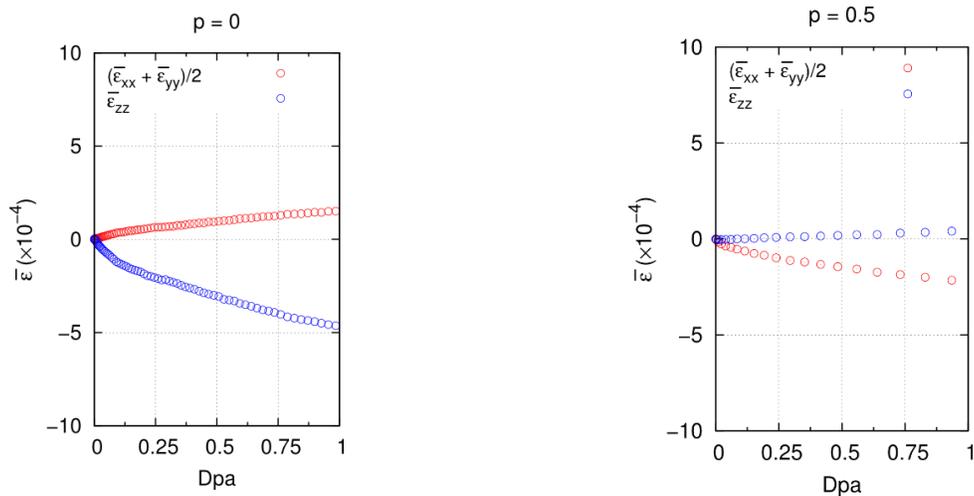
$p = 0.5$

Les boucles «a» lacunaires sont jusqu'à deux fois plus petites que dans les simulations anisotropes (40 nm contre 20 nm) alors que les pyramides sont plus grandes dans le cas isotrope (pouvant atteindre des diamètres compris entre 2 nm et 3 nm). Les boucles «a» interstitielles sont aussi plus petites que dans le cas anisotrope.

## 6.2. Résultats de simulation



**Figure 6.2.7 :** Distributions en taille des défauts et projection des microstructures obtenues à 1 dpa pour les simulations effectuées avec une migration isotrope des lacunes pour  $\rho = 0$  et  $\rho = 0.5$ .



**Figure 6.2.8 :** Croissance libre dans le cas des simulations effectuées avec une isotropie des lacunes pour  $\rho = 0$  et  $\rho = 0.5$ .

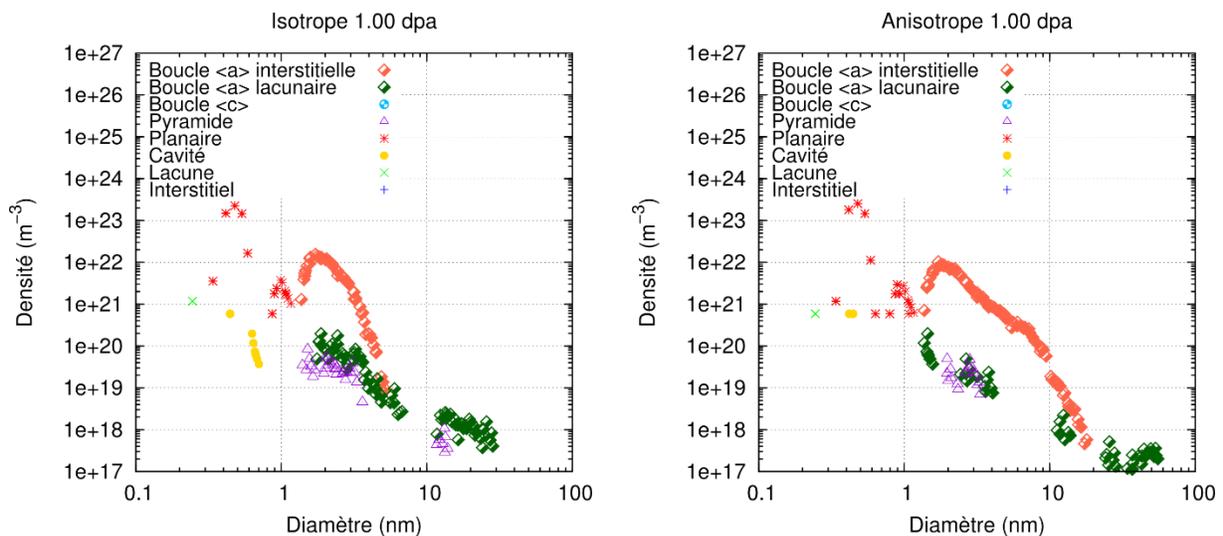
## 6.2. Résultats de simulation

La [Figure 6.2.8](#) présente la croissance libre pour ces deux simulations ( $p=0$  et  $p=0.5$ ). Dans les deux cas, on n'observe pas d'accélération de croissance. En revanche, comme pour les simulations anisotropes, lorsqu'on considère les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires, on constate des déformations moyennes négatives pour les composantes  $\bar{\epsilon}_{xx}$  et  $\bar{\epsilon}_{yy}$  et positives pour la composante  $\bar{\epsilon}_{zz}$ , en désaccord avec l'expérience.

Afin de tester l'influence de la stabilité des différents amas lacunaires, deux simulations ont été effectuées en considérant une stabilité strictement identique pour les pyramides et les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires dans le cas d'une mobilité lacunaire isotrope et anisotrope.

### 6.2.2.3. Simulations à capacité d'émission équivalente des boucles $\langle a \rangle$ lacunaires et des pyramides

Les résultats des simulations avec une mobilité anisotrope ou isotrope pour les lacunes ont montré des différences notables sur les distributions en taille des pyramides et des boucles, ainsi que sur la microstructure, et par conséquent sur la croissance sous irradiation. Les objets 3D tels que les pyramides possèdent un volume de réaction plus important (volume d'une sphère) en comparaison des boucles lacunaires (volume d'un tore). Si l'on considère maintenant que ces objets possèdent strictement les mêmes capacités intrinsèques d'émission (probabilités d'émissions identiques), couplées à une probabilité de transition  $p = 0.5$  (probabilité équivalente de former une pyramide ou une boucle), alors les effets de la géométrie devraient se faire ressentir. Deux simulations ont donc été effectuées, avec une mobilité lacunaire respectivement isotrope et anisotrope. Par ailleurs, dans ces modélisations la transition des pyramides en boucles  $\langle c \rangle$  n'est pas considérée pour ne pas affecter les cinétiques de croissance des pyramides et des boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires.



**Figure 6.2.9 :** Distribution en taille (en nombre de défauts) pour les simulations avec une mobilité lacunaire isotrope et anisotrope avec  $p = 0.5$ . Les stabilités des pyramides et des boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires sont considérées comme strictement équivalentes.

Les distributions en taille des défauts correspondant à ces deux simulations sont présentées dans la [Figure 6.2.9](#) et montrent distinctement l'effet de l'anisotropie. La simulation isotrope révèle une

## 6.2. Résultats de simulation

---

distribution en taille des pyramides et des boucles «a» lacunaires très similaire. En revanche, la simulation anisotrope révèle que les boucles «a» peuvent contenir jusqu'à 3 fois plus de lacunes et que les pyramides en contiennent 15 fois moins.

Cela signifie donc que les pyramides absorbent moins de lacunes que les boucles lorsque la mobilité des lacunes s'effectue de manière anisotrope, ce qui peut être expliqué par la géométrie de la boucle qui possède un volume moins compact que celui des pyramides, qui ont un volume sphérique. Dit autrement, les boucles interceptent plus de plans basaux qu'un objet 3D de même taille et de ce fait elles absorbent plus de lacunes.

Plus de détails sur ces simulations sont disponibles dans l'[Annexe C.2](#), on y trouve notamment les contributions de chacun des défauts sur la déformation.

### Synthèse / discussion

Ces premières simulations ont été réalisées à l'aide de la paramétrisation dite « de référence » pour différentes valeurs de  $p$  et sans aucun ajustement. Sept types de simulations ont été effectuées, à savoir :

- (a) 3 avec anisotropie de migration de la lacune avec  $p = 0$ ,  $p = 0.5$  et  $p = 1$  ;
- (b) 2 avec une migration isotrope de la lacune avec  $p = 0$  et  $p = 0.5$  ;
- (c) 2 autres simulations respectivement avec mobilités isotrope et anisotrope pour  $p = 0.5$  avec des stabilités strictement identiques pour les pyramides et les boucles «a» lacunaires.

Les simulations les plus en accord avec les résultats expérimentaux sont celles pour lesquelles les boucles «a» lacunaires ne sont pas considérées, soit le cas (a) avec  $p = 0$  ou éventuellement (b) avec  $p=0$ . Dans le cas (a) on constate une accélération de la croissance libre autour de 0.8 dpa. Cette valeur est relativement faible en comparaison de l'expérience, qui mesure une transition pour des doses comprises entre 3 et 7 dpa. Il a été constaté que cette accélération s'accompagne de la croissance rapide des boucles «c» et d'une augmentation de leur densité, mais aussi de la formation d'une couche de petites boucles «a» interstitielles alignées dans le plan basal. Il a également été remarqué que seules les boucles interstitielles présentes dans cette couche grandissent de façon plus rapide (celles qui sont situées en dehors des couches ne subissent que très peu de croissance). De plus, cette formation se produit de façon concomitante à l'augmentation de la densité des pyramides. Lorsque cette densité augmente, la probabilité de recombinaison entre une lacune et un objet interstitiel diminue, ce qui conduit à favoriser la croissance des boucles interstitielles. Bien que la présence de ces couches semble directement liée à l'anisotropie de diffusion de la lacune, leur mécanisme de formation est encore mal compris. La prochaine section de ce chapitre propose d'étudier l'effet de l'anisotropie sur l'accélération de la croissance. L'objectif est essentiellement de vérifier s'il peut y avoir un décalage du seuil d'accélération, mais aussi d'observer un éventuel effet sur la formation de la couche interstitielle.

Un autre effet significatif de l'anisotropie de migration de la lacune concerne le taux de capture d'une lacune par les différents types d'objets. En effet, il a été montré dans le cadre des simulations (c) que les boucles prismatiques lacunaires absorbent nettement plus de lacunes que les pyramides lorsque la mobilité est anisotrope. Cela peut s'expliquer par la géométrie de la boucle qui intercepte un plus grand nombre de plans basaux que les pyramides de taille

## 6.2. Résultats de simulation

---

équivalente.

Dans le cas des simulations isotropes (b), même si le signe de la croissance peut être celui observé expérimentalement (pour  $p=0$ ) il n'y a pas d'accélération de croissance. De plus aucune couche de boucles interstitielles n'a été observée que ce soit pour  $p = 0$  ou pour  $p = 0.5$ . Les microstructures observées sont aussi plus homogènes que dans les simulations avec une mobilité anisotrope.

Lorsque les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires sont considérées (cas (a) et (b) avec  $p > 0$ ), on a pu constater qu'elles sont plutôt nombreuses et très grandes. Cet effet est encore plus marqué dans le cas anisotrope pour la raison expliquée précédemment. Le fait qu'elles soient très stables leur permet d'émettre beaucoup moins de lacunes et donc d'avoir une plus grande facilité à croître. Les calculs de déformations obtenus en considérant ces objets ont montré qu'il y a une croissance suivant l'axe  $\langle c \rangle$  et une contraction significative suivant les directions  $\langle a \rangle$  en désaccord avec l'expérience. Pour cette raison, nous avons fait le choix de ne plus considérer cet objet dans les simulations supplémentaires.

### 6.2.3. Paramétrisation « optimisée »

Cette section a pour but d'analyser plus en détail l'effet de différents paramètres qui ont été identifiés comme clés dans le mécanisme de croissance sous irradiation. Il s'agit notamment de l'anisotropie de diffusion de la lacune, de l'énergie d'émission des pyramides, ainsi que de la mobilité des boucles interstitielles.

Dans un premier temps, nous allons présenter la paramétrisation dite « optimisée » qui a été ajustée pour tenter de reproduire les données expérimentales disponibles. Le choix des paramètres à ajuster a été fait en se basant sur les observations de la section précédente (degré d'anisotropie de diffusion de la lacune et stabilité des pyramides). Compte tenu des résultats précédents, nous pensons que l'anisotropie doit avoir un rôle sur le seuil d'accélération et que la stabilité des pyramides doit pouvoir « contrôler » la taille et la densité des objets interstitiels, mais aussi celles des boucles  $\langle c \rangle$ . Pour ajuster l'anisotropie de diffusion et la stabilité des pyramides, seules les énergies de migration parallèles à l'axe  $\langle c \rangle$  ( $E_{||}^m$ ) et l'énergie d'émission des pyramides ( $E_{n,pyra}^{emis}$ ) sont modifiées.

#### 6.2.3.1. Présentation de la paramétrisation « optimisée »

Les données expérimentales utilisées pour ajuster nos résultats ont été obtenues d'après les travaux de Gaumé et Gharbi [16,17]. Par le biais d'analyses de microscopie sur des échantillons de zirconium irradiés aux ions, ces auteurs ont pu obtenir des informations sur l'évolution de la densité et sur la taille moyenne des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles (Gaumé) et des boucles  $\langle c \rangle$  (Gharbi) en fonction de la dose d'irradiation. Leurs résultats montrent que la taille moyenne des objets est très supérieure à ce qu'on obtient dans nos simulations, mais aussi que leur densité est plus réduite. Ces résultats sont présentés dans le [Tableau 6.2.2](#). Comme nos simulations montrent des tailles d'objets plus faibles et des densités plus importantes, il reste difficile de comparer les résultats. Cependant, connaissant la taille moyenne et la densité des objets, nous avons traduit ces données en termes de densité de défauts ponctuels ( $DP.m^{-3}$ ). La mobilité des amas interstitiels n'étant pas considérée dans nos modélisations, cette approximation doit avoir un

## 6.2. Résultats de simulation

impact non négligeable sur les cinétiques de croissance des objets. On espère en revanche qu'il sera moindre sur la densité de défauts ponctuels. C'est donc par le biais de cette quantité que nous allons ajuster nos paramètres.

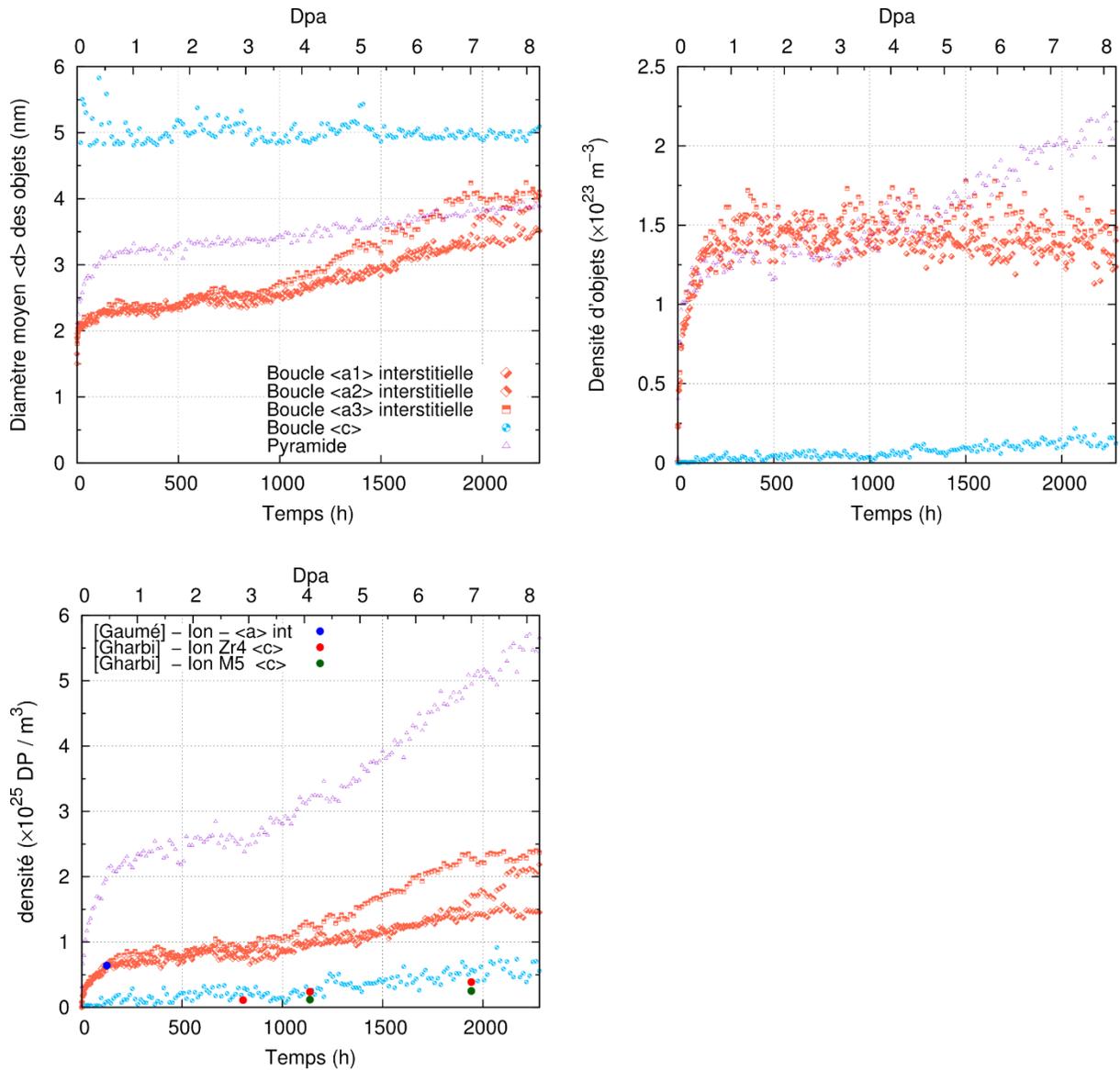
**Tableau 6.2.2 :** Données expérimentales concernant les boucles <a> et <c>. Conversion de la densité d'objets en densité de défauts ponctuels.

	Dose (dpa)	Diamètre moyen $\bar{d}$ (nm)	Densité d'objets ( $m^{-3}$ )	Densité de défauts ponctuels ( $m^{-3}$ )
Boucle <a> interstitielle [16]	0.45	32	$6.4 \times 10^{20}$	$6.25 \times 10^{24}$
	2.9	21	$1.44 \times 10^{20}$	$1.10 \times 10^{24}$
Boucle <c> (Zr4 ion) [17]	4.1	22	$2.84 \times 10^{20}$	$2.39 \times 10^{24}$
	7.0	24	$3.86 \times 10^{20}$	$3.87 \times 10^{24}$
Boucle <c> (M5 ion) [17]	4.1	20	$1.71 \times 10^{20}$	$1.19 \times 10^{24}$
	7.0	23	$2.72 \times 10^{20}$	$2.50 \times 10^{24}$

**Tableau 6.2.3 :** Comparaison entre les paramétrisations « de référence » et « optimisée ».

Paramétrisation	Référence	Optimisée
$E_{lac,\perp}^m$ (eV)	0.55	0.55
$E_{lac,\parallel}^m$ (eV)	0.66	0.64
$E_{n,pyra}^{emis}$ (eV)	-	+0.25
<b>Conditions de simulation</b>		
T (K)	600	
Flux (dpa.s <sup>-1</sup> )	$1 \times 10^{-6}$	
Énergie de cascade (keV)	50	
Taille de la cellule (nm <sup>3</sup> )	100×100×100	

## 6.2. Résultats de simulation



**Figure 6.2.10 :** Diamètre moyen, densité d'objets et densité de défauts ponctuels en fonction de la dose d'irradiation pour la paramétrisation « optimisée ». Les pyramides, boucles <c> et boucles <a> interstitielles sont représentées. Les données de Gharbi [16] et Gaumé [17] ont également été reportées.

La Figure 6.2.10 présente à la fois le diamètre moyen, la densité d'objets, ainsi que la densité de défauts ponctuels en fonction de la dose d'irradiation. Le Tableau 6.2.3 synthétise les paramètres qui ont été modifiés à partir de la paramétrisation « de référence ». L'énergie de migration de la lacune parallèle à l'axe <c> prend alors une valeur de 0.64 eV (anciennement 0.66 eV), ce qui constitue un changement très faible, alors qu'une quantité de 0.25 eV a été ajoutée à toutes les énergies d'émission des pyramides, qui est une modification plus conséquente. L'énergie d'émission étant la somme de l'énergie de liaison  $E_{n,pyra}^b$  et de l'énergie de migration  $E_{lac,\perp}^m$ , on peut voir cette augmentation comme un accroissement de l'énergie de liaison ou bien de celle de l'énergie de migration. Les modifications de ces deux paramètres ont pour effet de diminuer le

## 6.2. Résultats de simulation

---

rapport d'anisotropie de diffusion de la lacune et d'augmenter la stabilité des pyramides.

### Diamètre moyen en fonction de la dose

On constate que les trois familles de boucles interstitielles ( $\langle a_1 \rangle$ ,  $\langle a_2 \rangle$  et  $\langle a_3 \rangle$ ) ont globalement une évolution en taille moyenne équivalente. On décèle néanmoins une petite différence pour les familles  $\langle a_2 \rangle$  et  $\langle a_3 \rangle$  qui possèdent des tailles légèrement plus importantes. L'évolution de la taille de ces objets se décompose en 3 phases distinctes :

- (i) La première se situe entre 0 et 0.5 dpa et on observe une croissance rapide des boucles atteignant un diamètre moyen d'environ 2.4 nm ;
- (ii) La seconde se situe entre 0.5 et 3 dpa et s'apparente à une phase plutôt stationnaire où les boucles ne grandissent plus de manière significative ;
- (iii) La troisième phase se passe entre 3 et 8 dpa et on constate une croissance à tendance linéaire.

Un comportement différent est observé pour les pyramides, leur taille moyenne évolue suivant deux phases distinctes. La première est similaire à celle des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles avec une croissance rapide atteignant des tailles de l'ordre de 3 nm. La dernière phase correspond à une augmentation linéaire (pas de stagnation).

Quant aux boucles  $\langle c \rangle$ , on remarque qu'elles sont très vite formées, mais qu'elles ont une évolution en taille assez lente avec un taux de croissance stationnaire.

### Densité d'objets en fonction de la dose

Bien que les boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles aient une phase de croissance accélérée, on observe que leur densité est globalement stationnaire de 0.5 dpa à 8 dpa et que les trois types de famille ont une densité équivalente.

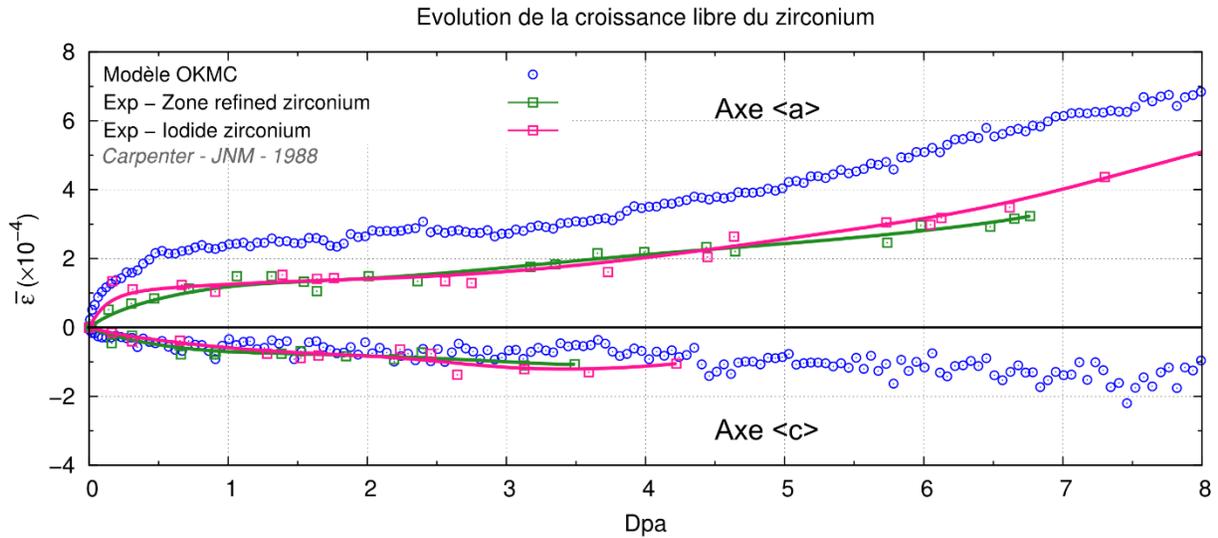
On constate une augmentation rapide de la densité de pyramides à partir d'une dose de 3 dpa, dose pour laquelle une accélération de croissance des boucles  $\langle a \rangle$  est observée. Comme la densité des pyramides augmente, le taux de recombinaison entre une lacune et un objet lacunaire devient plus important, ce qui permet de favoriser la croissance des objets interstitiels.

La densité de boucle  $\langle c \rangle$  est relativement faible et semble également augmenter pour ce même seuil de 3 dpa. Le fait que la taille de ces objets reste plutôt constante doit être dû à l'effet de l'anisotropie de diffusion des lacunes. Les boucles  $\langle c \rangle$  se situant dans le plan basal, elles ont moins de chance de rencontrer les lacunes des couches environnantes. Cela ne devrait pas être le cas avec pour une mobilité isotrope.

### Densité de défauts ponctuels en fonction de la dose

Bien qu'il soit difficile de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, dans la mesure où nous ne considérons pas les mobilités des amas interstitiels, la comparaison montre un très bon accord lorsque l'on rapporte la densité d'objets en termes de densité de défauts ponctuels.

## 6.2. Résultats de simulation

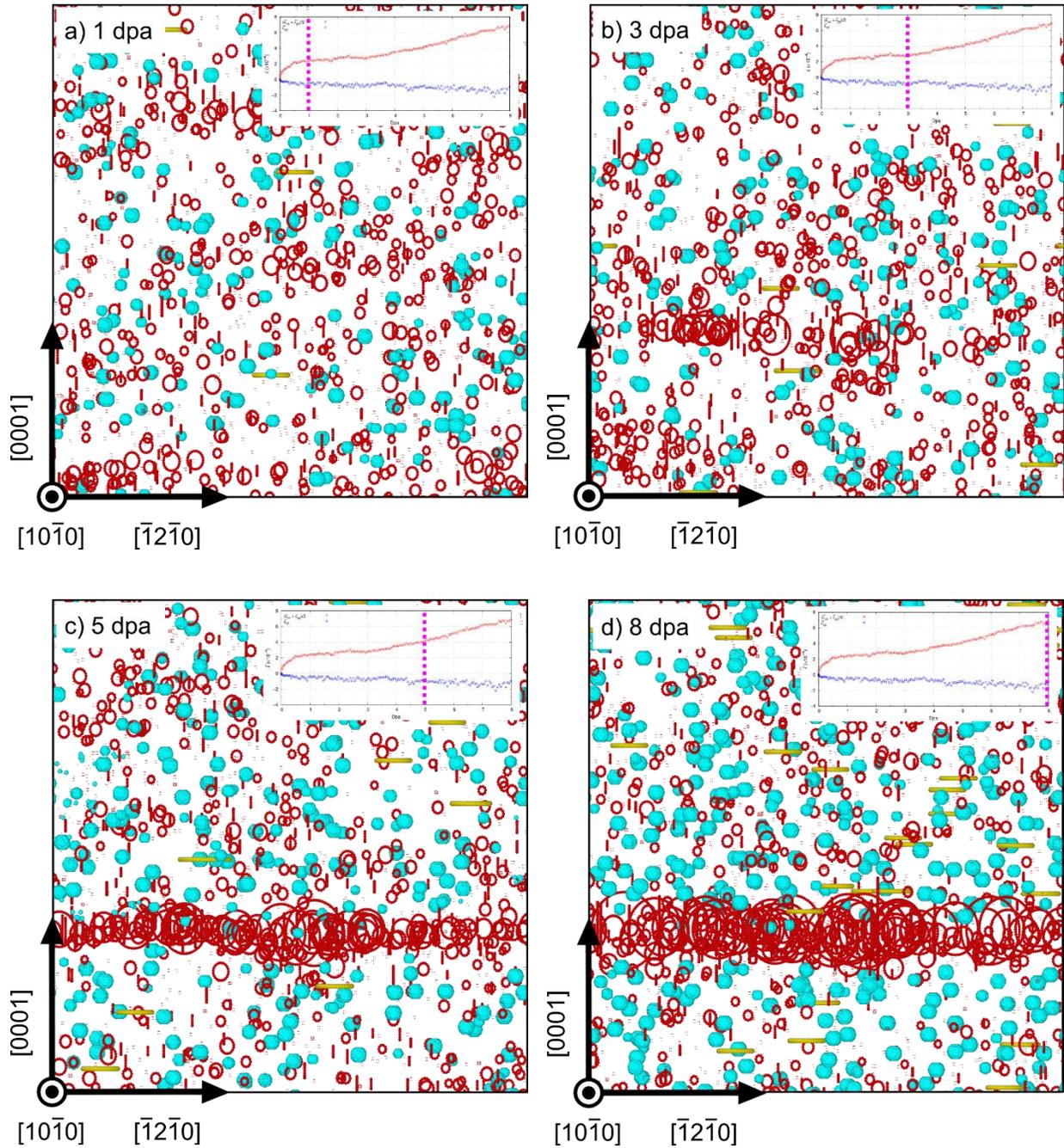


**Figure 6.2.11** : Déformation moyenne obtenue dans le cas de la paramétrisation « optimisée » en fonction de la dose d’irradiation. Comparaison avec les données expérimentales.

La [Figure 6.2.11](#) présente la déformation moyenne obtenue par le biais de la paramétrisation « optimisée ». La tendance obtenue est en très bon accord avec les résultats de Rogerson et Carpenter [18] et l’on observe distinctement les 3 phases de croissance (cf. [Chapitre 3](#)). On obtient également une valeur légèrement supérieure de la déformation suivant les directions <a>.

Des informations supplémentaires sont disponibles en [Annexe C.2](#) avec la contribution de chacun des défauts sur la déformation moyenne.

## 6.2. Résultats de simulation



**Figure 6.2.12 :** Microstructure obtenue avec la paramétrisation « optimisée » à différentes doses d'irradiation. Les couleurs rouge, turquoise et jaune représentent respectivement les boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles, les pyramides et les boucles  $\langle c \rangle$ .

La Figure 6.2.12 présente l'évolution des microstructures aux différentes doses d'irradiation :

## 6.2. Résultats de simulation

---

### *Phase II (1 et 3 dpa)*

La microstructure à 1 dpa est plutôt homogène et on décèle une forte densité de boucles <a> et de pyramides. On distingue également quelques boucles <c> de petite taille. La microstructure à 3 dpa marque la fin de la phase stationnaire, on aperçoit un paquet de boucles interstitielles alignées dans le plan basal. Le nombre de boucles <c> est aussi plus élevé qu'à 1 dpa.

### *Phase III (5 et 8 dpa)*

La phase d'accélération est associée vraisemblablement à la formation d'une couche de boucles <a> interstitielles. Quelques boucles <c> possèdent des tailles plus importantes que pour la microstructure à 3 dpa. La [Figure 6.2.10](#) a montré une accélération de la densité des pyramides à partir de 3 dpa, qui a pour effet de diminuer le taux de lacunes et de permettre la croissance des objets interstitiels. La microstructure à 8 dpa montre clairement, une augmentation de la taille des boucles interstitielles. On observe aussi distinctement une augmentation de la taille et de la densité des boucles <c> ainsi qu'une augmentation de la densité des pyramides.

### *Discussion*

Les résultats issus des paramétrisations « de référence » et « optimisée » avec une mobilité anisotrope des lacunes ont montré distinctement une phase d'accélération de la croissance. Dans les deux cas, cette phase est associée à la formation d'une couche de boucles interstitielles alignées dans le plan basal. Cependant, on distingue deux comportements différents pour l'apparition de ces couches :

- i- Lorsque la stabilité des pyramides est plus grande (paramétrisation « de référence »), l'accélération se produit avec une croissance significative d'une seule boucle <c> (cf. [Figure 6.2.4](#)). Dans ce cas, les pyramides ont une capacité d'émission plus importante (taux de lacunes plus important dans le système), ce qui permet aux boucles <c> de croître.
- ii- Lorsqu'on augmente la stabilité des pyramides (paramétrisation « optimisée »), l'accélération se produit avec l'augmentation de la densité des pyramides. Comme ces objets ont une capacité d'émission plus faible, ils peuvent former un germe stable pour de plus petites tailles, ce qui conduit à une augmentation de leur densité. Lorsque la densité augmente, le nombre de recombinaisons entre lacunes et pyramides augmente également, ce qui favorise la croissance des objets interstitiels.

Le point commun qui se dégage de ces deux observations est que les couches interstitielles se forment lorsque le taux de lacunes diminue par le biais de la recombinaison sur les boucles <c> ou sur les pyramides lorsque leur densité est élevée. En d'autres termes, il y a croissance lorsque les objets lacunaires absorbent plus de lacunes que ce soit par le biais des pyramides ou par celui des boucles <c>.

### **6.2.3.2. Effet de l'anisotropie de migration de la lacune sur le seuil d'accélération**

Des simulations ont été réalisées afin d'étudier uniquement l'effet de l'anisotropie de diffusion sur le seuil d'accélération de croissance. La paramétrisation « optimisée #2 » a été utilisée dans cette

## 6.2. Résultats de simulation

étude. Elle est légèrement différente de la paramétrisation « optimisée #1 » avec pour seul changement, la stabilité des pyramides, où une valeur de +0.2 eV a été ajoutée sur les énergies d'émission, là où il y avait +0.25 eV pour la paramétrisation « optimisée #1 ». Nous n'avons pas effectué ce type d'étude dans le cadre de cette dernière paramétrisation.

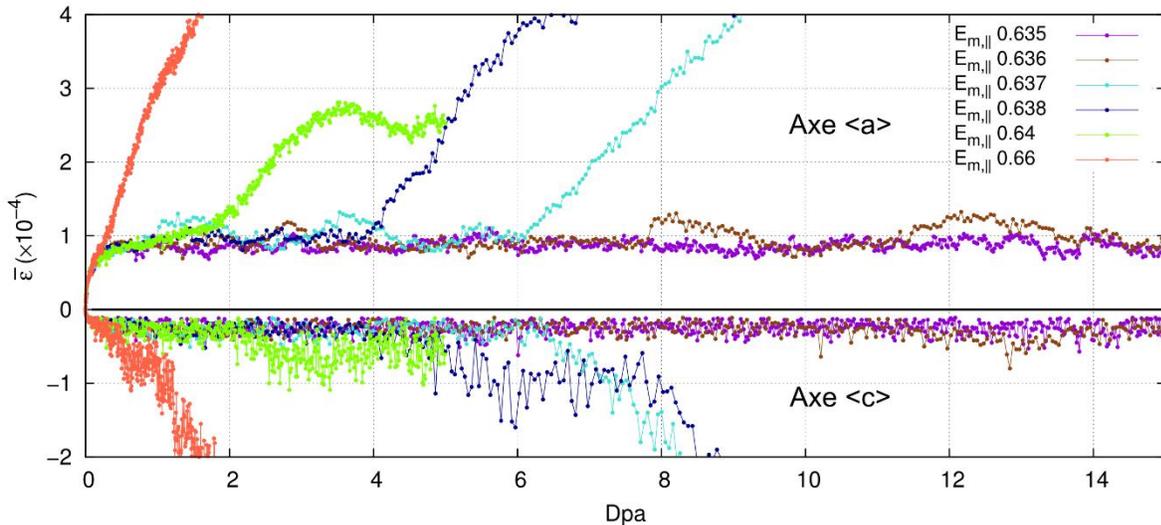
Pour étudier l'effet de l'anisotropie, nous avons pris six valeurs distinctes pour  $E_{lac,\parallel}^m$  indiquées dans le [Tableau 6.2.4](#).

**Tableau 6.2.4** : Paramétrisations adoptées pour étudier l'effet de l'anisotropie de migration et conditions de simulation utilisées.

Paramétrisation	Référence	Optimisée #1	Optimisée #2
$E_{lac,\perp}^m$ (eV)	0.55	0.55	0.55
$E_{lac,\parallel}^m$ (eV)	0.66	0.64	0.635 ; 0.636 ; 0.637 ; 0.638 ; 0.640 ; 0.660
$E_{n,pyra}^{emis}$ (eV)	-	+0.25	<b>+0.20</b>

Condition	
T (K)	600
Flux dpa.s <sup>-1</sup>	1×10 <sup>-6</sup>
Énergie de cascade (keV)	50
Taille de la cellule (nm <sup>3</sup> )	100×100×100



**Figure 6.2.13** : Déformation moyenne obtenue dans le cas de la paramétrisation « optimisée #2 » pour différentes valeurs d'énergie de migration  $E_{lac,\parallel}^m$ .

La [Figure 6.2.13](#) présente la déformation moyenne pour différentes valeurs d'énergie de migration. On distingue nettement que le seuil d'accélération dépend de ce paramètre. Pour les plus faibles valeurs d'énergie de migration (0.635 eV et 0.636 eV), aucune accélération n'est observée. En revanche, l'accélération est observée pour chacune des autres valeurs. Ce résultat montre clairement une forte sensibilité du seuil d'accélération à l'anisotropie de migration de la lacune. Lorsque l'énergie de migration est la plus élevée, soit 0.66 eV, le seuil se situe autour de

## 6.2. Résultats de simulation

0.3 dpa. On obtient des seuils d'environ 2, 4 et 6 dpa respectivement pour les valeurs d'énergie de migration de 0.64, 0.638 et 0.637 eV.

### 6.2.3.3. Effet de la mobilité des défauts

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la mobilité des défauts ponctuels (à anisotropie constante). Dans un deuxième temps, nous avons entamé l'étude de l'influence de la mobilité des boucles <a> interstitielles.

#### *Influence de la mobilité des défauts ponctuels*

Pour cette étude, nous avons commencé par utiliser deux paramétrisations issues de la littérature, celle de Gharbi [17] et celle de Christien et al. [4,7]. Elles sont présentées dans le [Tableau 6.2.5](#).

Nous avons ensuite étudié l'effet des coefficients pré-exponentiels sur la paramétrisation « optimisée #1 ». Pour cela, nous avons d'une part, fait varier la mobilité des lacunes tout en laissant fixe la mobilité des auto-interstitiels, puis à l'inverse, nous avons fait varier la mobilité des auto-interstitiels en laissant fixe la mobilité des lacunes. Un total de 12 simulations a été réalisé pour cette étude. Les conditions de modélisation sont résumées dans les [Tableau 6.2.5](#) et [Tableau 6.2.7](#).

**Tableau 6.2.5** : Synthèse des différentes paramétrisations utilisées pour l'étude de l'influence de la mobilité des défauts ponctuels. Deux d'entre elles sont issues de la littérature.

Param.	Lacune				Auto-interstitiel			
	$D_{0,\perp}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$D_{0,\parallel}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$E_{m,\perp}$ (eV)	$E_{m,\parallel}$ (eV)	$D_{0,\perp}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$D_{0,\parallel}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$E_{m,\perp}$ (eV)	$E_{m,\parallel}$ (eV)
Barbu [7]	$3.1 \times 10^{-12}$		0.57		$2.1 \times 10^{-8}$	$8.0 \times 10^{-9}$	0.23	0.26
Gharbi [17]	$2.8 \times 10^{-10}$		0.57		$1.6 \times 10^{-10}$	$1.0 \times 10^{-10}$	0.288	0.29
Optimisée #1	$5.87 \times 10^{-6}$	$8.16 \times 10^{-6}$	0.55	0.66	$3.5 \times 10^{-8}$	$4.7 \times 10^{-8}$	0.23	0.26

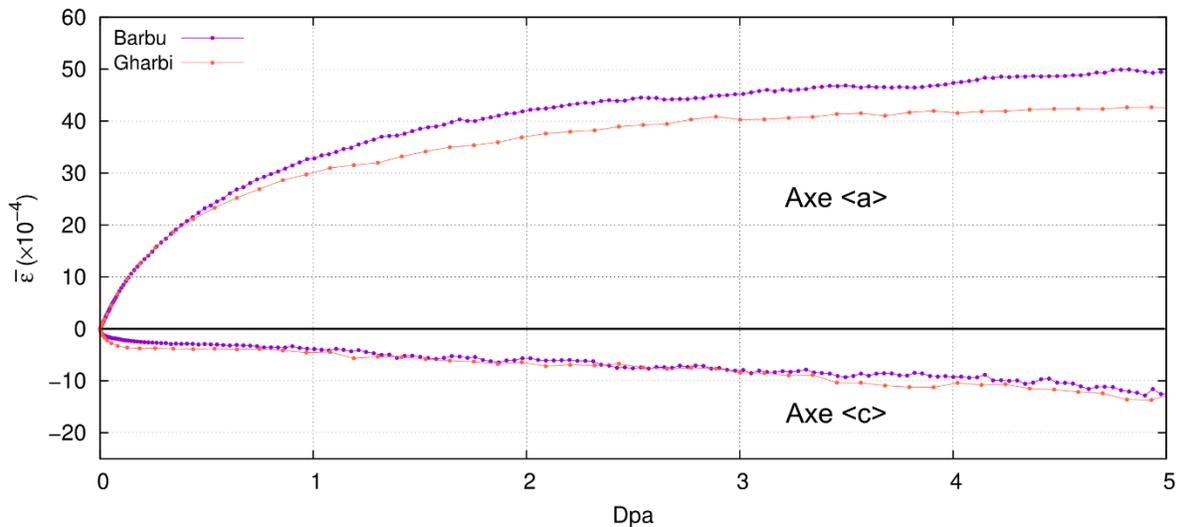
**Tableau 6.2.6** : Rapport d'anisotropie  $RA = D_{\perp}/D_{\parallel}$  pour l'auto-interstitiel à T = 600K.

	Rapport d'anisotropie interstitiel ( $D_{\perp}/D_{\parallel}$ ) pour T = 600K
Barbu [7]	4.749
Gharbi [17]	1.632
Optimisée #1	1.330

## 6.2. Résultats de simulation

**Tableau 6.2.7** : Mobilité des lacunes (à mobilité des auto-interstitiels fixe) à gauche ; Mobilité des auto-interstitiels (à mobilité des lacunes fixes) à droite. Les coefficients pré-exponentiels ont été multipliés par les différents facteurs présentés dans ce tableau.

Étude de la mobilité des lacunes	Étude de la mobilité des auto-interstitiels
Facteur multiplicatif des coefficients pré-exponentiels	Facteur multiplicatif des coefficients pré-exponentiels
x0.01	x0.01
x0.1	x0.1
x0.5	x0.5
x1 ( <i>Optimisée #1</i> )	x1 ( <i>Optimisée #1</i> )
x2	x2
x10	x10
x100	x100



**Figure 6.2.14** : Déformation moyenne obtenue avec les paramétrisations de Gharbi [17] et Barbu [7].

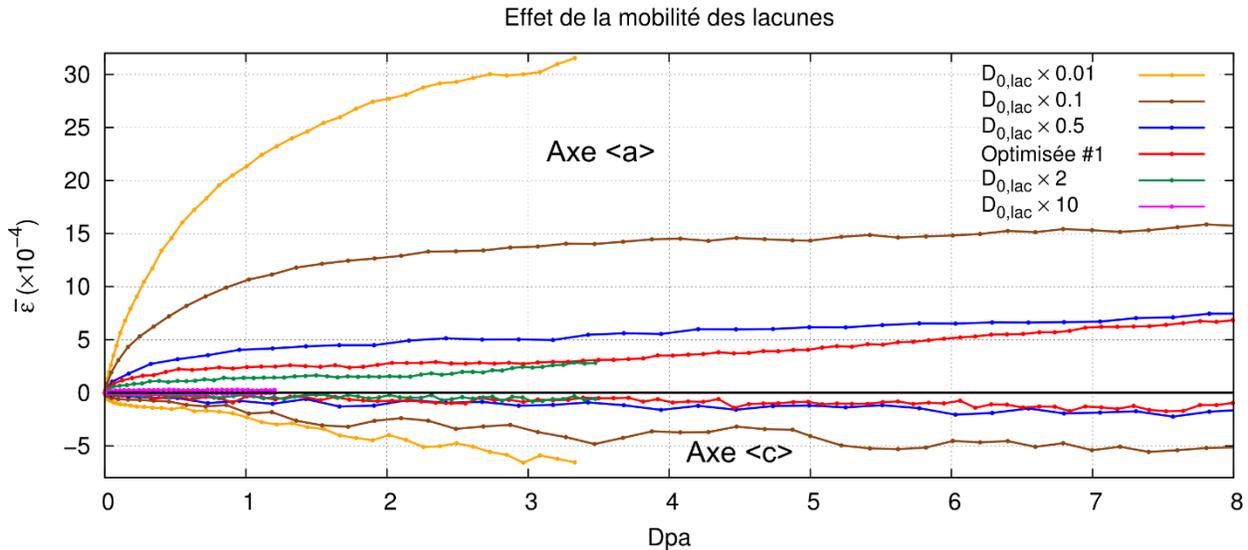
La Figure 6.2.14 présente la déformation moyenne obtenue à l'aide des paramétrisations de Gharbi et Barbu (cf. Tableau 6.2.5).

La paramétrisation de Barbu considère une mobilité strictement isotrope des lacunes avec une valeur du coefficient pré-exponentiel de l'ordre de  $10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ , soit 6 ordres de grandeur plus faible que notre valeur ( $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ ). Le rapport d'anisotropie des auto-interstitiels est aussi presque 4 fois plus élevé que le nôtre (4.75 contre 1.33). Le résultat obtenu avec sa paramétrisation montre des déformations  $\varepsilon_{<a>}$  et  $\varepsilon_{<c>}$  relativement importantes, respectivement de l'ordre de  $50 \times 10^{-4}$  et  $10 \times 10^{-4}$  à 5 dpa. On constate également un résultat similaire pour la paramétrisation de Gharbi. Celle-ci considère également une mobilité isotrope des lacunes avec un coefficient pré-exponentiel de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ . Son rapport d'anisotropie est de 1.63, similaire à notre valeur. La mobilité des lacunes étant plus réduite, la densité et la taille des défauts interstitiels sont beaucoup plus importantes en raison d'un nombre de recombinaisons plus faible entre les lacunes et les objets interstitiels. Comme pour les simulations isotropes précédentes, aucune accélération ainsi qu'aucune formation de couches de boucles interstitielles ne sont observées. L'état des

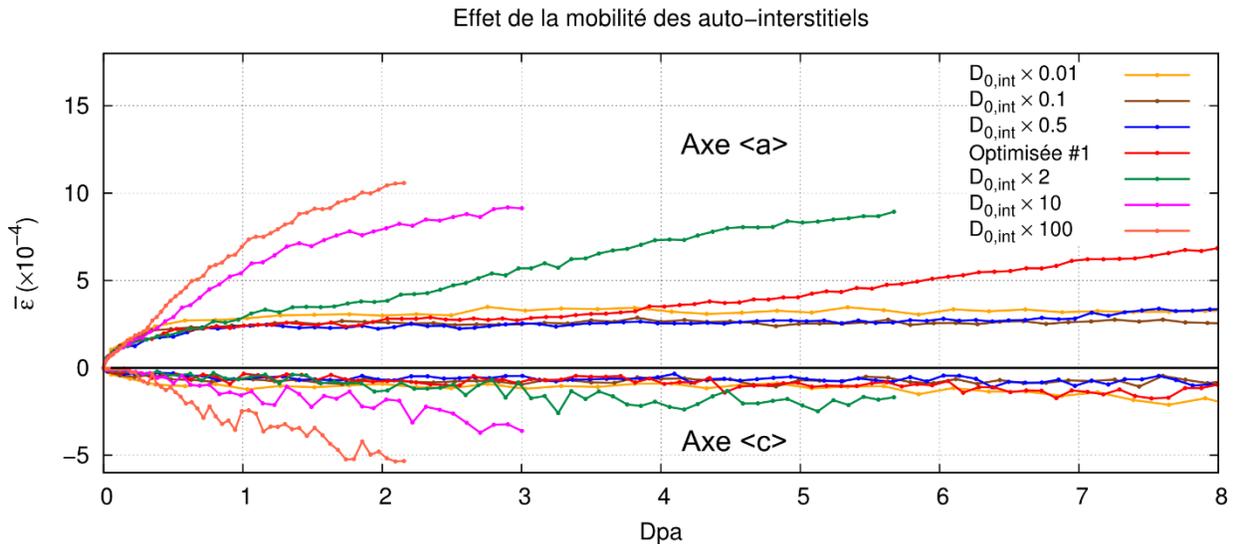
## 6.2. Résultats de simulation

microstructures pour ces simulations montre que les défauts sont répartis de manière homogène et qu'ils sont présents en forte densité.

Les [Figure 6.2.15](#) et [Figure 6.2.16](#) présentent les déformations moyennes pour différentes valeurs du coefficient pré-exponentiel. La première concerne l'étude de l'influence de la mobilité de la lacune (modification de  $D_{0,\perp}^{lac}$   $D_{0,\parallel}^{lac}$  à partir de la paramétrisation « optimisée #1 »). La seconde concerne une étude similaire, mais portant sur la mobilité des auto-interstitiels.



**Figure 6.2.15 :** Étude de l'effet de la mobilité des lacunes sur la déformation moyenne pour la paramétrisation « optimisée #1 ».



**Figure 6.2.16 :** Etude de l'effet de la mobilité des auto-interstitiels sur la déformation moyenne pour la paramétrisation « optimisée #1 ».

Intéressons-nous d'abord à l'effet de la mobilité de la lacune sur la déformation moyenne (cf. [Figure 6.2.15](#)). Lorsque la mobilité diminue, on constate l'apparition de plus fortes

## 6.2. Résultats de simulation

---

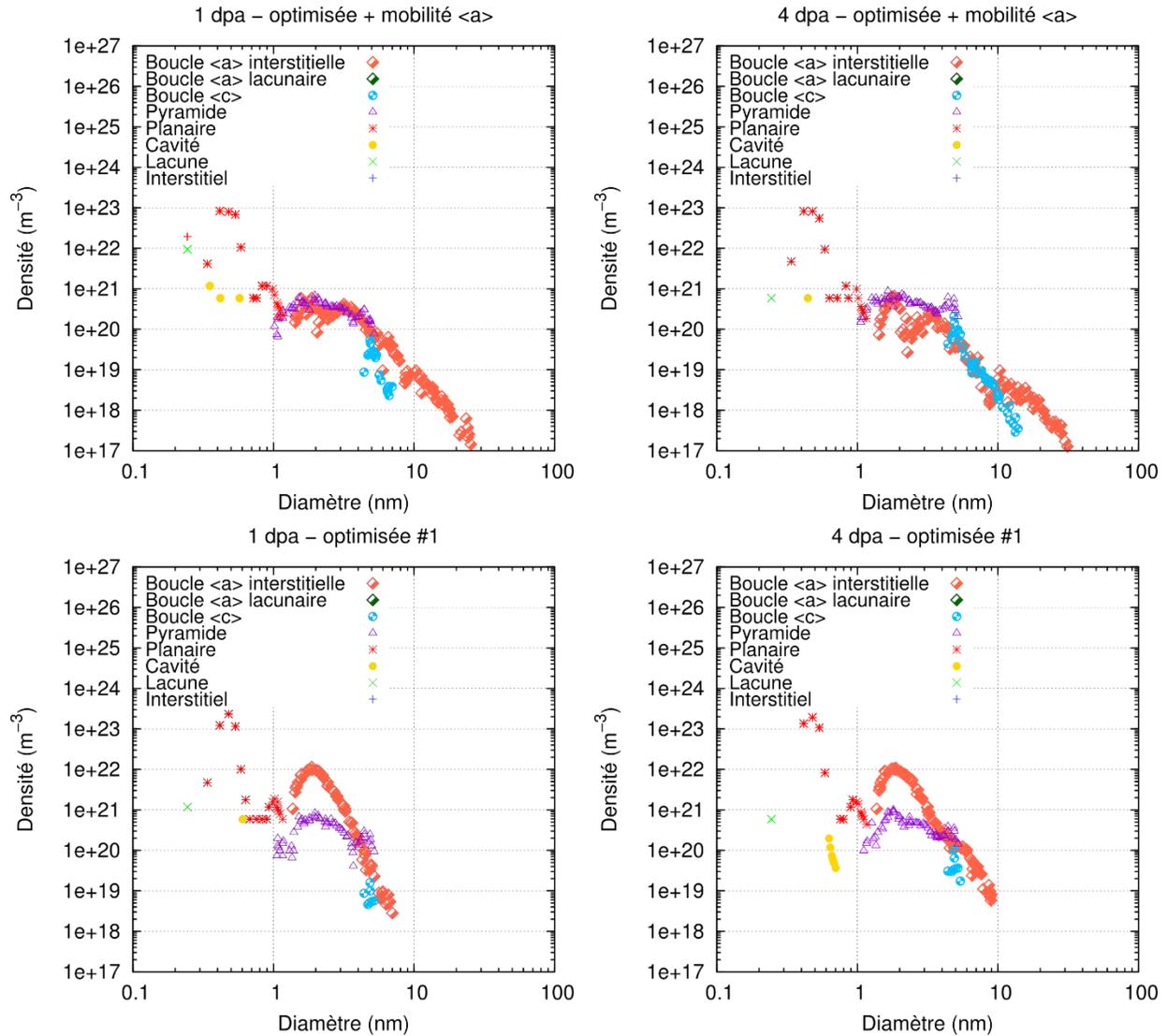
déformations suivant les axes  $\langle a \rangle$  et  $\langle c \rangle$  et à l'inverse, de très faibles déformations lorsque que la mobilité est élevée. À flux d'irradiation constant, pour une faible mobilité des lacunes, il y aura un nombre de recombinaisons plus faible avec l'ensemble des objets, ce qui tend à favoriser la germination et la croissance (densité et la taille) des objets interstitiels, augmentant la déformation. C'est le contraire qui se produit dans le cas inverse.

La [Figure 6.2.16](#) montre l'effet de la mobilité des auto-interstitiels sur la déformation. On constate que pour les plus fortes mobilités on obtient des déformations plus importantes. En revanche, pour les plus faibles mobilités, la déformation semble ne pas être modifiée.

### Influence de la mobilité des boucles interstitielles

Une simulation a été réalisée pour étudier l'effet de la mobilité des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles. Pour ce faire, nous avons considéré uniquement une mobilité en 1D suivant la direction de leur vecteur de Burgers, pour les objets de taille comprise entre 20 et 100 auto-interstitiels. Les préfacteurs exponentiels nécessaires à la description des mobilités suivent une loi de décroissance en  $1/n$  et les énergies de migration effective associées ont été fixées à 1 eV. Dans le cas d'un matériau pur, la mobilité de ces objets devrait être extrêmement rapide avec des barrières de migration très basses de l'ordre de 0.02 eV comme le montrent les travaux de De Diego et al. [6]. Cependant, lorsque des impuretés sont présentes dans le matériau, celles-ci agissent comme des pièges pour les boucles de dislocations, réduisant significativement leur mobilité. Il existe par ailleurs une raison d'ordre pratique qui nous a conduit à ne pas introduire une trop forte mobilité pour les boucles interstitielles. Dans sa version actuelle, le code OKMC utilise des conditions aux bords périodiques. Une boucle avec une forte mobilité ne ferait que se déplacer dans son cylindre de glissement en balayant plusieurs fois la boîte de simulation pendant que les autres éléments de la microstructure demeurent immobiles. Même si les conditions de simulation ne correspondent pas totalement à une situation réaliste, il est intéressant à étudier. Une perspective consisterait par exemple à modifier les conditions de réintroduction des défauts mobiles dans les boîtes de modélisation. Le [Tableau 6.2.8](#) synthétise les paramètres de mobilité des différents amas.

## 6.2. Résultats de simulation

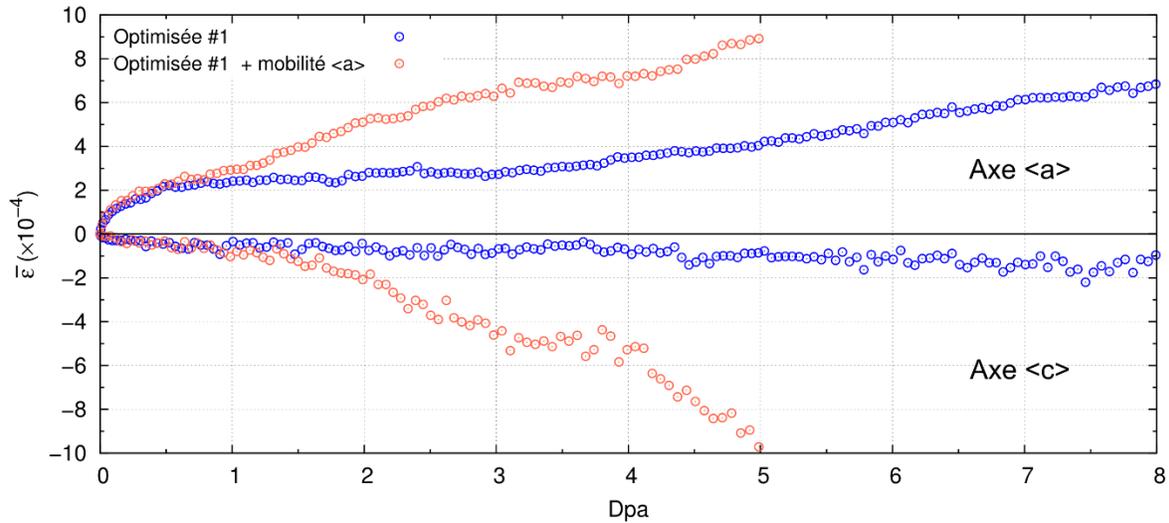


**Figure 6.2.17 :** Distributions en taille des amas de défauts pour les simulations issues des paramétrisations « optimisée #1 + mobilité <a> » et « optimisée #1 » à 1 dpa et 4 dpa.

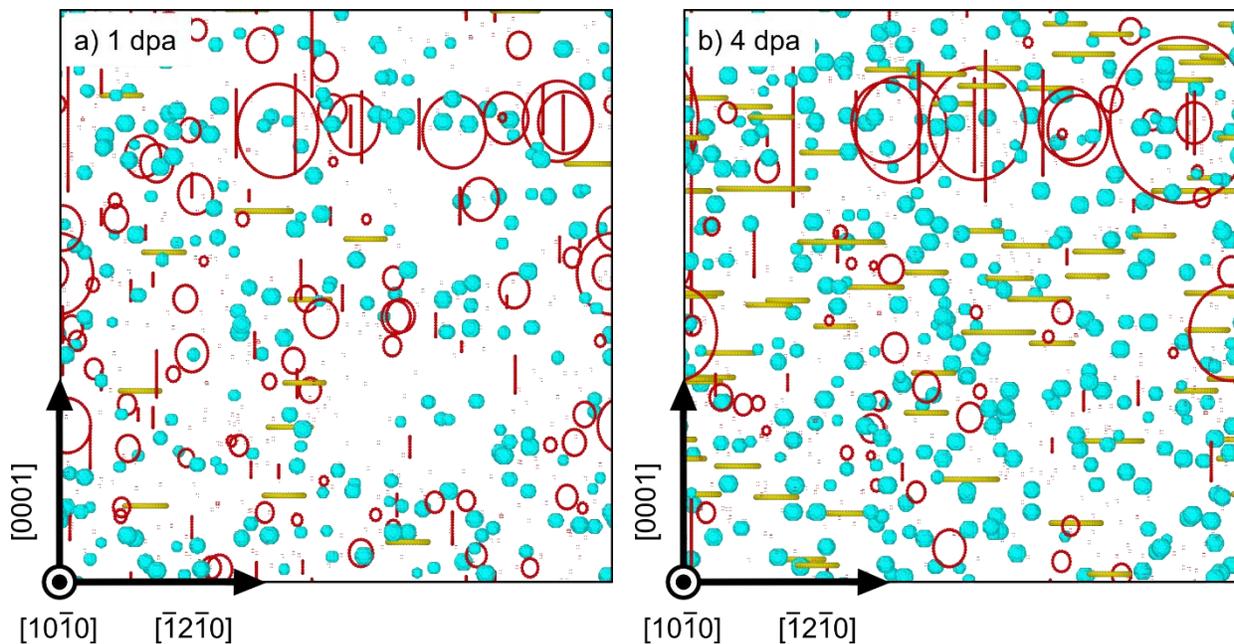
**Tableau 6.2.8 :** Paramètres utilisés pour étudier l'influence de la mobilité des boucles interstitielles sur la croissance sous irradiation

Paramétrisation	$n$	$\nu_{n,\perp}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_{n,\perp}^m$ (eV)
Optimisée #1	-	0 (Aucune mobilité)	0.55
Optimisée #1 + mobilité <a>	$20 < n < 100$	$\nu_{1,\perp}/n$	1

## 6.2. Résultats de simulation



**Figure 6.2.18 :** Déformation moyenne en fonction de la dose d'irradiation pour les paramétrisations « optimisée #1 » et « optimisée #1 + mobilité  $\langle a \rangle$  ».



**Figure 6.2.19 :** Microstructures issues de la simulation « optimisée #1 + mobilité  $\langle a \rangle$  » pour une dose de 1 dpa (a) et 4 dpa (b).

Les [Figure 6.2.17](#) et [Figure 6.2.18](#) présentent respectivement les distributions en taille à 1 dpa et à 4 dpa ainsi que la déformation moyenne pour les simulations prenant en compte la mobilité des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles. Les distributions en taille montrent des densités de boucles interstitielles plus faibles de presque un ordre de grandeur alors que leurs tailles sont plus importantes, pouvant atteindre presque 30 nm de diamètre. Ces effets s'expliquent simplement par l'accroissement de recombinaison entre objets interstitiels.

## 6.2. Résultats de simulation

---

Il semble par ailleurs qu'une couche de boucles interstitielles parallèles au plan basal se soit formée (cf. [Figure 6.2.19](#)). On n'aperçoit pas en revanche distinctement d'accélération de croissance (cf. [Figure 6.2.18](#)).

Cette première approche nous a permis de mettre en évidence un effet de la mobilité des boucles <a> sur la densité et la taille des différents objets. Les contributions de chacun des défauts sur la déformation sont disponibles en [Annexe C.2](#).

### 6.2.4. Effet des paramètres physiques

Dans cette dernière section, on se propose d'analyser l'influence des paramètres physiques tels que les énergies des PKA des cascades qui génèrent le dommage primaire ainsi que celle qu'un recuit post-irradiation peut avoir sur la microstructure. Par manque de temps nous n'avons pas pu étudier l'effet du flux et de la température.

#### Effet des énergies PKA

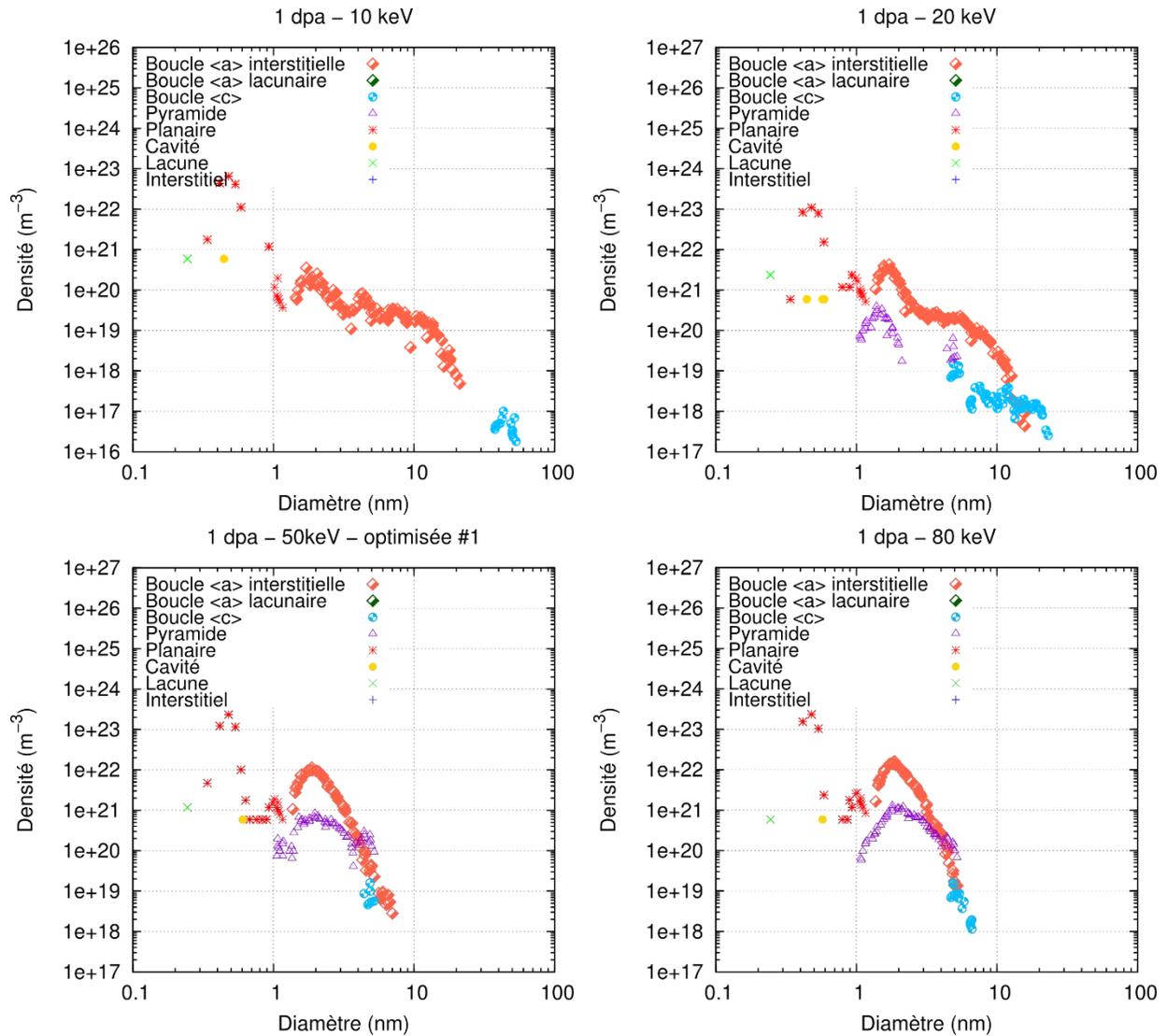
Nous disposons au total de 4 bases de données de débris de cascade ayant différentes énergies de PKA, soit 10, 20, 50 et 80 keV. Les simulations ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment, avec la paramétrisation « optimisée ».

Le [Tableau 6.2.9](#) synthétise les conditions ainsi que les différentes simulations présentées dans cette section.

**Tableau 6.2.9** : Conditions et paramètres de simulation utilisés.

Paramétrisation	« Optimisée #1 »
Énergie de cascade (keV)	10, 20, 50 et 80
Température (K)	600
Flux (dpa.s <sup>-1</sup> )	1×10 <sup>-6</sup>
Taille de la cellule (nm <sup>3</sup> )	100×100×100

## 6.2. Résultats de simulation



**Figure 6.2.20 :** Distribution de la taille des amas de défauts ponctuels obtenus pour différentes énergies de cascade avec la paramétrisation « optimisée #1 » et à une dose de 1 dpa.

La Figure 6.2.20 présente les distributions de taille à une dose de 1 dpa pour différentes énergies de cascade. On observe des distributions très différentes pour les cascades de 10 keV et 20 keV, avec des densités de boucles interstitielles plus faibles en comparaison des cascades de 50 keV et 80 keV. Deux facteurs importants sont à souligner, le premier est la probabilité d'apparition de la cascade et le second est le nombre et le « type » de défauts produits dans la cellule de simulation (non analysés dans ce travail préliminaire par manque de temps). L'incrément de dose lorsqu'une cascade est insérée dans le système est donné par le modèle du DPA-NRT (cf. équation (6.2.1)) :

$$DPA_{NRT} = \frac{0.8E_{PKA}}{2E_d N_{at}} \quad (6.2.1)$$

La fréquence d'apparition est donc définie par le flux que l'on souhaite simuler. Par exemple, une

## 6.2. Résultats de simulation

---

cascade de 50 keV génère une dose de  $0.1 \times 10^{-6}$  DPA-NRT, donc pour obtenir un flux de  $1 \text{ dpa.s}^{-1}$ , il faudrait générer une cascade toutes les  $1 \times 10^{-7}$  secondes. Le [Tableau 6.2.10](#) présente les fréquences d'occurrence pour les différentes énergies de cascade considérées. La fréquence d'apparition des cascades a un rôle très important dans les simulations, car elle définit un temps de recombinaison pour les défauts présents dans la cellule de simulation. Plus la fréquence d'apparition d'une cascade est faible, plus le nombre de recombinaisons et d'émissions est important. À l'inverse, plus la fréquence est grande, plus le nombre de recombinaisons et d'émissions est faible, ce qui favorise la germination et la croissance des objets.

**Tableau 6.2.10** : DPA-NRT et fréquence d'occurrence des cascades pour un flux de  $10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$

	10 keV	20 keV	50 keV	80 keV
DPA-NRT	$2.19 \times 10^{-6}$	$4.38 \times 10^{-6}$	$0.110 \times 10^{-6}$	$0.175 \times 10^{-6}$
Flux ( $\text{dpa.s}^{-1}$ )	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$
Fréquence d'occurrence ( $\text{s}^{-1}$ )	0.456	0.228	0.091	0.057

### 10 keV

Les cascades de 10 keV sont celles qui possèdent la plus grande fréquence d'occurrence. On constate une plus faible densité de boucles interstitielles et de plus grandes tailles de boucles <c> par rapport aux autres types de cascades. Cela peut être attribué au type de débris produits dans les cascades qui contiennent moins d'amas pouvant donner lieu à des germes stables.

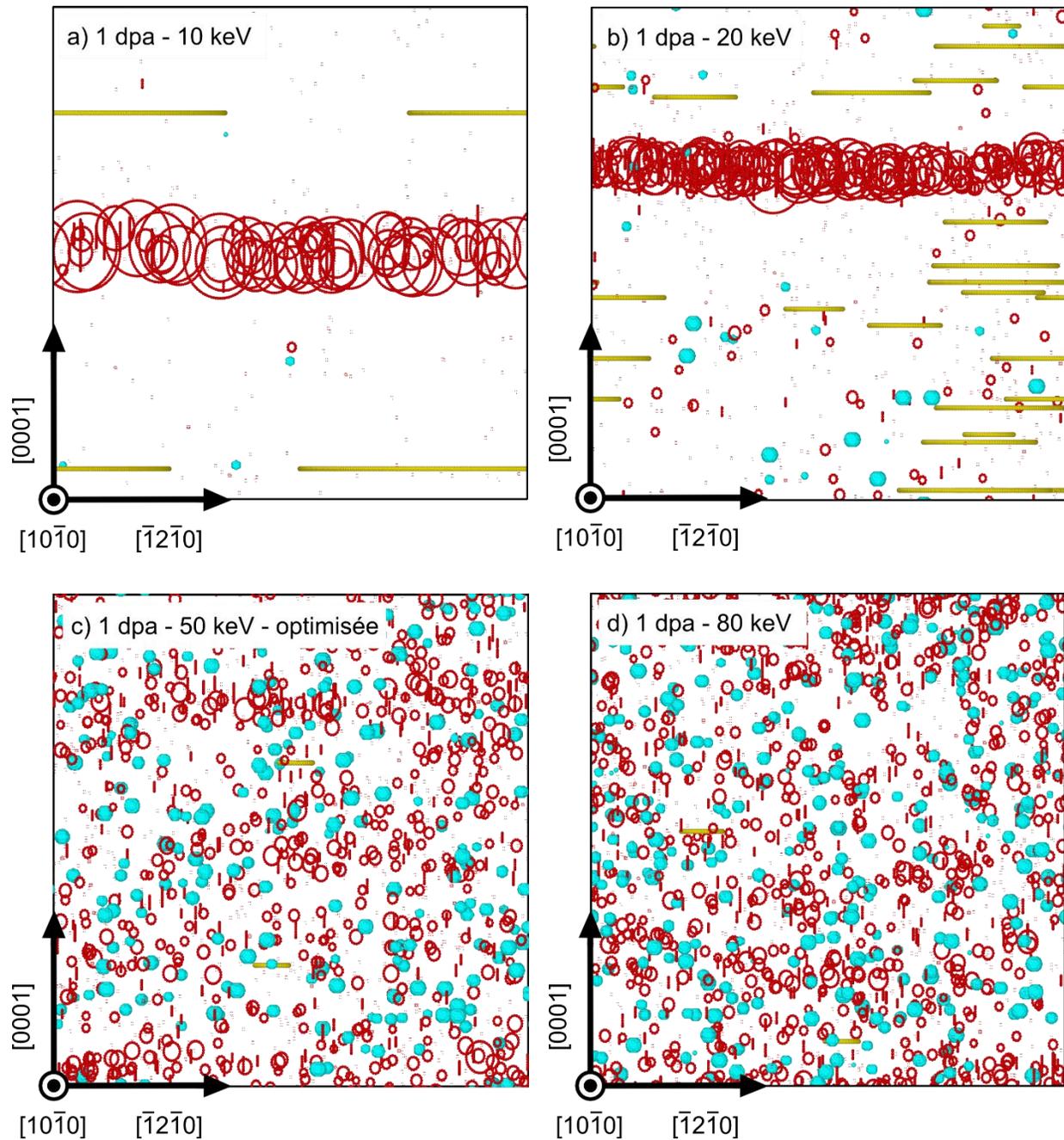
### 20 keV

Pour cette énergie de cascade, on distingue une plus grande densité d'objets que pour celle de 10 keV, appréciable également sur l'analyse de la microstructure à 1 dpa présentée sur la [Figure 6.2.21](#). La plus forte densité de pyramides et de boucles <c> suggère que ces cascades doivent générer un plus grand nombre d'amas lacunaires de taille suffisamment grande.

### 50 keV et 80 keV

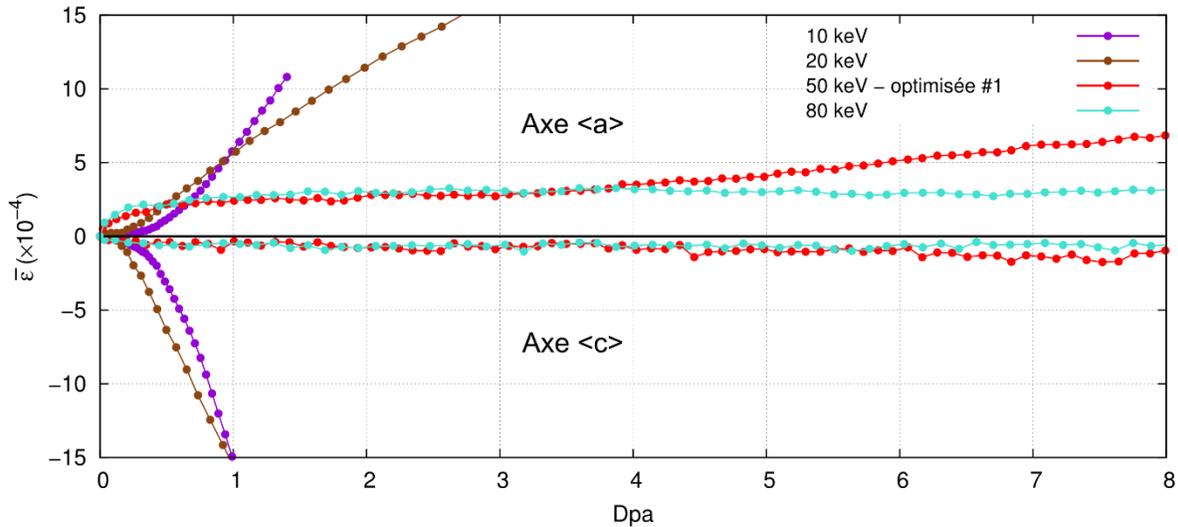
Les distributions de taille obtenues pour ces deux énergies de cascade sont très similaires. Les résultats montrent une forte densité d'objets interstitiels par rapport à 10 keV et 20 keV. Cela laisse penser que le nombre d'amas formés (aussi bien lacunaires qu'interstitiels) dans ces types de cascades doit être beaucoup plus grand que pour 10 et 20 keV. Les microstructures obtenues à 1 dpa sont très similaires pour 50 et 80 keV comme on peut le constater sur la [Figure 6.2.21](#).

## 6.2. Résultats de simulation



**Figure 6.2.21** : Microstructures obtenues pour une dose de 1 dpa pour différentes énergies de cascade.

## 6.2. Résultats de simulation



**Figure 6.2.22 :** Déformation moyenne calculée pour différentes énergies de cascade.

La [Figure 6.2.22](#) présente la déformation moyenne pour les différentes énergies de cascade. On y distingue deux types de comportements. Pour les cascades de 10 keV et 20 keV on observe de fortes déformations rapides, pour une faible dose. Bien que les objets aient une plus faible densité, leur taille est plus importante, induisant une plus forte déformation. Les déformations issues des cascades de 50 keV et 80 keV sont similaires, à la seule différence qu'aucune accélération n'est observée pour 80 keV. Il est possible que le seuil d'accélération se produise pour de plus hautes doses d'irradiation. Ce point n'a cependant été vérifié.

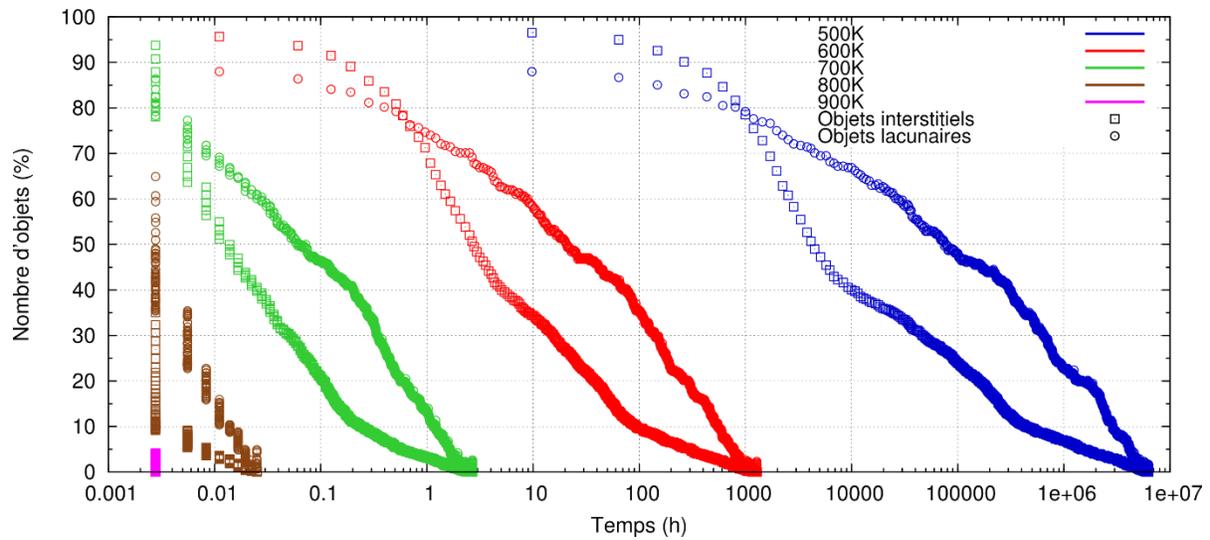
Afin de mieux comprendre les effets de l'énergie du PKA, il aurait été intéressant d'analyser plus en détail les types de débris produits. La taille et la densité d'amas ainsi que la densité de défauts ponctuels isolés produits dans les cascades doivent avoir une importance majeure sur l'évolution de la microstructure. L'étude de ce point constitue l'une des perspectives de ce travail. Cependant, dans la gamme d'énergie de PKA considéré, un effet de spectre est observé.

### Recuit des microstructures

Pour conclure cette première série de modélisations, on se propose d'analyser le recuit des microstructures pour différentes températures. La microstructure qui a été utilisée pour les recuits est celle représentée dans la [Figure 6.2.12](#), obtenue à partir d'une dose de 5 dpa à l'aide de la paramétrisation « optimisée #1 ». Les températures de recuit considérées varient entre 500 K et 900 K.

La [Figure 6.2.23](#) présente l'évolution du nombre d'objets lacunaires et interstitiels en fonction du temps pour différentes températures de recuit. On distingue nettement les échelles de temps nécessaire à un recuit total des microstructures. Pour une température de 500 K, le temps nécessaire pour un recuit total est élevé et correspond à environ  $10^7$  h soit 1140 années. Dans le cas d'une température de 600 K, on obtiendrait un recuit total en seulement 40 jours. Quant aux plus hautes températures, les temps de recuit sont beaucoup plus faibles, de l'ordre de l'heure à 700K, et de la seconde à 900 K.

## 6.2. Résultats de simulation



**Figure 6.2.23 :** Évolution du nombre d'objets (%) en fonction du temps (h) pour différentes températures de recuit. Les objets interstitiels et lacunaires sont représentés séparément.

## 6.2. Résultats de simulation

### 6.2.5. Synthèse des simulations réalisées et des résultats

La Figure 6.2.24 synthétise le modèle de croissance obtenu dans ce travail.

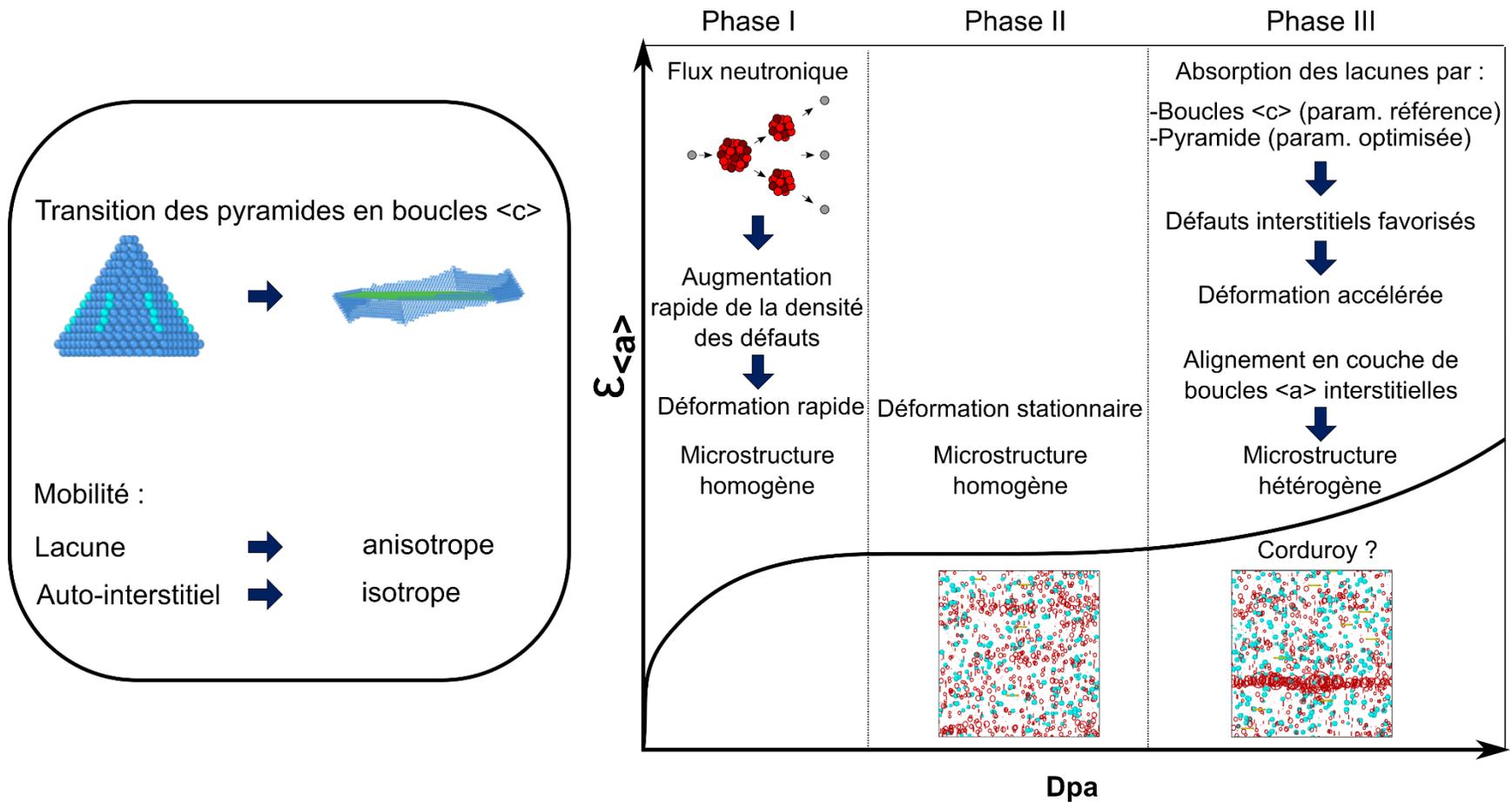


Figure 6.2.24 : Schéma synthétisant le modèle de croissance.

## 6.2. Résultats de simulation

On se propose de synthétiser ici une partie des simulations réalisées (cf. [Tableau 6.2.12](#)), ainsi que les principales observations (cf. [Tableau 6.2.12](#)).

**Tableau 6.2.11** : Synthèse des paramètres de simulations utilisés.

	Paramétrisation		$D_{0,\perp}^{lac}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$* D_{0,\parallel}^{lac}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$E_{lac,\perp}^m$ (eV)	$E_{lac,\parallel}^m$ (eV)	$E_{n,pyra}^{emis}$ (eV)	$D_{0,\perp}^{int}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$D_{0,\parallel}^{int}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$E_{int,\perp}^m$ (eV)	$E_{int,\parallel}^m$ (eV)		
Isotrope	De référence	A	7×10 <sup>-6</sup>	7×10 <sup>-6</sup>	0.600	0.600	-	4.17×10 <sup>-8</sup>	4.17×10 <sup>-8</sup>	0.245	0.245		
	De référence	B	8.16×10 <sup>-6</sup>	5.87×10 <sup>-6</sup>	0.550	0.660	-	4.7×10 <sup>-8</sup>	3.5×10 <sup>-8</sup>	0.23	0.26		
Anisotrope	Optimisée #1	A	8.16×10 <sup>-6</sup>	5.87×10 <sup>-6</sup>	0.550	0.640	+0.25	4.7×10 <sup>-8</sup>	3.5×10 <sup>-8</sup>	0.23	0.26		
	Optimisée #2	A				0.635	+0.20						
		B				0.636							
		C				0.637							
		D				0.638							
		E				0.640							
	F	0.660											
	Optimisée #1	B	×2	×2	0.550	0.640	+0.25	4.7×10 <sup>-8</sup>	3.5×10 <sup>-8</sup>	0.23	0.26		
		C	×10	×10									
		D	×100	×100									
		E	×0.5	×0.5									
		F	×0.1	×0.1									
		G	8.16×10 <sup>-6</sup>	5.87×10 <sup>-6</sup>	0.550	0.640	+0.25	4.7×10 <sup>-8</sup>	3.5×10 <sup>-8</sup>	0.23	0.26		
		H										×2	×2
		I										×10	×10
J		×100										×100	
K	×0.5	×0.5											
L	×0.1	×0.1											

## 6.2. Résultats de simulation

**Tableau 6.2.12** : Synthèse des observations effectuées pour les différentes paramétrisations utilisées.

	Paramétrisation	ρ	Dose (dpa)	Couche	Seuil	Diamètre (nm) Associé à :			Densité (m <sup>-3</sup> ) Associé à :		
						[Dens. max.   Taille max.]			[Dens. max.   Taille max.]		
						«a» int.	«a» lac.	«c» lac.	«a» int.	«a» lac.	«c» lac.
Isotrope	De référence	0	1	Non	Non	1.9   4.5	<del> </del>	35	1×10 <sup>22</sup>   4×10 <sup>18</sup>	<del> </del>	1.5×10 <sup>17</sup>
		0.5	1	Non	Non	1.9   6.0	2.5   21	<del> </del>	2×10 <sup>22</sup>   2×10 <sup>18</sup>	1×10 <sup>20</sup>   2×10 <sup>17</sup>	<del> </del>
Anisotrope	De référence	0	1	Oui (0.8 dpa)	Oui (0.8 dpa)	1.8   7	<del> </del>	27	2×10 <sup>21</sup>   5×10 <sup>18</sup>	<del> </del>	2×10 <sup>17</sup>
		0.5	1	Oui (<0.5 dpa)	Oui (<0.5 dpa)	1.8   15	2.5   40	<del> </del>	1×10 <sup>22</sup>   2×10 <sup>18</sup>	1×10 <sup>20</sup>   1×10 <sup>17</sup>	<del> </del>
		1	1	Oui (<0.5 dpa)	Oui (<0.5 dpa)	2   13	3   40	<del> </del>	1.5×10 <sup>22</sup>   4×10 <sup>18</sup>	7×10 <sup>19</sup>   2×10 <sup>17</sup>	<del> </del>
	Optimisée #1	0	1	Oui (3 dpa)	Oui (3 dpa)	2   7	<del> </del>	5	1×10 <sup>22</sup>   3×10 <sup>18</sup>	<del> </del>	2×10 <sup>19</sup>
			4			2   9	5	1×10 <sup>22</sup>   1×10 <sup>19</sup>	1×10 <sup>20</sup>		
	Optimisée #1 + mobilité «a» int.	0	1	Oui (1-3 dpa)	Non significatif	1.8   25	<del> </del>	5   7	5×10 <sup>20</sup>   2×10 <sup>17</sup>	<del> </del>	5×10 <sup>19</sup>   4×10 <sup>18</sup>
4			1.8   30			5   15	9×10 <sup>20</sup>   2×10 <sup>17</sup>	3×10 <sup>20</sup>   6×10 <sup>17</sup>			

### 6.3. Conclusion

Ce chapitre a été divisé en deux parties, dans la première les hypothèses et paramètres du modèle OKMC ont été présentés. Dans la seconde partie, nous avons présenté et analysé les résultats obtenus.

#### *Hypothèses et paramètres*

Les hypothèses du modèle OKMC reposent essentiellement sur la nature des défauts présents dans la modélisation. Au cours de ce travail, nous avons modélisé différents types de défauts microstructuraux tels que les boucles de dislocation, les cavités et les pyramides de fautes d'empilement. Deux hypothèses principales sont les clés de notre modèle : d'une part, nous avons considéré que pour des tailles intermédiaires, les défauts lacunaires sont de type 3D, avec notamment la présence de pyramides de fautes d'empilement ; d'autre part, les boucles  $\langle c \rangle$  lacunaires s'obtiennent par transition des pyramides de fautes à des tailles assez conséquentes, et non pas par agrégation progressive de défauts ponctuels. En tenant compte de nos résultats à l'échelle atomique, nous avons également considéré la présence de boucles de dislocations  $\langle a \rangle$  interstitielles et lacunaires dans nos simulations. Nos modélisations montrent que la présence de ces dernières avec une trop forte occurrence n'est pas compatible avec les observations expérimentales.

Une hypothèse forte de notre modèle a été de considérer une anisotropie de diffusion de la lacune fortement suggérée par les modélisations DFT [3,19] certes, mais en opposition avec le modèle DAD (Woo [20,21]) qui demeure l'un des modèles de croissance sous irradiation les plus établis dans la communauté.

Un autre ingrédient important du modèle est donné par le terme source que nous avons généré à partir d'une base de données de débris de cascades obtenue par dynamique moléculaire. La dose d'irradiation est estimée en suivant le modèle du DPA-NRT.

Considérant ces hypothèses, la méthode OKMC nous a permis de simuler l'évolution d'une microstructure sous irradiation. Au cours de la simulation, nous avons accès à tout instant à la distribution de chaque type de défauts, à leur taille, position, densité. De ce fait, il est possible d'estimer la déformation moyenne de notre cellule de simulation en connaissant la déformation propre de chacun des défauts déterminés au [chapitre 4](#).

Deux types de paramétrisation ont été utilisés. La première est celle dite « de référence », qui utilise les ingrédients bruts obtenus dans ce travail (essentiellement les énergies de liaison des défauts) et d'autres issus de la littérature (notamment les énergies de migration et les facteurs pré-exponentiels). La seconde paramétrisation, dite « optimisée », a été obtenue en ajustant uniquement deux types de paramètre : l'anisotropie de diffusion de la lacune et la stabilité des pyramides. L'anisotropie a été ajustée en modulant l'énergie de la barrière de migration pour les sauts ayant une composante parallèle à  $\langle c \rangle$ , et la stabilité des pyramides a été modifiée en augmentant l'énergie d'émission. Les ajustements ont été effectués à partir des résultats expérimentaux de Gaumé [22] et Gharbi [17] obtenus par microscopie électronique, de la densité et la taille moyenne des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles et  $\langle c \rangle$  lacunaires.

### 6.3. Conclusion

---

#### *Résultats*

Le principal résultat obtenu est que pour un jeu de paramètres pas très éloigné de celui issu directement des modélisations atomistiques, nous observons une transition cinétique dont les caractéristiques sont qualitativement proches des données expérimentales.

Nos résultats montrent en particulier que l'anisotropie de diffusion de la lacune a un très fort impact sur la microstructure. En effet, lorsque celle-ci est prise en compte, l'analyse des déformations fait apparaître un seuil d'accélération de croissance. Parallèlement, les observations des microstructures révèlent que l'accélération est corrélée à la formation d'une couche de boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles alignées dans le plan basal ainsi qu'à l'apparition ou l'augmentation de la densité des boucles  $\langle c \rangle$  et des pyramides. Nous obtenons, pour certains jeux de paramètres, des microstructures étonnamment proches de celles de type « corduroy » observées dans les lames minces [13], attribuées à un artefact expérimental. Nos résultats suggèrent qu'il serait peut-être intéressant de reconsidérer ce point de vue.

Lorsque la mobilité de la lacune est isotrope, les microstructures analysées sont très homogènes et l'accélération de croissance n'a pas été observée.

Lorsque les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires sont prises en compte dans les simulations, celles-ci croissent très rapidement, atteignant des tailles maximales de 20 nm à 1 dpa. Comme il s'agit d'objets très stables, leur croissance est favorisée par rapport à celle des pyramides, quelle que soit la paramétrisation utilisée. Par conséquent, aucune boucle  $\langle c \rangle$  n'a été observée lorsqu'on autorise la formation des boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires (mais ceci évidemment dans la gamme de paramètres  $p > 0$  explorée). Les calculs de grandissement associés ont montré systématiquement des déformations négatives et positives, respectivement pour les directions  $\langle a \rangle$  et  $\langle c \rangle$  en présence de boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires, ce qui est contraire à l'expérience. L'existence des boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires dans les matériaux irradiés est encore aujourd'hui l'objet de controverse. Carpenter et Watters [23] identifient ces boucles comme étant toutes de nature interstitielle. D'autres identifient à la fois les natures lacunaires et interstitielles pour des irradiations aux électrons ou aux ions [15,24,25]. Il a également été montré que la proportion de ces objets varie suivant la température d'irradiation : il y aurait 70% de boucles lacunaires à 673 K, 46% à 573 K et 44% à 523 K. En tenant compte de nos résultats de déformations propres sur les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires et interstitielles, il est difficile de concevoir que la déformation peut être positive suivant les directions  $\langle a \rangle$  lorsqu'une proportion de 50% de boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires, qui plus est, de plus grandes tailles, est présente.

Notre modèle permet de reproduire de manière qualitative une déformation en accord avec l'expérience, uniquement lorsque les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires ne sont pas considérées.

Nous avons montré également que le type de dommage primaire influence fortement l'évolution de la microstructure avec un effet de spectre.

## 6.4. Références bibliographiques pour le chapitre 6

---

### 6.4. Références bibliographiques pour le chapitre 6

- [1] C.M.A. Mora, Modelización microscópica del daño por irradiación en metales hcp (α-Zirconio): efecto de la anisotropía en la difusión y evolución de defectos, PhD Thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 2007.
- [2] Y.N. Osetsky, D. Bacon, N. De Diego, Anisotropy of point defect diffusion in alpha-zirconium, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 777–782.
- [3] G. Vérité, Structure, stabilité et mobilité des défauts ponctuels ponctuels dans le zirconium hexagonal compact: étude ab initio, Thèse, Université Paris 6, 2007.
- [4] F. Christien, A. Barbu, Effect of self-interstitial diffusion anisotropy in electron-irradiated zirconium: A cluster dynamics modeling, *J. Nucl. Mater.* 346 (2005) 272–281.
- [5] N. Gharbi, F. Onimus, D. Gilbon, J.-P. Mardon, X. Feaugas, Impact of an applied stress on c-component loops under Zr ion irradiation in recrystallized Zircaloy-4 and M5®, *J. Nucl. Mater.* 467 (2015) 785–801.
- [6] N. De Diego, Y.N. Osetsky, D. Bacon, Mobility of interstitial clusters in alpha-zirconium, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 783–789.
- [7] F. Christien, A. Barbu, Cluster Dynamics modelling of irradiation growth of zirconium single crystals, *J. Nucl. Mater.* (2009) 153–161.
- [8] M. Anand, W. Mansel, G. Wallner, W. Weck, Damage rate measurements at 4.6 K and recovery studies in zirconium and zirconium-tin alloys, *Radiat. Eff.* 89 (1985) 179–187.
- [9] P. Vialaret, F. Moreau, A. Bessis, C. Dimitrov, O. Dimitrov, Etude des défauts ponctuels dans le zirconium irradié par les neutrons a 24 K, *J. Nucl. Mater.* 55 (1975) 83–95.
- [10] F. Dworschak, C. Dimitrov, O. Dimitrov, Interaction of self-interstitials with oxygen atoms in electron-irradiated zirconium, *J. Nucl. Mater.* 82 (1979) 148–154.
- [11] H. Neely, Damage rate and recovery measurements on zirconium after electron irradiation at low temperatures, *Radiat. Eff.* 3 (1970) 189–201.
- [12] В. Борисенко, Ю. Петрусенко, Д. Баранков, П. Вьюгов, Изохронный отжиг сплавов Zr-Sc и Zr-Y, облученных 2 МэВ электронами, *Вопросы Атомной Науки И Техники.* (2008).
- [13] P. Kelly, R. Blake, A. Jostsons, An interpretation of corduroy contrast in neutron irradiated zirconium, *J. Nucl. Mater.* 59 (1976) 307–315.
- [14] W. Bell, Corduroy contrast observations in neutron-irradiated zirconium and zircaloy, *J. Nucl. Mater.* 55 (1975) 14–22.

#### 6.4. Références bibliographiques pour le chapitre 6

---

- [15] A. Jostsons, P. Kelly, R. Blake, The nature of dislocation loops in neutron irradiated zirconium, *J. Nucl. Mater.* 66 (1977) 236–256.
- [16] M. Gaumé, F. Onimus, L. Dupuy, O. Tissot, C. Bachelet, F. Momprou, Microstructure evolution of recrystallized Zircaloy-4 under charged particles irradiation, *J. Nucl. Mater.* 495 (2017) 516–528.
- [17] N. Gharbi, Contribution to the understanding of zirconium alloy deformation under irradiation at high doses, Thèse, Université de La Rochelle, 2015.
- [18] G. Carpenter, R. Zee, A. Rogerson, Irradiation growth of zirconium single crystals: A review, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 86–100.
- [19] G. Vérité, C. Domain, C.-C. Fu, P. Gasca, A. Legris, F. Willaime, Self-interstitial defects in hexagonal close packed metals revisited: Evidence for low-symmetry configurations in Ti, Zr, and Hf, *Phys. Rev. B.* 87 (2013) 134108.
- [20] C. Woo, Defect accumulation behaviour in hcp metals and alloys, *J. Nucl. Mater.* 276 (2000) 90–103.
- [21] C. Woo, Theory of irradiation deformation in non-cubic metals: effects of anisotropic diffusion, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 237–256.
- [22] M. Gaumé, F. Onimus, L. Dupuy, O. Tissot, C. Bachelet, F. Momprou, Microstructure evolution of recrystallized Zircaloy-4 under charged particles irradiation, *J. Nucl. Mater.* (2017).
- [23] G. Carpenter, J. Watters, A study of electron irradiation damage in Zirconium using a high voltage electron microscope, *J. Nucl. Mater.* 96 (1981) 213–226.
- [24] P. Kelly, R. Blake, The characterization of dislocation loops in neutron irradiated zirconium, *Philos. Mag.* 28 (1973) 415–426.
- [25] M. Griffiths, M. Loretto, R. Smallman, Electron damage in zirconium: I. defect structure and loop character, *J. Nucl. Mater.* 115 (1983) 313–322.



### 7. Conclusions et perspectives

#### *Conclusions*

Ce travail de thèse est consacré à l'étude du mécanisme de grandissement des alliages de zirconium sous irradiation. Le premier chapitre a permis d'introduire le contexte et la problématique industrielle sous-jacente. Dans l'industrie nucléaire, ces alliages constituent les assemblages combustibles présents dans les REP et sont choisis pour leur transparence vis-à-vis des neutrons, mais aussi pour leurs bonnes résistances à la corrosion et leurs bonnes propriétés mécaniques. Sous l'effet de l'irradiation, les tubes-guides ainsi que les grilles peuvent se déformer par le biais de deux mécanismes : le fluage d'irradiation et la croissance sous irradiation, qui peuvent engendrer des difficultés d'extraction des assemblages lors du renouvellement du combustible. L'objet de ce travail a donc été d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes à l'origine du grandissement du zirconium sous irradiation. Pour ce faire, une démarche numérique multi-échelle a été adoptée dans l'objectif de simuler, la croissance libre de ce matériau avec prise en compte de l'irradiation.

L'approche numérique ainsi que les méthodes employées ont été présentées au deuxième chapitre. Il existe de nombreux outils numériques qui permettent de modéliser la microstructure d'un matériau à différentes échelles. Puisque nous sommes intéressés par reproduire la croissance libre, il est nécessaire de connaître quel type et quelle quantité de défauts sont présents dans notre matériau d'étude, mais aussi de savoir comment chacun d'eux contribue à la déformation. Pour cette raison, la méthode OKMC a été utilisée, car elle permet de simuler l'évolution de la microstructure d'un matériau dans le temps en tenant compte des corrélations spatiales sous irradiation avec la création de défauts. Pour être suffisamment prédictive, cette méthode nécessite d'un certain nombre de paramètres d'entrée et de quelques hypothèses de travail. Les informations utiles pour paramétrer ce type de calcul concernent :

- i- Les types de défauts générés sous irradiation (Identification expérimentale) ;
- ii- Leurs propriétés énergétiques et mécaniques (déformation du réseau) (Identification expérimentale et simulation numérique) ;
- iii- La production de défauts générés par les cascades de déplacements (Terme source obtenu par dynamique moléculaire).

Dans les simulations OKMC, il est nécessaire de connaître les types de défauts que l'on souhaite simuler (défauts ponctuels, boucles de dislocation, cavités ...), mais aussi de savoir quelles sont leurs propriétés (stabilité relative, énergies de formation et liaison, mobilité), afin de reproduire leur évolution dans le temps. Un ingrédient supplémentaire intervient lorsque l'on souhaite tenir compte de l'irradiation, il s'agit du terme source. Celui-ci permet de générer la production de défauts dans la simulation et représente les défauts résiduels issus d'une cascade de déplacements.

Afin de répondre à une partie de ces questions, une étude bibliographique a été menée et les

## 7. Conclusions et perspectives

---

résultats sont résumés dans le troisième chapitre qui vise à recenser les informations pertinentes sur les défauts observés dans le zirconium irradié, mais aussi sur les modèles numériques existants qui essayent d'expliquer la croissance libre. Les observations expérimentales ont montré qu'il existe différents types de défauts microstructuraux induits par l'irradiation tels que les boucles de dislocation de types  $\langle a \rangle$  et  $\langle c \rangle$ . Les premières peuvent être de nature lacunaire ou interstitielle et se situent dans les plans prismatiques de la structure  $hc$  contribuant essentiellement à la déformation suivant les directions  $\langle a \rangle$  du cristal. Les boucles de dislocation de type  $\langle c \rangle$  sont exclusivement de nature lacunaire et se situent dans les plans basaux, contribuant à la déformation suivant la direction  $\langle c \rangle$  du cristal. Les études menées sur des monocristaux de zirconium ont montré que la déformation évolue selon trois phases distinctes, une phase d'accélération rapide, une phase stationnaire et pour finir une phase d'accélération communément nommée « breakaway ». Il s'avère que cette phase se produit pour de fortes doses d'irradiation, typiquement entre 3 et 7 dpa, et qu'elle est directement corrélée à une apparition soudaine des boucles à composante  $\langle c \rangle$ . Ces boucles sont généralement observées pour des tailles déjà significatives de l'ordre de 9 nm de diamètre [1]. Leurs mécanismes de formation sont non élucidés à ce jour et nous avons apporté des éléments de compréhension dans ce travail. Un des mécanismes communément utilisés pour expliquer la croissance sous irradiation s'appuie sur le modèle de la Différence d'Anisotropie de Diffusion (DAD) [2,3]. Ce modèle explique la croissance par des raisons géométriques (sections efficaces de capture) en considérant qu'il existe une forte anisotropie de migration des défauts interstitiels avec une migration beaucoup plus rapide dans le plan basal que perpendiculairement à celui-ci alors que les lacunes migreraient de façon isotrope. Ce modèle plausible et élégant a été proposé dans les années 80, à une époque où il était extrêmement difficile d'étudier la mobilité des défauts auto-interstitiels. Cependant, ces hypothèses ont récemment été remises en cause, voire invalidées par des calculs de coefficients de diffusion des défauts ponctuels par simulation atomique *ab initio* [4–6]. Ce chapitre nous a finalement permis de répondre à la première question (i), mais aussi partiellement à la (ii) avec des informations sur les mobilités des défauts ponctuels. Nous avons choisi de ne pas considérer les hypothèses de la DAD, mais celles des résultats récents issus des simulations *ab initio* qui montrent une mobilité plutôt anisotrope des lacunes et une mobilité isotrope des interstitiels, en totale opposition aux hypothèses de la DAD. Les défauts microstructuraux étant identifiés, il a été nécessaire de les caractériser et d'en extraire leurs propriétés, essentielles à la paramétrisation du modèle OKMC. Deux autres questions pertinentes ont également découlé de cette analyse bibliographique :

- iv- Quel est le mécanisme de formation des boucles  $\langle c \rangle$  ? ;
- v- Quel est le mécanisme de formation des boucles  $\langle a \rangle$  ?

Le traitement des questions (ii), (iv) et (v) a fait l'objet du chapitre 4, qui vise à modéliser à l'échelle atomique par les méthodes DFT et EAM les défauts microstructuraux identifiés afin d'en extraire leurs propriétés. Cette étape est essentielle, car elle permet de justifier certaines hypothèses de la paramétrisation OKMC mais aussi d'obtenir les déformations propres associées à chaque type de défaut, nécessaire au calcul de la croissance libre. Les différents défauts modélisés sont ceux qui ont été identifiés précédemment (boucles  $\langle a \rangle$  et  $\langle c \rangle$ ), mais aussi des cavités et des pyramides de fautes d'empilement que nous avons identifiées au cours de ce travail. Des petits amas de

## 7. Conclusions et perspectives

---

lacunes et d'interstitiels (diamètre < 1 nm) ont également été modélisés. Leur description est importante, car ils sont les précurseurs des objets de plus grande envergure. Les propriétés qui nous intéressent sont essentiellement les énergies de formation et de liaison. Elles permettent de déterminer le degré de stabilité du défaut (par comparaison des énergies de formation), mais aussi de décrire leur capacité d'émission de défauts ponctuels dans le modèle OKMC (énergie de liaison). Les petits amas les plus stables identifiés dans nos simulations sont les cavités (amas lacunaires) et les défauts planaires (amas interstitiels) pour des diamètres inférieurs à 1 nm (de l'ordre de 20 défauts ponctuels). Dans le cas des boucles <a> lacunaires, nous avons montré qu'elles sont significativement les plus stables, pour des diamètres supérieurs à 1 nm. Pour les boucles à composante <c>, faisant l'objet de la corrélation avec le « breakaway », nous avons montré qu'elles sont fortement instables à faible taille, ce qui suggère que leur précurseur ne devrait pas avoir une géométrie qui leur soit similaire. Sur ce point, notre travail a permis d'envisager un mécanisme intéressant et a été mis en évidence lors d'une modélisation d'une boucle <c> parfaite. Les calculs de relaxations atomiques de petites boucles <c> parfaites ont conduit à la formation de bipyramides de fautes d'empilement, et que pour les plus grandes tailles, celles-ci s'effondrent pour former des boucles <c> parfaites. Cette observation nous a permis d'adopter un nouveau point de vue sur le mécanisme de formation des boucles <c> avec des précurseurs, qui pourraient être de nature géométrique différente, de type bipyramides de fautes d'empilement. Les analyses par MET montrent généralement que les boucles à composante <c> ne sont pas parfaites, mais fautées avec un vecteur de Burgers  $\vec{b} = \langle 20\bar{2}3 \rangle$ . Ce sont ces résultats qui nous ont conduits à étudier les pyramides de fautes simples. En effet, si ces objets devaient s'effondrer (comme pour les bipyramides), ils devraient alors former la faute d'empilement observée. Bien que nos simulations n'aient pas montré de transition aussi tranchée pour ces objets que pour les bipyramides, une phase d'évolution semble toutefois être révélée par nos modélisations DFT avec une augmentation de la surface de la faute d'empilement lorsque la taille de la pyramide augmente. Un autre point important est que ces pyramides possèdent des énergies de formation proches de celles des défauts les plus stables d'après nos modélisations, c'est-à-dire les boucles <a> lacunaires. De plus, des irradiations aux électrons sur des alliages de zirconium ont montré que ces boucles <c> sont également formées à haute dose et qu'elles apparaissent pour des tailles déjà significatives. Ce type d'irradiation ne générant que des paires de Frenkel (lacune et auto-interstitiel isolés), la croissance des amas doit normalement se produire par agglomération de défauts ponctuels et devrait, dans ces conditions, produire les défauts les plus stables (à la différence des amas produits au cœur des cascades qui ne sont pas nécessairement les amas de plus faible énergie). Ces développements nous ont permis d'apporter des éléments de réponse à la question (iv). Dans le cas des amas interstitiels, nous avons montré que les boucles <a> sont également les plus stables. Les résultats issus de cette étude nous ont permis d'apporter les informations nécessaires à la paramétrisation OKMC et par conséquent de répondre à la question (ii) dans la mesure où nous connaissons les propriétés énergétiques de chacun des défauts modélisés. Nos résultats et observations n'ont pas permis de répondre directement à la question (v). Cependant, compte tenu de la haute stabilité aux petites tailles des boucles <a>, on pourrait s'attendre à ce que ces défauts soient produits directement dans les cascades de déplacements ou par simple agglomération progressive de défauts interstitiels ce qui ne semble pas être le cas pour les boucles <c>. Mentionnons ici que par manque de temps,

## 7. Conclusions et perspectives

---

nous n'avons pas cherché à modéliser les boucles à composante  $\langle c+a \rangle$  habitant dans le plan pyramidal. Bien que ces objets soient également identifiés dans la littérature, ils constituent sans doute, l'une des perspectives immédiates à ce travail.

Nos calculs de déformations propres associés à chacun de ces défauts ont montré que ceux qui contribuent le plus à la déformation sont les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires et interstitielles, ainsi que les boucles  $\langle c \rangle$ . Les pyramides, les défauts planaires et les cavités génèrent comparativement peu de déformations du réseau cristallin. Un autre point intéressant la différence significative entre les déformations propres des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles et lacunaires avec ces dernières qui auraient une plus forte contribution à la déformation du réseau (de signe opposé à celui des boucles interstitielles). Ceci implique concrètement qu'en cas d'égalité de densité et tailles de boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires et interstitielles, les boucles lacunaires imposeraient une contraction du réseau parallèle aux plans basaux.

Des résultats expérimentaux [7,8] ont également montré que les boucles à composantes  $\langle c \rangle$  pouvaient se trouver en plus grande densité en périphérie de précipités intermétalliques, comme les phases de laves  $Zr(Fe,Cr)_2$ . Les éléments d'alliages présents dans le matériau peuvent altérer la stabilité des défauts microstructuraux tels que les boucles de dislocation. Nos travaux ont donc tenté de répondre à cette question :

vi- Quelle est l'influence du fer et de l'hydrogène sur les défauts ?

Cette question a été étudiée partiellement dans le chapitre 5 où nous présentons les résultats de la modélisation de quelques amas de défauts en présence d'atomes de fer et hydrogène. Les résultats ont montré que le fer et l'hydrogène stabilisent significativement la lacune. Ils ont également révélé que la présence de fer accroît de manière significative la stabilité des petites boucles basales et prismatiques plutôt que celle des cavités. Ces éléments peuvent donc avoir un effet de piégeage pour les lacunes, pouvant constituer des sites préférentiels de germination pour les amas de défauts lacunaires, et un effet stabilisant pour les petites boucles de dislocation basales et prismatiques. Faute de temps nous n'avons pas étudié l'influence de la présence de fer et hydrogène sur la stabilité des pyramides ou bipyramides de fautes d'empilement.

Le dernier chapitre s'intéresse à la croissance sous irradiation du zirconium modélisée par la méthode OKMC. La compilation des observations expérimentales, de nos résultats ainsi que de ceux issus de la littérature nous a permis de construire une paramétrisation que nous considérons robuste pour le modèle OKMC. Les deux hypothèses clés sont d'une part, d'avoir considéré les pyramides de fautes d'empilement en tant que défauts précurseurs des boucles  $\langle c \rangle$ , où ceux-ci s'effondrent à partir d'une taille assez conséquente pour former les former. Et d'autre part, de considérer l'anisotropie de diffusion des lacunes prédite par la DFT et qui est en opposition avec les hypothèses de la DAD. Ce type de simulation pourrait apporter des éléments de réponses aux questions suivantes :

vii- Ce type de modèle est-il en mesure de reproduire l'accélération de la croissance ? ;

viii- Si oui, quels sont les paramètres pouvant influencer le seuil d'accélération ? ;

Les principaux résultats obtenus ont montré que la prise en compte de l'anisotropie de diffusion

## 7. Conclusions et perspectives

---

des lacunes permet de reproduire une accélération de la croissance, qualitativement en bon accord avec les observations expérimentales. Cette accélération est impossible à reproduire en supposant que la mobilité des lacunes soit isotrope. De façon inattendue, nos modélisations montrent que l'accélération de croissance est associée à l'apparition des boucles  $\langle c \rangle$  mais aussi à la formation de couches de boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles alignées dans le plan basal sans qu'il soit possible de déceler lequel de ces deux phénomènes entraîne l'autre. Une autre observation intéressante est que nous obtenons des microstructures étonnamment proches de celles du contraste « corduroy », observées dans des lames minces [9] de MET. Celui-ci s'apparente à une alternance successive de bandes sombres et claires. Cet effet de contraste mis en évidence dans les années 70 a été initialement associé à un artefact induit par l'utilisation de lames minces. Il serait peut-être intéressant de reconsidérer ce point de vue à la lumière de nos résultats dans la mesure où nos conditions de simulation (conditions aux limites périodiques) ne sont pas celles qui correspondent aux conditions utilisées pour modéliser les effets de lames minces (surfaces absorbantes). Nos modélisations montrent le rôle central joué par l'anisotropie de diffusion des lacunes qui a une influence sensible sur le seuil d'accélération de la croissance. Ce seuil d'accélération se produirait à faible dose pour un rapport d'anisotropie élevé, et à haute dose pour un rapport d'anisotropie plus faible.

L'existence des boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires fait toujours l'objet de controverses dans la mesure où certains auteurs les identifient comme étant de nature interstitielle, et d'autres, comme étant lacunaires. Des analyses MET ont montré que la proportion de boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires (vis-à-vis des  $\langle a \rangle$  interstitielles) varie suivant la température d'irradiation et qu'elles peuvent être en proportion équivalente à 573 K et majoritaires pour les températures plus élevées [10–12]. Les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires sont aussi généralement identifiées comme étant de plus grandes tailles. Les calculs de déformations propres que nous avons effectués ont montré que les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires déforment plus le réseau que les boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles. Les simulations OKMC ont révélé que lorsque l'on considère ce type d'objet, on obtient systématiquement une déformation négative suivant les directions  $\langle a \rangle$ , et positive suivant la direction  $\langle c \rangle$ , en désaccord avec l'expérience. La différence entre les tenseurs de déformations propres calculées conduit à ce qu'une faible densité de boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires, de tailles plus importantes, contribue significativement plus que les boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles à la déformation du réseau, induisant des déformations négatives suivant les directions  $\langle a \rangle$ . Par conséquent, notre modèle permet de reproduire de manière qualitative une déformation en accord avec l'expérience uniquement lorsque les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires ne sont pas considérées. Étant donné l'écart considérable entre modélisation et expériences il semblerait que des efforts de compréhension supplémentaires doivent être entrepris sur ce point précis.

### *Perspectives*

Ces travaux nous ont permis d'apporter un nouveau point de vue et de nombreux éléments de réponse aux différents points énoncés, dont certains, demeurent mal compris. Cependant, des interrogations subsistent toujours et nécessitent de nouvelles investigations.

Les observations expérimentales nous ont renseignés sur les défauts microstructuraux induits par

## 7. Conclusions et perspectives

---

irradiation de manière claire et convaincante (i). Une piste intéressante a été évoquée dans ce travail concernant le mécanisme de formation des boucles  $\langle c \rangle$ , celles-ci pouvant être formées par transition de nano défauts 3D qui représenteraient alors des précurseurs (iv). Il nous semblerait intéressant d'entreprendre des études expérimentales afin de valider ou non cette hypothèse. Bien que les pyramides de fautes d'empilement possèdent une stabilité compétitive vis-à-vis des boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires, des investigations supplémentaires (par méthode DFT) pourraient être menées concernant l'effet des éléments d'alliage tels que le fer et l'hydrogène, sur les énergies de fautes d'empilement mises en jeu. Ceci pourrait permettre in fine de modéliser leur stabilité en présence des dits éléments (vi).

Concernant la germination des boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires et interstitielles (v), l'hypothèse la plus pertinente serait que ces objets puissent se former directement dans les cascades de déplacements (compte tenu de leur haute stabilité à petite taille). Cependant, des irradiations aux électrons réalisées sur des lames minces de zirconium [13] ont montré qu'il était possible de les observer, et ce, pour les deux natures lacunaires et interstitielles. Nos travaux ont apporté des éléments de réponse concernant les boucles interstitielles, les défauts planaires interstitiels pouvant constituer des précurseurs à leur formation. Concernant les boucles lacunaires, des études plus approfondies devraient être consacrées à l'identification de leurs mécanismes de formation.

Un temps considérable a été consacré durant ce travail à la caractérisation des amas de défauts ponctuels à l'aide des méthodes DFT et EAM (ii). La différence obtenue entre les déformations propres des boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires et interstitielles montre qu'il est difficile de concevoir qu'une proportion équivalente de ces objets puisse conduire à une déformation positive suivant les directions  $\langle a \rangle$ , d'autant plus que les boucles  $\langle a \rangle$  lacunaires sont généralement identifiées comme étant plus grandes. Il serait peut-être intéressant de reconsidérer nos calculs de déformation propres pour ces objets à l'aide de modélisations plus précises avec des nouveaux potentiels EAM ajustés sur un ensemble de configurations obtenues en DFT ou avec des calculs DFT sur des supercellules plus grandes. (On peut s'interroger, par exemple pour les boucles interstitielles, sur le caractère prédictif des calculs EAM avec les incertitudes sur le potentiel, et les calculs DFT avec la taille limitée des supercellules).

Dans ce travail, nous n'avons pas pu répondre quantitativement à la question (iii). Par manque de temps, nous n'avons pas pu analyser de manière détaillée les débris de défauts générés dans les cascades de déplacements. Une étude plus poussée des bases de données existantes pourrait améliorer le modèle OKMC dans la mesure où il serait possible de distinguer les amas produits (en supposant qu'ils correspondent aux amas « réels ») afin d'en tenir compte directement dans les simulations.

Par manque d'information sur les mobilités des boucles  $\langle a \rangle$  interstitielles, nous avons uniquement considéré la mobilité des lacunes et des auto-interstitiels. Une approche simplifiée a néanmoins permis de montrer que la mobilité des amas interstitiels influence significativement les microstructures d'irradiation. Afin d'améliorer le modèle, considérer ce type de mobilité constituerait un point des plus importants. Les mobilités des bilacunes, des di-interstitiels et des

## 7. Conclusions et perspectives

---

petits amas de défauts ponctuels pourraient également être considérées.

En conclusion, ce travail nous a permis de proposer un mécanisme plausible de croissance des alliages de zirconium sous irradiation qui fait appel à des hypothèses nouvelles non prises en compte par les modèles existants. Ces hypothèses ont été pour la plupart issues des modélisations menées à l'échelle atomique qui montrent ici leur fort pouvoir prédictif. Bien que nos modélisations conduisent parfois à des contradictions apparentes avec l'expérience, les résultats de simulation de la croissance sont qualitativement en bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous pensons qu'en dépit de certaines faiblesses, ces modélisations demeurent un outil de validation de mécanismes et de prédiction irremplaçable.

### 7.1. Références bibliographiques pour la conclusion

- [1] N. Gharbi, Contribution to the understanding of zirconium alloy deformation under irradiation at high doses, Thèse, Université de La Rochelle, 2015.
- [2] C. Woo, Theory of irradiation deformation in non-cubic metals: effects of anisotropic diffusion, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 237–256.
- [3] C. Woo, Defect accumulation behaviour in hcp metals and alloys, *J. Nucl. Mater.* 276 (2000) 90–103.
- [4] G. Vérité, F. Willaime, C.C. Fu, Anisotropy of the vacancy migration in Ti, Zr and Hf hexagonal close-packed metals from first principles, *Solid State Phenom.* 129 (2007) 75–81.
- [5] P. Gasca, Zirconium – modélisation ab initio de la diffusion des défauts ponctuels, Thèse, Université de Lille 1, 2002.
- [6] G. Vérité, Structure, stabilité et mobilité des défauts ponctuels ponctuels dans le zirconium hexagonal compact: étude ab initio, Thèse, Université Paris 6, 2007.
- [7] M. Griffiths, A review of microstructure evolution in zirconium alloys during irradiation, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 190–218.
- [8] R. Holt, Mechanisms of irradiation growth of alpha-zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 159 (1988) 310–338.
- [9] P. Kelly, R. Blake, A. Jostsons, An interpretation of corduroy contrast in neutron irradiated zirconium, *J. Nucl. Mater.* 59 (1976) 307–315.
- [10] P. Kelly, R. Blake, The characterization of dislocation loops in neutron irradiated zirconium, *Philos. Mag.* 28 (1973) 415–426.
- [11] A. Jostsons, P. Kelly, R. Blake, The nature of dislocation loops in neutron irradiated zirconium, *J. Nucl. Mater.* 66 (1977) 236–256.
- [12] M. Griffiths, M. Loretto, R. Smallman, Electron damage in zirconium: I. defect structure and loop character, *J. Nucl. Mater.* 115 (1983) 313–322.
- [13] M. Gaumé, F. Onimus, L. Dupuy, O. Tissot, C. Bachelet, F. Mompiau, Microstructure evolution of recrystallized Zircaloy-4 under charged particles irradiation, *J. Nucl. Mater.* 495 (2017) 516–528.

---

## Annexe du chapitre 4

### Table des matières

---

<b>A. Annexe du chapitre 4</b>	<b>202</b>
<b>A.1. Méthodes d'ajustement pour les boucles &lt;a&gt; lacunaires</b> .....	<b>202</b>
<b>A.2. Méthodes d'ajustement pour les boucles &lt;c&gt;</b> .....	<b>204</b>
<b>A.3. Méthodes d'ajustement pour les cavités</b> .....	<b>206</b>
<b>A.4. Méthodes d'ajustement pour les pyramides de fautes</b> .....	<b>208</b>
A.4.1. Pyramides de fautes simples .....	208
A.4.2. Bipyramide et boucle <c> parfaite .....	211
<b>A.5. Méthodes d'ajustement pour les boucles &lt;a&gt; interstitielles</b> .....	<b>214</b>
<b>A.6. Références bibliographiques pour l'annexe A</b> .....	<b>216</b>

---

#### Objectifs

- Étude de l'ajustement des paramètres.
- Déterminer une méthode adaptée pour l'ajustement de l'énergie de formation des différents objets.

Cette annexe vise à expliciter les différents ajustements des énergies de formation des défauts modélisés pour les méthodes DFT et EAM. Le nombre de données DFT étant très restreint, il reste difficile d'extrapoler les énergies de formation tout en ayant une certaine « fiabilité ». Le but de cette partie consiste donc à comparer de manière systématique les ajustements entre les bases de données EAM et DFT afin d'obtenir le meilleur accord possible.

## A. Annexe du chapitre 4

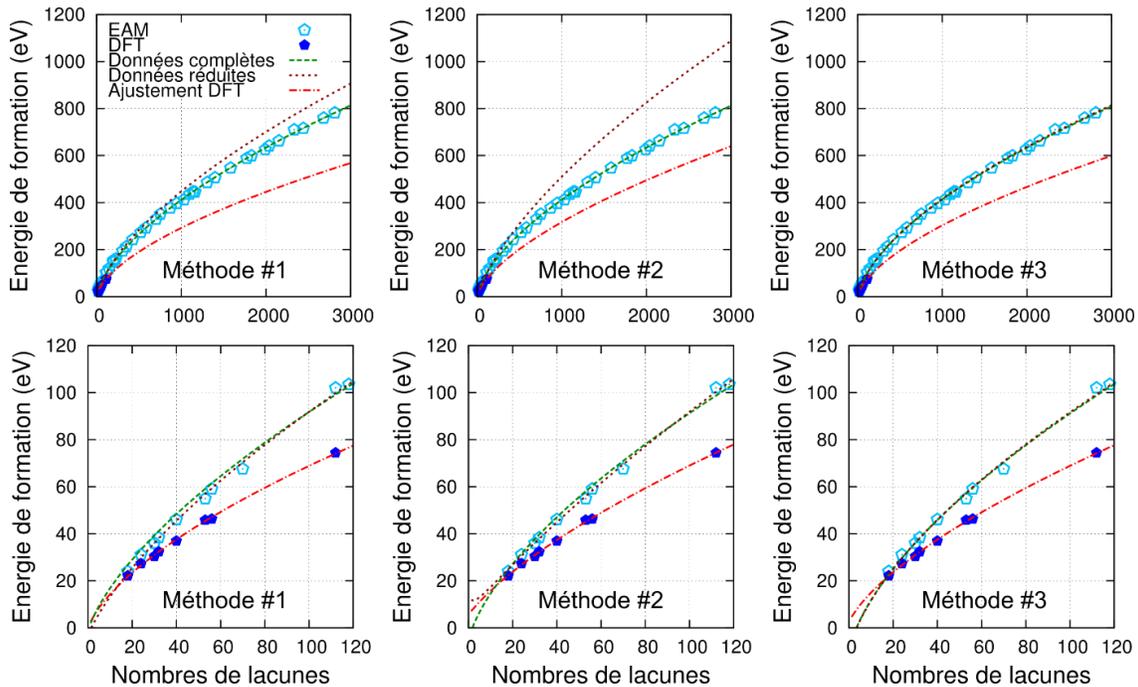
### A.1. Méthodes d'ajustement pour les boucles «a» lacunaires

Trois méthodes d'ajustement ont été réalisées afin d'obtenir la meilleure démarche à suivre pour l'ajustement des points issus de la DFT. En effet, la méthode EAM permet d'avoir un très grand nombre de points, ce qui confère un ajustement plus précis des paramètres. Dans le cas de la DFT, le nombre de points étant très limité, il faut s'assurer un ajustement correct des paramètres. L'exercice a été de réduire les données EAM à celles de la DFT avec un nombre de points identique. De cette façon, on peut vérifier la cohérence entre l'ajustement sur très peu de données et sur toute la gamme de données. La comparaison des différentes méthodes est présentée dans la [Figure A.1.1](#). Pour rappel, l'expression (A.1.1) a été utilisée pour l'ajustement des paramètres sur les données EAM et DFT. Dans chaque cas, l'ajustement a été comparé entre les données complètes et réduites. Les différentes méthodes d'ajustement sont détaillées dans le [Tableau A.1.1](#) ci-dessous.

$$E_{loop}^f(n) = 2\pi f R_1 \bar{K} \sqrt{n} \ln\left(\frac{R_1 \sqrt{n}}{r_c}\right) + c_0 \quad (\text{A.1.1})$$

**Tableau A.1.1** : Tableau récapitulatif des différentes méthodes d'ajustement utilisées.

Méthode	#1	#2	#3
Paramètres ajustés	$f, r_c$	$f, r_c, c_0$	$r_c, c_0$
Paramètres fixés	$\bar{K}, c_0$	$\bar{K}$	$\bar{K}, f$



**Figure A.1.1** : Comparaison entre les différentes méthodes d'ajustement pour les boucles de prismatique de forme octogonale. Les données complètes et réduites sont obtenues avec la méthode EAM.

## A.1. Méthodes d'ajustement pour les boucles <a> lacunaires

Pour la méthode #1, les paramètres ajustables sont  $f$  et  $r_c$ . Les mêmes paramètres ainsi qu'une constante  $c_0$  sont ajustés pour la méthode #2. La constante  $c_0$  est rajoutée à l'expression (4.1.4) où celle-ci n'a pas vraiment de signification physique. Toutefois, la loi utilisée n'est pas représentative dans le domaine des petites tailles ( $n < 20$ ) lorsque les objets ne peuvent être qualifiés de boucles de dislocation. Bien que cette constante ait un très fort impact sur les énergies de formations aux petites tailles, elle n'a qu'un très faible impacte aux grandes tailles et améliore considérablement la cohérence des ajustements entre les données réduites et complètes de la troisième méthode. Cette dernière ne possède que 2 paramètres ajustables,  $r_c$  et  $c_0$ . Le facteur de forme  $f$  a été fixé égal à 1.

**Tableau A.1.2 :** Comparaison des paramètres obtenus dans le cas de la boucle de forme octogonale et pour différentes méthodes d'ajustement. La valeur du rayon de cœur a été normalisée par le paramètre de maille  $a$  ( $p.m.a$ ).

EAM – Données complètes					
	$R_1$ (Å)	$f$	$\bar{K}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	$r_c$ (p.m.a)	$c_0$ (eV)
#1	1.63	1.16	0.28	0.32	0
#2	1.63	1.10	0.28	0.25	-4.09
#3	1.63	1.00	0.28	0.15	-9.63
EAM – Données réduites					
	$R_1$ (Å)	$f$	$\bar{K}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	$r_c$ (p.m.a)	$c_0$ (eV)
#1	1.63	1.51	0.28	0.60	0
#2	1.63	2.55	0.28	1.94	21.93
#3	1.63	1.00	0.28	0.15	-10.06
DFT					
	$R_1$ (Å)	$f$	$\bar{K}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	$r_c$ (p.m.a)	$c_0$ (eV)
#1	1.63	0.80	0.25	0.18	0
#2	1.63	1.25	0.25	0.76	8.19
#3	1.63	1.00	0.25	0.40	3.72

Les [Tableau A.1.1](#) et [Tableau A.1.2](#) présentent les résultats des différentes méthodes d'ajustements pour les boucles <a> lacunaires de forme octogonale. Chaque méthode et résultat correspondants sont discutés ci-dessous.

### Méthode #1 ( $f$ et $r_c$ ajustés)

#### - Comparaison EAM

Bien que cette méthode semble plutôt cohérente, avec un écart des énergies relativement acceptable aux grandes tailles (écart entre données complètes et réduites), la valeur du facteur de forme  $f$  (qui doit être généralement proche de 1) est convenable dans le cas des données complètes, et assez élevée pour les données réduites, avec des valeurs respectives de 1.16 et 1.51. En revanche, le rayon de cœur est deux fois supérieur dans le cas des données réduites (0.32 et 0.60). Cette méthode montre donc des écarts non négligeables lorsque l'on considère les données réduites.

#### - Comparaison DFT :

Si l'on applique cette méthode sur les valeurs DFT, on obtient une valeur relativement faible du facteur de forme, soit 0.80, ainsi qu'un rayon de cœur d'une valeur de 0.18 également

## A.2. Méthodes d'ajustement pour les boucles <c>

relativement faible.

### Méthode #2 ( $f$ , $r_c$ et $c_0$ ajustés)

#### - Comparaison EAM

Cette méthode donne des valeurs acceptables de  $f$  et  $r_c$  dans le cas des données complètes (1.16 et 0.32 respectivement). Les valeurs obtenues en ajustant seulement sur les données réduites révèlent des différences significatives à la fois sur le facteur de forme et le rayon de cœur (2.55 et 1.94). Cette méthode n'est donc pas adaptée.

#### - Comparaison DFT

L'application de cette méthode aux résultats DFT pourrait être satisfaisante. Cependant, les divergences obtenues avec le potentiel EAM entre les données complètes et réduites montrent que la qualité de l'ajustement est peut-être à reconsidérer.

### Méthode #3 ( $r_c$ et $c_0$ ajustés, $f$ fixé égal à 1)

#### - Comparaison EAM

Les deux ajustements se révèlent être en très bon accord aussi bien aux grandes qu'aux petites tailles de boucles. De plus, les valeurs des paramètres ajustés ( $r_c$  et  $c_0$ ) sont aussi en très bon accords pour les bases de données complètes et réduites : les valeurs de  $r_c$  sont identiques dans les deux cas ; les valeurs de  $c$  valent respectivement -9.63 et -10.06.

#### - Comparaison DFT :

Les valeurs obtenues à l'aide de cette méthode, appliquées aux données DFT conduisent à un rayon de cœur  $r_c$  égal à 0.40 et une constante  $c_0$  égale à 3.72. La valeur du rayon de cœur est deux fois plus élevée dans le cas de la DFT (0.40 contre 0.15 pour l'EAM).

En raison d'une très bonne cohérence de la méthode #3 entre les bases de données complètes et réduites, les paramètres DFT retournés par cette dernière ont été considérés pour la méthode OKMC. Ils représentent la ligne en surbrillance verte dans le [Tableau A.1.2](#).

## A.2. Méthodes d'ajustement pour les boucles <c>

Comme pour les boucles <a>, les boucles <c> fautées ont été ajustées suivant les mêmes méthodes #1, #2 et #3. La seule différence est que cette fois, un terme d'énergie de faute d'empilement basal est présent (cf. terme en rouge dans l'équation (A.2.1)). Les énergies de fautes  $\gamma$  pour les méthodes DFT et EAM ont été fixées en prenant les valeurs de Varvenne et al. [1].

$$E_{loop}^f(n) = \pi R_1^2 \gamma n + 2\pi f R_1 \bar{K} \sqrt{n} \ln \left( \frac{R_1 \sqrt{n}}{r_c} \right) + c_0 \quad (\text{A.2.1})$$

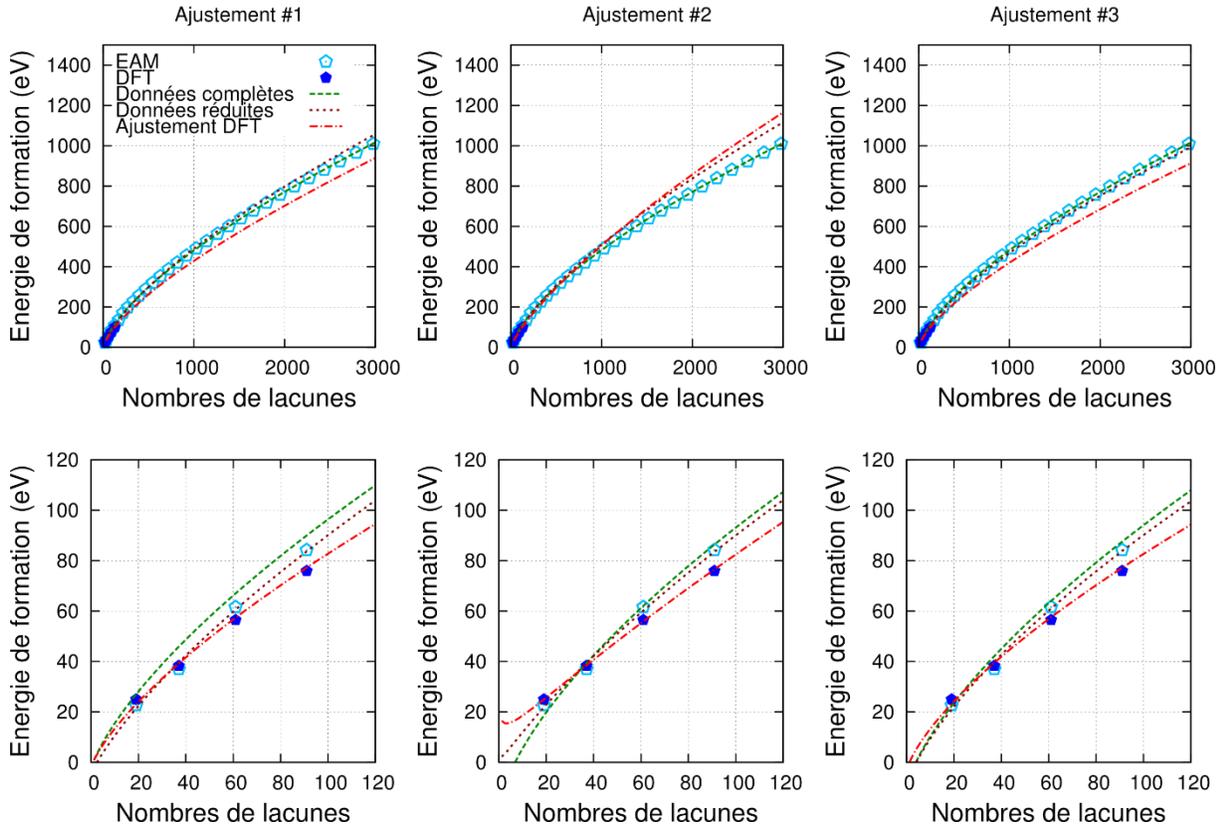
Les [Tableau A.2.1](#) et [Tableau A.2.1](#) présentent les différentes méthodes d'ajustement ainsi que les résultats.

**Tableau A.2.1** : Tableau récapitulatif des différentes méthodes d'ajustement utilisées.

Méthode	#1	#2	#3
Paramètres ajustés	$f, r_c$	$f, r_c, c_0$	$r_c, c_0$
Paramètres fixés	$\bar{K}, \gamma, c_0$	$\bar{K}, \gamma$	$\bar{K}, \gamma, f$

## A.2. Méthodes d'ajustement pour les boucles <c>

### Méthode d'Ajustement des boucles <c> I<sub>1</sub>



**Figure A.2.1 :** Comparaison entre les différentes méthodes d'ajustement pour les boucles <c> fautées I<sub>1</sub>. Les données complètes et réduites sont obtenues avec la méthode EAM.

**Tableau A.2.2 :** Comparaison des paramètres obtenus dans le cas des boucles <c> fautées I<sub>1</sub> et pour différentes méthodes d'ajustement. La valeur du rayon de cœur a été normalisée par le paramètre de maille  $a$  ( $p.m.a$ ).

EAM – Données complètes						
	$R_1$ (Å)	$f$	$\gamma$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\bar{K}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	$r_c$ (p.m.a)	$c_0$ (eV)
#1		1.07			0.48	0
#2	1.70		147 [1]	0.33 [1]	0.19	-16.5
#3		1			0.34	-8.0
EAM – Données réduites						
	$R_1$ (Å)	$f$		$\bar{K}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	$r_c$ (p.m.a)	$c_0$ (eV)
#1		1.30			0.83	0
#2	1.70		147 [1]	0.33 [1]	1.31	7.2
#3		1			0.39	-7.5
DFT						
	$R_1$ (Å)	$f$		$\bar{K}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	$r_c$ (p.m.a)	$c_0$ (eV)
#1		1.14			0.45	0
#2	1.70		99 [1]	0.25 [1]	2.66	27.9
#3		1			0.30	-2.0

### A.3. Méthodes d'ajustement pour les cavités

---

#### Méthode #1 ( $f$ et $r_c$ ajustés)

##### - Comparaison EAM

La comparaison entre les ajustements des bases de données complètes et réduites pour la première méthode est présentée dans la [Figure A.2.1](#). Les paramètres ajustés sur celles-ci ne sont pas en accord, les valeurs des rayons de cœurs obtenues sont 0.48 et 0.83 respectivement pour les bases de données complètes et réduites et les facteurs de forme sont de 1.07 et 1.30. Ce désaccord est insuffisant pour adopter cette méthode sur la base de données DFT.

#### Méthode #2 ( $f$ , $r_c$ et $c_0$ ajustés)

##### - Comparaison EAM

De la même façon, un écart encore plus significatif est obtenu avec cette seconde méthode, on obtient alors comme valeurs pour les rayons de cœurs 0.19 et 1.31, ce qui est également insuffisant pour considérer cette méthode.

#### Méthode #3 ( $r_c$ et $c_0$ ajustés, $f$ fixé égal à 1)

##### - Comparaison EAM

Comme pour les boucles <a> cette méthode s'avère être la meilleure candidate avec un très bon accord sur les ajustements obtenus. On obtient pour les rayons de cœurs des valeurs de 0.34 et 0.39 respectivement pour les bases de données complètes et réduites. Les constantes  $c_0$  sont elles aussi très similaires avec pour valeurs -8.0 et -7.5. Cette méthode a donc été adaptée pour l'ajustement DFT.

##### - Comparaison DFT

La valeur du rayon de cœur obtenu pour cette méthode est égale à 0.3 et représente une valeur un peu plus faible que celle des boucles <a> lacunaires qui est de 0.40.

Les paramètres considérés pour le modèle OKMC sont présentés comme étant la ligne en surbrillance dans le [Tableau A.3.2](#).

### A.3. Méthodes d'ajustement pour les cavités

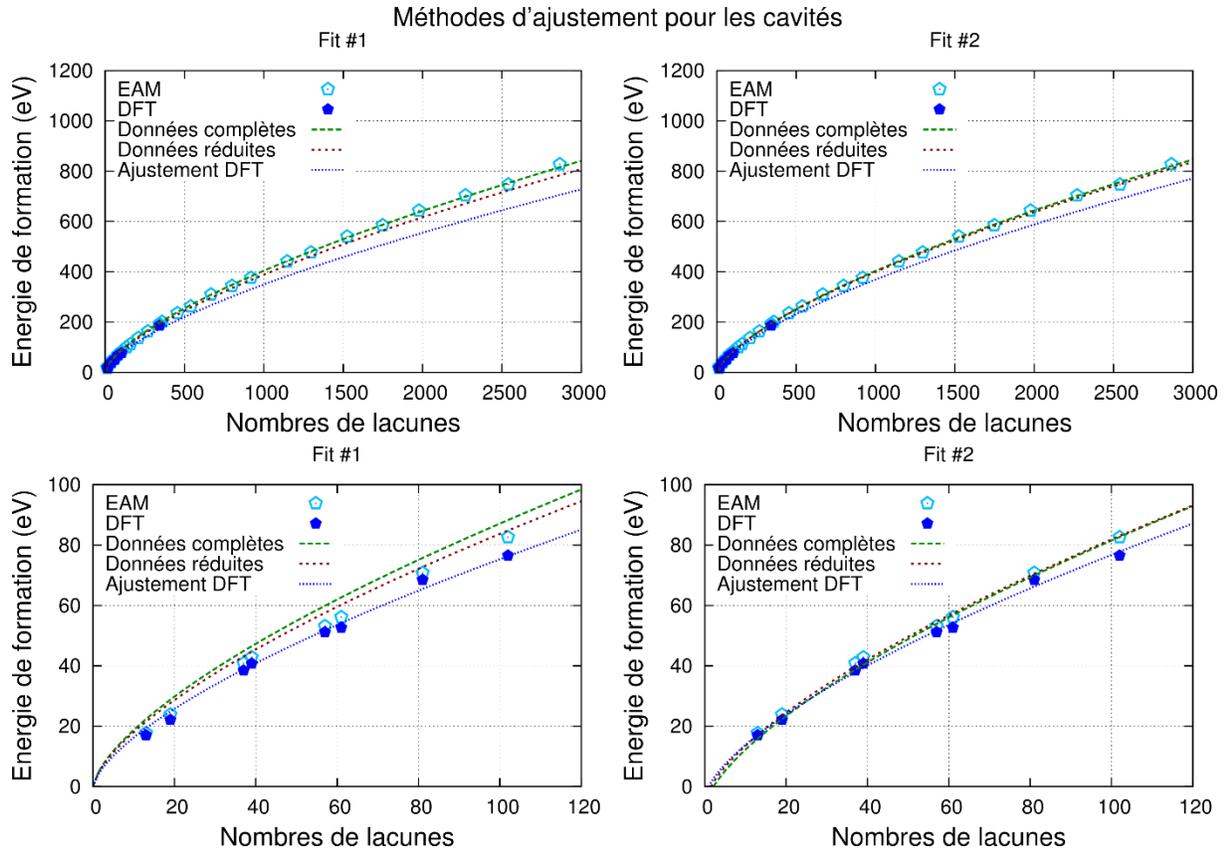
Deux méthodes d'ajustement ont été réalisées pour les cavités. L'expression (A.3.1) représente la loi utilisée pour l'ajustement des paramètres sur les données EAM et DFT. Dans chaque cas, l'ajustement a été comparé entre les données complètes et réduites. Les méthodes et les résultats sont présentés dans le [Tableau A.3.1](#) et la [Figure A.3.1](#).

$$E_f(n) = 4\pi R_1^2 f \bar{\sigma} n^{2/3} + c_0 \quad (\text{A.3.1})$$

**Tableau A.3.1** : Tableau récapitulatif des différentes méthodes d'ajustement utilisées pour les cavités.

Méthode	#1	#2
Paramètres ajustés	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}, c_0$
Paramètres fixés	$R_1, f$	$R_1, f$

### A.3. Méthodes d'ajustement pour les cavités



**Figure A.3.1** : Comparaison entre les différentes méthodes d'ajustement. Les données complètes et réduites sont obtenues avec la méthode EAM.

**Tableau A.3.2** : Résultats des paramètres obtenus pour les différentes méthodes d'ajustement.

EAM – Données complètes				
	$R_1 (\text{Å})$	$f$	$\bar{\sigma} (mJ.m^{-2})$	$c_0 (eV)$
#1	3.81	1.00	2112	0
#2	3.81	1.00	2141	-6.82
EAM – Données réduites				
	$R_1 (\text{Å})$	$f$	$\bar{\sigma} (mJ.m^{-2})$	$c_0 (eV)$
#1	3.81	1.00	2029	0
#2	3.81	1.00	2112	-5.2
DFT				
	$R_1 (\text{Å})$	$f$	$\bar{\sigma} (mJ.m^{-2})$	$c_0 (eV)$
#1	3.81	1.00	1826	0
#2	3.81	1.00	1945	-3.50

## A.4. Méthodes d'ajustement pour les pyramides de fautes

---

### Méthode #1 ( $\bar{\sigma}$ ajusté)

#### - Comparaison EAM

On obtient des valeurs très similaires pour les énergies de surface moyenne  $\bar{\sigma}$  avec des valeurs de 2112 mJ.m<sup>-2</sup> et 2029 mJ.m<sup>-2</sup> respectivement pour les données complètes et réduites ce qui montre que cette méthode est satisfaisante.

#### - Comparaison DFT

La valeur de l'énergie de surface moyenne obtenue à l'aide des résultats DFT est de 1826 mJ.m<sup>-2</sup>, légèrement plus faible que les valeurs EAM.

### Méthode #2 ( $\bar{\sigma}$ et $c_0$ ajustés)

#### - Comparaison EAM

Cette méthode suggère d'ajouter un paramètre d'ajustement, la constante  $c_0$ . Celle-ci permet d'obtenir une meilleure cohérence que la méthode précédente. Les résultats alors obtenus pour les énergies de surface moyenne respectivement pour les bases de données complètes et réduites sont alors 2141 mJ.m<sup>-2</sup> et 2112 mJ.m<sup>-2</sup>.

#### - Comparaison DFT

La valeur DFT alors obtenue pour cette méthode est de 1945 mJ.m<sup>-2</sup>, légèrement comparable à celle de la première méthode DFT.

Comme les valeurs de la deuxième méthode sont en meilleur accord, c'est elle qui a été choisie pour ajuster les données DFT. Les paramètres utilisés pour le modèle OKMC sont représentés par la ligne en surbrillance verte du [Tableau A.3.2](#).

## A.4. Méthodes d'ajustement pour les pyramides de fautes

### A.4.1. Pyramides de fautes simples

Comme pour les défauts précédents, il est difficile d'ajuster de manière cohérente lorsque l'on dispose de peu de données. Trois méthodes d'ajustement ont été réalisées pour les pyramides de fautes. Les paramètres ajustables considérés sont le module de cisaillement  $\mu$ , les énergies de fautes pyramidales  $\gamma_p$  et basale  $\gamma_b$  ainsi que la constante  $c_0$  (cf. expression (A.4.1)). Dans chaque cas, on considère l'ensemble des données issues de la méthode EAM (données complètes) ainsi que les données réduites EAM qui représentant le même nombre de points que ceux issus de la méthode DFT.

$$E_f(n) = \Omega\mu \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \sqrt{n} + s_p\gamma_p n + s_b\gamma_b n + c_0 \quad (\text{A.4.1})$$

La première méthode consiste à ajuster les 4 paramètres possibles ( $\mu$ ,  $\gamma_p$ ,  $\gamma_b$  et  $c_0$ ). Dans la seconde, seul le module de cisaillement est fixé avec une valeur de 35 GPa représentative du matériau. La dernière méthode tient compte uniquement du module de cisaillement et de la constante comme paramètre d'ajustement, les énergies de fautes pyramidales et basale sont fixes. Les énergies de fautes pyramidales (DFT et EAM) sont obtenues respectivement par les travaux de Clouet [2] et Charrie [3] équivalents à 161 mJ.m<sup>-2</sup> et 240 mJ.m<sup>-2</sup>. Les énergies de fautes basales  $I_1$  et E sont obtenues des travaux de Varvenne et al. [1] et ont pour valeurs respectives pour chaque couple EAM et DFT ; ( $I_1$  : 99 mJ.m<sup>-2</sup> et 147 mJ.m<sup>-2</sup>) et (E : 297 mJ.m<sup>-2</sup> et

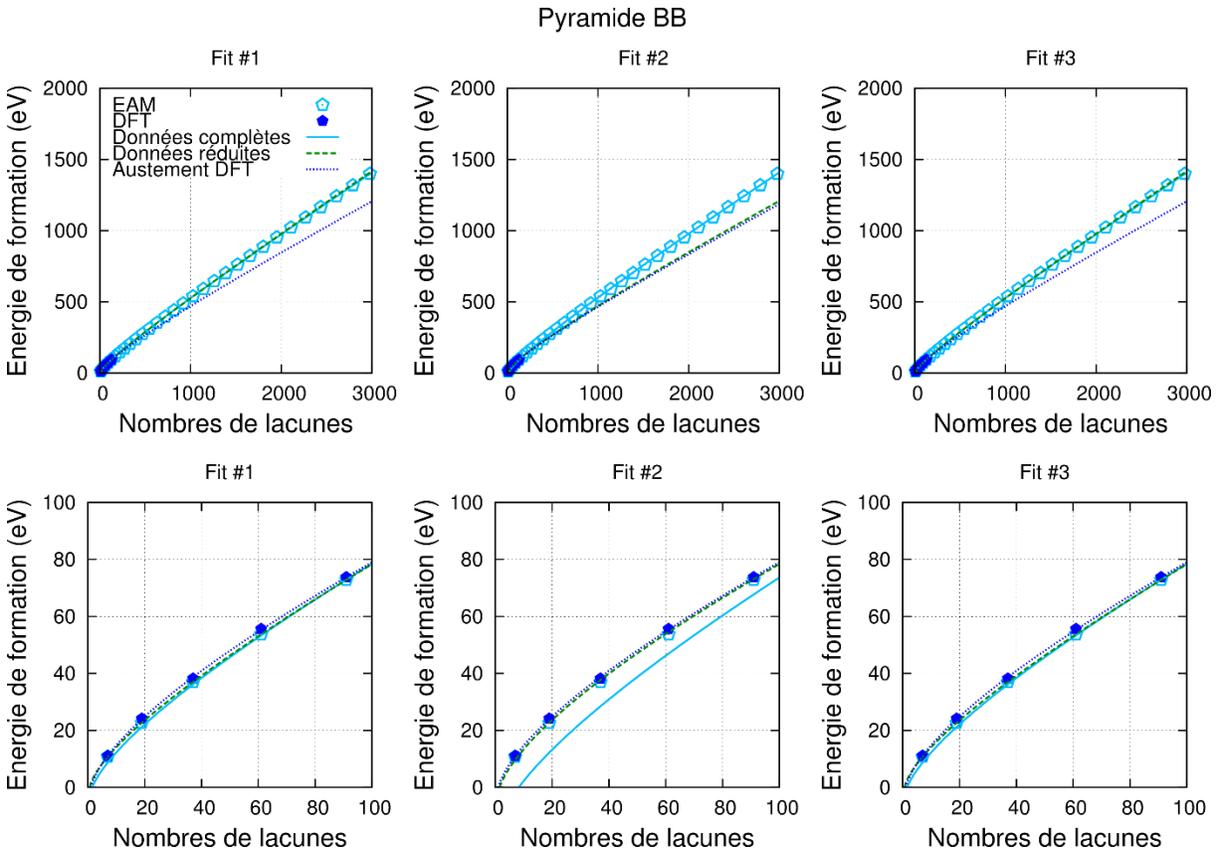
#### A.4. Méthodes d'ajustement pour les pyramides de fautes

274 mJ.m<sup>-2</sup>). Pour cette dernière méthode, la faute de type BB a été ajustée en plus du module de cisaillement en raison d'un manque de donnée pour ce type de faute.

Le [Tableau A.4.1](#) synthétise les différents paramètres et méthodes utilisées. La [Figure A.4.1](#) présente les ajustements de la pyramide de type BB.

**Tableau A.4.1** : Tableau récapitulatif des différentes méthodes d'ajustement utilisées.

Méthode	#1	#2	#3
$\Omega$ : facteur volumique (Å <sup>3</sup> )		$\frac{ac^2}{4}$	
$s_p$ : facteur surfacique des facettes pyramidales (Å <sup>2</sup> )		$\frac{a}{2}\sqrt{3a^2 + 4c^2}$	
$s_b$ : facteur surfacique basal (Å <sup>2</sup> )		$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2$	
$\nu$ : coefficient de poisson		0.3	
$\mu$ : module de cisaillement (GPa)	Ajusté	Fixé	Ajusté
$\gamma_p$ : énergie de fautes pyramidales (mJ.m <sup>-2</sup> )	Ajustée	Ajustée	Fixée
$\gamma_b$ : énergie de faute basale (mJ.m <sup>-2</sup> )	Ajustée	Ajustée	Fixée (à l'exception de BB)
$c_0$ : constante (eV)	Ajustée	Ajustée	Ajustée



**Figure A.4.1** : Ajustement des paramètres sur les données EAM et DFT.

#### A.4. Méthodes d'ajustement pour les pyramides de fautes

**Tableau A.4.2** : Comparaison des paramètres issus des différentes méthodes d'ajustement.

EAM – Données complètes												
$\mu$ (GPa)			$\gamma_p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )			$\gamma_b$ (mJ.m <sup>-2</sup> )			$c_0$ (eV)			
	BB	I <sub>1</sub>	E	BB	I <sub>1</sub>	E	BB	I <sub>1</sub>	E	BB	I <sub>1</sub>	E
#1	29.21	56.31	38.59	102	7	76	472	427	460	-6.10	-32.5	-8.48
#2	35.00	35.00	35.00	258	200	245	123	96	117	-18.85	16.81	-1.34
#3	29.21	13.00	-7.40	240	240	240	182	99	297	-6.10	59.38	73.47
				[3]	[3]	[3]		[1]	[1]			

EAM – Données réduites												
#	$\mu$	I <sub>1</sub>	E	$\gamma_p$	I <sub>1</sub>	E	$\gamma_b$	I <sub>1</sub>	E	$c_0$	I <sub>1</sub>	E
#1	26.48	26.19	38.06	108	111	68	475	476	456	-3.00	-2.82	-6.77
#2	35.00	35.00	35.00	209	215	255	100	103	122	-6.98	-7.79	-5.34
#3	26.48	32.16	27.91	240	240	240	200	99	297	-3.00	-6.12	-2.23
				[3]	[3]	[3]		[1]	[1]			

DFT												
#	$\mu$	I <sub>1</sub>	E	$\gamma_p$	I <sub>1</sub>	E	$\gamma_b$	I <sub>1</sub>	E	$c_0$	I <sub>1</sub>	E
#1	34.22	30.47	27.74	46	93	100	444	467	470	-5.27	-4.00	-1.45
#2	35.00	35.00	35.00	204	222	208	204	106	100	-5.63	-6.31	-5.15
#3	34.22	39.36	31.16	161	161	161	203	147	274	-5.27	-8.47	-3.17
				[2]	[2]	[2]		[1]	[1]			

##### Méthode #1 ( $\mu$ , $\gamma_p$ , $\gamma_b$ et $c_0$ ajusté)

###### - Comparaison EAM

###### Pyramides BB et E

Les résultats obtenus avec cette méthode pour les pyramides de type BB et E sont en très bon accord, tous les paramètres obtenus sont cohérents suivant la base de données utilisée et une valeur du module de cisaillement très raisonnable de l'ordre de 30 GPa est obtenu. Toutefois, les valeurs des énergies de fautes  $\gamma_p$  et  $\gamma_b$  est très inférieure à celles des résultats de Varvenne. On obtient respectivement les valeurs de 102 mJ.m<sup>-2</sup> et 76 mJ.m<sup>-2</sup> pour les énergies de fautes pyramidales (pyramides BB et E), contre 240 mJ.m<sup>-2</sup> pour les résultats de Varvenne. De plus, l'énergie de faute basale E déterminé par cet auteur est de 297 mJ.m<sup>-2</sup> contre 460 mJ.m<sup>-2</sup> pour cette méthode.

###### Pyramides I<sub>1</sub>

Dans le cas de ces objets, les ajustements sur les différentes bases de données présentent un désaccord significatif.

###### - Comparaison DFT

###### Pyramide BB et E

Les valeurs des énergies de fautes obtenues pour ces objets sont aussi significativement plus faibles en comparaison des valeurs issues de la littérature.

##### Méthode #2 ( $\gamma_p$ , $\gamma_b$ et $c_0$ ajusté)

###### - Comparaison EAM

###### Pyramides I<sub>1</sub> et E

Cette seconde méthode propose de fixer le module de cisaillement et d'ajuster tous les autres paramètres. Les résultats montrent un très bon accord pour les pyramides I<sub>1</sub> et E à l'exception de la pyramide BB où l'on distingue une forte incohérence sur les énergies de fautes

## A.4. Méthodes d'ajustement pour les pyramides de fautes

d'empilements  $\gamma_p$  et  $\gamma_b$ . Cette méthode est celle qui présente le meilleur accord pour la pyramide de type  $I_1$  (en comparaison des autres méthodes).

### - Comparaison DFT

#### Pyramide $I_1$

Les énergies de fautes déterminées par cette méthode sont relativement en bon accord avec les résultats issus de la littérature. On obtient respectivement pour les fautes pyramidales et basale des énergies de  $222 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $106 \text{ mJ.m}^{-2}$  contre  $161 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $147 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour les résultats de Clouet et Varvenne.

### Méthode #3 ( $\mu$ et $c_0$ ajusté)

#### - Comparaison EAM

#### Pyramides BB

Seul la pyramide de type BB présente un bon accord pour cette dernière méthode. Le module de cisaillement obtenu est acceptable avec une valeur de 30 GPa pour les deux bases de données. Les résultats obtenus pour les autres pyramides ne sont pas satisfaisants.

#### - Comparaison DFT

#### Pyramide B

La valeur du module de cisaillement obtenue est de 34 GPa.

Compte tenu de la difficulté des ajustements, les résultats obtenus à l'aide de ce modèle d'inclusion sont plutôt satisfaisants. De plus, les valeurs des paramètres  $\mu$ ,  $\gamma_p$  et  $\gamma_b$  obtenus sont globalement en accord avec ceux issus de la littérature. Par souci de simplicité, seules les pyramides de types BB ont été considérées dans le modèle OKMC.

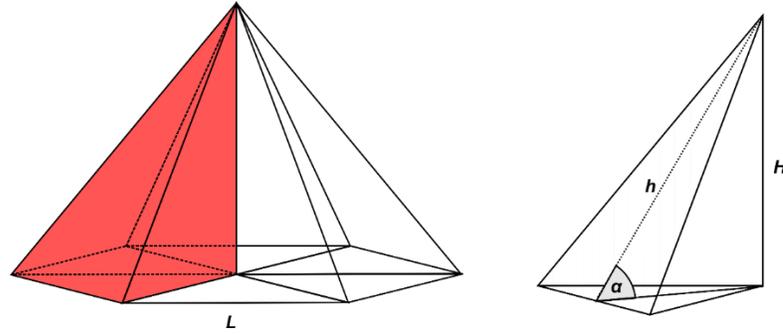
### A.4.2. Bipyramide et boucle <c> parfaite

La description de l'énergie des bipyramides a été effectuée suivant la même méthodologie du modèle d'inclusion utilisé pour les pyramides de fautes simples. Quant à la partie boucle <c> parfaite (bipyramide effondré), le modèle de tension de ligne a été utilisé. L'expression (A.4.2) ci-dessous décrit les énergies de formation pour les bipyramides et boucles <c> parfaites.

$$E_f(n) = \begin{cases} \Omega\mu \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \sqrt{n} + s_p \gamma_p n + c_0, & n \leq 5000 \text{ (Bipyramide)} \\ 2\pi f R_1 \bar{K} \sqrt{n} \ln\left(\frac{R_1 \sqrt{n}}{r_c}\right), & n > 5000 \text{ (Boucle)} \end{cases} \quad (\text{A.4.2})$$

#### Bipyramide – calcul des coefficients $\Omega$ et $s_p$

Par souci de lisibilité, les coefficients  $\Omega$  et  $s_p$  n'ont pas été décrits dans le chapitre 4. On se propose de détailler ici la manière dont ces coefficients ont été obtenus. La [Figure A.4.2](#) ci-dessous représente le schéma de la pyramide de faute simple.



**Figure A.4.2** : Schémas de la pyramide simple.

Coefficient  $\Omega$

Le coefficient géométrique  $\Omega$  découle du terme de l'énergie élastique (en rouge dans l'expression (A.4.2)). Ce terme s'obtient en admettant que l'énergie élastique représente le produit entre le volume de l'inclusion et la densité d'énergie élastique  $w_e$ .

$$E_{el} = V_{inc} w_e \quad (A.4.3)$$

Où  $V_{inc}$  et  $w_e$  représentent respectivement le volume de l'inclusion et la densité d'énergie élastique. On exprime ensuite cette densité d'énergie élastique en fonction de la déformation propre  $\varepsilon_0$  telle que :

$$w_e = 2 \mu \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \varepsilon_0^2 \quad (A.4.4)$$

Avec

$$\varepsilon_0 = -\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_{inc}} = -\frac{1}{3} \frac{(N - n)V_{at} - NV_{at}}{NV_{inc}} = -\frac{1}{3} \frac{nV_{at}}{V_{inc}} \quad (A.4.5)$$

Il faut maintenant définir le volume de l'inclusion qui représente le volume total de la bipyramide, d'abord en fonction de la longueur  $L$  d'un des côtés de l'hexagone, puis en fonction du nombre de lacunes  $n$ . On obtient alors :

$$V_{inc} = 12V_{tétra} = 12 \frac{B_t H}{3} = \frac{\sqrt{3} L^3 c}{a} = \frac{a^2 c}{2\sqrt{2}} n^{3/2} \quad (A.4.6)$$

Il est alors possible de déterminer le terme d'énergie élastique  $E_{el}$  de l'expression (A.4.3) ci-dessus et conduit à :

$$E_{el} = V_{inc} w_e = \frac{a^2 c}{2\sqrt{2}} \mu \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \sqrt{n} \quad (A.4.7)$$

Soit

$$\Omega = \frac{a^2 c}{2\sqrt{2}} \quad (A.4.8)$$

#### A.4. Méthodes d'ajustement pour les pyramides de fautes

##### Coefficient $S_p$

Le coefficient surfacique  $s_p$  est obtenu en décrivant la surface totale  $S_p$  des facettes pyramidales de la bipyramide, soit 12 facettes. Il est facile de montrer que la surface d'une facette  $s_{lat}$  peut s'exprimer par l'expression (A.4.9) ci-dessous (en s'aidant de la Figure A.4.2) :

$$s_{lat} = \frac{Lh}{2} \quad (\text{A.4.9})$$

On obtient alors la surface totale  $S_p$  comme étant le produit du nombre de facettes et de la surface d'une facette  $S_{lat}$  :

$$S_p = 12S_{lat} = a\sqrt{3a^2 + 4c^2}n \quad (\text{A.4.10})$$

Avec

$$s_p = a\sqrt{3a^2 + 4c^2} \quad (\text{A.4.11})$$

Le

**Tableau A.4.3** : Paramètres d'ajustement pour la bipyramide et la boucle <c> parfaite.

Bipyramide			EAM	DFT
$\Omega$	Facteur géométrique ( $\text{\AA}^3$ )	Fixé	$ac^2/(2\sqrt{2})$	
$\mu$	Module de cisaillement (GPa)	Ajusté	35.74	31.28
$\nu$	Coefficient de poisson	Fixé		0.3
$S_p$	Facteur surfacique des facettes pyramidales	Fixé	$a\sqrt{3a^2 + 4c^2}$	
$\gamma_p$	Énergie de fautes pyramidales (mJ.m <sup>-2</sup> )	Ajustée	116.29	103 [4]
$c_0$	Constante (eV)	Ajustée	-12.85	-9.72
Boucle <c> parfaite			EAM	DFT
$f$	Facteur de forme	Fixé		1
$R_1$	Facteur radial ( $\text{\AA}$ )	Fixé	$a(\sqrt{3}/4\pi)^{1/2}$	
$\bar{K}$	Coefficient élastique (eV. $\text{\AA}^{-1}$ )	Fixé	0.68	0.60
$r_c$	Rayon de cœur (p.m.a)	-	Ajusté	Fixé
			0.20	0.20

## A.5. Méthodes d'ajustement pour les boucles <a> interstitielles

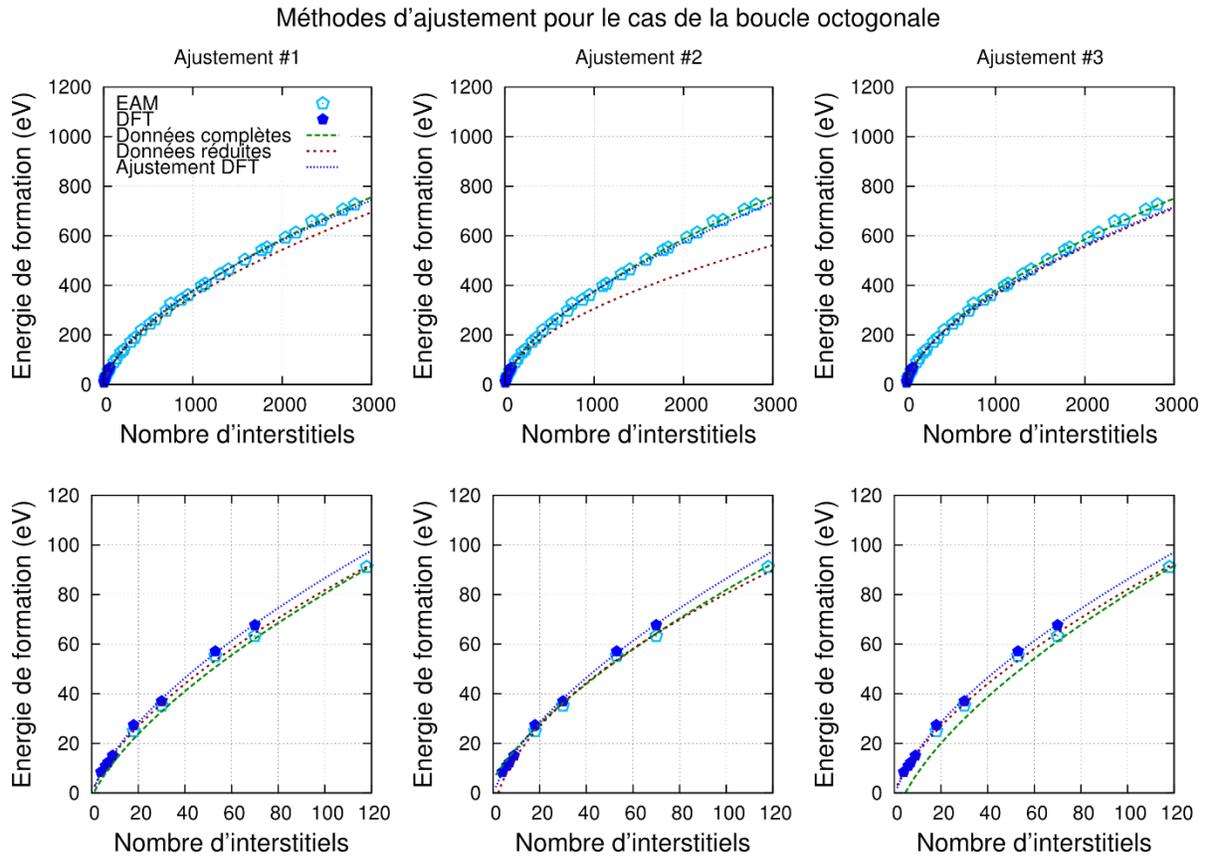
Dans cette partie, les mêmes méthodes d'ajustement que pour les boucles <a> lacunaires ont été réalisées.

Pour rappel, l'expression (A.5.1) a été utilisée pour l'ajustement des paramètres sur les données EAM et DFT. Dans chaque cas, l'ajustement a été comparé entre les données complètes et réduites. Les différentes méthodes d'ajustement sont détaillées dans le [Tableau A.5.1](#) ci-dessous.

$$E_{loop}^f(n) = 2\pi f R_1 \bar{K} \sqrt{n} \ln\left(\frac{R_1 \sqrt{n}}{r_c}\right) + c_0 \quad (\text{A.5.1})$$

**Tableau A.5.1** : Tableau récapitulatif des différentes méthodes d'ajustement utilisées.

Méthode	#1	#2	#3
Paramètres ajustés	$f, r_c$	$f, r_c, c_0$	$r_c, c_0$
Paramètres fixés	$\bar{K}, c_0$	$\bar{K}$	$\bar{K}, f$



**Figure A.5.1** : Comparaison entre les différentes méthodes d'ajustement pour la boucle interstitielle de forme octogonale.

## A.5. Méthodes d'ajustement pour les boucles <a> interstitielles

**Tableau A.5.2 :** Comparaison des paramètres obtenus pour les différentes méthodes d'ajustement. La valeur du rayon de cœur a été normalisée par le paramètre de maille  $a$  ( $p.m.a$ ). La valeur de gamma est prise égale à 0 car les boucles sont parfaites.

EAM – Données complètes					
	$R_1$ (Å)	$f$	$\bar{K}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	$r_c$ (p.m.a)	$c_0$ (eV)
#1	1.63	1.18	0.28	0.47	0
#2	1.63	1.29	0.28	0.69	8.12
#3	1.63	1.00	0.28	0.22	-9.99

EAM – Données réduites					
	$R_1$ (Å)	$f$	$\bar{K}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	$r_c$ (p.m.a)	$c_0$ (eV)
#1	1.63	0.93	0.28	0.23	0
#2	1.63	0.26	0.28	2.15	-11.64
#3	1.63	1.00	0.28	0.30	1.10

DFT					
	$R_1$ (Å)	$f$	$\bar{K}$ (eV.Å <sup>-1</sup> )	$r_c$ (p.m.a)	$c_0$ (eV)
#1	1.63	1.13	0.25	0.25	0
#2	1.63	1.08	0.25	0.22	-0.54
#3	1.63	1.00	0.25	0.17	-1.43

Les [Tableau A.5.1](#) et [Tableau A.5.2](#) présentent les résultats des différentes méthodes d'ajustement pour les boucles <a> interstitielles de forme octogonale. Chaque méthode et résultat correspondants sont discutés ci-dessous.

### Méthode #1 ( $f$ et $r_c$ ajustés)

#### - Comparaison EAM

Les résultats d'ajustement obtenus montrent des écarts relativement fort sur les rayons de cœur avec comme valeurs 0.47 et 0.23 respectivement pour les bases de données complètes et réduites.

### Méthode #2 ( $f$ , $r_c$ et $c_0$ ajustés)

#### - Comparaison EAM

De même cette méthode montre des écarts encore plus importants sur les rayons de cœur ainsi que sur les facteurs de forme.

### Méthode #3 ( $r_c$ et $c_0$ ajustés, $f$ fixé égal à 1)

#### - Comparaison EAM

Cette méthode s'avère être encore la plus correcte des trois. Malgré cela, un écart sur les rayons de cœur est tout de même observé avec 0.22 et 0.30 respectivement pour les bases de données complètes et réduites.

#### - Comparaison DFT :

Les valeurs obtenues à l'aide de cette méthode appliquée aux données DFT conduisent à un rayon de cœur  $r_c$  de l'ordre de 0.17. Il est important de souligner que cette valeur est deux fois plus faible que celle du rayon de cœur des boucles lacunaires, de l'ordre de 0.4.

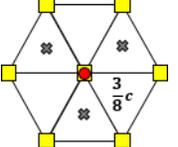
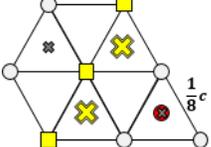
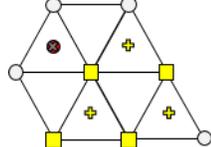
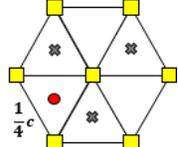
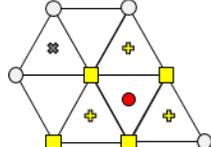
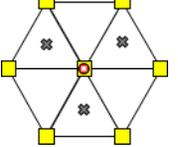
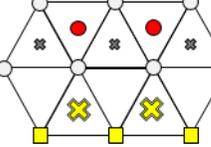
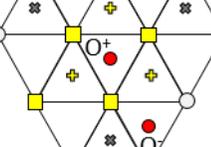
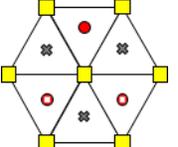
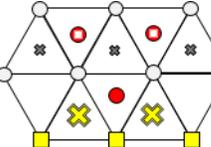
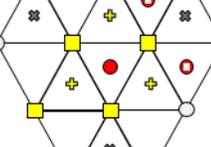
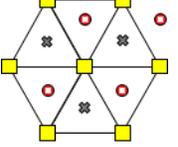
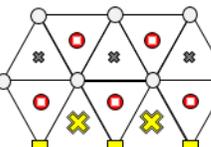
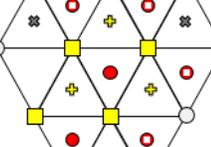
## **A.6. Références bibliographiques pour l'annexe A**

- [1] C. Varvenne, O. Mackain, E. Clouet, Vacancy clustering in zirconium: An atomic-scale study, *Acta Mater.* 78 (2014) 65–77.
- [2] E. Clouet, Screw dislocation in zirconium: An ab initio study, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 144104.
- [3] N. Chaari, Modélisation ab initio de la plasticité dans les métaux hexagonaux purs, zirconium et titane, et effet de l'oxygène, Thèse, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [4] B. Yin, Z. Wu, W. Curtin, Comprehensive first-principles study of stable stacking faults in hcp metals, *Acta Mater.* 123 (2017) 223–234.

## B. Annexe du chapitre 5

### B.1. Configurations du système ZrH

**Tableau B.1.1** : Présentation des configurations les plus favorables pour un atome d'hydrogène en site tétraédrique au voisinage d'un amas de lacunes. Les ronds rouges représentent les positions des atomes d'hydrogène en site (T) ou (O).  $Z_{Zr}$  (cercles gris) et  $Z_{vac}$  (carrés jaunes) sont respectivement la position des atomes de Zr et des lacunes. Les valeurs sous les schémas représentent les énergies de liaison totales.

Configuration	Basale	Prismatique	3D
$V_7H_1$	 Site T 1.94 eV	 Site T 2.56 eV	 Site T 3.06 eV
	 Site O 1.95 eV	--	 Site O 3.27 eV
$V_7H_2$	 Site T 2.29 eV	 Site T 3.28 eV	 Site O <sup>+</sup> et O <sup>-</sup> 3.83 eV
	 Site O 3.96 eV	 Site O 4.84 eV	 Site O 4.62 eV
$V_7H_{10}$	 Site O 6.36 eV	 Site O 6.61 eV	 Site O 6.51 eV

---

---

## Annexe du chapitre 6

### Table des matières

---

<b>C. Annexe du chapitre 6</b>	<b>220</b>
<b>C.1. Méthodes de calcul des distances entre objets</b> .....	<b>220</b>
<b>C.2. Contribution des défauts créés sous irradiation à la déformation</b> .....	<b>222</b>
C.2.1. Paramétrisation « de référence » .....	222
C.2.2. Paramétrisation « optimisée » .....	225

---

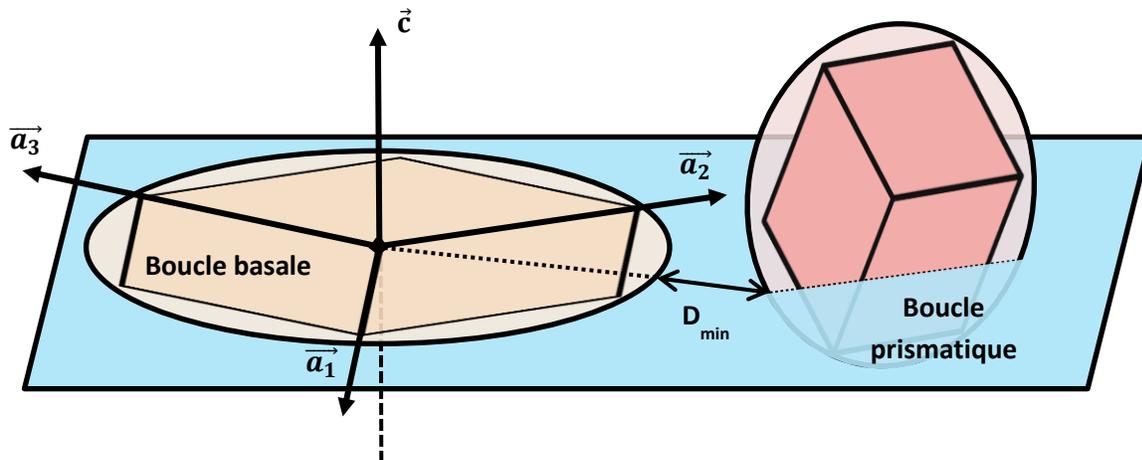
#### Contenu de l'annexe

- Détermination d'une méthode permettant de calculer la distance minimale entre deux boucles de dislocation.
- Détails de la contribution de chaque défaut à la déformation du matériau.

## C. Annexe du chapitre 6

### C.1. Méthodes de calcul des distances entre objets

Lors des calculs OKMC, nous avons accès aux coordonnées des centres de tous les objets ainsi qu'à leurs tailles. On a montré qu'il était possible d'estimer le rayon d'un type de boucle ou d'un amas 3D à partir du nombre de défauts ponctuels contenus dans l'objet. Il est facile de déterminer la distance de réaction entre un objet 3D (lacune, auto-interstitiel et cavité) avec un autre objet 3D ou une boucle de dislocation. Cette tâche est moins simple lorsqu'il s'agit de déterminer la distance entre deux boucles de dislocation résidant dans des plans différents.

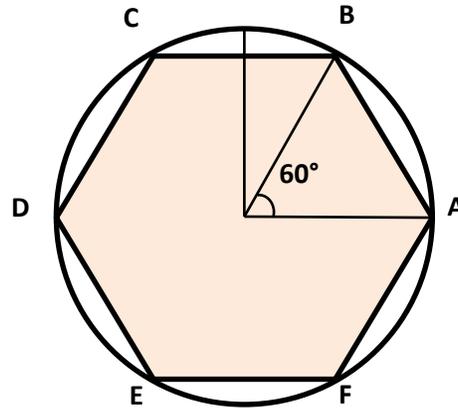


**Figure C.1.1 :** Représentation de deux boucles de taille et de type différents. La distance  $D_{\min}$  représente la distance minimale entre les deux bords des boucles.

Rappelons qu'il existe trois orientations pour les boucles prismatiques. La [Figure C.1.1](#) ci-dessus montre le positionnement dans l'espace de deux types de boucles et de tailles différentes. On s'aperçoit que la détermination de la distance minimale entre deux boucles peut être complexe dans la mesure où il n'existe pas de solution analytique. Dans cette section, deux méthodes de calculs des distances sont proposées.

#### *Première méthode*

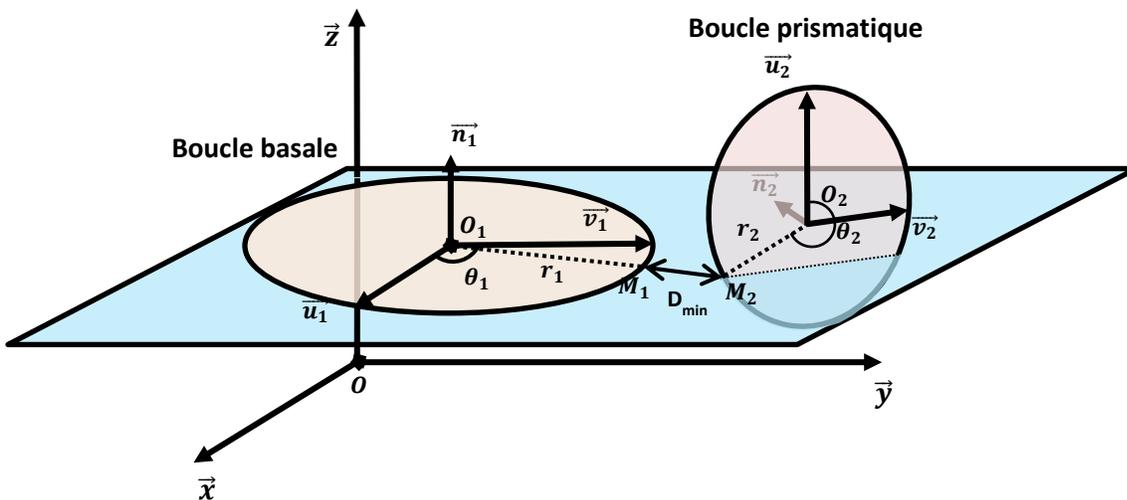
La première méthode est simple et consiste à approximer un disque par un hexagone (cf. [Figure C.1.2](#)). De cette manière, on peut déterminer facilement les coordonnées des six points (A,B,...,F) de chacune des boucles. Il suffit ensuite de calculer toutes les distances entre chacun des points des deux boucles (36 distances), de les comparer et de retenir la valeur la plus faible.



**Figure C.1.2 :** Approximation de la boucle par un hexagone.

*Seconde méthode*

La seconde méthode est plus complexe que la précédente. Elle consiste à déterminer les angles  $\theta_k$  dans chacune des deux boucles qui permettent de repérer les points les plus proches.



**Figure C.1.3 :** Représentation d'une boucle basale et prismatique dans un repère cartésien.  $\vec{u}_k$ ,  $\vec{v}_k$  sont dans le plan de la boucle et  $\vec{n}_k$  est sa normale. Les points  $M_k$  sont repérés par les angles  $\theta_k$  et les rayons  $r_k$ .

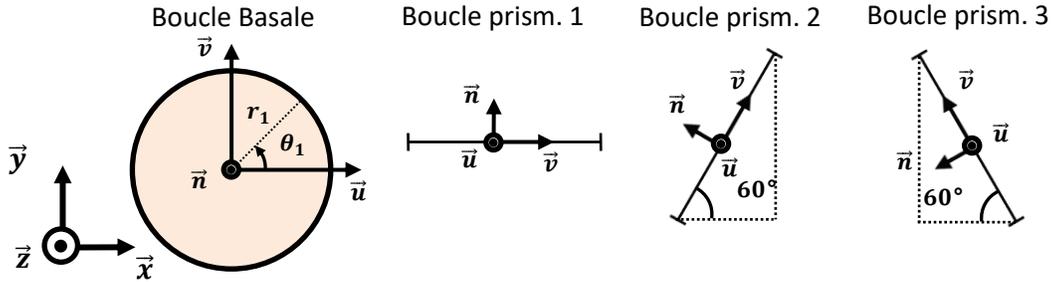
Les boucles peuvent être décrites dans leurs plans respectifs par l'expression ci-dessous :

$$\overrightarrow{O_k M_k} = r_k \cos \theta_k \vec{u}_k + r_k \sin \theta_k \vec{v}_k \quad (\text{C.1.1})$$

On exprime ensuite les vecteurs  $\vec{u}_k$  et  $\vec{v}_k$  qui diffèrent suivant le type de boucle dans le repère cartésien de référence. Le [Tableau C.1](#) présente les expressions de ces vecteurs pour les différents types de boucles.

**Tableau C.1** : Expression des vecteurs  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  et  $\vec{n}$  dans le repère de référence pour les différents types de boucles.

Basale	Prism. 1	Prism. 2	Prism. 3
$\vec{u} = \vec{u}_x$	$\vec{u} = \vec{u}_z$	$\vec{u} = \vec{u}_z$	$\vec{u} = \vec{u}_z$
$\vec{v} = \vec{u}_y$	$\vec{v} = \vec{u}_x$	$\vec{v} = \cos(60) \vec{u}_x + \sin(60) \vec{u}_y$	$\vec{v} = -\cos(60) \vec{u}_x + \sin(60) \vec{u}_y$
$\vec{n} = \vec{u}_z$	$\vec{n} = \vec{u}_y$	$\vec{n} = -\sin(60) \vec{u}_x + \cos(60) \vec{u}_y$	$\vec{n} = -\sin(60) \vec{u}_x - \cos(60) \vec{u}_y$



**Figure C.1.4** : Représentation des différentes boucles de dislocations étudiées dans ce travail.

Cela nous permet d'obtenir la distance entre les deux bords des deux objets en fonction des coordonnées du centre, des angles et des rayons des boucles. On exprime cette distance par le vecteur  $\vec{D}_{kk'}$  tel que :

$$\vec{D}_{kk'}(x_i, r_i, \theta_i) = (\vec{OM}_k - \vec{OM}_{k'}) \quad (C.1.2)$$

Pour que la distance soit minimale ou maximale, il faut que les relations suivantes soient satisfaites :

$$\frac{\partial \|\vec{D}_{kk'}\|^2}{\partial \theta_k} = \frac{\partial \|\vec{D}_{kk'}\|^2}{\partial \theta_{k'}} = 0 \quad (C.1.3)$$

On obtient deux conditions sur les angles  $\theta_k$  et  $\theta_{k'}$  qui permettent de repérer la distance minimale et maximale entre les deux bords des deux disques. Dans nos calculs, la distance la plus faible est alors retenue.

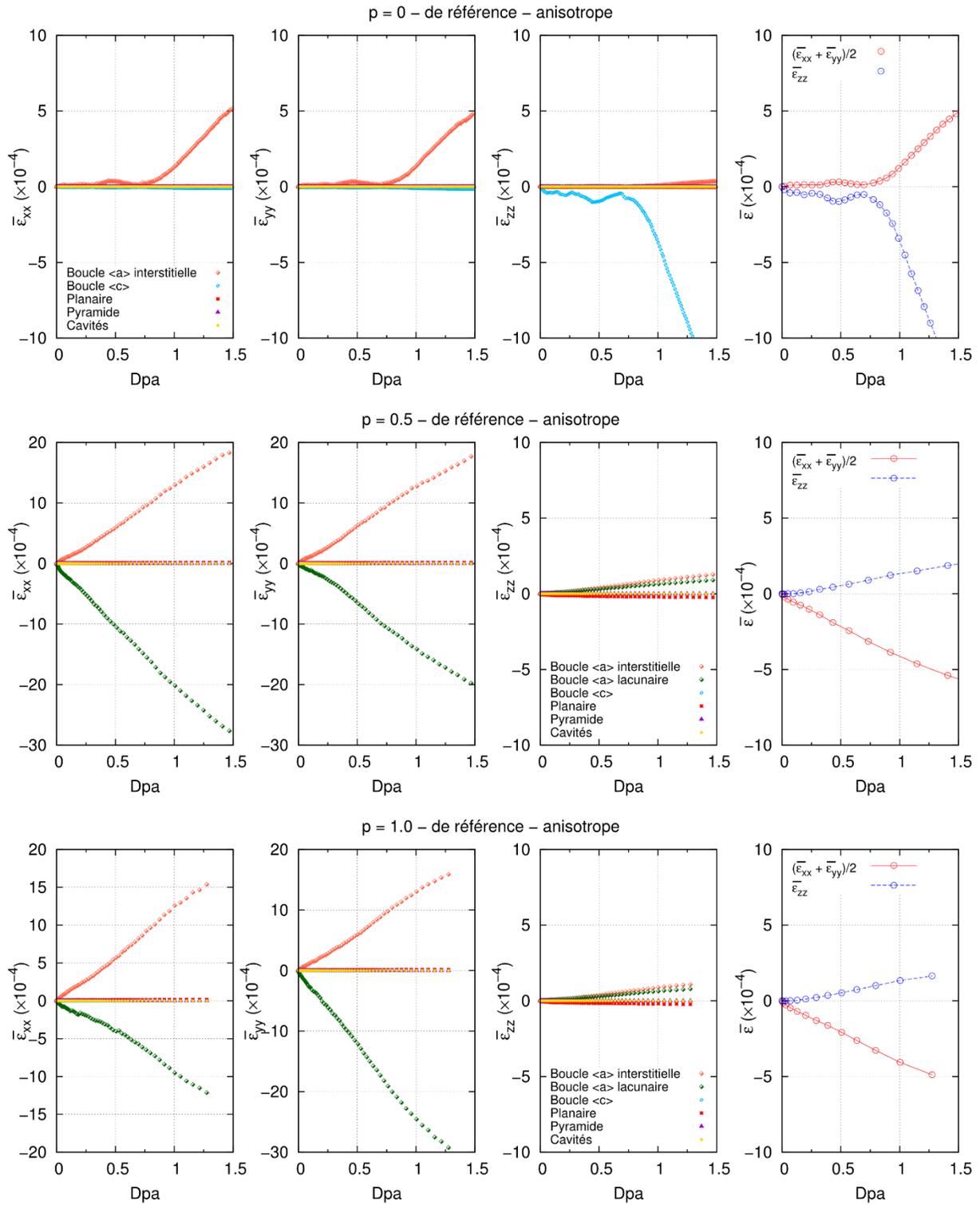
## C.2. Contribution des défauts créés sous irradiation à la déformation

Cette section propose de fournir des informations supplémentaires sur la contribution des différents défauts de la microstructure à la déformation de la matrice pour les différentes simulations réalisées. Dans chacun des cas, 4 graphiques sont présentés et correspondent respectivement aux déformations moyennes suivant les directions x, y, z ainsi que la résultante dans le plan de base et perpendiculairement à celui-ci.

### C.2.1. Paramétrisation « de référence »

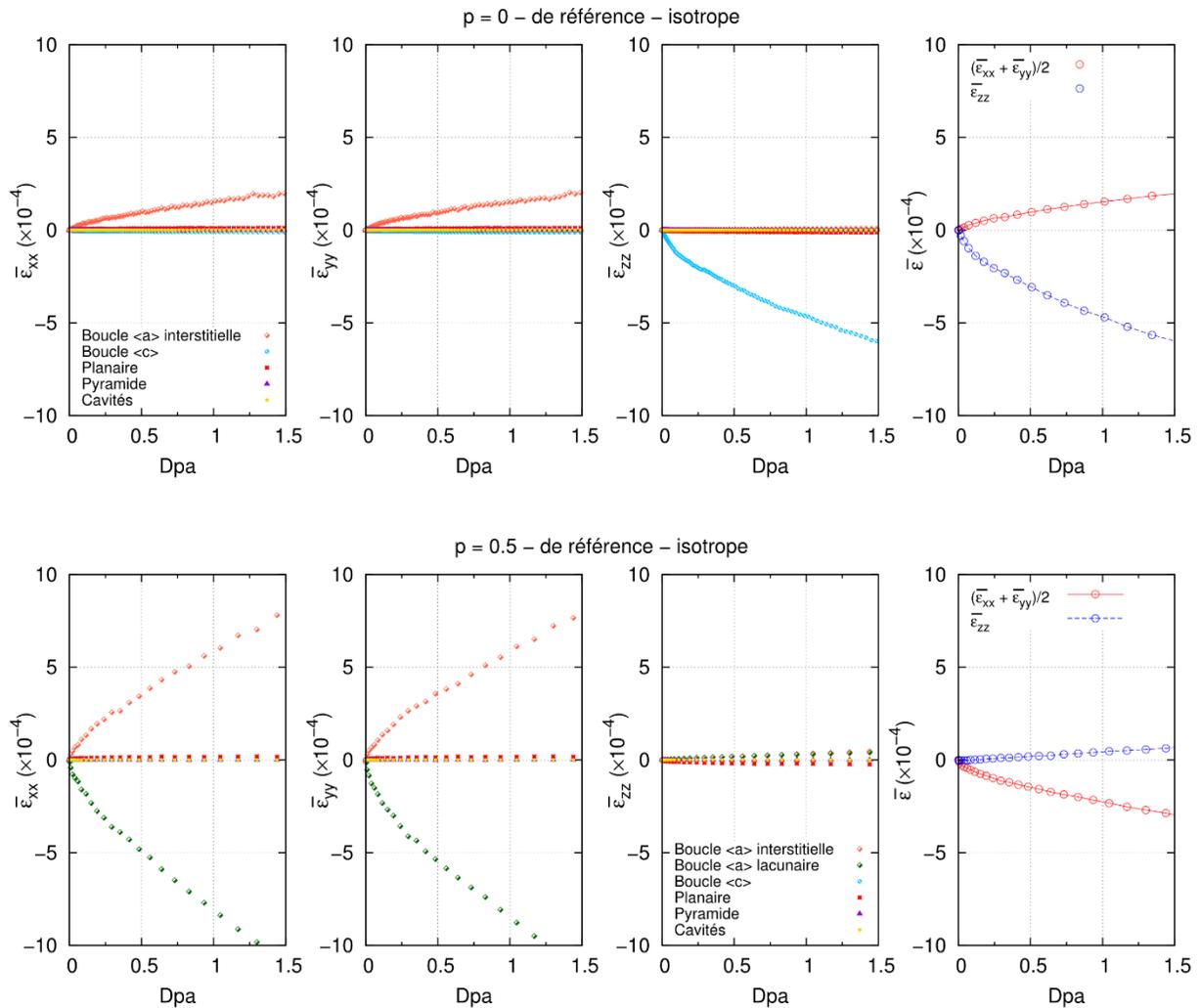
Deux types de simulations ont été réalisées dans le cadre de la paramétrisation « de référence » en considérant d'une part, une mobilité isotrope des lacunes et d'autre part, une mobilité anisotrope.

Mobilité anisotrope



**Figure C.2.1 :** Détails de la contribution des défauts à la déformation dans le cas de la paramétrisation « de référence » et pour différentes valeurs de  $p$  pour une mobilité anisotrope des lacunes.

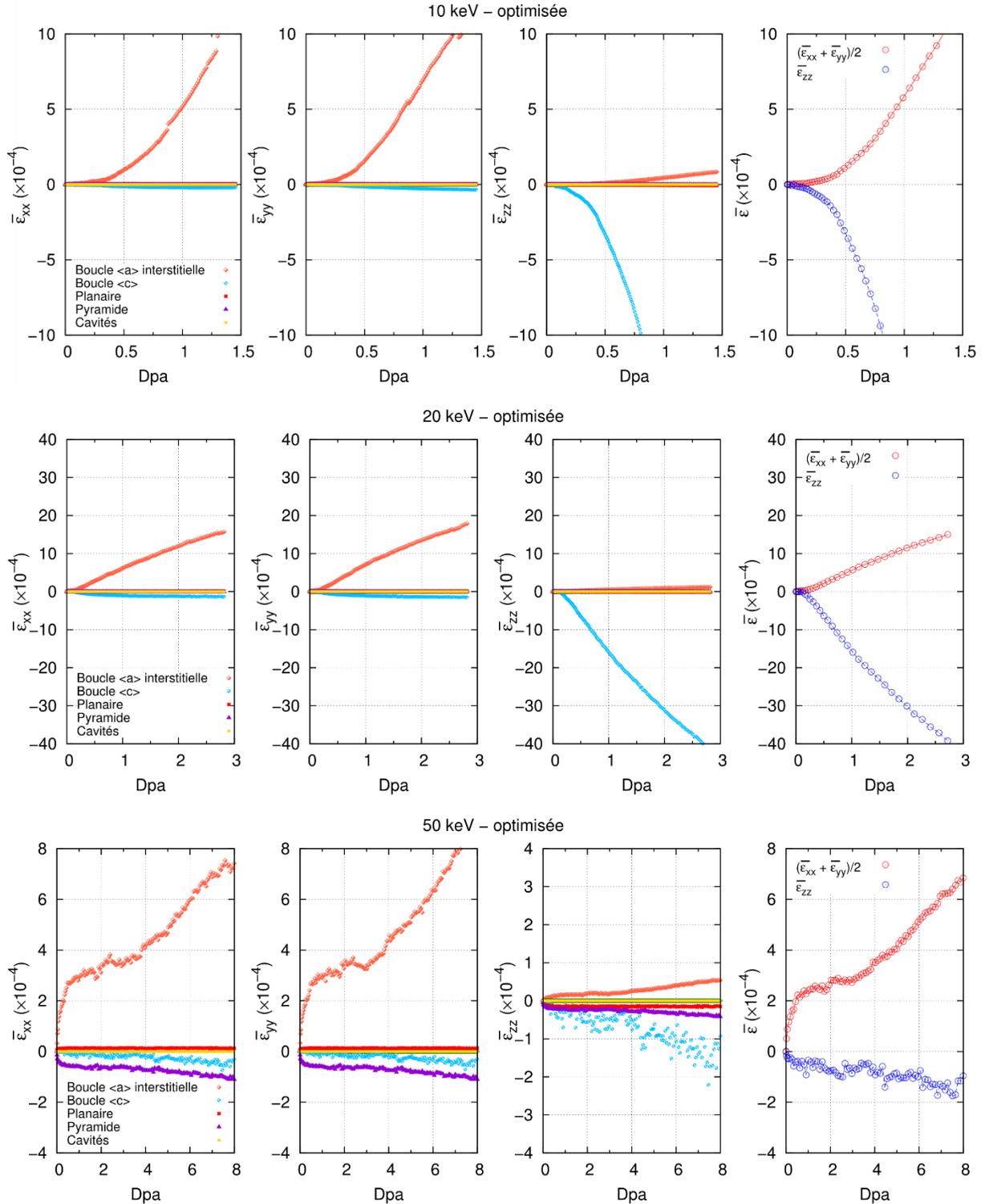
Mobilité isotrope

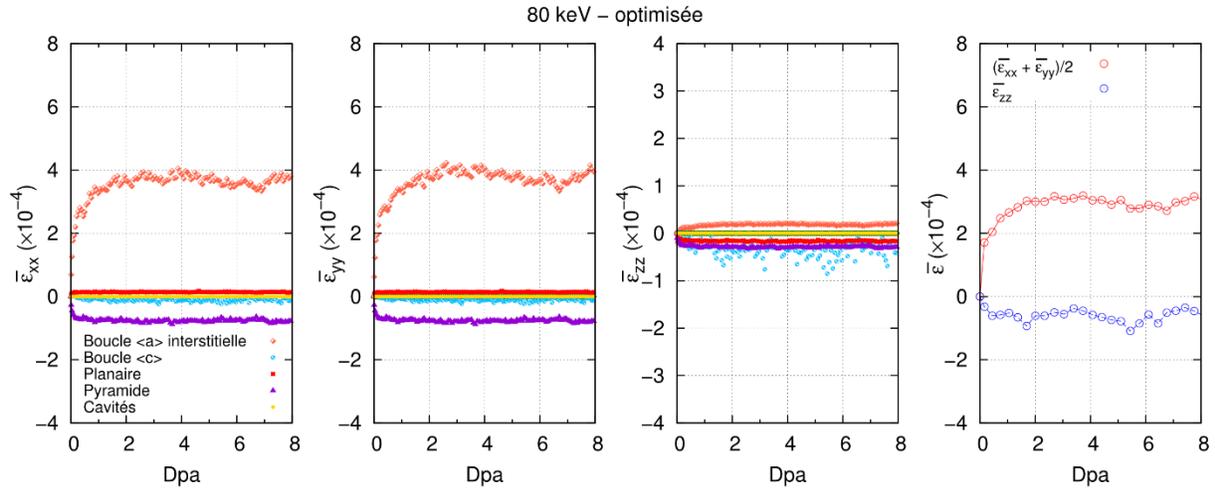


**Figure C.2.2 :** Détails de la contribution des défauts à la déformation dans le cas de la paramétrisation « de référence » et pour différentes valeurs de  $p$  pour une mobilité isotrope des lacunes.

### C.2.2. Paramétrisation « optimisée »

Dans le cadre de la paramétrisation « optimisée », les déformations moyennes correspondant aux différentes énergies de cascade sont présentées.





**Figure C.2.3 :** Détails de la contribution des défauts à la déformation dans le cas de la paramétrisation « optimisée » et pour différentes énergies de cascade.

La simulation la plus en accord avec l'expérience est celle qui correspond à une énergie de PKA des cascades de 50 keV.



