



DMN / SRMA



Stabilité structurale des solides sous irradiation : transition martensitique induite par l'irradiation dans une céramique oxyde

- David Simeone^{1,2}, Gianguido Baldinozzi^{2,1}, Dominique Gosset^{1,2}, M. Dollé¹², Sophie Le Caer³, Leo Mazerolles⁴
- ¹DEN/DANS/DMN/SRMA, CEA Saclay
- ²SPMS, CNRS-ECP
- ³DSM/DRECAM/SCM, CEA Saclay
- ⁴CECM CNRS, CNRS-Vitry

Exemple de transition de phase martensitique dans un oxyde induite par l'irradiation

- **I) Introduction**
 - Contexte des études
- **II) L'étude de la transition M-T de ZrO_2**
 - La diffraction neutronique
 - Modélisation
- **III) Validation du modèle : ZrO_2 nanométrique**
 - Couplage des POs
 - Lignes de stabilité
- **IV) Application : ZrO_2 sous irradiation**
 - Incidence rasante
 - Les défauts d'irradiation
- **V) Conclusion-Perspectives**



DMN / SRMA

Stabilité structurale des solides sous irradiation

- **Contexte technologique**
 - **Amélioration des centrales nucléaires**
 - Stabilité structurale des céramiques oxydes : UO_2
 - **Stockage et incinération des déchets nucléaires**
 - Matrices de confinement (cristallines)
 - ❖ accélération de la diffusion : spinelles....
 - **Réacteurs nucléaires de nouvelle génération**
 - Matériaux résistants aux haute températures (1000-1600°C)
 - ❖ céramiques....
 - Matériaux céramiques à haute performances mécaniques
 - ❖ nanomatériaux....

Stabilité structurale des solides sous irradiation

□ Contexte scientifique

➤ Transitions de phases sous irradiation

Modèle développés pour les métaux

❖ driven alloys (Martin et al 1984)

- travaux débutés en 1960...

Céramiques : pas de théorie, liaison chimique plus complexe...

➤ Thermodynamique hors équilibre

Réalisation de systèmes maintenus hors de leur état d'équilibre thermodynamique par la création massive de défauts ...



DMN / SRMA

DEN - Saclay – Département des Matériaux Nucléaires

Étude de la transition M-T de ZrO_2 hors irradiation



1170°C

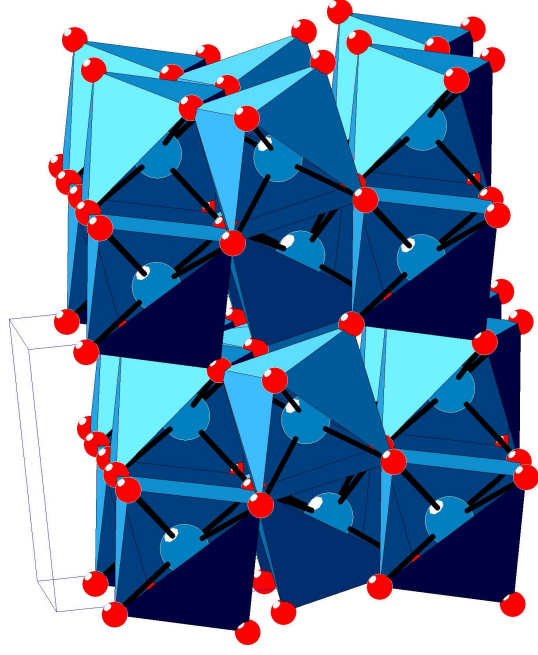
2450°C

2675°C

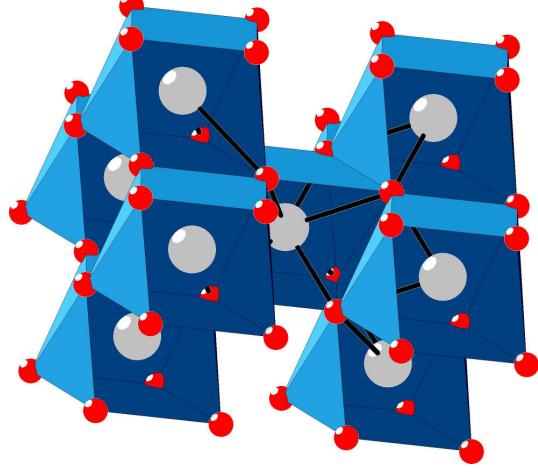
Monoclinique **Tétragonale** Cubique **Liquide**

Forte distorsion ?? Faible distorsion

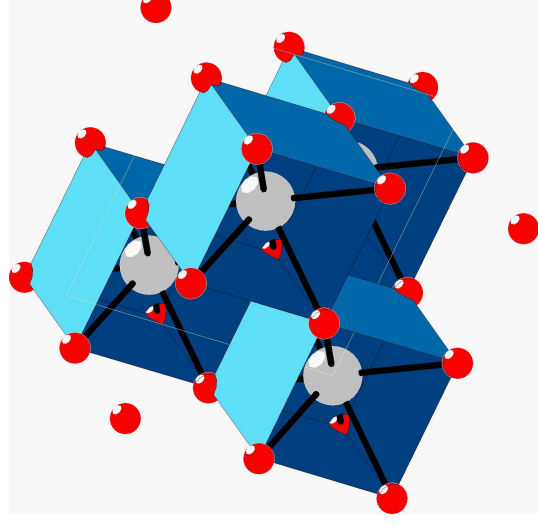
7 O voisins



8 O voisins



Structure Fluorite



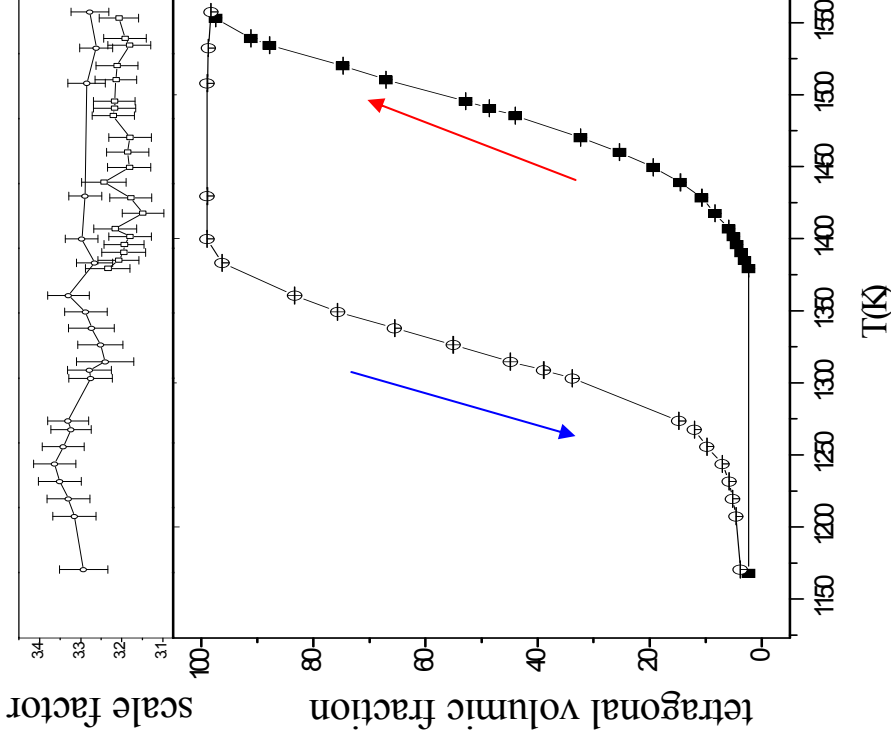
Etude de la transition par la diffraction de neutrons

Diffraction de Neutrons :

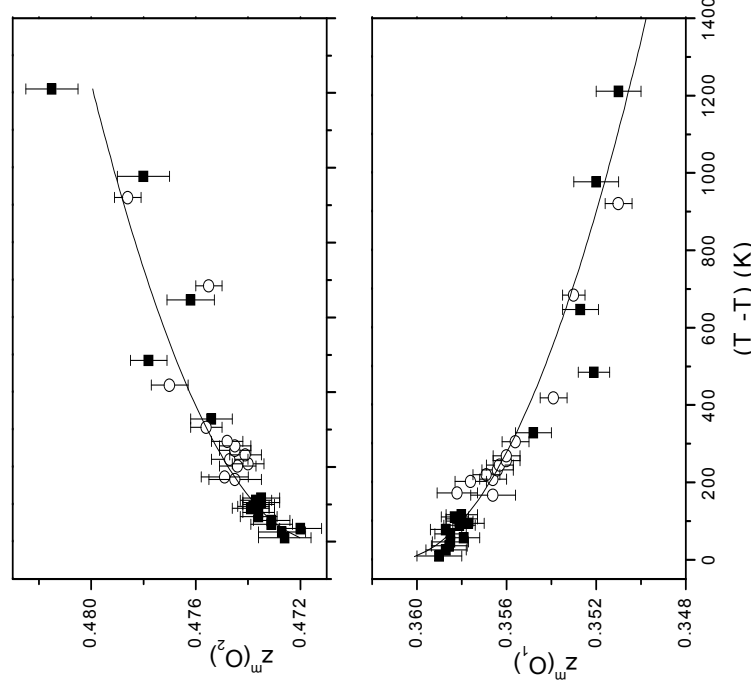
- Appréhender les modifications du sous réseau anionique

Diffraction haute résolution (Rietveld)

- Paramètres structuraux :
Structures cristallines et déplacements thermiques anisotropes
- Paramètres μ structuraux
Champs de déformation

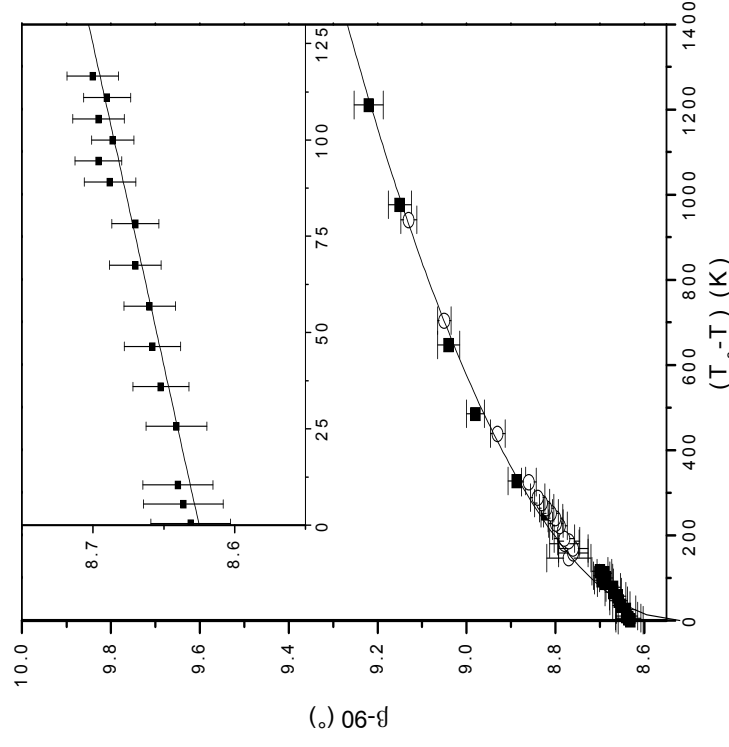


Ramollissement des phonons : Signature structurale



Dépendance décrite avec la
théorie de Landau

2 Phonons η et φ (Crossover)

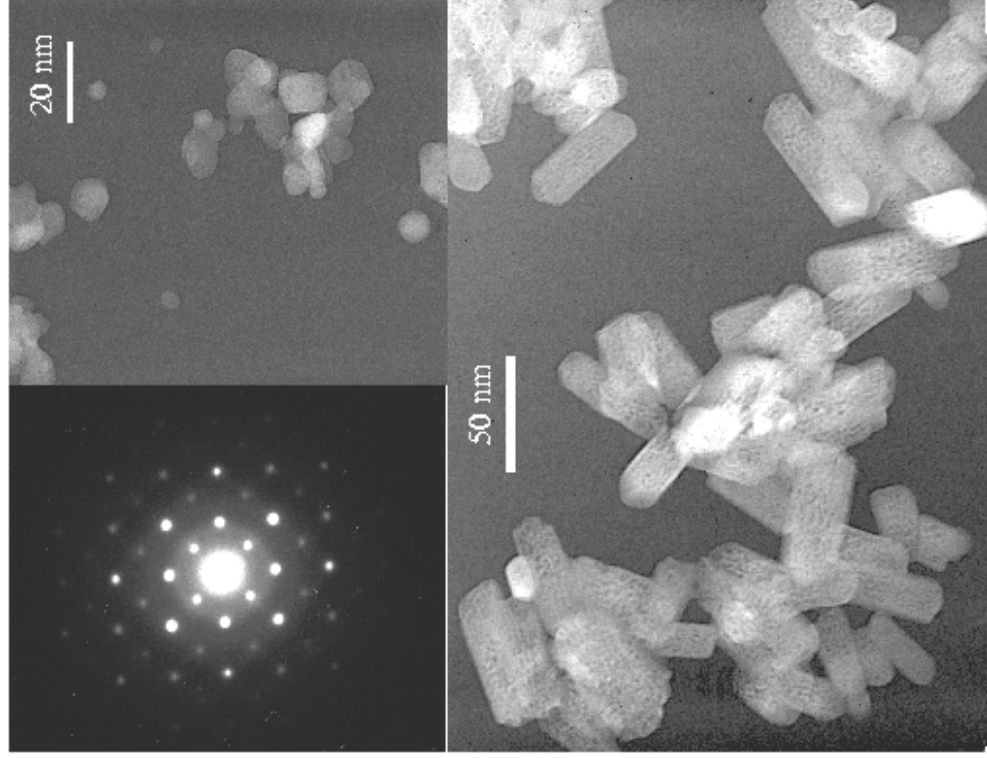


Champs de déformation

e₅

● [Phys. Rev. B 67 064111 \(2003\)](#)

Etude de monocristaux de ZrO_2 de taille nanométrique



Nanocristaux de ZrO_2

Distribution des tailles très étroite et monodisperse



Résultats

- Les phases tétraagonales observées dans la zirconite nanométrique et à haute température sont isostructurales.
- Les transitions de phases peuvent être décrites par le même mécanisme : mêmes invariants principaux
- Le champ de déformation est une fonction de la taille des grains
 - Ce champ dû à l'énergie de surface modifie les POs et stabilise la phase tétraagonale

● [Phys. Rev. Lett. 90\(20\) 216103 \(2003\)](#)

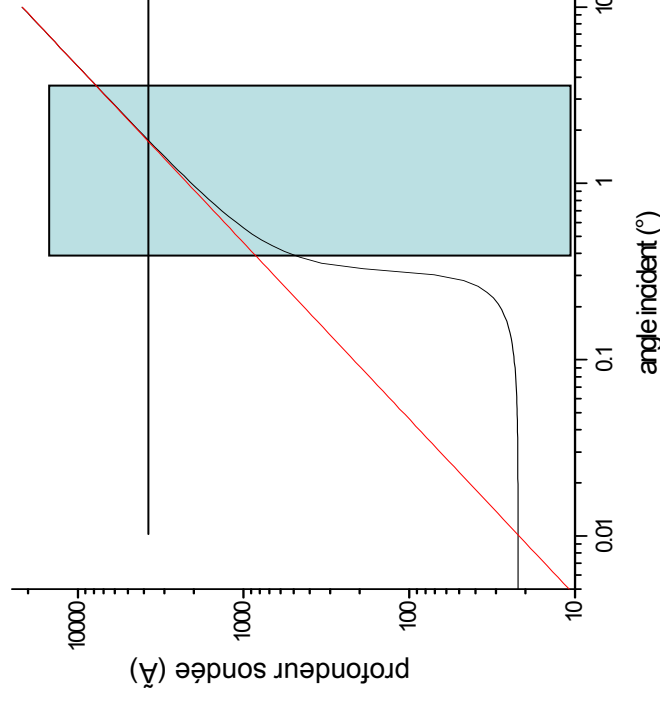
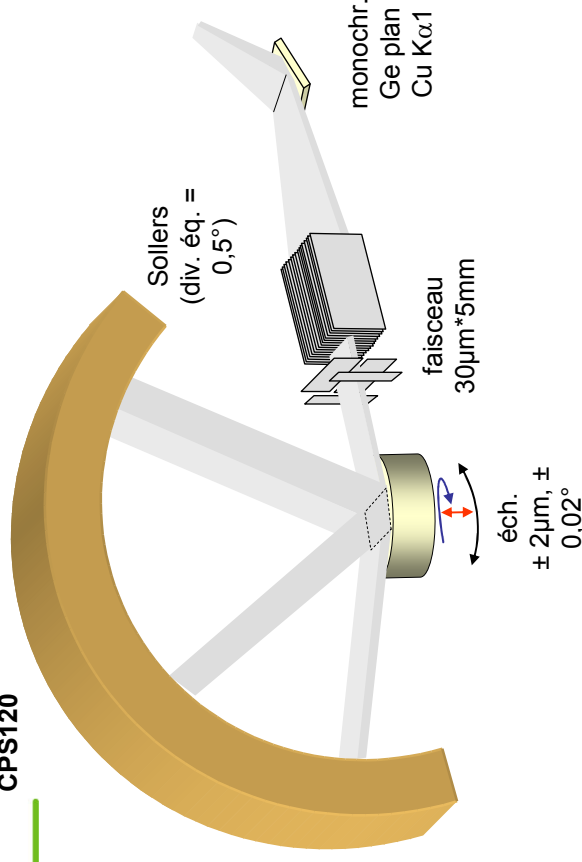
Modèle proposé de la transition de phase

$$F(I_1, I_2) = \frac{(a - 2fe_3)}{2} I_1 + \frac{b}{4} (I_1^2 - 2I_2) + \frac{c}{2} I_2 + \frac{d}{6} (I_1^3 - 3I_2 I_1) + \frac{C_{33}}{2} e_3^2$$

- e_3 peut être mis en facteur
- Température de transition effective liée à la taille des grains

$$T_{eff} = T_c - 2ge_3 = T_c - \frac{2g\gamma}{\varphi_g - \varphi_c}$$

Mesure des modifications structurales induites par l'irradiation simulations par des irradiations ioniques



Diffraction en incidence rasante :

- µstructure : champs de déformation,,
- structure : nature et description des phases (structure moyenne)
- **Rietveld : post doctorat de M. Dutheil /2001-2003 (CEA-R5975-2000)**



DMN / SRMA

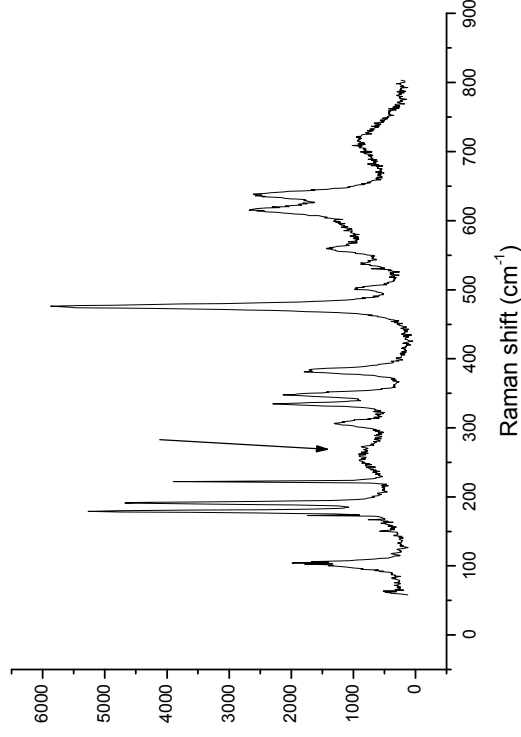
DEN - Saclay – Département des Matériaux Nucléaires

Irradiation ZrO_2 à température ambiante

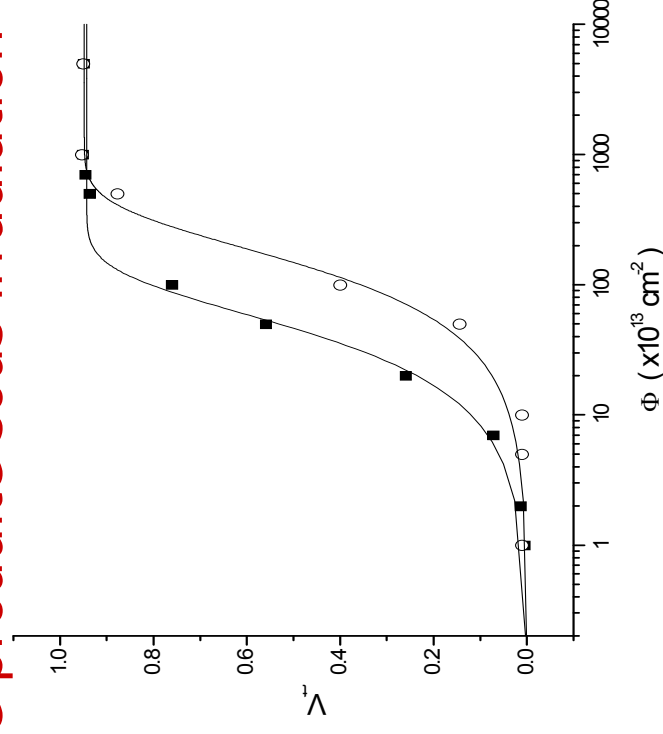


Simulation d'irradiation neutronique : 800 keV Bi

Résultats : phase tétragonale produite sous irradiation



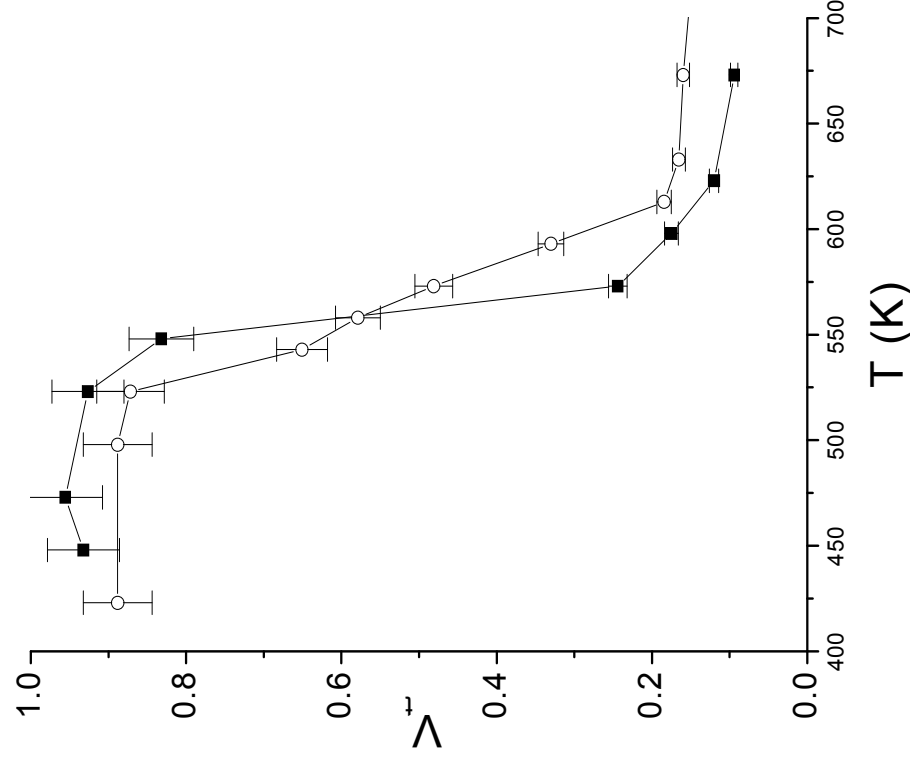
Spectroscopie Raman



Diffraction RX en incidence rasante

Stabilité de la phase formée

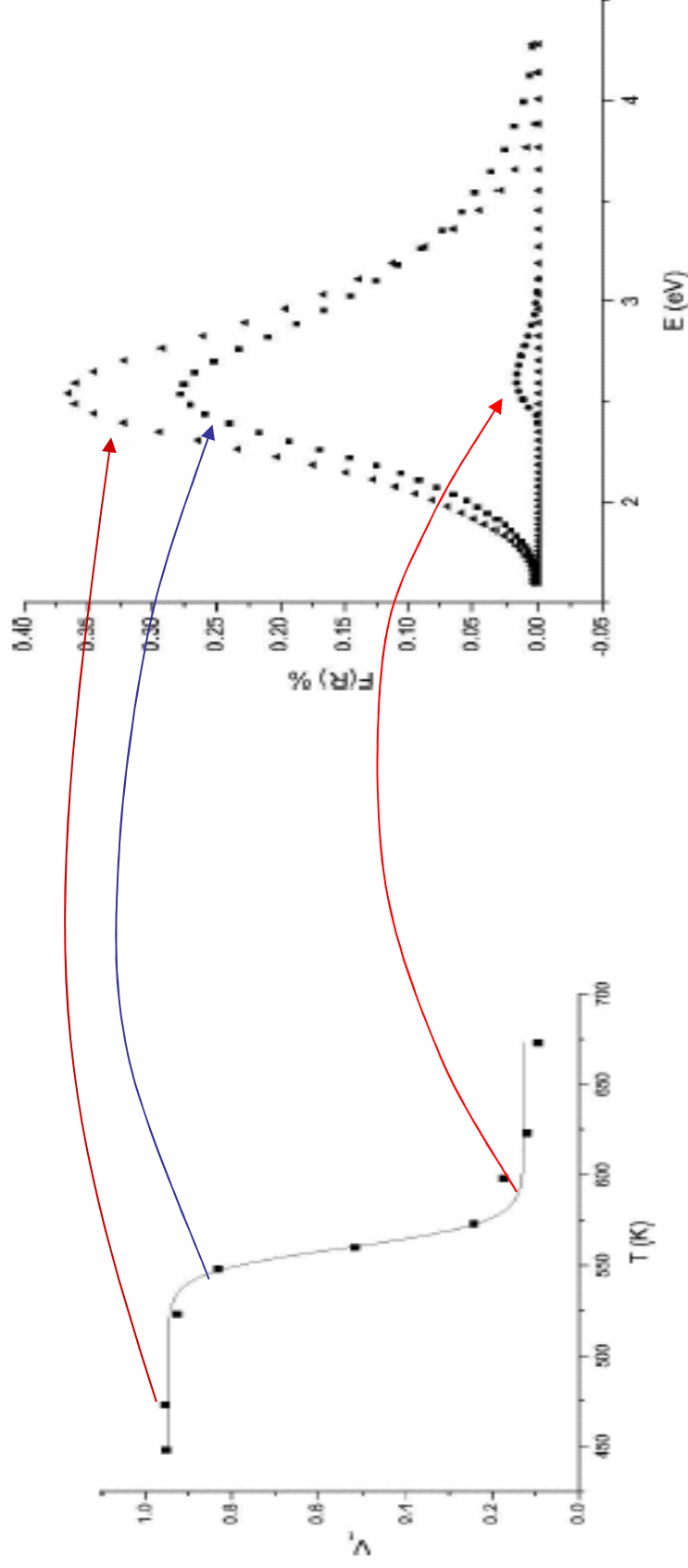
- Recuits isochrones :
- Phase monoclinique restaurée à 520 K
- La restauration se fait en une seule étape
- un seul type de défauts contrôle la transition



Étude des défauts ponctuels produits par l'irradiation par réflexion diffuse

Irradiés : mesure de défauts d'oxygène chargés (F^+) par réflexion corrélée avec la fraction de phase tétragonale

Recuit : restauration de la phase monoclinique et disparition simultanée des défauts F^+ (550K) :



Modélisation du comportement de ZrO_2 sous irradiation

Description des défauts ponctuels

Modélisation par des équations cinétiques :
défauts sur le sous réseau O (centres colorés)

Forts champs de déformation

Modélisation en théorie de Landau

$$f(I_1) = \frac{\alpha_T}{2} \left(T - T_C - \frac{\alpha_\xi}{\alpha_T} H(\xi(\Phi) - \xi^0) \right) I_1 - \frac{1}{4} I_1^2$$

$$T_{eff}(\Phi) = T_C - \frac{\alpha_\xi}{\alpha_T}$$

● [Phys. Rev. B 70 134116 \(2004\)](#)



DMN / SRMA

Conclusion



□ Étude du comportement de ZrO_2 sous irradiation

➤ Il existe deux échelles de temps:

Création de défauts d'irradiation (Fa)

champs de déformation associé

modèle cinétique des métaux

Transition de phase

Contrôlée par le champs de déformation

Premier pas vers une compréhension du comportement des céramiques sous irradiation

Perspectives

Ligne Cristal à Soleil (S. Ravy, E. Elkaim):

- ❑ Étude de systèmes **métastables** – cinétiques rapides
- ❑ Relation (micro)structure-propriétés : analyse des profils de diffraction, Huang scattering, ...(rapport signal-bruit)
- ❑ DAFS : structure et **sélectivité chimique** des sites cristallographiques dans les céramiques nucléaires avancées sous irradiation (fluorites lacunaires, spinelles, pérovskites, ...)
- ❑ Diffusion cohérente de rayons X :
 - Reconstruction de la **morphologie** et du **champ de contraintes** dans des monocristaux de taille nanométrique (< 100nm)
 - Spectroscopie de photocorrélation (speckle) : relaxation et **phénomènes diffusifs** dans les systèmes hors équilibre)