

Modélisation des propriétés de transport atomique dans les combustibles nucléaire

**M. Freyss, B. Dorado, G. Martin, M. Bertolus
P. Garcia, G. Carlot, M. Fraczkiewicz**

CEA, Cadarache
Département d'Etude des Combustibles (DEC)
DEN/DEC/SESC/LLCC

Plan de l'exposé



1. Contexte

- Comportement des matériaux sous irradiation
- Modélisation multi-échelle des matériaux nucléaires

2. Modélisation *ab initio* des matériaux pour le nucléaire

- Particularités des actinides

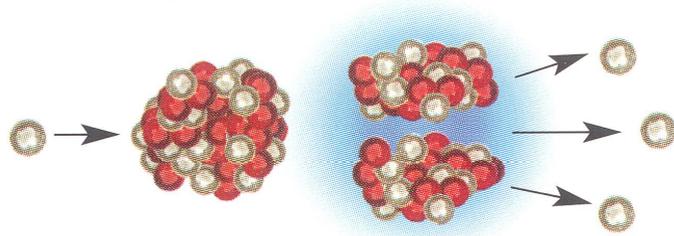
3. Etude du transport atomique

- Stabilité et migration de défauts ponctuels
- Dégâts d'irradiation par cascades de déplacements

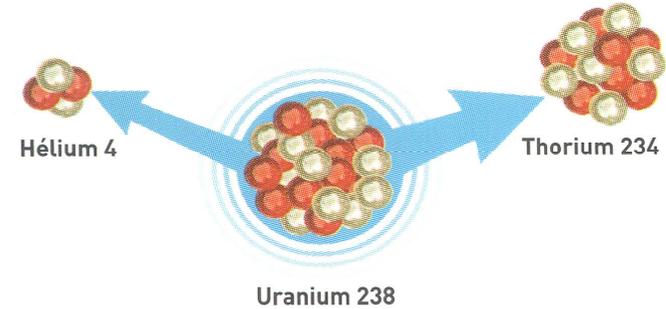
Le combustible sous irradiation



fissions



décroissances α



Produits de fission
éléments volatiles (Kr, Xe, I...)

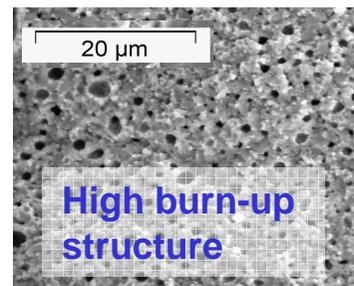
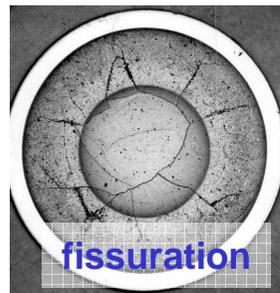
Hélium

Noyaux de recul
→ cascades de déplacement
Défauts ponctuels

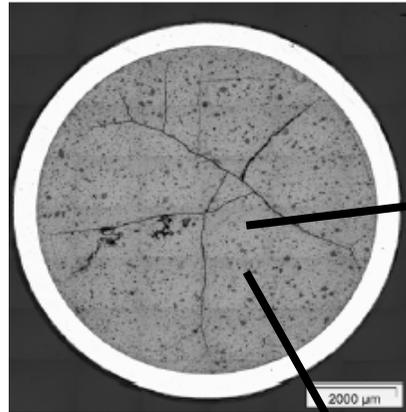
Dilution ?
Précipitation ?
Gonflement ?

Agrégation ?
Modification de la microstructure ?

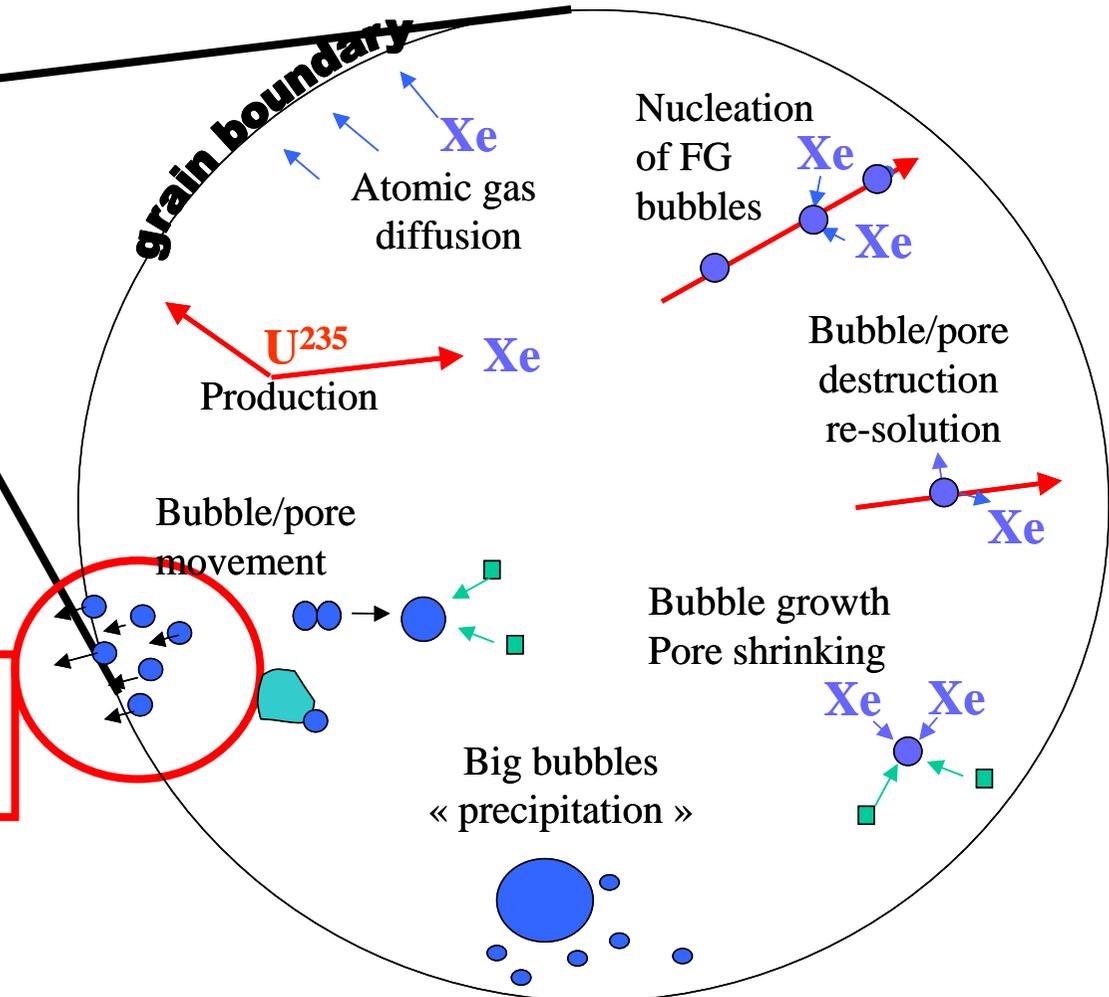
Transformation du combustible UO_2 en réacteur



Diffusion des gaz de fission



pastille



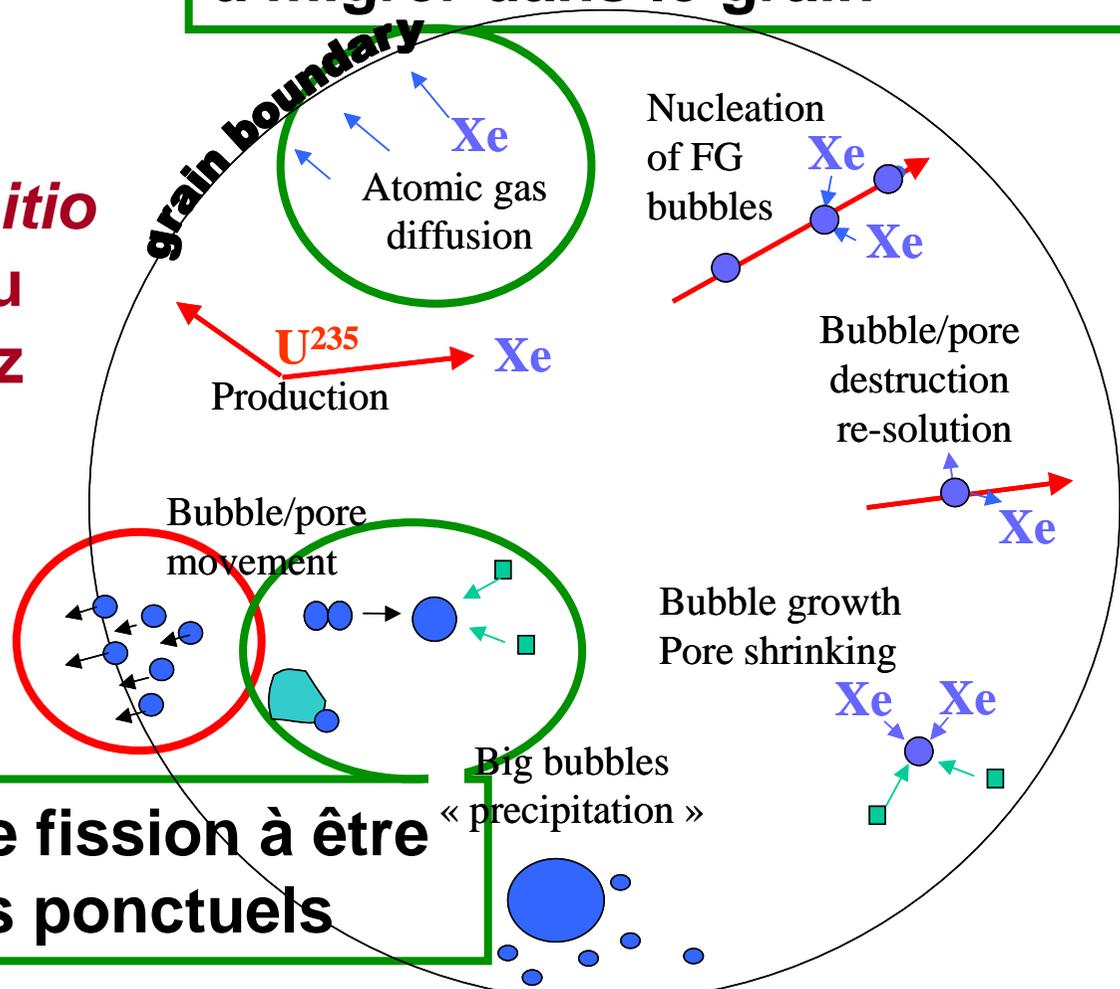
Relâchement des gaz
Limite l'efficacité du combustible

Diffusion des gaz de fission



Propension des gaz de fission à migrer dans le grain

Apport du calcul *ab initio* à la compréhension du comportement des gaz de fission

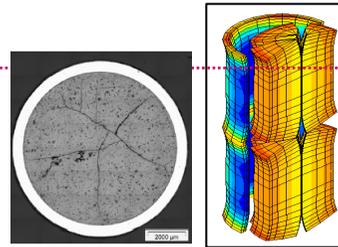


Propension des gaz de fission à être piégés par des défauts ponctuels

La modélisation multi-échelle des combustibles



Echelle Macroscopique

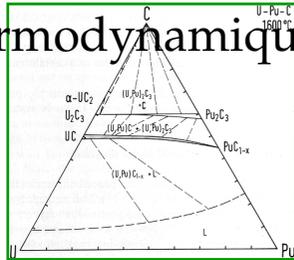


Pellet

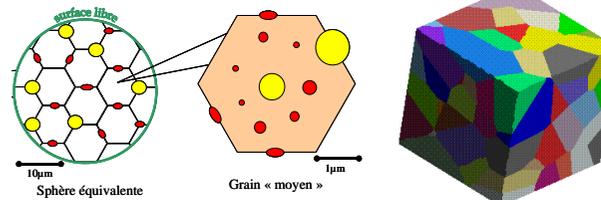
- Modélisation du comportement des combustibles

Echelle Microscopique

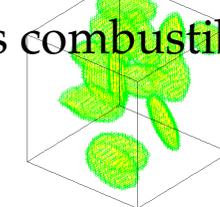
- Modélisation thermodynamique



- Modélisation du comportement des gaz de fission



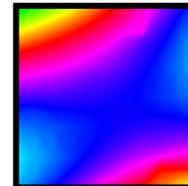
- Lois de comportement thermomécanique des combustibles



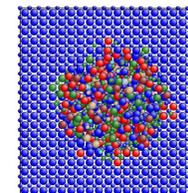
Echelle Atomique

- Modélisation atomistique des combustibles : structure, stabilité des défauts, comportement des gaz de fission

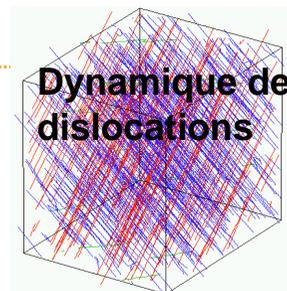
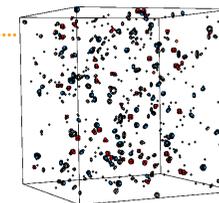
ab initio



DM



KMC



Dynamique des dislocations

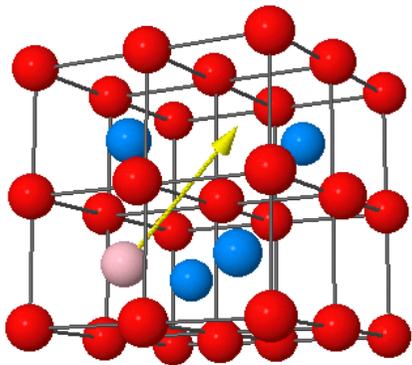
Couplage aux études expérimentales

Une étape dans la modélisation multi-échelle



Défi: comprendre l'évolution de la microstructure et du relâchement des gaz de fission

→ Attention particulière aux **défauts structuraux** et au **comportement d'éléments volatils**



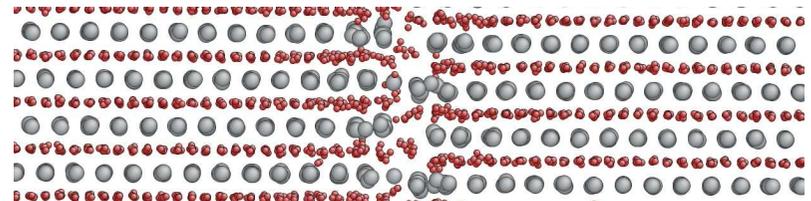
Calculs de structure électronique

- Type de **défauts ponctuels** (lacunes,...)
- **Localisation, solubilité** de **PF** (gaz rares,...)
- Propriétés de **transport** atomique (**migration**)

Couplage à la modélisation à l'échelle supérieure

- **Dynamique moléculaire classique:** ajustement de potentiels
- **Modèles cinétiques de diffusion** : énergies d'activation, etc
- **Dynamique d'amas**
- **Monte Carlo cinétique,**

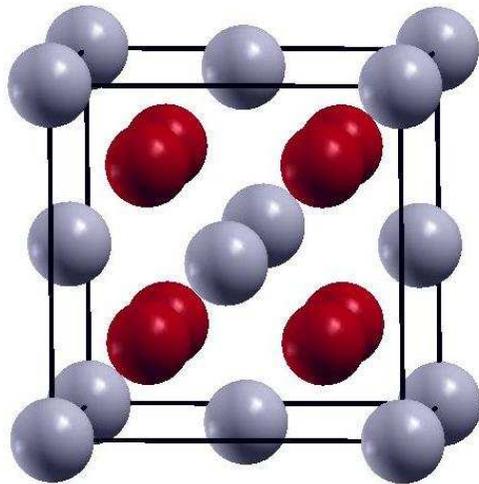
Couplage aux études expérimentales



Matériaux nucléaires d'intérêt

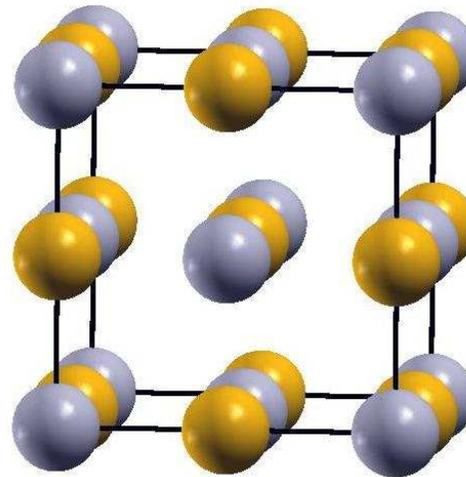


Dioxyde d'uranium



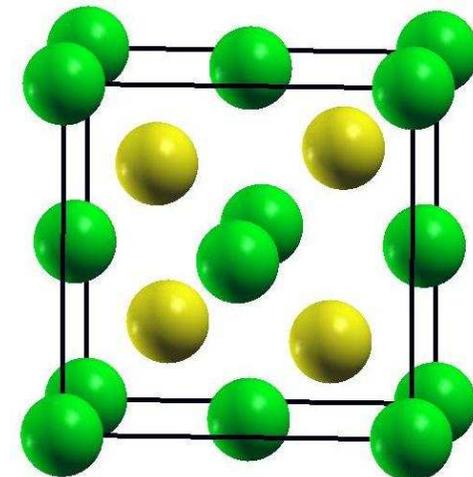
Structure Fluorine
Isolant
Liaison **ionique**
(U^{4+} , O^{2-})

Carbure d'uranium



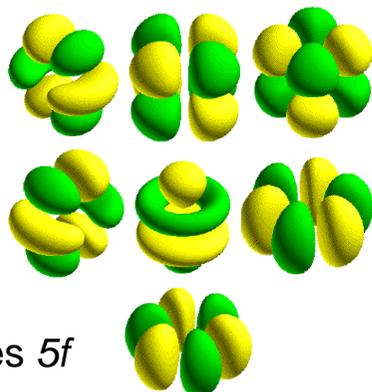
Structure NaCl
Métallique
Liaison complexe

Carbure de silicium (3C)

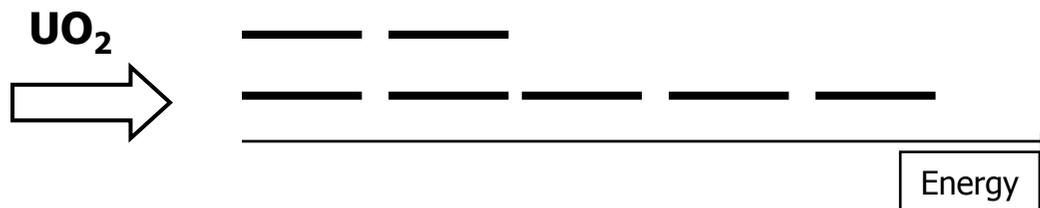


Structure ZnSe
Isolant
Liaison **covalente**

Les électrons 5f dans UO₂



Orbitales 5f



- Uranium chargé 4+ : configuration [Rn] 5f²
- En DFT+U localisation des électrons : plusieurs façons de remplir les 7 orbitales
- ⇒ le système peut rester bloqué dans des **états métastables**
- ⇒ **Désaccord important entre les résultats de la littérature** (énergies de formation de défauts,...)

UO₂ cristallin

*B. Dorado et al.,
Phys. Rev. B 79,
235125 (2009)*

	E relative (meV/UO ₂)	Occupations électroniques
Etat fondamental	0	↑↑ = _ _ _ _
1 ^{er} état métastable	44	= ↑↑ _ _ _ _
2 ^e état métastable	125	= = ↑↑ _ _
3 ^e état métastable	350	= = ↑ _ _ ↑

1^{er} état métastable systématiquement atteint par le code si aucun contrôle :

⇒ Erreur de 1,4 eV pour supercellule de 96 atomes (utilisée pour défauts)

Nécessité de contrôler les occupations pour atteindre l'état fondamental

⇒ Très bonne description de UO₂ cristallin en DFT+U avec contrôle des occupations électroniques

Même problème avec les **fonctionnelles hybrides** (PBE0, HSE06,...).

Objectifs et méthodes



► Méthode développée pour le cristal parfait afin d'atteindre **systématiquement l'état fondamental** de UO_2 :

- **Non prise en compte des symétries** (lève les dégénérescences)
- **Trouver les occupations des orbitales 5f de l'état fondamental** des atomes d'uranium → nécessite une exploration systématique
- **Imposer et contrôler** les matrices d'occupation lors du calcul pour le cristal parfait et les systèmes avec défauts

*B. Dorado et al.,
Phys. Rev. B **79**,
235125 (2009)*

► Obtenir une meilleure description de la **structure électronique** de UO_2 et de ses propriétés de cohésion, en prenant en compte les fortes corrélation des électrons 5f

► Revisiter les **énergies de formation et de migration de défauts** en utilisant la méthode de contrôle des matrices d'occupation électronique

Méthode PAW (Projector Augmented Waves), code **VASP**

Echange-corrélation: **DFT+U**, approche de Liechtenstein $U=4.50$ eV, $J=0.51$

Valeurs de U et J basées sur des résultats expérimentaux de photoémission

DFT= **GGA-PBE**

Défauts ponctuels dans une supercellule de 96 atomes

Défauts « neutres » = supercellule neutre, mais redistribution des charges

Propriétés du cristal d'UO₂

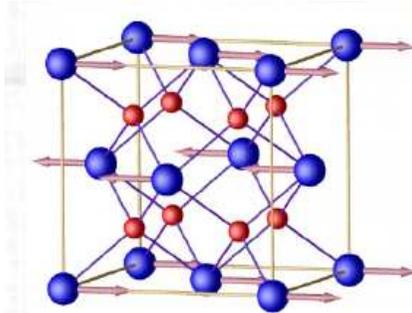


Certaines propriétés d'UO₂ sont difficiles à décrire par calculs *ab initio*, ou rendent les calculs trop coûteux en temps

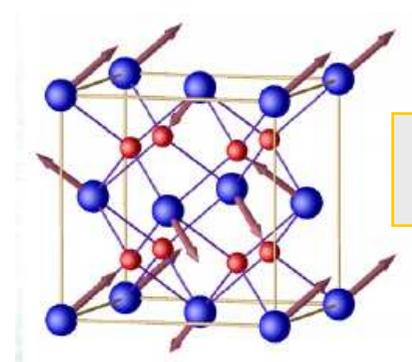
- Fortes corrélations des électrons *5f* (DFT+U)
- L'effet relativiste de **couplage spin-orbite**: négligé
- **Antiferromagnétisme non-colinéaire** à basse température (T < 30K)
- **Paramagnétisme** à plus haute T

Approximation par un ordre antiferromagnétique colinéaire *1k*
dilatation ($c/a > 1$) ou compression ($c/a < 1$) selon si on se trouve dans l'état fondamental ou dans un état métastable

1k
AFM



Figures par Laskowski *et al.*
PRB **69**, 140408 (2004)



3k
AFM

- Distorsion **Jahn-Teller**: distorsion du sous-réseau oxygène
Plus stable de 50 meV/UO₂ comparé à la fluorine [*B. Dorado et al., PRB 82, (2010)*]
- Grandes supercellules (~ **100 atomes**) pour l'étude des défauts

Défauts ponctuels et gaz de fission dans UO_2



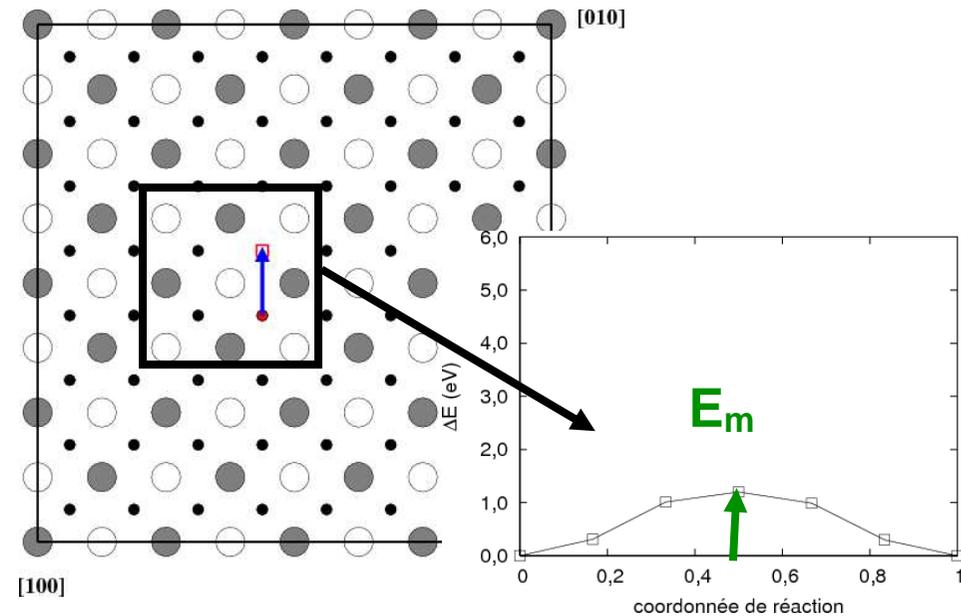
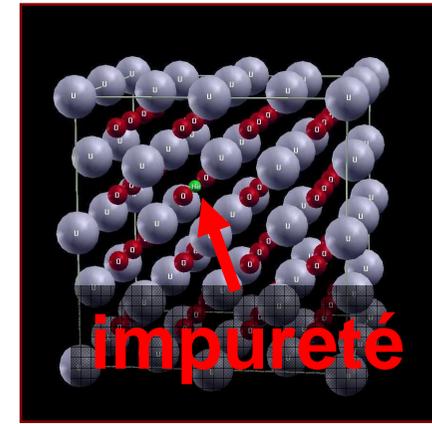
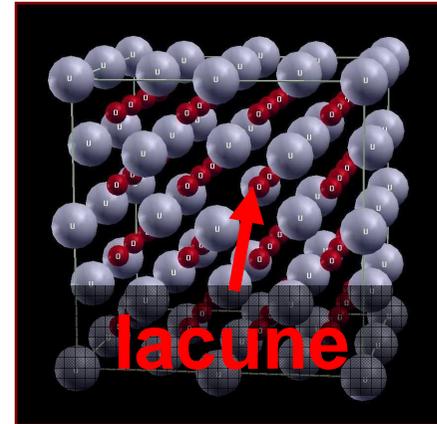
• Type de défauts

lacunes, interstitiels, paires de Frenkel, défauts de Schottky

- **Gaz de fission**
Kr et Xe et iode

Stabilité: énergies de formation, énergies d'incorporation

Migration: énergie de migration
méthode *nudge elastic band* (NEB)



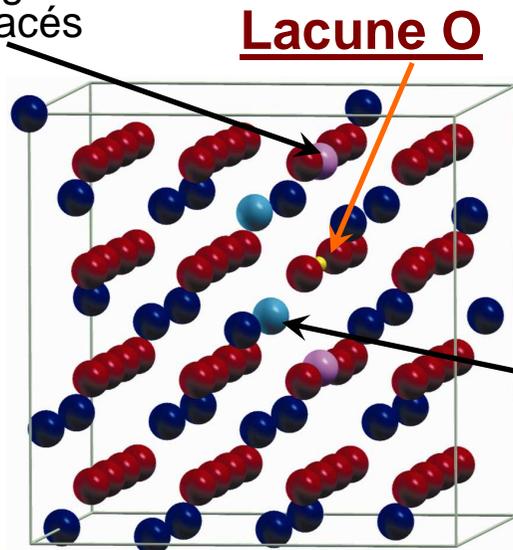
Défauts ponctuels dans UO_2



Dans la structure **fluorine** (comparaison avec expériences à TA)

- ❖ Energie totale des supercellules plus basse uniquement avec le **contrôle des matrices d'occupation**
- ❖ Présence et positions relatives des cations U^{3+} et U^{5+} ont une influence significative sur les énergies de formation
- ❖ Désaccord avec la littérature: UO_2 parfait + même référence → différents états pour des systèmes avec et sans défauts

atomes
d'oxygène
déplacés



défauts oxygène		défauts uranium	
	GGA+U		GGA+U
O interstitiel	- 0.05 eV	U interstitiel	5.38 eV
O lacune	5.36 eV	U lacune	10.43 eV
		Schottky 1	3.32 eV
		Schottky 2	2.54 eV
		Schottky 3	2.82 eV

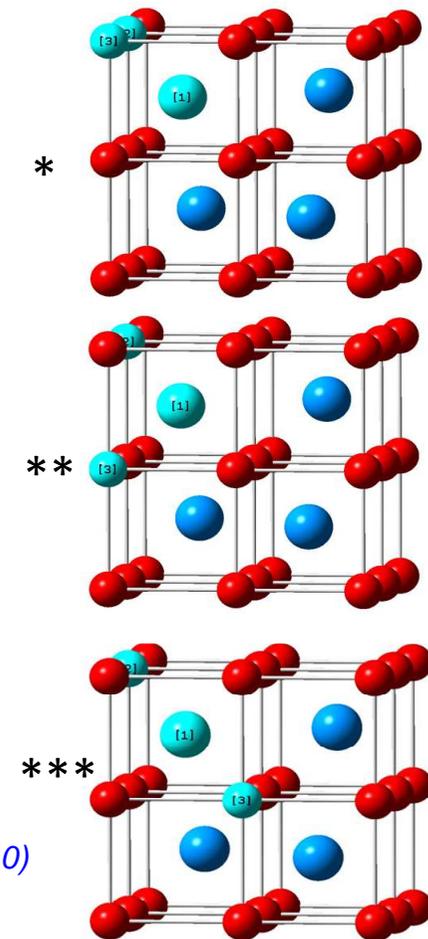
B. Dorado et al., Phys. Rev. B 82, 035114 (2010)

Energies de formation de défauts: JT vs. fluorine



E^F (eV)	Fluorine	Jahn-Teller
Oxygène interstitiel	-0.05	0.47
Oxygène lacune	5.36	5.72
Uranium interstitiel	5.38	5.05
Uranium lacune	10.43	9.56
1 ^{er} défaut Schottky lié *	3.32	4.07
2 ^{ème} défaut Schottky lié **	2.54	3.26
3 ^{ème} défaut Schottky lié ***	2.82	3.41
défaut Schottky isolé	10.66	10.62
Paire de Frenkel uranium	15.79	15.28
Paire de Frenkel oxygène	5.33	6.19

B. Dorado, Thèse de l'Université Aix-Marseille II (2010)



- Effet modéré du champs cristallin, sauf pour I_O
- Energies de formation de l'oxygène et de l'uranium > 5 eV
- Diffusion *via défauts de Schottky*
- Tendance des lacunes à piéger les gaz de fission ?

Auto-diffusion dans UO_2



➤ **Expérimentalement**: énergies d'activation déjà publiées dans la littérature (Auskern 1961, Belle 1969, Marin 1969, Contamin 1972, ...).

- ❖ Généralement pas de contrôle de pression partielle d'oxygène
- ❖ Pas de mesure de la concentration en **impuretés**
- ❖ Mécanismes de migration dominants inconnus

➤ **Nouvelles expériences menées au DEC-SRMA-ECP**

Modélisation: migration modélisée dans le passé par

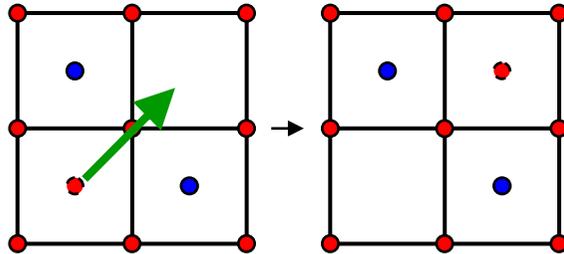
- ❖ **Potentiels empiriques** (Catlow 1977): mécanismes de migration
- ❖ **DFT-standard** (Dorado-Durinck JNM 2010): DFT-GGA
- ❖ **DFT+U** (Gupta PRB 2010) sans la méthode NEB d'optimisation du chemin de migration

➤ Utilisation de l'approximation **DFT+U** et de la méthode **NEB** pour déterminer les énergies de migration des défauts

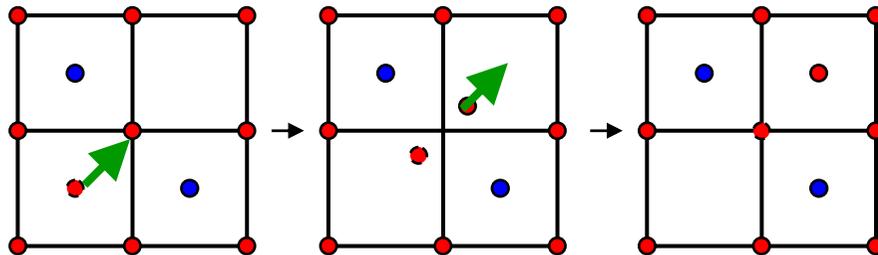
Chemins de migration de défauts dans UO_2



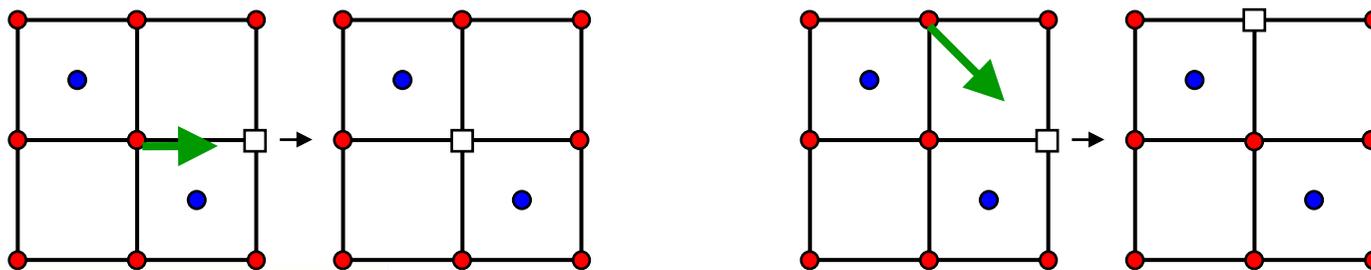
Mécanisme interstitiel direct



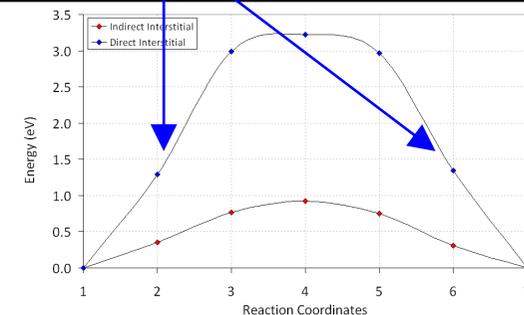
Mécanisme interstitiel indirect



Mécanisme lacunaire suivant $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$



Méthode **nudged elastic band**
pour optimiser le chemin de migration
+
Procédure de
contrôle des matrice
d'occupation (barrière de migration symétrique)



Energies de migration de défauts dans UO₂



migration oxygène		migration uranium		
	GGA+U		GGA+U	LDA+U*
Interst. direct	3.22 eV	Interst. direct	7.91 eV	-
Interst. indirect	0.93 eV	-	-	-
Lacunaire <100>	0.67 eV	Lacunaire <100>	7.16 eV	7.59 eV
Lacunaire <110>	2.47 eV	Lacunaire <110>	5.45 eV	6.09 eV

*D. Andersson *et al.*, collaboration LANL

- Mécanisme d'auto-diffusion de l'**oxygène** :
 - Interstitiel indirect
 - Lacunaire suivant <100>
- Mécanisme d'auto-diffusion de l'**uranium** :
 - Lacunaire suivant <110>
 - Associé à un déplacement d'atomes **oxygène** : $E_M = 3.55 \text{ eV}$

LDA+U = bon accord avec GGA+U. Plus grande énergie de migration due à un plus petit paramètre de maille? (La LDA tend à sur-estimer les liaisons)

Diffusion de l'oxygène dans UO₂



Comparaison aux résultats expérimentaux: mesures de **conductivité électrique** + expériences **SIMS** + contrôle précis des conditions expérimentales (p_{O_2} , concentration en impuretés)

P. Garcia, G. Carlot, M. Fraczekiewicz, G. Baldinozzi, D. Siméone, C. Petot, G. Petot, B. Pasquet, C. Davoisne...

➤ **La diffusion de l'oxygène obéit à un mécanisme interstitiel**

Garcia et al., J. Nucl. Mater. 400, 112 (2010)

Les calculs DFT+U montrent que l'oxygène diffuse dans UO₂ par un mécanisme interstitiel indirect quand la diffusion est assurée par les interstitiels

Valeur expérimentale de l'énergie d'activation à la diffusion E_a :

$$\frac{D}{\sqrt{p_{O_2}}} \propto \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_F + E_m}{kT}\right)$$

Valeur expérimentale $E_a = 0.75 \pm 0.08$ eV

Dorado et al., Phys. Rev. B (2010) à paraître

Energie de migration calculée : $E_m = 0.93$ eV

Energie d'activation calculée: $E_a = E^F + E_m = 0.88$ eV

Très bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées

Auto-diffusion dans UO_2



➤ Bon accord aussi avec l'énergie de migration de Kim et Olander pour un mécanisme lacunaire [K. C. Kim and D. R. Olander, J. Nucl. Mater. **102**, 192 (1981)]: $E_m = 0.67$ eV vs. $E_m = 0.51 \pm 0.13$ eV.

➤ **Comparaison avec d'autres résultats récents de la migration de l'oxygène calculés en DFT+U**

*Gupta et al. Phys. Rev. B **81** (2010)*

Energie de migration négative pour le mécanisme interstitiel indirect: $E_m = -1.13$ eV

→ **Etat métastable**

➤ Influence de la **charge des défauts** sur les propriétés de transport ?

➤ Manque de données expérimentales pour la diffusion de **défauts cationiques** avec les mêmes précautions que pour les études CEA de la diffusion de l'oxygène

Formation de défauts lors de cascades

déplacements dans UO_2

Guillaume Martin



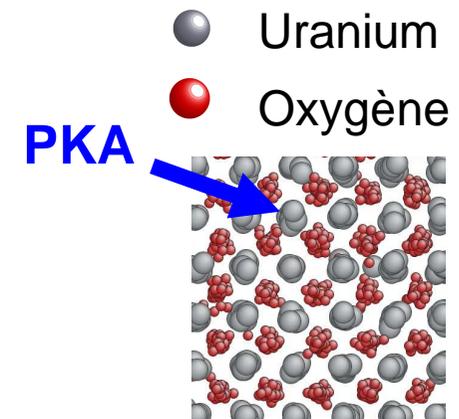
Potentiels empiriques: **modèle ions rigides** (charges fixes ponctuelles)

Potentiels de paires de type **Buckingham** (paramétrisation de **Morelon** du CEA: propriétés du cristal, calculs *ab initio* d'énergie de formation de défauts...)

Maille $68 \times 68 \times 68$ (3 million d'atomes), stabilisée 20 ps à 300K et 0 GPa

Impulsion d'énergie donnée à un atome (Primary Knock-on Atom PKA) → 1 to 80 keV

- Cascades simulée avec $N, V, \sim E$ constants
- Contrôle de la temperature aux limites de la boîte (3 Å)
- Condition aux limites périodiques
- Pas de temps variable
- Approche **statistique** pour l'interprétation des résultats: plusieurs cascades dans les mêmes conditions avec différentes localisations and directions du PKA.



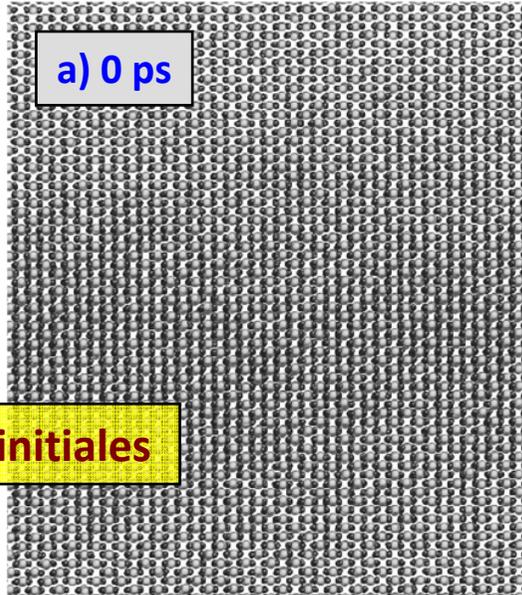
Cascade : étapes successives de formation de défauts et recombinaison

Etapes successives de cascades dans UO_2

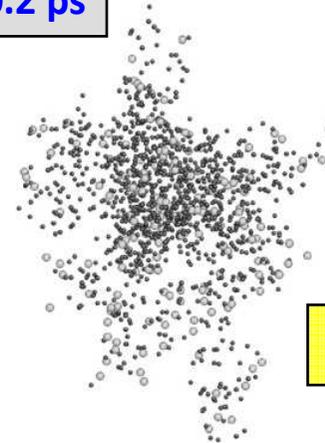


a) 0 ps

Positions initiales



b) 0.2 ps

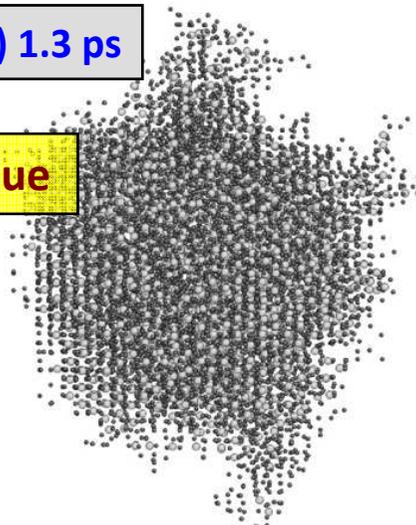


Etape ballistique

2 nm

c) 1.3 ps

Etape thermique



c) 20 ps

Relaxation



Localisation des défauts

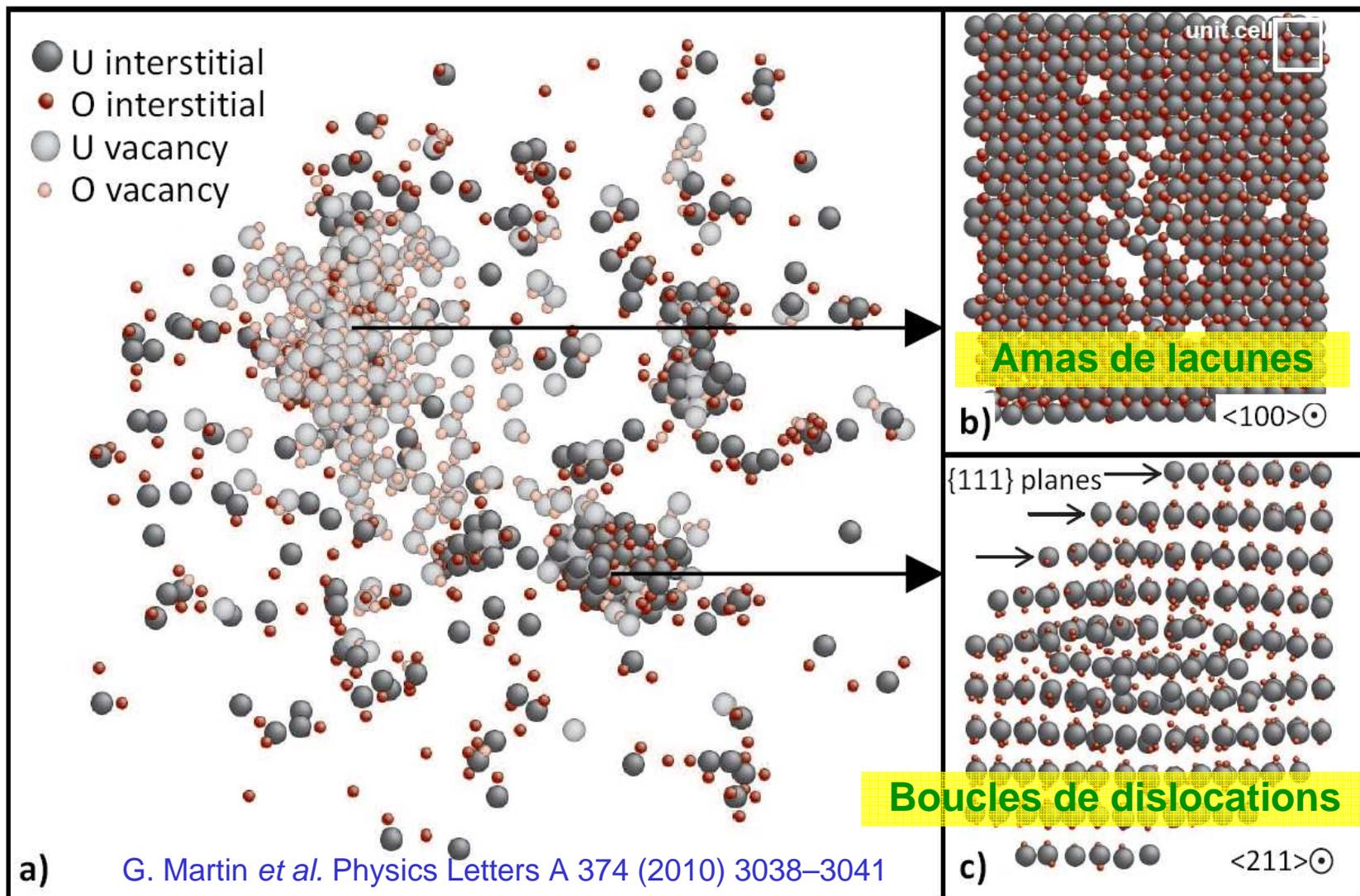
lacunes: coeur de la cascade

Interstitiels : périphéries des sous-cascades

G. Martin *et al.*,
Journal of Nuclear Materials **385**, 351 (2009)

CADARACHE

Dégât produits après cascade de déplacements



Couplage avec analyses MET d'échantillons irradiés aux ions (thèse d'A. Michel)

Conclusion



- Modélisation des propriétés d'UO₂ améliorée par la **DFT+U**
- Utilisation prudente de la **DFT+U**: pas de calculs fiables sans procédure pour éviter les **états métastables**
- Energies de formation et de migration des défauts en utilisant la **méthode de contrôle des occupations électroniques**: permet d'atteindre l'état d'énergie le plus bas
- **Confrontation très favorable et encourageante** des résultats DFT+U et des **résultats expérimentaux** obtenus au CEA pour la migration de l'oxygène

Perspectives



➤ Test de validation de la méthode **DMFT** pour le cristal parfait d' UO_2 (**CEA-DAM**, code **ABINIT**). Méthode plus exacte pour traiter les fortes corrélations et possibilité de s'affranchir (partiellement?) des états métastables

➤ Couplage favorable des calculs DFT+U et des expériences pour les **défauts uranium** également? Pour les **gaz de fission**?

Collaboration LANL + étude en potentiels empiriques

➤ Renforcer le lien entre les calculs *ab initio* et les calculs aux **échelles supérieures**

➤ Etudes similaires (DFT+U, migration) appliquées aux carbures **UC, PuC et (U,Pu)C**

Remerciements



Calculs DFT+U: B. Amadon, G. Jomard, M. Torrent, F. Jollet (CEA DAM, Bruyères-le-Châtel)

Expériences diffusion oxygène: G. Baldinozzi, D. Siméone, C. Petot, G. Petot (CEA-CNRS-Ecole Centrale de Paris, Gif-sur-Yvette, France), B. Pasquet (CEA Cadarache, France), C. Davoisne (CEA Cadarache / Lille Univ., France)

Projet F-BRIDGE



Basic Research for Innovative Fuel Design for GEN IV systems

Computing facilities: **GENCI**

Grand Equipement National de Calcul Intensif





Appel à projet 2011 du Groupement MATINEX

Le groupement de recherche MATINEX relatif aux **MA**tériaux **IN**novants en **conditions EX**trêmes a été renouvelé pour la période 2011-2014.



Il s'inscrit dans le cadre des recherches sur les **matériaux céramiques pour le combustible** pour les réacteurs nucléaires de Génération III et IV et s'articule selon trois grands thèmes



Thème 1 : Physicochimie des matériaux de confinement

- 1 - Matrices vitreuses de conditionnement des déchets nucléaires issus des opérations de traitement du combustible usé
- 2 - Matrices spécifiques pour produits de fission et produits d'activation volatils (iode, chlore, carbone, krypton, tritium)

Thème 2 : Matériaux céramiques pour le combustible, son gainage et les structures de coeur

- 1 - Combustibles fissiles / fertiles avec et sans actinides mineurs
- 2 - Cibles de transmutation (fin des travaux sur 2 ans)
- 3 - Matériaux de structure céramique

Thème 3 : Simulation - Modélisation – Méthodes

1 - Modélisation

2 - Outils expérimentaux et approches méthodologiques

**Date limite pour l'envoi
des projets: 10/01/2011**