



HAL
open science

Étude par simulation à l'échelle atomique des mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans le volume et les joints de grains de la zircone monoclinique

Émile Haurat

► **To cite this version:**

Émile Haurat. Étude par simulation à l'échelle atomique des mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans le volume et les joints de grains de la zircone monoclinique. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPAST104 . tel-04713046

HAL Id: tel-04713046

<https://theses.hal.science/tel-04713046v1>

Submitted on 28 Sep 2024

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

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

Étude par simulation à l'échelle atomique des mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans le volume et les joints de grains de la zircone monoclinique

Atomic-scale simulation study of hydrogen diffusion mechanisms in the bulk and the grain boundaries of monoclinic zirconia

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°579, Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMaG)

Spécialité de doctorat : Sciences des Matériaux

Graduate School : Sciences de l'ingénierie et des systèmes

Référent : École Normale Supérieure Paris-Saclay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Service de Recherches en Métallurgie Physique (Université Paris-Saclay, CEA)**, sous la direction de **Marc TUPIN**, directeur de recherche, et le co-encadrement de **Jean-Paul CROCOMBETTE**, directeur de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 12 octobre 2023, par

Émile HAURAT

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Marie-Pierre GAIGEOT Professeure des universités, Université d'Evry Val d'Essonne	Présidente
Damien CONNETABLE Chargé de recherche, Université de Toulouse	Rapporteur & Examineur
Yves FERRO Maître de conférences, Université Aix-Marseille	Rapporteur & Examineur
Charlotte BECQUART Professeure des universités, Université de Lille	Examinatrice
Adrien COUET Associate Professor, University of Wisconsin-Madison	Examineur
Jérôme FAVERGEON Professeur des universités, Université de Technologie de Compiègne	Examineur

Titre : Étude par simulation à l'échelle atomique des mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans le volume et les joints de grains de la zirconite monoclinique

Mots clés : Zirconite, Hydrogène, DFT, ReaxFF

Résumé : La corrosion des gaines des réacteurs nucléaires à eau pressurisée qui contiennent les pastilles d'oxyde d'uranium constitue un enjeu très important tant au niveau de la durée de vie des crayons combustibles que de la sûreté des réacteurs. Les matériaux de gainage actuels sont des alliages de zirconium, comme le Zircaloy-4 contenant notamment de l'étain et du fer, et plus récemment des alliages contenant du niobium. Une couche d'oxyde se forme progressivement à la surface de ces matériaux au contact de l'eau du circuit primaire. À cette oxydation s'ajoute une absorption non négligeable de l'hydrogène de l'eau qui diffuse à travers la couche d'oxyde puis s'accumule dans le métal pour précipiter sous forme d'hydrides. Les gaines en Zircaloy-4 absorbent ainsi des quantités importantes d'hydrogène, dans l'oxyde comme dans le métal. Ces deux processus de corrosion les fragilisent, ce qui limite le temps de séjour en réacteur des crayons. Cependant, les mécanismes précis de l'hydruration à l'échelle atomique sont controversés. Cette thèse a donc pour objectif d'apporter des éléments de compréhension à ces mécanismes, en étudiant par simulation à l'échelle atomique la diffusion de l'hydrogène et ses interactions avec les défauts ponctuels de la zirconite monoclinique, ainsi que sa diffusion dans deux joints de grains modèles.

Les interactions de l'hydrogène avec les défauts ponctuels de la zirconite et sa diffusion dans le volume ont été étudiées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons montré que la molécule de dihydrogène est stable en position

interstitielle, mais elle n'est pas responsable de la diffusion de l'hydrogène. Sa formation agit plutôt comme un piège pour les deux atomes d'hydrogène concernés. Par ailleurs, le piégeage de l'hydrogène par les lacunes d'oxygène est très important. Ainsi, le rapport de concentrations entre l'hydrogène et les lacunes d'oxygène joue un rôle déterminant dans la concentration des défauts. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène a également été déterminé en fonction de ce même rapport. Il a alors été observé que, dans tous les cas, c'est le proton qui est responsable de la diffusion de l'hydrogène, tout en n'étant jamais la forme de l'hydrogène la plus concentrée. Enfin, il a été trouvé que, si l'hydrogène diffuse par le volume, alors ce n'est pas le cas pour l'oxygène, et inversement.

Deux joints de grains modèles, construits pour l'un à partir d'images expérimentales et pour l'autre à partir de la littérature, ont été simulés en utilisant le potentiel interatomique ReaxFF. Le comportement du proton en leur sein a été étudié. Dans les deux cas, le proton est fortement stabilisé dans le joint de grains par rapport au volume, en cohérence avec la surconcentration en hydrogène dans les joints observée expérimentalement. De nombreux chemins de diffusion ont été investigués et l'énergie de migration du proton dans les deux joints de grains a été calculée. Celle-ci est supérieure à celle calculée dans le volume. Ainsi, l'hydrogène ne va pas forcément plus vite dans les joints de grains que dans le volume de la zirconite monoclinique, contrairement à ce qui est souvent supposé.

Title : Atomic-scale simulation study of hydrogen diffusion mechanisms in the bulk and the grain boundaries of monoclinic zirconia

Keywords : Zirconia, Hydrogen, DFT, ReaxFF

Abstract : Corrosion of the claddings used in pressurized water nuclear reactors, which contain the uranium oxide pellets, is a very important issue in terms of both fuel rod lifetime and reactor safety. Current cladding materials are zirconium alloys, such as Zircaloy-4 containing in particular tin and iron, and more recently alloys containing niobium. An oxide layer gradually forms on the surface of these materials when they come into contact with the water of the primary circuit. This oxidation is accompanied by a significant absorption of hydrogen from the water which diffuses through the oxide layer and then accumulates in the metal to precipitate as hydrides. Zircaloy-4 claddings thus absorb significant quantities of hydrogen, both in the oxide and in the metal. These two corrosion processes make them more fragile, which limits the time the rods can remain in the reactor. However, the precise mechanisms of hydriding at the atomic scale are controversial. Therefore, the aim of this thesis is to shed some light on these mechanisms, using atomic-scale simulation to study hydrogen diffusion and its interactions with point defects in monoclinic zirconia, as well as its diffusion in two model grain boundaries.

Hydrogen's interactions with zirconia point defects and its diffusion in the volume have been studied using density functional theory. We have shown that the dihydrogen molecule is stable in the interstitial position, but is not responsible for hydrogen

diffusion. Rather, its formation acts as a trap for the two hydrogen atoms involved. Moreover, hydrogen trapping by oxygen vacancies is very important. Thus, the concentration ratio between hydrogen and oxygen vacancies plays a decisive role in the concentration of defects. The hydrogen diffusion coefficient was also determined as a function of this same ratio. It was then observed that, in all cases, it is the proton that is responsible for hydrogen diffusion, while never being the most concentrated form of hydrogen. Finally, it was found that, if hydrogen diffuses through the volume, then this is not the case for oxygen, and vice versa.

Two model grain boundaries, one built from experimental images and the other from the literature, were then simulated using the ReaxFF interatomic potential. The behavior of the proton within them was studied. In both cases, the proton is strongly stabilized in the grain boundary compared to the volume, consistently with the hydrogen overconcentration experimentally observed in the boundaries. Numerous diffusion paths were investigated and the migration energy of the proton in both grain boundaries was determined. This energy is higher than the one calculated in the volume. This means that hydrogen does not necessarily move faster in the grain boundaries than in the volume of monoclinic zirconia, contrary to what is often assumed.

Remerciements

Je m'étais toujours dit que, quand il faudra que je réfléchisse à écrire les remerciements, c'est que le plus dur sera passé... Cela n'en devient pas pour autant un exercice si facile. Penser à toutes les personnes qui m'ont aidé/cotoyé/supporté pendant ce travail de thèse en une fois est un travail de synthèse en soi, auquel je vais m'adonner sans tarder.

J'aimerais en premier lieu remercier messieurs Damien CONNÉTABLE et Yves FERRO d'avoir rapporté mon travail de thèse. Je crois entrevoir à quel point ce travail prend du temps et je les remercie donc chaleureusement de l'avoir mené, ainsi que pour toutes les appréciations positives qu'ils m'ont adressées et pour leurs remarques et critiques constructives. Je remercie également madame Marie-Pierre GAIGEOT, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi que madame Charlotte BECQUART et messieurs Adrien COUET et Jérôme FAVERGEON qui ont accepté de prendre de leur temps pour faire partie de mon jury de soutenance. Merci à tout le jury pour les discussions très intéressantes qui ont suivi ma présentation.

J'aimerais ensuite remercier mon équipe d'encadrement de choc, Jean-Paul CROCOMBETTE et Marc TUPIN. Jean-Paul, merci pour ton encadrement, ta sympathie et ta détente. J'ai vraiment apprécié travailler avec toi tout au long de ces trois ans, tu m'as beaucoup appris. J'ai beaucoup apprécié ton franc-parler, ta manière de me redonner confiance en souvent peu de mots, ainsi que l'autonomie que tu m'as accordé. Merci également de m'avoir transmis ta méthode d'écriture que je trouve extrêmement efficace et pratique, je pense que j'aurai de nombreuses occasions de la réutiliser. Merci enfin pour les nombreuses discussions autres que scientifiques que nous avons eu, et pour les joyeux moments de rire en salle café. Marc, merci d'avoir suivi ce travail tout du long, et d'avoir toujours réussi à comprendre ce que l'on faisait, même si cela te paraissait parfois obscur initialement. Tu m'as également beaucoup appris. Merci pour ta patience et ta continuelle bonne humeur. Je retiendrai aussi ta grande passion pour la pêche, dont tu parles les yeux pétillants. Je retiendrai en tout cas que je ne suis pas tout à fait le seul à ne pas avoir un rire de salon. Merci également à Michaël JUBLOT pour m'avoir encadré et tout appris sur la partie MET. On s'est beaucoup moins vus une fois notre image obtenue, mais j'aimerais tout de même te remercier pour ta gentillesse et tout le temps que tu m'as consacré. Merci pour votre confiance à tous les trois, j'espère que l'on aura l'occasion de se revoir. J'aimerais remercier dès à présent Thomas SCHULER pour avoir également presque fait partie de l'équipe d'encadrement tant on a travaillé ensemble. Merci pour tes explications toujours claires à mes questions parfois redondantes. Merci pour ta gentillesse et pour le temps que tu n'as jamais rechigné à m'accorder. Je t'aurai finalement montré qu'on peut faire manger sans scrupules de gros fichiers d'entrée à KineCluE. Merci

pour tout, cette thèse aurait probablement été beaucoup plus laborieuse sans ton aide.

Si ces trois années de travail se sont bien déroulées, c'est également grâce à la bonne ambiance régnant au laboratoire, le SRMP (enfin maintenant la, mais je ne m'y ferai probablement jamais). Merci tout d'abord à Jean-Luc de m'avoir accueilli dans ce laboratoire. Je sais que c'est un sujet que tu aimes beaucoup et c'était toujours un plaisir de voir ta curiosité quant à nos résultats. Mention spéciale également à Thomas J., siégeant dans le bureau d'en face. C'était toujours un plaisir de plaisanter tous les matins et soirs. Merci à tous les autres permanents du laboratoire, Fabien pour son éternelle bonne humeur, Emmanuel pour ses conseils toujours avisés, Cosmin pour ses nombreuses anecdotes, Maylise pour ses nombreuses questions jamais évidentes, Gaëlle pour sa gentillesse, Frédéric pour sa connaissance historique du laboratoire, Estelle pour ton éternel dynamisme, Bruno pour toutes tes présentations sécurité, ainsi que tous ceux que j'oublie dans cette liste qui se démarque par sa non-exhaustivité. Merci également à Rosabelle, pour sa grande disponibilité et sa grande aide dans toutes les tâches administratives, ce qui facilite grandement la gestion quotidienne de la thèse. Merci également à tous les thésards et post-docs dont j'ai croisé la route. Maxime sans qui la thèse n'aurait pas été la même dans ce bureau 130, même si tu détestais cette magnifique tête de mouche. Dada pour nos nombreuses discussions et pauses café, bon courage pour cette fin de thèse qui j'en suis sûr se passera très bien. Thomas L. pour ta descente du deuxième étage à partir de laquelle on a pu rigoler et parler rugby. Je n'oublie pas bien sûr les plus vieux Clovis et Quentin, mes premiers comparses de pause café, Orane pour nos nombreuses discussions dans ton bureau qui n'était rien de moins qu'une annexe de la salle café, Baptiste pour nos trajets en bus nécessaires à rentrer dans nos contrées plus urbanisées. Merci à tous les autres doctorants, stagiaires ou autres post-docs pour les bons moments passés ensemble, Arthur, Justine, Antoine, Charbel, Pamela, Xixi, Adrien, Thomas B., Océane, Arnaud... Encore une fois hors de toute exhaustivité.

Merci enfin à tout mon entourage proche hors du laboratoire. Ils savent déjà qu'ils sont importants, mais je vais quand même essayer d'en nommer un certain nombre. Merci à tous mes potes d'école, dans un ordre aléatoire Grom's, Zorro, Chachou, Tek, Ophé, Flex, LMX, Sam, Tak, Kostas, BFX, TPK, Rosso, Palatch, Twittos, Rogy pour tous les moments/bières/week-ends/rires partagés. Je viendrai évidemment poser tout un tas de questions peu pertinentes à vos soutenances de thèses, ça serait dommage de ne pas en profiter. Merci aux potes de prépa, Vad's, Bribri, Grégouze, Beubeu, Nico, Evan pour tous nos rdv (très) réguliers au chouffe. Encore une fois plein de thésards, c'est fou comme c'est répandu comme métier. Merci à Jules, Gwendal, Tim pour les sorties toujours avec un maximum d'intelligence, N'deye pour les thés improvisés quand tu passais sur Paris. Merci à Martin, Swannou, Isaline, c'est un honneur pour vous de me connaître depuis si longtemps et pour encore longtemps. Merci à Laura pour tout son soutien, et pour tout le bonheur que tu m'apportes au quotidien. Si cette thèse s'est bien passée, c'est aussi en grande partie grâce à toi. Merci enfin à toute ma famille, Lulu, mes parents, mes grands-parents, mes cousins... Merci pour tout votre soutien et votre confiance sans faille.

Table des matières

Introduction générale	11
1 Éléments bibliographiques sur l'oxydation et l'hydruration des gaines en alliage de zirconium	15
1.1 Contexte général	15
1.1.1 Réacteurs à eau pressurisée	15
1.1.2 Matériaux des gaines	17
1.2 Oxydation des gaines	19
1.2.1 Les différentes phases de la zircane	19
1.2.2 Mécanisme et cinétique d'oxydation	21
1.2.3 Évolution de la microstructure	23
1.3 Hydruration des gaines	28
1.3.1 Considérations générales et problématique	28
1.3.2 Lien entre corrosion et hydruration	28
1.3.3 Études expérimentales du comportement de l'hydrogène dans ZrO_2	28
1.4 Bilan	35
2 Techniques et méthodes utilisées	39
2.1 Calculs d'énergie à l'échelle atomique	39
2.1.1 Paysages énergétiques	39
2.1.2 Boîtes de simulation et conditions aux limites périodiques	40
2.1.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	41
2.1.4 Potentiels interatomiques	45
2.1.5 Franchissement de barrières énergétiques	49
2.1.6 Calculs d'énergie de formation	52
2.2 Calculs de coefficients de diffusion avec KineCluE	53
2.2.1 Qu'est-ce qu'un amas?	54
2.2.2 Énergies des différentes configurations	54
2.2.3 Énergies de migration	55
2.2.4 Calcul effectif des coefficients de diffusion	57
2.3 Microscope électronique en transmission	59
2.3.1 Principe général de fonctionnement	59
2.3.2 Méthode et paramètres utilisés dans ce travail	60

3	Étude de la diffusion de l'hydrogène dans le volume de la zircon monoclinique	61
3.1	Éléments bibliographiques sur le comportement de l'hydrogène dans le volume de la zircon à l'échelle atomique	61
3.1.1	Charges préférentielles des défauts ponctuels liés à l'hydrogène	61
3.1.2	Influence de l'environnement	64
3.1.3	Énergies d'activation associées à l'hydrogène	64
3.2	Étude des interactions entre l'hydrogène, les lacunes d'oxygène et des éléments d'alliage dans le volume de la zircon monoclinique	65
3.2.1	Introduction	65
3.2.2	Article 1	67
3.2.3	Bilan	81
3.3	Étude de l'influence des défauts ponctuels d'hydrogène et d'oxygène sur leur diffusion respective	81
3.3.1	Introduction	81
3.3.2	Gestion des défauts chargés par KineCluE	83
3.3.3	Article 2	85
3.3.4	Bilan	105
4	Étude de la diffusion du proton dans deux joints de grains modèles de la zircon monoclinique	107
4.1	Joints de grains : généralités et éléments bibliographiques	107
4.1.1	Caractérisation géométrique des joints de grains : généralités	107
4.1.2	Joints de grains de la zircon monoclinique dans la littérature	111
4.1.3	Potentiels interatomiques pour la zircon dans la littérature	116
4.2	Étude de la diffusion du proton dans le volume par ReaxFF	118
4.2.1	Stabilité du proton au sein du volume de la zircon monoclinique	119
4.2.2	Fiabilité de la méthode NEB couplée à ReaxFF	121
4.2.3	Diffusion du proton dans le volume de la zircon monoclinique	123
4.3	Caractérisation des deux joints de grains étudiés	128
4.3.1	Identification de deux joints de grains existants	128
4.3.2	Recherche de la structure la plus stable de chaque joint de grains	131
4.4	Stabilité et diffusion du proton dans les joints de grains	144
4.4.1	Détermination des positions stables du proton interstitiel	144
4.4.2	Détermination de l'énergie nécessaire pour diffuser à travers les joints	148
4.4.3	Bilan de l'étude de la diffusion du proton dans deux joints modèles	154
	Conclusion générale	157
A	Article 2 : supplementary materials	163
A.1	Technical details	163
A.1.1	Vibration free energies	163
A.1.2	DFT parameters	163
A.1.3	Details on KineCluE code and its use with charged defects	164
A.1.4	LTE calculations	166

A.2 Figures and details on the NEB calculations	168
B Fichiers de visualisation	175
Bibliographie	181

Introduction générale

Les réacteurs à eau pressurisée (REP) jouent un rôle majeur dans la production d'énergie électrique en France. Ces réacteurs, largement utilisés dans le pays, sont conçus pour générer de l'électricité en exploitant la fission nucléaire de l'uranium enrichi. Les gaines en alliages de zirconium, qui contiennent le combustible nucléaire, en sont un élément clef en termes de sûreté. Durant l'exploitation, les gaines sont exposées à de l'eau à haute température et à une pression élevée, ainsi qu'à des conditions chimiques agressives. Ces conditions favorisent la formation d'une couche d'oxyde à la surface des gaines, composée essentiellement de zircon monoclinique, ainsi qu'une pénétration progressive d'hydrogène dans la gaine. Ces deux phénomènes couplés vont alors avoir de nombreux effets indésirables, notamment une chute notable de la résistance mécanique. À cause de ceci, les gaines ont une durée de vie limitée en réacteur, et les assemblages combustibles sont changés régulièrement. Ces gaines faisant office de première barrière de confinement des produits de fission, la maîtrise de ces phénomènes d'oxydation et d'hydruration représente un enjeu majeur pour la sûreté et le fonctionnement des réacteurs.

Dans ce cadre, de nombreuses recherches et études sont menées pour améliorer la compréhension des mécanismes d'oxydation et d'hydruration, ainsi que pour développer des alliages de zirconium plus résistants ou bien des revêtements protecteurs. Deux alliages sont majoritairement utilisés actuellement : le Zircaloy-4 et le M5_{FRAMATOME}, basés sur des éléments d'alliage différents. À ce jour, les études de la littérature ont montré que l'hydruration et la corrosion des gaines sont liées, mais cette relation n'est pas en l'état physiquement modélisée [1, 2]. La littérature suppose généralement que l'hydrogène diffuse en volume et *via* des nanopores, des fissures ou des joints de grains. À cet égard, il a été montré que l'hydrogène est particulièrement surconcentré dans les joints de grains [3, 4]. Toutefois, les mécanismes de diffusion à l'échelle atomique sont difficilement accessibles par l'expérience. Ainsi, même si l'oxydation est de mieux en mieux comprise, les mécanismes précis de l'hydruration, et donc de la diffusion de l'hydrogène à travers la couche d'oxyde, sont encore mal connus à cette échelle. Nous nous proposons donc dans cette thèse d'apporter notre contribution à la compréhension de ces mécanismes à l'aide de calculs menés à l'échelle atomique.

Une étude préalable à cette thèse a été menée par O. Barbour dans le cadre de son stage de fin d'études, à partir de laquelle un article a été publié [5]. Dans cette étude, les mécanismes de diffusion de l'hydrogène atomique dans le volume de la zircon monoclinique sans défauts ont été étudiés. Pour cela, les positions interstitielles stables du proton, de l'hydrogène neutre et de l'ion hydrure ont été étudiées, et les barrières de diffusion évaluées.

Cela a permis de montrer que l'hydrogène interstitiel atomique neutre n'est pas stable, et que le proton, comme attendu, diffuse bien plus rapidement que l'ion hydrure. Un coefficient de diffusion du proton dans la zircone monoclinique parfaite a alors été calculé, et s'est avéré bien plus important que les coefficients de diffusion mesurés expérimentalement. Il a été conclu que les défauts de la zircone monoclinique ont très probablement une influence majeure sur la diffusion du proton.

Ce sont donc ces interactions entre l'hydrogène et les défauts de la zircone monoclinique que nous nous proposons d'étudier dans cette thèse. Dans un premier temps, nous allons nous concentrer sur l'effet des défauts ponctuels, et ensuite nous intéresser aux défauts planaires que sont les joints de grains, étant, comme mentionné ci-avant, des chemins possibles de diffusion du proton d'après la littérature.

Ce manuscrit sera donc organisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est dédié à une présentation générale des connaissances expérimentales et des interrogations subsistantes concernant l'oxydation et l'hydruration des gaines en alliages de zirconium. Il s'agit dans ce chapitre de mieux cerner le contexte de ce sujet de thèse, et les différents phénomènes mis en jeu.

Dans le deuxième chapitre, les différentes méthodes utilisées dans cette thèse seront présentées. Les méthodes standard seront explicitées brièvement afin de ne pas alourdir la lecture. Par contre, l'utilisation du code de calcul de coefficients de diffusion sera détaillée.

Dans le troisième chapitre seront présentés les résultats ayant trait aux interactions entre l'hydrogène et les lacunes d'oxygène dans la zircone monoclinique, obtenus par une étude à l'échelle atomique menée en DFT. Pour tenter d'apporter des éléments de compréhension sur la différence de comportement entre le Zircaloy-4 et le M5_{FRAMATOME}, nous avons considéré également les éléments d'alliage majoritaires de ces deux alliages, à savoir l'étain et le niobium. Après avoir identifié les différents défauts à considérer, l'idée a été de déterminer sous quelle forme l'hydrogène est présent dans la zircone. Pour cela, nous avons déterminé les concentrations des défauts dans différents états de charge suivant la concentration en lacunes d'oxygène, inconnue expérimentalement. Ensuite, nous avons étudié les effets de piégeage entre les atomes d'hydrogène et les lacunes d'oxygène en calculant de nombreuses barrières de diffusion. Cela nous a permis par la suite de déterminer un coefficient de diffusion de l'hydrogène prenant en compte ces nombreuses interactions, toujours en fonction de la concentration en lacunes d'oxygène. Notons que dans ce chapitre, les deux articles publiés au cours de cette thèse seront insérés directement dans le manuscrit, chacun accompagné d'une mise en contexte et d'un bilan résumant ce qui a été entrepris et obtenu.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, nous présenterons notre étude des différences pouvant exister entre la diffusion du proton au sein du volume et dans les joints de grains. Nous avons pour cela choisi deux joints de grains modèles. Le premier a été caractérisé expérimentalement, tandis que le second est issu de la littérature. Nous avons recherché la structure la plus stable possible de chacun de ces deux joints en utilisant un potentiel interatomique. Nous nous sommes ensuite focalisés sur les différentes positions interstitielles du proton accessibles dans ces deux joints de grains, en les maillant de la manière la plus exhaustive possible. Enfin, nous nous sommes intéressés à l'énergie nécessaire

à un proton pour diffuser au travers de ces joints de grains dans la direction perpendiculaire à l'interface métal/oxyde, par l'intermédiaire de nombreux calculs de barrières de diffusion.

Tout à la fin de ce travail sera présentée une conclusion générale des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, ainsi que quelques perspectives possibles concernant la suite de cette étude.

Chapitre 1

Éléments bibliographiques sur l'oxydation et l'hydruration des gaines en alliage de zirconium

1.1 Contexte général

1.1.1 Réacteurs à eau pressurisée

Il existe de nombreux types de réacteurs nucléaires dans le monde (BWR, CANDU, PWR, RBMK, VVER...) développés dans plusieurs pays, notamment aux États-Unis, au Canada, en France ou en Union Soviétique. Parmi tous ces types de réacteurs, le Réacteur à Eau Pressurisée (appelé REP dans toute la suite, ou PWR en anglais) est le plus courant : environ 55 % des réacteurs installés dans le monde actuellement sont des REP [6]. En France, ils représentent la totalité des réacteurs nucléaires en service [6].

Un REP se décompose en plusieurs parties, comme schématisé sur la figure 1.1. Le combustible est situé dans ce qu'on appelle le cœur du réacteur. Celui-ci est constitué d'une cuve en acier remplie d'eau, dans laquelle sont placés des assemblages de crayons combustibles agencés en structure carrée, comme l'illustre la figure 1.2. Ces crayons sont des cylindres de 4 m de longueur et de 1 cm de diamètre. Le combustible contenu à l'intérieur est le plus souvent de l'uranium faiblement enrichi (le taux maximum d'enrichissement est fixé à 4.2 % [7]), empilé sous forme de petites pastilles cylindriques de hauteur et diamètre d'environ 1 cm [8].

La réaction nucléaire qui se déroule dans le cœur du réacteur génère de la chaleur. Le recul des noyaux induits par la fission nucléaire chauffe le combustible. La chaleur dégagée est ensuite transférée via la gaine combustible à l'eau du circuit primaire. La température de l'eau dans le réacteur varie entre 290 et 340 °C [7]. Afin de garder l'eau liquide à ces températures, le réacteur est muni d'un pressuriseur permettant de maintenir l'eau à l'état liquide sous une pression de 155 bar, d'où le nom de Réacteur à Eau Pressurisée. Cette eau sous pression constitue le circuit primaire du réacteur. En plus de son rôle de fluide caloporteur, elle sert aussi à ralentir les neutrons afin d'améliorer le rendement neutronique. En effet, la section efficace de capture des neutrons de l'uranium fissile augmente quand

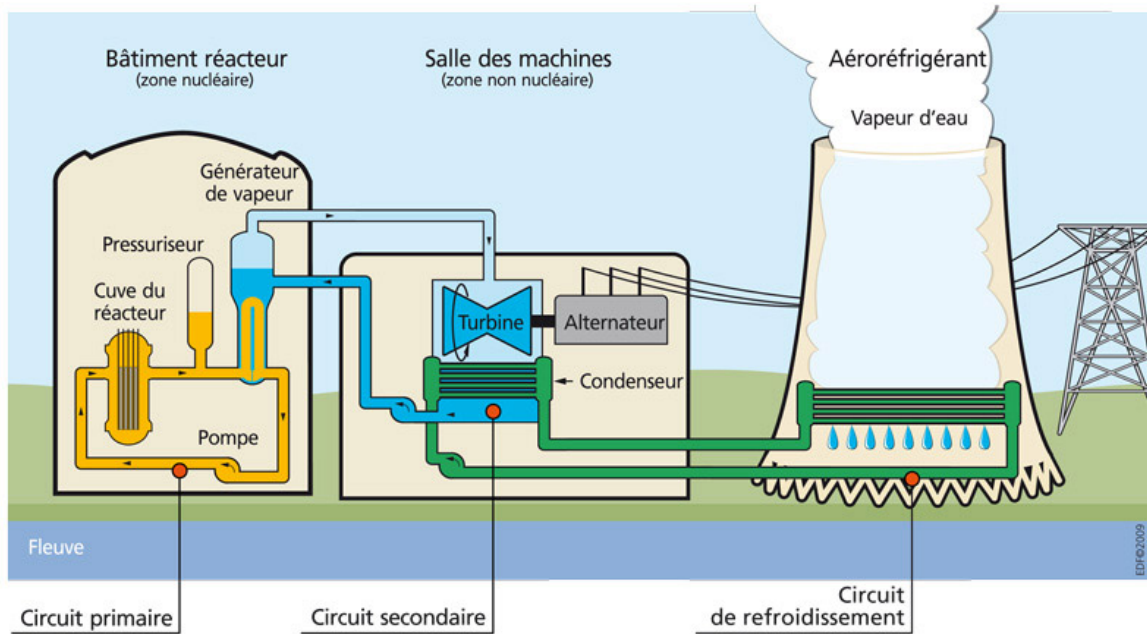


Figure 1.1 – Schéma du principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée, issu de [9].

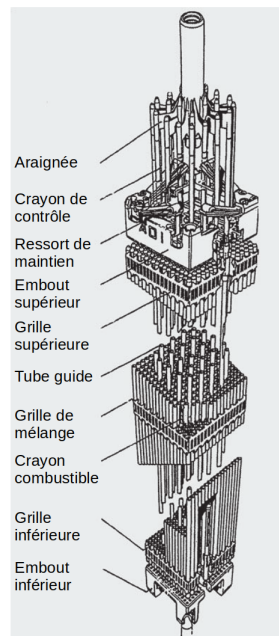


Figure 1.2 – Schéma d'un assemblage combustible composé de 17x17 crayons combustibles, issu de [8].

l'énergie des neutrons diminue.

L'eau du circuit primaire transfère sa chaleur à l'eau du circuit secondaire dans le générateur de vapeur. Elle est d'abord chauffée, puis vaporisée et comprimée. Cette vapeur d'eau surchauffée à haute pression fait *in fine* tourner des turbines qui elles-mêmes font tourner un alternateur, ce qui produit de l'électricité.

1.1.2 Matériaux des gaines

Dans les réacteurs à eau pressurisée, les gaines métalliques contenant le combustible jouant le rôle de première barrière de confinement, le matériau qui les constitue doit donc être choisi en conséquence. De plus, comme dit précédemment, les crayons sont plongés dans de l'eau sous haute pression et à haute température. Ainsi, le matériau de gainage doit posséder les caractéristiques suivantes : une faible section efficace de capture de neutrons thermiques, des propriétés thermiques raisonnables ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion aqueuse à haute température [10, 11]. Le choix s'est alors porté sur le zirconium, métal combinant les deux premières propriétés, mais dont la résistance à la corrosion est assez faible.

Il a rapidement été observé qu'à des taux de combustion élevés, la couche d'oxyde formée sur une gaine de zirconium trop peu allié perd son caractère protecteur, ce qui induit une forte accélération de la corrosion [2]. Il est donc nécessaire d'allier le zirconium afin d'améliorer la résistance de l'ensemble à la corrosion en repoussant l'accélération observée. Néanmoins, en étudiant les différents alliages, une contrainte s'impose rapidement : plus on allie, plus la section efficace de capture des neutrons thermiques va augmenter. Ainsi, de nombreux alliages possédant de faibles proportions d'éléments alliés ont été étudiés [12]. Historiquement, en France, il y a d'abord eu la série des Zircaloy, en particulier le Zircaloy-2 et le Zircaloy-4 (parfois noté Zy-4), qui sont des alliages comprenant de l'étain et du fer notamment. Maintenant, ce sont plutôt des alliages comprenant du niobium qui sont utilisés dans les réacteurs, notamment le M5_{FRAMATOME}.

1.1.2.1 Alliages de zirconium

Le tableau 1.1 donne les compositions de différents alliages de zirconium industriels. Les alliages qui nous intéressent prioritairement sont les alliages utilisés dans les centrales françaises : l'alliage historique, nommément le Zircaloy-4, et l'alliage principalement utilisé actuellement, le M5_{FRAMATOME}.

Comme expliqué précédemment, allier le zirconium est nécessaire pour améliorer la résistance à la corrosion ainsi que les propriétés mécaniques. Historiquement, l'étain a été un des premiers éléments d'alliage ajoutés. Aux concentrations utilisées, il est complètement soluble dans le zirconium, et s'insère donc en solution solide sur des sites de zirconium. Il améliore notamment les propriétés mécaniques du zirconium. Auparavant, il améliorait également la résistance à la corrosion des gaines en compensant les effets négatifs sur la corrosion des impuretés d'azote présentes, issues du processus de fabrication des gaines [11]. Néanmoins, les processus actuels de fabrication des gaines ayant réduit la présence de ces impuretés,

Nom	Sn	Nb	Fe	Cr	Ni	O	S
Zircaloy-2	1.2-1.5	-	0.07-0.2	0.1	0.05	0.12	-
Zircaloy-4	1.2-1.7	-	0.18-0.24	0.1	-	0.1-0.14	-
M5 _{FRAMATOME}	-	0.8-1.2	<500 ppm	-	-	0.11-0.16	10-35 ppm
E110	-	1	100 ppm	-	-	0.05-0.07	-
E635	1.2	1	0.35	-	-	0.05-0.07	-
Zirlo	1	1	0.1	-	-	0.09-0.12	-

Tableau 1.1 – Composition de différents alliages industriels de zirconium, en pourcentage massique ou en ppm quand c'est précisé (d'après [12])

ce rôle n'est plus vrai aujourd'hui. Il permet également de stabiliser la phase α (structure hexagonale compacte) [10], qui est la phase stable dans les conditions de fonctionnement.

Le niobium est utilisé depuis bien plus récemment en tant qu'élément d'alliage. Dans les alliages de type Zr-1 %Nb, 0.4 % du niobium est en solution solide dans le zirconium, le reste étant sous forme de précipités [13]. Il stabilise lui la phase β du zirconium (structure cubique centrée) [10], qui est stable à haute température. De plus, la présence de niobium comme élément d'alliage principal limite l'absorption d'hydrogène pendant la corrosion, et retarde voire annihile l'accélération à haut taux de combustion observée sur l'alliage Zircaloy-4 mentionnée plus haut [2]. Il a aussi, de même que l'étain, des effets favorables sur les propriétés mécaniques [12].

Les performances d'alliages à base de niobium en réacteur REP sont globalement supérieures à celles des alliages à base d'étain. C'est pour cette raison que l'alliage M5_{FRAMATOME} remplace aujourd'hui progressivement le Zircaloy-4 en tant que matériau de gainage dans les REP.

1.1.2.2 Problèmes posés par la corrosion des gaines

La corrosion des gaines en Zircaloy-4 limite la durée de vie des crayons en réacteur. Deux phénomènes de dégradation sont couplés durant cette corrosion : une oxydation de la gaine, formant une couche de zircone, ainsi qu'une hydruration. Au-delà d'un certain temps en réacteur, et donc d'une certaine épaisseur, la couche de zircone peut commencer à desquamer. De plus, l'accumulation d'hydrogène dans le métal fragilise la gaine. En effet, il s'accumule à l'interface entre le métal et l'oxyde, et précipite sous forme d'hydrures de zirconium au-delà d'une certaine concentration. Tout ceci a pour effet de détériorer les propriétés mécaniques des gaines, et peut provoquer des défauts d'étanchéité [14], dont un exemple est montré sur la figure 1.3.

Ainsi, pour des raisons de sûreté, les assemblages de crayons combustibles doivent être changés régulièrement dans les centrales nucléaires. Pour cette raison, l'ASN (pour Autorité de Sûreté Nucléaire) impose qu'au-delà d'un taux de combustion limite, fixé à $52 \text{ GW} \cdot \text{j} \cdot \text{tU}^{-1}$ (Giga Watt jour par tonne d'Uranium) [7], les assemblages soient remplacés et laissés au refroidissement en piscine pendant quelques années avant le recyclage du combustible. Dans les faits, ce sont essentiellement les effets délétères de l'hydrogène qui imposent ce taux de combustion limite.

En résumé, la corrosion des gaines est un enjeu très important de sûreté, ainsi que de

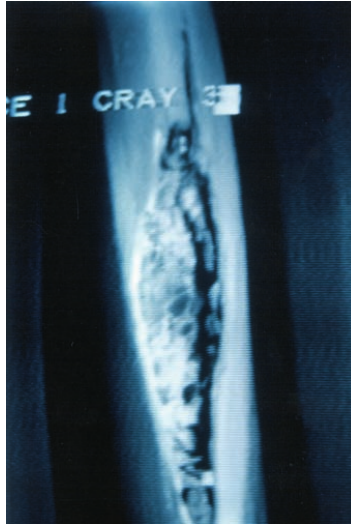


Figure 1.3 – Exemple de défaut d'étanchéité d'un crayon dû à l'hydruration. Image issue de [14]

Phase	Intervalle de stabilité (°C)	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)
Monoclinique [16]	0-1170	0.515	0.521	0.532	99.244
Tétragonale [17]	1170-2370	0.512	0.512	0.525	90.0
Cubique [17]	2370-2680	0.509	0.509	0.509	90.0

Tableau 1.2 – Domaines de stabilité et paramètres de maille des trois phases allotropiques de la zircon. Les intervalles de stabilité sont issus de [18].

durabilité et donc d'économie des matériaux employés dans les centrales. Plus ces phénomènes de corrosion sont ralentis, plus les gaines peuvent être utilisées longtemps. Nous allons nous intéresser plus particulièrement, dans la suite de ce chapitre, à ce processus de corrosion. Nous allons expliquer plus en détail le phénomène d'oxydation des gaines puis le phénomène d'hydruration et ses liens avec l'oxydation.

1.2 Oxydation des gaines

1.2.1 Les différentes phases de la zircon

Nous allons tout d'abord nous intéresser à la stabilité des différentes phases de l'oxyde formé sur les gaines des réacteurs REP. Le dioxyde de zirconium ZrO_2 , plus couramment appelé zircon, possède plusieurs phases cristallographiques suivant la température du milieu : une phase monoclinique, une phase tétragonale et une phase cubique, représentées schématiquement sur la figure 1.4. Précisons que la zircon monoclinique possède deux sites d'oxygène distincts en proportions identiques. Les uns sont liés à trois atomes de zirconium et les autres à quatre. Le tableau 1.2 présente les différentes températures de transition et paramètres de maille de ces phases.

Le zirconium est un métal particulièrement sensible à l'oxydation [2]. Ainsi, durant le fonctionnement d'un REP, une couche de zircon va se former autour de la gaine. Dans ces conditions, c'est la phase monoclinique qui est thermodynamiquement stable, et cette phase est effectivement majoritaire dans la couche de zircon. Néanmoins, de la zircon tétragonale

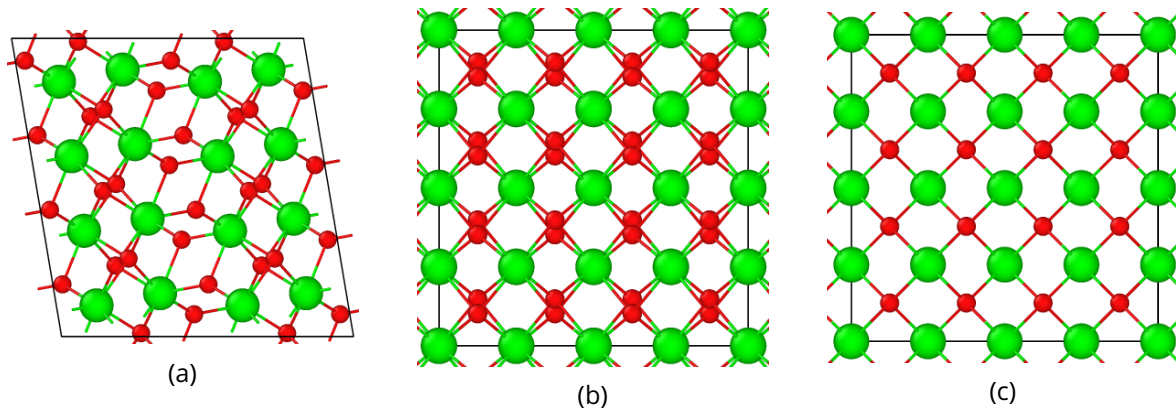


Figure 1.4 – Représentations schématiques des trois phases allotropiques de la zircone : (a) monoclinique, (b) tétragonale, (c) cubique. Les atomes de zirconium sont représentés en vert, les atomes d'oxygène en rouge. Les trois structures sont vues selon leur axe cristallographique respectif \vec{b} . Ces trois images ont été obtenues par le logiciel dédié OVITO [15].

métastable est observée dans la littérature, particulièrement à l'interface métal/oxyde [19-21]. Celle-ci est notamment stabilisée par les contraintes de compression, ainsi que par la petite taille des grains à cette interface, comme nous le verrons plus tard [19, 22].

Le pourcentage précis de phase tétragonale dans la couche de zircone est assez variable, et dépend des alliages. De plus, le pourcentage moyen de phase tétragonale dans la couche d'oxyde diminue au fur et à mesure de la croissance de la couche d'oxyde. Pour estimer ce pourcentage, les différentes études effectuent le plus souvent des expérimentations de Diffraction de Rayons X (DRX), et évaluent les intensités relatives des pics correspondant aux phases tétragonales et monocliniques. Ainsi, Polatidis *et al.* [23] ont observé environ 15 % de phase tétragonale dans la couche de zircone en utilisant un rayonnement synchrotron sur un échantillon de Zircaloy-4 oxydé à 360 °C en autoclave. Ils observent que le pourcentage n'est pas du tout uniforme sur toute la couche d'oxyde : la phase tétragonale est bien plus présente près de l'interface métal/oxyde que dans le reste de la couche de zircone. Pétigny *et al.* [24] ont obtenu des résultats comparables pour un échantillon de Zircaloy-4 oxydé lui à 470 °C, mais assez différent pour un alliage Zr-1 %Nb de type M5_{FRAMATOME}. En effet, pour ce dernier, oxydé dans les mêmes conditions que l'échantillon de Zircaloy-4, les auteurs ont mesuré environ 8 % de zircone tétragonale seulement, répartie de manière beaucoup plus homogène sur toute la couche [24].

Ainsi, l'essentiel de la couche d'oxyde formé est de structure monoclinique. C'est donc sur cette structure que l'on va se concentrer dans cette thèse. Précisons dès maintenant qu'au niveau cristallographique, le plan d'indices (hkl) est, dans toutes les structures, perpendiculaire à l'axe $[hkl]^*$. C'est donc vrai en particulier dans le cas de la structure monoclinique. Cependant, au contraire du cas de la plupart des autres réseaux de Bravais, la direction cristallographique $[hkl]$ n'est pas forcément colinéaire à la direction $[hkl]^*$ (c'est en fait le cas pour un seul des trois axes portés par les trois paramètres de maille). Ainsi, dans cette structure, la direction $[hkl]$ n'est pas systématiquement perpendiculaire au plan (hkl) .

Il est important de noter que, dans les conditions REP, la couche de zircone se développant sur les gaines est sous-stœchiométrique [25]. La sous-stœchiométrie n'a jamais été quantifiée

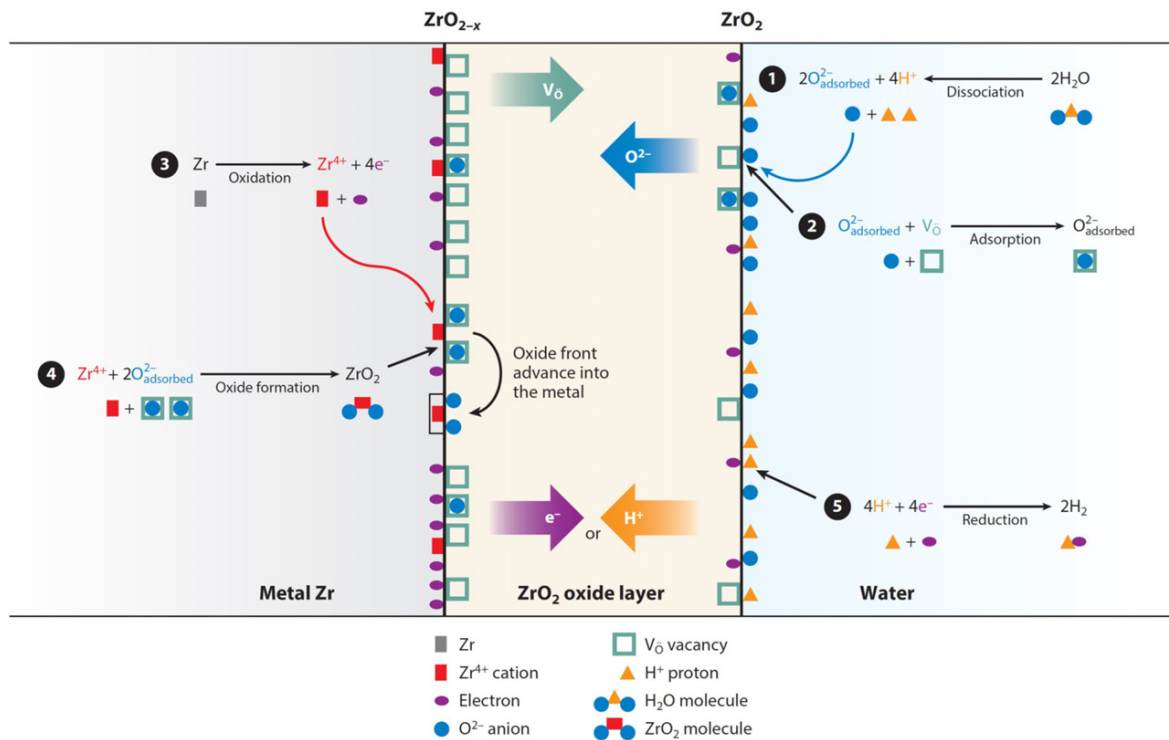


Figure 1.5 – Schéma du mécanisme général d'oxydation du zirconium, issu de [1].

expérimentalement à notre connaissance. Elle a cependant été évaluée par Couet *et al.* [25] à 0.75 % à l'interface métal/oxyde, résultant en une zircone de formule $ZrO_{1.985}$. Pour cette estimation, les auteurs ont extrapolé des valeurs issues de calculs thermodynamiques effectués par Ma *et al.* [26].

1.2.2 Mécanisme et cinétique d'oxydation

1.2.2.1 Mécanisme général d'oxydation

Intéressons-nous maintenant au mécanisme général de l'oxydation subie par les gaines. Cette oxydation est essentiellement due à l'oxygène contenu dans les molécules d'eau du circuit primaire [2]. La couche d'oxyde se développe par croissance interne : des lacunes d'oxygène sont produites à l'interface métal/oxyde, et diffusent vers la surface [27]. Elle se forme selon l'équation de réaction globale 1.1 [2] :



Ainsi, l'oxygène contenu dans ZrO_2 est l'oxygène de l'eau qui diffuse depuis la surface par un mécanisme lacunaire [25], essentiellement par les joints de grains [2]. La force motrice de cette oxydation est la légère sous-stœchiométrie de la zircone mentionnée précédemment, associée, selon certains auteurs, au champ électrique s'établissant dans la couche d'oxyde [2]. La figure 1.5 présente le principe général d'oxydation.

Comme mentionné précédemment, il est depuis longtemps observé dans la littérature qu'après un certain temps d'oxydation, la couche d'oxyde perd son caractère protecteur. La cinétique d'oxydation est en fait séparée en trois parties :

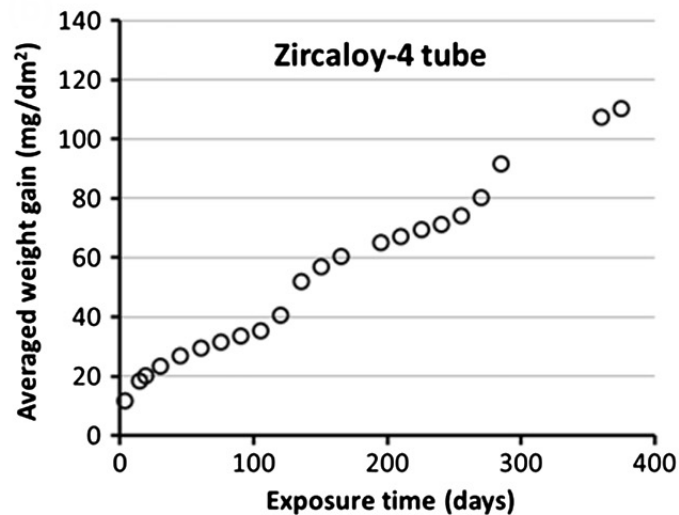


Figure 1.6 – Gain moyen en masse de la couche de zircone formée sur un tube de Zircaloy-4, oxydé à 360 °C en autoclave. La figure est issue de [29].

1. Tout d’abord, le premier régime est appelé le régime pré-transitoire. Au cours de ce régime, la cinétique de corrosion suit une loi de croissance légèrement sub-parabolique [22, 28]. Ainsi, l’épaisseur e de la couche d’oxyde formée suit une loi du type $e^n = kt$, où k est une constante cinétique, t le temps et n varie entre 2 et 4 suivant l’alliage considéré [29].
2. Ensuite, la corrosion suit un régime dénommé régime post-transitoire. La phase intermédiaire entre les deux régimes de corrosion est appelée usuellement la « transition cinétique ». Dans ce régime post-transitoire, la cinétique de corrosion suit une évolution linéaire en moyenne. Malgré cette apparente linéarité, ce régime est composé en fait d’une succession de cycles ressemblant au régime pré-transitoire, où n diminue petit à petit [20, 25, 28-31]. À chaque cycle, la couche d’oxyde nouvellement formée est protectrice, comme dans le régime pré-transitoire, puis elle perd ce caractère protecteur et un nouveau cycle commence [2, 17]. Dans ce régime également, la vitesse de corrosion dépend fortement de l’alliage considéré. Les cycles successifs sont visibles sur la figure 1.6.
3. Enfin, au-delà d’un certain taux de combustion, et donc d’une certaine épaisseur d’oxyde (environ 30 μm), il est observé en réacteur une accélération marquée de la corrosion du Zircaloy-4 [2, 7]. Au-delà de 90 ou 100 μm , c’est-à-dire pour des taux de combustion supérieurs à $52 \text{ GW} \cdot \text{j} \cdot \text{tU}^{-1}$, la couche peut localement s’écailler. Au-delà de ces taux, la zircone ainsi écaillée s’accumulerait alors dans le circuit primaire [7].

Beaucoup d’hypothèses existent pour expliquer la transition cinétique observée entre les deux premières étapes, mais aucune ne fait l’unanimité aujourd’hui. La plupart combinent l’existence d’un réseau de nanopores ou de fissures facilitant l’accès de l’oxygène à l’interface métal/oxyde, d’où la croissance de l’oxyde a lieu. Ces fissures sont dues à la relaxation de fortes contraintes de compression pouvant s’expliquer par le changement de phase de la zircone depuis la phase tétragonale vers la phase monoclinique, par l’augmentation du volume de la maille élémentaire entre le zirconium métal et la zircone, ou bien par le retard à l’oxydation de précipités intermétalliques [19, 22, 28, 32-34].

Quelques autres facteurs sont parfois avancés pour expliquer l'accélération de la corrosion. Par exemple, les hydrures formés à l'interface métal/oxyde pourraient en être en partie responsables. En effet, il a été observé par plusieurs auteurs que la corrosion du zirconium pré-hydruré est plus rapide que la corrosion du métal simple [35, 36]. En s'appuyant sur une étude *ab initio* comparant la stabilité de quelques défauts ponctuels potentiels, Malki *et al.* [37] proposent eux que la très forte stabilisation de l'hydrogène par les lacunes d'oxygène présentes à l'interface métal/oxyde pourrait favoriser la formation de lacunes, et donc accélérer la corrosion. D'après eux, l'arrivée de nombreux atomes d'hydrogène pourrait ainsi expliquer l'accélération observée de la corrosion. Néanmoins, ceci n'expliquerait pas la répétition des cycles successifs observés dans le régime post-transitoire. Les relations entre la prise d'hydrogène et l'oxydation du zirconium sont étudiées plus en profondeur dans la section 1.3.2.

1.2.2.2 Différences comportementales selon les alliages

Le mécanisme global d'oxydation décrit dans la section 1.2.2.1 est qualitativement le même pour tous les alliages de zirconium utilisés. Cependant, il existe de nombreuses différences dans la cinétique de ce mécanisme. Ainsi, le régime pré-transitoire n'est que légèrement sub-parabolique pour les alliages Zr-1 %Nb, avec n aux alentours de 2 [29, 38], alors que pour les oxydes formés sur des alliages de la famille des Zircaloy, n est plutôt compris entre 3 et 4 [29].

Le temps pour atteindre la transition cinétique change également selon l'alliage considéré. Dans le cas de l'oxydation du Zircaloy-4, la transition cinétique se produit à une épaisseur d'oxyde d'environ 2 μm en autoclave [31, 39-41]. Pour les alliages de type M5_{FRAMATOME}, la transition cinétique ne se produit pas avant que l'épaisseur d'oxyde n'ait atteint 3.5 à 4.5 μm en autoclave [22, 42, 43]. Ainsi, l'utilisation d'alliages à base de niobium comme le M5_{FRAMATOME} permet d'avoir, grâce à cette différence de temps de transition, un meilleur comportement sur le long terme, et donc de changer moins souvent les gaines.

La très forte accélération de la corrosion observée au-delà de 30 ou 35 $\text{GW} \cdot \text{j} \cdot \text{tU}^{-1}$ est observable en réacteur pour des gaines en Zircaloy-4, mais pas pour celles en M5_{FRAMATOME}, comme on peut le voir sur la figure 1.7. Les alliages à base de niobium permettent donc au moins de retarder cette accélération marquée et les effets qui s'ensuivent, comme la desquamation.

1.2.3 Évolution de la microstructure

La microstructure de la zircone formée par la corrosion des gaines est quasiment indépendante des éléments d'alliage. Elle se décompose en une alternance de deux sous-couches : une sous-couche de petits grains équiaxes, et une sous-couche de longs grains colonnaires. Motta *et al.* [22] ont proposé un mécanisme permettant d'expliquer l'obtention de cette structure particulière, dont l'illustration est donnée sur la figure 1.8. Ce mécanisme a été proposé en menant une étude combinant des analyses MET ainsi que de la micro-DRX effectuée par rayonnement synchrotron. Notons que, comme la plupart des études de la littérature, ce mécanisme a été obtenu à partir d'essais de corrosion en autoclave.

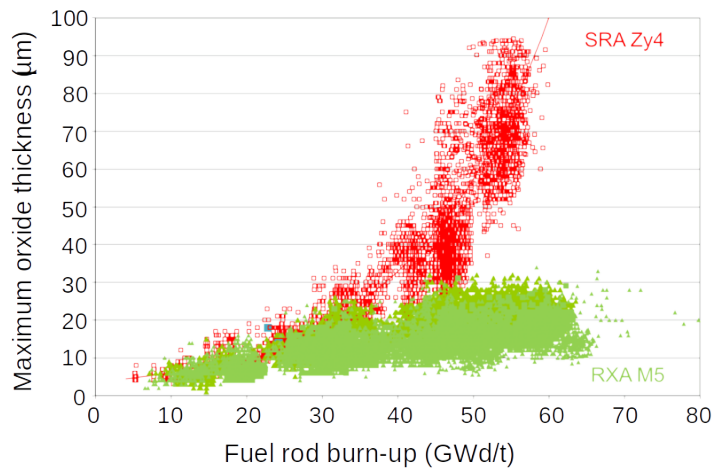


Figure 1.7 – Comparaison de l'épaisseur de l'oxyde formé sur du Zircaloy-4 et sur du M5_{FRAMATOME} en fonction du taux de combustion. Cette figure est issue de [44].

Ce mécanisme est décrit comme suit :

1. Étape (a) : de petits grains équiaxes de zircone croissent, comportant une forte proportion de zircone tétragonale. La phase tétragonale, métastable, est stabilisée comme susmentionné par la petite taille des grains, par les différentes contraintes de compression, par la sous-stœchiométrie en oxygène ainsi que par des éventuels éléments d'alliage [22, 45-47]. À cette étape de la formation de l'oxyde, des observations MET montrent de nombreuses porosités [48].
2. Étape (b) : certains grains équiaxes orientés de manière favorable à la croissance vont croître de manière à former des grains colonnaires [22]. Au-delà d'une certaine taille critique, un grain colonnaire subit une transformation de phase : le grain étant devenu trop grand pour stabiliser la phase tétragonale, il se transforme en un grain monoclinique. C'est pour cette raison que la phase tétragonale n'est pas répartie de manière homogène dans la couche d'oxyde formée sur du Zircaloy-4. Une observation au MET de ces grains colonnaires réalisée par Yilmazbayhan *et al.* [19] est visible sur la figure 1.9.
3. Étape (c) : les grains colonnaires, devenus monocliniques, continuent leur croissance. Au-delà d'une certaine taille, une fois que le rapport entre la longueur et la largeur des grains colonnaires vaut environ 4 ou 5, la croissance se termine. De nouveaux grains colonnaires germent alors à l'interface métal/oxyde. Plusieurs couches de grains colonnaires vont ainsi s'empiler. La structure de ces grains colonnaires est bien moins poreuse que celle des petits grains tétraonaux de l'étape (a) [48].
4. Étape (d) : la relaxation des différentes contraintes engendre des fissures. Celles-ci interrompent la croissance des grains colonnaires, et les nouveaux grains qui poussent à l'interface métal/oxyde sont de nouveau des petits grains équiaxes, encore une fois avec une haute fraction de zircone tétragonale. L'oxyde perd par ces fissures son caractère protecteur : c'est la transition cinétique.
5. Étape (e) : le cycle se répète à partir de la croissance de nouveaux grains équiaxes.

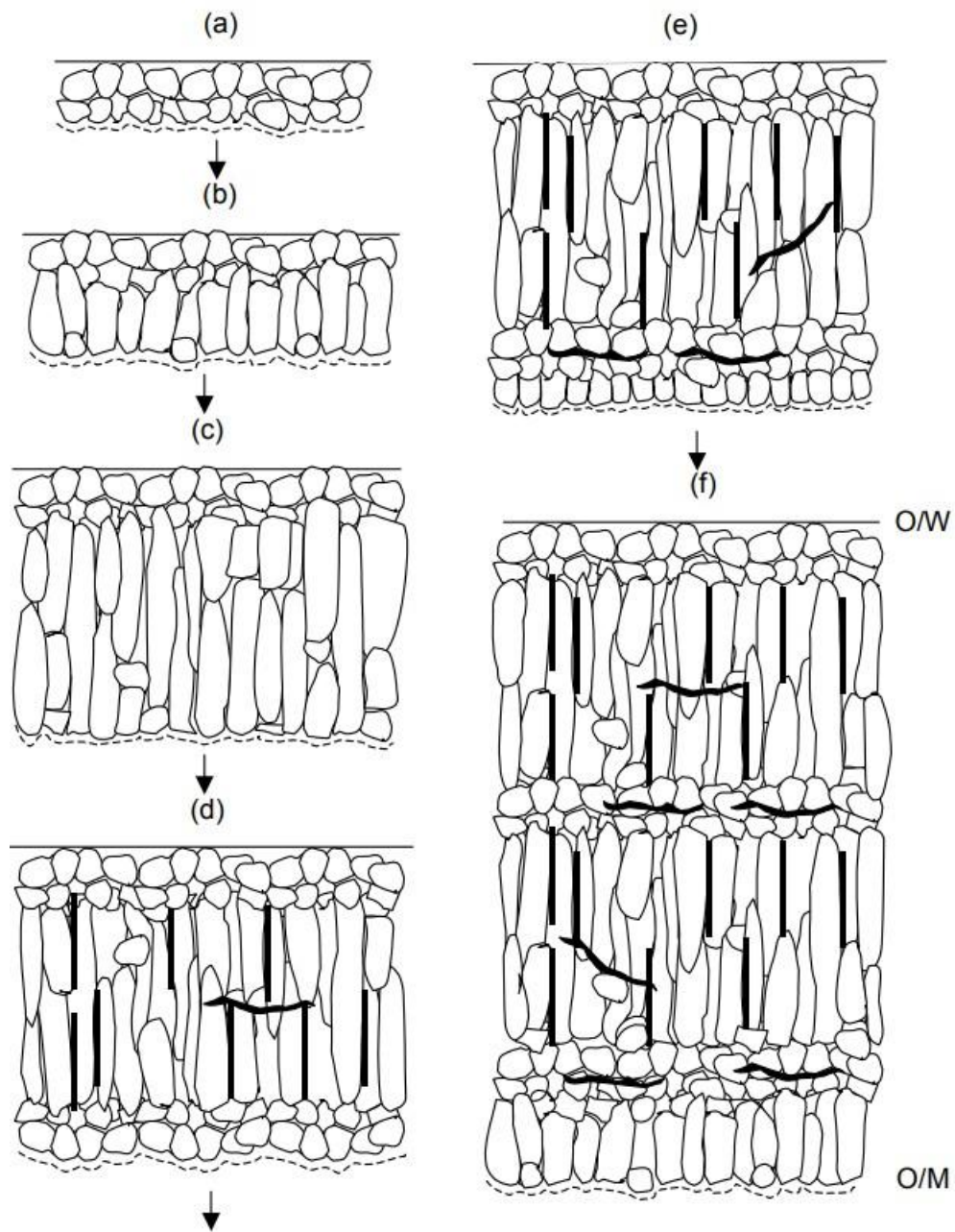


Figure 1.8 – Schéma représentant le mécanisme d'évolution de la microstructure proposé par Motta *et al.* [22]. Ce schéma est repris du même article.

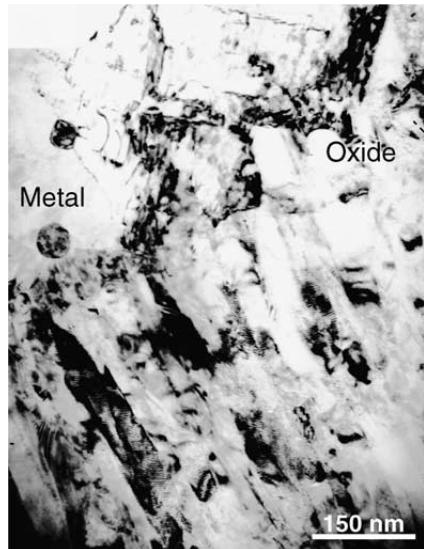


Figure 1.9 – Grains colonnaires de zircone issue de l'oxydation de Zr-2.5 %Nb en autoclave à 360 °C dans de l'eau. Image issue de [19].

6. Étape (f) : sur l'image correspondante, on observe la microstructure de la couche de zircone après un peu plus de deux cycles de croissance.

On montre sur la figure 1.10 la microstructure décrite ci-dessus, observée par TKD (pour *Transmission Kikuchi Diffraction*) par Hu *et al.* [49] après corrosion en autoclave dans de l'eau pendant 585 jours d'un échantillon de Zr-1 %Nb.

Un autre aspect de la microstructure de la zircone apparaît comme potentiellement important : les joints de grains. En effet, il est souvent supposé qu'une partie de l'oxygène responsable de l'oxydation de la zircone passe par ces joints de grains [2]. Quelques auteurs se sont intéressés aux joints de grains présents dans la zircone [50-52]. Garner *et al.* [51] observent de nombreuses macles par la technique ASTAR (nom de référence de la technique ACOM-TEM, pour *Automated Crystal Orientation Mapping - Transmission Electron Microscopy* [53]). La plupart de ces macles se voient attribuer une désorientation de 90° ou de 180°, que les auteurs associent à la transformation de la zircone tétragonale vers la zircone monoclinique. En effet, la formation de ces macles permettrait de diminuer les contraintes de cisaillement subies par la couche de zircone [54], par un procédé de formation des macles connu sous le nom de « sélection des variants de macle » (*twin variant selection* en anglais) [54]. Expliquons ce procédé par l'exemple : l'axe *a* de la zircone tétragonale peut se transformer indifféremment en axe *a* ou *b* de la zircone monoclinique, qui sont eux bien distincts. Deux grains tétragonaux adjacents peuvent alors se transformer en grains monocliniques de manière différente. Ceci permet de compenser partiellement les contraintes de l'un et de l'autre grain, et donc de réduire les contraintes globales. Cela aboutit à la formation d'un joint de macle. C'est par ailleurs un autre argument en faveur du mécanisme proposé par Motta *et al.* [22], dans le sens où les nombreux joints de macle observés confirmeraient l'existence de nombreuses transformations de phase tétragonale vers monoclinique.

Jublot *et al.* [52] ont également utilisé la méthode ASTAR, afin de comparer les joints de grains dans des échantillons de zircone issus de l'oxydation de Zircaloy-4 pré-hydruré ou non.

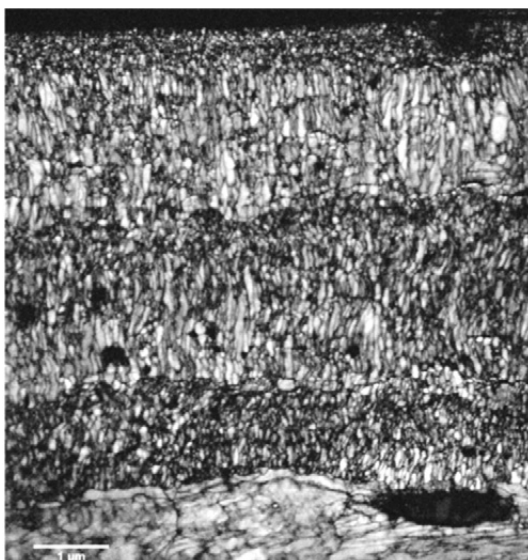


Figure 1.10 – Image de contraste de bande obtenue par TKD après corrosion en autoclave dans de l'eau pendant 585 jours d'un échantillon de Zr-1 %Nb. Image issue de [49].

Dans la zirconite issue de Zircaloy-4 non pré-hydruré, ils ont référencé environ 38 % de joints de macles de désorientation 90 ou 180° sur un nombre suffisamment grand de joints de grains pour avoir une valeur statistique. Ces statistiques seront discutées plus en détail dans le chapitre 4.

Par ailleurs, une étude menée par McKenna *et al.* [55] sur les interactions entre les lacunes d'oxygène et un joint de grains de HfO₂ monoclinique, un matériau au comportement très proche de celui de ZrO₂ monoclinique, confirme un potentiel rôle de cet élément de la microstructure dans le cas de la diffusion de l'oxygène. Ces auteurs ont simulé par une approche *ab initio* un joint de macle de faible excès d'énergie ($0.60 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$), et y ont étudié les différences de stabilité des lacunes d'oxygène aux alentours du joint de grains et dans le volume. D'après cette étude, les lacunes d'oxygène ségrèguent assez fortement aux joints de grains, avec une énergie pouvant aller jusqu'à 0.5 eV de moins aux alentours du joint de grains que dans le volume. En d'autres termes, les lacunes anioniques sont stabilisées au voisinage du joint de grains. De plus, les barrières d'énergie à franchir à une lacune pour aller du volume vers la zone du joint de grains n'est que de 0.42 eV, tandis qu'elle est de 1.14 eV pour en sortir. Concernant la diffusion de ces lacunes le long du joint, la barrière limitante est plus faible de 0.14 eV que pour la diffusion au sein du volume. Ainsi, d'après cette étude portant sur un matériau très proche, les joints de grains pourraient effectivement favoriser la diffusion de l'oxygène, et jouer un rôle important dans la corrosion des gaines de zirconium.

Le phénomène d'oxydation des gaines de zirconium est donc très complexe, mettant potentiellement en jeu de nombreux éléments de la microstructure, et sa compréhension n'est encore que partielle. Nous allons voir dans la suite que, au-delà de l'oxydation, l'hydruration a aussi un rôle prépondérant dans la corrosion des gaines, et est fortement liée à l'oxydation.

1.3 Hydruration des gaines

1.3.1 Considérations générales et problématique

Comme indiqué sur la figure 1.5, la réaction d'oxydation libère des électrons libres à l'interface métal/oxyde, qui diffusent vers l'interface oxyde/eau. Dans le même temps, des protons issus de la dissociation de l'eau sont libérés en surface. Les électrons réduisent alors les protons en molécule de dihydrogène. Cependant, une partie des protons ne sont pas réduits, et entrent dans la couche de zircone [1]. Notons que l'hydrogène peut aussi provenir d'autres sources, comme la radiolyse de l'eau ayant lieu sous l'effet des irradiations, mais ce n'est pas du tout le cas majoritaire [2]. L'hydrogène ainsi entré dans la zircone diffuse à travers l'oxyde jusqu'au métal. Or, l'hydrogène est relativement soluble dans le zirconium au-delà de 250 °C. Il s'y accumule donc, et, au-delà de la limite de solubilité, qui est de 60 mg d'hydrogène par kg d'alliage à 300 °C [4] (environ 0.25 % atomique), il précipite sous forme d'hydrures de zirconium, essentiellement $ZrH_{1.66}$ [36]. Cette précipitation d'hydrures induit une fragilisation mécanique de la gaine, ainsi qu'une accélération de la corrosion selon certains auteurs [56-63]. L'hydrogène présent dans l'oxyde peut également désorber pendant les phases de transport ou de stockage, ce qui pose des problèmes de sûreté. Ces processus de dégradation couplés oxydation-hydruration sont les principaux facteurs qui limitent le temps de séjour des crayons en réacteur, comme indiqué précédemment.

1.3.2 Lien entre corrosion et hydruration

Il est connu depuis longtemps dans la littérature qu'il existe un lien très fort entre le taux de corrosion et l'hydruration. En effet, la teneur en hydrogène et l'épaisseur d'oxyde suivent la même cinétique, quel que soit l'alliage considéré [43]. Cette relation est visible sur la figure 1.11 dans le cas du Zircaloy-4 et du M5_{FRAMATOME}. Il existe donc également, comme pour l'oxydation, de grandes différences dans la cinétique de prise d'hydrogène entre les différents alliages. En effet, dans le cas de la corrosion du Zircaloy-4, la prise d'hydrogène est bien plus élevée que pour les alliages de type Zr-1 %Nb [29, 43]. Thomazet montre ainsi, comme c'est visible sur la figure 1.11, qu'après 600 jours de corrosion de M5_{FRAMATOME} à 360 °C, la teneur en hydrogène dans la gaine est de 50 ppm, teneur qui n'est atteinte qu'en 200 jours de corrosion de Zircaloy-4 [43]. Il a de plus été observé que dans la zircone issue de la corrosion du M5_{FRAMATOME}, un retard dans la prise d'hydrogène apparaît. En effet, la prise d'hydrogène ne commence qu'à partir du moment où la couche d'oxyde atteint une épaisseur de 2.5 µm [4]. La prise d'hydrogène de l'oxyde issu de la corrosion de M5_{FRAMATOME} est ainsi beaucoup plus lente que celle de l'oxyde issu de la corrosion du Zircaloy-4. Néanmoins, les mécanismes précis responsables de ces différences restent à notre connaissance inexplicables.

1.3.3 Études expérimentales du comportement de l'hydrogène dans ZrO₂

1.3.3.1 Structure bicouche de l'oxyde par rapport au comportement de l'hydrogène

Plusieurs auteurs ont montré, par une exposition isotopique en eau lourde suivie d'analyses SIMS (pour *Secondary Ion Mass Spectrometry*), que les oxydes de Zircaloy-4 et de

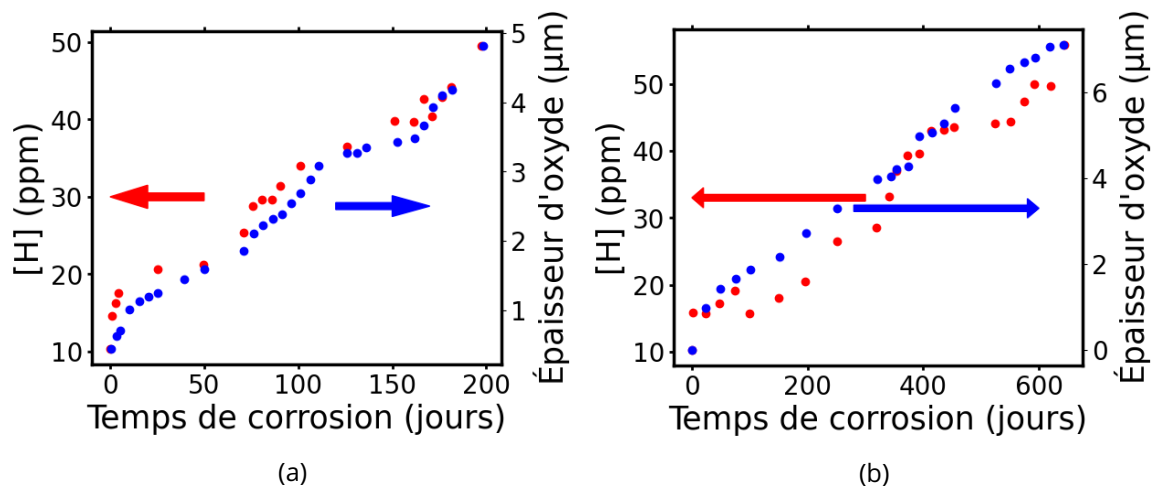


Figure 1.11 – Évolution comparée de l'épaisseur d'oxyde et de la concentration en hydrogène dans l'oxyde en fonction du temps de corrosion pour le Zircaloy-4 (a) et pour le M5_{FRAMATOME} (b). Figures refaites depuis [4].

M5_{FRAMATOME} présentent deux couches différentes quant à la diffusion de l'hydrogène [36, 64]. Ainsi, ces études montrent que dans les 300 nm les plus proches de l'interface eau/oxyde, le deutérium pénètre très facilement et diffuse rapidement. L'oxyde est dans cette zone très perméable à l'hydrogène. Par contre, au-delà, la diffusion du deutérium est beaucoup plus lente. Notons que l'irradiation de l'oxyde induit une moindre pénétration en profondeur du deutérium et une augmentation de sa concentration près de l'interface eau/oxyde [4], probablement en lien avec différents effets de piégeage par des défauts d'irradiation.

Cette structure bicouche de l'oxyde et son influence sur la répartition de l'hydrogène pendant la phase pré-transitoire a aussi été étudiée par Tupin *et al.* [41]. Ces auteurs ont corrodé des échantillons de Zircaloy-4 en autoclave à 360 °C durant 50 jours dans de l'eau. Ils ont ensuite corrodé ces échantillons dans de l'eau lourde toujours à 360 °C pour des temps beaucoup plus courts (sans palier, et avec palier de 6 h ou de 24 h). En réalisant ensuite un spectre de désorption thermique de l'hydrogène, ils ont observé l'existence de deux pics de thermodésorption, visibles sur la figure 1.12. Ces deux pics laissent entendre qu'il existe au moins deux types d'interactions différentes entre l'hydrogène et la couche d'oxyde. Ils ont observé que le pic correspondant à l'hydrogène le moins lié est saturé même en l'absence de palier isotherme à 360 °C et est donc probablement relié à des phénomènes proches de la surface, tandis que le pic le plus lié, probablement situé plus en profondeur, voit sa concentration augmenter avec le temps d'exposition à l'eau lourde. Queylat [4] a obtenu des résultats comparables en effectuant des spectres de thermodésorption dans le cadre d'une étude sur l'effet de la teneur en niobium sur la désorption de l'hydrogène. Un spectre de désorption thermique du M5_{FRAMATOME} qu'il a obtenu est donné sur la figure 1.12. Il a de son côté conclu que le pic de l'hydrogène le plus lié était présent de manière plus homogène dans l'épaisseur de l'oxyde.

Il n'y a pas d'explication communément admise dans la littérature à notre connaissance concernant ce phénomène. On peut néanmoins faire le lien entre cette structure bicouche concernant l'interaction oxyde-hydrogène et la microstructure de l'oxyde proposée

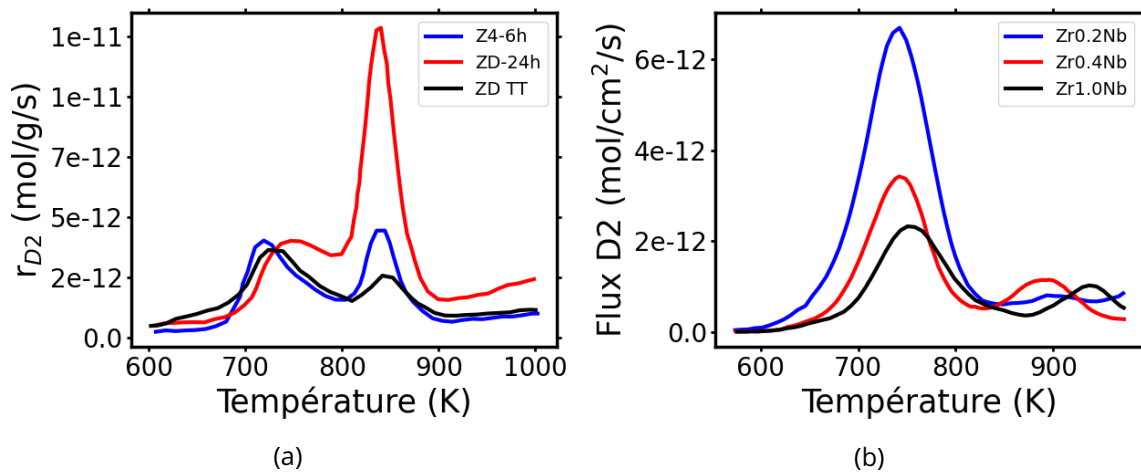


Figure 1.12 – Spectres de désorption thermique du deutérium obtenus par Tupin *et al.* [41] (a) et par Queylat [4] (b).

(a) Trois échantillons de Zircaloy-4 corrodés sous autoclave à 360 °C pendant 50 jours et exposés à de l'eau lourde à 360 °C également sans palier de temps (en noir), avec un palier de 6 h (en bleu) ou de 24 h (en rouge). Image refaite depuis [41].

(b) Trois échantillons d'alliages Zr-Nb différents corrodés sous autoclave à 360 °C pendant 203 jours et exposés à de l'eau lourde à 360 °C également pendant 4 jours. Image refaite depuis [4].

par Motta *et al.* [22] explicitée dans la section 1.2.3.

En effet, l'oxyde pré-transitoire présente d'après eux deux couches de microstructures différentes : une couche composée de petits grains équiaxes et une autre composée de longs grains colonnaires. De plus, d'après ce mécanisme, cette structure se répète à chaque cycle de corrosion, ce qui est partiellement observé par Tupin *et al.* [41] concernant le profil de concentration de l'hydrogène, comme on peut le voir sur la figure 1.13. En effet, les auteurs observent que le profil SIMS de concentration de l'hydrogène dans la couche obtenue en régime post-transitoire (numérotée 3) est très similaire à celui obtenu initialement en régime pré-transitoire (non visible sur la figure). Précisons que sur cette figure, les sous-couches numérotées 1 et 2 correspondent à la couche obtenue en pré-transition, et la couche numérotée 3 est celle obtenue en post-transition. Notons que l'allure de la courbe 2 a changé après la transition cinétique, reflétant une perméabilité plus importante à l'hydrogène qu'initialement qui pourrait être expliquée par les fissurations observées par Motta *et al.* [22] avant la renucléation de petits grains équiaxes.

Ainsi, on pourrait imaginer que le pic de thermo-désorption correspondant à l'hydrogène le moins lié mesuré par Tupin *et al.* [41] corresponde à de l'hydrogène situé plutôt dans la zone de l'oxyde composée de petits grains équiaxes, tandis que l'hydrogène correspondant au pic le plus lié pourrait être lui localisé plutôt dans celle composée de grains colonnaires. Celle-ci étant bien plus épaisse que la première et notamment dans le M5_{FRAMATOME}, cela pourrait par ailleurs justifier le fait que Queylat [4] trouve que l'hydrogène du pic le plus lié est réparti de manière plus homogène dans l'oxyde. Enfin, la porosité plus importante observée dans la zone des grains équiaxes par MET [48] pourrait expliquer en partie la diffusion beaucoup plus rapide du deutérium observée dans la couche externe [36, 41, 64].

Pour finir, les tailles caractéristiques des couches externes mesurées sont comparables. En effet, l'épaisseur de cette couche externe perméable formée sur M5_{FRAMATOME} avant la

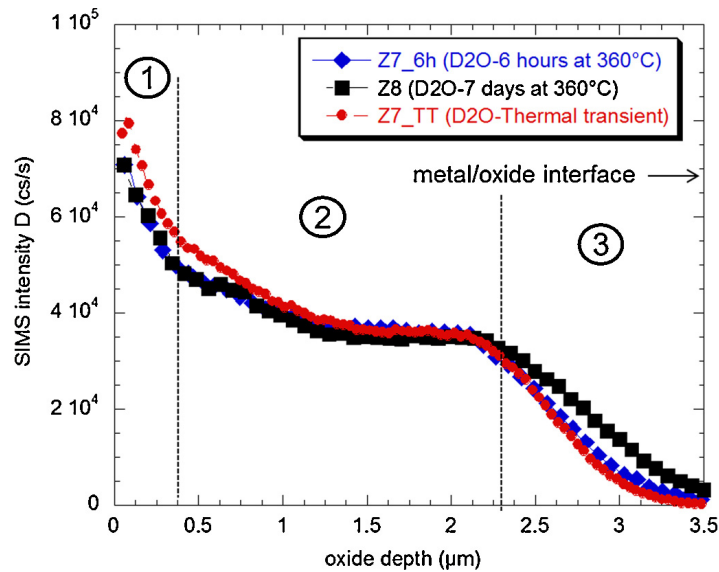


Figure 1.13 – Profil SIMS de concentration du deutérium obtenu sur des échantillons de Zircaloy-4 corrodés sous autoclave à 350 °C pendant 50 jours et exposés à de l'eau lourde à 360 °C sans palier de temps (ronds rouges), avec un palier de 6 h (losanges bleus) ou de 7 jours (carrés noirs). Figure issue de [41].

pré-transition est mesurée à 0.45 μm par Queylat [4]. Ceci correspond bien à l'épaisseur de la couche de grains équiaxes obtenue sur du Zr-1 %Nb mesurée sur l'image obtenue par TKD (pour *Transmission Kikuchi Diffraction*) par Hu *et al.* [49], qui est de l'ordre de 0.5 μm. Cette image est présentée sur la figure 1.10.

Cependant, bien que ces deux structures bicouche correspondent plutôt bien, le lien entre les deux n'est pas clairement établi par la littérature.

1.3.3.2 Forme et localisation de l'hydrogène dans l'oxyde

Bien que les liens entre l'hydruration et la corrosion de la zircone soient connus depuis longtemps, ils ne sont pas encore bien compris. De même, la diffusion de l'hydrogène dans cette couche d'oxyde est également mal comprise. En effet, on ne sait pas par où l'hydrogène passe pour accéder à l'interface métal/oxyde, ni sous quelle forme il se trouve. Il existe dans la littérature plusieurs théories : certains auteurs pensent que l'hydrogène diffuse sous forme de protons en passant par les éléments de la microstructure que sont les pores, les fissures ou bien les joints de grains [25, 28, 65, 66], potentiellement sous l'impulsion d'un champ électrique, d'autres supposent que l'hydrogène traverse la zircone dans un premier temps sous forme de molécules de dihydrogène dans les nanopores [67]. Cependant, aucune de ces théories n'est parvenue à un réel consensus. Nous allons ici passer en revue quelques possibilités évoquées dans la littérature.

Certains auteurs [68] supposent que l'hydrogène pourrait diffuser sous forme d'ions hydroxyde. C'est en fait assez peu probable : en effet, dans ce cas-là, la FHA ne pourrait pas excéder 50 % d'après Allen *et al.* [2], ce qui est pourtant parfois observé. Par des considérations expérimentales, Bisor [36] a également infirmé cette hypothèse, en menant des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sur des échantillons de Zircaloy-4 et de Zr-1 %Nb corrodés en eau primaire en autoclave. Ainsi, les spectres obtenus montrent que

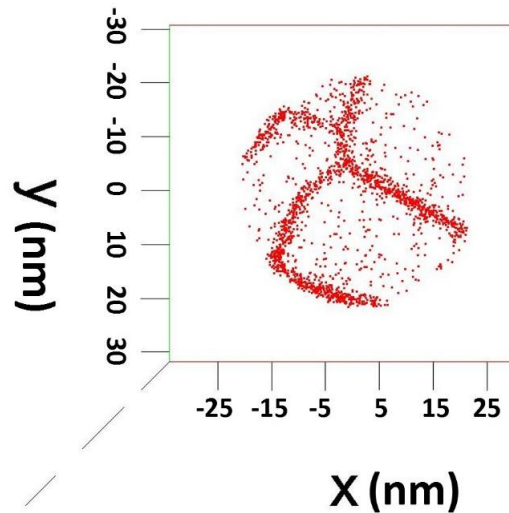


Figure 1.14 – Projection dans le plan normal à la pointe SAT de la localisation d'ions OD^+ dans un échantillon de Zr-0.2%Nb corrodé pendant 10 jours dans une autoclave et exposé à de l'eau lourde pendant 6 h. Cette figure est issue de [4].

l'on n'observe pas de bande caractéristique de la liaison O–H. De plus, l'ion hydroxyde est, d'après des simulations *ab initio*, peu stable en milieu dit « réducteur », correspondant à une situation environnementale proche de celle à l'interface métal/oxyde. Ainsi, leur contribution à la diffusion vers cette interface paraît très peu probable pour Malki *et al.* [37].

En menant une étude mixte expérience-simulation, Hu *et al.* [67] ont observé un réseau de nanopores ayant l'air interconnectées dans la couche d'oxyde externe (la couche peu protectrice), et étudié la dissociation de $(H_2)_i$ en surface ainsi que les barrières de migration de H entre différents sous-oxydes. Ces auteurs ont aussi émis l'hypothèse que l'hydrogène pouvait diffuser dans cette couche externe sous forme de $(H_2)_i$ gazeux en passant par les nanopores, jusqu'à atteindre la couche de sous-oxydes près de l'interface métal/oxyde. Cependant, cette théorie paraît peu probable car il a été observé qu'une polarisation anodique réduit la prise d'hydrogène, ce qui suggère plutôt une diffusion de l'hydrogène à l'état protonique [69]. Ce fait est assez souvent admis dans la littérature [4, 66, 70, 71]. De plus, Couet *et al.* [40] considèrent que la diffusion des protons est régie par le champ électrique. Néanmoins, ils trouvent une corrélation entre l'augmentation de la densité volumique des pores à l'interface métal/oxyde au fur et à mesure de la corrosion avec une diminution de l'énergie des barrières de diffusion des protons [66]. D'après leur interprétation, la diffusion des protons serait alors facilitée par les pores, ce qui pourrait conduire à imaginer une diffusion du proton à la surface de ceux-ci (l'effet du champ électrique contredisant la diffusion éventuelle de H_2 sous forme moléculaire), mais cela ne reste qu'une possibilité.

Des images obtenues récemment par Sonde Atomique Tomographique (SAT) ont montré un enrichissement en hydrogène dans des endroits de la zircone identifiés comme étant les joints de grains par des critères de taille [3, 4]. Ces zones surconcentrées en hydrogène sont montrées sur la figure 1.14.

L'enrichissement observé dans les joints de grains de la zircone dépend de la composition de l'alliage corrodé considéré. Par exemple, pour différents alliages Zr-Nb, Queyhat [4]

montre que moins il y a de niobium dans l'alliage, plus l'hydrogène est surconcentré aux joints de grains. Cela reflète possiblement des interactions particulières entre l'hydrogène et le niobium, comme une stabilisation de l'hydrogène dans le volume par le niobium en solution solide. En plus de cet enrichissement, les analyses de Queylat [4] aboutissent à des résultats contradictoires quant à la diffusion de l'hydrogène dans les joints de grains. En effet, le deutérium est localisé dans les joints de grains, et plus la pointe SAT est prélevée profondément dans l'oxyde, plus l'hydrogène est surconcentré aux joints de grains : l'hydrogène situé dans les joints de grains atteindrait donc plus rapidement des profondeurs d'oxyde plus importantes. Cependant, dans des essais menés en désorption, la concentration d'hydrogène dans le volume et dans les joints de grains évolue sensiblement de la même manière. Face à ces deux comportements contradictoires, aucune conclusion ne peut raisonnablement être tirée.

La forme précise sous laquelle l'hydrogène est stable a été étudiée par plusieurs auteurs par simulation *ab initio*. Nous nous intéresserons à ces études plus précisément dans le chapitre 3.

1.3.3.3 Coefficients de diffusion

Dans la littérature, de nombreux coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la zircone ont été mesurés. Nous en avons regroupé un certain nombre dans le tableau 1.3. On peut y remarquer que les coefficients de diffusion obtenus sont très différents : en extrapolant leurs valeurs à 327 °C, ils s'étalent sur cinq ordres de grandeur, en étant compris entre 5×10^{-18} et $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette extrême dispersion des valeurs est due aux différents alliages utilisés, mais surtout à la diversité des protocoles de mesure. En effet, les essais menés par absorption ou implantation d'hydrogène aboutissent à des coefficients de diffusion bien plus élevés que ceux obtenus en perméation ou en relâchement. Cette différence est particulièrement visible sur la figure 1.15. Les énormes différences constatées entre les coefficients de diffusion obtenus par relâchement ou par implantation/absorption reflètent probablement l'existence de mécanismes ou d'espèces diffusantes différents suivant le protocole utilisé. De plus, pour les mesures obtenues par relâchement, le franchissement de l'interface métal/oxyde peut ralentir les espèces diffusantes. Enfin, on observe également que, d'une manière générale, les mesures sur des alliages à base de niobium aboutissent à des coefficients de diffusion plus élevés que celles effectuées sur des alliages à base d'étain, de type Zircaloy.

Tableau 1.3 – Coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la zircone mesurés dans la littérature.

Alliage	Pré-oxydation	Isotope	Obtention du coefficient de diffusion	Intervalle de validité (°C)	D extrapolé à 327 °C en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Ref
Zircaloy-4	360 °C en autoclave dans de l'eau pendant 170 jours	D	Exposition à de l'eau lourde puis analyses SIMS	200-300	3.07×10^{-13} dans la couche externe 2.00×10^{-14} dans la couche interne	[41]
Zr-2.5 %Nb	400 °C à l'air pour épaisseur de 2 μm	H	Implantation d'hydrogène par faisceau d'ions puis analyses NRA	300-400	6.72×10^{-14}	[72]
Zr-2.5 %Nb	400 °C pendant 30 h sous air	H	Implantation par faisceau d'ions puis analyses NRA	315-560	6.44×10^{-14}	[73]
Zr-1 %Nb	400 °C sous air pour épaisseur de 2 μm	H	Implantation d'hydrogène par faisceau d'ions puis analyses NRA	300-400	3.84×10^{-14}	[72]
GNF-Ziron	400 °C sous vapeur d'eau pendant 10 jours	D	Exposé à une atmosphère plasma de deutérium puis analyses NRA	250-400	1.49×10^{-14}	[74]
Monocristal de ZrO_2	-	H	Implantation par faisceau d'ions puis analyses NRA	253-496	5.15×10^{-15}	[75]
Zircaloy-2	360 °C pour obtention d'épaisseur de 2 μm sous eau	H	Implantation par faisceau d'ions puis analyses NRA	400-450	2.78×10^{-15}	[65]

Continue sur la page suivante

Tableau 1.3 - suite

Alliage	Pré-oxydation	Isotope	Obtention du coefficient de diffusion	Intervalle de validité (°C)	D extrapolé à 327 °C en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Ref
Zr-2.5Nb	400 °C sous vapeur pendant 48 h, pour épaisseur de 1 μm	D	Exposé à D_2 gazeux puis analyses SIMS	280-350	1.47×10^{-15}	[76]
Zircaloy-2	400 ou 600 °C sous atmosphère de O_2 , épaisseur d'oxyde variable	T	Chargement de tritium gazeux puis oxydation puis extraction sous flux gazeux	200-400	1.13×10^{-16}	[77]
Zircaloy-2	Température d'obtention et épaisseur inconnues	T	Implantation par irradiation, dosage du tritium relâché	25-411	9.34×10^{-17}	[78]
Zircaloy-4	360 °C en autoclave dans de l'eau pendant 50 jours	D	Chargement cathodique depuis solution d'eau mixte $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ puis analyses SIMS	450-500	5.15×10^{-18}	[79]

1.4 Bilan

En résumé, le phénomène de corrosion des gaines en alliage de zirconium présentes dans les réacteurs REP est très complexe. La couche d'oxyde se forme en surface par un mécanisme de croissance interne de zircone essentiellement monoclinique, avec formation de lacunes d'oxygène à l'interface métal/oxyde. La croissance de la couche d'oxyde suit tout d'abord une cinétique légèrement sub-parabolique dans ce qu'on appelle le régime pré-transitoire. Après le déclenchement d'une transition cinétique, encore mal comprise, une accélération de la corrosion intervient, et l'oxydation suit une cinétique d'apparente linéarité, composée en fait d'une succession de cycles ressemblant au régime pré-transitoire : c'est le régime post-transitoire. Concomitamment à cette oxydation, une partie de l'hydrogène de l'eau pénètre dans la gaine, diffuse à travers la couche d'oxyde et s'accumule sous l'interface métal/oxyde. La cinétique de cette prise d'hydrogène est très fortement corrélée à la cinétique

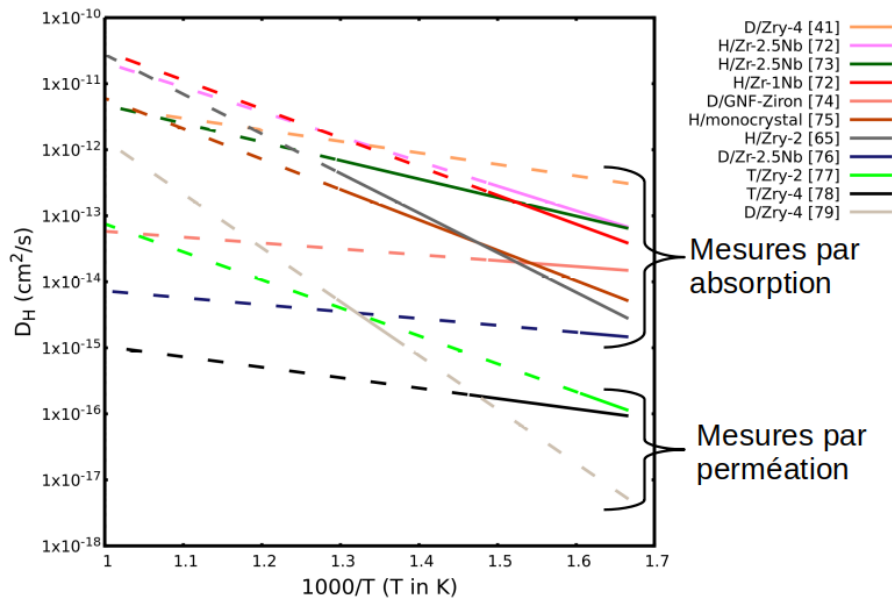


Figure 1.15 – Représentation des droites d'Arrhenius des différents coefficients de diffusion mesurés dans la littérature listés dans le tableau 1.3.

de croissance de la couche d'oxyde, sans que cela ne soit réellement expliqué. Enfin, au-delà d'un certain taux de combustion en réacteur, une accélération très franche de la corrosion se produit. De plus, l'hydrogène entretemps accumulé à l'interface métal/oxyde, précipite, ce qui induit notamment une fragilisation mécanique de la gaine qui compromet sa tenue en réacteur. À cause de cette corrosion, couplant oxydation et hydruration, les assemblages des réacteurs REP doivent être changés régulièrement.

La résistance à la corrosion de ces gaines, et donc leur longévité, ont été améliorées par le développement et l'utilisation de différents alliages de zirconium, notamment en passant à des alliages à base de niobium. Cependant, les raisons précises du comportement en corrosion de la gaine décrit précédemment ne sont pas encore entièrement élucidées, et notamment les liens entre l'hydruration et l'oxydation.

Pour comprendre ces liens, l'investigation des mécanismes précis de diffusion de l'hydrogène, et donc son interaction avec le volume et les éléments de la microstructure, apparaît comme étant d'une importance fondamentale. Ces mécanismes peuvent être étudiés plus précisément grâce à la simulation à l'échelle atomique. En effet, celle-ci permet par exemple de déterminer sous quelle forme exacte l'hydrogène est stabilisé, ce qui est impossible à déterminer précisément de manière expérimentale. De plus, cela permet d'étudier les chemins de diffusion les plus favorables, ou bien les éventuels effets de piégeage et de dépiégeage avec différents éléments précis de la structure. Nous nous proposons donc d'utiliser la simulation à l'échelle atomique afin d'apporter notre contribution à la compréhension de ces mécanismes.

Dans un premier temps, nous allons étudier les différentes interactions de l'hydrogène avec les défauts ponctuels du volume de la zircone monoclinique en procédant à des simulations à l'échelle atomique grâce à des calculs DFT. Nous étudierons les stabilités relatives des différentes formes possibles de l'hydrogène dans le volume à différents états de charge, puis nous calculerons les concentrations respectives de tous les défauts ponctuels considérés,

afin de déterminer les formes préférentielles de l'hydrogène dans le volume de la zircone.

Nous utiliserons ces calculs de stabilité pour déterminer l'influence de la forme de l'hydrogène et des interactions entre l'hydrogène et les lacunes d'oxygène sur la diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène. Nous calculerons pour cela de nombreuses barrières de diffusion entre les différentes positions stables des différents défauts grâce à la méthode NEB, afin d'étudier plus en profondeur les effets de piégeage. Un coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la zircone monoclinique tenant compte des différentes formes de l'hydrogène et de ses interactions avec l'oxygène sera alors calculé, grâce au code de calcul dédié KineCluE.

Enfin, nous étudierons la diffusion de l'hydrogène dans les joints de grains de la zircone. Dans cet objectif, nous simulerons deux joints de grains modèles grâce à un potentiel interatomique, en procédant à des relaxations statiques. Une fois obtenues les structures les plus stables possibles de ces deux joints de grains, l'objectif sera d'étudier l'interaction de l'hydrogène avec ceux-ci en insérant un atome d'hydrogène interstitiel à l'intérieur de ces joints. Les positions accessibles ainsi que les énergies de migration dans les deux joints de grains seront alors étudiées, et comparées avec celles dans le volume.

Chapitre 2

Techniques et méthodes utilisées

2.1 Calculs d'énergie à l'échelle atomique

Nous allons dans cette partie présenter les différentes méthodes de calcul d'énergie que nous utilisons dans cette thèse. Nous commencerons par introduire le concept de paysage énergétique afin de définir les différents points particuliers qui nous intéressent, et décrire à quoi ressemble en pratique une boîte de simulation atomique. Ensuite, les deux méthodes de calcul d'énergie utilisées dans ce travail seront détaillées, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les potentiels interatomiques. Nous terminerons par les méthodes de calcul associées au franchissement des barrières énergétiques.

2.1.1 Paysages énergétiques

2.1.1.1 Présentation générale

Les interactions entre atomes sont responsables de l'énergie du système et influencent nombre de ses propriétés, comme par exemple sa réactivité ou bien ses propriétés mécaniques. Les calculs d'énergie à l'échelle atomique sont donc d'une importance fondamentale dans la compréhension du comportement des matériaux ou des molécules.

La distribution de cette énergie en fonction des configurations atomiques est appelée la « surface d'énergie potentielle », ou plus couramment le « paysage énergétique » du système, et joue un très grand rôle dans la détermination du comportement et des propriétés du système. Le paysage énergétique est gouverné par la composition chimique du système – un alliage même faiblement allié n'aura pas le même paysage énergétique qu'un métal pur par exemple – mais dépend également de nombreux paramètres externes comme la pression ou bien l'environnement chimique du système (la présence d'un catalyseur par exemple).

En caractérisant le paysage énergétique d'un système, on aura accès à énormément d'informations sur le système et son comportement. On va en pratique s'atteler à calculer des points particuliers de ce paysage comme les minima d'énergie grâce à des calculs de force, tel que détaillé ci-après. Ces forces peuvent être calculées sur la base de la mécanique classique, comme dans le cadre des potentiels interatomiques, ou en utilisant la mécanique quantique, comme pour la DFT.

2.1.1.2 Calcul des points particuliers du paysage énergétique

Le long d'un paysage énergétique, l'énergie varie suivant la configuration atomique. Il y a donc des minima et des maxima d'énergie. En particulier, dans les calculs d'énergie, ce sont souvent les minima qui nous intéressent. Les minima locaux correspondent à des configurations métastables du système, tandis que le minimum global correspond à la configuration stable.

Dans notre travail, pour déterminer la structure atomique de la configuration stable de la zirconite monoclinique, on va minimiser l'énergie de la structure. Pour cela, on réalise ce qu'on appelle un calcul de relaxation atomique, qui se décompose d'une manière générale en plusieurs étapes. Tout d'abord, on rentre une configuration de départ, par exemple la configuration décrite expérimentalement. Le code de calcul calcule alors les forces appliquées sur chaque atome et l'énergie correspondant à cette configuration. Ensuite, grâce à un algorithme de minimisation, le code de calcul modifie la configuration atomique progressivement de manière à diminuer petit à petit la force appliquée sur chaque atome. Cela permet d'accéder à des configurations atomiques ayant des énergies de plus en plus faibles. Cette minimisation se poursuit jusqu'à obtenir une structure d'énergie minimale.

En pratique, il est nécessaire de définir un critère d'arrêt pour signifier au code de calcul qu'il est suffisamment proche du minimum et qu'il peut s'arrêter. Ce critère peut porter sur l'énergie calculée ou bien sur les forces interatomiques. Un critère sur l'énergie est atteint quand une ou parfois plusieurs itérations de suite aboutissent à des structures possédant des énergies successives dont la différence est inférieure à un certain seuil. De son côté, un critère sur les forces est atteint lorsque toutes les forces interatomiques calculées sont inférieures à un certain seuil.

Dans certains cas, il peut exister plusieurs positions stables d'intérêt, donc différents minima locaux dans le paysage énergétique. Par exemple, lorsque l'on cherche les positions stables du dihydrogène interstitiel dans la zirconite, il en existe potentiellement plusieurs. Les minima locaux sont alors discriminés selon leurs énergies respectives.

Enfin, nous allons dans ce travail être amenés de manière récurrente à déterminer la barrière d'énergie entre deux positions stables, par exemple la barrière d'énergie nécessaire à un atome d'hydrogène pour passer d'une position interstitielle à une autre. Le chemin reliant les deux positions stables considérées et possédant le plus d'intérêt au niveau statistique est le « chemin d'énergie minimale », souvent abrégé MEP en anglais (pour *Minimum Energy Path*) [80]. Le long de ce chemin, il existe nécessairement un point d'énergie maximale. Un tel point est un « point-selle » du paysage énergétique, défini comme étant un maximum d'énergie dans une direction du paysage énergétique, et un minimum dans toutes les autres directions. Ce type de points est fondamental dans l'étude des barrières énergétiques à franchir entre deux positions stables. La méthode utilisée permettant de calculer les points-selles est détaillée dans la section 2.1.5.2.

2.1.2 Boîtes de simulation et conditions aux limites périodiques

Dans les calculs d'énergie à l'échelle atomique dans les oxydes cristallins que nous menons dans ce travail, nous appelons « boîtes de simulation » les structures que l'on rentre dans

les codes de calcul. Les fichiers sont constitués des coordonnées et de l'élément de chaque atome, ainsi que d'une base qui définit la taille et la forme de la boîte. C'est dans cette base que sont ensuite exprimées les différentes coordonnées. Le nombre d'atomes pouvant être contenus dans la boîte de calcul dépend très fortement de la méthode de calcul utilisée : une boîte de simulation DFT peut contenir de quelques atomes à un ou deux milliers, tandis qu'une boîte de simulation traitée en potentiels interatomiques peut en contenir jusqu'à plusieurs millions.

Néanmoins, dans tous les cas, la boîte contient un nombre fini d'atomes. Afin d'étudier de manière plus réaliste le comportement des cristaux simulés, qui contiennent en réalité un nombre très important d'atomes, on utilise dans tous nos calculs des conditions aux limites périodiques. Avec cette approche, les boîtes de simulation construites sont artificiellement reproduites par le code de calcul dans les trois dimensions. Cela permet d'imiter le comportement du volume du cristal et de supprimer les effets de bord de la boîte et donc les erreurs associées.

2.1.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'objectif de cette partie est dans un premier temps de présenter rapidement la théorie de la fonctionnelle de la densité, méthode de calcul utilisée dans cette thèse pour l'étude de la diffusion en volume de l'hydrogène dans la zircon. Dans un second temps, les différents détails techniques utilisés dans cette thèse liés à la DFT sont explicités.

Notons que cette courte présentation de la DFT ne se veut absolument pas exhaustive et est volontairement simplifiée. Une description beaucoup plus précise et exhaustive en est donnée dans plusieurs revues de la littérature [81, 82].

2.1.3.1 Présentation générale

La DFT, pour *Density Functional Theory* (ou Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en français), est une méthode de calcul, parfois désignée comme étant une méthode *ab initio*, utilisée pour étudier les structures électroniques de systèmes physiques ou chimiques. Dans de tels systèmes, la fonction d'onde multi-électronique contient toutes les informations sur le système, mais l'équation de Schrödinger multi-électronique qui la décrit est trop complexe pour être résolue de manière exacte dans la plupart des cas. Afin de contourner la résolution exacte de l'équation de Schrödinger multi-électronique, l'idée de la DFT est de se dire que la densité électronique $n(\vec{r})$ contient toutes les informations sur les différentes corrélations d'un système multi-électronique. Or, celle-ci ne dépend que des trois variables spatiales et est donc indépendante du nombre d'électrons. Cette propriété la rend beaucoup plus aisée à manipuler que la fonction d'ondes multi-électronique, dépendant de $3N$ variables, où N est le nombre d'électrons. C'est donc à la densité électronique que la DFT s'intéresse, plutôt qu'à la fonction d'onde [81].

En considérant un système électronique à N électrons plongé dans un champ extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, représentant les interactions noyaux-électrons, Hohenberg et Kohn ont démontré en 1964 deux théorèmes portant maintenant leur nom, qui vont donner naissance par la suite à la DFT [83]. Le premier théorème stipule que deux Hamiltoniens différents ne

peuvent avoir la même densité électronique pour deux états fondamentaux dégénérés, ce qui signifie que l'énergie de l'état fondamental d'un système peut être exprimée comme une unique fonctionnelle de la densité électronique. Le deuxième théorème affirme que cette fonctionnelle $E[n(\vec{r})]$ peut être minimisée, que son minimum correspond à l'énergie de l'état fondamental, et que la densité électronique $n_0(\vec{r})$ correspondant à ce minimum est la densité électronique de l'état fondamental. En théorie, l'énergie de l'état fondamental du système peut donc être trouvée en minimisant cette fonctionnelle, ce qui permet d'obtenir les différentes propriétés de l'état fondamental du système.

Cependant, la fonctionnelle universelle nécessaire à la DFT est inconnue et ne peut donc pas être directement utilisée. Pour résoudre ce problème, Kohn et Sham ont proposé en 1965 des équations qui permettent de contourner cette difficulté [84]. Pour cela, ils ont considéré un système S contenant N électrons interagissant soumis à un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$. Ils ont alors décomposé son énergie comme étant celle d'un système virtuel S_0 composé de N électrons non-interagissant soumis à un potentiel inconnu $V_S(\vec{r})$ compensant l'absence d'interactions. Le lien entre le potentiel réel $V_{ext}(\vec{r})$ et le potentiel fictif $V_S(\vec{r})$ est alors fait par l'introduction d'une autre fonctionnelle, appelée « énergie d'échange et de corrélation ». Ainsi, seule cette dernière fonctionnelle est inconnue, tout le reste étant calculable de manière exacte. Cette décomposition permet de résoudre N équations mono-électroniques plutôt qu'une équation multi-électronique. En les résolvant, la densité électronique du système S_0 , qui est par construction la même que celle du système S , est alors obtenue.

Toutefois, pour ce faire, il faut approximer l'énergie d'échange et de corrélation, dont la fonctionnelle la reliant à la densité électronique est l'unique inconnue restante. Celle-ci peut être approximée à différents niveaux de précision.

L'une des approximations les plus simples, historiquement la première, est la LDA (pour *Local Density Approximation*), proposée par Kohn et Sham [84]. Celle-ci suppose que la densité locale d'énergie d'échange et de corrélation en un point ne dépend que de la densité électronique en ce point. Elle ne prend pas du tout en compte l'environnement du point de calcul, ni même son environnement immédiat : cela revient à considérer que la densité est localement uniforme. Cela conduit à une sous-estimation chronique de l'énergie d'échange et à une surestimation de l'énergie de corrélation.

Pour améliorer cette approximation, la GGA (pour *Generalized Gradient Approximation*) peut être utilisée. Ce niveau d'approximation supérieur cherche à corriger la LDA en prenant en compte le gradient de la densité, ce qui permet de tenir compte du voisinage immédiat. De nombreuses fonctionnelles GGA existent dans la littérature [85-90], de même que pour la LDA.

Bien que la GGA donne des résultats corrects pour certains types de calculs, d'autres approximations plus précises mais également plus coûteuses en calcul, telles que les fonctionnelles hybrides, ont été développées. Dans ces fonctionnelles, l'énergie d'échange possède une composante exacte issue de l'approximation Hartree-Fock et une autre provenant donc de la GGA ou de la LDA. Cette approche donne de meilleurs résultats que la GGA, mais a un coût de calcul largement supérieur. De même que pour les fonctionnelles GGA, de nombreuses fonctionnelles hybrides existent dans la littérature [91-95].

En pratique, dans le cas de la simulation de systèmes cristallins, les codes de calcul de DFT vont utiliser la périodicité de ces cristaux pour résoudre les équations de Kohn-Sham. En effet, les fonctions d'onde possèdent la même périodicité que le réseau de Bravais du cristal considéré. Dans ce cas, les codes de DFT utilisent alors le théorème de Bloch, qui dit que les fonctions d'onde ψ solutions de l'équation de Schrödinger peuvent se décomposer sous la forme d'une fonction périodique $u_{\vec{k}}$ de périodicité du réseau et d'une exponentielle, comme indiqué par l'équation 2.1 :

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.1)$$

Dans les codes de calcul, ces fonctions périodiques $u_{\vec{k}}$ sont développées en combinaisons linéaires de fonctions de base. Dans le cas de systèmes cristallins périodiques, les bases utilisées sont souvent des bases d'ondes planes, sommées sous la forme de séries de Fourier dans l'espace réciproque. Il est alors défini une énergie de coupure : les ondes planes possédant une énergie cinétique supérieure à cette énergie de coupure ne sont pas considérées. Ainsi, plus cette énergie de coupure est élevée, plus la base d'ondes planes est grande et donc plus les calculs sont précis, mais aussi plus ils sont coûteux en temps de calcul.

Néanmoins, le choix d'une énergie de coupure permettant d'avoir un temps de calcul raisonnable aboutit à un nombre de fonctions de base trop peu élevé pour bien décrire les fonctions d'ondes des électrons de cœur, notamment à cause de leurs oscillations rapides [96]. Ces électrons étant de toute façon beaucoup moins importants que les électrons de valence dans la description physico-chimique des matériaux, leur prise en compte précise n'a pas un rôle fondamental. Ainsi, pour accélérer les calculs, des pseudo-potentiels sont utilisés. Le but de ces derniers est de mimer les interactions entre les électrons de cœur et les électrons de valence sans avoir à les calculer précisément. Dans le cadre de leur utilisation, des pseudo-fonctions d'onde sont utilisées dans un certain rayon autour du noyau atomique, en lieu et place de la fonction d'onde multi-électronique. Différentes conditions de continuité peuvent être choisies pour relier les pseudo-fonctions d'onde et la fonction d'onde multi-électronique : il existe ainsi plusieurs types de pseudo-potentiels [97-101].

L'utilisation de ces pseudo-potentiels permet de choisir une énergie de coupure relativement faible car seules les fonctions d'onde des électrons de valence vont être réellement calculées. Cela accélère de manière importante les calculs tout en ne perdant que des informations peu utiles dans la détermination des propriétés physico-chimiques du matériau. Les pseudo-potentiels sont aujourd'hui extrêmement utilisés dans le cadre de la simulation de matériaux cristallins.

2.1.3.2 Cadre utilisé dans nos calculs DFT

Après cette présentation très globale de la DFT, nous allons maintenant préciser plus exactement le cadre des calculs DFT menés dans cette thèse. Ceux-ci sont menés grâce au code de calcul VASP (pour *Vienna Ab initio Simulation Package*) [102, 103]. Deux types d'approximation sont utilisés : la GGA ainsi que les fonctionnelles hybrides. Dans la plupart des cas, la GGA est utilisée dans ces travaux pour pré-converger les calculs et donc trouver une première structure. À partir de la structure obtenue, une fonctionnelle hybride est utilisée pour obtenir les résultats définitifs exploités et présentés.

Nous avons fait ce choix d'utiliser une fonctionnelle hybride tout d'abord pour une question de précision bien plus importante, mais également dans l'objectif d'étudier les différentes charges des défauts ponctuels. En effet, les niveaux d'énergie des défauts ponctuels se situent dans le gap. La bonne prise en compte de ce dernier est donc importante. Or, la GGA sous-estime de façon systématique la valeur du gap, ce que le terme issu de Hartree-Fock des fonctionnelles hybrides corrige. Celles-ci calculent donc le gap de façon bien plus correcte. L'utilisation de telles fonctionnelles nous apparaît donc comme essentielle dans la détermination du comportement des différents défauts ponctuels.

La fonctionnelle GGA utilisée tout au long de ce travail est la fonctionnelle PBE [90], qui est très couramment utilisée dans la littérature dans le cadre d'études DFT dans les oxydes. La fonctionnelle hybride utilisée est elle la fonctionnelle HSE06 [95]. Elle a la particularité d'être une fonctionnelle hybride dite *range-separated*. Dans de telles fonctionnelles, l'énergie d'échange est séparée en deux parties, l'une à courte portée et l'autre à longue portée. L'énergie d'échange à courte portée possède alors deux composantes, une composante exacte et une autre non exacte, tandis que l'énergie d'échange à longue portée ne possède qu'une composante non exacte issue de la DFT (souvent de la GGA). Cela permet de calculer plus rapidement l'énergie d'échange à longue portée. Dans ce travail, la composante d'échange issue de la DFT dans les calculs menés en HSE06 est déterminée en utilisant la fonctionnelle PBE. Notons que les boîtes de simulation que nous considérons en DFT comportent une centaine d'atomes. De plus, les calculs menés pour les défauts chargés donnant un nombre d'électrons impairs sont polarisés en spin. Cela permet une bonne prise en compte des électrons non appariés.

Les pseudo-potentiels utilisés dans nos calculs sont des potentiels PAW (pour *Projector Augmented Wave*) [100, 101]. Dans le cadre de l'utilisation de ces potentiels, la fonction d'onde multi-électronique est issue d'une transformation linéaire de la pseudo-fonction d'onde. Dans cette transformation interviennent différents projecteurs qui vont s'appliquer à la pseudo-fonction d'onde, d'où le nom de cette méthode. Cette méthode est en fait fondamentalement équivalente à des méthodes prenant en compte tous les électrons, dont les électrons de cœur en les « gelant », tout en ayant des performances en termes d'efficacité de calcul comparables à des pseudo-potentiels [96]. Ainsi, l'utilisation des potentiels PAW permet d'abaisser drastiquement l'énergie de coupure utilisée et donc de réduire considérablement les temps de calcul, tout en aboutissant tout de même à des résultats d'une très grande précision, même dans des cas complexes [101]. Leur utilisation est très répandue aujourd'hui.

En pratique, lors de la relaxation atomique d'une structure, comme expliqué de manière globale dans la section 2.1.1, les différentes forces et l'énergie de la structure initiale sont calculées (ici donc par DFT), puis la structure est modifiée par un algorithme de minimisation des forces, et celles-ci ainsi que l'énergie sont recalculées. Cette étape recommence jusqu'à ce que l'on ait atteint un critère de convergence choisi. Dans ce travail, la minimisation se poursuit tant qu'il existe une force interatomique supérieure à $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Cette valeur a été choisie après différents tests préliminaires, de façon à avoir un bon compromis entre la précision des calculs et leur durée. Deux algorithmes de minimisation ont été utilisés, suivant la facilité de convergence de chaque calcul : l'algorithme du gradient conjugué [104], ainsi

que l'algorithme RMM-DIIS [105], tous deux implémentés dans VASP.

2.1.4 Potentiels interatomiques

Dans cette partie, nous allons décrire les potentiels interatomiques de manière générale en introduisant quelques exemples. Ensuite, nous allons présenter le potentiel utilisé dans ce travail, nommément le potentiel ReaxFF [106]. Enfin, les calculs utilisant ce potentiel interatomique seront détaillés, en précisant notamment le code utilisé et les critères de convergence fixés.

2.1.4.1 Présentation générale

La DFT permet de mener des calculs d'une précision remarquable, mais sur un faible nombre d'atomes, de l'ordre de quelques centaines. C'est potentiellement suffisant pour simuler des molécules de taille raisonnable ou bien le volume de matériaux solides cristallins comme les métaux ou les oxydes. Cependant, dans certains cas, on a besoin d'un nombre bien plus élevé d'atomes. Cela peut être le cas en particulier lorsque l'on veut étudier de grandes molécules biologiques, un matériau polycristallin ou bien des défauts linéaires ou planaires impliquant un grand nombre d'atomes, comme certains joints de grains ou dislocations. Les potentiels interatomiques permettant de simuler des systèmes de plusieurs milliers voire millions d'atomes, ils sont largement utilisés pour traiter et décrire les cas précédents.

Ces potentiels interatomiques décrivent les interactions entre les noyaux uniquement. Les électrons ne sont pas pris en compte de manière explicite dans cette approche, mais implicitement au travers de la charge des atomes, parfois susceptible de varier au cours du calcul. Au contraire des calculs DFT, les calculs réalisés avec les potentiels interatomiques reposent sur la mécanique newtonienne classique. Ainsi, ces calculs sont bien moins coûteux en termes de puissance de calcul et de place mémoire, et sont donc beaucoup plus rapides. C'est pour cela qu'ils peuvent être utilisés pour modéliser des systèmes beaucoup plus gros. Cependant, ils sont de manière générale beaucoup moins précis, mais également beaucoup moins transférables. Ils sont donc paramétrés pour un système donné, comme explicité ci-après.

Il existe de nombreux potentiels interatomiques dans la littérature. À titre d'exemple, le potentiel BMFD1 (pour Buckingham-Morse-Fermi-Dirac 1) a été paramétré par Bandura *et al.* [107]. Il reproduit d'après ces auteurs la zirconite monoclinique étudiée dans ce travail. C'est un potentiel de paire, c'est-à-dire qu'il modélise l'interaction entre deux atomes seulement et ne prend pas du tout en compte les effets à N corps. Il utilise une somme de trois types de potentiels différents pour représenter les différentes interactions interatomiques, desquels est issu son nom.

Dans ce potentiel, l'énergie potentielle E_{ij} entre deux ions i et j est donnée par l'équation 2.2 :

$$E_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - D_{ij} \left[\left(1 - e^{-a_{ij}(r_{ij}-r_{0,ij})} \right)^2 - 1 \right] - \frac{K_{ij}}{1 + e^{B_{ij}(r_{ij}-r_{1,ij})}} \quad (2.2)$$

où r_{ij} est la distance entre les deux atomes i et j , q_i et q_j sont leur charge ionique respective, et les termes A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} , D_{ij} , α_{ij} , $r_{0,ij}$, K_{ij} , B_{ij} et $r_{1,ij}$ sont différents paramètres ajustables. Chaque terme de cette somme correspond physiquement à la prise en compte d'une interaction particulière. Par exemple, le premier terme vise à modéliser les interactions coulombiennes entre les deux atomes, tandis que le troisième vise à reproduire les effets dipolaires induits.

Pour que ce potentiel soit utilisable, il faut le paramétrer, c'est-à-dire attribuer une valeur aux neuf paramètres. Cette paramétrisation dépend des deux atomes considérés, et doit donc être réalisée pour un système précis, ici la zircone ZrO_2 dans ses différentes phases allotropiques, l'objectif étant de reproduire certaines propriétés en particulier. Dans le cas de BMFD1, la paramétrisation est effectuée afin de correspondre à des données calculées par DFT.

Comme décrit précédemment, ce potentiel interatomique est un potentiel de paire composé d'une somme de potentiels simples paramétrés. Dans d'autres potentiels, des termes d'interaction à trois corps ou plus peuvent également être pris en compte afin d'améliorer la précision des calculs. Par exemple, la prise en compte de la variation d'énergie potentielle associée à la modification de l'angle formé par deux liaisons va faire intervenir un terme d'interaction à trois corps.

D'autres types de potentiels plus complexes existent, ne dépendant pas forcément que de termes géométriques, permettant de modéliser d'autres systèmes. Par exemple, les potentiels EAM (pour *Embedded Atom Model*) dépendent également de la densité électronique, et sont très utiles notamment pour modéliser les liaisons métalliques et donc les métaux.

Avec les potentiels interatomiques, on peut procéder à des calculs de relaxation de structures, mais on peut également faire de la dynamique moléculaire. Celle-ci consiste à modéliser l'évolution d'un système au cours du temps dans le potentiel interatomique considéré (même si de la dynamique moléculaire *ab initio* est possible également, sur des temps d'évolution évidemment beaucoup plus courts). Le principe est alors de laisser évoluer le système suivant le principe fondamental de la dynamique. Dans notre travail, nous ne ferons que des calculs de relaxation atomique.

Ainsi, un nombre important de potentiels différents existe dans la littérature, paramétrés pour de nombreux systèmes différents. Dans ce travail, nous utiliserons le potentiel ReaxFF [106]. Les raisons qui nous ont amenés à choisir ce potentiel seront explicitées dans le chapitre 4.

2.1.4.2 Potentiel ReaxFF

Nous utilisons dans cette thèse le potentiel ReaxFF, pour *Reactive Force Field*, afin de modéliser la structure de deux joints de grains de la zircone monoclinique, ainsi que les positions interstitielles de l'hydrogène en leur sein et ses chemins de diffusion. Ce potentiel a été développé initialement par van Duin *et al.* [108] pour simuler le comportement d'hydrocarbures. Il a depuis été étendu et adapté pour simuler d'autres systèmes [106, 109-112]. La particularité du potentiel ReaxFF est qu'il décrit correctement les formations et dissociations des liaisons chimiques des différents systèmes pour lesquels il est paramétré, au contraire de la plupart des autres potentiels interatomiques. Les charges ioniques ainsi que les différents ordres

de liaison sont mis à jour à chaque étape de la simulation. Il permet donc de modéliser des réactions chimiques, d'où son nom. Néanmoins, cette modélisation a un coût : il est beaucoup plus paramétré que de simples potentiels de paires, et prend en compte de nombreuses énergies différentes (les interactions coulombiennes, les interactions de van der Waals, les énergies de torsion, de liaison...). À cause de ce nombre très élevé d'énergies considérées, ce potentiel est plus lent en terme de temps de calcul que des potentiels plus simples comme des potentiels de paires, mais beaucoup plus rapide que la DFT ou d'autres méthodes qui prennent en compte explicitement les électrons.

La version du potentiel ReaxFF que nous utilisons dans cette thèse est une version de 2008, développée par van Duin *et al.* [106]. Ce potentiel est particulièrement complexe. En effet, l'énergie totale calculée d'un système est décomposée en de nombreuses contributions différentes, apparaissant dans l'équation 2.3. Nous reprenons dans cette équation les notations utilisées dans l'article [106] :

$$E_{tot} = E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{conj} + E_{coa} + E_{tors} + E_{H-bond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} + E_{C2} + E_{triple} \quad (2.3)$$

Détaillons un peu plus les différents termes de cette équation :

- E_{bond} représente l'énergie de liaison, calculée notamment à partir des différents ordres de liaison, prenant en compte la contribution σ et les deux contributions π , ainsi que des corrections. Ces corrections permettent de supprimer les ordres de liaison obtenus en 1-3. Par exemple, dans le cas d'un enchaînement H-C₁-C₂, un ordre de liaison résiduel va être calculé entre H et C₂ à cause du fait que ce dernier est calculé directement à partir de la distance interatomique. Les corrections sont là pour le supprimer.
- E_{lp} est une pénalité d'énergie associée aux doublets d'électrons non liants. Cette pénalité s'applique aux atomes possédant de tels doublets, par exemple l'oxygène, qui en possède deux. Ce nombre d'électrons non liants est évidemment lié à l'ordre de liaison, par l'intermédiaire du nombre d'électrons de valence disponibles. Quand l'ordre de liaison nominal d'un tel atome est légèrement surestimé ou sous-estimé, le nombre d'électrons non liants s'en voit modifié, et légèrement sous-estimé ou sur-estimé également. Quand c'est le cas, une pénalité d'énergie s'applique à travers la contribution E_{lp} .
- E_{over} et E_{under} représentent des pénalités en cas d'hypercoordination ou de sous-coordination. Dans le deuxième cas, la pénalité n'est réellement importante que si la liaison entre deux atomes sous-coordonnés possède une composante π .
- E_{val} représente l'énergie de déformation angulaire, par rapport à l'angle d'équilibre associé aux liaisons considérées.
- E_{pen} est une pénalité d'énergie, associée aux systèmes possédant deux doubles liaisons de suite formant un angle différent de 180°.
- E_{conj} et E_{coa} représentent la stabilisation due à la mésomérie. En particulier, E_{coa} concerne uniquement la mésomérie à trois corps, comme dans un groupe nitro.
- E_{tors} est l'énergie de torsion, représentant l'énergie associée à l'angle dièdre formé entre deux plans définis chacun par trois atomes liés.

- E_{H-bond} décrit la composante associée aux liaisons hydrogène.
- $E_{vdWaals}$ et $E_{Coulomb}$ sont respectivement les contributions des interactions de van der Waals et des interactions coulombiennes. Elles sont prises en compte entre toutes les paires d'atomes. Comme mentionné précédemment, les charges ioniques intervenant dans le calcul des interactions coulombiennes sont susceptibles de varier durant le calcul, selon la méthode EEM (pour *Electron Equilibration Method*) [113].
- E_{C2} est une correction d'énergie s'appliquant uniquement aux molécules de C_2 , dont la modélisation s'avère incorrecte sinon.
- E_{triple} est une correction d'énergie s'appliquant uniquement aux liaisons C–O, afin de rendre stable le monoxyde de carbone.

Chaque terme dépend de nombreux paramètres. La plupart de ces paramètres dépendent de l'élément chimique ou de la liaison considérée. À titre d'exemple, un de ces paramètres représente le rayon de van der Waals du zirconium, utilisé dans le calcul de E_{vdW} , tandis qu'un autre représente l'énergie de dissociation d'une liaison Zr–O, utilisée dans le calcul de E_{bond} . Pour donner un ordre d'idée, il y a environ 300 paramètres de cette sorte, en comptant ceux fixés à 0. En plus de ceux-ci, il existe 39 paramètres généraux, ne dépendant pas de l'espèce atomique ou de la liaison considérée.

2.1.4.3 Cadre utilisé dans nos calculs en potentiels interatomiques

La paramétrisation du potentiel ReaxFF issu de l'article de van Duin *et al.* [106] est réalisée pour simuler la diffusion du proton dans un oxyde $BaZrO_3$ dopé yttrium. Elle est particulièrement adaptée à notre étude : elle porte sur la diffusion du proton dans un oxyde et ses joints de grains, et tous les éléments chimiques nécessaires à notre étude sont pris en compte, à savoir Zr, O et H.

La structure stable de la zircone calculée par ce potentiel est la zircone monoclinique, qui est la phase qui nous intéresse. L'angle β est cependant légèrement surévalué par rapport à la valeur expérimentale. Différents essais seront menés pour évaluer la fiabilité de ce potentiel pour notre étude. Ils seront détaillés dans le chapitre 4.

Les calculs menés dans cette thèse en ReaxFF utilisent l'implémentation disponible dans le code de calcul LAMMPS (pour *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [114, 115], par l'intermédiaire du code de calcul NDM, développé à la SRMP. Les relaxations atomiques sont menées jusqu'à ce que les forces s'appliquant sur chaque atome soient inférieures à $0.001 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$. Pour les calculs NEB (pour *Nudged Elastic Band*, méthode détaillée dans la section 2.1.5.2), le critère de convergence utilisé dans l'immense majorité des cas est $0.02 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$. Dans quelques rares cas, nous avons dû l'augmenter un peu pour des soucis de convergence, jusqu'à un maximum de $0.03 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$. L'algorithme de minimisation utilisé dans tous ces calculs est l'algorithme FIRE (pour *Fast Inertial Relaxation Engine*) [116]. Notons enfin que les calculs en potentiels interatomiques sont menés dans ce travail sur des boîtes de simulation comportant entre 15 000 et 65 000 atomes.

2.1.5 Franchissement de barrières énergétiques

2.1.5.1 Théorie de l'état de transition

Afin d'étudier la diffusion de défauts ponctuels dans les solides, nous allons nous intéresser au passage de défauts d'une position stable à une autre dans le cadre de la théorie de l'état de transition [117, 118]. D'après cette théorie, un tel saut passe par un état de haute énergie, appelé « état de transition », ce qui implique donc que le défaut franchisse une barrière d'énergie. De plus, dans sa position initiale, l'atome vibre autour de sa position d'équilibre, et son énergie oscille. La théorie de l'état de transition considère alors que le franchissement de cette barrière ne dépend que de deux paramètres : une fréquence effective de vibration et la différence d'énergie entre la position de départ et l'état de transition.

Afin de présenter les éléments caractéristiques du franchissement de ces barrières, raisonnons sur un exemple. Considérons un cristal de zircon monoclinique comportant un atome d'hydrogène situé dans un site interstitiel proche d'un deuxième site, nommés respectivement 1 et 2. Nommons E l'énergie potentielle de ce cristal, et N le nombre total d'atomes. La surface d'énergie potentielle du cristal possède alors deux minima de coordonnées proches, A et B , correspondant au cristal parfait relaxé dans lequel l'hydrogène est respectivement dans les positions interstitielles 1 et 2. Il existe dans ce cas de façon certaine au moins un point-selle entre ces deux minima, que nous appellerons P . On peut alors définir une « fréquence de saut » Γ comme étant l'inverse du temps caractéristique moyen passé par le système dans un état aux alentours de A lorsqu'il transite vers B . Cette fréquence de saut est exprimée par l'équation 2.4 :

$$\Gamma = \tilde{\nu} e^{-\Delta E/(k_B T)} \quad (2.4)$$

où ΔE est la différence d'énergie potentielle entre les configurations A et P , k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et $\tilde{\nu}$ est une fréquence effective de vibration [118], par la suite désignée « fréquence d'attaque ».

Pour des petites vibrations, on peut utiliser l'approximation harmonique pour simplifier cette expression. Dans ce cadre, la fréquence de saut va s'écrire selon l'équation 2.5 :

$$\Gamma = \left(\frac{\prod_{j=1}^{3N} \nu_j}{\prod_{j=1}^{3N-1} \nu'_j} \right) e^{-\Delta E/(k_B T)} \quad (2.5)$$

où les termes ν_j et ν'_j sont les fréquences normales de vibration autour respectivement du point A et du point P . Le point P étant un point-selle, une des fréquences de vibration est imaginaire, c'est pourquoi le produit associé ne porte que sur $3N - 1$ fréquences.

Ainsi, comme indiqué ci-avant, pour caractériser les barrières énergétiques associées à la diffusion, nous avons besoin de calculer deux types d'objets : l'énergie d'activation de cette barrière ainsi que les fréquences de vibration de l'atome autour de sa position d'équilibre initiale.

Pour accéder à l'énergie d'activation de la barrière, il est possible d'utiliser le concept de chemin d'énergie minimale. Comme rapidement introduit dans la section 2.1.1, ce chemin passe par le point-selle correspondant à l'état de transition recherché, et le long de ce

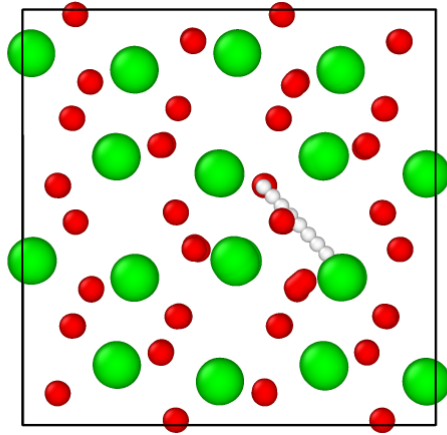


Figure 2.1 – Superposition de 7 images intermédiaires du chemin d'un hydrogène passant d'une position interstitielle à une lacune d'oxygène dans le volume de la zircone monoclinique, obtenu par interpolation linéaire. L'hydrogène est en blanc, l'oxygène en rouge et le zirconium en vert. Cette image, de même que les autres images de configurations atomiques de la suite de cette thèse, a été obtenue par le logiciel dédié OVITO [15].

chemin particulier, toutes les forces s'appliquant sur les atomes ne sont dirigées que selon ce chemin [80]. La méthode NEB utilise l'existence et les caractéristiques d'un tel chemin dans le but de trouver l'état de transition associé à une barrière énergétique, et donc son énergie. Nous allons donc maintenant présenter cette méthode permettant de calculer les énergies d'activation, puis nous présenterons ensuite comment sont calculées les différentes fréquences de vibration.

2.1.5.2 Nudged Elastic Band

Plusieurs méthodes existent pour la recherche du chemin d'énergie minimale entre deux positions stables. La méthode que nous allons utiliser dans cette thèse est appelée *Nudged Elastic Band*, abrégée NEB dans la suite de cette thèse [119]. Nous utiliserons cette méthode aussi bien dans le cadre de la DFT que dans celui des potentiels interatomiques.

Le principe général de la méthode NEB est de construire plusieurs images intermédiaires d'un système entre deux positions stables, simplement appelées « images ». Cette méthode se sert de ces images afin de trouver le chemin d'énergie minimale, permettant lui de trouver le point-selle recherché et donc l'énergie d'activation de la barrière. Par exemple, considérons deux positions stables d'un atome d'hydrogène en position interstitielle. Les images sont construites entre ces deux positions, le plus souvent par une interpolation linéaire en première approche : chaque atome est positionné à un certain point d'une ligne tracée entre les deux positions stables, par exemple à 1/8 de la ligne pour la première position d'une interpolation de 7 images. Une illustration de cette situation est donnée sur la figure 2.1. Chaque image successive est alors reliée aux images adjacentes par une interaction élastique, d'où le nom de bande élastique. Cette bande élastique est relaxée par minimisation des forces agissant sur chaque image [80, 120]. À la fin de la minimisation de ces forces, la bande élastique forme le chemin d'énergie minimale entre les deux positions stables.

En particulier, dans les calculs de recherche des chemins d'énergie minimale menés en

DFT dans le chapitre 3, nous utiliserons plus précisément la méthode CI-NEB, pour *Climbing-Image Nudged Elastic Band* [80]. Elle consiste en une légère modification de la méthode NEB au niveau du calcul des forces s'appliquant sur l'image ayant l'énergie la plus haute. Cette modification permet au point d'énergie maximale de correspondre très précisément au point-selle, ce qui n'est pas forcément le cas dans la méthode NEB originale. Nous l'utilisons dans ce travail telle qu'elle est implémentée dans VASP par l'outil VTST (pour *VASP Transition State Theory*) [80, 121].

2.1.5.3 Calcul des fréquences de vibration par la méthode des différences finies

Nous allons maintenant voir comment sont calculées les différentes fréquences de vibration associées à une barrière d'énergie dans le cadre de l'approximation harmonique. Celle-ci est valable dans le cas de vibrations associées à de faibles déplacements autour de la position d'équilibre de chaque atome. Considérons pour ceci un système composé de $3N$ atomes, où l'atome i a une masse m_i et des coordonnées $(x_{3i-2}, x_{3i-1}, x_{3i})$. Pour plus de cohérence avec les coordonnées, nous noterons la masse de l'atome i sous la forme $m_{3i-2} = m_{3i-1} = m_{3i}$. Pour obtenir les fréquences de vibration de ce système, nous avons besoin de diagonaliser la matrice Hessienne pondérée en masse de l'énergie potentielle du système considéré. Celle-ci est donnée par l'équation 2.6 :

$$H(E) = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_{3n}}} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_{3n}} \\ \frac{1}{\sqrt{m_2 m_1}} \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{1}{\sqrt{m_2 m_{3n}}} \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_{3n}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{\sqrt{m_{3n} m_1}} \frac{\partial^2 E}{\partial x_{3n} \partial x_1} & \frac{1}{\sqrt{m_{3n} m_2}} \frac{\partial^2 E}{\partial x_{3n} \partial x_2} & \cdots & \frac{1}{m_{3n}} \frac{\partial^2 E}{\partial x_{3n}^2} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

La force s'appliquant sur chaque atome due à la présence des autres atomes est donnée par $\vec{F} = -\vec{\text{grad}}(E)$. La matrice Hessienne peut donc se réécrire sous la forme donnée par l'équation 2.7 :

$$H(E) = - \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} \frac{\partial F_{x_1}}{\partial x_1} & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{\partial F_{x_2}}{\partial x_1} & \cdots & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_{3n}}} \frac{\partial F_{x_{3n}}}{\partial x_1} \\ \frac{1}{\sqrt{m_2 m_1}} \frac{\partial F_{x_1}}{\partial x_2} & \frac{1}{m_2} \frac{\partial F_{x_2}}{\partial x_2} & \cdots & \frac{1}{\sqrt{m_2 m_{3n}}} \frac{\partial F_{x_{3n}}}{\partial x_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{\sqrt{m_{3n} m_1}} \frac{\partial F_{x_1}}{\partial x_{3n}} & \frac{1}{\sqrt{m_{3n} m_2}} \frac{\partial F_{x_2}}{\partial x_{3n}} & \cdots & \frac{1}{m_{3n}} \frac{\partial F_{x_{3n}}}{\partial x_{3n}^2} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Cette matrice peut alors être diagonalisée, en vue d'obtenir ses n valeurs propres, notées $\{\omega_1^2, \omega_2^2, \dots, \omega_n^2\}$. Celles-ci sont en fait les carrés des pulsations propres du système. Elles sont

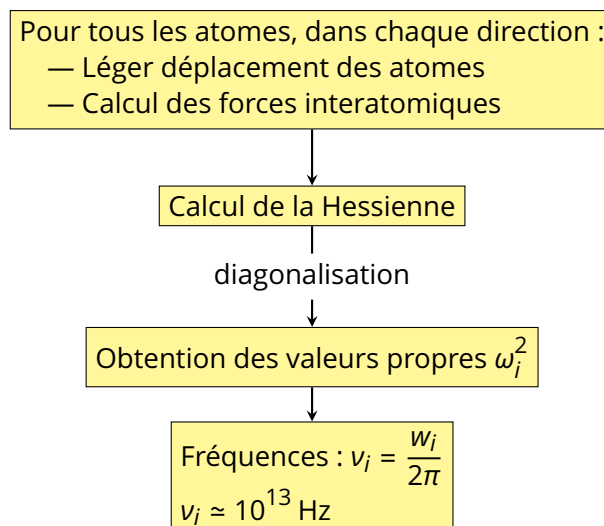


Figure 2.2 – Méthode de calcul des fréquences de vibration

liées aux fréquences de vibration du système $\{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n\}$ par la relation 2.8 :

$$\nu_i = \frac{\omega_i}{2\pi} \quad (2.8)$$

L'algorithme de calcul de ces fréquences est résumé sur la figure 2.2.

En pratique dans ce travail, nous calculerons les différentes fréquences de vibration par la méthode des différences finies telle qu'elle est déjà implémentée dans VASP. Quatre faibles déplacements atomiques sont effectués selon les trois coordonnées : $\pm 0.01 \text{ \AA}$ et $\pm 0.02 \text{ \AA}$ selon chacune. En particulier, pour les fréquences de vibration des points-selles, les fréquences de vibration calculées sont celles des configurations des états de transition trouvés par la méthode CI-NEB, présentée juste avant. Notons que dans ce cas, comme mentionné précédemment, une et une seule fréquence de vibration est imaginaire.

2.1.6 Calculs d'énergie de formation

La valeur d'énergie brute d'une boîte calculée par la DFT ou par les potentiels interatomiques n'a en soi que peu d'intérêt lorsqu'elle est prise isolément. On va lui donner un sens en la comparant à d'autres énergies. Ainsi, les différentes énergies mentionnées dans cette thèse sont des différences d'énergies de boîte. Par exemple, l'énergie de formation d'un hydrogène interstitiel va être l'énergie de la réaction 2.9 :



où ZrO_2 désigne la zircone parfaite, $\text{H}_{2(\text{g})}$ une molécule de dihydrogène gazeux et H_i une boîte de zircone comprenant un atome d'hydrogène en position interstitielle. L'énergie de formation du défaut hydrogène interstitiel s'écrit alors selon l'équation 2.10 :

$$E^f(\text{H}_i) = E(\text{H}_i) - \mu_{\text{H}} - E(\text{ZrO}_2) \quad (2.10)$$

où $E^f(H_i)$ est donc l'énergie de formation de l'hydrogène interstitiel, $E(H_i)$ l'énergie brute calculée d'une boîte de zircone comprenant un atome d'hydrogène interstitiel, μ_H le potentiel chimique de l'hydrogène et $E(ZrO_2)$ l'énergie brute calculée d'une boîte de zircone parfaite. Dans certains cas, lorsque l'on devra calculer les différences des énergies de formation de l'hydrogène interstitiel dans le volume et dans les joints de grains dans le chapitre 4, μ_H pourra être pris arbitrairement à 0. Dans d'autres cas, il va falloir lui attribuer une valeur, ce qui sera expliqué dans le chapitre 3.

D'autre part, on aura affaire dans le chapitre 3 à des défauts chargés, modélisés par des boîtes de simulation desquelles on a enlevé ou rajouté un certain nombre d'électrons. Dans de tels cas, l'énergie brute calculée d'un défaut, et donc son énergie de formation, dépendent du potentiel chimique de l'électron, c'est-à-dire du niveau de Fermi. De plus, afin de corriger les interactions électroniques fallacieuses entre les reproductions périodiques à cause de l'électron ajouté ou enlevé, ces énergies de défauts chargés sont corrigées. Ces énergies corrigées $\tilde{E}(D^q)$ respectent ainsi l'équation 2.11 :

$$\tilde{E}(D^q) + q\varepsilon_F = E(D^q) + q(\varepsilon_F + \varepsilon_{BV}) + corr \quad (2.11)$$

où q est la charge du défaut D , ε_F est le niveau de Fermi compté à partir du haut de la bande de valence, ε_{BV} est l'énergie du haut de la bande de valence calculée par VASP, $E(D^q)$ est l'énergie brute calculée de la boîte de zircone comprenant le défaut D^q , et $corr$ est une correction prenant en compte notamment la constante de Madelung de la structure, la taille caractéristique de la boîte et la constante diélectrique du matériau. Cette énergie varie donc linéairement en fonction du niveau de Fermi. Cette caractéristique permet de déterminer l'état de charge le plus stable d'un défaut particulier en fonction du niveau de Fermi par comparaison de ces énergies pour différentes charges à niveau de Fermi fixé, comme cela sera utilisé dans le chapitre 3.

2.2 Calculs de coefficients de diffusion avec KineCluE

Nous utiliserons le code de calcul KineCluE dans le chapitre 3 en vue de calculer le coefficient de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène en prenant en compte l'interaction entre l'hydrogène et les lacunes d'oxygène. Étant un code récent, nous pensons qu'il est nécessaire de présenter ici son utilisation en détail. Une partie de ces explications sont disponibles également en Supplementary Materials de l'article [122].

KineCluE est un code de calcul de coefficients de diffusion développé au laboratoire par Thomas Schuler, Luka Messina et Maylise Nastar [123]. Il implémente la méthode de champ moyen auto-cohérent (méthode SCMF [124], pour *Self-Consistent Mean Field*) pour des amas (ou *cluster*) de taille finie, et quantifie les corrélations cinétiques ayant lieu au sein de chaque amas. Nous allons dans cette section présenter tout d'abord ce que sont les amas et fixer le vocabulaire associé à KineCluE. Ensuite, nous allons indiquer les différentes énergies et fréquences de vibration dont a besoin KineCluE pour calculer un coefficient de diffusion. Enfin, nous allons présenter le calcul effectif de ces coefficients de diffusion.

2.2.1 Qu'est-ce qu'un amas?

Définissons tout d'abord quelques notions importantes de vocabulaire associé à KineCluE. Dans ce code, une lacune d'oxygène V_O ou un atome d'hydrogène interstitiel H_i , que nous étudierons plus tard dans notre travail, sont appelés des « défauts monomères ». L'ensemble formé par plusieurs défauts monomères, par exemple H_O , composé pour sa part d'un atome d'hydrogène associé à une lacune d'oxygène, est appelé un « amas ». Notons que les défauts monomères étudiés seuls, comme une simple lacune d'oxygène, sont par extension également appelés « amas ». Par souci de clarté, nous désignerons dans la suite les défauts monomères comme étant les « composants » d'un amas. Ainsi, un amas est composé d'un ou plusieurs composants.

Les amas ne sont pas considérés comme ponctuels. Ils sont associés à une distance caractéristique, appelée « rayon cinétique ». Pour évaluer les propriétés cinétiques d'un amas, KineCluE va considérer toutes les configurations atomiques pour lesquelles les différents composants de cet amas sont éloignés d'une distance inférieure à ce rayon cinétique. Les corrélations cinétiques de configurations atomiques où les composants sont éloignés d'une distance supérieure au rayon cinétique ne sont pas prises en compte, car les composants ne sont alors plus considérés comme faisant partie du même amas. Plus le rayon cinétique est grand, plus le calcul est précis, mais plus il est coûteux. Afin de donner un ordre d'idée, nous utiliserons dans cette thèse un rayon cinétique de 15 Å pour la plupart des amas.

Comme nous le verrons plus tard à partir du chapitre 3, dans notre travail, un amas peut être constitué de deux types de composants, des atomes d'hydrogène et des lacunes d'oxygène. Nous allons prendre pour exemple récurrent dans la suite de ce chapitre l'amas composé d'un atome d'hydrogène associé à une lacune introduit ci-avant, noté H_O . Au sein de KineCluE, cet amas ne se résumera donc pas à un hydrogène piégé dans une lacune. Il comprendra également toutes les configurations où l'hydrogène est en position interstitielle éloignée de la lacune d'une distance inférieure au rayon cinétique défini pour H_O . Les deux configurations présentées sur la figure 2.3 font donc partie du même amas H_O . Notons par ailleurs que les différents amas considérés dans le chapitre 3 étant chargés, nous présenterons à ce moment-là le modèle mis en place pour leur pleine considération dans KineCluE.

Ainsi, KineCluE considère les différents composants d'un amas, par exemple un hydrogène interstitiel et une lacune d'oxygène dans le cas de H_O , et quantifie les corrélations cinétiques entre eux. Pour cela, il utilise les fréquences de saut calculées à l'échelle atomique. Pour chacun de ces amas, il faut alors rentrer les différentes énergies des configurations calculées, les barrières d'énergie calculées entre ces configurations, ainsi que les fréquences de vibration associées. C'est leur prise en compte que nous allons détailler dans la suite de cette partie.

2.2.2 Énergies des différentes configurations

En utilisant les symétries du système et les positions non équivalentes rentrées pour chaque composant, KineCluE donne la liste de toutes les configurations possibles d'un amas. Les énergies de ces configurations sont alors calculées par d'autres moyens, comme la DFT, et spécifiées dans KineCluE. Cependant, pour des rayons cinétiques relativement

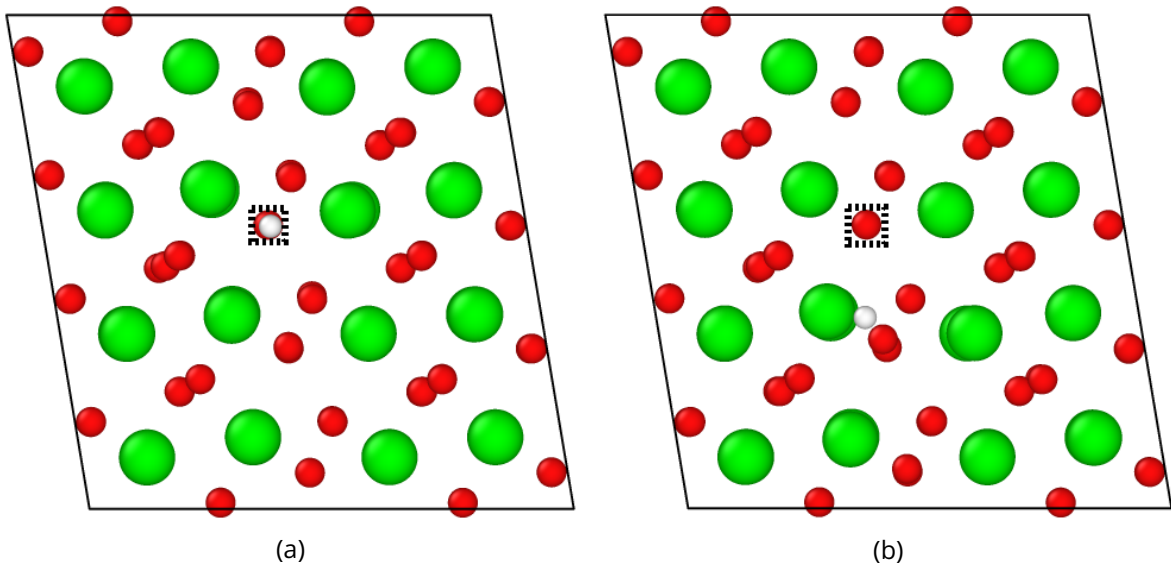


Figure 2.3 – (a) Configuration de H_3O^+ dans laquelle l'atome d'hydrogène, en blanc, est dans la lacune d'oxygène. (b) Configuration de H_3O^+ dans laquelle l'atome d'hydrogène est dans un site interstitiel proche de la lacune d'oxygène.

Ces deux configurations font toutes les deux partie de l'amas H_3O^+ . La lacune d'oxygène est symbolisée par un cadre pointillé. Notons que l'effet de projection fait que l'on voit à travers la lacune les atomes d'oxygène dans son axe. Les atomes de zirconium sont en vert, les atomes d'oxygène en rouge et l'atome d'hydrogène en blanc.

grands, cela peut représenter un nombre très important de données. Par exemple, il faudrait, pour l'amas H_3O^+ , calculer l'énergie de toutes les configurations où l'atome d'hydrogène et la lacune d'oxygène sont distants de moins de 15 \AA , ce qui représente un nombre énorme de configurations. En vue d'une simplification, nous allons donc indiquer à KineCluE de considérer qu'au-delà d'une distance de 3.5 \AA , les composants d'un même amas n'interagissent que peu thermodynamiquement. Leur énergie est alors automatiquement calculée par KineCluE comme étant la somme des énergies des composants de l'amas. On ne va donc calculer, par exemple pour H_3O^+ , que les configurations pour lesquelles l'atome d'hydrogène est éloigné de moins de 3.5 \AA de la lacune d'oxygène, ce qui permet de s'affranchir du calcul de nombreuses configurations tout en gardant celles dont les composants interagissent potentiellement le plus. S'il reste quelques configurations au sein de ces 3.5 \AA dont l'énergie n'est pas renseignée, KineCluE leur assigne également par défaut la somme des énergies des composants de l'amas.

Les fréquences de vibration associées à chaque configuration sont également rentrées. Elles seront ensuite utilisées par KineCluE pour déterminer les fréquences d'attaque effectives pour chaque barrière, comme indiqué par les équations 2.4 et 2.5. Les fréquences d'attaque manquantes sont déterminées grâce à celles de chaque composant d'un amas dans le cas d'un amas composé.

2.2.3 Énergies de migration

Dans l'objectif de calculer un coefficient de diffusion, KineCluE utilise également le calcul des barrières de migration entre les différentes configurations. Nous allons tout d'abord nous

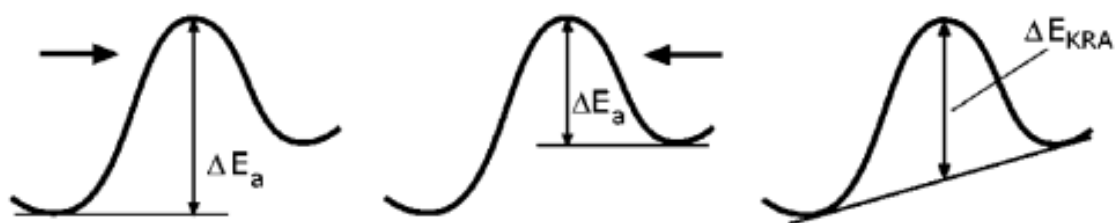


Figure 2.4 – Schéma illustrant l'approximation KRA, issu de [125].

intéresser à la manière dont il prend en compte l'énergie des points-selles, et ensuite à sa prise en compte des fréquences d'attaque.

2.2.3.1 Énergie des points-selles

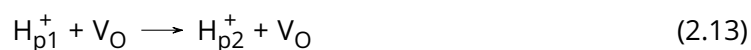
Comme indiqué précédemment, il faut donner à KineCluE un nombre conséquent d'énergies de migration. Les points-selles de toutes les barrières de migration calculées par la méthode NEB sont rentrées. Pour celles n'ayant pas été calculées, KineCluE attribue par défaut la valeur de barrière obtenue par l'approximation KRA (pour *Kinetically-Resolved Activation*) [125]. Dans le cadre de cette approximation, l'énergie du point-selle d'une barrière non calculée explicitement est approximée à partir de la moyenne de ses deux extrémités et d'une constante. Ce principe est illustré par la figure 2.4.

Dans le but d'expliquer le principe de cette approximation, commençons par exprimer l'énergie d'un point-selle calculé en DFT en fonction de la moyenne de l'énergie de ses deux extrémités et d'une constante Q selon l'équation 2.12 :

$$E_{DFT}^{ps} = Q + \frac{E_1 + E_2}{2} \quad (2.12)$$

où E_{DFT}^{ps} est donc l'énergie calculée en DFT du point-selle considéré, Q une constante et E_1 et E_2 les énergies respectives des deux extrémités de la barrière. Ainsi, lorsque l'on connaît l'énergie du point-selle, on connaît Q , et réciproquement. Cependant, certains cas se présentent dans lesquels E_1 et E_2 sont calculés, mais pas l'énergie du point-selle. Dans ce cas-là, le principe de l'approximation KRA est de fixer une valeur de Q pour approximer cette énergie. Une première possibilité pourrait être de fixer une valeur de Q identique quel que soit le saut considéré. Ici, on va plutôt l'attribuer en fonction du chemin considéré.

Illustrons ceci par l'exemple de l'amas H_O . Comme expliqué précédemment, toutes les configurations situées dans le rayon cinétique sont prises en compte. Considérons deux configurations, $(H_{p1}^+ + V_O)$ et $(H_{p2}^+ + V_O)$, dont la barrière permettant de passer de l'une à l'autre n'est pas calculée explicitement. Pour passer d'une configuration à l'autre, la lacune ne bouge pas, mais l'hydrogène passe lui de $p1$ à $p2$, comme indiqué sur l'équation 2.13 :



Cette barrière n'est donc pas renseignée, mais celle permettant de passer entre H_{p1}^+ et

H_{p2}^+ (sans présence de lacune) l'est. On va alors utiliser la valeur de Q de cette dernière barrière, connue, afin d'approximer l'énergie du point-selle situé entre $(H_{p1}^+ + V_O)$ et $(H_{p2}^+ + V_O)$, initialement inconnue.

2.2.3.2 Fréquences de vibration des points-selles

À chaque barrière de diffusion sont associés un point-selle et son énergie, mais également une fréquence d'attaque, comme indiqué dans la section 2.1.5. Pour calculer la fréquence d'attaque, on a déjà renseigné les fréquences de vibration des positions stables dans chaque configuration. Il manque donc encore les fréquences de vibration de chaque point-selle. De la même manière que pour les énergies, on va renseigner dans KineCluE ces fréquences de vibration pour toutes les barrières calculées. Cependant, pour les barrières non calculées explicitement, il va falloir également approximer les fréquences correspondantes.

Dans l'approximation KRA, l'objectif est d'obtenir une fréquence de saut de la même forme que les fréquences de saut classiques, c'est-à-dire :

$$W_{KRA} = v_{KRA} e^{-\beta E^{sp}} \quad (2.14)$$

où W_{KRA} est la fréquence de saut dans l'approximation KRA, v_{KRA} est la fréquence d'attaque effective obtenue par l'approximation KRA (qui est la fréquence d'attaque effectivement prise en compte par KineCluE) et E^{sp} est l'énergie du point-selle, possiblement issue de l'approximation KRA telle que définie précédemment. Par analogie avec l'approximation KRA utilisée pour la détermination des points-selles inconnus, on va se baser sur la moyenne entre les fréquences d'attaque dans l'un et l'autre sens, mais cette fois la moyenne géométrique. On aura donc :

$$v_{KRA} = \sqrt{v^{1 \rightarrow 2} v^{2 \rightarrow 1}} \quad (2.15)$$

2.2.4 Calcul effectif des coefficients de diffusion

Nous allons maintenant détailler comment nous calculons un coefficient de diffusion à l'aide de KineCluE. Nous allons commencer par définir ce que nous allons appeler les coefficients de transport d'amas, calculés par KineCluE, puis nous allons expliciter leurs liens avec les coefficients de diffusion de traceur de l'hydrogène et de l'oxygène.

2.2.4.1 Coefficients de transport d'amas

Considérons deux espèces α et β , par exemple de l'hydrogène et des lacunes d'oxygène. Afin de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce α ou β , nous allons dans un premier temps avoir besoin de calculer les coefficients d'Onsager associés. Dans cet objectif, le formalisme du développement en amas utilisé par KineCluE définit un « coefficient de transport d'amas » $L_{\alpha\beta}^0(c)$ pour chaque amas c , exprimé en $m^2 \cdot s^{-1}$. Ces coefficients de transport d'amas sont reliés au coefficient d'Onsager selon l'équation A.4 :

$$L_{\alpha\beta} = \sum_c [c] L_{\alpha\beta}^0(c) \quad (2.16)$$

où $L_{\alpha\beta}$ est donc le coefficient d'Onsager associé à α et β exprimé en $\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et où $[c]$ est la concentration volumique de l'amas c . Les différents coefficients de transport d'amas sont eux calculés par KineCluE à partir de toutes les données mentionnées précédemment, à savoir les différentes énergies de configuration (positions stables et points-selles) et les fréquences d'attaque. Le mode de calcul précis de ces coefficients de transport d'amas $L_{\alpha\beta}^0(c)$ n'est pas explicité ici, mais est détaillé dans l'article présentant KineCluE [123].

La matrice composée de ces coefficients de transport d'amas, présentée par l'équation 2.17, est alors appelée la « matrice d'amas » de l'amas c :

$$O_{22}(c) = \begin{pmatrix} L_{\alpha\alpha}^0(c) & L_{\alpha\beta}^0(c) \\ L_{\beta\alpha}^0(c) & L_{\beta\beta}^0(c) \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Notons que le coefficient de transport d'amas $L_{\alpha\alpha}^0(c)$ ne représente pas réellement la mobilité globale de l'amas c , mais bien la mobilité de chaque composant de l'espèce α au sein de cet amas. Par exemple, le coefficient de transport $L_{HH}^0((\text{H}_2)_i)$ ne représente pas la mobilité de $(\text{H}_2)_i$ en soit, mais bien celle de chaque hydrogène en son sein.

2.2.4.2 Liens avec le coefficient de diffusion

À partir de ces coefficients de transport, il est alors possible de calculer le coefficient de diffusion de traceur D_α^* de l'espèce chimique α . Celui-ci est défini par la loi de Fick :

$$\vec{J}_\alpha = -D_\alpha^* \vec{\nabla} C_\alpha \quad (2.18)$$

où \vec{J}_α est le flux de l'espèce α et C_α sa concentration volumique.

Ce flux peut s'exprimer par ailleurs en fonction des coefficients d'Onsager par l'équation 2.19 :

$$\vec{J}_\alpha = - \sum_{\beta} L_{\alpha\beta} \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_\beta}{k_B T} \right) \quad (2.19)$$

où la somme s'applique sur les espèces chimiques β (dont une est α), $L_{\alpha\beta}$ est le coefficient d'Onsager associé aux espèces α et β , μ_β est le potentiel chimique de l'espèce β , k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. Or, le potentiel chimique de β s'exprime tel que :

$$\mu_\beta = \mu_\beta^0 + k_B T \ln(\gamma_\beta C_\beta) \quad (2.20)$$

où μ_β^0 est le potentiel standard de β et γ_β est le coefficient d'activité de β . μ_β^0 étant une constante à température et pression fixées, on peut donc écrire :

$$\vec{J}_\alpha = - \sum_{\beta} L_{\alpha\beta} \vec{\nabla} \ln(\gamma_\beta C_\beta) \quad (2.21)$$

On peut montrer que l'identité 2.22 est respectée :

$$\vec{\nabla} \ln (y_\beta C_\beta) = \left(1 + \frac{\partial \ln y_\beta}{\partial \ln C_\beta} \right) \frac{\vec{\nabla} C_\beta}{C_\beta} \quad (2.22)$$

En notant $\Phi_\beta = 1 + \partial \ln y_\beta / \partial \ln C_\beta$ (grandeur appelée « facteur thermodynamique »), cela conduit à l'équation 2.23 :

$$\vec{J}_\alpha = - \sum_{\beta} \frac{L_{\alpha\beta}}{C_\beta} \Phi_\beta \vec{\nabla} C_\beta \quad (2.23)$$

Pour faire la correspondance entre cette expression du flux et la loi de Fick, il faut négliger tous les phénomènes de couplage, c'est-à-dire considérer que, pour tous les β , $L_{\alpha\beta} \ll L_{\alpha\alpha}$. Ceci justifie alors le fait de considérer une dilution infinie et donc une activité y_α égale à 1, d'où :

$$\vec{J}_\alpha = - \frac{L_{\alpha\alpha}}{C_\alpha} \vec{\nabla} C_\alpha \quad (2.24)$$

Par identification, on peut relier le coefficient d'Onsager avec le coefficient de diffusion de traceur de l'espèce α , comme indiqué par l'équation A.5 :

$$D_\alpha^* = \frac{L_{\alpha\alpha}}{C_\alpha} \quad (2.25)$$

où D_α^* est le coefficient de diffusion de traceur de l'espèce α et $L_{\alpha\alpha}$ le coefficient d'Onsager associé à α . Dans notre travail, la concentration de chaque amas c utilisée par KineCluE est calculée dans le cadre de la méthode LTE, pour *Low Temperature Expansion* [126, 127].

Grâce à l'équation A.5, on peut calculer le coefficient de diffusion de l'hydrogène ainsi que celui des lacunes d'oxygène. Cependant, pour obtenir le coefficient de diffusion de l'oxygène, il faut faire le lien avec ce dernier. Pour ce faire, dans un calcul à part sans hydrogène, on « marque » au sein de KineCluE un atome d'oxygène particulier, agissant artificiellement comme un atome de traceur. KineCluE va alors calculer le facteur de corrélation f_O de cet oxygène avec les lacunes d'oxygène, à partir duquel on peut calculer le coefficient de diffusion de l'oxygène en utilisant l'équation A.6 :

$$D_O^* = D_{V_O}^* x_{V_O} f_O \quad (2.26)$$

où D_O^* est donc le coefficient de diffusion de traceur de l'oxygène, $D_{V_O}^*$ le coefficient de diffusion de traceur des lacunes d'oxygène, x_{V_O} la concentration en lacunes d'oxygène par site et f_O le facteur de corrélation en question, calculé donc par KineCluE.

2.3 Microscope électronique en transmission

2.3.1 Principe général de fonctionnement

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée dans cette thèse pour obtenir l'organisation atomique autour d'un joint de grains à simuler. C'est un type de microscopie qui utilise un faisceau d'électrons pour obtenir une image à de très petites échelles

de la matière. Elle permet notamment d'observer très précisément, mais très localement, sa structure atomique. Afin de donner un ordre d'idée, les MET les plus performants actuellement peuvent aller jusqu'à une résolution de l'ordre de 0.5 Å [128].

Concernant le principe de fonctionnement, un faisceau d'électrons de haute énergie est émis par un canon à électrons et accéléré par l'application d'un champ électrique à haute tension. Une succession de différentes lentilles et défectrices électromagnétiques permet de le diriger et de le focaliser sur une zone précise de l'échantillon. Les électrons du faisceau traversent l'échantillon et interagissent ou non avec ses atomes par collision élastique et/ou inélastique [129]. Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau d'électrons en ressort : on l'appelle le « faisceau transmis », d'où le nom de la microscopie. C'est ce faisceau transmis qui va être dirigé vers un écran ou un détecteur, et qui va former une image révélant la structure cristalline de l'échantillon. L'image de cette structure est obtenue à partir des contrastes de phase issus de la diffraction des électrons du faisceau avec le réseau cristallin de l'échantillon. Notons que pour imager la structure de la matière, les interactions inélastiques doivent être minimisées par la préparation préalable d'échantillons de fine épaisseur, inférieure à 100-150 nm. Pour une imagerie en haute résolution de la structure atomique, l'épaisseur idéale est de moins d'une dizaine de nanomètres, mais quelques dizaines de nanomètres permettent tout de même l'obtention de ce type d'informations, bien que plus bruitées.

Il existe différents modes d'utilisation d'un microscope électronique en transmission, utilisant les différents signaux issus des interactions électron-matière. Dans ce travail, nous utilisons le microscope en mode HRTEM (pour *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*). Dans ce mode, on observe des images en contraste de phase, issues des interférences entre le faisceau direct et les faisceaux diffractés ou diffusés. Cela permet d'obtenir des images du matériau avec une résolution à l'échelle atomique.

2.3.2 Méthode et paramètres utilisés dans ce travail

Dans ce travail, nous allons donc, comme indiqué précédemment, utiliser un microscope électronique en transmission pour repérer et caractériser l'arrangement atomique d'un joint de grains à simuler. Le microscope utilisé est un microscope Titan G2 80-300, du fabricant ThermoFisher, appartenant au parc instrumental de l'école Centrale-Supélec. Nous l'utiliserons avec une tension d'accélération de 300 kV, en mode HRTEM.

L'échantillon observé est un échantillon d'oxyde de zirconium formé par corrosion d'une plaque en alliage de Zircaloy-4 dans un autoclave, en conditions représentatives de celles des REP. Il a été ensuite préparé et aminci par FIB (pour *Focused Ion Beam*) et a fait l'objet de précédents travaux publiés [52]. L'oxyde avait alors initialement une épaisseur d'environ 1.3 µm. Il a fait l'objet d'un nouvel amincissement par FIB afin de réduire l'épaisseur de matière traversée par le faisceau, jusqu'à une épaisseur d'environ 20 à 50 nm.

Chapitre 3

Étude de la diffusion de l'hydrogène dans le volume de la zircone monoclinique

Le but de ce chapitre est d'essayer d'apporter des éléments de compréhension sur le comportement de l'hydrogène dans le volume, et ses interactions avec les défauts ponctuels. Trois parties majeures composent ce chapitre. La première partie est consacrée à une étude bibliographique de la littérature s'intéressant au comportement de l'hydrogène dans la zircone monoclinique à l'échelle atomique. Au cours de la deuxième partie, nous allons étudier par DFT les interactions entre l'hydrogène, les lacunes d'oxygène et deux éléments d'alliage dans le volume de la zircone monoclinique afin de déterminer les espèces stables dans ce réseau cristallin. Cette partie sera composée pour l'essentiel d'un article que nous avons écrit au cours de cette thèse, accompagné d'une mise en contexte et d'un bilan de l'étude. Enfin, la troisième partie s'appuiera sur l'étude précédente des stabilités thermodynamiques des défauts pour évaluer leur influence sur la diffusion de l'hydrogène. Les résultats obtenus ont été synthétisés dans un article publié présenté ici, lui aussi accompagné d'une mise en contexte et d'un bilan de l'étude.

3.1 Éléments bibliographiques sur le comportement de l'hydrogène dans le volume de la zircone à l'échelle atomique

Nous allons commencer par présenter les quelques études menées en DFT sur le comportement de l'hydrogène dans la zircone monoclinique, que l'on complètera par d'autres études similaires menées dans la zircone tétragonale et dans HfO_2 monoclinique, un oxyde à la structure et au comportement très proche de ZrO_2 [5, 37, 71, 130-134]. Les termes particuliers relatifs à la DFT utilisés ici ont été détaillés précédemment dans le chapitre 2.

3.1.1 Charges préférentielles des défauts ponctuels liés à l'hydrogène

Dans ces études [5, 37, 71, 130-134], de nombreux défauts sont étudiés à différentes charges. Comme introduit dans le chapitre 2, l'énergie de formation des défauts chargés est

le plus souvent tracée en fonction des niveaux de Fermi accessibles, c'est-à-dire sur toute l'étendue des énergies du gap. Les auteurs en déduisent l'état de charge le plus stable à un niveau de Fermi donné. Ce dernier n'est pas connu expérimentalement, mais la zircone étant un semi-conducteur de type n , il est censé être plutôt dans la partie supérieure du gap.

Concernant l'hydrogène interstitiel, plusieurs de ces études montrent qu'il n'est pas stable sous forme neutre dans la zircone monoclinique [5, 37], tout comme dans la zircone tétragonale [134] et même dans la zircone cubique stabilisée yttrium [135]. Ce résultat n'est pas surprenant, sachant que c'est également le cas dans la plupart des semi-conducteurs et isolants [136]. Sa présence dans l'oxyde est donc à exclure, et l'hydrogène interstitiel serait plutôt sous forme de protons ou d'ions hydrure.

Leur localisation dans le réseau dépend de la charge. En effet, Lyons *et al.* [132] calculent que les protons sont liés à des ions oxygène du réseau, avec des distances de liaison de l'ordre de l'angström, que ce soit dans HfO_2 ou bien dans ZrO_2 monoclinique. D'après eux, les ions oxygène auxquels sont liés les protons sont d'ailleurs préférentiellement ceux liés à trois zirconium plutôt que ceux à quatre, ce qui semble parfaitement logique compte tenu du fait que l'oxygène n'a aucune tendance à l'hypervalence. De leur côté, les ions hydrure sont en position interstitielle non liée entre trois ions zirconium du réseau, à des distances supérieures à 2 Å [132], ce qui semble assez naturel en raison des interactions coulombiennes.

La liaison du proton avec les atomes d'oxygène trois fois coordonnés est par ailleurs confirmée par d'autres études [5, 37, 130]. Notons que ce comportement est aussi calculé dans la zircone tétragonale [71]. Précisons ici que, compte tenu du caractère ionique de la zircone, il est souvent considéré expérimentalement que O^{2-} et H^+ s'associent en formant un groupe OH^- , et peuvent donc d'un certain point de vue être considérés comme tels. Ainsi, il faut bien garder en tête que ce qui est désigné comme un proton dans les études de simulation, modélisé en fait par un simple atome d'hydrogène présent dans une boîte à laquelle un électron a été ôté, peut parfaitement être désigné comme un ion hydroxyle dans les études expérimentales.

D'autre part, Muta *et al.* [133] semblent également observer des liaisons hydrogène-oxygène, mais sans préciser la charge considérée pour l'hydrogène. Il n'est donc pas à exclure qu'ils aient considéré de l'hydrogène neutre, qui a également ce comportement tout en étant moins stable. Citons enfin l'étude menée par Mantz *et al.* [131], dans laquelle une liaison entre le proton et un atome d'oxygène du réseau est également calculée. Elle montre aussi paradoxalement une interaction importante entre les atomes d'oxygène et les ions hydrure. Ceci est à rebours des résultats trouvés par les autres études citées précédemment. Cette différence est probablement due à la fonctionnelle utilisée, HCTH/120, une fonctionnelle GGA paramétrique très peu utilisée dans ce type d'études, et probablement moins adaptée au système considéré comparativement aux autres fonctionnelles GGA et hybrides des autres études.

Plusieurs de ces études ont aussi montré que les lacunes d'oxygène piègent les atomes d'hydrogène dans la zircone monoclinique [37, 132], mais également dans la zircone tétragonale [71, 134]. Ce piégeage de l'hydrogène par les lacunes forme le complexe H_O . En utilisant une fonctionnelle hybride (HSE06), Lyons *et al.* [132] ont montré que H_O^+ est plus stable que

toutes les autres charges de ce complexe sur presque toute l'étendue du niveau de Fermi, la valeur du gap étant calculée à 5.22 eV. Pour des niveaux de Fermi très élevés, ici au-delà de 4.70 eV, la forme neutre de ce défaut complexe est la plus stable. En utilisant la fonctionnelle PBE, de type GGA, Malki *et al.* [37] trouvent que ce complexe est stable également sous la forme H_O^+ pour des niveaux de Fermi allant de 0 à 3 eV, et que c'est H_O^- qui est stable au-delà. Néanmoins, la valeur du gap calculée en GGA est largement sous-estimée, étant calculée à un peu moins de 3.5 eV dans cette étude, et même à 3.20 eV dans d'autres [137]. Finalement, quelle que soit la fonctionnelle, la tendance générale est que H_O^+ est stable sur la grande majorité du gap, et que pour des niveaux de Fermi très proches de la bande de conduction, ce sont les formes neutres ou chargées négativement qui sont majoritaires. Par ailleurs, la forme H_O^+ est également la plus stable dans la zircone tétragonale [71, 134], mais aussi dans d'autres oxydes tels que ZnO ou MgO [138].

Il est intéressant de noter que, d'après Youssef *et al.* [134], un complexe constitué de deux atomes d'hydrogène dans une lacune d'oxygène peut également exister de façon minoritaire dans les conditions où H_O^+ est stable. Ce défaut est pour l'essentiel stable plutôt sous forme neutre, même si la forme $(2 H_O)^+$ est plus stable pour des faibles niveaux de Fermi. La présence d'un deuxième atome d'hydrogène dans une lacune d'oxygène n'est néanmoins presque jamais favorisée, hormis pour des niveaux de Fermi très élevés. Il est aussi montré à partir des différences d'énergie de formation entre le défaut et ses composants que le défaut H_O^+ est très résistant à la dissociation, possédant une énergie de formation 2.22 eV plus faible que ses composants. Le défaut $(2 H_O)^0$, pour lequel cette différence d'énergie n'est que de 0.76 eV en sa faveur, est lui moins résilient face à la dissociation.

L'effet de piégeage de l'hydrogène par les lacunes de zirconium a également été étudié, mais seulement dans la zircone tétragonale [71, 134]. Dans cet objectif, entre un et quatre atomes d'hydrogène ont été insérés dans des lacunes de zirconium, et ces quatre complexes ont été considérés à différentes charges. La charge la plus stable du défaut H_{Zr} est H_{Zr}^{4-} pour tous les niveaux de Fermi. Concernant $(2 H)_{Zr}$, il est stable en tant que $(2 H)_{Zr}^{2-}$ sur la grande majorité des niveaux de Fermi, et est sous forme $(H_2)_{Zr}^{4-}$ pour des très hauts niveaux de Fermi. Il est intéressant de noter que sous cette dernière charge uniquement, les deux atomes d'hydrogène forment une molécule de dihydrogène dans la lacune (d'où la notation différente utilisée). De plus, dans tous les cas, il est plus favorable pour l'hydrogène d'être piégé à deux dans une lacune d'après l'étude menée par Youssef *et al.* [134]. L'étude menée par Lee *et al.* [71] contredit ce dernier point à haut niveau de Fermi. Néanmoins, dans cette dernière étude, ce résultat est donné à 1 000 K, grâce à la prise en compte de l'énergie libre de vibration. La grande différence de température est très probablement à l'origine de la différence de stabilité calculée. Cependant, dans les deux études, ce sont $(4 H)_{Zr}$ et $(3 H)_{Zr}^-$ qui sont favorisées à bas niveau de Fermi. La formation de $(2 H)_{Zr}^{2-}$ stabilise de 2.94 eV ses composants, ce qui démontre un encore plus grand effet de piégeage que H_O^+ . Bien que présent, cet effet est plus modéré pour H_{Zr}^{4-} et $(3 H)_{Zr}^-$, stabilisant tous deux leurs composants d'environ 1.2 eV. Ainsi, les complexes pouvant être formés par l'hydrogène et les lacunes de zirconium sont nombreux, et stables quant à la dissociation.

3.1.2 Influence de l'environnement

La stabilité relative des différentes formes de l'hydrogène dépend des conditions du milieu, et notamment de son caractère réducteur ou oxydant. Dans les études menées par simulation dont nous discutons ici, ce caractère est déterminé par les valeurs attribuées aux différents potentiels chimiques : un potentiel chimique de l'oxygène faible couplé à un potentiel chimique de l'hydrogène élevé va représenter un milieu réducteur, tandis que l'inverse sera plutôt considéré comme étant représentatif d'un milieu oxydant. Les différents auteurs jouent sur ces paramètres pour étudier la stabilité des défauts dans différents environnements.

Ainsi, les défauts H_O et $(2H)_O$ discutés ci-avant sont stables dans des milieux réducteurs, favorisant la formation de lacunes d'oxygène et donc des défauts associés, plutôt que des lacunes de zirconium. C'est un milieu qui se veut plutôt représentatif de ce que l'on trouve en se rapprochant de l'interface métal/oxyde. *A contrario*, à l'interface eau/oxyde, le milieu est généralement considéré comme oxydant. Dans ces conditions, ce sont plutôt les lacunes de zirconium qui vont être favorisées, et donc les défauts associés. Notons que les stabilités relatives des différentes charges d'un seul et même défaut ne dépendent pas directement du milieu, mais du niveau de Fermi.

Dans leurs études respectives, Lyons *et al.* [132] ainsi que Malki *et al.* [37] trouvent tous deux qu'en milieu réducteur, H_O^+ est le défaut le plus stable. Cependant, l'une comme l'autre étude ne considèrent pas beaucoup de défauts différents : la première ne considère que H_O et l'hydrogène interstitiel, tandis que la seconde considère aussi OH^- interstitiel. De leur côté, dans la zircone tétragonale, Youssef *et al.* [134] aboutissent à des résultats similaires sur la stabilité supérieure de H_O^+ comparativement aux autres défauts, tout en considérant beaucoup plus de défauts différents, à l'instar de Lee *et al.* [71].

En milieu oxydant, c'est le complexe $(2H)_{Zr}^{2-}$ qui est la forme dominante de l'hydrogène sur l'essentiel des niveaux de Fermi, sauf aux extrémités. En effet, pour les bas niveaux de Fermi, c'est plutôt H_i^+ qui est dominant, et $(H_2)_{Zr}^{4-}$ à hauts niveaux de Fermi. Lorsque les lacunes de zirconium ne sont pas considérées, l'hydrogène est plutôt sous forme protonique ou bien en tant que OH^- interstitiel [37].

Toutefois, comme dit précédemment dans le chapitre 1, la couche de zircone issue de la corrosion d'alliages de zirconium est usuellement considérée dans la littérature comme étant sous-stœchiométrique en oxygène, ce qui correspond plutôt aux conditions réductrices considérées dans ces études.

3.1.3 Énergies d'activation associées à l'hydrogène

Les stabilités et charges préférentielles de différents défauts ont été en partie étudiées dans la littérature. Cependant, aucune donnée n'est disponible concernant la diffusion de l'hydrogène par des études DFT. Comme indiqué en introduction générale, O. Barbour a mené au laboratoire une étude préalable à notre travail sur la diffusion de l'hydrogène interstitiel seul dans le volume de la zircone monoclinique sans défauts. Dans ce travail, il a été calculé un coefficient de diffusion du proton interstitiel et de l'ion hydrure interstitiel [5]. De cette étude, il ressort que c'est essentiellement le proton qui diffuse, l'ion hydrure étant beaucoup

plus lent. Les auteurs ont calculé un coefficient de diffusion du proton de six ordres de grandeur supérieur à ceux mesurés expérimentalement. La prise en compte de défauts piégeant l'hydrogène s'avère alors vraisemblablement nécessaire afin de mieux modéliser sa diffusion.

Plus tard, au cours de ma thèse, Lee *et al.* [71] ont publié par ailleurs un article traitant de la diffusion de l'hydrogène dans la zircone tétragonale, prenant en compte la présence de lacunes de zirconium et leurs interactions avec l'hydrogène. Des énergies d'activation concernant le piégeage de l'hydrogène par des lacunes de zirconium ou bien la diffusion du proton dans la zircone tétragonale ont été calculées dans leur travail. Pour sortir d'une lacune de zirconium, l'hydrogène doit ainsi franchir une barrière de 1.6 eV, alors que pour y rentrer, la barrière n'est que de 0.1 eV. Le piégeage de l'hydrogène par les lacunes de zirconium est donc très important : il est très difficile pour un atome d'hydrogène de sortir de l'influence de la lacune. Le proton seul a lui des barrières de diffusion calculées entre 0.2 et 0.4 eV, ce qui est en accord avec l'ordre de grandeur de la plupart des barrières de diffusion du proton calculées par DFT dans la zircone monoclinique [5].

Ils ont également calculé un coefficient de diffusion du proton dans la zircone tétragonale par marche aléatoire, à partir de l'énergie d'activation des barrières calculées et de la concentration en protons à différentes températures, en prenant en compte la présence de lacunes de zirconium. En considérant un coefficient pré-exponentiel d'environ $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, un coefficient de diffusion d'environ $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a été calculé à 1 000 K pour le proton. L'ordre de grandeur est effectivement bien inférieur à celui trouvé par Barbour *et al.* [5] dans le cas du proton seul dans la zircone monoclinique. L'article conclut qu'en dépit du fait que le proton ne soit jamais le défaut majoritaire, c'est lui qui est responsable de la diffusion dans la zircone tétragonale, et non H_{Zr} ou H_{O} .

3.2 Étude des interactions entre l'hydrogène, les lacunes d'oxygène et des éléments d'alliage dans le volume de la zircone monoclinique

3.2.1 Introduction

L'objectif de cette partie est d'étudier l'interaction entre l'hydrogène et les lacunes d'oxygène ainsi que des éléments d'alliage dans le volume de la zircone monoclinique. En effet, comme on l'a vu précédemment, il est reconnu que la non-considération des défauts aboutit à une surestimation importante du coefficient de diffusion de l'hydrogène [5]. Ainsi, l'étude des interactions entre l'hydrogène et les défauts ponctuels dans la zircone monoclinique est nécessaire afin de prendre en compte leurs effets dans le calcul du coefficient de diffusion.

L'idée a tout d'abord été de déterminer les énergies de formation de chaque défaut chargé pour juger de leur stabilité. Pour ce faire, nous avons choisi de nous intéresser principalement à des défauts comprenant des lacunes d'oxygène ou des atomes en substitution d'étain et de niobium. Ceci est justifié par le fait que, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la couche de zircone formée par corrosion sur des alliages de zirconium est souvent considérée comme

étant sous-stœchiométrique en oxygène, et l'étain et le niobium sont les éléments d'alliage les plus concentrés dans les principaux alliages de zirconium utilisés au niveau industriel.

Pour chaque défaut, nous avons déterminé les états de charge les plus stables et calculé leur énergie de formation. Une fois celles-ci calculées, nous les avons utilisées pour calculer la concentration de chaque défaut à chacun de leurs états de charge. Nous avons choisi pour cela d'utiliser le modèle de défaut ponctuel, fréquemment utilisé dans la littérature. Un des avantages de ce modèle est sa simplicité d'utilisation. Nous avons alors mis en place un algorithme basé sur ce modèle, permettant de calculer les concentrations des défauts chargés, moyennant la connaissance des concentrations totales en hydrogène, en lacunes d'oxygène ainsi qu'en éléments d'alliage. Nous avons utilisé pour cela les concentrations expérimentales données par la littérature. Cependant, la concentration en lacunes d'oxygène est inconnue expérimentalement. Nous avons donc choisi de l'utiliser en tant que variable, et avons calculé les concentrations des défauts en fonction de celles des lacunes d'oxygène.

Comme précisé en introduction de chapitre, la section suivante intègre l'article que nous avons publié sur ce sujet dans Acta Materialia [[139](#)].

3.2.2 Article 1

Interactions of hydrogen with zirconium alloying elements and oxygen vacancies in monoclinic zirconia

Emile Haurat^a, Jean-Paul Crocombette^a, Marc Tupin^b

^a*DES-Service de Recherche en Métallurgie Physique, CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette Cedex F-91191, France*

^b*DES-Service d'Etudes des Matériaux Irradiés, CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, Cedex F-91191, France*

Abstract

Using Density Functional Theory with hybrid functionals, we calculate the interactions of hydrogen atoms with some point defects in monoclinic zirconia. We consider Nb and Sn substitution for Zr atoms as well as oxygen vacancies, the latter being the main defects present in the zirconia layer. They are formed during the corrosion of zirconium claddings in pressurized water reactors. We consider various charges for the complexes formed by hydrogen atoms and the aforementioned defects. The formation and binding energies are thus expressed as functions of the Fermi level in zirconia. We find that there is almost no interaction between H and Sn atoms, while a small but noticeable binding exists between H and Nb atoms. Conversely, hydrogen atoms bind strongly to oxygen vacancies which can accommodate up to 2 hydrogen atoms. We observe that there is a range of Fermi levels where the actual stable form of hydrogen is the H₂ molecule and not isolated hydrogen ions. We integrate the calculated energies in a thermodynamical model to calculate the concentrations of the various forms of hydrogen. We observe that the driving parameters are the oxygen vacancy to hydrogen ratio and the temperature. There is a change in the main stable hydrogen species upon decrease of the vacancy concentration from hydrogen trapped in vacancies to interstitial forms of hydrogen. These results provide a possible rationale for the variation of hydrogen diffusion coefficient through the oxide layer observed experimentally in literature.

I Introduction

In nuclear Light Water Reactors, zirconium alloy fuel claddings are oxidized by primary water. During the corrosion process, the cladding also absorbs a fraction of hydrogen produced by water reduction. When hydrogen concentration exceeds the solubility limit, zirconium hydrides precipitate in the cladding leading to possible embrittlement. Furthermore, during transport or storage of used nuclear fuels, in addition to this embrittlement, the hydrogen

accumulated within the cladding is then susceptible to desorb from it, which can involve safety concerns.

All processes, absorption, desorption or hydrogen release, involve hydrogen diffusion through the oxide layer, which is usually considered as the rate-limiting step of these phenomena. In the literature the hydrogen diffusion coefficient through the oxide has been measured using various techniques and protocols. However, values of the diffusion coefficient of hydrogen are very scattered. Indeed, they spread from 10^{-13} to 10^{-17} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (at 600 K). This striking range is mainly due to (i) the difference of experimental techniques used (ii) the fact that the physico-chemical processes studied differ from one study to another. Sometimes one works in absorption, while others work in desorption or in release. Consequently the type of hydrogen species diffusing through the oxide vary depending on the process under study [41, 65, 72–75, 77, 78, 140].

Furthermore the transport properties within the oxide layer are not homogeneous. It is indeed well known that the oxide layer is divided into two sub-layers with different hydrogen diffusion coefficients transport properties [41, 64]. Atom Probe Tomography analysis revealed also that grain boundaries are significantly enriched in hydrogen compared to the volume of the grains [3, 4, 52]. Recent works highlighted that the hydrogen fraction within the grain boundaries is around 70 % in the middle of the oxide layer [4]. Others evidenced by Transmission Electron Microscopy the presence of nanopores in the oxide [67] and the increase in their density when the oxide grows [66]. According to these authors, the microstructure evolution could explain the variations of hydrogen pickup by the cladding. Hu *et al.* [67] contemplate molecular hydrogen diffusion through the pores while Couet *et al.* [66] advocate proton migration under an electric field opposite to the move of hydrogen.

Eventually, hydrogen diffusion mechanism in the oxide film is not actually identified and, as a consequence, apparent hydrogen diffusion coefficient is very difficult to assess accurately from experiments. Fundamental calculations can bring relevant help to make progress on this issue.

In a previous study [5], we tackled the insertion of atomic hydrogen in defect-free monoclinic zirconia. We confirmed that atomic hydrogen is a negative U impurity, i.e. hydrogen atoms are ionized, with H^+ or H^- ions stable, depending on the position of the Fermi level in the gap. We explored in details the stability sites of the hydrogen ions and the migrations between them. We found that the energetic landscape of these ions in zirconia is quite complex, especially for protons. We eventually obtained the diffusion coefficients of atomic hydrogen in ZrO_2 . The diffusion of protons proves orders of magnitude faster than that of hydride ions. However, the diffusion coefficients for protons we calculated are 7 orders of magnitude larger than the values deduced from experiments even if those are very scattered. Such a large discrepancy cannot be accounted for solely by electric field effects. The irradiation-free oxidation process of zirconium alloys takes place according to an inner oxide growth mechanism which involves the diffusion of oxygen vacancies produced at the metal/oxide interface. These defects are therefore likely to interact with hydrogen.

In the present study, we tackled the possible trapping of hydrogen onto point defects in zirconia. We use the same theoretical framework as before: Density Functional Theory (DFT)

calculations at the atomic scale (see section II). The point defects we are dealing with are on one hand oxygen vacancies, and on the other hand tin (Sn) or niobium (Nb) substitutional atoms for zirconium. The latter are the main alloying elements in the major nuclear zirconium alloys for claddings. For the sake of completeness, we also studied the possibility to insert H₂ molecules in interstitial positions in zirconia. Calculated energies are integrated in a thermodynamic model to estimate the relative population of hydrogen sites as a function of temperature, hydrogen content and oxygen vacancies concentration.

II Technicalities

II.1 DFT calculations

We use the same theoretical framework as in our previous study [5] on atomic hydrogen in zirconia, to which the reader is referred for details. We performed DFT calculations using the VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) code [101, 103], in the Projector Augmented Wave framework [100]. For each defect the structure is pre-relaxed with the PBE Generalized Gradient Approximation [90] and further relaxed with HSE06 hybrid functional [141] down to forces lower than $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Only the hybrid functional results are shown. Our basic simulation box is a 2*2*2 supercell of the 12 atom zirconia unit cell. Calculations are performed at the Γ point. We checked on some test configurations the effect of box size. The formation energies (equations 3.2 to 3.4, below) in 3*3*3 boxes are different by around +/- 0.05 eV from the ones of 2*2*2 boxes. Such a small energy difference does not alter our qualitative conclusions. We studied the following point defects: Sn or Nb substitution of zirconium atoms and oxygen vacancies. For the latter, two inequivalent positions exist in the structure: one with three Zr atoms around each oxygen and one with four. Both positions are systematically considered. For the substitutional defects we calculated boxes containing a hydrogen atom in various positions close to the atoms in substitution. For oxygen vacancies, one, two or three hydrogen atoms are introduced in the vacancy (again testing various atomic arrangements). All these point defects or defect complexes may be charged. We therefore calculated their energy of boxes with the addition or removal of electrons. The electrons or holes are simply added to the box, they are not forced to localize on the defect. If the defect can indeed be charged these additional electrons or holes will localize around the defect and defect levels will appear in the band gap. In the following when we mention the "charge of the defect", we are in fact referring to "the charge of the box which contains the defect". Thus, these charges should not be confused with the actual charges of the atoms forming the defects. The complete list of defects under study is as follows.

Defects and impurities: V_O^q with charge q from -1 to +2; Sn_{Zr}^q ($q = -2, -1, 0, +1$), formally corresponding to valences Sn^{2+} to Sn^{5+} ; Nb_{Zr}^q ($q = -1, 0, +1$), formally corresponding to valences Nb^{3+} to Nb^{5+} . Hydrogen interstitials in atomic H_i^q ($q = -1$ to $+1$) or molecular form H_{2i}^q ($q = -2$ to $+2$). Hydrogen in oxygen vacancies H_O^q ($q = -1$ to $+3$), $(2H)_O^q$ ($q = -2$ to $+4$), and $(3H)_O^q$ ($q = -3$ to $+5$). Hydrogen atoms close to substitutional atoms $(H-Sn_{Zr})^q$ ($q = -2$ to $+2$), $(H-Nb_{Zr})^q$ ($q = -2$ to $+2$), and $(H_2-Nb_{Zr})^q$ ($q = -3$ to $+3$). Boxes with an odd number of electrons are calculated with spin-polarized calculations. Boxes with an even number of electrons are

generally calculated with a non spin-polarized set-up. We checked on a few boxes that for an even number of electrons, the energies with or without spin polarization are essentially equal.

II.2 Energies

From the raw energies of the relaxed simulation boxes ($E(D^q)$ for defect D of charge q), one can calculate various formation or reaction energies. The first step is to correct the energies of charged boxes and include their dependence on the value of the Fermi level. One then obtains the corrected energies of the boxes containing defects $\tilde{E}(D^q)$. The variation with the Fermi level is kept apparent.

$$\tilde{E}(D^q) + q\varepsilon_F = E(D^q) + q(\varepsilon_F + \varepsilon_{BV}) + \frac{q^2 \alpha_M}{2\varepsilon L} \quad (3.1)$$

In this equation, ε_{BV} is the VASP energy of the top of the valence band in the defect free supercell and ε_F is a parameter indicating the energy of the Fermi level measured from the top of the valence band. The last term is the major correction of the energies of charged boxes [142]. It depends on the Madelung constant of the structure (α_M calculated by VASP), the size of the box (L), and the dielectric constant of the material for which we take the 23 experimental value [143].

From these $\tilde{E}(D^q)$ we use two different sets of equations. First, the formation energy of each point defect or defect complex, which is written as a function of the chemical potentials of its constituents. The most simple example is the formation energy of an oxygen vacancy of charge q which depends linearly on the chemical potential of oxygen (μ_O) and ε_F :

$$E^f(V_O^q) = \tilde{E}(V_O^q) + q\varepsilon_F - E(\text{ZrO}_2) + \mu_O = \Delta\tilde{E}(V_O^q) + q\varepsilon_F + \mu_O \quad (3.2)$$

Such an expression is written for each possible charge state of the oxygen vacancy with the energy of the corresponding box. $E(\text{ZrO}_2)$ is the VASP energy of a 96 atom defect free zirconia box, which balances the equation in terms of number of Zr and O atoms. For more complex defects, such as hydrogen-vacancy or hydrogen-substitution complexes, the expressions involve the chemical potentials of the various constituents of the defect. For instance in the case of one hydrogen atom in an oxygen vacancy, one has:

$$E^f(H_O^q) = \Delta\tilde{E}(H_O^q) + q\varepsilon_F + \mu_O - \mu_H \quad (3.3)$$

In the same way, for a substitution, one has (e. g. for Nb):

$$E^f(\text{Nb}_{\text{Zr}}^q) = \tilde{E}(\text{Nb}_{\text{Zr}}^q) + q\varepsilon_F - \frac{31}{32}E(\text{ZrO}_2) - 2\mu_O - \mu_{\text{Nb}} \quad (3.4)$$

For now, the chemical potentials of Nb and O are arbitrarily fixed at the energy of the isolated atoms, which are fixed by definition to 0 in VASP (see section IV for a calculation of the actual values of these potentials). One then obtains a set of linear expressions for the energies as a function of the Fermi level. See figure 3.1 for the case of formation energies of oxygen

vacancies for the various charge states. The lines cross at the so-called Charge Transition Levels (CTLs). Equivalent expressions can easily be written for any defect cluster. They will be intensively used in the thermodynamic modelling of section IV.

For any specific ε_F , one may also consider the minimum among the different charges of the energies:

$$\bar{E}(V_O) = \min_q(\Delta\bar{E}(V_O^q) + q\varepsilon_F) \quad (3.5)$$

For any Fermi level, this simply corresponds to the lowest energy among the various lines. \bar{E} energies are concave piecewise linear functions of the Fermi level.

Second, to calculate the energy gain upon binding of hydrogen to defect, we use the reaction energy with respect to the atomic hydrogen interstitial. As an example, the binding energy of an interstitial hydrogen to an oxygen vacancy comes from the reaction:



In principle, this reaction should be written for all possible charge states of the various components of the reaction: atomic interstitial hydrogen, oxygen vacancy, and H_O . However, in order to ease the presentation, we show in subsequent figures, for any specific Fermi level and defect, the charge of minimum energy:

$$E^b(H_O) = \bar{E}(H_O) + E_{ZrO_2} - \bar{E}(H_i) - \bar{E}(V_O) \quad (3.7)$$

One then obtain piecewise linear reaction energies as a function of the Fermi level (see figures 3.2 and 3.3) with slope change for each of the CTLs of the Right Hand Side terms of the equation 3.7. In these graphics, a negative reaction energy denotes an energy gain (a binding) upon association of the interstitial hydrogen(s) with the vacancy or impurity.

III Results

III.1 Defect sites without hydrogen

Formation energies (E^f) of oxygen vacancies and Nb or Sn substitutional impurities are shown in figure 3.1. One can see that the oxygen vacancy goes from +2 to neutral with the increase of the Fermi level in the gap. A very tight domain of stability of +1 charge is in between. Sn in substitution for a zirconium atom are preferentially neutral except for the Fermi levels close to the conduction band where its effective charge state is -2 (corresponding to Sn^{2+}). The valence of Sn ions in zirconia is thus mostly the same as that of zirconium. At the opposite, boxes with Nb in substitution for a zirconium atom are +1 charged for most of the gap with small range of 0 then -1 stability after a 4 eV CTL. In valence terms, Nb thus proves to be mainly +V or +III depending on the position of the Fermi level, at odds with the +IV value for Zr. The present results are very comparable to the ones obtained by Bell *et al.* [144] on their study of the possible valence of Nb in zirconia. These charge states are consistent with experimental data, especially, for +V oxidation state with X-rays Photoemission Spectroscopy

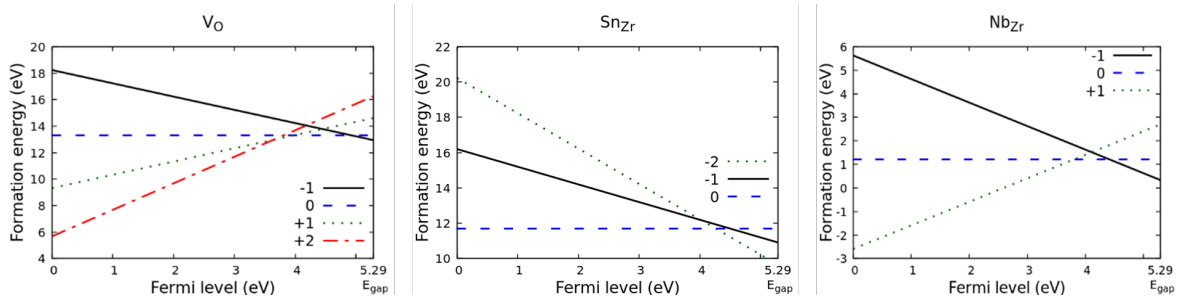


Figure 3.1 – Formation energy of defect sites in monoclinic zirconia for various charges as a function of Fermi level (see text for details).

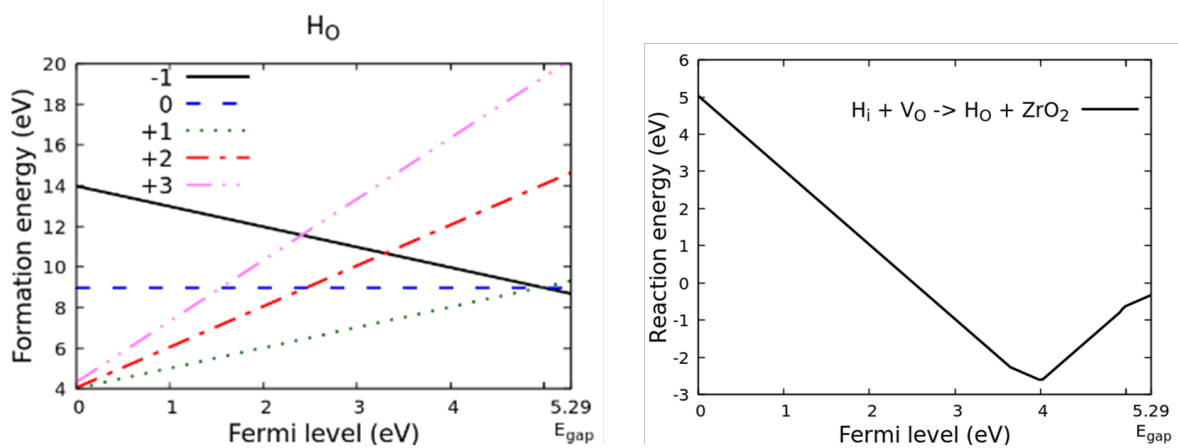


Figure 3.2 – Energies of one hydrogen atom in an oxygen vacancy. Left panel: formation energies for various charges of the H_O complex as a function of the Fermi level. Right panel: reaction energy to form the H_O complex from an oxygen vacancy and an interstitial hydrogen as a function of the Fermi level (Eq 3.7).

analysis performed on the surface of the oxide film [145, 146] and for +III charge state with XANES experiments showed that niobium oxidized for thermodynamic reasons with delay compared to the α – Zr matrix [147]. For tin, in agreement with our calculations, Mossbauer spectroscopy carried out on oxide layers grown in Zircaloy-4 [148] revealed Sn⁴⁺ and Sn²⁺ in the oxide, which can be related to the stable boxes with charges 0 and -2 respectively.

III.2 Hydrogen in oxygen vacancies

The charge of the complex formed by an hydrogen atom inside an oxygen vacancy is always positive for almost ϵ_F , see figure 3.2.

Reaction energies of an interstitial hydrogen going into an oxygen vacancy is shown on the right side of figure 3.2. In the first two thirds of the gap the reaction energy decreases steeply going from strong repulsion ($\epsilon_F < 2.5$ eV) to strong attraction with a slight plateau just before $\epsilon_F = 4$ eV. At this point, the binding energy is quite large. Indeed, 2.5 eV is gained upon association of a hydrogen interstitial with an oxygen vacancy. Upon further increase of the Fermi level, the reaction energy re-increases but the binding remains favourable up to the conduction band.

Hydrogens are more stabilized in the vacancies formed by trivalent oxygen sites than those formed by tetravalent ones. When the hydrogen is trapped in the vacancy, it is about

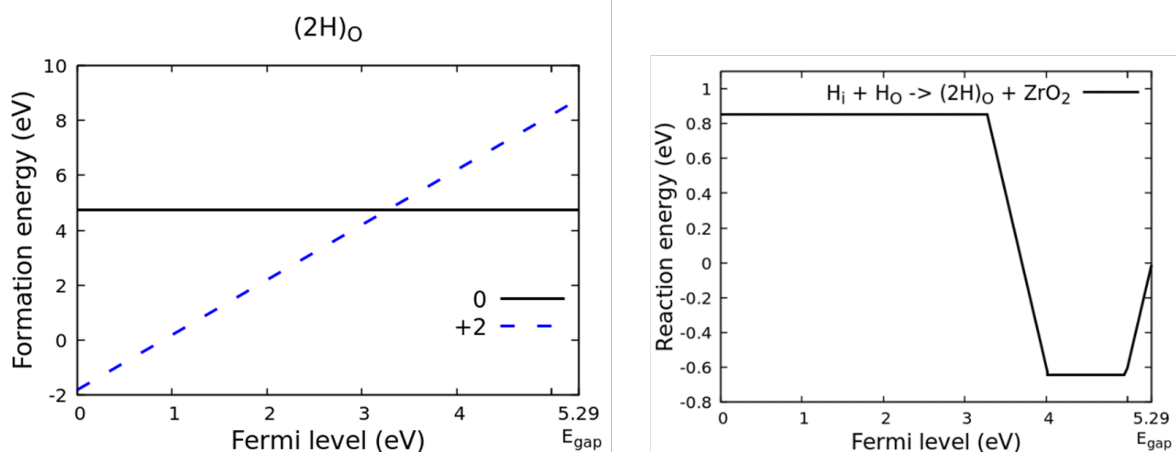


Figure 3.3 – Energies of two hydrogen atoms in an oxygen vacancy. Left panel: formation energies for various charges of the $(2H)_O$ complex as a function of the Fermi level. Right panel: reaction energy to form the $(2H)_O$ complex from a H_O complex and an interstitial hydrogen as a function of the Fermi level.

0.05 Å away from the initial oxygen position. The distortion due to the hydrogen presence is thus quite small.

The association of an additional hydrogen to an already existing H_O complex proves less energetic (see figure 3.3). Its reaction energy profile exhibits two plateaus of moderate interaction energies. A +0.8 eV reaction energy for the first half of the gap indicates the instability of an additional H in the vacancy in this range. At the opposite, between $\epsilon_F = 4$ and 5 eV, 0.6 eV is gained upon a second hydrogen binding. The energy gain around 4 eV thus proves much lower for the association of a second hydrogen than for the first binding of H to V_O .

We tested the possibility to bind a third hydrogen atom to an oxygen vacancy. It turns out that such configurations are always energetically unfavourable. We do not consider them any further in this study.

Looking at the atomic positions of the H atoms inside the vacancies, we noted that the first hydrogen is positioned close to the emptied oxygen position. When present, the second hydrogen lies rather at the periphery of the vacant site, close to an existing interstitial site. The distance between the two hydrogen atoms is too large (2.0 Å) to consider they form a H_2 molecule. It looks more like one hydrogen trapped in the vacancy interacts strongly enough with an interstitial one next to it to bring it closer of 0.24 Å.

III.3 H close to substitutional atoms

Binding energies between the hydrogen and the Sn or Nb substitutional atoms are shown in figures 3.4 and 3.5. It appears clearly that the interaction of interstitial hydrogen with Sn atoms is rather weak with binding around 0.21 eV for most of the gap and a repulsion of maximum 0.15 eV for fermi levels higher than 4.7 eV. The repulsion becomes noticeable only in the last tens of eV close to the conduction band. Sn atoms having mostly the same valence as Zr atoms, their interaction with hydrogen ions is thus very limited. Indeed the H and the Sn atoms experience very small displacements upon relaxation. They remain in their initial

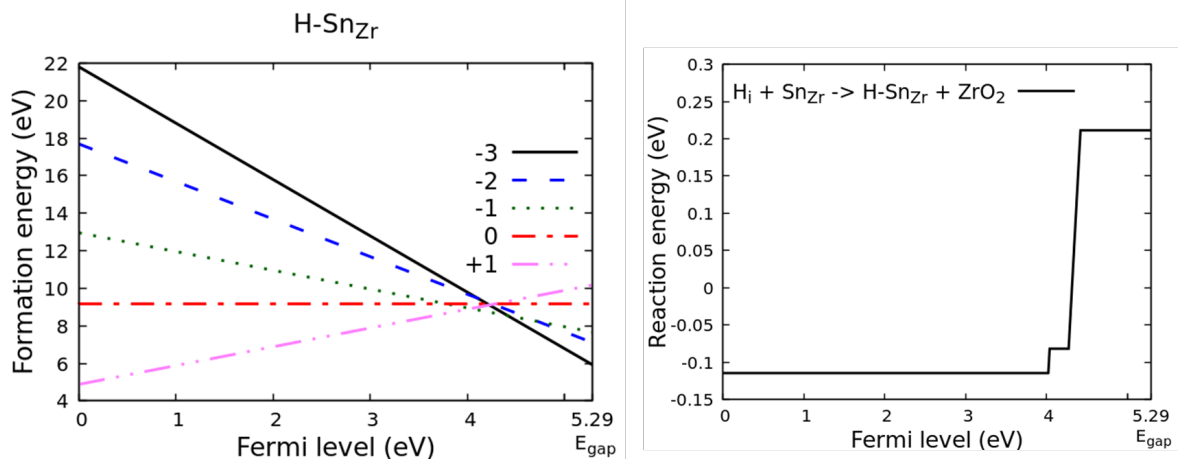


Figure 3.4 – Energies of one hydrogen atom close to a substitutional tin atom. Left panel: formation energies for various charges of the H–Sn_{Zr} complex as a function of the Fermi level. Right panel: reaction energy to form the H–Sn_{Zr} complex from a substitutional Sn_{Zr} atom and an interstitial hydrogen as a function of the Fermi level.

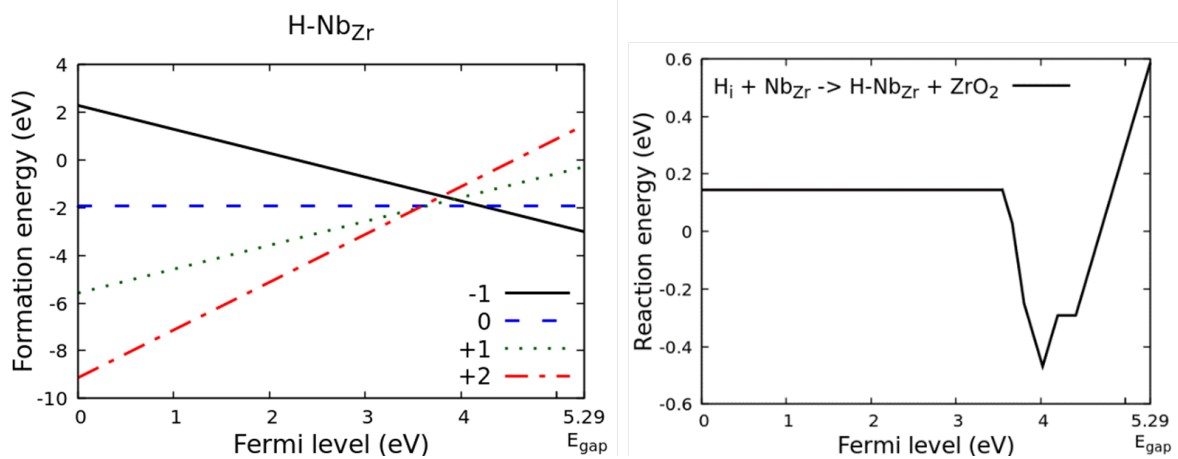


Figure 3.5 – Energies of one hydrogen atom close to an substitutional niobium atom. Left panel: formation energies for various charges of the H–Nb_{Zr} complex as a function of the Fermi level. Right panel: reaction energy to form the H–Nb_{Zr} complex from a substitutional Nb_{Zr} atom and an interstitial hydrogen as a function of the Fermi level.

positions and are always some 2.5 to 3 Å apart.

Conversely, the distance between H and Nb atoms depends strongly on the charge of the box. For +2 and +1 boxes, H is in an H⁺ interstitial position, not interacting with the Nb. For 0 and -1 boxes, H ends up at about 1.75 Å from Nb, close to an H⁻ interstitial position which is initially at 2.15 Å apart from Nb. They get closer to each other because of their quite strong interaction, as we can see on the right side of figure 3.5. For lower Fermi levels there is a small repulsion between the two atoms which turns to a moderate 0.45 eV binding between $\varepsilon_F=4$ and $\varepsilon_F=4.5$ eV. The upper Fermi level sees a rapid increase of the reaction energy, which denotes a rapid shift from moderate binding to strong repulsion as the Fermi level approaches the bottom of the conduction band.

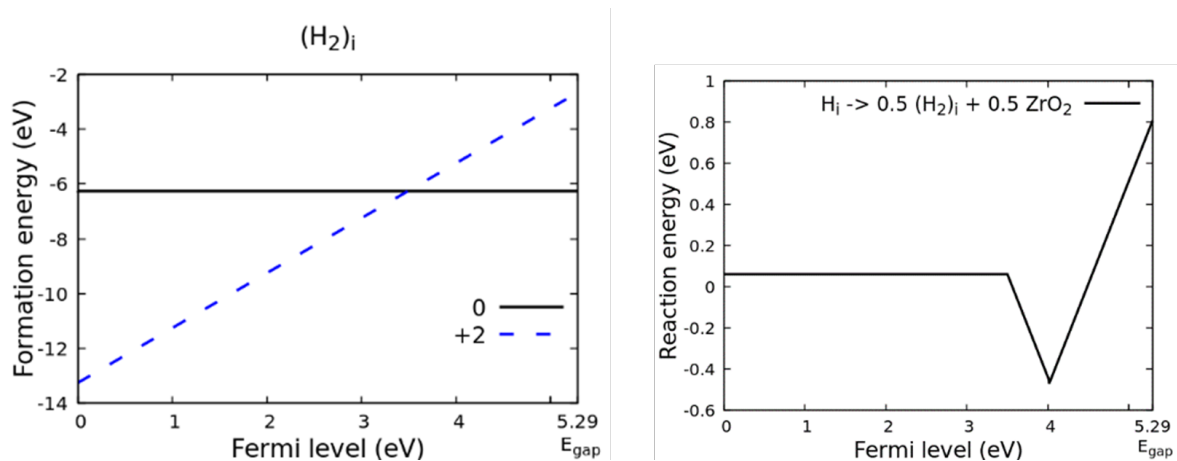


Figure 3.6 – Energies of an interstitial H_2 molecule. Left panel: formation energies for various charges of the H_2 molecule as a function of the Fermi level. Right panel: reaction energy to form the $\frac{1}{2} H_2$ molecule complex from an interstitial hydrogen as a function of the Fermi level .

III.4 Stability of molecular hydrogen in zirconia

For the sake of completeness, we calculated the energy of a dihydrogen molecule in interstitial position in zirconia. We positioned the centre of the molecule in the various interstitial ionic hydrogen sites (see our previous study) and oriented the H_2 molecule along each of the a, b and c axis. In the end, H_2 sits in a unique interstitial position. The middle of the molecule isn't close to any atomic interstitial position. The H-H interatomic distance is 0.75 Å, very close to the one of gaseous dihydrogen.

The reaction energy for the association of 2 hydrogen ions into a H_2 molecule is given in the right part of figure 3.6. For most of the Fermi levels, this association is unfavourable (with a positive reaction energy). However, for a small ϵ_F interval close to the H^+/H^- CTL the formation of a H_2 molecule proves energetically favourable. This opens the possibility for the H_2 molecule to be the stable form of interstitial hydrogen in zirconia. This is a rather unexpected result (see the discussion section).

As one can see on figures 3.2 to 3.6, the binding of interstitial hydrogen to the various defect sites is maximum (lowest reaction energies) around $\epsilon_F = 4$ eV in the gap. This is in fact an energetics effect due to the interstitial hydrogen itself. Indeed, that interstitial hydrogen has its highest energy at its CTL at 3.99 eV in the gap. It is therefore not surprising to obtain more favourable binding around this ϵ_F .

IV Thermodynamic model for the stability of hydrogen in zirconia

IV.1 Presentation of the model

In the previous section, we have shown that there are ranges of Fermi levels for which exists a large energy gain upon binding hydrogens with oxygen vacancies and a slighter gain in the $H-Nb_{Zr}$ association or H_2 molecules formation. The existence of these energy gains does not warrant the actual trapping of hydrogen by these defects. Indeed, the

aforementioned energies are negative only in a little portion of the gap. Furthermore, these are just internal energies, which cannot directly translate into actual concentrations of each type of configurations, since they do not take into account temperature effects and especially configuration entropy. To estimate the thermodynamic distribution of H in ZrO_2 , we built a model based on the following assumptions: first, point defects and clusters are non-interacting and infinitely diluted; second, entropy effects are neglected beyond simple configuration entropy. This model is a simple extension of the point defect model frequently used to analyse the disorder in oxides, especially $\text{UO}_{2+\delta}$ [149, 150].

Under these assumptions, one can calculate the concentration of the various defect complexes from their formation energies. For instance, the H_O complex (designed H_O) one has concentration is:

$$[\text{H}_\text{O}^q] = \exp\left(\frac{-E^f(\text{H}_\text{O}^q)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{E}(\text{H}_\text{O}^q) + q\varepsilon_F + \mu_\text{O} - \mu_\text{H}}{k_B T}\right) \quad (3.8)$$

Equivalently for H close to Nb_{Zr} :

$$\begin{aligned} [(\text{H}-\text{Nb}_{\text{Zr}})^q] &= \exp\left(\frac{-E^f((\text{H}-\text{Nb}_{\text{Zr}})^q)}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{E}((\text{H}-\text{Nb}_{\text{Zr}})^q) + q\varepsilon_F + \mu_{\text{Zr}} - \mu_\text{H} - \mu_{\text{Nb}}}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (3.9)$$

In view of the weak interactions of H with Sn_{Zr} substitutional atoms, we do not consider them in the following. In these equations, $\Delta\tilde{E}(D^q)$ is a corrected energy in eV extracted from differences of VASP energies. ε_F , μ_O , μ_{Zr} and μ_{Nb} are unknown parameters to be determined, T is the temperature of interest and k_B the Boltzmann constant. Equivalent equations can be written for all defect complexes calculated in the previous section. One can still see the dependence of the concentrations on the unknown chemical potentials of the elements and the Fermi level. Note that as the material under study is ZrO_2 , the following relationship applies to O and Zr chemical potentials:

$$\mu_{\text{Zr}} + 2\mu_\text{O} = E(\text{ZrO}_2) \quad (3.10)$$

For given chemical potentials, the concentration of each defect cluster depends solely on the Fermi level. Its value can be assigned by ensuring electroneutrality of the whole crystal which enforces the following condition on the concentrations of defects D^q :

$$\sum_{D,q} q[D^q] + N_c + P_v = 0 \quad (3.11)$$

In this expression, N_c and P_v are the concentrations of electrons and holes in the conduction and valence bands respectively. There is only one Fermi level that gives a zero net charge. Indeed, the global charge is a monotonously decreasing function of the increasing Fermi level starting from the top of the valence band where all defect levels are empty of electrons

to the bottom of the conduction band where all defect levels have been filled as the Fermi level successively crosses the various CTLs. Therefore, a given set of chemical potentials and temperature leads to a unique Fermi level which in turn corresponds to a given set of concentrations of the various defect complexes.

The question of the determination of the μ_{O} , μ_{H} , and μ_{Nb} chemical potentials remains. These chemical potentials could be estimated from thermodynamic equilibrium with specific reference states. For instance, one could consider zirconia in equilibrium with some specific di-oxygen and di-hydrogen pressure and some specified Nb potential. This is the natural path when one wishes to deal with the equilibrium state in a well-defined thermodynamic situation. For the present study, we have chosen a slightly different path. The technological process we are interested in is the hydrogen uptake concurrent with the corrosion of zirconium alloy in the primary circuit of nuclear reactors. This is a highly non equilibrium situation. Even if one neglects, as we will do in the following, the effect of neutron irradiation on defect populations, corrosion experiments are by design non equilibrium situations. Because of an inward oxide growth process associated to oxygen vacancy diffusion, the oxygen vacancy concentration vary from one side of the oxide layer to the other [25]. One can nevertheless assume some local equilibrium among the various sites of hydrogen for given concentrations of the various species. We thus chose to fix total concentrations of hydrogen, niobium and oxygen vacancies in zirconia and designed a search for the chemical potentials that will give these chosen values. We then have access to the concentrations of the various hydrogen sites in the material.

The Nb concentration in substitution for Zr in the monoclinic zirconia is fixed at the one measured in solid solution in the metal which is around 0.3-0.4 at% [13]. This assumption means that niobium in solid solution in the metal is oxidized concurrently with zirconium upon extension of the oxidation front. Furthermore, using X-ray Absorption Near Edge Structure on oxide layers formed on Zr-0.4 %Nb alloy, Couet *et al.* [25] measured a niobium solid solution concentration of around 0.2 at.%.

The hydrogen concentration in Zy-4 grains is fixed to 0.3 at% Again, this concentration is a reasonable guess based on ERDA measurements of the hydrogen concentration in the oxide layers (~1 at.%) [41] combined with SAT analysis on hydrogen distribution between the grain boundaries and the grains [4].

The concentration of oxygen vacancies is much more difficult to establish and, as indicated above, it quite certainly varies from the outer zirconia layer in contact with water to the internal ZrO_2 /zirconium interface. However, Ma *et al.* made thermodynamic calculations in the range from 720 to 1 478 K (the phase transition temperature from monoclinic to tetragonal zirconia). The extrapolation of these data leads to an estimation of the sub-stoichiometry at 600 K of a few tenths of percent. We choose to show the results for vacancy concentrations from 0 to 0.4 at% as no further evolution can be observed for higher concentrations. For each vacancy concentration, we search for the chemical potentials and Fermi level that ensure that the total concentrations of Nb, H, and V_{O} are as specified and the solid is electrically neutral. Technically, this search is expressed in terms of finding the zero of the sum of the square differences between calculated concentrations at a given triplet of chemical potentials and

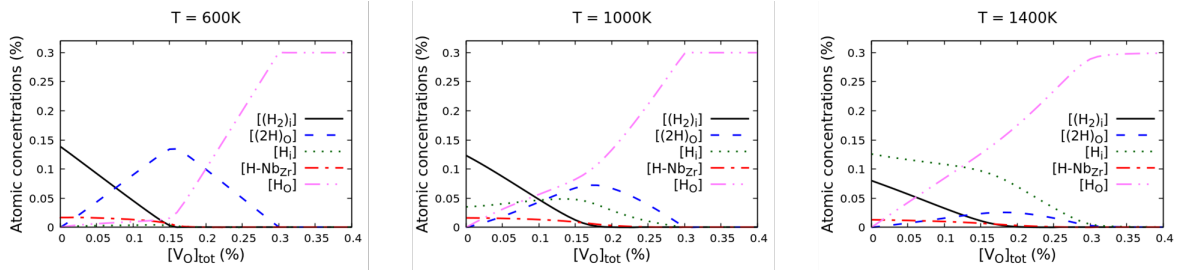


Figure 3.7 – Concentrations of hydrogen in its various sites as a function of the oxygen vacancy concentration for various temperatures. See section IV.1 for the underlying thermodynamic model.

target ones.

This function being highly nonlinear we use a genetic algorithm as implemented in the scipy python package [151] to automate the search. Any vacancy concentration leads to a single set of chemical potential and thus a single set of defect complex concentrations.

The H/V_O ratio proves to be the main drive for the distribution of H among its various sites. So we present the results in figure 3.7 as a function of the oxygen vacancy concentration for 3 different temperatures, ranking from 600 K to 1 400 K to observe the trend at temperatures from normal operation conditions up to the LOss of Coolant Accident (LOCA) conditions.

At the lowest temperature, H atoms tend to fill the available sites directly according to their lowest energy. Thus, at high oxygen vacancy concentration, where there is more than one vacancy per H atom, all hydrogen atoms are in the form of H_O , a single hydrogen atom per vacancy. Upon decreasing of vacancy concentration, hydrogen atoms can no longer be all accommodated as single H_O and thus form $(2H)_O$ complexes. At $[H]_{tot}/[V_O]_{tot}=2$ all vacancies are filled with two hydrogen atoms. Upon further decrease of the number of vacancies, hydrogen form interstitial H_2 molecules. H^+ or H^- monoatomic interstitials are almost negligible at these temperatures. There is however a residual concentration of such atomic H bounded with Nb atoms. Increasing the temperature triggers the entropy effects which favour the unbound configurations. For the highest temperature (1 400 K), mono-hydrogen configurations H^+/H^- and H_O are dominant with H_O favoured for large vacancy concentrations. 1 000 K appears as the turning point for which mono and diatomic hydrogen configurations are equally important in the hydrogen distribution. At $[V_O] = 0.1\%$ one can see that the 4 concentrations of H, $(H_2)_i$, H_O , and $(2H)_O$ are almost equal. The insertion of hydrogen is then rather complex with 4 competing sites.

As previously mentioned, the oxide layer formed on zirconium alloys is divided into two sub-layers in the oxide with different hydrogen transport properties [41, 64, 65, 75]. The hydrogen diffusion coefficient ratio between the external part and the inner part of the oxide layer is about two orders of magnitude at 600 K, being higher in the external part. Furthermore, a vacancy concentration gradient is built through the oxide layer because of vacancy production at the metal/oxide interface and its consumption at the surface. According to this work, there is a change in the main hydrogen species upon decrease of the vacancy concentration. Supposing that there is effectively 0.4 % vacancy concentration at the inner interface at 600 K, hydrogens will be trapped in these defects to form (H_O) defects as shown in figure 3.7a. However, considering, as usually done, that the oxide is close to the stoichiometry

at the surface of the oxide film, the main hydrogen species in this case is molecular hydrogen in interstitial position (H_2)_i. It is almost certain that these species don't have the same transport properties and do not diffuse with the same rate. In other words, these results provide a possible explanation for the variation of hydrogen diffusion coefficient through the oxide layer observed experimentally. We are nevertheless aware other interpretations exist. Electric field or microstructure effects should indeed play a role on hydrogen diffusion [66, 67].

V Conclusion

Our results bring new insights on the insertion of hydrogen in monoclinic zirconia. The finding of the most general interest may be the fact that di-hydrogen molecule can in fact be the stable form of hydrogen in defect-free zirconia. This is a rather unexpected result. Very few studies contemplate indeed the possible stability of H_2 molecules in oxides. Still, a few years ago, H_2 was found stable with a very narrow range of stability in ZnO [152]. Hodille *et al.* also found molecular hydrogen to be quite stable in BeO [153]. As far as zirconia is concerned, the possibility to have molecular hydrogen has been neglected. It seems however that Youssef *et al.* [134] tackled this possibility. They apparently found that H_2 can indeed be stable but did not comment any further. In the more specific context of trapping and diffusion of hydrogen in defective zirconia, we find that oxygen vacancies are very effective traps of hydrogen atoms at every temperature. The respective amounts of hydrogen vs oxygen vacancies proves to be the key parameter to control where hydrogen atoms are located in zirconia. The effect of substitutional atoms appears smaller, with an almost negligible effect of Sn and a moderate trapping on Nb.

As far as hydrogen diffusion is concerned, the present study was motivated by our findings that proton diffusion in defect-free zirconia appeared much larger than the actual diffusion of H in zirconia layers. Our suspicion of hydrogen trapping by defects is confirmed by our results with an indication that oxygen vacancies may play a major role in such trapping. Hydrogen diffusion is very likely slowed down by this trapping. It has recently been advocated that H_2 molecule diffusion through nano-pores in the zirconia layer can contribute significantly to the transport of hydrogen [67]. Our finding that molecular hydrogen can be stable in zirconia show that some of these molecules may come from the bulk of zirconia.

Finally, in this work, we showed that there is a change in the most abundant form of hydrogen depending on the hydrogen to oxygen vacancy ratio. Then, due to vacancy concentration gradient through the oxide layer formed on zirconium alloys, hydrogen is likely trapped in this type of defects in the inner part of the oxide scale and is in the molecular form (H_2)_i in the outer part. These species certainly do not diffuse at the same rate. These results thus provide a possible explanation for the variation of hydrogen diffusion coefficient through the oxide layer that is observed experimentally. To actually calculate the effects of trapping on the diffusion coefficient of hydrogen one would need to consider the trapping and de-trapping of hydrogen from the vacancies and the collective diffusion of hydrogen atoms associated with oxygen vacancies. We shall tackle these phenomena in a future.

Acknowledgments

This work was partly funded by the project « gaine » of the French I3P. This work was granted access to the HPC resources of CINES under the allocation 2020-A0080910067 attributed by GENCI (Grand Equipement National de Calcul Intensif).

3.2.3 Bilan

En résumé, nous avons calculé qu'il existe un domaine de niveaux de Fermi dans lequel l'hydrogène est stable sous forme moléculaire en position interstitielle. Ce critère est vérifié dans les zones à faible teneur en lacunes d'oxygène, c'est-à-dire plutôt proches de l'interface eau/oxyde. La stabilité de $(H_2)_i$ n'est que très rarement calculée dans la littérature, car elle n'est en général pas investiguée. Cependant, conformément aux résultats de notre étude, Youssef *et al.* [134] avaient aussi observé la stabilité de cette molécule en position interstitielle, mais les auteurs n'ont pas émis de commentaire à ce sujet. Il serait dès lors vraisemblablement intéressant d'étudier la stabilité de cette molécule dans d'autres oxydes.

Par ailleurs, nous avons calculé que les deux éléments d'alliage considérés, l'étain et le niobium, ne se comportent pas de la même manière. En effet, l'étain a un comportement proche de celui du zirconium et possède pour la plupart des niveaux de Fermi le même état de charge Sn^{4+} . De ce fait, il ne stabilise pas particulièrement les atomes d'hydrogène en position interstitielle. Le niobium, lui, se comporte notablement différemment, en piégeant légèrement l'hydrogène. Néanmoins, cette interaction de piégeage est toute relative par rapport à celle subie par l'hydrogène en contact avec une lacune ou même avec d'autres atomes d'hydrogène.

En effet, d'après notre étude, les lacunes d'oxygène ont un effet de piégeage très important sur les atomes d'hydrogène, typiquement de l'ordre de 3 eV. La forme préférentielle stable de l'hydrogène dépend d'un paramètre-clef : le rapport de la concentration en hydrogène sur la concentration en lacunes d'oxygène, $[H]/[V_O]$. Ainsi, quand il y a plus de lacunes d'oxygène que d'atomes d'hydrogène, ces derniers sont tous piégés seuls dans des lacunes. C'est sous cette forme H_O , et en particulier H_O^+ , que l'hydrogène est le plus stabilisé. Si la concentration en lacunes est comparable à la moitié de la concentration en atomes d'hydrogène, les atomes d'hydrogène sont pour la grande majorité piégés à deux par lacune. Enfin, comme nous l'avons rappelé au début de ce bilan, si la concentration en lacunes est bien inférieure à celle en hydrogène, l'hydrogène forme plutôt des molécules en position interstitielle.

En somme, l'hydrogène interagit très fortement avec les défauts ponctuels. Toutefois, nous n'avons pas quantifié en l'état l'influence de ces interactions sur son coefficient de diffusion. C'est donc ce qui va nous intéresser dans la suite de ce chapitre.

3.3 Étude de l'influence des défauts ponctuels d'hydrogène et d'oxygène sur leur diffusion respective

3.3.1 Introduction

L'objectif de cette dernière partie est de tenir compte des interactions mises en évidence précédemment entre l'hydrogène et les lacunes d'oxygène afin d'estimer l'influence des effets de piégeage sur leur diffusion respective. Tout d'abord, l'idée a été de quantifier les différents effets de piégeage de l'hydrogène par les lacunes d'oxygène ainsi que par les autres atomes d'hydrogène. Pour cela, nous avons déterminé les barrières de diffusion des différents défauts. Précisons que les barrières de diffusion des protons et des hydrures ont

déjà été calculées en utilisant la méthode CI-NEB et les mêmes fonctionnelles dans le travail précédent de Barbour *et al.* [5]. Nous avons calculé ici les barrières de diffusion des autres défauts déterminés comme majoritaires ou potentiellement majoritaires dans la section précédente, en utilisant de nouveau la méthode CI-NEB :

- les barrières de diffusion des lacunes d'oxygène neutres et chargées 2+;
- les barrières de diffusion d'un hydrogène interstitiel allant et sortant d'une lacune d'oxygène, formant le défaut H_O^+ ;
- les barrières de diffusion d'un hydrogène interstitiel proche d'une lacune occupée par un hydrogène se déplaçant autour d'elle, et celles correspondant au remplacement d'un hydrogène dans une lacune par un autre hydrogène, situé en interstitiel proche de la lacune;
- les barrières de diffusion de la molécule de $(H_2)_i$ entre deux de ses sites accessibles;
- les barrières d'énergie permettant la formation et la dissociation d'une molécule de dihydrogène en interstitiel, c'est-à-dire celles permettant de former une molécule de $(H_2)_i$ à partir de deux atomes d'hydrogène situés sur des sites interstitiels proches.

Pour calculer le coefficient de diffusion de l'hydrogène interstitiel dans la zirconite monoclinique parfaite sans défauts, Barbour *et al.* [5] ont utilisé le code de calcul KineCluE, que nous avons présenté dans le chapitre 2. Nous utiliserons le même code pour calculer ici le coefficient de diffusion de l'hydrogène ainsi que de l'oxygène, tout en prenant en compte les différents défauts considérés dans la section 3.2.2. Ceci va nous permettre de mettre en évidence la différence de comportement de l'hydrogène quand il est en contact ou non avec d'autres défauts. Nous avons pour cela déterminé les différents paramètres intervenant dans le calcul des coefficients de diffusion. Ainsi, nous avons :

1. Recalculé les concentrations des différents défauts selon un autre modèle, le modèle LTE [126, 127], afin de mieux correspondre physiquement à la manière dont KineCluE traite les défauts. Ce modèle est pour l'essentiel similaire au modèle dilué utilisé précédemment, mais comporte quelques termes mineurs en plus dus à la prise en compte d'une sorte de sphère d'influence du défaut.
2. Calculé les fréquences d'attaque de chaque barrière de migration d'importance.

Grâce à cela et aux différentes barrières de diffusion calculées, nous avons alors pu calculer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la zirconite monoclinique à différentes températures et différentes concentrations en lacunes d'oxygène, et déterminer l'influence de toutes les formes considérées de l'hydrogène sur le processus de diffusion. Enfin, nous nous sommes réciproquement intéressés à l'effet de l'hydrogène sur la diffusion de l'oxygène, en considérant que celle-ci a lieu selon un mécanisme lacunaire. Nous avons donc calculé son coefficient de diffusion à différentes proportions hydrogène/lacunes d'oxygène, ainsi qu'à différentes températures.

Précisons que nous utiliserons ici KineCluE avec des défauts chargés pour la première fois. Nous allons commencer par introduire notre modèle de gestion des défauts chargés par KineCluE, puis présenter l'article que nous avons publié sur ce sujet dans *International Journal of Hydrogen Energy* [122].

3.3.2 Gestion des défauts chargés par KineCluE

Comme introduit précédemment, nous considérons des défauts chargés ou, dans le vocabulaire KineCluE, des amas chargés. Nous devons mettre en place un modèle tenant compte de ces charges au sein de KineCluE car ce code ne permet pas de les considérer explicitement. Ainsi, nous avons considéré plusieurs composants pour représenter les différents états de charge :

- l'hydrogène interstitiel atomique avec une charge pouvant aller de -1 à +1 ;
- les lacunes d'oxygène avec une charge pouvant aller de -1 à +2.

Tous les amas considérés sont construits en utilisant un ou plusieurs de ces sept composants. Ainsi, les amas de même composition mais de charges différentes sont considérés comme deux amas différents. Ni l'amas, ni aucun de ses composants ne peuvent changer de charge. Ce choix est justifié par l'impossibilité d'indiquer la charge dans KineCluE de façon explicite.

Par exemple, l'amas H_O^+ peut être décrit comme étant l'amas $(H_i^+ + V_O^0)$ ou bien l'amas $(H_i^- + V_O^{2+})$. Les positions accessibles à H_i^+ ne sont pas équivalentes à celle accessible à H_i^- , ce qui permet de distinguer ces deux états de charge. Par contre, les positions accessibles à V_O^{2+} sont les mêmes que celles accessibles à V_O^0 . Pour une position donnée de la lacune, KineCluE ne sait donc pas s'il doit utiliser les barrières d'énergie correspondant à V_O^{2+} ou celles correspondant à V_O^0 pour la diffusion de la lacune, n'étant pas différenciées par leur charge ni par leur position. Pour éviter ces cas problématiques, on considère $(H_i^+ + V_O^0)$ et $(H_i^- + V_O^{2+})$ comme étant deux amas différents. Ainsi, dans le premier cas par exemple, le proton restera un proton et la lacune restera toujours neutre. Le piégeage par les lacunes d'oxygène est donc considéré ici de deux manières différentes. Concernant l'étude de l'hydrogène moléculaire interstitiel, on prend en compte sa diffusion et sa dissociation. Cette molécule étant neutre, on va alors considérer qu'elle se dissocie en un proton et en un ion hydrure.

La prise en compte des différentes charges change également quelques détails au niveau du calcul des différents coefficients de transport d'amas. En effet, considérons deux espèces α et β , nommément de l'hydrogène et des lacunes d'oxygène. Ici, elles possèdent respectivement une charge q et q' . À la place de calculer directement un coefficient de transport d'amas $L_{\alpha\beta}^0(c)$ comme défini dans le chapitre 2, KineCluE calcule en fait ce qu'on va appeler par analogie un « coefficient de transport de composants » $L'_{\alpha^q\beta^{q'}}(c)$ pour chaque composant α^q et $\beta^{q'}$ de chaque amas c , exprimé, comme le coefficient de transport d'amas, en $m^2 \cdot s^{-1}$. Ces coefficients de transports de composants sont reliés au coefficient de transport d'amas $L_{\alpha\beta}^0(c)$ de l'amas c associé par l'équation 3.12 :

$$L_{\alpha\beta}^0(c) = \sum_q \sum_{q'} L'_{\alpha^q\beta^{q'}}(c) \quad (3.12)$$

où α^q et $\beta^{q'}$ sont les composants correspondants aux espèces α et β possédant les charges respectives q et q' . Ainsi, à partir de ces coefficients de transport de composants, on peut calculer les coefficients de transport d'amas, et donc les coefficients d'Onsager associés comme décrit dans le chapitre 2.

Après avoir présenté l'utilisation de KineCluE pour les défauts chargés, nous allons mainte-

nant présenter notre étude sur l'influence de la présence d'hydrogène et de lacunes d'oxygène sur leur diffusion respective, qui constitue le cœur de cette section. Notons qu'à la version publiée de cet article sont associés des *Supplementary Materials* présentant notamment l'utilisation de KineCluE pour les défauts chargés ainsi que des figures. Ces *Supplementary Materials* sont trouvables dans les annexes de ce manuscrit.

3.3.3 Article 2

Hydrogen diffusion coefficient in monoclinic zirconia in presence of oxygen vacancies

Emile Haurat^a, Jean-Paul Crocombette^a, Thomas Schuler^a, Marc Tupin^b

^aDES-Service de Recherche en Métallurgie Physique, CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette Cedex F-91191, France

^bDES-Service d'Etudes des Matériaux Irradiés, CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, Cedex F-91191, France

Abstract

To better understand the hydrogen diffusion mechanisms in monoclinic zirconia that take place in fuel rod cladding during reactor operation, we calculate the diffusion paths of different defects involving hydrogen and oxygen vacancies using Density Functional Theory with hybrid functionals, and use them to obtain the hydrogen and oxygen diffusion coefficients. We find a hydrogen diffusion coefficient varying between 1×10^{-10} to $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 600 K, strongly depending on the hydrogen to oxygen vacancy ratio. We find that the interstitial hydrogen atoms are the main diffusing species even though they are not the dominant configuration of hydrogen atoms. We confirm the existence of different huge trapping effects, which slow the hydrogen diffusion. The main mechanism is either the trapping of hydrogen atoms in oxygen vacancies or the formation of interstitial dihydrogen molecules depending on the hydrogen to oxygen vacancy ratio.

Keywords : Hydrogen, monoclinic zirconia, defects, Density Functional Theory (DFT), diffusion

I Introduction

In Pressurized Water Reactors, nuclear fuel claddings are made of zirconium alloys. During the operation of the reactor, the primary water oxidizes the alloy, and because of this corrosion, a layer of zirconia will form. It is known that this layer is mainly composed of monoclinic zirconia, with some tetragonal phase [21]. Hydrogen atoms contained in the water diffuse through the zirconia layer, and gradually reach the metal and accumulate in it. Once the solubility limit in the metal is reached, at about 60 mg of hydrogen per kg of alloy at 300 °C [4], zirconium hydrides precipitate in the metal, close to the metal-oxide interface. The formation of such hydrides causes embrittlement and, according to several authors, furthermore enhances the corrosion rate [56–60, 62, 63, 154]. On the other hand, ternary fission reactions in the fuel produce tritium, a hydrogen isotope, in the cladding, part of which migrates to the primary medium, especially through zirconia layer. Lastly, hydrogen/tritium is susceptible to be released in the environment during drying, transport and storage after

diffusing through the oxide film. Beyond nuclear application, the interaction of hydrogen with zirconia is widely studied in the field of the Solid Oxide Fuel Cells [155, 156]. Therefore, there is a strong interest in studying the hydrogen transport properties through the oxide layer of zirconia.

The hydrogen diffusion coefficient in zirconia formed on zirconium metal and on its alloys (essentially Zircaloy-4, Zircaloy-2, and different Nb-containing alloys) has been measured in several studies, using various techniques. The values are very scattered, going from 10^{-13} to $10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 600 K [41, 64, 65, 72–75, 77–79, 157].

Furthermore, hydrogen diffusion is not homogeneous in the oxide layers. Indeed, it has been proven that two sublayers exist with two different diffusion coefficients: an external one, where the hydrogen diffuses fast, and an inner one, which acts more as a protective layer where the hydrogen diffuses much more slowly [41]. This implies the existence of two different diffusion mechanisms [41, 64], which could perhaps be explained by the two microstructure sublayers described by Motta et al. [22], but this relation has not been sufficiently evidenced yet. Some authors highlight the presence of two hydrogen interaction sites within the oxide with two specific binding energies, each being located in one of the two sublayers [41]. Others consider on the other hand H_2 molecular diffusion through nanopipes and nanopores whose density evolves with the oxide growth [67], or proton migration driven by an electric field [25, 66]. However, none of these possible explanations has reached in a real consensus.

Recently, it has also been proven by Atom Probe Tomography (APT) analysis that the grain boundaries are enriched in hydrogen compared to the volume of the grains [3, 4]. Quantitatively, it has been measured that at the middle of the oxide layer, 70 % of the total amount of hydrogen is in the grain boundaries [4].

Thus, the mechanisms of the hydrogen diffusion in the oxide layer are not fully understood. While microstructural elements such as the grain boundaries certainly play a major role in the actual diffusion process, we have chosen to focus on the hydrogen diffusion through the volume of the grain. Indeed, it is necessary to understand what happens in the bulk of zirconia before tackling the effect of microstructural elements.

In an initial study, we have calculated the diffusion coefficient of mono-atomic interstitial hydrogen in defect free zirconia [5]. It appeared that protons diffuse much faster than hydride ions, but their calculated diffusion coefficient were much larger than the ones deduced from experimental measurements. To study the likely effect of defects on the hydrogen stability, we tackled the interaction of hydrogen atoms with point defects in monoclinic zirconia, especially oxygen mono-vacancies, in a previous study [139]. We calculated the concentrations of these different defects and observed that the parameter driving the most stable defect configurations is the hydrogen to oxygen vacancy ratio. We found that when the oxygen vacancy concentration is low, the stable form of hydrogen is, surprisingly, the interstitial dihydrogen molecule $(\text{H}_2)_i$. Conversely, at high concentrations of oxygen vacancies, all hydrogen atoms are trapped in these vacancies. Thus, we suggested that these two regimes (low or high hydrogen to oxygen vacancy concentration ratio) may relate to the existence of the two sub layers with different hydrogen diffusion coefficients that are experimentally observed.

In the present work, we study hydrogen diffusion paths in monoclinic zirconia containing

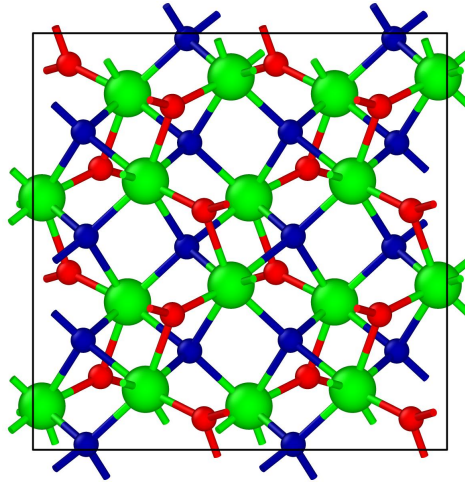


Figure 3.8 – Perfect monoclinic ZrO_2 lattice. Zirconium atoms are green, 3-fold and 4-fold oxygen atoms are red and blue respectively. This image and every following images of atom boxes were created using the OVITO program [15].

defects, using Density Functional Theory (DFT) calculations at the atomic scale. We calculate diffusion paths for the most stable defects, as well as the vibration frequencies of these defects. Then we input all these results into the KineCluE code [123] to obtain the hydrogen diffusion coefficient at different temperatures and oxygen vacancy concentrations, as well as the oxygen diffusion coefficient for the vacancy mechanism.

II Technical details

II.1 Defects under study

To calculate the hydrogen diffusion coefficient, we considered different hydrogen forms and their interaction with oxygen vacancies. We studied the following defects:

- atomic interstitial hydrogen H_i
- molecular interstitial hydrogen $(\text{H}_2)_i$
- free oxygen vacancies V_O
- one hydrogen atom inside an oxygen vacancy H_O
- two hydrogen atoms bonded to an oxygen vacancy $(2\text{H})_\text{O}$

These defects may have various charges. For each defect, we considered the stable charges found in our previous studies [5, 139], from which we used the calculated energies. These charged defects are listed in table 3.1.

It is worth noting that while $(\text{H}_2)_i$ is molecular, with a bond length around 0.74 \AA , the $(2\text{H})_\text{O}$ defect is composed of a hydrogen atom inside the vacancy, with another interstitial hydrogen nearby. The two hydrogen atoms are around 2 \AA apart. Thus, they do not form a molecule: even if we try to force a real dihydrogen molecule into an oxygen vacancy in our calculations, the hydrogen atoms spontaneously separate.

Defect type	Name used	Charge	Number of NEB PBE/HSE06
Interstitial hydrogen	H_i	-1^*	4/4 (from [5])
		$+1^*$	8/8 (from [5])
Interstitial molecular H_2	$(H_2)_i$	0^*	17/5
Oxygen vacancy	V_O	-1	-
		0^*	19/6
		+1	-
		$+2^*$	19/7
Hydrogen in an oxygen vacancy	H_O	-1	-
		0	-
		$+1^*$	52/12
Two hydrogen atoms around an oxygen vacancy	$(2H)_O$	0^*	60/8
		+2	-

Table 3.1 – List of the defects studied in this paper. Charges marked with a star are the ones which are used in both the concentration calculations and the migration study, the others being only used in the concentration calculations.

II.2 Energies

We calculated the internal energies, the vibrational contributions to free energies and the migration paths and energies within the spin-polarized Density Functional Theory (DFT) framework and with the Projector-Augmented Wave (PAW) method [100, 101], using the VASP code [102, 103]. Calculations were pursued until all forces reach a value lower than $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. The energy cutoff were fixed at 600 eV. The simulation box was a $2 \times 2 \times 2$ supercell, built from the 12 atoms unit cell, thus containing 96 atoms in the defect free configuration. This simulation box is shown in figure 3.8. We performed calculations at the Γ point in the reciprocal space.

The total free energy of a defect D with a charge q is written $F(D^q) = E(D^q) + F^{vib}(D^q)$, where $E(D^q)$ is the VASP internal energy and $F^{vib}(D^q)$ the vibrational free energy. In particular, the energy of the perfect ZrO_2 without any defect is written $F(ZrO_2)$.

Among all the listed defects, the migrations and vibrations are studied for some selected charges of these defects, marked with a star in table 3.1: H_i^+ , H_i^- , V_O^{2+} , V_O^0 , H_O^+ , $(2H)_O^0$ and $(H_2)_i$. These defects correspond to the most stable ones, at least in a quite wide range of Fermi levels. A superscript 0 means that the box containing the defect is neutral. For example, a V_O^0 defect is formed by removing an oxygen atom from a neutral box. For defect charges which are not marked with a star in table 3.1, the migration energies are not calculated. These defect charges are only taken into account in the concentration calculations.

II.2.1 Formation energies

All defects or clusters have several configurations, each with a specific energy. In particular, there are two different oxygen vacancies corresponding to the two inequivalent oxygen positions in the monoclinic zirconia structure. This induces many possibilities for configurations involving V_O . For instance, the structure and energy of the hydrogen-vacancy complex depends on the vacant site and the exact position of the hydrogen atom respective to it. For every defect or cluster, we perform a series of calculations for their various configurations (see below). Each configuration is pre-relaxed with the PBE functional [90]. This usually gives several sets of configurations, each set containing configurations with close energies. Between sets, energies have a relatively clear separation. We then relax only the configurations belonging to the most stable set with the HSE06 hybrid functional [95]. Only these fully relaxed configurations are considered in the migration path calculations (see below).

For the configuration energies of the charged defects, we need to take into account their dependence on the Fermi level. Then, to calculate the formation energy of a defect, for example V_O^q , we use equation 3.13.

$$E^f(V_O^q) = \tilde{E}(V_O^q) + q(\epsilon_{BV} + \epsilon_F) - E(\text{ZrO}_2) + \mu_O \quad (3.13)$$

where $E^f(V_O^q)$ is the formation energy of V_O of charge q , $\tilde{E}(V_O^q)$ is the energy of the box containing a V_O^q corrected using the monopole Madelung term [158] (considering the experimental value of the dielectric constant $\epsilon = 23$ [143]), ϵ_F is the Fermi level, ϵ_{BV} is the energy of the top of the valence band calculated by VASP, $E(\text{ZrO}_2)$ is the energy of the perfect ZrO_2 box and μ_O the oxygen chemical potential. Please note that in this study, to create charged defects, electrons have simply been added or removed from the box. Thus, they are not forced to localize around a particular defect. In the following, when a *charged defect* is mentioned, it is to designate a *charged box containing the defect*.

II.2.2 Vibration free energies

The vibrational free energies are calculated in the framework of the harmonic approximation [159], using vibration frequencies calculated by diagonalization of the hessian matrix. These calculations are done with the PBE functional only. The detailed equation S1 used is given in Supplementary Materials.

For perfect ZrO_2 and for boxes containing V_O , every eigenfrequencies of every atoms have been calculated. However, for the vibration frequencies of H-containing defects, we consider that hydrogen is so light that its vibrations do not influence the other atoms. Only the 3 or 6 frequencies (depending on the number of hydrogen atoms in the defect) corresponding to hydrogen have thus been calculated. The other frequencies are taken equal to those of perfect ZrO_2 for H_i and $(H_2)_i$, or to those of corresponding V_O boxes for H_O and $(2H)_O$ defects. This approximation has been checked in some cases, and proves quantitatively valid.

II.2.3 Migration paths

The migration paths are calculated with the VASP Transition State Theory tools (VTST tools) [121], using the CI-NEB (*Climbing Image Nudged Elastic Band*) method [80].

- For H_i^+ and H_i^- , we used the results from Barbour et al. [5].
- For V_O^0 and V_O^{2+} , the migration paths from one position to another are calculated firstly in GGA. We calculated the paths from each one of the two non-equivalent positions to every vacancies being within 3.5 Å of the starting one. As for the energies in the stable configurations discussed above, we obtain usually different sets of energies for the barriers. Thus, barriers belonging to the set containing the smallest activation energies are selected to be refined with HSE06.
- For H_O^+ , the trapping and untrapping paths are studied in GGA in the same systematic way as for V_O . For each of the two inequivalent sites, there is a single trapped configuration of H_O . We name these two configurations the trapped ones. All the other configurations are thus intermediate positions toward the full dissociation between H and V_O (where *full dissociation* designates configurations where H and V_O have zero binding energy). These intermediate configurations are all the configurations composed of an interstitial hydrogen within 3.5 Å of an oxygen vacancy. They are named the untrapped configurations, and not the dissociated configurations because their components still interact. All the calculated paths are between the corresponding trapped configuration and an untrapped one. After this systematic study, the smallest barriers are selected in the same way as for the V_O smallest ones. They are then refined with HSE06.
- For $(2H)_O^0$, the same method is employed. Please note that for this defect, the two extrema of each paths are similar configurations: one interstitial hydrogen within 3.5 Å of a hydrogen occupying an oxygen vacancy. For each path, two mechanisms are tried. The first one is that the interstitial hydrogen goes from one neighboring interstitial position to another. In the second mechanism, the interstitial hydrogen goes into the oxygen vacancy while the trapped hydrogen goes into an interstitial position.
- For $(H_2)_i$, both diffusion and molecule dissociation are considered. For diffusion, we contemplate for each path two possibilities: diffusion with or without a rotation of the molecule. For the molecule dissociation, we proceed in a different way than for H_O or $(2H)_O$, without doing a systematic study. Indeed, in order to obtain a dissociated configuration, we start from the equilibrium $(H_2)_i$ configuration and step by step increase the bond length with a constrained relaxation [160], and calculate its energy at each step. This way, increasing the constrained bond length also increases the total energy. After a certain bond length, the total energy begins to decrease. From this bond length, we relax without any constraint. This way, we obtain the dissociated configuration. The migration barrier is then obtained using the CI-NEB method.

In the following, all figures showing migration paths show all those calculated by HSE06.

II.3 KineCluE code

Jump frequencies alone are not sufficient to compute diffusion coefficients because the exact manner in which these jump frequencies are linked to one another actually matters, as it gives rise to kinetic correlation effects. Therefore, for the calculation of diffusion coefficients, we use the KineCluE code [123] which quantifies the kinetic correlations from atomic scale jump rates.

The KineCluE code operates on clusters which are defined as a small group of atoms or point defects located within some interaction radius from one another. The code computes the kinetic correlations within each cluster and cluster transport coefficients are obtained from the configuration, vibration and migration energies of the clusters. Then, from these transport coefficients and the cluster concentrations, we can have access to the diffusion coefficients in any chosen direction. To calculate the concentrations, we use the framework of the Low Temperature Expansion (LTE) model [126, 127], which amounts to mass-balance equations for both species (oxygen vacancies and hydrogen), solved under the constraint of electro-neutrality. Thus, we set the total concentration of hydrogen to 0.3 %, based on an order of magnitude estimation from experimental measurements [4, 41], and the total concentration of V_O to a value between 0.0 and 0.4 %. Then we calculate the chemical potentials of hydrogen and oxygen in a way that respects electro-neutrality, and use these to calculate the concentration of each defect.

We calculate these concentration for values of V_O concentration going from 0.0 to 0.4 % by steps of 0.01 %. Indeed, as far as we know, no reliable experimental V_O concentrations are available. Nevertheless, thermodynamic estimations have been made between 720 K and 1 478 K [26]. Extrapolating them at 600 K gives around 0.5 %. Thus, the choice was made to treat this concentration like a variable varying between 0.0 and 0.4 %, because after this value, no major variations are to be observed.

In the following, in the absence of any specification, calculated concentrations are expressed as concentrations per formula (ie the volumic concentration multiplied by the volume of a unit ZrO_2 formula). Please note that in the following, when we mention a defect, we actually refer to a cluster as dealt by KineCluE. A more detailed description of what is used and what is returned by KineCluE is in Supplementary Materials, as well as more details on the concentration calculation (sections S1.3 and S1.4 respectively).

III Diffusion path calculations¹

III.1 Results

III.1.1 H_i diffusion paths

As mentioned before, the H_i^+ and H_i^- migration calculations are taken from a previous study [5], which used the same theoretical framework and the same parameters. For H_i^+ , barriers were calculated to range between 0.3 and 0.8 eV. Many different jumps were found

1. Figures of the stable positions of the different paths are shown in Supplementary Materials, as well as the corresponding files in order to provide a better visualization.

to be possible, and are thus included in the following. Concerning H_i^- , only three different jumps were found to be useful. Their barriers are 0.45, 2.03 and 2.26 eV. Please note that the former is just an oscillation between two nearby sites, and does not produce long-range diffusion.

III.1.2 V_O diffusion paths

The V_O^0 and V_O^{2+} energy profiles are shown in figure 3.9. Depending on the path, the V_O^0 migration energies are between 2 and 2.5 eV, while the V_O^{2+} ones are spread between 0.3 and 1.4 eV. As said before, two different non-equivalent positions exist for oxygen, which implies that these two positions exist also for V_O . One set of equivalent positions corresponds to 3-fold coordinated oxygen atoms, while the other corresponds to 4-fold ones. For neutral vacancies (figure 3.9a), the configurations with an energy of 0 eV correspond to vacancies of 4-fold coordinated oxygen atoms, while the configurations at around 0.10 eV correspond to vacancies of 3-fold coordinated oxygen atoms. At the opposite, for V_O^{2+} (figure 3.9b), the configurations with an energy of 0 eV correspond to vacancies of 3-fold coordinated oxygen atoms, while the ones at around 0.65 eV correspond to vacancies of 4-fold coordinated oxygen atoms.

III.1.3 H_O^+ and $(2H)_O^0$ diffusion paths

The H_O^+ and $(2H)_O^0$ energy profiles are shown in figure 3.10. Concerning H_O^+ (figure 3.10a), the left-hand side corresponds to untrapped configurations while the right-hand side corresponds to trapped configurations. Thus, we can see that an interstitial hydrogen atom needs around 3 eV to go away from an oxygen vacancy, while it needs only a few tenths of eV to go in. An example of calculated migration path can be seen on figure 3.11, where an hydrogen goes from an interstitial position (numbered 0 on figure 3.11) to a 3-fold oxygen vacancy (numbered 8 on figure 3.11).

Concerning $(2H)_O^0$ (figure 3.10b), in each configuration, either on the right or on the left side of the graph, there is a highly trapped hydrogen atom, and an interstitial one which is less trapped but still affected by the presence of the vacancy.

These paths can follow two different mechanisms. The first one is that an interstitial hydrogen close to an oxygen vacancy goes from one interstitial position to another. This type of mechanism is represented by continuous lines in figure 3.10b. The second possible mechanism is that the interstitial hydrogen goes into the vacancy, and the trapped hydrogen goes in an interstitial position out of the vacancy. These paths are represented by dashed lines. Globally, these barriers thus represent the movement of a hydrogen atom around a hydrogen trapped into a vacancy. Despite the fact that the activation energies are very scattered between 0.2 and 1.1 eV, they are relatively low. Thus, such movements are frequent in comparison with other, for instance the untrapping of a H_O .

III.1.4 $(H_2)_i$ diffusion and dissociation

The $(H_2)_i$ diffusion and dissociation landscapes can be found respectively in figure 3.12a and in figure 3.12b.

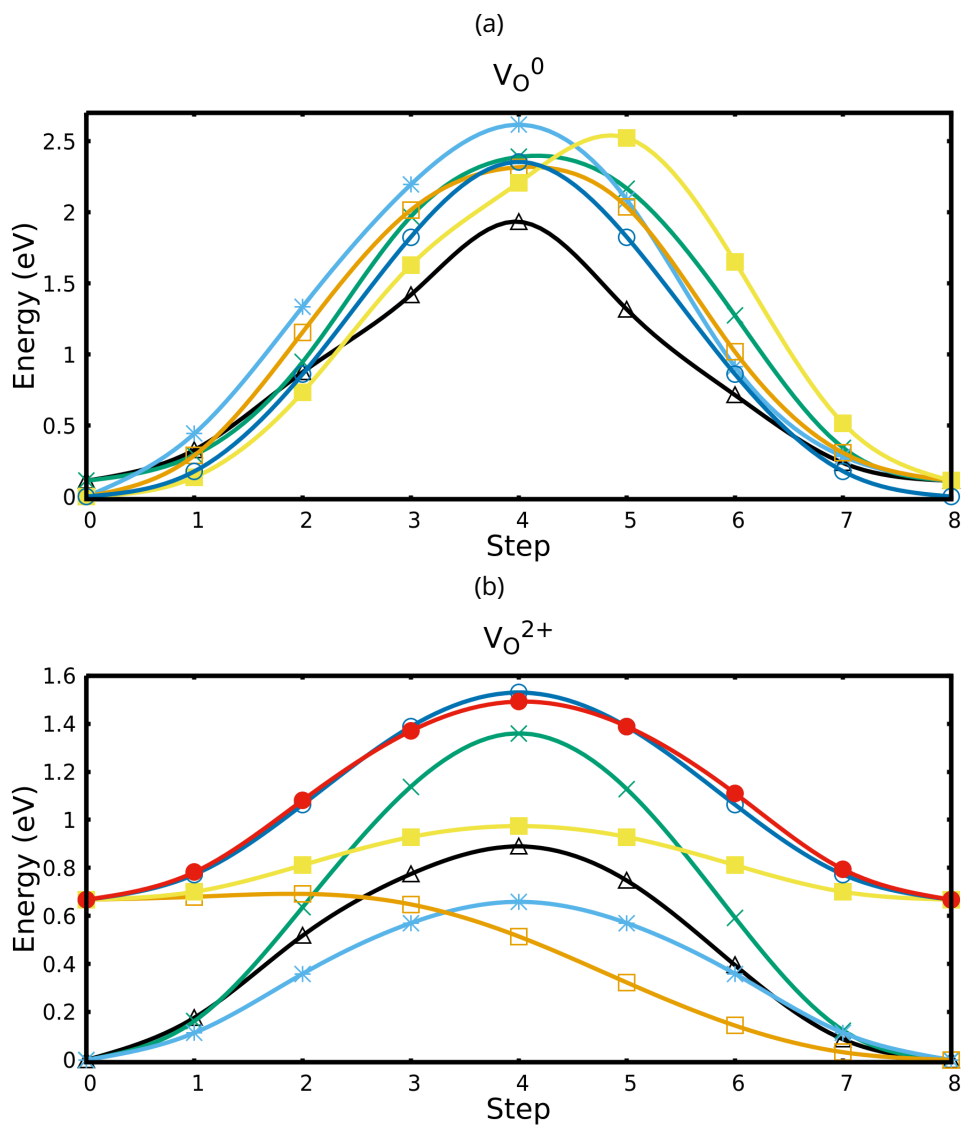


Figure 3.9 - (a) V_O^0 diffusion paths. The most stable positions are 4-fold coordination oxygen, the least stable ones are 3-fold. (b) V_O^{2+} diffusion paths. The most stable positions are 3-fold, the least stable ones are 4-fold.

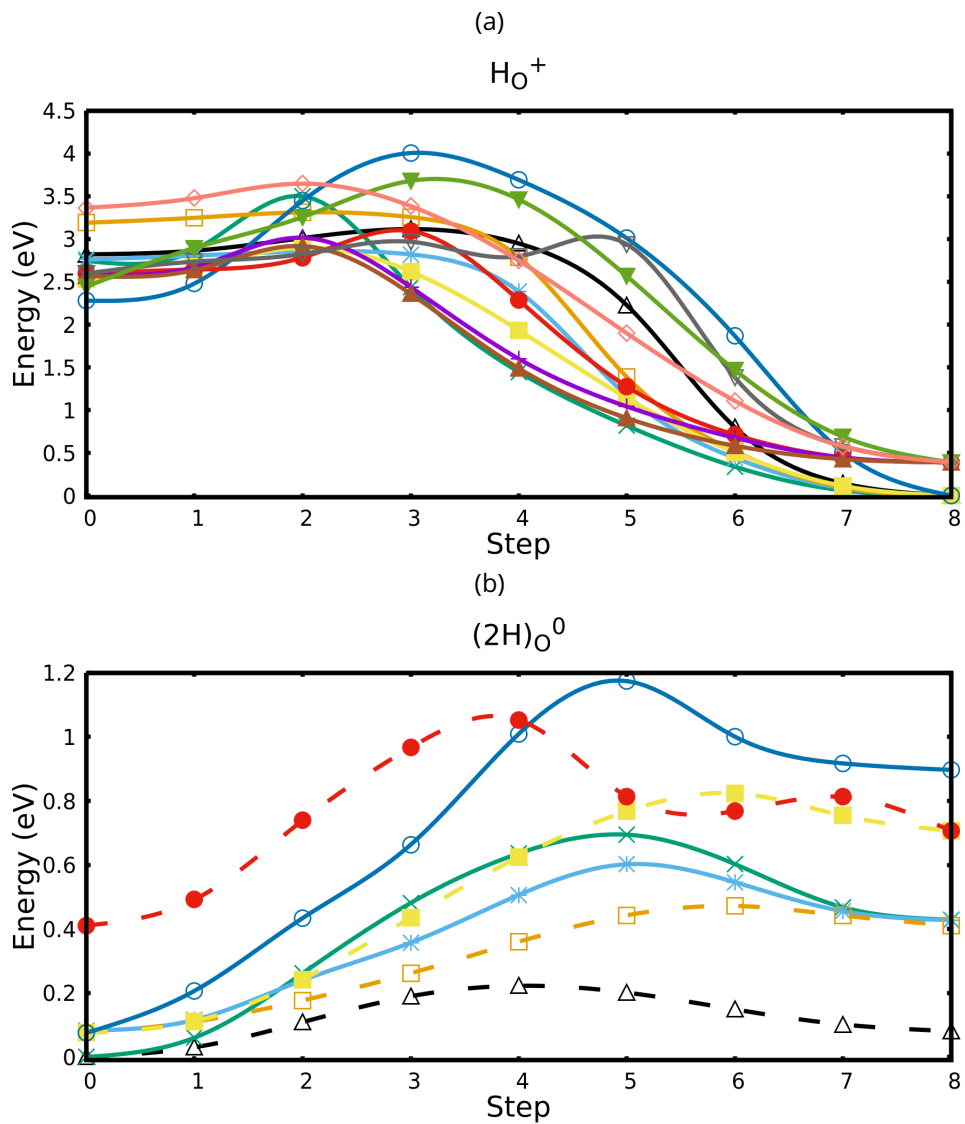


Figure 3.10 - (a) H_O^+ untrapping paths. The left-hand side configurations are H_i close to a V_O , the right-hand side ones are hydrogen inside a vacancy. (b) $(2H)_O^0$ diffusion paths. Both left- and right-hand side positions are $(2H)_O^0$ configurations. The dashed lines are for jumps where H_i goes into the vacancy while the trapped hydrogen atom goes in interstitial position. The plain lines are for jumps where H_i goes into another interstitial position, while the trapped hydrogen atom stays into the vacancy.

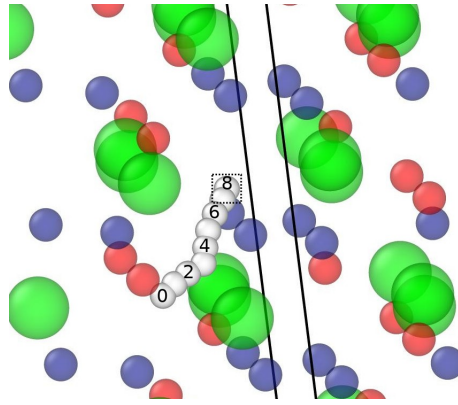


Figure 3.11 – Example of a H_0^+ trapping path. The hydrogen is going from an interstitial position (numbered 0) to a trapped position in a 3-fold oxygen vacancy (numbered 8). The oxygen vacancy is symbolized by a dotted box. Zirconium atoms are green, 3-fold and 4-fold oxygen atoms are red and blue respectively. The box is here only partially represented. This path corresponds to the path 3 \rightarrow 0 in figure S2a of Supplementary Materials.

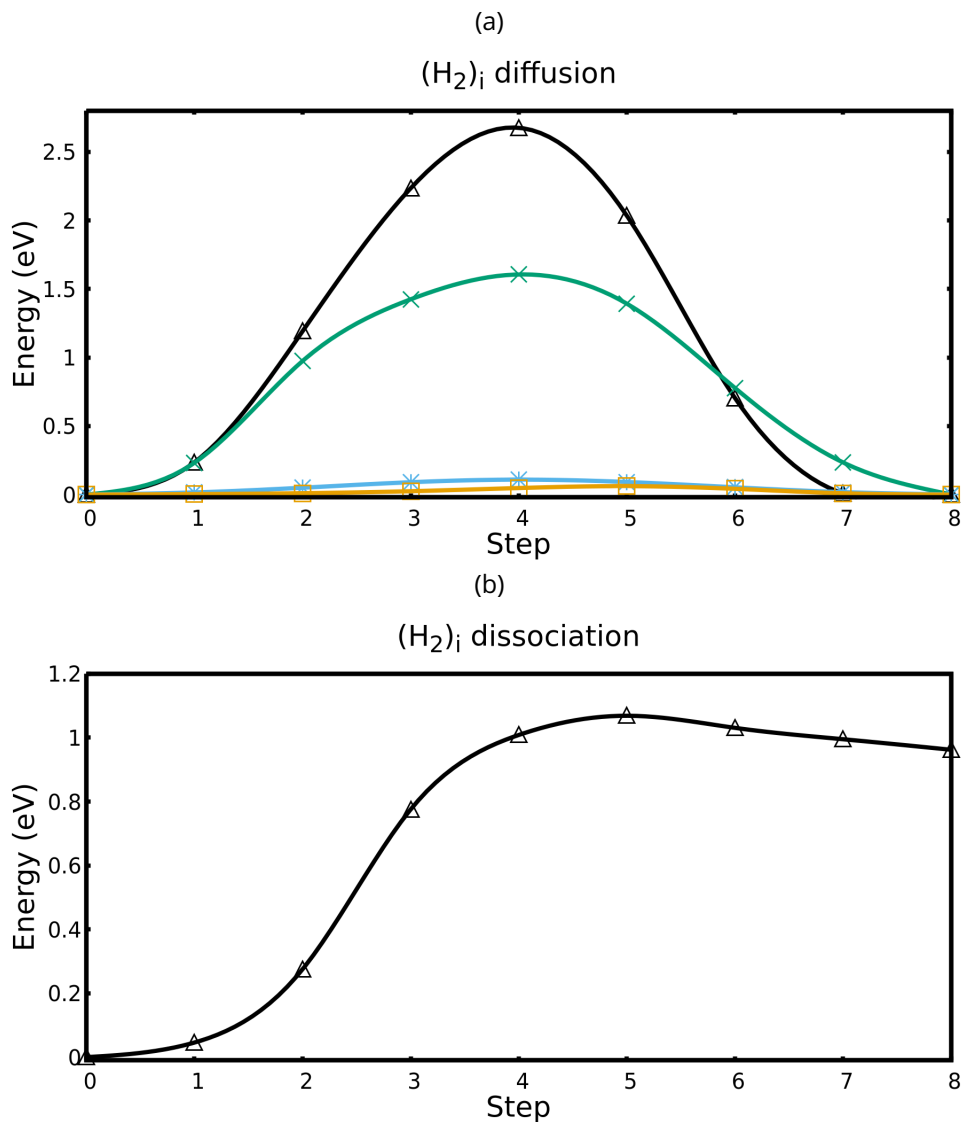


Figure 3.12 – (a) $(\text{H}_2)_i$ diffusion paths. All stable positions are equivalent. (b) $(\text{H}_2)_i$ dissociation path. Left-hand side configuration is the molecule $(\text{H}_2)_i$, right-hand side configuration is composed of two H_i close from each other.

One can see that barriers are very spread out for the $(\text{H}_2)_i$ diffusion. The two smallest barriers correspond to the rotation of a molecule and to a very little jump respectively. None of them allow to diffuse in 3 dimensions, but they have been included in our KineCluE calculations nonetheless. The real 3-dimensions diffusion takes place thanks to the two paths which have the highest barriers, which are 1.6 and 2.7 eV high respectively. The calculated path for dissociation has a smaller migration barrier energy. Indeed, only about 1 eV is needed for the molecule to dissociate. Conversely, a few tenths of eV are required for two interstitial hydrogen atoms to form a molecule.

III.2 Discussion

One can see that the barriers of V_{O}^{2+} are much smaller than the ones of V_{O}^0 . V_{O}^{2+} is therefore expected to diffuse faster than V_{O}^0 . Some authors [161, 162] suggested that the easier migration of V_{O}^{2+} compared with V_{O}^0 could be explained by the fact that there is an attractive coulomb interaction between V_{O}^{2+} and O^{2-} during the migration, which is absent for the V_{O}^0 migration.

Our results are qualitatively similar to the ones of the litterature [162, 163]. The quantitative differences should originate from differences in the simulation setup; especially, as we have checked in selected cases, the use of simple GGA in some previous studies.

One can see from the H_{O}^+ untrapping paths that oxygen vacancies have a big trapping effect for hydrogens, as already calculated in the literature [133]. A similar effect is also calculated in the tetragonal form of zirconia [134] or in other similar oxides like HfO_2 [130]. So V_{O} obviously slows down a lot the diffusion of hydrogen.

Regarding $(\text{H}_2)_i$, as said above, dissociation is easier than diffusion. Thus, one can assume that the formation of $(\text{H}_2)_i$ acts more likely as a trap for its two constituent atoms, which will not diffuse before the dissociation of the molecule.

IV Concentrations and diffusion coefficients calculations

IV.1 Results

IV.1.1 Cluster concentrations

We calculate the concentration of each defect as a function of the total V_{O} concentration, at different temperatures. These concentrations are shown in figure 3.13. One can see that the hydrogen atoms are trapped as much as possible inside oxygen vacancies. Thus, each available oxygen vacancy traps a hydrogen atom, until no interstitial hydrogen remains. If there are not enough V_{O} , additional hydrogen atoms are then trapped by pairs, resulting in $(2\text{H})_{\text{O}}$. Once every oxygen vacancies contain two hydrogen atoms, if there are still some free hydrogen available, they form self trapping hydrogen molecules $(\text{H}_2)_i$. We can notice that the $(2\text{H})_{\text{O}}$ concentration is always maximum at $[V_{\text{O}}]_{tot} = 0.15\%$, where the hydrogen concentration is twice the vacancy one, regardless of the temperature.

The evolution of the concentration of different contributing defects as a function of the temperature, at two different oxygen vacancy concentrations, is shown in figure 3.14. As the

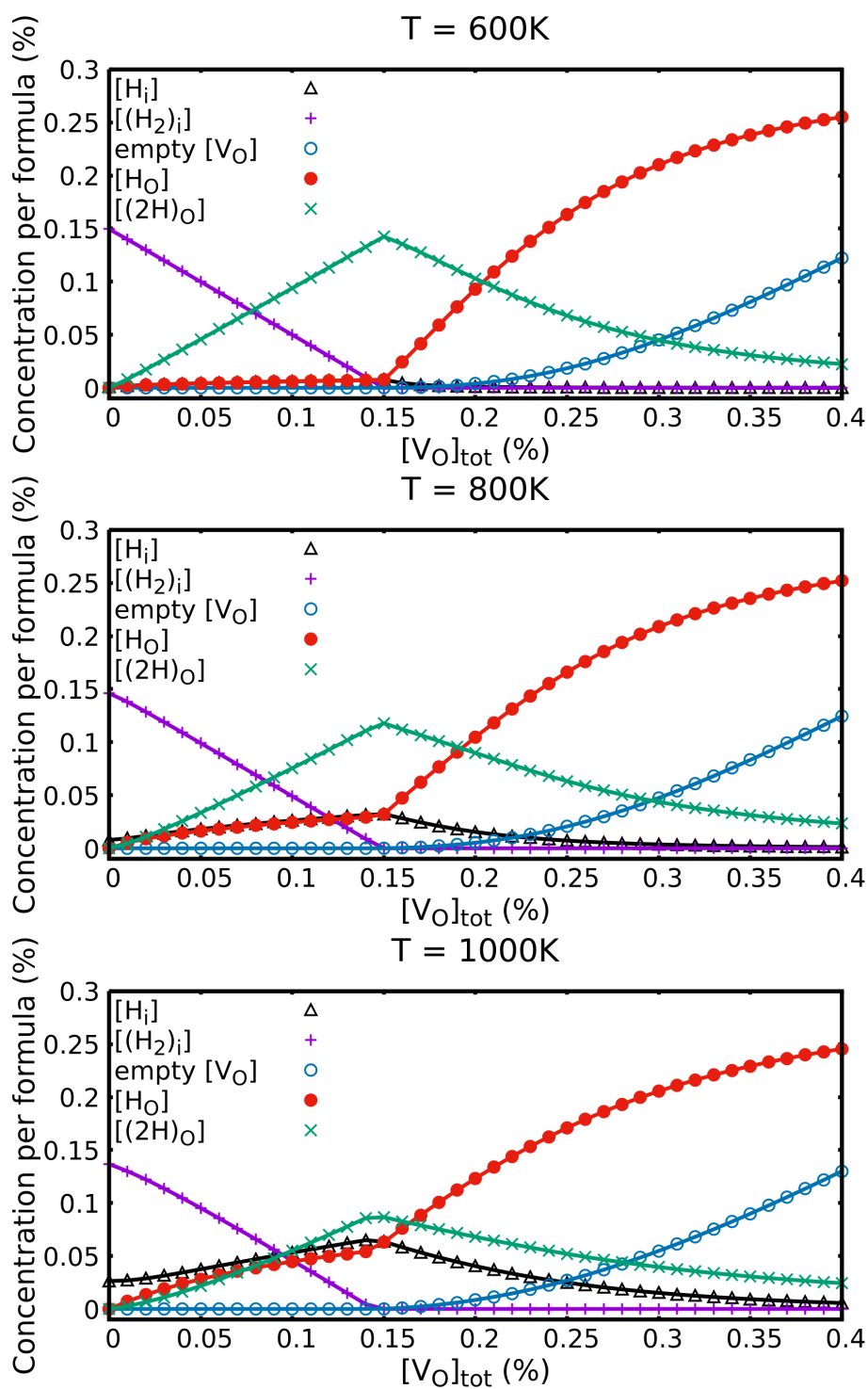


Figure 3.13 – Concentrations per formula (ZrO_2) of the different clusters plotted as a function of $[\text{V}_\text{O}]_{\text{tot}}$ at different temperatures.

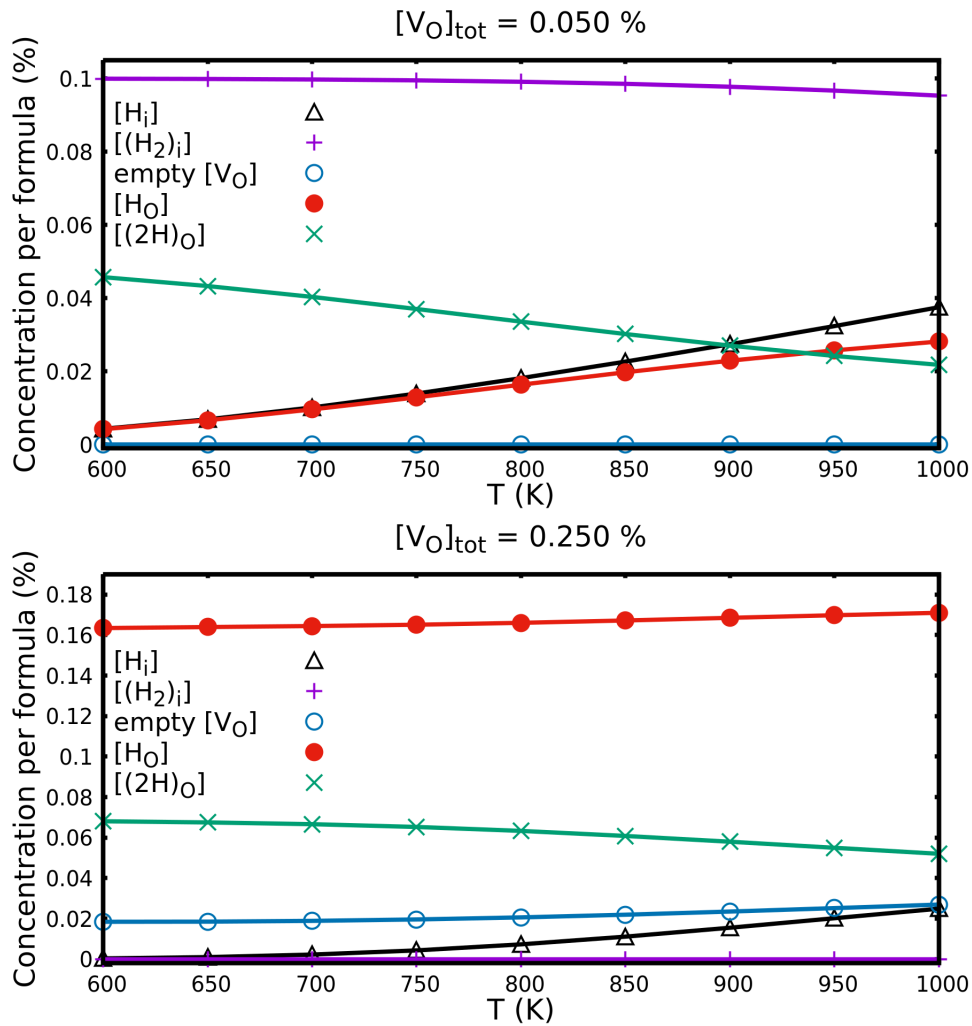


Figure 3.14 – Concentrations per formula (ZrO₂) of the different clusters contributing to the hydrogen diffusion as a function of the temperature at two different oxygen vacancy concentrations.

temperature increases, the (2H)_O concentration decreases in favor of the H_O one. Regarding (H₂)_i, its concentration slightly decreases with temperature in the temperature range which interests us. Lastly, the H_i concentration increases with temperature.

IV.1.2 Hydrogen diffusion coefficient

The hydrogen diffusion coefficient calculated as a function of the total oxygen vacancy concentration using the KineCluE code [123] is shown in figure 3.15 at different temperatures.

We observe that there are two different regimes of diffusion depending on the vacancy concentration. Indeed, when [V_O]_{tot} ≤ 0.15 %, which are the concentrations for which [H]_{tot} ≥ 2[V_O]_{tot}, a fast diffusion occurs. This fast regime is replaced by a much slower one for [V_O]_{tot} ≥ 0.15 %.

In order to see the influence of the temperature on the hydrogen diffusion coefficient, its logarithm is plotted as a function of 1000/T in figure 3.16. We observe that at low [V_O]_{tot}, the hydrogen diffusion coefficient follows the Arrhenius law over the full considered temperature

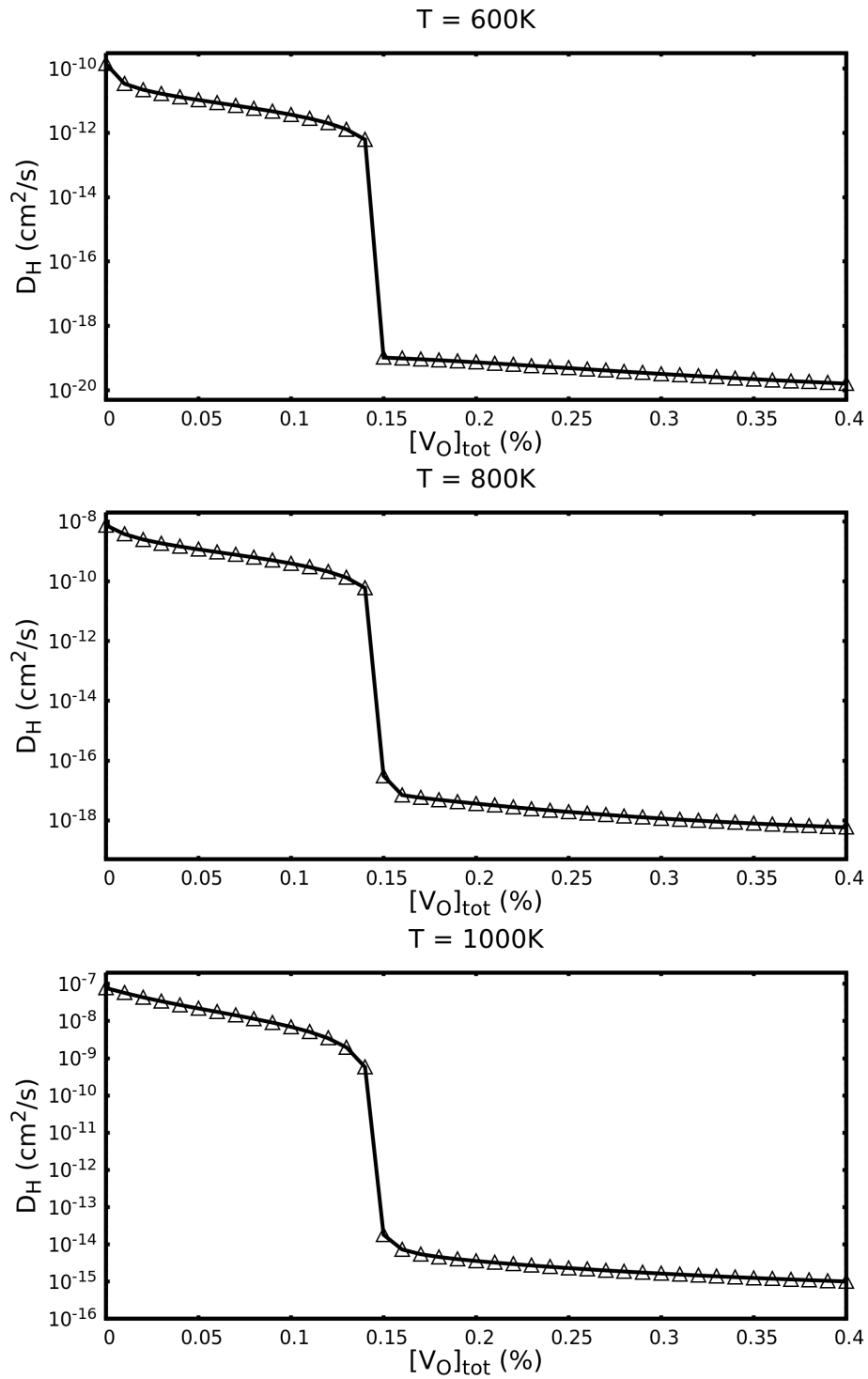


Figure 3.15 - Hydrogen diffusion coefficient in zirconia plotted as a function of the oxygen vacancy concentration at different temperatures, following the [001] axis.

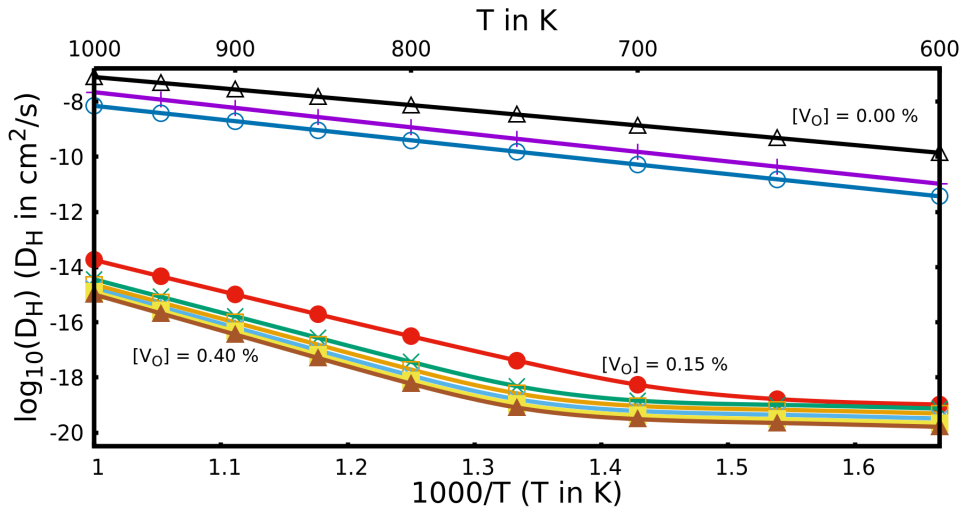


Figure 3.16 – Logarithm of the calculated hydrogen diffusion coefficient in zirconia plotted as a function of $1000/T$ at different oxygen vacancy concentrations with a constant total concentration of hydrogen of 0.3%. Corresponding temperatures in Kelvin are shown at the top. From top to bottom: $[V_O]_{tot} = 0.0\%$ to 0.4% , by steps of 0.05% .

range, with a calculated apparent activation energy around $E_a = 0.9$ eV. Nevertheless, it is not the case at high $[V_O]_{tot}$, where there is a slope change around $T = 750$ K. In this case, the calculated apparent activation energy is around $E_a = 0.2$ eV for the low temperatures, and around $E_a = 2.5$ eV for the high temperatures.

According to some authors, the corrosion process results in a strong fiber texture orientation, with $(10\bar{m})$ planes being parallel to the metal-oxide interface (m going from 2 to 6) [24, 51, 52, 164, 165]. Among these, theoretical calculations prove that the $(10\bar{6})$ texture should be the most favored one [164], and this texture is perpendicular to the $[001]$ direction. Thus, we calculated hydrogen diffusion coefficients in the $[001]$ axis direction, but also in the $[010]$ and $[100]$ directions. For the $[010]$ direction, the results are the same as for the $[001]$ direction. Concerning the $[100]$ direction, calculated diffusion coefficients are about two orders of magnitude lower.

IV.1.3 Oxygen diffusion coefficient

We also calculated the oxygen diffusion coefficient as a function of $[V_O]_{tot}$ at different temperatures, always with $[H]_{tot} = 0.3\%$. The considered mechanism is a vacancy mechanism. As for the hydrogen, two different diffusion regimes appear: one for $[V_O]_{tot} \leq 0.15\%$, and one for $[V_O]_{tot} \geq 0.15\%$.

In the same way as for the hydrogen diffusion coefficient, the influence of the temperature on the diffusion coefficient can be seen in figure 3.17. We can see that for all vacancy concentrations considered, the oxygen diffusion coefficient follows the Arrhenius law: there is no slope change for a given oxygen vacancy concentration.

The calculated apparent activation energy is $E_a = 3.9$ eV for low $[V_O]_{tot}$ and $E_a = 2.0$ eV for high $[V_O]_{tot}$.

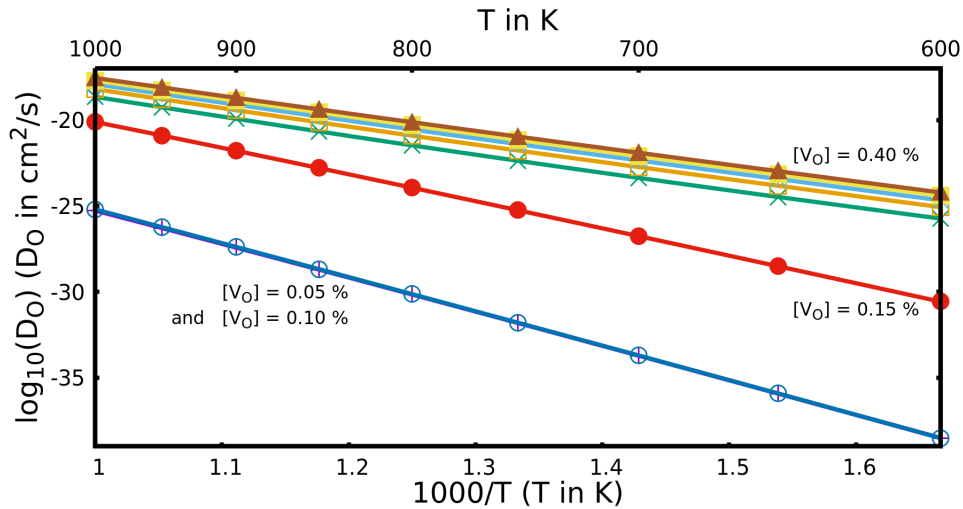


Figure 3.17 – Logarithm of the calculated oxygen diffusion coefficient in zirconia plotted as a function of $1000/T$ at different oxygen vacancy concentrations with a constant total concentration of hydrogen of 0.3%. Corresponding temperatures in Kelvin are shown at the top. From top to bottom: $[V_O]_{tot} = 0.40\%$ to 0.05% , by steps of -0.05% . Please note that the curves corresponding to $[V_O]_{tot} = 0.10\%$ and 0.05% are nearly superimposed.

IV.2 Discussion

IV.2.1 Cluster concentration

The calculated concentrations are very similar to the ones calculated in our previous study [139], in which we used the dilute model. As in this previous work, the hydrogen to oxygen vacancy concentration ratio proves to be the parameter driving the results. Nevertheless, there are some differences, especially in the high oxygen vacancy concentrations. For example, in the present study, $(2H)_O$ is slightly more concentrated. This is probably due to the fact that we presently consider every different configurations of each cluster, and not only the most stable one. Furthermore, configurations like a hydrogen atom inside an oxygen vacancy associated to a hydrogen 10 \AA apart are here considered as $(2H)_O$. In the previous study, such a configuration was considered as two different defects: a H_O and a H_i . Both reasons can explain the observed differences, which thus come from the differences of the two thermodynamical models and not from the values of the calculated energies.

As the temperature increases, the $(2H)_O$ concentration decreases. In the same time, the H_O concentration increases as well as the H_i concentration. This can be explained by the fact that as the temperature increases, the interstitial hydrogen close to the vacancy of $(2H)_O$ is less and less trapped. Nevertheless, the trapping of the hydrogen atom inside the vacancy remains important. Thus, the increase of temperature is sufficient to free one hydrogen atom but not both. The hydrogen atoms dissociated from $(2H)_O$ go then in an interstitial configuration. These can be either mono-atomic or molecular hydrogen, with a relative increase of the former with temperature due to the small bonding of $(H_2)_i$.

IV.2.2 Hydrogen diffusion coefficient

We now tackle the relative importance of each cluster into the effective diffusion. In the low vacancy concentration regime, when $[V_O]_{tot} \leq 1/2[H]_{tot}$, at every temperature, diffusion is controlled by H_i^+ , even if its concentration is very low. Indeed, the really high associated transport coefficient $L_{HH}(H_i^+)$ compensates the very low concentration. The dominant defects in this range of oxygen vacancy concentrations (from 0 to 0.15 %) are $(H_2)_i$ and $(2H)_O$, which do not participate to the diffusion. Concerning $(H_2)_i$, as said above, the dissociation of this molecule is easier than its diffusion, so the formation of this molecule acts as a trap for its two constituent atoms. Thus, this molecule is not a diffusing species: a proton diffuses until it passes close to a hydride ion, which traps it. Later on, the obtained $(H_2)_i$ dissociation before having moved, and the proton continues its diffusion. So even if $(H_2)_i$ is the stable form of hydrogen, protons remain the diffusing species. Our results are thus consistent with the commonly accepted fact that the diffusing species in monoclinic zirconia is the proton [4, 66, 71], even though there is a subtlety as we show that it is not the most stable form of hydrogen. Upon increase of the oxygen vacancy concentration, the decrease of the diffusion coefficient comes from the fact that there are less and less $(H_2)_i$ and more and more $(2H)_O$ and H_O , whose trapping effect is much greater.

In the second regime, for $[V_O]_{tot} \geq 1/2[H]_{tot}$, there are no $(H_2)_i$ anymore. Every hydrogen atom is trapped by oxygen vacancies, resulting in H_O or $(2H)_O$. Thus, the hydrogen diffusion is 7 to 9 orders of magnitude lower than for $[V_O]_{tot} \leq 1/2[H]_{tot}$. Hydrogen is so much trapped by oxygen vacancies that its diffusion is almost blocked ($D_H \leq 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 600 K) at these V_O concentrations. The change of slope observed around 750 K in figure 3.16 comes from the fact that there is a larger contribution of interstitial hydrogen atoms to the diffusion at higher temperatures.

In the literature, hydrogen diffusion coefficients are very spread, because of the different techniques used and the variety of zirconium alloys on which the zirconia layer is formed [41, 64, 65, 72-75, 77-79, 157]. At $T = 600 \text{ K}$, these values vary by five orders of magnitude, between 10^{-13} and $10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, while our calculated value varies by ten orders of magnitude.

In particular, Tupin et al. [41] measure $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in the external part of the oxide. That may correspond to our low oxygen vacancy conditions. Indeed, in this low vacancy concentration regime, at $T = 600 \text{ K}$, we obtain hydrogen diffusion coefficient between 10^{-10} and $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, depending on the oxygen vacancy concentration. This turns out to be in reasonable agreement with the experimental values. Note however that such conditions would correspond to very slow diffusion of oxygen (see below). Moreover, this experimental result has been obtained with zirconia grown on an alloy (Zircaloy-4), thus this zirconia is quite different than the one in our calculations.

In the high V_O concentration regime ($[V_O]_{tot} \geq 1/2[H]_{tot}$), our calculations give too low hydrogen diffusion coefficients to really correspond to the experiments. That may indicate that in this regime, hydrogen diffuses through another way, for instance grain boundaries or pores.

IV.2.3 Oxygen diffusion coefficient

First, it is important to remind that the oxygen diffusion has been studied through an oxygen vacancy mechanism only. This mechanism is considered to be the most likely one in literature [4, 25], since sub-stoichiometry ensures the presence of oxygen vacancies.

The migration energies shown in figure 3.9 prove that a V_O^{2+} diffuses faster than a V_O^0 . Nevertheless, the total oxygen diffusion coefficient takes into account the concentration of the different contributors to the diffusion. The V_O^{2+} concentration is lower than the V_O^0 one at every oxygen vacancy concentrations, but while the total oxygen vacancy concentration increases, the Fermi level increases and the proportion becomes more and more favorable to V_O^0 [139]. Thus, in our calculations, V_O^{2+} is found to control the oxygen diffusion when the total concentration of oxygen vacancies, occupied or not, is low. At these low vacancy concentrations, the concentration of empty vacancies is very low, most of them being occupied, as shown in figure 3.13. Conversely, V_O^0 controls the oxygen diffusion when the total concentration of oxygen vacancies is high. Thus, in the regime where V_O^{2+} controls the oxygen diffusion, the diffusion is much lower than in the other regime because of the negligible amount of empty vacancies. At the opposite, when more empty vacancies are available they are neutral and thus move slower. Still, the overall oxygen diffusion is larger.

As the temperature increases, in both regimes, the vacancies act less and less as traps, and so the vacancies are more likely to diffuse as monomers, like hydrogens. Thus, vacancy mobility in these clusters increases, and so does the oxygen diffusion coefficient.

Experimental migration energies for the oxygen diffusion have been measured between 1.9 and 2.5 eV [166–168]. This seems to correspond to our oxygen diffusion coefficient in the second regime, so to the situation where there are many oxygen vacancies compared to hydrogen. Indeed, in this situation, our apparent activation energy is around 2.0 eV.

V Conclusion

From these calculations, a global view of hydrogen and oxygen diffusion inside monoclinic zirconia grains can be deduced.

When the oxygen vacancy concentration is low, which can be interpreted as close of the water-oxide interface, hydrogen is thermodynamically stable as $(H_2)_i$, whatever the temperature. However, interstitial protons provide the main contribution to hydrogen diffusion, even though they are not the dominant configuration of hydrogen atoms. Hydride ions then act like traps to form $(H_2)_i$, which do not diffuse by themselves. This trap is less and less effective as the temperature increases.

Concerning the oxygen diffusion, the free oxygen vacancies are extremely rare in this regime, and they all trap hydrogens, so basically oxygen atoms do not diffuse.

Deeper in the sample, where one can reasonably assume that there are more oxygen vacancies, $(2H)_O$ or H_O are thermodynamically stable, depending on the $[V_O]_{tot}/[H]_{tot}$ ratio. The hydrogen diffusion is then essentially zero at low temperatures. With the increase of temperature, the interstitial atomic hydrogen concentration stays low, but sufficient to ensure some hydrogen diffusion. As far as the oxygen diffusion is concerned, the neutral vacancies

diffuse and their apparent activation energies correspond to the experiment, but not the value of the diffusion coefficient, which we predict to be too low.

In summary, we predict that either the oxygen vacancies trap all the hydrogen atoms and hydrogen does not diffuse or the hydrogen atoms fill all the oxygen vacancies and oxygen does not diffuse. No regime exists where both hydrogen and oxygen do diffuse through the bulk at a noticeable rate. Thus, to be able to compare calculations with experiments, it seems that it is necessary to consider other channels of diffusion. Indeed, grain boundaries [3, 4] or nanopores [25, 67] for instance may provide shortcuts for either the diffusion of hydrogen or oxygen, or even both species. We must add that the quantitative comparison with experimental data should be taken with care, notably because of the microstructure, which is much more complicated in the reality than in our calculations, but also because of the wide variety of alloys used. Nevertheless, even in the absence of a complete quantitative agreement, we prove that there is a huge trapping effect coming from oxygen vacancies and other hydrogen atoms which slows down the diffusion, and we highlight the fact that, concerning the hydrogen diffusion in the monoclinic zirconia, this is not always the most concentrated species which controls the diffusion.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was granted access to the HPC resources of CINES under the allocations 2020-A0080910067 and 2021-A0100910067 attributed by GENCI (Grand Equipement National de Calcul Intensif).

3.3.4 Bilan

En résumé, nous avons montré que les différents défauts ponctuels composés d'hydrogène et de lacunes d'oxygène ont une énorme influence sur leur diffusion respective.

Nous avons notamment quantifié les effets de piégeage des lacunes d'oxygène et des autres atomes d'hydrogène sur un atome d'hydrogène. Ainsi, une molécule de $(H_2)_i$ nécessite une énergie d'environ 1 eV pour se dissocier. On a également trouvé que la dissociation de $(H_2)_i$ est plus facile que sa diffusion. Cette molécule agit donc comme un piège plutôt que comme une espèce diffusante, les deux atomes d'hydrogène de la molécule se piégeant mutuellement. De plus, un atome d'hydrogène a besoin de 2.5 à 3.0 eV afin de se soustraire à l'influence d'une lacune d'oxygène. Celles-ci ont ainsi un effet de piégeage tout à fait considérable sur l'hydrogène. D'autre part, il a également été montré que l'état de charge des lacunes d'oxygène influe grandement sur la valeur de leur barrière de diffusion : V_O^{2+} nécessite de 1 à 1.5 eV de moins que V_O^0 pour diffuser.

Concernant la diffusion de l'hydrogène, nous avons montré que la présence de lacunes d'oxygène et l'interaction avec d'autres atomes d'hydrogène la ralentit très fortement. Il apparaît deux régimes de diffusion différents, suivant le rapport $[H]/[V_O]$:

1. Un régime de diffusion dans lequel ce rapport est supérieur à 2, au sein duquel le piégeage est principalement ou en partie dû à la formation de molécules de $(H_2)_i$. Dans ce cas, le coefficient de diffusion calculé se situe entre 10^{-10} et $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 600 K. Seuls les protons interstitiels diffusent de manière effective. Ce coefficient de diffusion est de 5 à 7 ordres de grandeur inférieur à celui du proton dans la zircone sans défauts [5], mais malgré tout un peu supérieur au coefficient de diffusion expérimental, celui-ci étant mesuré au maximum à $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [41].
2. Un régime de diffusion dans lequel ce rapport est inférieur à 2, au sein duquel le piégeage est uniquement dû aux lacunes d'oxygène. Leur effet de piégeage est très important, et l'hydrogène est fortement ralenti : le coefficient de diffusion calculé se situe entre 10^{-19} et $10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 600 K. C'est une nouvelle fois l'hydrogène interstitiel qui est responsable de la mobilité de l'hydrogène dans ce régime. La grande différence avec le précédent régime résulte du très fort piégeage de l'hydrogène par les lacunes d'oxygène, induisant une concentration en protons bien plus faible, résultant elle-même en l'apparition d'une contribution de l'ion hydrure.

Ainsi, dans les deux cas, c'est toujours l'hydrogène interstitiel qui diffuse, même si ce n'est jamais la forme majoritaire de l'hydrogène en termes de concentration.

Concernant la diffusion de l'oxygène, on observe de la même manière ces deux régimes de diffusion. Quand le rapport $[H]/[V_O]$ est supérieur à 2, toutes les lacunes d'oxygène sont occupées par un ou plusieurs atomes d'hydrogène. L'oxygène ne diffuse pour ainsi dire pas : le coefficient de diffusion calculé est de $10^{-38} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Quand ce rapport est inférieur à 2, il y a trop de lacunes pour le nombre d'hydrogène, et certaines restent libres : l'oxygène peut alors commencer à diffuser. Le coefficient de diffusion calculé est compris entre 10^{-24} et $10^{-26} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui reste extrêmement faible.

En somme, dans notre schéma, l'hydrogène et l'oxygène ne peuvent pas diffuser simultanément dans le volume des grains : soit toutes les lacunes sont occupées et il reste de

l'hydrogène non piégé dans les lacunes, dans ce cas l'hydrogène peut diffuser vite mais l'oxygène est bloqué, soit tous les atomes d'hydrogène sont piégés dans des lacunes et l'hydrogène ne diffuse pas mais l'oxygène est en revanche un peu moins immobile. Or, comme mentionné dans le chapitre 1, la littérature suppose que l'hydrogène passe par une autre voie : soit par des réseaux de fissures, soit par des réseaux de nanopores interconnectés, soit par les joints de grains. Tout cela renforce l'idée d'étudier les joints de grains et l'interaction de l'hydrogène avec ceux-ci. Nous allons donc dans le prochain chapitre nous intéresser aux joints de grains, et comparer la diffusion de l'hydrogène dans le volume avec celle dans deux joints de grains modèles.

Chapitre 4

Étude de la diffusion du proton dans deux joints de grains modèles de la zircone monoclinique

Le but de ce chapitre est d'essayer d'apporter des éléments de compréhension sur le comportement des protons dans les joints de grains de la zircone monoclinique. Nous étudierons ainsi les différences qu'il peut exister au niveau de la stabilité et de la diffusion du proton dans deux joints de grains modèles de la zircone et dans le volume. Afin de répondre à cet objectif, ce chapitre sera divisé en quatre parties. Dans la première partie, quelques généralités sur les joints de grains seront présentées, ainsi que des éléments bibliographiques sur ceux de la zircone monoclinique. Dans un second temps, une étude de la diffusion du proton dans le volume utilisant le potentiel interatomique choisi pour simuler les joints de grains modèles sera présentée, à des fins de comparaison ultérieure. La troisième partie s'attellera à présenter le choix des deux joints de grains étudiés ainsi que la recherche de leur structure la plus stable. Enfin, dans la quatrième partie, la stabilité et la diffusion du proton dans les deux joints de grains modèles seront étudiées, et comparées avec le volume.

4.1 Joints de grains : généralités et éléments bibliographiques

4.1.1 Caractérisation géométrique des joints de grains : généralités

Les polycristaux sont des matériaux composés, comme leur nom l'indique, de multiples cristaux, appelés « grains ». Ces grains ont chacun leur propre orientation. Ainsi, à cause de cette différence d'orientation, il y a une interface séparant chaque grain. Ces interfaces sont appelées les « joints de grains », et jouent souvent un rôle déterminant dans les propriétés des polycristaux, comme les propriétés mécaniques ou bien les propriétés de transport.

Chaque joint de grains est défini géométriquement par neuf paramètres : cinq paramètres macroscopiques et quatre paramètres microscopiques [169]. Il existe plusieurs types de joints de grains particuliers, pour lesquels ce nombre de paramètres peut être réduit. Suivant ces différents paramètres, deux joints de grains peuvent avoir une structure très différente, et donc des propriétés très différentes. Nous allons dans cette section présenter ces différents

paramètres géométriques permettant une caractérisation précise d'un joint de grains, ainsi que les différentes catégories de joints de grains existants. Après ces définitions et présentations préliminaires, nous allons rapidement voir les grands principes de construction d'un joint de grains en vue de sa simulation.

4.1.1.1 Paramètres macroscopiques

Macroscopiquement, un joint de grains est la frontière entre deux grains en contact, dont l'un est tourné par rapport à l'autre d'un angle θ autour d'un axe cristallographique $[uvw]$. Cette frontière suit un plan, nommé le « plan du joint », correspondant à un plan cristallographique $(hkl)_1$ du grain 1 et à un plan $(hkl)_2$ du grain 2. On peut caractériser ces différents objets par cinq paramètres géométriques macroscopiques :

- deux cosinus directeurs de la droite portant l'axe cristallographique $[uvw]$ autour duquel les grains sont tournés;
- un angle de désorientation θ , correspondant à l'angle de rotation qu'il faut effectuer autour de $[uvw]$ pour passer d'un grain à un autre;
- deux autres cosinus directeurs d'une droite \vec{n} définie comme la normale au plan du joint.

Notons qu'une désorientation définie par un angle et un axe n'est pas unique. En effet, suivant les symétries du groupe d'espace dont fait partie le système, un joint de grains peut être défini par différents couples angle/axe. À titre d'exemple, considérons un matériau ayant un réseau de Bravais cubique. Dans un tel matériau, un joint de grains caractérisé par une désorientation de 60° autour de l'axe cristallographique $[111]$ peut être également défini comme ayant une désorientation de 70.53° autour de l'axe $[110]$ [169]. Face à cette description non unique, il est souvent adopté comme convention de désigner la désorientation d'un joint de grains comme celle pouvant être décrite par le plus petit angle possible. Néanmoins, dans ce manuscrit, nous allons toujours parler de désorientation pour un couple donné $\theta[uvw]$, même si θ n'est pas l'angle le plus petit possible. Il est possible de déterminer expérimentalement ces paramètres macroscopiques, comme on va le faire dans ce travail pour un des deux joints de grains étudiés.

4.1.1.2 Paramètres microscopiques

Une fois ces paramètres macroscopiques définis, le joint n'est pas encore complètement caractérisé au niveau atomique. En effet, même avec une désorientation définie, on peut par exemple encore effectuer des petites translations d'une maille relativement à l'autre, changeant de ce fait la structure atomique. On a également la possibilité de changer la position du plan de découpe, en considérant des plans parallèles. Ainsi, on doit encore définir quatre autres paramètres dits microscopiques, se situant à l'échelle atomique :

1. Trois coordonnées d'un vecteur τ de translation rigide d'une maille par rapport à l'autre. Deux de ces coordonnées portent les translations le long du plan du joint, et la dernière par exemple dans la direction perpendiculaire à ce plan.
2. Une norme d'un vecteur de déplacement \vec{d} , colinéaire au vecteur \vec{n} défini précédemment comme étant la normale au plan du joint. Cette norme permet de déplacer le plan

du joint en explorant des joints ayant des plans parallèles au plan de découpe initial, et donc d'explorer d'autres configurations du joint. Cela définit ainsi l'endroit précis de « découpe » entre les joints. En effet, en prenant l'exemple de la zircone monoclinique, le plan du joint peut séparer les deux mailles entre deux plans d'atomes de zirconium, mais aussi entre deux plans d'atomes d'oxygène, ou bien encore précisément le long d'un plan d'atomes de zirconium. Les possibilités sont en général nombreuses, et mènent à des structures très différentes.

Ces quatre paramètres microscopiques peuvent être étudiés par simulation. Pour cela, on peut effectuer une exploration des différentes valeurs possibles de ces paramètres, en relaxant les structures associées. Cela permet d'obtenir les paramètres microscopiques permettant au joint de grains considéré d'avoir l'énergie la plus faible possible.

4.1.1.3 Différentes catégories de joints

Suivant les valeurs de tous ces différents paramètres, on peut classer les joints de grains en différentes catégories. Ainsi, si l'axe de rotation du joint est contenu dans le plan du joint, on parle de « joint de flexion ». Si l'axe de rotation est normal au plan du joint, on parle de « joint de torsion ». Si le joint n'entre dans aucune de ces deux catégories, nous avons alors affaire à un « joint mixte ».

Au niveau macroscopique, on peut encore mieux définir un joint de flexion. Si le plan du joint possède les mêmes indices dans les deux mailles, on parle alors de joint de « flexion symétrique ». Dans le cas contraire, on va parler de joint de « flexion asymétrique ».

Néanmoins, cette notion de symétrie des joints de flexion n'est pas univoque selon la description choisie. En effet, on peut également la décrire au niveau microscopique. Dans ce sens, un joint de flexion est alors dit symétrique dans le cas où le plan du joint est un plan miroir, c'est-à-dire que les atomes sont symétriques de chaque côté du joint par rapport à son plan. Sinon, le joint est dit asymétrique.

Ainsi, un joint symétrique du point de vue macroscopique peut être asymétrique du point de vue microscopique. Par contre, tout joint symétrique au niveau microscopique l'est aussi au niveau macroscopique. Dans la littérature concernant la simulation des joints de grains, la plupart des mentions de joints de grains symétriques portent sur une symétrie au niveau microscopique. C'est cette convention que nous allons adopter dans cette thèse, sauf précision.

Notons qu'un joint de flexion symétrique au niveau microscopique peut aussi être désigné sous le nom de « macle », ou « joint de macle » [169]. Une macle ayant donc par définition une symétrie miroir, elle est souvent désignée par son plan uniquement, suffisant à la décrire. Toutefois, elle peut toujours être caractérisée par un angle de désorientation et un axe comme les autres joints.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, une même désorientation peut être définie de façons différentes. De ce fait, ces différentes catégories, flexion et torsion, peuvent être assez ambiguës. Par exemple, dans tous les matériaux centrosymétriques, tout joint de flexion symétrique au niveau macroscopique de plan (hkl) peut aussi être décrit comme un joint de torsion de 180° autour de la normale à ce plan.

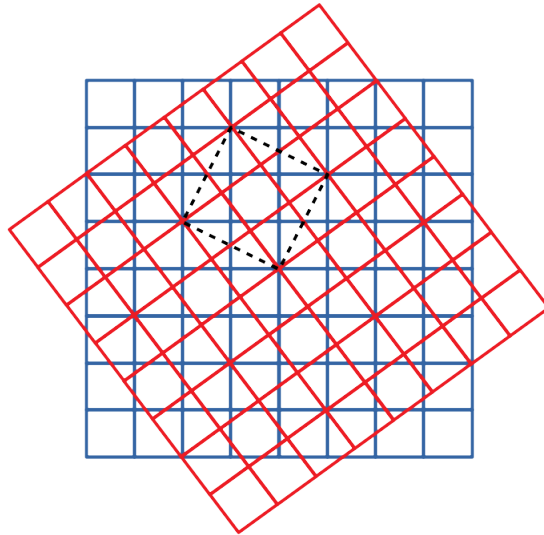


Figure 4.1 – Deux réseaux cubiques (respectivement en bleu et en rouge) désorientés de $36^{\circ}52'2''$. La superposition de ces deux réseaux forme une maille CSL d'indice de coïncidence 5, repérée par les traits pointillés.

Dans la littérature, la plupart des joints de grains sont également caractérisés par ce qu'on appelle un « indice de coïncidence » Σ . Celui-ci est lié au réseau CSL (pour *Coincidence Site Lattice*), qui a été pour la première fois introduit par Bollmann [170]. Il est défini comme « le plus petit réseau inclus dans les réseaux des deux cristaux » [169]. L'indice de coïncidence qui en est issu est alors défini comme étant le rapport du volume de la maille CSL et du volume de la maille primitive, suivant l'équation 4.1 :

$$\Sigma = \frac{\text{Volume de la maille CSL}}{\text{Volume de la maille primitive}} \quad (4.1)$$

À titre d'exemple, considérons deux réseaux cubiques numérotés 1 et 2 complètement superposés. Effectuons alors une rotation du réseau numéro 2 par rapport au réseau numéro 1 de 90° selon un axe simple, disons [100]. Dans ces conditions, les deux réseaux sont parfaitement superposés. Cependant, certaines rotations intermédiaires superposent également quelques nœuds, sans que les deux réseaux ne soient complètement superposés. Par exemple, une rotation du deuxième réseau de $36^{\circ}52'2''$ autour du même axe [100] donne une superposition partielle [170], comme illustré par la figure 4.1. Sur cette figure, la maille CSL est indiquée par les pointillés. Celle-ci contient exactement cinq mailles primitives de chaque réseau. Un joint possédant cette désorientation est alors caractérisé comme étant un joint $\Sigma 5$.

Dans les matériaux cubiques, décrire un joint de grains par un indice de coïncidence exact est toujours possible à la seule condition que l'angle de rotation soit rationnel. Cependant, l'obtention d'un réseau CSL en 3 dimensions n'est pas toujours possible dans des géométries complexes, comme dans le réseau monoclinique de la zirconne qui nous intéresse. Pour pallier cette impossibilité, une approximation dite n-CSL (pour *near-Coincidence Site Lattice*) a été décrite par Gertsman *et al.* [171], et est très largement utilisée dans la littérature associée. Celle-ci suppose de se placer sous les approximations suivantes : les trois paramètres de

maille sont considérés comme étant égaux ($a = b = c$), et l'angle β est choisi de telle manière à ce que son cosinus vaille $-1/6$, ce qui donne la contrainte $\beta = 99.594^\circ$. Sous cette approximation, on peut attribuer aux joints de grains de la zirconite monoclinique un indice de coïncidence approché. Ainsi, toutes les valeurs de Σ décrivant des joints de grains de la zirconite monoclinique dans ce travail sont liés à cette approximation.

Pour finir, notons tout de même qu'il n'existe pas de corrélation évidente entre l'indice de coïncidence Σ et l'énergie du joint correspondant. Cet indice est issu d'une description uniquement géométrique. Néanmoins, il est utilisé massivement dans la littérature pour des raisons de simplicité de caractérisation, d'où son utilisation dans ce travail.

4.1.2 Joints de grains de la zirconite monoclinique dans la littérature

Après cette introduction sur les joints de grains en général et le vocabulaire associé, nous allons maintenant voir ce qui a été fait dans la littérature à propos de la diffusion de l'hydrogène dans les joints de grains de la zirconite et d'autres matériaux. Ensuite, nous allons nous intéresser à la répartition générale des joints de grains dans la zirconite monoclinique, et enfin détailler plus précisément les quelques joints de grains parfaitement caractérisés au niveau macroscopique.

4.1.2.1 Interactions entre l'hydrogène et les joints de grains dans la littérature

Il n'y a, à notre connaissance, pas d'études disponibles dans la littérature portant sur la simulation du comportement ou de la diffusion de l'hydrogène dans les joints de grains de la zirconite monoclinique. Nous avons en revanche trouvé des études effectuées dans la zirconite cubique, souvent dopée à l'yttrium (notée dans ce cas YSZ, pour *Yttria-Stabilized Zirconia*), en DFT ou en potentiels interatomiques [172-175]. Dans toutes ces études, deux joints différents ont été simulés : un joint de flexion symétrique $\Sigma 5(310)[001]$ par DFT et en potentiels interatomiques [172-175], ainsi qu'un autre joint de flexion symétrique $\Sigma 5(210)[001]$, étudié uniquement par des potentiels interatomiques [172, 173]. Le premier peut être caractérisé par une désorientation de 36.8° autour de $[001]$ [176], et le second par une désorientation de 53.2° autour de $[001]$.

Que ce soit par l'utilisation de potentiels interatomiques ou de la DFT, les protons sont toujours liés à un atome d'oxygène, avec une distance comprise entre 0.98 et 1.05 Å, ce qui est comparable à ce qui est calculé dans le volume [172, 175]. Cette distance correspond par ailleurs également à ce qui est calculé dans le volume de la zirconite monoclinique, comme indiqué dans le chapitre 3, section 3.1.

Dans la zirconite cubique, le proton est trouvé comme étant plus stable dans les joints de grains simulés que dans le volume. Ce résultat est donné à la fois par la DFT et par l'utilisation de potentiels interatomiques [172, 173, 175]. Par ce second moyen, Dawson *et al.* [172] trouvent une stabilisation maximale d'un peu plus de 1 eV pour chaque atome d'hydrogène, et ce dans les deux joints de grains considérés ($\Sigma 5(310)[001]$ et $\Sigma 5(210)[001]$). De son côté, Marinopoulos [175] calcule en DFT une stabilisation maximale d'environ 0.25 eV de l'hydrogène dans le joint de grains $\Sigma 5(310)[001]$ par rapport au volume. Ces résultats suggèrent que les protons sont plus concentrés aux joints de grains que dans le volume [172]. Notons que

la présence d'yttrium dans les joints de grains accentue la stabilisation des protons, ce qui s'explique très simplement par l'interaction coulombienne plus favorable avec Y^{3+} [173].

Quelques barrières de diffusion du proton dans le joint de grains $\Sigma 5(310)[001]$ ont été calculées en DFT [175]. Les valeurs de ces barrières d'énergie sont assez étalées, mais globalement hautes pour les déplacements conséquents : elles sont comprises entre 0.6 et 1.7 eV. Il est observé que certains arrangements atomiques particuliers du joint agissent comme de gros obstacles [175], ce qui pourrait dépendre très fortement du joint de grains particulier considéré. Néanmoins, cette étude ne se veut pas exhaustive, et seulement quelques barrières ont été étudiées. On ne sait donc pas réellement si des barrières plus faibles peuvent exister dans l'optique de diffuser à l'intérieur du joint de grains. De plus, l'yttrium présent peut potentiellement avoir une influence assez importante.

Notons que les protons ne sont pas les seuls cations à ségréguer aux joints de grains. En effet, d'autres auteurs ont étudié la stabilisation de l'yttrium aux joints de grains dans YSZ par dynamique moléculaire ou par DFT [173, 177-179]. Par exemple, dans l'étude menée par Oyama *et al.* [177], les calculs de dynamique moléculaire montrent que les atomes d'yttrium ségréguent aux joints de grains, mais uniquement s'ils sont accompagnés de lacunes d'oxygène. Cependant, les études menées en DFT trouvent elles que l'yttrium ségrégue aux joints de grains même s'il est seul, mais que son énergie de ségrégation est encore abaissée lorsqu'il est accompagné de lacunes d'oxygène [178, 179].

En-dehors de ces études concernant la zircone cubique, la diffusion du proton a également été étudiée dans des joints de grains d'autres matériaux à base de zirconium, comme $BaZrO_3$. Dans ce matériau, plusieurs études par simulation en dynamique moléculaire ainsi qu'en DFT ont été menées [106, 180]. En dynamique moléculaire, van Duin *et al.* [106] ont simulé un joint de grains de $BaZrO_3$ et inséré des atomes d'hydrogène dedans pour étudier son comportement, tout en faisant la même chose en parallèle dans le volume. L'énergie d'activation qu'ils calculent est plus élevée dans les joints de grains (0.71 eV) que dans le volume (0.45 eV), rendant la diffusion du proton plus difficile dans le joint de grains. Ils l'expliquent par le fait que, dans ce joint, les atomes d'hydrogène doivent faire des sauts entre des atomes d'oxygène plus éloignés entre eux que dans le volume. En DFT, Kim *et al.* [180] simulent de leur côté un joint de grains miroir et trouvent aussi que les protons sont ralentis par le joint de grains simulé, en comparant avec le volume simulé par Gomez *et al.* [181]. Dans ces articles, aucune étude de stabilité des différentes positions du proton n'a été effectuée. Cet effet bloquant des joints de grains a par ailleurs été observé expérimentalement par plusieurs auteurs d'après deux articles de revue sur le sujet [182, 183].

Il est intéressant de noter que dans d'autres matériaux complètement différents, on peut retrouver ce comportement de ségrégation des protons aux joints de grains. Ainsi, dans leur étude par potentiel empirique puis DFT du comportement de l'hydrogène dans un joint de grains de MgO , McKenna *et al.* [184] calculent une forte stabilisation de l'hydrogène dans le joint de grains, d'une valeur maximale de 1.78 eV. Il est par ailleurs trouvé que la diffusion de l'hydrogène est favorisée aux joints de grains dans l'oxyde d'erbium Er_2O_3 , mais cette étude s'intéresse à des atomes d'hydrogène neutres [185].

Pour finir, mentionnons que l'on peut retrouver également une stabilisation de l'hydrogène

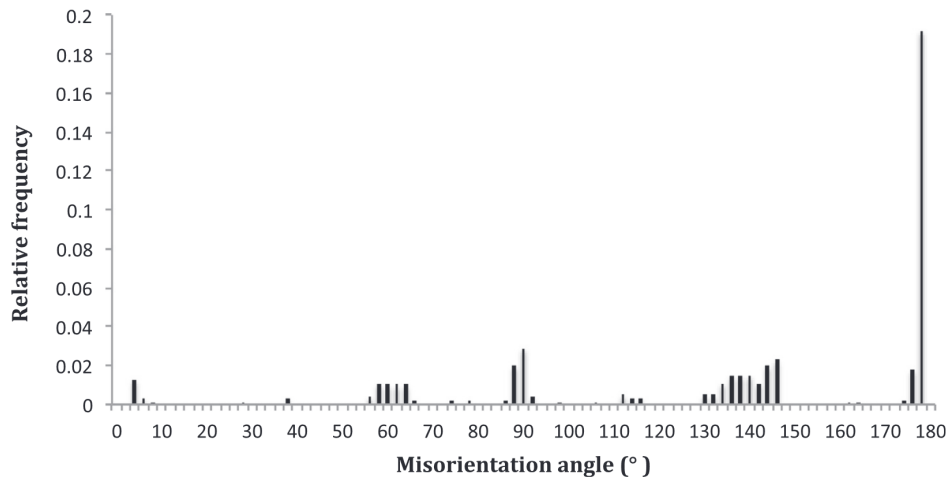


Figure 4.2 – Fréquences relatives des différents angles de désorientation obtenus en t-EBSD par Garner *et al.* [51]. L'image est reprise de [51].

dans les joints de grains de matériaux métalliques, mais ceci concerne l'hydrogène neutre. Par exemple, dans son travail de thèse, Riot [186] calcule lui une énergie de ségrégation allant jusqu'à 1 eV de l'hydrogène dans un joint de grains du béryllium. Du *et al.* [187] trouvent également une stabilisation de l'hydrogène par les joints de grains dans α -Fe, tout comme Shen *et al.* [188] dans l'aluminium ou bien Shen *et al.* [189] dans le nickel. Les premiers nommés calculent également des barrières de migration plus élevées dans les joints de grains, de la même manière que Liu *et al.* [190] et Yang *et al.* [163], ou bien Shim *et al.* [191] dans un autre métal, le vanadium.

4.1.2.2 Répartition générale des joints de grains dans la zirconite monoclinique

Après avoir vu les différentes études portant sur le comportement de l'hydrogène dans les joints de grains, revenons maintenant au matériau qui nous intéresse précisément dans ce travail : la zirconite monoclinique. Nous allons nous intéresser en particulier à deux articles de la littérature ayant étudié la répartition générale des joints de grains dans des couches de zirconite issues de la corrosion d'échantillons de Zircaloy-4 en autoclave simulant les conditions REP [51, 52]. Elles ont été préalablement mentionnées dans le chapitre 1, et nous allons ici les exposer plus en détail. Ces deux études ont chacune caractérisé de manière statistique la désorientation des joints de grains d'un échantillon grâce à la microscopie électronique en transmission et la méthode ASTAR, comme indiqué dans le chapitre 1.

La première de ces deux études a été menée par Garner *et al.* [51]. Les auteurs ont d'abord présenté une répartition des angles de désorientation des joints obtenue par t-EBSD (pour *transmission Electron BackScatter Diffraction*), mais cette indexation n'a porté que sur environ 40 % des joints de grains. De cette indexation, représentée sur la figure 4.2, ils observent la présence de six groupes notables d'angles de désorientation : autour de 5°, de 55° à 70°, autour de 90°, entre 110° et 120°, entre 130° et 150° ainsi qu'autour de 180°. En utilisant la méthode ASTAR, ils obtiennent une indexation complète d'une zone plus petite. À partir de cette indexation, les auteurs observent que certains types de joints de grains sont présents en proportion très importante :

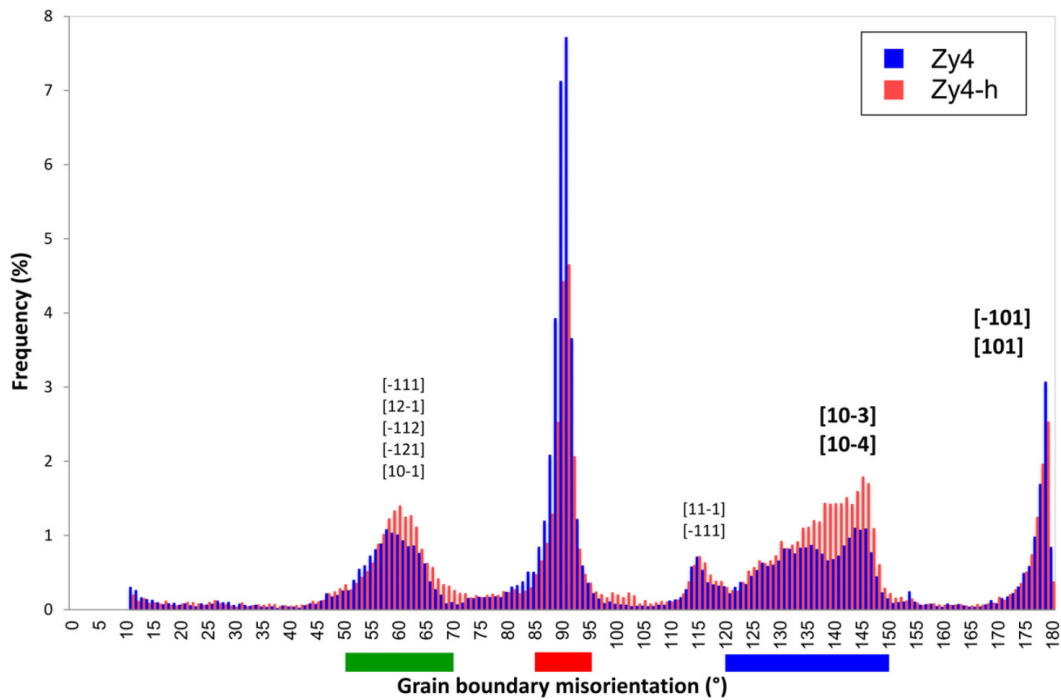


Figure 4.3 – Fréquences relatives des différents angles de désorientation obtenus en MET-ASTAR par Jublot *et al.* [52]. L'image est reprise de [52]. C'est la série de données bleues qui nous intéresse ici, la rouge correspondant aux données mesurées sur une couche de zircon obtenue par corrosion d'un échantillon pré-hydruré.

- 14 % des joints présentent une désorientation de 90.8° ou de 180° autour de $[001]$;
- 12 % des joints présentent une désorientation de 180° autour de $[10\bar{1}]$, $[100]$ ou $[101]$;
- 9 % des joints présentent une désorientation de 142° autour de $[\bar{1}03]$, possiblement décrits également comme étant des joints de désorientation 180° autour de $[311]$.

Par ailleurs, de nombreux autres joints possèdent des désorientations d'angles similaires, avec des axes de rotations différents. Ainsi, de manière globale, environ 60 % des joints possèdent des désorientations d'angle proche d'une de ces trois valeurs : 90° , 180° ou 142° .

Dans la distribution des désorientations mesurée par Jublot *et al.* [52] par la même méthode, on observe les mêmes grands groupes, accompagnés de leur pourcentage respectif, excepté le groupe possédant des angles inférieurs à 10° . La répartition entre ces grands groupes est la suivante :

- 12.6 % des joints ont une désorientation comprise entre 50° et 70° ;
- 29.3 % des joints ont une désorientation située aux alentours de 90° ;
- Un pourcentage non indiqué, mais visiblement situé à moins de 5 % de joints de désorientation comprise entre 110° et 120° ;
- 19.7 % des joints ont une désorientation comprise entre 120° et 150° ;
- 8.6 % des joints ont une désorientation située aux alentours de 180° .

Ainsi, 70 % des joints de grains observés sont dans ces grands groupes. La distribution statistique de la désorientation des joints de grains mesurée par ces auteurs est présentée sur la figure 4.3.

En réalité, en indexant les joints compris dans le groupe de joints possédant une désorientation dans l'intervalle allant de 120° à 150° à l'aide d'un autre logiciel, il s'avère que ceux-ci

peuvent aussi être décrits comme ayant des désorientations de 90° . En prenant en compte cette correction, environ 60 % des joints caractérisés par le travail de ces auteurs ont une désorientation de 90° ou de 180° .

Garner *et al.* [51] ayant utilisé le même logiciel que Jublot *et al.* [52], il est possible que les joints de désorientations comprises aux alentours de 142° soient également caractérisables comme étant des joints de désorientation 90° . Si c'était le cas, cela relèverait encore assez significativement la proportion de joints possédant des désorientations de 90° ou de 180° . Si ce n'était pas le cas, les joints de désorientation 142° pourraient, comme l'indiquent les auteurs, correspondre à des joints de désorientation 143.1° indiqués par Gertsman *et al.* [171], qui peuvent eux être caractérisés par une désorientation de 180° . Ainsi, il est dans tous les cas probable que la proportion d'environ 60 % mentionnée par les auteurs corresponde presque exclusivement à des joints de grains de désorientation valant environ 90° ou 180° .

Ces deux études se correspondent donc bien dans le sens où dans les deux cas, une très large proportion des joints de grains de la couche de corrosion de Zircaloy-4 formée de zircon monoclinique est caractérisée par des désorientations proches de 90° ou de 180° .

4.1.2.3 Joints de grains de la zircon monoclinique complètement caractérisés dans la littérature

Afin de simuler des joints de grains, nous avons besoin en premier lieu de l'angle de désorientation, de l'axe de rotation, mais aussi des plans cristallographiques selon lesquels passe le plan du joint, cette dernière information n'étant pas systématiquement disponible. Certaines études de la littérature ont caractérisé l'ensemble de ces critères dans certains joints de grains, qui sont pour la plupart des joints de macle :

1. Deux joints possédant une désorientation de 180° autour des axes $[101]$ ou $[10\bar{1}]$ [51, 52, 192]. Ce sont des joints de macle, ayant pour plan commun respectivement (101) et $(10\bar{1})$ [192]. Dans l'approximation n-CSL utilisée dans la littérature, ils sont décrits comme étant des joints $\Sigma 1$. Cet indice de coïncidence, représentant un monocristal, illustre le fait que sous l'approximation n-CSL, qui suppose $a = c$ comme indiqué section 4.1.1.3, ce joint n'en est pas un. Cependant, dans la zircon monoclinique réelle, cette égalité n'est pas respectée, ce qui induit un léger décalage entre les deux grains et donc l'existence d'un joint de grains.
2. Deux joints possédant une désorientation de 180° autour des axes $[100]$ ou $[001]$, pouvant de façon équivalente être décrits respectivement par des désorientations de 180° autour de $[106]$ ou de $[601]$ [51, 192]. Les plans du joint sont respectivement (001) et (100) , ce qui donne des joints symétriques au niveau microscopique. Cependant, Gertsman [50] observe également des joints de désorientation de 180° autour de l'axe $[001]$ dont le plan du joint est selon le plan (010) des deux grains. Ce dernier joint est un joint symétrique au niveau macroscopique, mais pas au niveau microscopique. Quel que soit leur plan de découpe, ces deux joints ayant pour axe de rotation $[100]$ ou $[001]$ sont désignés comme étant des joints $\Sigma 3$ dans la littérature, toujours en se plaçant dans l'approximation n-CSL. Comme ils sont différents, ils sont notés respectivement $\Sigma 3a$ et $\Sigma 3b$.

3. Deux joints possédant une désorientation de 90.81° autour des axes $[100]$ ou $[001]$, pouvant de façon équivalente être décrits respectivement par des désorientation de 180° autour des axes $[6\ 35\ 36]$ et $[36\ 35\ 6]$ [171, 192]. Ces joints de grains forment des macles selon les familles de plans $\{011\}$ ou $\{110\}$ respectivement, et sont nommés dans la littérature $\Sigma 71a$ et $\Sigma 71b$ respectivement [52, 192-194]. Ces joints peuvent être symétriques au niveau macroscopique mais pas nécessairement. Ainsi, le plan du joint $\Sigma 71b$ par exemple est parfois observé comme ayant les mêmes indices dans les deux grains, soit (110) soit $(1\bar{1}0)$ des deux côtés [193], mais aussi parfois comme ayant des indices différents dans chaque grain, à savoir (110) pour l'un et $(1\bar{1}0)$ pour l'autre [50].

D'autres joints ont été observés, comme certains présentés précédemment, mais pas suffisamment caractérisés pour être simulés.

Dans toute cette partie, nous nous sommes attachés à présenter les études portant sur la simulation des interactions de l'hydrogène avec les joints de grains de certains matériaux, puis nous avons étudié les différentes familles de joints de grains discriminés selon leur angle de désorientation. Enfin, nous avons listé les différents grains complètement caractérisés dans la littérature, pouvant être simulés. Nous avons maintenant besoin de trouver un potentiel interatomique adapté pour simuler la zirconite monoclinique, et *a fortiori* ses joints de grains. Dans la prochaine section, nous allons ainsi nous atteler à présenter certains des potentiels interatomiques présents dans la littérature.

4.1.3 Potentiels interatomiques pour la zirconite dans la littérature

Plusieurs potentiels visant à simuler la zirconite sous toutes ses formes allotropiques ont été développés dans la littérature, que ce soient des potentiels de paire, des potentiels intégrant des termes à 3 corps ou bien d'autres encore plus complexes du point de vue des interactions prises en compte. Nous allons dans cette section présenter différents potentiels issus de la littérature, puis expliquer le choix du potentiel ReaxFF utilisé dans notre travail en présentant nos essais préliminaires.

4.1.3.1 Différents potentiels existants

Tout d'abord, commençons par quelques potentiels visant chacun à reproduire spécifiquement la zirconite dans une ou plusieurs de ses structures allotropiques particulières suivant l'objet de l'étude [106, 107, 195-204]. La plupart de ces potentiels reproduisent bien la phase tétragonale ou bien la phase cubique de la zirconite, mais décrivent mal la phase monoclinique.

Par exemple, en utilisant un potentiel de paire de type Coulomb-Buckingham obtenu à partir de paramètres développés par Zacate *et al.* [196], Schelling *et al.* [195] étudient la transition de phase ayant lieu entre la phase tétragonale et la phase cubique dans la zirconite, ainsi que la stabilisation de cette dernière par insertion d'yttrium. Kilo *et al.* [197] se sont servis du même type de potentiel pour étudier la diffusion de l'oxygène dans la zirconite cubique yttrifiée, aboutissant à un même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion expérimental. Houska [201] développe quant à lui un autre potentiel de type Coulomb-Buckingham mais cette fois à charges partielles, afin de simuler la croissance d'une couche mince de zirconite

cubique. Ces trois exemples de potentiels ne visent qu'à étudier les phases tétraogonales et cubiques de la zirconne, et ne reproduisent pas du tout la phase monoclinique.

D'autres s'intéressent plus particulièrement à la phase monoclinique de la zirconne, et tentent de la simuler [107, 203, 204]. Par exemple, Martins *et al.* [203] développent un potentiel de type Lennard-Jones-Coulomb afin de décrire le processus d'absorption de coumarine en surface de la zirconne monoclinique, sans pour autant préciser les paramètres de maille obtenus. Zhang *et al.* [204] adoptent eux un potentiel de type Coulomb-Tersoff, qui prend en compte des termes à 3 corps, pour simuler toutes les phases de zirconne. La structure la plus stable obtenue est bien la structure monoclinique, mais les énergies de surface sont assez loin des valeurs théoriques obtenues en DFT. Enfin, Bandura *et al.* [107] développent un potentiel de paire plus complexe, mélangeant des potentiels de type Coulomb, Buckingham, Fermi-Dirac et Morse ou Gaussien inverse pour reproduire toutes les phases de la zirconne. La phase monoclinique est de nouveau calculée comme étant la plus stable, et les paramètres de maille sont cohérents avec ceux trouvés expérimentalement.

Par ailleurs, dans l'objectif d'étudier la diffusion des protons dans BaZrO₃ et ses joints de grains, van Duin *et al.* [106] développent un potentiel ReaxFF s'avérant reproduire de manière satisfaisante la zirconne monoclinique. Comme présenté dans le chapitre 2, ce potentiel est très complexe, prenant en compte de multiples termes d'interactions. Ceux-ci sont ajustés entièrement sur des calculs DFT, et notamment des calculs d'énergies de migration de protons ou de stabilités de surfaces.

4.1.3.2 Essais menés avec le potentiel ReaxFF

Nous intéressant spécifiquement à la zirconne monoclinique, nous avons absolument besoin que cette structure soit calculée comme étant la plus stable par le potentiel choisi. En effet, procédant à des relaxations statiques, il faut que l'état de plus basse énergie soit de structure monoclinique. De plus, il est nécessaire que ce potentiel prenne en compte également l'hydrogène. Répondant à tous ces critères, nous avons choisi de considérer le potentiel ReaxFF, qui présente en outre comme avantage d'avoir été développé spécifiquement pour étudier la diffusion du proton dans des joints de grains, même si cela concernait un oxyde différent [106]. Nous allons présenter ici les différents essais préalables à notre étude menés avec ce potentiel.

Nous commençons par relaxer des boîtes de zirconne monoclinique obtenues par relaxation DFT aussi bien que des boîtes construites à partir des paramètres expérimentaux, de différentes tailles. À chaque fois, la relaxation aboutit à une boîte de structure monoclinique, avec un angle $\beta = 100.905^\circ$, ce qui est assez proche de la valeur expérimentale. La structure obtenue ressemble de plus fortement aux structures expérimentales et DFT. Les paramètres de maille obtenus, comparés aux paramètres de maille expérimentaux, sont indiqués dans le tableau 4.1. L'écart entre les paramètres calculés et les paramètres expérimentaux est de l'ordre de 1.5 à 3 % suivant le paramètre considéré, ce qui est une précision satisfaisante. Dans la suite, nous utiliserons pour les calculs ayant trait au volume de la zirconne monoclinique une boîte de simulation comportant $11 \times 11 \times 11$ mailles primitives.

Nous avons ensuite mené de nombreux tests sur l'hydrogène interstitiel, que nous dé-

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Paramètres expérimentaux [16]	5.153	5.208	5.320	99.244
Paramètres calculés par ReaxFF	5.308	5.300	5.473	100.905

Tableau 4.1 – Paramètres de maille de la zircone monoclinique calculés par le potentiel ReaxFF et expérimentaux.

taillerons plus tard dans la section 4.2.1.2. Une des observations fondamentales est que l'introduction d'un hydrogène atomique dans le volume de la zircone aboutit toujours, après une relaxation ReaxFF, à l'obtention d'un proton. Les protons obtenus sont bien liés à des atomes d'oxygène, de la même manière qu'en DFT. La distance de liaison est ici calculée aux alentours de 1.06 Å tandis qu'elle vaut entre 0.98 et 1.00 Å en DFT. La distance n'est ainsi pas tout à fait la même, mais le comportement est bien similaire. L'ion hydrure n'est lui en revanche pas reproduit par ReaxFF. Néanmoins, ce n'est pas très grave, étant donné que ce dernier ne diffuse que très peu, comme il a été montré précédemment [5].

Enfin, nous avons essayé d'introduire des lacunes d'oxygène dans la zircone, et d'utiliser ReaxFF pour relaxer la structure. Rappelons ici qu'il existe deux types de lacunes d'oxygène dans la zircone, certaines étant issues d'atomes d'oxygène liés à trois atomes de zirconium tandis que d'autres sont issues d'atomes d'oxygène liés à quatre atomes de zirconium. En DFT, cette deuxième catégorie de lacunes est plus stable, d'environ 0.1 eV. Cependant, en ReaxFF, c'est l'inverse qui est trouvé, avec une différence de stabilité d'environ 0.5 eV entre les deux. Ce potentiel ne nous paraît donc pas fiable, même qualitativement, pour étudier le comportement des lacunes d'oxygène dans les joints de grains de la zircone monoclinique.

En résumé, peu de potentiels disponibles dans la littérature permettent de reproduire la zircone monoclinique, et encore moins les interactions de l'hydrogène avec les atomes de la structure cristalline. Face à cela, nous avons choisi d'utiliser le potentiel ReaxFF, le seul répondant à tous nos critères. Dans tout ce chapitre, les calculs seront donc menés à l'aide de ce potentiel.

4.2 Étude de la diffusion du proton dans le volume par ReaxFF

Nous allons maintenant étudier la diffusion du proton dans le volume de la zircone monoclinique à l'aide du potentiel ReaxFF. Ceci a pour double objectif de valider l'utilisation de ce potentiel par comparaison avec la DFT, et de pouvoir faire par la suite une comparaison avec la stabilité et la diffusion du proton dans les joints de grains. Afin de comparer à la DFT, l'étude similaire menée en DFT par Barbour *et al.* [5] au laboratoire que nous avons utilisée dans le chapitre 3 va nous servir de référence.

Dans cette section, nous allons tout d'abord présenter les différentes positions stables accessibles au proton puis nous allons étudier sa diffusion. Pour cela, nous ferons quelques essais sur la robustesse de la méthode NEB avec le potentiel ReaxFF, puis nous présenterons les différents chemins de diffusion calculés afin de quantifier l'énergie nécessaire au proton pour diffuser dans le volume. Notons que, dans cette section, de nombreux choix sont expliqués en détail (choix des différents chemins de diffusion à calculer, recherche du chemin de

moindre énergie pour diffuser...) car cette méthodologie sera également utilisée pour l'étude de la diffusion du proton dans les joints de grains, qui sera présentée dans la section 4.4.

Précisons que, comme indiqué précédemment dans la section 4.1.3.2, la boîte de simulation utilisée dans toute cette étude est une boîte de zircon monoclinique comportant $11 \times 11 \times 11$ mailles primitives, soit 15 972 atomes dont 5 324 atomes de zirconium et 10 648 atomes d'oxygène.

4.2.1 Stabilité du proton au sein du volume de la zircon monoclinique

Comme indiqué ci-avant, nous allons tout d'abord commencer par présenter les différentes positions stables du proton calculées par le potentiel ReaxFF. Ensuite, afin de valider la fiabilité des calculs menés avec ce potentiel, nous comparerons ces résultats avec ceux obtenus par le biais de calculs DFT.

4.2.1.1 Obtention des positions stables du proton

Afin de calculer les différentes positions stables du proton dans la zircon monoclinique, nous avons fait une grille de 125 positions du proton dans la maille primitive de la zircon. Les protons d'une telle grille sont éloignés d'un peu moins de 1 Å de proche en proche dans les trois directions. Chacune de ces positions est ensuite relaxée indépendamment par relaxation statique en utilisant le potentiel ReaxFF, grâce à l'algorithme de minimisation FIRE comme détaillé dans le chapitre 2.

La relaxation de ces 125 positions différentes aboutit au calcul de 14 positions stables non équivalentes, aisément discernables par leur énergie. Par symétrie, chaque position en génère trois autres dans la maille primitive. L'énergie de ces positions s'étale sur un intervalle de 2.19 eV. Une image de ces différentes positions stables est présentée sur la figure 4.4, sur laquelle la couleur de chaque atome d'hydrogène est déterminée en fonction de son énergie. L'énergie de site indiquée sur cette figure est, pour une position stable du proton donnée, la différence d'énergie entre la boîte contenant le proton et la boîte de zircon sans proton, décalée de manière à annuler l'énergie de site de la position la plus stable.

On remarque sur la figure 4.4 que la position la plus instable est moins stable de plus de 1 eV par rapport à toutes les autres. Ainsi, on peut ne considérer que 13 positions stables non équivalentes. De plus, au contraire de toutes les autres, cette dernière position n'est pas liée à un atome d'oxygène, et son caractère est moins protonique. Elle ne nous intéressera donc pas dans la suite.

Parmi les 13 positions obtenues, certaines sont par ailleurs très proches les unes des autres, étant séparées de moins de 0.5 Å, et les énergies peuvent différer de moins de 0.1 eV. Par ailleurs, toutes les positions calculées sont liées à un atome d'oxygène. Comme indiqué dans la section 4.1.3.2, la distance de la liaison O–H est systématiquement d'environ 1.06 Å. D'autre part, les six protons les plus stables sont liés à des atomes d'oxygène eux-mêmes liés à trois atomes de zirconium tandis que les sept autres sont liés à des atomes d'oxygène ayant quatre atomes de zirconium voisins. Ces 13 positions ont ainsi clairement un comportement de proton.

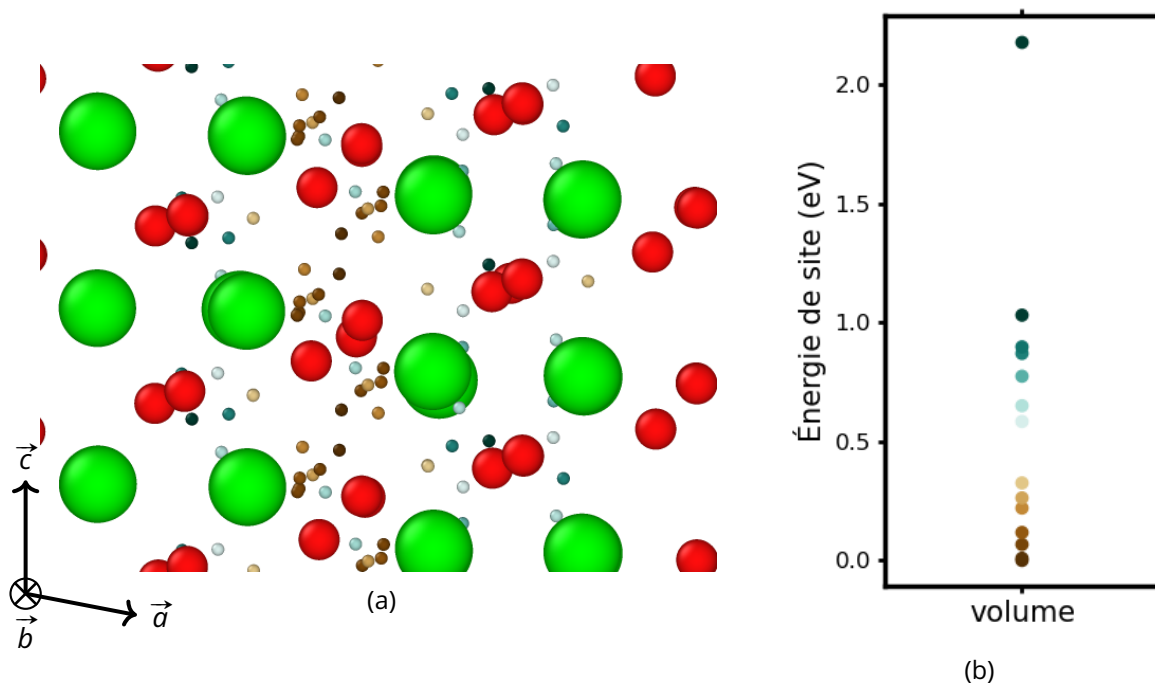


Figure 4.4 – (a) Positions stables de l'hydrogène obtenues par ReaxFF dans le volume de la zircone monoclinique. Les atomes de zirconium sont en vert, les atomes d'oxygène en rouge, et les atomes d'hydrogène suivent un code couleur dépendant de l'énergie de site visible en (b). Sur cette échelle, 0 eV est attribué à la position la plus stable.

4.2.1.2 Comparaison avec la DFT

L'étude similaire menée en DFT par Barbour *et al.* [5] aboutissait à 10 positions non équivalentes. Les quatre plus stables ont par la suite été gardées et étudiées. Nommons-les par ordre de stabilité H1, H2, H3 et H4. Parmi les treize positions obtenues en ReaxFF, il s'avère que les six les plus stables sont toutes proches de H1 ou de H2. Plus précisément, trois de ces six peuvent être associées à H1, et les trois autres à H2. La septième position est quant à elle située entre les positions H3 et H4, et peut être associée aux deux. Afin de vérifier que cette position peut bien être associée aux deux positions H3 et H4, deux boîtes obtenues par DFT contenant chacune un proton dans une de ces deux positions ont été relaxées en utilisant ReaxFF, et dans ces deux boîtes, le proton est bien retombé dans la même position, nommément cette septième position. Nous pouvons expliquer cela par le fait que les positions H3 et H4 sont symétriques par rapport à un plan tracé entre deux rangées d'atomes d'oxygène, et qu'en ReaxFF, la position trouvée se situe précisément sur ce plan.

Par ailleurs, comme mentionné ci-avant, les protons situés dans ces positions sont tous liés à des atomes d'oxygène. H1 et H2 ainsi que leurs équivalents en ReaxFF sont liés à des atomes d'oxygène eux-mêmes liés à trois atomes de zirconium tandis que H3, H4 et leur équivalent obtenu par ReaxFF sont liés à des atomes d'oxygène ayant quatre atomes de zirconium voisins. Dans tous les cas, la longueur de liaison est en ReaxFF légèrement surestimée par rapport à celle calculée en DFT : elle est calculée en ReaxFF à 1.06 Å tandis qu'elle vaut un peu moins de 1.00 Å en DFT, ce qui reste satisfaisant.

En considérant les positions calculées en ReaxFF proches de H1 et H2 les plus stables

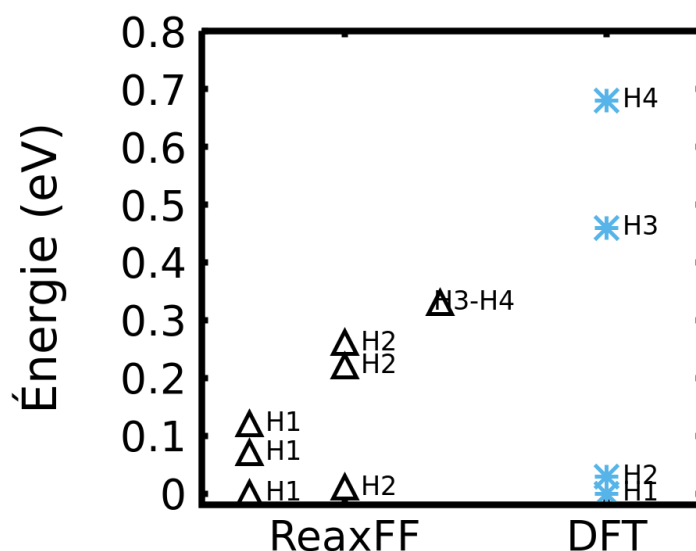


Figure 4.5 – Comparaison entre les énergies des quatre positions des protons interstitiels les plus stables en DFT avec leurs équivalents en ReaxFF. L'énergie donnée en ordonnée est, pour chacune des deux méthodes de calcul, fixée à 0 pour la position la plus stable, et calculée relativement à cette référence pour les autres.

à chaque fois, on a le même ordre de stabilité que celui obtenu par DFT pour H1 et H2, et H3 et H4 sont égaux en énergie, alors qu'ils ne le sont pas en DFT. Ceci est illustré sur la figure 4.5. Ainsi, on obtient par le potentiel ReaxFF le même ordre de stabilité global qu'en DFT. Cependant, on peut y observer également que l'écart d'énergie de site entre les différentes positions n'est pas le même en DFT et en ReaxFF. De plus, le potentiel ReaxFF trouve plus de positions, et donne une surface d'énergie potentielle visiblement plus bruitée.

En résumé, nous pouvons dire que les positions calculées en ReaxFF sont raisonnables, que le proton a qualitativement le même comportement que celui observé en DFT, mais que la surface d'énergie potentielle associée à ReaxFF est assez bruitée. Nous allons continuer à utiliser ce potentiel par la suite, tout en gardant en tête que les différents résultats trouvés ont une valeur essentiellement qualitative.

4.2.2 Fiabilité de la méthode NEB couplée à ReaxFF

Dans l'objectif d'étudier la diffusion du proton dans le volume de la zircone monoclinique, nous allons utiliser la méthode NEB, présentée dans le chapitre 2 et utilisée également dans le chapitre 3. Nous voulons tout d'abord jauger de sa fiabilité dans son utilisation couplée avec le potentiel ReaxFF. Pour cela, nous commencerons par mener différents essais en variant le nombre d'images à utiliser dans les calculs NEB. Ensuite, nous présenterons une courte comparaison avec les barrières de diffusion obtenues en DFT. Cela permettra de porter un jugement éclairé sur les différents résultats que nous obtiendrons par la suite.

4.2.2.1 Essais de la méthode NEB

Comme indiqué en préambule, nous commençons ici en présentant les essais menés sur la robustesse et la reproductibilité des calculs de barrières de migration menés en ReaxFF, utilisant la méthode NEB. Une des questions fondamentales est le choix du nombre d'images

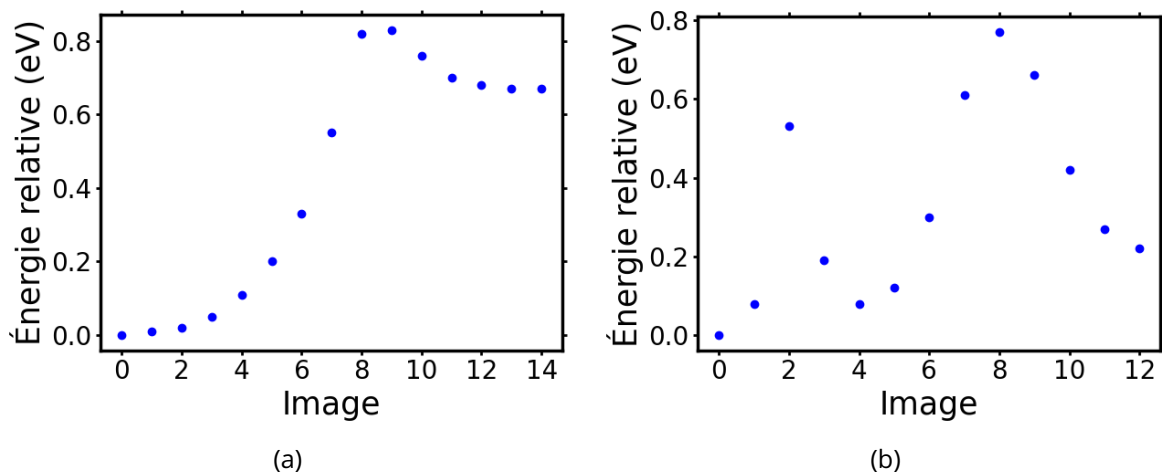


Figure 4.6 – (a) Barrière d'énergie possédant un unique maximum d'énergie. De telles barrières sont appelées « barrières simples » dans le corps du texte. (b) Barrière d'énergie possédant deux maxima d'énergie. De telles barrières sont appelées « barrières doubles » dans le corps du texte, dénomination comprenant aussi par assimilation des barrières possédant plus de deux maxima d'énergie.

à utiliser pour obtenir une barrière fiable. Sur des essais menés sur différents chemins plus ou moins longs et avec un nombre d'images variable, nous obtenons deux cas bien différents, présentés schématiquement sur la figure 4.6 :

1. Un seul maximum d'énergie est trouvé, il n'y a pas d'autres maxima ou minima présents entre les deux extrémités. Dans ce cas, la barrière est dite « barrière simple », dont un schéma de principe est représenté sur la figure 4.6a. Pour de telles barrières, on trouve que la valeur de l'énergie du point-selle ne dépend pas du nombre d'images, à la condition d'en considérer au moins 11.
2. Deux maxima d'énergie (ou plus) sont calculés, la barrière est dite « barrière double ». Dans ce cas, non seulement la convergence est compliquée, mais l'énergie de l'état de transition le plus haut en énergie n'est pas fiable, et dépend fortement du nombre d'images choisi. On a alors besoin de découper en deux (ou plus) en considérant les chemins entre les positions stables intermédiaires et les positions stables situées aux extrémités. Ces barrières sont dans la suite systématiquement séparées *a minima* en deux et relancées. Cependant, certaines barrières doubles dont l'énergie et la distance séparant les deux extrémités sont faibles et qui n'étaient pas utiles dans le calcul de l'énergie de migration n'ont pas été relancées.

Après avoir mené ces essais, nous avons alors fixé deux règles. Premièrement, le nombre d'images des NEB menés dans cette étude sera d'au moins 11, mais le plus souvent de 13 ou plus. Deuxièmement, toutes les barrières doubles obtenues seront séparées en deux, leurs positions intermédiaires considérées et les barrières entre ces positions intermédiaires et les extrémités calculées si elles ne l'ont pas déjà été.

4.2.2.2 Comparaison avec la DFT

Après avoir mené ces différents essais à propos de la méthode NEB et de son utilisation avec le potentiel ReaxFF, nous voulons maintenant comparer les barrières obtenues avec

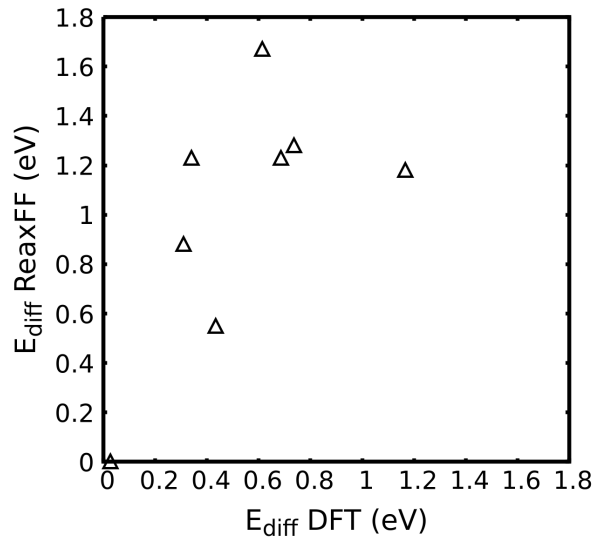


Figure 4.7 – Comparaison entre les énergies de diffusion calculées en ReaxFF et en DFT.

celles calculées par DFT. Pour cela, nous avons calculé les chemins de migration entre les positions les plus stables correspondant à H1, H2, H3 et H4 telles que définies dans la section 4.2.1.2, tout en séparant en deux les barrières doubles obtenues. Ces chemins ont, comme c'était le cas pour les positions interstitielles, été calculés en DFT dans une étude précédente par Barbour *et al.* [5]. Sur la figure 4.7, nous avons tracé différents points reliant l'énergie de migration calculée en DFT à celle calculée en ReaxFF pour les chemins correspondants. Si, dans un chemin calculé en ReaxFF, il y a présence de barrières doubles et donc de chemins multiples, c'est toujours l'énergie de l'état de transition le plus haut qui est considérée. Sur cette figure, on peut observer que la correspondance une à une n'est pas bonne entre la valeur d'énergie de migration calculée en ReaxFF et celle calculée en DFT. Cependant, on n'obtient pas de valeur complètement aberrante. Afin de compenser le fait que ces correspondances ne soient pas très satisfaisantes, nous allons dans la suite nous contraindre à une obligation de relative exhaustivité, pour ne pas dépendre d'une seule valeur d'énergie. Les calculs de chemins de migration menés en ReaxFF n'aboutiront donc qu'à des conclusions simplement qualitatives.

4.2.3 Diffusion du proton dans le volume de la zirconite monoclinique

Après avoir émis les réserves nécessaires quant à la fiabilité quantitative des données issues des calculs ReaxFF, nous allons maintenant présenter le choix des différents chemins de diffusion à considérer dans le volume de la zirconite monoclinique. Si l'on voulait calculer tous les chemins entre les atomes d'hydrogène éloignés de moins de 3 Å par exemple, cela nécessiterait le calcul de plus de 1 000 barrières d'énergie. Or, ce nombre est trop important pour des raisons d'une part de temps de calcul mais aussi d'exploitation. Partant de ce constat, nous allons tout d'abord sélectionner les chemins à considérer initialement afin d'en avoir un nombre raisonnable. Ensuite, nous calculerons les différentes barrières initiales, ainsi que toutes celles issues de la séparation systématique des barrières doubles, tel que mentionné précédemment. À partir de toutes ces barrières calculées, nous pourrions alors déterminer

le chemin d'énergie minimale permettant de diffuser à travers le volume, tout en menant diverses vérifications et corrections afin de s'assurer de la fiabilité du chemin complet final.

4.2.3.1 Sélection des chemins à considérer dans le volume

Afin de sélectionner les chemins les plus pertinents à considérer, nous avons essayé de jouer sur trois paramètres différents. Les trois paramètres que l'on peut modifier afin de réduire le nombre de chemins à calculer sont les suivants :

1. On peut ne considérer qu'un nombre n réduit de positions stables de l'hydrogène. En effet, l'énergie maximale d'une barrière entre deux points est au moins égale à l'énergie de l'extrémité la moins stable. On peut donc initialement ne pas considérer certaines positions trop peu stables par rapport à la position la plus stable, et vérifier ce choix *a posteriori*.
2. On peut également diminuer la distance maximale d_{max} des chemins calculés. Ainsi, les chemins entre deux positions interstitielles éloignées d'une distance supérieure à d_{max} ne sont pas considérés.
3. Enfin, on peut également définir un rayon de coupure r_{cut} : si la distance entre deux positions d'hydrogène est inférieure à r_{cut} , elles sont considérées comme identiques. Dans ce cas-là, seule la position la plus stable est considérée. On suppose que ce sera compensé par le fait que, si deux positions véritablement importantes dans la diffusion sont proches, les calculs NEB vont les retrouver pas le biais de barrières doubles, et ces positions seront alors reconsidérées.

Nous avons choisi de ne considérer initialement que les positions éloignées de moins de 0.45 Å appartenant aux sept positions les plus stables (qui sont celles associées aux quatre positions considérées en DFT), et de ne calculer que les chemins de moins de 2.8 Å. Ainsi, en prenant en compte tous ces chemins à l'intérieur de la maille primitive et à ses frontières (ayant au moins une des deux extrémités située à l'intérieur de la maille primitive), nous avons lancé initialement 167 chemins différents.

Précisons que le choix des valeurs de ces trois paramètres s'est effectué de façon très empirique, en visualisant les différents chemins à calculer avec un jeu donné de paramètres. Néanmoins, malgré ceci, gardons bien en tête que ces choix ne portent que sur les chemins initialement considérés, et que de nombreuses vérifications seront effectuées *a posteriori*, une fois tous les chemins initiaux calculés et les premiers résultats disponibles. Ces vérifications seront détaillées dans la section 4.2.3.2.

Nous allons maintenant présenter comment, à partir de tous ces chemins, nous avons quantifié l'énergie nécessaire au proton à diffuser dans le volume.

4.2.3.2 Quantification de l'énergie nécessaire à traverser le volume

Après avoir lancé tous les chemins initiaux décrits ci-avant, chaque barrière double est décomposée en deux barrières simples, et les calculs relancés. Ceci permet de reconsidérer toutes les positions en fait utiles dans le passage d'une position à une autre qui avaient

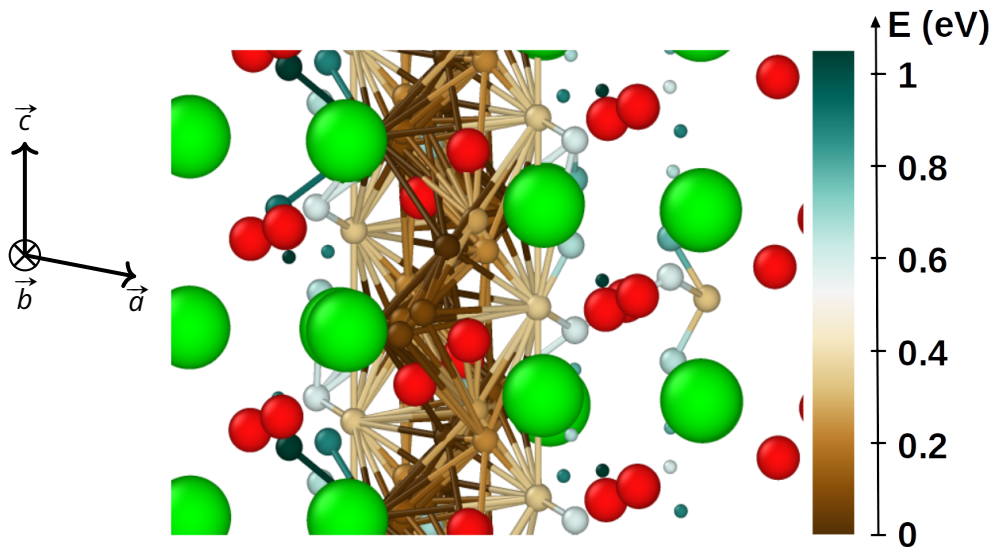


Figure 4.8 – Chemins de diffusion du proton finalement calculés dans le volume.

été abandonnées dans le réglage des paramètres. Ici, aucune position non trouvée par le maillage n'a été découverte. Les différents chemins calculés sont visibles sur la figure 4.8.

Comme indiqué dans le chapitre 3, la couche de corrosion d'une gaine est fortement texturée, et selon les auteurs, ce sont les plans de type $(10\bar{m})$ (avec m allant de 2 à 6) qui sont observés comme étant parallèles à l'interface métal-oxyde. Dans l'échantillon associé à ce travail, présenté dans le chapitre 2 et dont l'utilisation que nous en avons faite sera détaillée dans la section 4.3.1.1, c'est le plan $(10\bar{6})$ qui est majoritairement parallèle à l'interface métal/oxyde. La direction d'intérêt est donc la direction perpendiculaire à $(10\bar{6})$, permettant à l'hydrogène de traverser la couche de corrosion. Or, comme rappelé dans le chapitre 1, la direction perpendiculaire au plan (hkl) est la direction $[hkl]^*$. Dans des réseaux de haute symétrie comme par exemple les réseaux cubiques, la direction $[hkl]^*$ est colinéaire à la direction $[hkl]$, ce qui n'est pas toujours vrai dans le réseau monoclinique. Ici, c'est la direction $[001]$ qui est la direction simple la plus proche de l'orthogonalité avec le plan $(10\bar{6})$, formant avec celui-ci un angle d'environ 89.3° .

Ainsi, nous nous intéressons précisément à la diffusion du proton dans cette direction $[001]$. On cherche alors, à partir de tous les chemins de diffusion calculés, l'enchaînement de barrières dont l'état de transition le moins stable possède l'énergie la plus basse possible. Nous utilisons à cette fin un programme python que nous avons écrit.

Dans la suite, appelons la barrière de migration possédant l'état de transition le plus haut en énergie la « barrière limitante » du chemin complet, et l'état de transition correspondant l'« état de transition limitant ». Le chemin final obtenu permet de passer de la position interstitielle la plus stable à une position équivalente selon l'axe $[001]$ en passant par l'énergie maximale la plus faible possible. Le long de ce chemin, la différence entre l'énergie de la position la plus stable et celle de l'état de transition limitant est de 1.23 eV. Ce chemin est montré sur la gauche de la figure 4.9, sur laquelle l'axe porté par \vec{c} est vertical.

L'énergie que nous retenons à la fin n'étant issue que du calcul d'une seule barrière en particulier, il est important que ce calcul soit fiable. On vérifie donc que la valeur de l'énergie de l'état de transition limitant reste la même en relançant la barrière correspondante avec plus

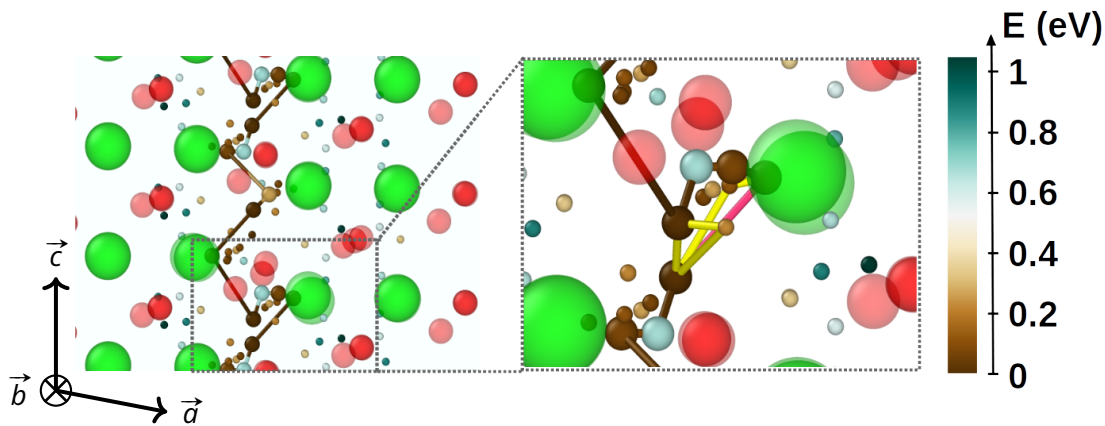


Figure 4.9 – À gauche, chemin complet calculé permettant au proton de diffuser selon la direction [001] en passant par l'état de transition limitant possédant la plus faible énergie possible. Les positions interstitielles par lesquelles passe le chemin complet sont représentées par des sphères plus volumineuses que les autres positions interstitielles.

À droite, zoom autour de l'état de transition limitant, indiqué en rose. Plusieurs exemples de barrières pouvant possiblement court-circuiter la barrière limitante sont indiqués en jaune.

d'images : 15, 17, 19 et 21 images. Cela permet de s'assurer que la valeur d'énergie que l'on va sélectionner est la plus fiable possible. De plus, on vérifie *a posteriori* qu'aucun des chemins que nous n'avons pas pris en compte ne court-circuite cette barrière limitante. Pour cela, on calcule les barrières d'énergie entre les positions proches des extrémités de la barrière limitante, pouvant potentiellement permettre une alternative pour passer de l'une de ces extrémités à l'autre. Pour plus de clarté, on montre sur la figure 4.9 un zoom autour de l'état de transition limitant en repérant quelques exemples de possibles barrières pouvant court-circuiter la diffusion, et donc donner un chemin complet d'énergie plus faible. Sur cette figure, toutes les positions interstitielles sont représentées. La barrière limitante est représentée en rose, et les exemples de chemins qui auraient pu potentiellement court-circuiter la barrière limitante sont représentés en jaune.

Au final, après toutes ces vérifications, aucune barrière parallèle ne peut court-circuiter le chemin calculé, ayant toutes un état de transition d'énergie supérieure à l'état de transition limitant. Ainsi, la différence entre l'énergie de la position la plus stable et celle de l'état de transition limitant du chemin complet est de 1.23 eV. Deux vues différentes du chemin final sont montrées en figure 4.10 pour limiter l'effet de projection. Les énergies des barrières successives franchies correspondant à ce chemin complet sont montrées en figure 4.11.

On remarque que l'énergie de l'état de transition limitant est plus élevée que celle de certaines positions stables non considérées (voir figure 4.4b). Cependant, nombre de barrières les impliquant ont été considérées de fait par les différentes relances de toutes les barrières doubles obtenues. Toutefois, on observe sur la figure 4.10a un chemin potentiel vertical, c'est-à-dire selon l'axe c , composé de positions bleues, cerclées de pointillés. Les barrières d'énergie reliant ces positions ont été éliminées initialement et n'ont pas été reconsidérées lors de la prise en compte des barrières doubles. Ces différentes barrières sont alors calculées, et il s'avère au final que l'énergie de la plupart des états de transition concernés est supérieure à celle de l'état de transition limitant du chemin complet montré sur les figures 4.9 et 4.10.

Ainsi, après ces multiples calculs et vérifications, l'énergie nécessaire à diffuser dans le

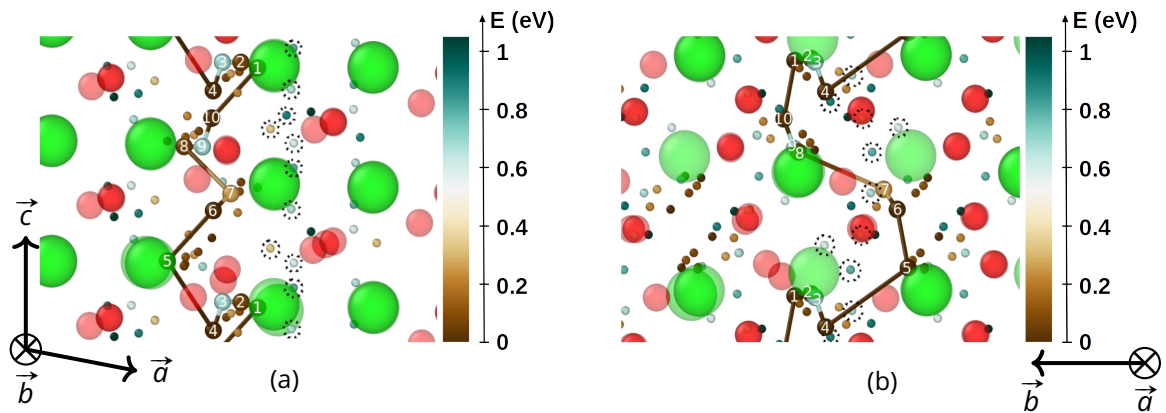


Figure 4.10 - (a) Chemin complet vu selon l'axe porté par \vec{b} . (b) Chemin complet vu selon l'axe porté par \vec{a} . La direction selon \vec{c} est verticale, pointant légèrement vers le recto de la feuille. Dans les deux cas, les positions interstitielles appartenant au chemin potentiel composé de positions peu stables mentionné dans le texte sont cerclées de pointillés. Les numéros attribués aux atomes d'hydrogène correspondent à ceux de la figure 4.11.

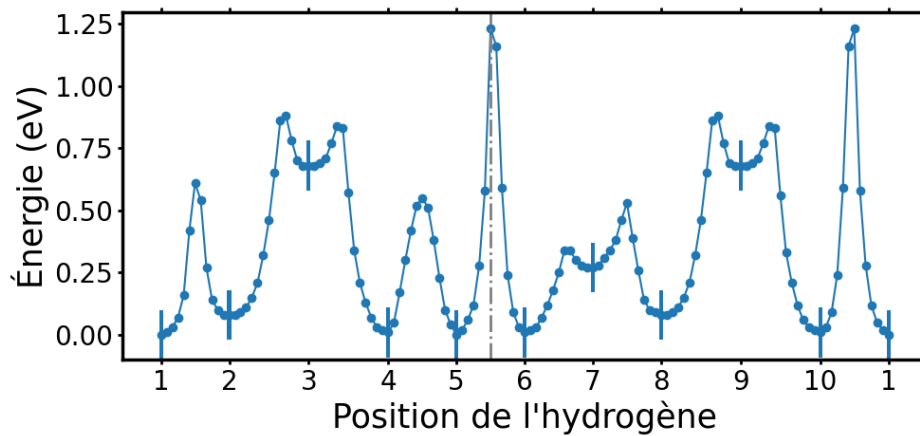


Figure 4.11 - Barrières successives empruntées par le proton pour diffuser dans la direction [001], correspondant au chemin visualisé sur la figure 4.10. Les numéros des atomes sont en abscisse.

volume de la zircone monoclinique vaut 1.23 eV. En DFT, l'énergie correspondante vaut 0.70 eV. Encore une fois, on remarque que le potentiel ReaxFF calcule des barrières de diffusion bien plus élevées que la DFT. Nous allons maintenant mener la même étude dans deux joints de grains de la zircone monoclinique afin de voir si ceux-ci rendent plus facile ou plus difficile la diffusion du proton.

4.3 Caractérisation des deux joints de grains étudiés

4.3.1 Identification de deux joints de grains existants

Notre but va maintenant être de reproduire dans deux joints de grains l'étude présentée précédemment sur la diffusion du proton dans le volume de la zircone monoclinique. Pour ce faire, nous devons tout d'abord choisir les deux joints de grains à modéliser. C'est ce que nous allons présenter dans cette section. Le premier de ces deux joints de grains a été choisi expérimentalement en l'observant au microscope électronique en transmission tandis que le deuxième est issu de la littérature.

4.3.1.1 Observation et caractérisation expérimentale d'un joint de grains

Nous avons observé au microscope électronique en transmission un premier joint de grains. L'échantillon de zircone observé a été obtenu par corrosion d'un échantillon de Zircaloy-4, oxydé en autoclave en conditions REP pendant 28 jours par d'autres auteurs dans le cadre d'un travail précédent [52], comme présenté dans le chapitre 2. Le joint de grains choisi, visible sur la figure 4.12, est observé en mode HRTEM.

Afin de caractériser le joint de grains observé, il faut tout d'abord caractériser les deux grains adjacents. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel DigitalMicrograph™ (Gatan Inc., USA), permettant entre autre d'obtenir la figure de diffraction numérique de chaque grain à partir d'une image prise à la résolution atomique, par l'application d'une transformation de Fourier. Ces deux figures de diffraction sont montrées indexées sur la figure 4.13. Une fois ces figures de diffraction numériques obtenues, elles sont comparées à une banque de données comportant de très nombreuses figures de diffraction simulées pour différentes orientations cristallines de la zircone monoclinique, grâce au logiciel ASTAR [53]. Le logiciel compare alors la figure de diffraction numérique obtenue avec la banque de données et, grâce à des critères d'indices de fiabilité, indique les figures de sa banque de données y correspondant le mieux. L'orientation cristalline retenue pour chaque figure est définie par les trois angles d'Euler de la structure monoclinique. Pour le grain *A* visible sur la figure 4.12, l'indexation est univoque : notre figure de diffraction correspond à un grain possédant un axe de zone selon la direction [001], c'est-à-dire que la direction cristallographique [001] est perpendiculaire au plan de l'image. Cependant, pour le grain *B*, le jeu d'angles d'Euler identifié n'est pas unique. Trois jeux différents donnent en effet une fiabilité similaire, soit trois orientations possibles de la structure monoclinique.

Afin de déterminer laquelle de ces trois orientations correspond le mieux à la réalité, nous avons indexé manuellement la figure de diffraction numérique associée (figure 4.13a) par

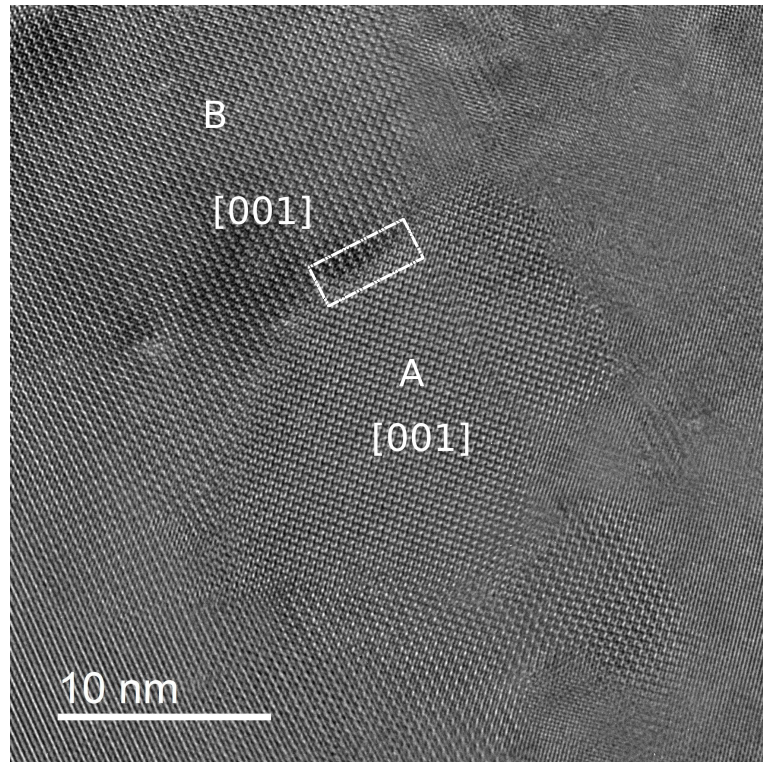


Figure 4.12 – Observation expérimentale à l'échelle nanométrique d'un échantillon de zircon issu de la corrosion de Zircaloy-4. Plusieurs joints de grains sont visibles sur cette image. Le joint de grains considéré est encadré en blanc. Les axes de zone sont écrits sur les grains correspondants.

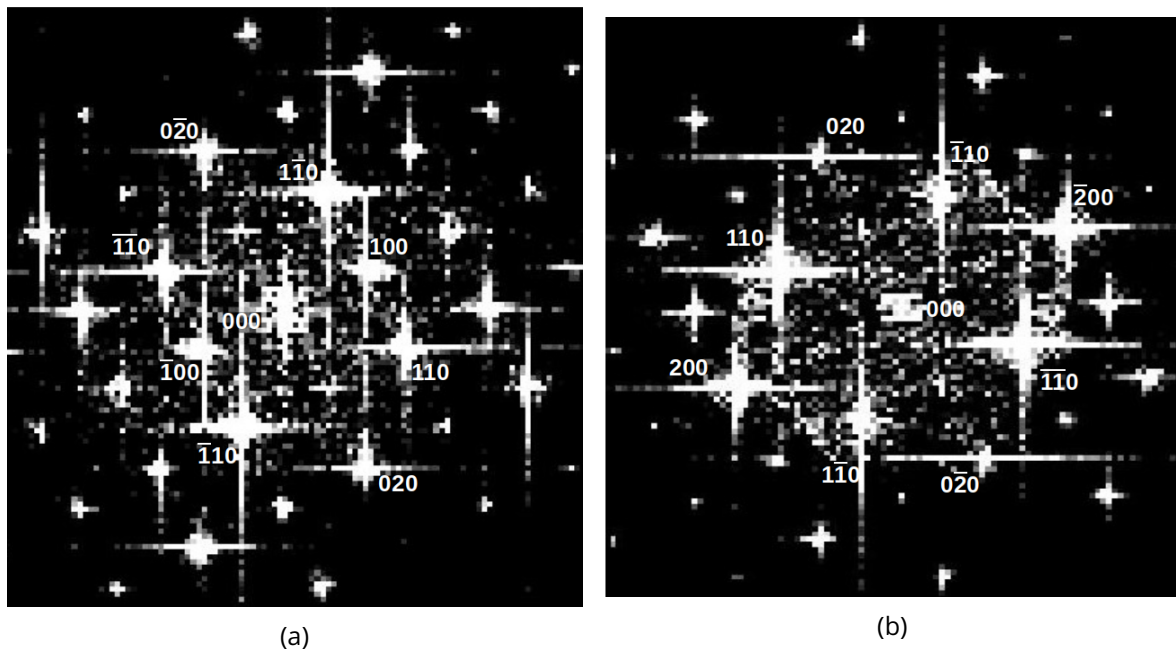


Figure 4.13 – (a) Figure de diffraction du grain *B*, obtenue par transformée de Fourier. (b) Figure de diffraction du grain *A*, obtenue par transformée de Fourier. Les indices notés sur les figures de diffraction sont les indices des plans cristallographiques associés à ces points.

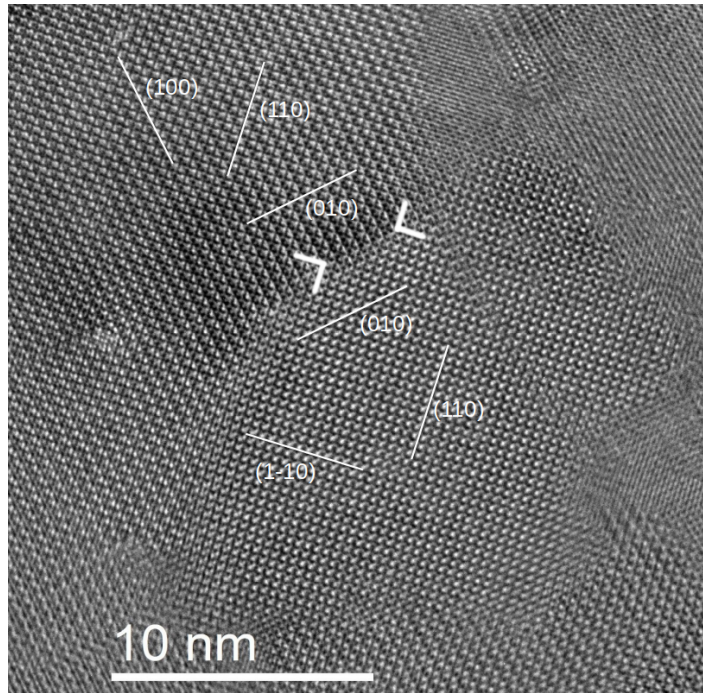


Figure 4.14 – Image comprenant le joint de grains choisi observé en HRTEM. Les traits symbolisent les différents plans cristallographiques, accompagnés de leurs indices. Le joint est repéré par des flèches.

comparaison aux distances interréticulaires d_{hkl} et aux angles interplanaires théoriques caractérisant la structure. Cela permet d'identifier le plan cristallographique associé à chaque point de diffraction. La caractérisation obtenue s'est avérée correspondre à l'une des trois figures obtenues par le logiciel ASTAR. L'orientation finalement identifiée correspond également à un grain d'axe de zone [001], comme indiqué sur la figure 4.12.

Le logiciel ASTAR est alors capable de calculer la désorientation entre deux grains à partir de leurs angles d'Euler. Concernant nos deux grains indexés, le logiciel leur attribue une désorientation de 178.54° autour de l'axe [601]. C'est un joint de grains très proche du joint de grains de désorientation 180.0° autour de [601] indiqué par Gertsman *et al.* [171], qui indique par ailleurs que cette description est équivalente à une désorientation de 180.0° autour de [001]. C'est ce joint, sous cette dernière dénomination, que nous allons considérer dans toute la suite de ce travail.

Pour identifier la nature du joint de grains et le simuler, il nous faut encore disposer d'une dernière information : selon quels plans cristallographiques ce joint coupe-t-il les deux grains ? Cette information nous est en fait accessible, de par l'indexation des points de la figure de diffraction numérique visible sur la figure 4.13. Il s'avère que le joint découpe chaque grain selon leur plan (010) respectif. Ces plans sont indexés sur la figure 4.14.

Ainsi, ce joint correspond au joint de grains de la littérature nommé $\Sigma 3b$. Comme indiqué dans la section 4.1.2.3, le plan de ce joint est souvent suivant les plans (100) de chaque grain. Cependant, le joint observé ici, séparant les deux grains selon leur plan (010), est observé également par Gertsman [50]. Cet auteur note que ce joint en particulier n'est pas un joint de grains symétrique au niveau microscopique : ce plan de joint ne peut pas être un plan miroir.

4.3.1.2 Choix d'un deuxième joint de grains

Maintenant que nous avons choisi un premier joint de grains à simuler, nous allons en choisir un deuxième, cette fois dans la littérature. Les différents joints de grains suffisamment caractérisés pour les modéliser sont présentés dans la section 4.1.2.3. Ce sont les joints $\Sigma 1$, $\Sigma 3$ et $\Sigma 71$. Parmi ceux-là, les deux joints $\Sigma 1$ ont probablement une structure très proche de celle du volume, et ne doivent pas être particulièrement intéressants à étudier. Le premier joint étant déjà un joint $\Sigma 3$, nous faisons alors le choix de modéliser un des joints $\Sigma 71$ observés. Nous choisissons le $\Sigma 71b$, qui est le plus observé et caractérisé. Concernant les plans cristallographiques coupés par ce joint, nous modéliserons un joint découpant les deux grains selon leur plan (110) respectif.

Concernant ce joint en particulier, il peut être décrit selon plusieurs dénominations équivalentes : une macule de plan commun (110), un joint de désorientation 90.81° autour de l'axe [001] ou bien un joint de désorientation 180° autour de la normale au plan (110). La correspondance entre ces différentes descriptions ne paraît pas toujours intuitive. Cependant, on peut rapidement expliquer qualitativement la correspondance entre la première et la dernière description. La zirconite monoclinique étant centrosymétrique, elle possède une symétrie d'inversion. Or, un miroir est une rotation de 180° couplée à une opération d'inversion. Quand on effectue une rotation de la zirconite monoclinique de 180° , la symétrie d'inversion de la maille fait que l'on effectue en fait une opération miroir.

Pour finir, notons que la description en tant que joint de désorientation 90.81° autour de l'axe [001] est valable avec les paramètres de maille de l'approximation n-CSL. Cependant, avec les paramètres expérimentaux, cette désorientation est plutôt de 91.50° autour du même axe [001]. Enfin, dans notre cas, avec les paramètres de maille calculés par ReaxFF, la bonne description est une rotation de 89.18° autour de l'axe [001].

4.3.2 Recherche de la structure la plus stable de chaque joint de grains

Nous avons choisi deux joints de grains à modéliser. Cependant, nous n'avons accès pour l'instant qu'aux seuls paramètres macroscopiques de ces deux joints. Nous devons maintenant construire les boîtes de simulation adaptées, et rechercher les paramètres microscopiques permettant d'aboutir aux joints possédant l'énergie la plus faible possible.

4.3.2.1 Construction des boîtes nécessaires à la simulation des joints de grains

Nous allons commencer par présenter la construction des boîtes de simulation en commençant par les principes généraux de construction et en expliquant ensuite la construction joint par joint, notamment le choix des dimensions de la boîte. Une fois ces joints construits, nous nous concentrerons sur la détermination des paramètres microscopiques de chaque joint.

4.3.2.1.1 Principe général de construction des boîtes de simulation

Présentons tout d'abord quelques principes généraux et notations associés à la construction de nos boîtes. Précisons premièrement que dans nos simulations, il est nécessaire de

respecter les conditions aux limites périodiques dans les trois dimensions. Ainsi, on doit absolument trouver des paramètres de boîte de manière que ces paramètres soient des combinaisons linéaires entières de paramètres de mailles pour chacun des deux grains. Cela nous oblige aussi à introduire dans chaque boîte un deuxième joint de grains, identique au premier. Cela revient en fait à respecter un réseau CSL. L'approximation near-CSL introduite par Gertsman *et al.* [171] dont nous avons parlé précédemment est fort utile pour désigner facilement de nombreux joints, mais l'approximation qu'elle utilise, nommément l'égalité des paramètres de maille, introduirait trop de contraintes dans notre cas. Nous avons choisi ici de déformer le moins possible les boîtes, et donc de ne pas utiliser la même approximation pour construire notre réseau CSL.

Dans toute cette partie et dans la suite, les paramètres de la maille 1 seront notés \vec{a}_1 , \vec{b}_1 et \vec{c}_1 tandis que les paramètres de la maille 2 seront notés \vec{a}_2 , \vec{b}_2 et \vec{c}_2 . Les paramètres de la grande boîte de simulation comportant les deux joints de grains seront quant à eux notés \vec{A}_1 , \vec{B}_1 et \vec{C}_1 pour le joint $\Sigma 3b$ et \vec{A}_2 , \vec{B}_2 et \vec{C}_2 pour le joint $\Sigma 71b$. Ce sont des multiples entiers des paramètres de la maille primitive du joint correspondant. Notons que cette section, notamment la partie dédiée à la construction de chaque joint, est volontairement détaillée, dans l'objectif d'explicitier le mieux possible les différents obstacles et contraintes rencontrés.

4.3.2.1.2 Joint $180^\circ[001]$

Comme indiqué dans la partie 4.3.1.1, le joint de grains choisi possède une désorientation de 180° autour de $[601]$, ce qui est équivalent à une rotation de 180° autour de $[001]$ [171]. Nous choisissons dans toute la suite de préférer cette deuxième description, qui facilite les indices des axes que nous auront à considérer.

Ce joint coupe ici les deux mailles 1 et 2 selon leur plan $(010)_1$ et $(010)_2$ respectif. Ce plan correspond, dans la maille 1, au plan formé par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{c}_1 . Ici, l'axe $[010]_1$ porté par le vecteur \vec{b}_1 est normal à ce plan. Comme mentionné précédemment, ce joint est impossible à décrire comme un miroir au niveau atomique. Sa construction se fait donc par rotation, et non par symétrie miroir.

Expliquons maintenant le choix de la taille de la boîte considérée. On cherche une maille commune entre les deux grains 1 et 2 (tournés de 180°) afin que notre boîte comprenant les joints de grains respecte les conditions aux limites périodiques. Par souci de clarté, afin d'avoir quelques repères visuels, on présente sur la figure 4.15a une vue des repères des mailles primitives des deux grains selon une vision le long de l'axe \vec{c}_1 qui est dans le plan du joint. Attention, sur cette figure, \vec{a}_1 et \vec{a}_2 indiquent une direction pointant légèrement vers le verso de la feuille, à cause de l'angle β valant un peu plus de 99° . Ces mêmes repères, observés cette fois perpendiculairement au plan du joint (selon l'axe \vec{b}_1), sont représentés schématiquement sur la figure 4.15b.

Comme on peut le visualiser assez facilement sur la figure 4.15, avec la rotation de 180° autour de $[001]$, on a les relations :

$$\begin{aligned}\vec{b}_2 &= -\vec{b}_1 \\ \vec{c}_2 &= \vec{c}_1\end{aligned}\tag{4.2}$$

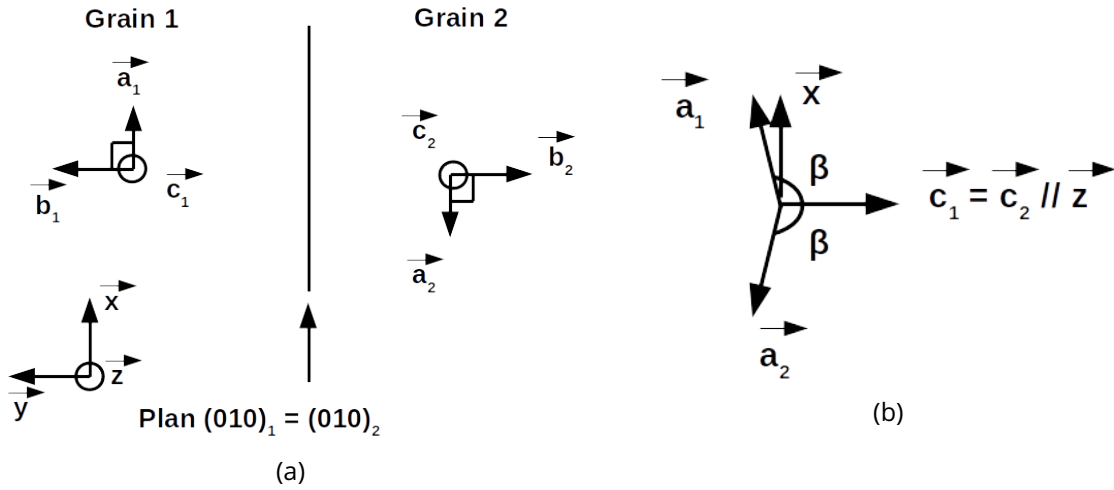


Figure 4.15 – (a) Schéma des repères associés aux deux grains, avec une vue selon l'axe porté par \vec{c}_1 , qui est dans le plan du joint. Les axes \vec{a}_1 et \vec{a}_2 pointent tous les deux légèrement vers le verso de la feuille. (b) Schéma de ces mêmes repères superposés au sein du plan du joint, qui est le plan formé par \vec{a}_1 et \vec{c}_1 . La vue est selon l'axe \vec{b}_1 , le plan du joint est dans le plan de la feuille.

En posant $\vec{C}_1 = m\vec{c}_1 = m\vec{c}_2$ et $\vec{B}_1 = n\vec{b}_1 = -n\vec{b}_2$ avec m et n entiers, on a bien deux paramètres communs aux deux mailles.

Il nous faut maintenant trouver \vec{A}_1 . Afin de respecter la périodicité, on veut que quel que soit le cristal d'appartenance du point P_0 , on ait la relation $P_0 + \vec{A}_1 \sim P_0$. Afin de trouver \vec{A}_1 , on exprime tout d'abord les paramètres des deux mailles dans une base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ orthonormée directe telle que \vec{y} soit selon \vec{b}_1 (perpendiculaire au plan du joint), \vec{z} soit selon \vec{c}_1 (dans le plan du joint), et que \vec{x} complète cette base. Dans une telle base, \vec{a}_1 s'exprime tel que décrit par l'équation 4.3 :

$$\begin{aligned} \frac{\vec{a}_1}{\|\vec{a}_1\|} &= \sin \beta \vec{x} + \cos \beta \vec{z} \\ \frac{\vec{a}_2}{\|\vec{a}_2\|} &= -\sin \beta \vec{x} + \cos \beta \vec{z} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Ceci posé, on cherche \vec{A}_1 selon l'axe x pour des raisons de symétrie, observables sur la figure 4.15b. Cela revient à vouloir que \vec{A}_1 respecte le système d'équations 4.4 :

$$\begin{aligned} \vec{A}_1 &= i\vec{a}_1 + k\vec{c}_1 \\ \vec{A}_1 &= i'\vec{a}_2 + k'\vec{c}_2 \\ \vec{A}_1 &= \lambda\vec{x} \end{aligned} \quad (4.4)$$

où i, k, i' et k' sont des entiers, et où λ est un réel. On résout ce système d'équations en le projetant sur les axes x, y et z . Cela aboutit aux conditions données par l'équation 4.5 :

$$\begin{aligned} k &= -\frac{i\|\vec{a}_1\| \cos \beta}{\|\vec{c}_1\|} \\ i' &= -i \\ k' &= -k \end{aligned} \quad (4.5)$$

On résout alors numériquement ce système de manière à trouver i , k , i' et k' le plus proche possible d'entiers pour respecter les conditions aux limites périodiques, tout en obtenant une taille de boîte raisonnable. Pour cela, on utilise les valeurs des paramètres de maille obtenus par relaxation ReaxFF. On obtient alors entre autres solutions le vecteur \vec{A}_1 donné par l'équation 4.6 :

$$\vec{A}_1 = 11\vec{a}_1 + 2.018\vec{c}_1 \quad (4.6)$$

Cela n'aboutit pas exactement à i et k entiers, donc la périodicité n'est pas tout à fait respectée. Afin de corriger cela, on applique une légère déformation au vecteur \vec{a}_1 , donnant le vecteur $\vec{a}_{1,d}$ exprimé selon l'équation 4.7 :

$$\vec{a}_{1,d} = \|\vec{a}_1\|(\sin\beta\vec{x} + \cos\beta\vec{z}) + \frac{0.018}{11}\|\vec{c}_1\|\vec{z} \quad (4.7)$$

Les paramètres de maille choisis pour la boîte comprenant les joints de grains sont alors donnés par l'équation 4.8 :

$$\begin{aligned} \vec{A}_1 &= 11\vec{a}_{1,d} + 2\vec{c}_1 \\ \vec{B}_1 &= 11\vec{b}_1 \\ \vec{C}_1 &= 11\vec{c}_1 \end{aligned} \quad (4.8)$$

La déformation effectuée aboutit à une contrainte très faible. Pour la quantifier, la différence entre les matrices de stress d'une boîte déformée du volume de la zircone et une non déformée est donnée par l'équation 4.9, en kbar :

$$M_1 = \begin{pmatrix} 2.2 \times 10^{-2} & 4.8 \times 10^{-4} & -0.82 \\ 4.8 \times 10^{-4} & 0.13 & -6.4 \times 10^{-4} \\ -0.82 & 6.4 \times 10^{-4} & 0.14 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Sans la déformation, l'angle entre \vec{A}_1 et \vec{C}_1 vaut 90.10° tandis qu'avec, il vaut 90.00° . La différence d'énergie entre la boîte déformée et la boîte non déformée est de 0.21 eV pour une taille d'environ 16 000 atomes, ce qui est extrêmement faible.

Après avoir choisi ces paramètres, nous avons écrit un programme de génération de la boîte comprenant le joint de grains, reproduit en double. Le principe de ce programme est le suivant :

- création de la maille 1 à partir du volume de la zircone relaxé en ReaxFF;
- utilisation de la base $(\vec{A}_1, \vec{B}_1, \vec{C}_1)$ déformée, en gardant les coordonnées réduites de la base équivalente non déformée;
- copie de cette maille et rotation de 180° autour de l'axe $[001]$ de la maille 1;
- translation éventuelle de la maille 2, dans l'optique de modifier les paramètres microscopiques du joint;
- découpe de la boîte de simulation par suppression de tous les atomes situés hors d'une boîte possédant les paramètres \vec{A}_1 , \vec{B}_1 et \vec{C}_1 choisis;
- suppression d'atomes de chaque maille pour former le plan du joint.

Concernant ce dernier point, deux plans de coupe sont définis comme étant situés respec-

tivement au quart et aux trois quarts de la boîte, parallèlement au plan cristallographique (010) de la maille 1. Les atomes de la maille 1 sont alors enlevés s'ils sont situés entre ces deux plans précis, et les atomes de la maille 2 sont enlevés s'ils sont situés au-delà. Le plan de découpe peut être décalé suivant la normale au plan du joint, encore une fois dans l'optique de modifier les paramètres microscopiques du joint. Ce décalage s'effectue dans des sens opposés pour les deux plans de joints, afin de toujours générer un joint identique des deux côtés. Cela a néanmoins pour effet de modifier la taille d'un grain par rapport à l'autre.

L'exécution de ce programme permet d'obtenir la boîte de simulation voulue, composée de deux joints de grains identiques. Un exemple de la boîte générée avant relaxation est disponible sur la figure 4.16, selon deux axes différents. Afin de mieux observer la structure du joint de grains, on y présente des zooms pour lesquels seuls les plans atomiques les plus proches du plan du joint sont visibles. Ce type de figure va être beaucoup utilisé par la suite.

4.3.2.1.3 Joint de macle (110)

Intéressons-nous maintenant au joint $\Sigma 71b$. Ce joint, comme présenté en section 4.3.1.2, est une macle de plan commun (110). On construit donc ce joint en appliquant une symétrie miroir par rapport au plan (110). De même que pour le joint précédent, nous devons respecter les conditions aux limites périodiques pour le grain initial et son grain miroir. Ceci va reposer comme précédemment sur le choix de dimensions particulières pour la boîte de simulation, ainsi que sur une légère déformation.

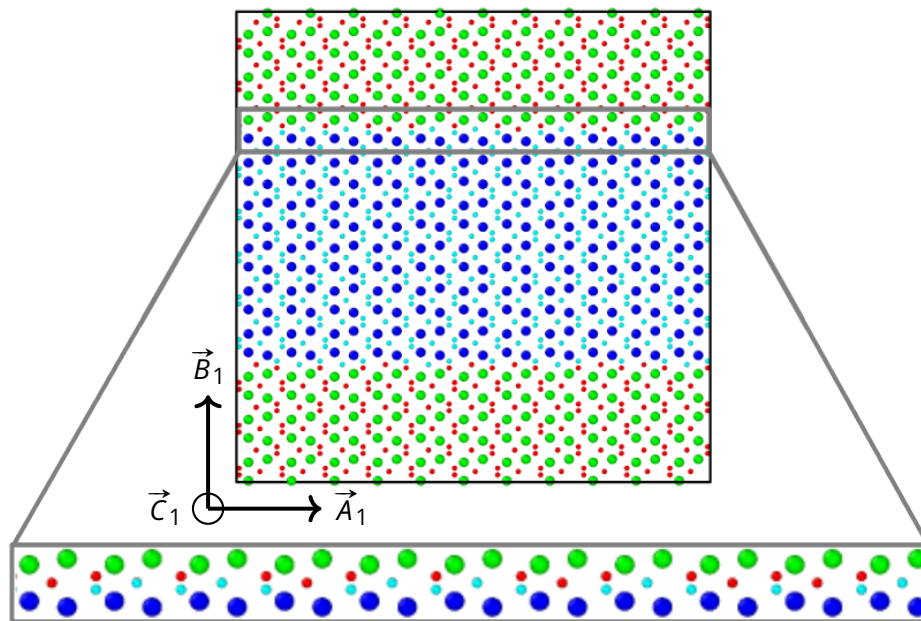
Nous cherchons des paramètres $(\vec{A}_2, \vec{B}_2, \vec{C}_2)$ selon lesquels les deux grains respectent les conditions aux limites périodiques. Il se trouve que l'axe \vec{c}_1 du grain 1 appartient au plan (110). On va alors choisir le vecteur \vec{C}_2 comme étant un multiple de l'axe \vec{c}_1 . Par la symétrie miroir, cet axe \vec{C}_2 est également un multiple de \vec{c}_2 : les coordonnées périodiques selon cette direction sont donc bien respectées.

Recherchons maintenant un vecteur \vec{B}_2 possible. Comme mentionné ci-avant, celui-ci doit être compris dans le plan (110) du grain 1. Pour cela, il doit être normal à un vecteur \vec{X} normal au plan (110). On exprime donc $\vec{X} = \vec{a}_1^* + \vec{b}_1^*$ dans la base du grain 1 par l'équation 4.10 :

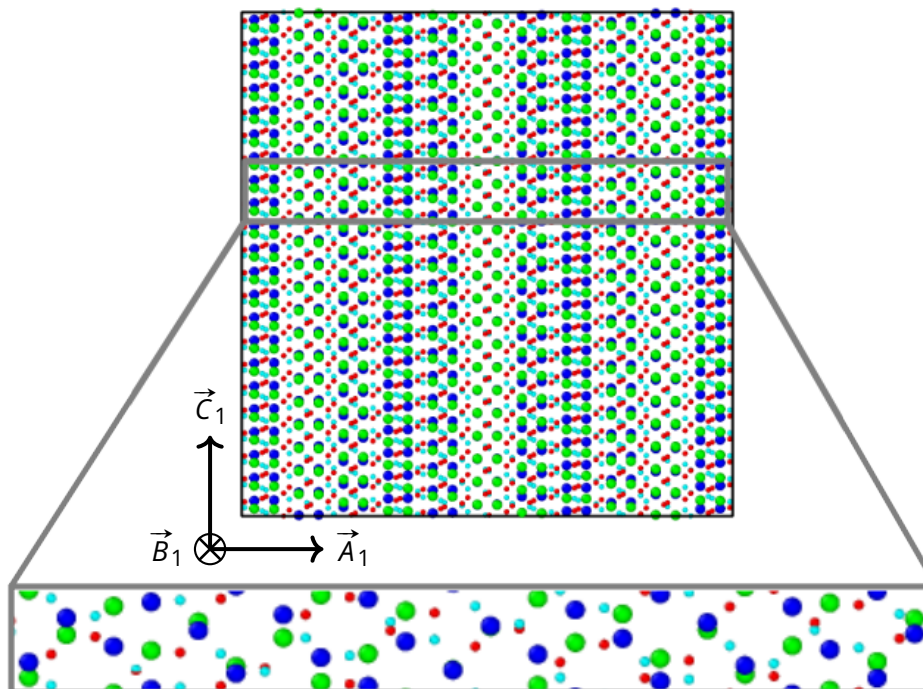
$$\vec{X} = \frac{1}{\|\vec{a}_1\|^2 \sin^2 \beta} \vec{a}_1 + \frac{1}{\|\vec{b}_1\|^2} \vec{b}_1 - \frac{\cos \beta}{\|\vec{a}_1\| \|\vec{c}_1\| \sin^2 \beta} \vec{c}_1 \quad (4.10)$$

En résolvant $\vec{B}_2 \cdot \vec{X} = 0$, on trouve que pour tout entier λ , le vecteur $\vec{B}_2 = \lambda \vec{a}_1 - \lambda \vec{b}_1$ est compris dans le plan du joint, tout en étant une combinaison linéaire entière des paramètres de maille du grain 1. Les conditions aux limites périodiques dans le plan du joint de grains sont ainsi bien respectées, pour les deux grains.

Il ne nous reste plus maintenant qu'à trouver un vecteur \vec{A}_2 hors du plan du joint de grains. On va chercher pour cela un triplet (i, j, k) d'entiers tel que le produit scalaire de $\vec{A}_0 / \|\vec{A}_0\| = (i \vec{a}_1 + j \vec{b}_1 + k \vec{c}_1) / \|\vec{A}_0\|$ et de $\vec{X} / \|\vec{X}\|$ soit le plus proche possible de 1. De cette manière, nous obtiendrons le vecteur \vec{A}_0 le plus proche possible de la normale à (110) qui soit une combinaison linéaire entière des paramètres de maille du réseau 1. La résolution de



(a)



(b)

Figure 4.16 – Boîte contenant le joint de grains $\Sigma 3b$ généré, avant relaxation, vue selon deux directions différentes. (a) Le plan du joint est perpendiculaire à la feuille. (b) Le plan du joint est dans le plan de la feuille.

Dans tous les cas, les atomes bleu foncé et bleu clair sont respectivement les atomes de zirconium et d'oxygène d'une maille tandis que les atomes verts et rouges sont respectivement les atomes de zirconium et d'oxygène de l'autre maille. Dans les parties zoomées, seuls les plans atomiques les plus proches du plan du joint sont visibles, pour une question de clarté.

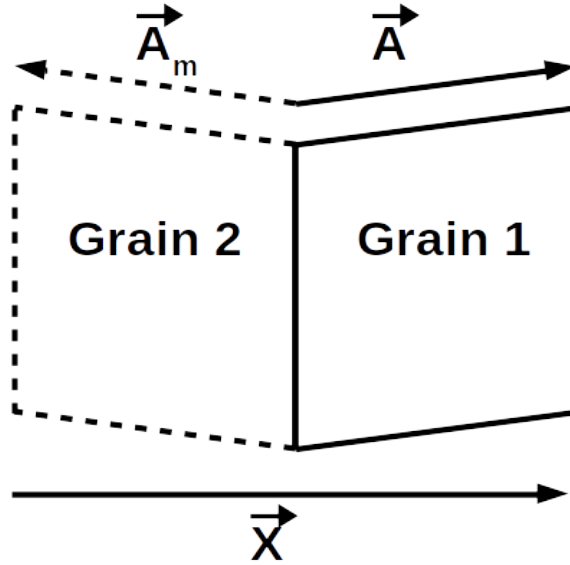


Figure 4.17 – Schéma du joint de grains numéro 2, créé selon une symétrie miroir, avant la déformation. Ici, le plan du joint est perpendiculaire au plan de la feuille.

ce problème aboutit à un vecteur \vec{A}_0 donné par l'équation 4.11 :

$$\vec{A}_0 = 11\vec{a}_1 + 11\vec{b}_1 + 2\vec{c}_1 \quad (4.11)$$

Afin que le grain 2, miroir du grain 1 selon le plan (110), respecte aussi les conditions aux limites périodiques, on déforme légèrement \vec{A}_0 selon l'équation 4.12 :

$$\vec{A}_2 = \frac{\vec{X}}{\|\vec{X}\|} \|\vec{A}_0\| \quad (4.12)$$

La création du joint de grains s'effectue alors d'une manière similaire à celle du premier joint de grains en appliquant une symétrie miroir et non plus une rotation. Les paramètres de la boîte finale comprenant les deux grains sont donnés par l'équation 4.13 :

$$\begin{aligned} 2\vec{A}_2 &= 2 \frac{\vec{X}}{\|\vec{X}\|} \|\vec{A}_0\| \\ \vec{B}_2 &= -11\vec{a}_1 + 11\vec{b}_1 \\ \vec{C}_2 &= 11\vec{c}_1 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Cette fois-ci, un des deux joints de grains est situé en milieu de boîte, et l'autre, identique, sur les bords. La déformation est plus importante que pour le premier joint, comme le montre la différence entre les matrices de stress d'une boîte du volume de la zircone déformée et une non déformée montrée par l'équation 4.14, exprimée en kbar :

$$M_2 = \begin{pmatrix} 1.2 \times 10^{-2} & 10.7 & -1.3 \\ 10.7 & 0.22 & 1.5 \\ -1.3 & 1.5 & 0.74 \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

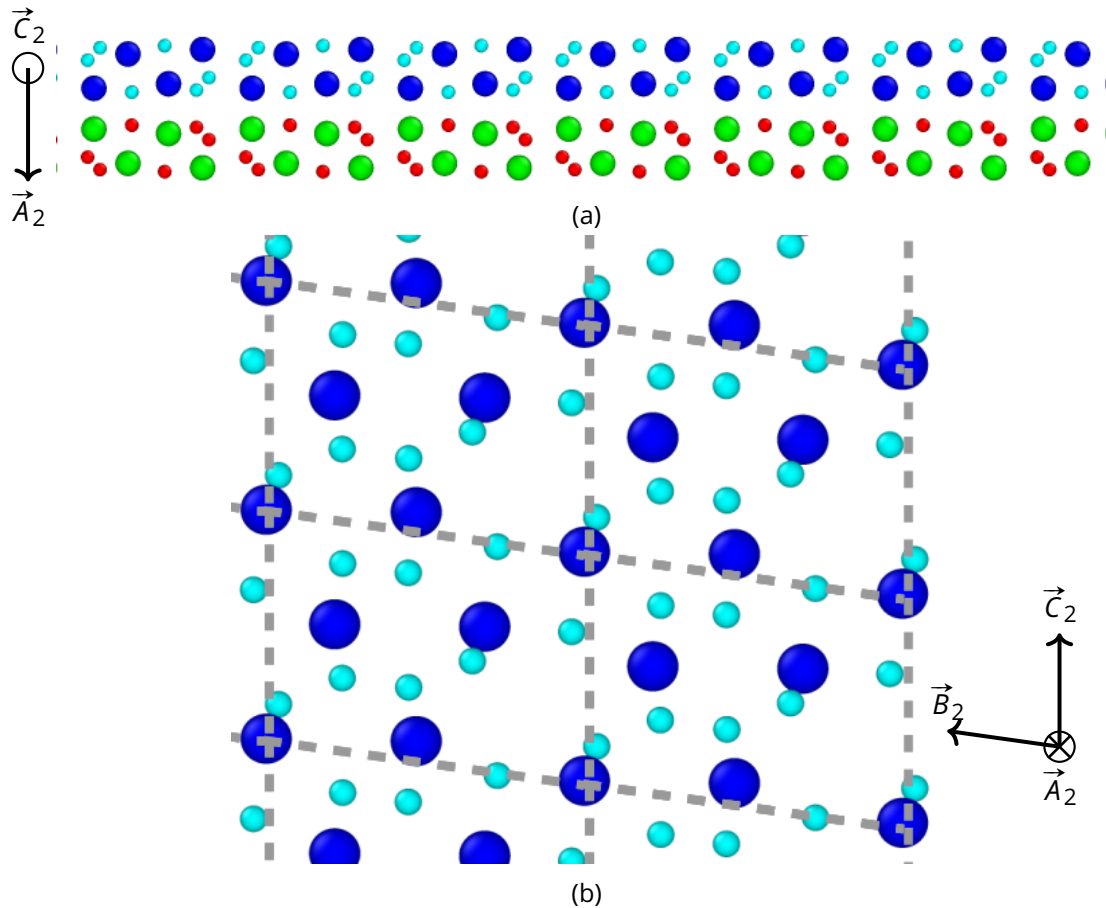


Figure 4.18 – Joint de grains $\Sigma 71b$ généré, avant relaxation, selon deux vues différentes. (a) Le plan du joint est perpendiculaire à la feuille. (b) Le plan du joint est dans le plan de la feuille. La maille primitive du joint est repérée en pointillés.

Les plans atomiques au-delà du deuxième plan d'atomes de zirconium le plus proche du plan du joint ont été supprimés. Les atomes bleu foncé et bleu clair sont respectivement les atomes de zirconium et d'oxygène d'une maille tandis que les atomes verts et rouges sont respectivement les atomes de zirconium et d'oxygène de l'autre maille. Notons que sur l'image (b), l'une des deux mailles est cachée, à cause de la symétrie miroir.

Précisons que la boîte déformée de volume de zircone est 42 eV moins stable que la boîte non déformée correspondante, ces deux boîtes contenant 64 000 atomes.

On montre sur la figure 4.18a une image du joint de grains généré, vu selon l'axe porté par le vecteur \vec{C}_2 compris dans le plan du joint. De la même manière que pour le premier joint, on montre sur la figure 4.18b le plan de ce joint, vu selon l'axe porté par le vecteur \vec{A}_2 normal au plan du joint.

4.3.2.2 Exploration des différentes translations possibles entre les deux grains

Après avoir généré nos deux joints de grains, il s'agit maintenant de modifier les différents paramètres microscopiques. Nous cherchons à obtenir, pour chaque joint, sa forme possédant l'énergie la plus faible. Pour cela, il est possible de jouer sur deux paramètres, comme introduit dans la section 4.1.1.1 :

1. La position du plan du joint, tant qu'il reste parallèle au plan d'indices cristallographiques souhaités. Comme l'illustre la figure 4.19 pour le joint $\Sigma 3b$, le plan du joint peut séparer

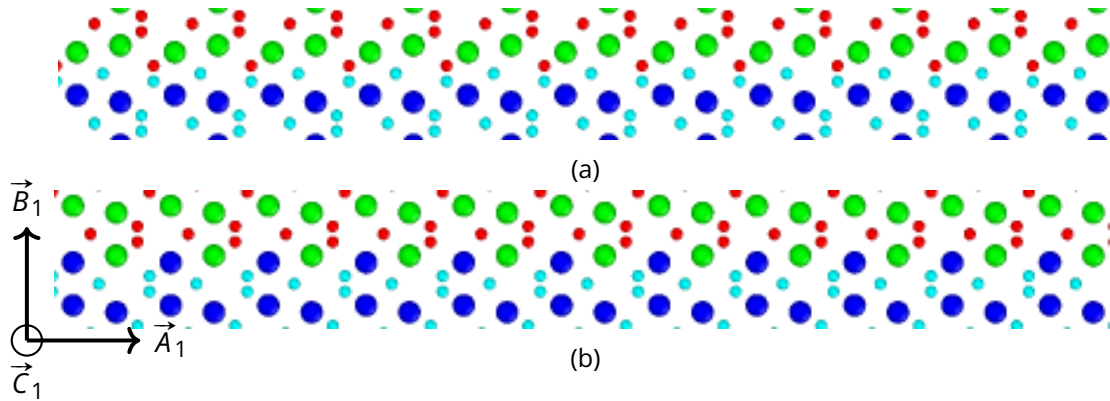


Figure 4.19 – Deux possibilités de localisation du plan du joint $\Sigma 3b$. Sur l'image (a), il est situé entre deux plans d'atomes d'oxygène tandis que sur l'image (b), il est situé entre deux plans d'atomes de zirconium. Dans les deux cas, le plan du joint est perpendiculaire à la feuille.

les deux grains au niveau de deux plans atomiques d'atomes d'oxygène, ou bien entre deux plans atomiques d'atomes de zirconium par exemple.

2. La translation rigide d'une maille par rapport à l'autre.

Nous allons dans cette partie expliquer comment nous avons combiné ces différents paramètres afin d'obtenir les joints de grains ayant l'énergie la plus basse possible.

4.3.2.2.1 Joint $180^\circ[001]$

Intéressons-nous tout d'abord au premier joint de grains, nommé le joint de grains $\Sigma 3b$. Son plan de découpe est le plan cristallographique (010) respectif des deux grains. En considérant de nombreuses possibilités, comprenant des découpes passant au milieu de plans atomiques similaires, on considère 24 plans de découpe différents, se répartissant en 5 catégories différentes (entre deux plans de zirconium, entre un plan de zirconium et un plan d'oxygène...). On relaxe alors chaque boîte et on calcule l'excès d'énergie dû au joint de grains relaxé correspondant. Pour ceci, on considère la différence d'énergie entre une boîte de volume de zircone et une boîte comportant le joint de grains. On divise alors cette énergie par deux, car il y a deux joints de grains par boîte, et on obtient l'excès d'énergie de chaque joint. Les deux joints les plus stables obtenus en modifiant le plan de découpe sont montrés sur la figure 4.20. Ces deux joints sont ceux coupés respectivement entre deux mailles successives ou bien au milieu d'une maille, entre deux plans d'atomes de zirconium.

Pour chacun de ces deux joints obtenus, nous allons maintenant effectuer des translations d'une maille par rapport à l'autre dans le plan du joint. Pour cela, on effectue une grille de déplacements relatifs de la maille 2 par rapport à la maille 1 de dix translations selon \vec{a}_2 sur dix translations selon \vec{c}_2 . Cela donne un pas d'environ 0.5 \AA . On calcule alors l'énergie de chaque joint de grains. Le joint de grains le plus stable obtenu est montré sur la figure 4.21. Celui-ci possède un excès d'énergie de $0.64 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Notons par ailleurs que la différence d'énergie entre la boîte contenant les joints de grains et une boîte déformée contenant un grain de zircone est de plus de 250 eV , ce qui est bien plus grand que la différence de 0.21 eV due à la déformation indiquée précédemment.

La figure 4.22 montre l'énergie calculée des joints obtenus par les différents plans de

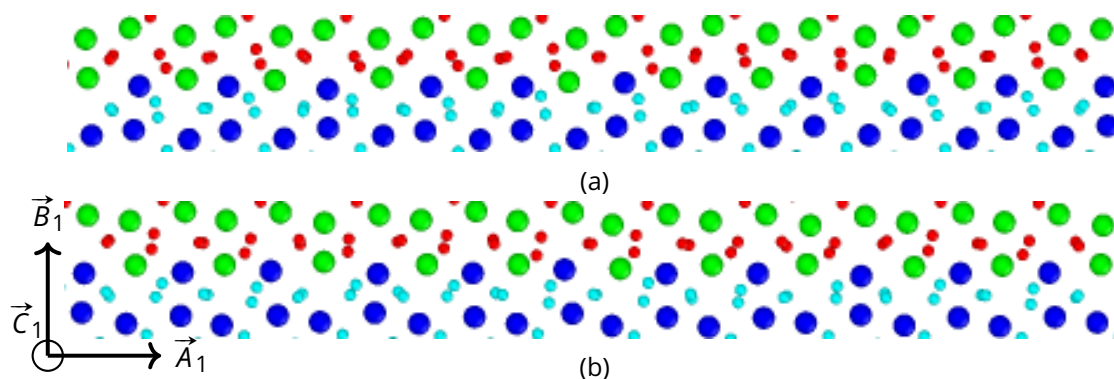


Figure 4.20 – Joints de grains les plus stables obtenus par modification de la localisation du plan du joint. Le plan du joint est dans les deux cas perpendiculaire à la feuille.

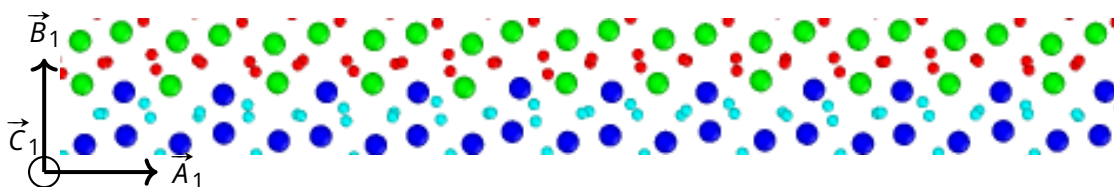


Figure 4.21 – Joint de grains le plus stable obtenu après le maillage effectué. Le plan du joint est perpendiculaire à la feuille.

découpe et par la grille de translations. On y observe que l'excès d'énergie des différents joints calculés peut prendre des valeurs assez différentes, allant de 0.64 à $1.13 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

En procédant à quelques essais, on remarque que le décalage de colonnes atomiques entières de zirconium selon l'axe porté par \vec{C}_1 peut stabiliser le joint. En effet, les boîtes obtenues sont plus stables quand certaines colonnes de zirconium s'alignent entre elles, dans une direction proche d'une diagonale au plan du joint. Pour mieux expliciter ceci, appuyons-nous sur la figure 4.23. Sur l'image 4.23a, on a tracé une ligne orange en pointillé, le long de laquelle on voit qu'un des atomes de zirconium se situe légèrement au-dessus de cette ligne. On déplace alors légèrement tous les atomes de zirconium de la colonne selon $-\vec{C}_1$, comme le symbolisent les flèches noires situées sur cette même colonne. On obtient comme cela un joint de grains dans lequel les atomes de zirconium sont mieux alignés selon cette diagonale, comme en atteste leur moindre écart à la ligne orange tracée sur la figure 4.23b. Différents déplacements de colonnes atomiques sont alors combinés de manière à respecter ce comportement d'alignement des atomes de zirconium. La figure 4.23b représente le joint de grains le plus stable trouvé, obtenu par le déplacement de trois colonnes atomiques différentes. Les colonnes ayant été modifiées sont les trois marquées par des flèches sur la figure 4.23a. Pour mieux visualiser le déplacement de chaque atome, un zoom de la structure atomique de la maille primitive est montré dans l'encadré gris.

Ce nouveau joint possède une excès d'énergie de $0.54 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Sa maille primitive, encadrée en gris sur la figure 4.23b, est d'un paramètre de maille \vec{c}_1 selon l'axe porté par \vec{C}_1 , et prend toute la boîte dans la direction portée par \vec{A}_1 .

Notons que les atomes d'oxygène proches du plan du joint sont toujours séparés en deux catégories, ceux liés à trois et à quatre atomes de zirconium respectivement. Cependant, les longueurs de liaison O-Zr dont l'oxygène considéré possède trois atomes de zirconium

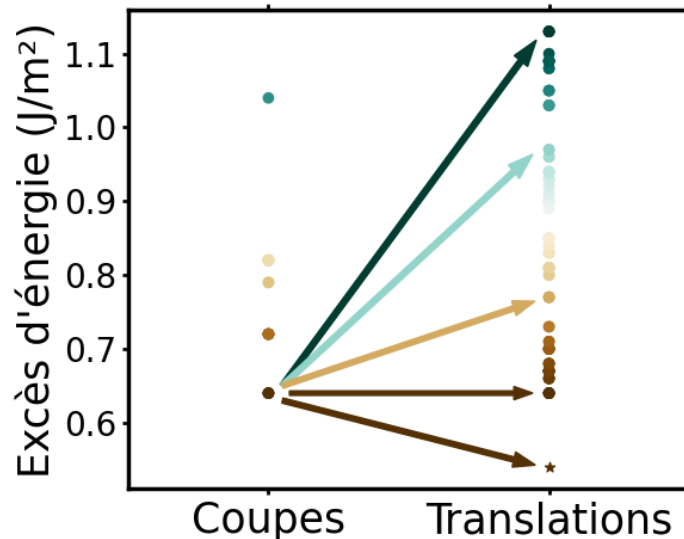


Figure 4.22 – Excès d'énergie des différents joints calculés par la grille des translations dans le plan du joint. À gauche, les joints sont ceux dus aux différents plans de coupe. À droite, les joints sont ceux dus aux translations rigides partant du joint le plus stable parmi les différents plans de coupe, comme illustré par les flèches. Le point en forme d'étoile correspond au joint le plus stable obtenu après le déplacement de plusieurs colonnes atomiques, comme expliqué dans le corps du texte.

voisins sont un peu plus grandes aux alentours du joint de grains que dans le volume du grain. Quantitativement, elles sont entre 0.05 et 0.1 Å plus longues.

4.3.2.2 Joint de macle (110)

Attelons-nous maintenant à mener une étude similaire dans le deuxième joint de grains. Nous reprenons pour cela le même principe d'investigation. Cependant, cette fois-ci, quel que soit le plan miroir choisi, il y a toujours une symétrie forte, et il apparaît peu de cas franchement défavorables. Une grille variant sur les trois paramètres à la fois est construite : 15 plans miroirs différents sont considérés, et pour chacun de ces miroirs, dix translations le long de $\vec{B}_2/11$ et dix translations le long de $\vec{C}_2/11$ – qui sont des périodicités – sont effectuées. De même que pour le premier joint, afin de garder deux joints identiques, la translation du plan du joint le long de \vec{A}_2 est faite de la même manière le long de $-\vec{A}_2$. La figure 4.24 présente l'excès d'énergie des différents joints de grains considérés.

Le joint de grains le plus stable obtenu est visible sur la figure 4.25. Il possède un excès d'énergie de $0.26 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, ce qui est encore plus faible que pour le premier joint de grains. Concernant sa structure, avec les translations qui ont été appliquées, le plan du joint ne forme plus tout à fait un miroir, mais plutôt un miroir glissant. La maille primitive, dont quatre exemplaires sont repérés par des pointillés gris sur la figure 4.25b, possède une dimension $\vec{B}_2/11 \times \vec{C}_2/11$.

Dans cette boîte, plus grande que celle dans laquelle le premier joint de grains a été simulé, les deux joints de grains sont distants d'un peu plus de 80 Å. On observe ici le même comportement des atomes d'oxygène liés à trois atomes de zirconium situés aux alentours du plan du joint : les liaisons qu'ils forment avec des atomes de zirconium sont plus longues que dans le volume, mais un peu moins que dans le premier joint, de l'ordre de 0.05 Å ici, ce

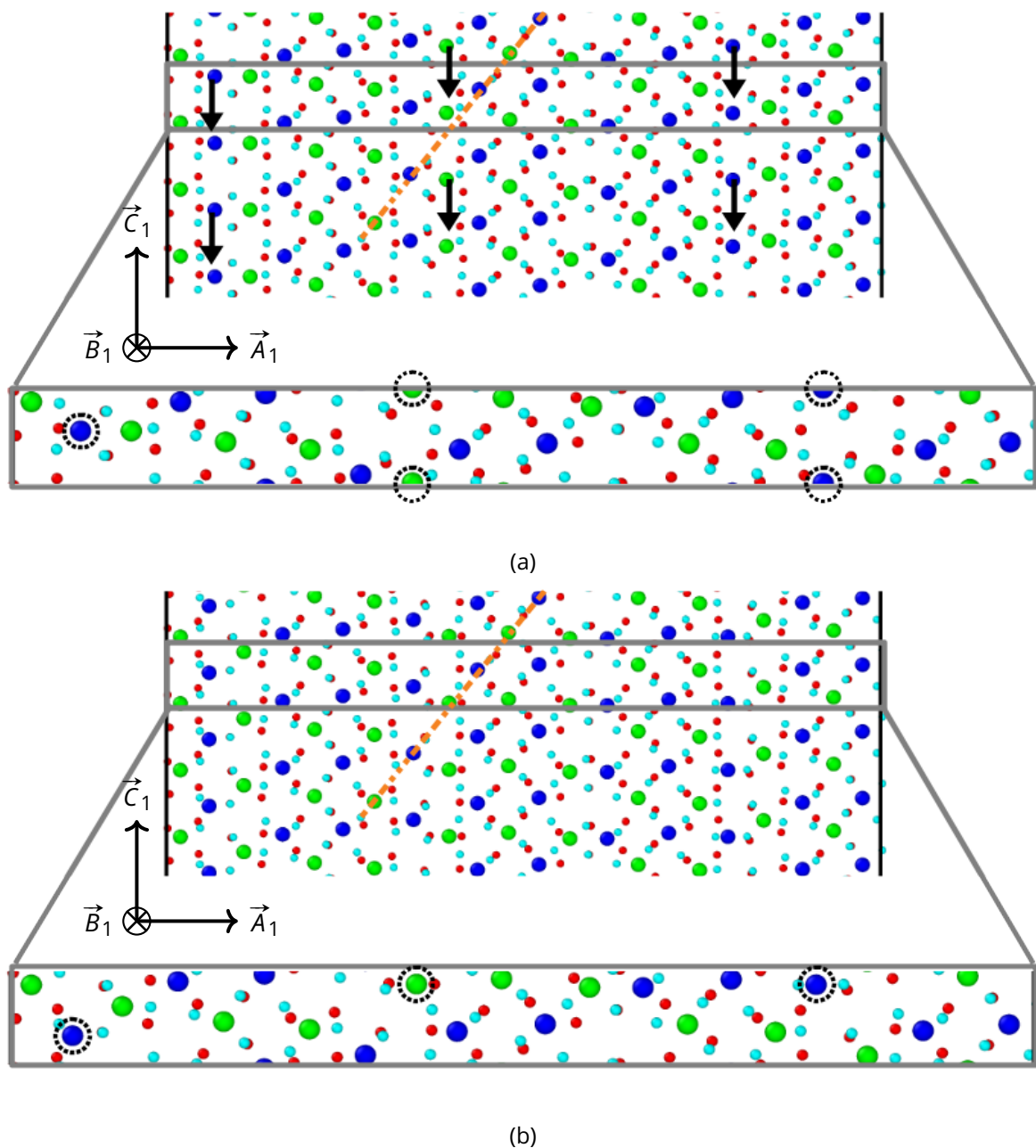


Figure 4.23 – Structure atomique autour du plan du joint dans (a) le joint le plus stable initialement trouvé et dans (b) le joint le plus stable obtenu par déplacement supplémentaire de trois colonnes atomiques d'atomes de zirconium. Seuls les plans atomiques de zirconium et d'oxygène les plus proches du plan du joint sont représentés. Le plan du joint est dans le plan de la feuille. Les déplacements atomiques sont illustrés par des flèches noires, l'alignement visé est repéré par une ligne orange, et la maille primitive de chaque joint est encadrée en gris. Les trois atomes de zirconium concernés par le déplacement dans le zoom de la maille primitive sont entourés en pointillés.

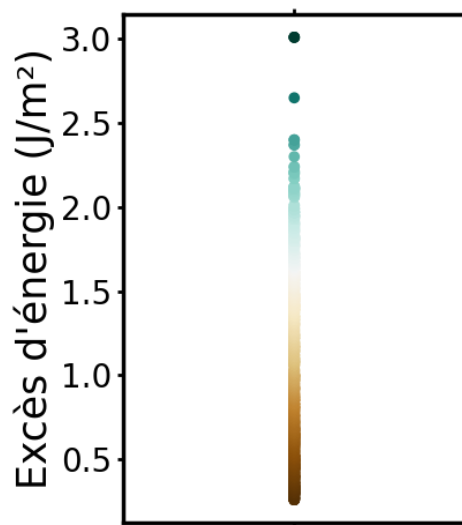


Figure 4.24 – Excès d'énergie des différents joints de grains calculés.

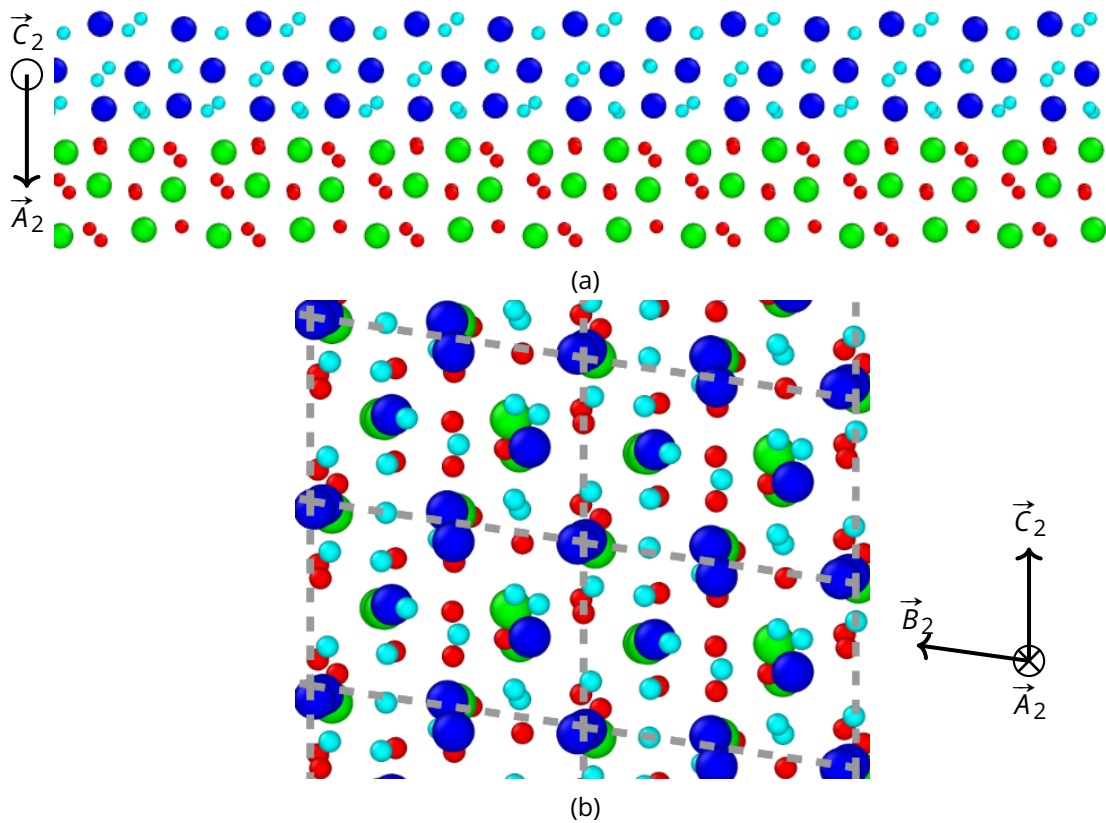


Figure 4.25 – Structure atomique de la structure la plus stable du joint de grains $\Sigma 71b$. (a) Le plan du joint est perpendiculaire à la feuille. (b) Le plan du joint est dans le plan de la feuille. Quatre mailles primitives sont encadrées en pointillés.

qui est très faible.

En résumé, les deux joints de grains ont un excès d'énergie plus faible que la plupart des joints simulés dans la littérature dans des matériaux proches, tout en étant du bon ordre de grandeur. La faible valeur de leur excès d'énergie n'est pas très étonnante, étant donné leur angle de désorientation simple, ainsi que la symétrie miroir du joint $\Sigma 71b$.

4.4 Stabilité et diffusion du proton dans les joints de grains

4.4.1 Détermination des positions stables du proton interstitiel

Après avoir déterminé les structures de nos deux joints de grains leur permettant d'avoir l'énergie la plus faible possible, nous allons maintenant étudier la stabilité et la mobilité du proton en leur sein. Pour cela, nous allons rechercher les différentes positions interstitielles stables qui peuvent exister dans nos deux joints de grains. Ensuite, nous allons les trier par énergie, et regarder comment elles se répartissent dans les joints de grains.

4.4.1.1 Maillage de la maille primitive des joints de grains par l'hydrogène

Afin de déterminer les différentes positions interstitielles possibles pour le proton, nous allons commencer par faire une grille régulière de positions au sein des mailles primitives de nos deux joints de grains. Relaxer ensuite ces différentes positions indépendamment et déterminer leur énergie nous permettra alors de déterminer les différentes positions interstitielles stables pouvant exister. Les grilles d'hydrogène réalisées ont les caractéristiques suivantes :

1. Joint de grains $\Sigma 3b$: ce joint possédant une maille primitive immense, de nombreuses positions initiales sont considérées en conséquence. Ainsi, dans le plan du joint de grains, la grille est composée de cents positions le long du paramètre porté par \vec{A}_1 sur toute la longueur de la boîte et de dix positions le long du paramètre porté par \vec{C}_1 sur une périodicité, c'est-à-dire sur un segment de norme $\|\vec{C}_1\|/11$. En profondeur du joint, sept positions distinctes sont considérées sur une distance de $3\|\vec{B}_1\|/22$ centrée sur le joint. Ainsi on a, dans le plan du joint, une position initiale tous les 0.6 Å environ dans les deux directions. Perpendiculairement au plan du joint, les positions initiales sont situées tous les 0.65 Å environ, sur une distance d'environ 2 Å de chaque côté du plan du joint. Cela aboutit à une grille initiale de 6 300 positions différentes.
2. Joint de grains $\Sigma 71b$: ce joint possède une maille primitive bien plus réduite. Cette fois-ci, la grille initiale est composée dans le plan du joint de 15 positions selon l'axe porté par \vec{B}_2 sur une périodicité, donc sur une distance de $\|\vec{B}_2\|/11$, et de 11 positions selon l'axe porté par \vec{C}_2 , sur une distance de $\|\vec{C}_2\|/11$. Dans la direction perpendiculaire au plan du joint, portée par \vec{A}_2 , dix-sept positions sont considérées, centrées sur le joint. Ainsi, globalement, la grille est composée d'un point tous les 0.5 Å environ, sur une épaisseur d'environ 4 Å de part et d'autre du plan du joint. Cela aboutit à une grille initiale de 2 802 positions différentes. La largeur de la grille considérée initialement est plus grande que pour le premier joint car les plans atomiques sont plus éloignés les

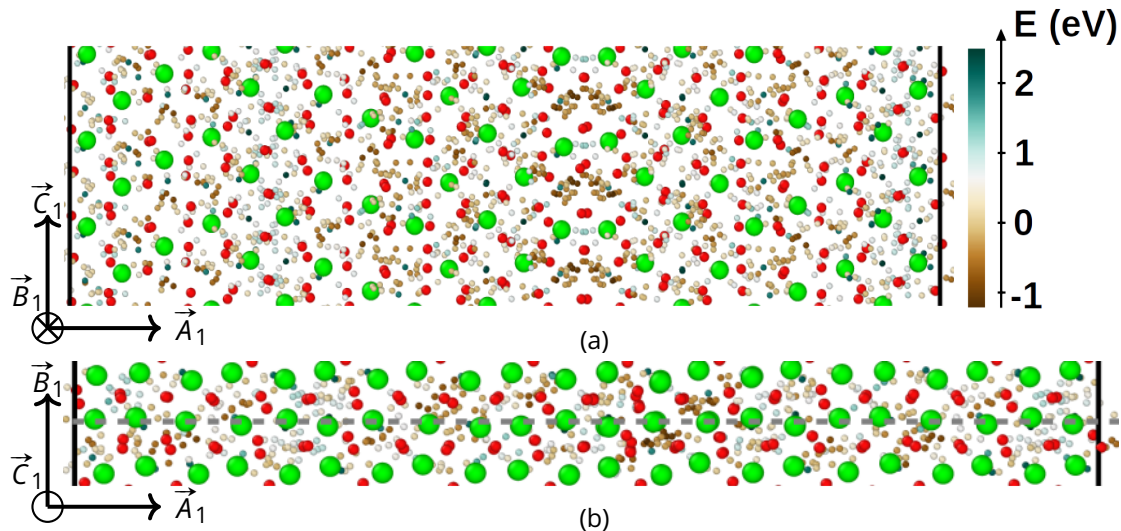


Figure 4.26 – (a) 641 positions stables du proton trouvées dans le joint de grains $\Sigma 3b$. Le plan du joint est dans le plan de la feuille. Les différentes positions stables sont reproduites selon trois périodicités le long de \vec{C}_1 . (b) Les mêmes positions stables, avec le plan du joint perpendiculaire à la feuille, repéré en pointillés.

Sur les deux images, les protons sont colorés en fonction de leur stabilité, selon l'échelle donnée. Les atomes de zirconium et d'oxygène correspondent à la structure obtenue avec un proton particulier, ce qui implique que les distances oxygène-hydrogène présentes sur cette figure ne sont les bonnes que pour une unique position.

uns des autres. Néanmoins, notons que plus tard, nous n'utiliserons que les différentes positions éloignées de moins de 3 Å du plan du joint.

4.4.1.2 Stabilités comparées du proton dans les joints de grains

Une fois toutes ces positions relaxées, on veut maintenant les dénombrer et les discriminer selon leur énergie. Cependant, leur décompte n'est pas tout à fait évident. En effet, comme le potentiel est bruité, de nombreuses positions sont similaires que ce soit au niveau de la position ou de l'énergie. Pour les compter, on doit donc définir nos propres critères de séparation.

Ainsi, dans le joint de grains $\Sigma 3b$, en considérant deux positions comme identiques dès lors qu'elles sont éloignées de moins de 0.1 Å, on peut dénombrer 641 positions. Ces 641 positions différentes sont visibles sur la figure 4.26. À titre de comparaison, en considérant deux positions comme identiques si elles sont éloignées de moins de 0.6 Å, on dénombre 462 positions différentes.

Dans le joint de grains $\Sigma 71b$, en considérant deux protons identiques dès lors qu'ils sont séparés de moins de 0.1 Å, on compte 220 positions différentes. Ces 220 positions sont visibles sur la figure 4.27. À titre de comparaison, quand la distance limite entre deux positions stables est placée à 0.6 Å, on dénombre 146 positions différentes.

Pour chaque position, on peut calculer une énergie de site, comme expliqué dans la section 4.2.1.2 dans le cas du volume. Celle-ci est définie comme la différence d'énergie entre deux boîtes avec ou sans proton. L'énergie est ensuite décalée de sorte que l'énergie de site de la position la plus stable située dans le volume soit nulle. Ainsi, quand l'énergie de site

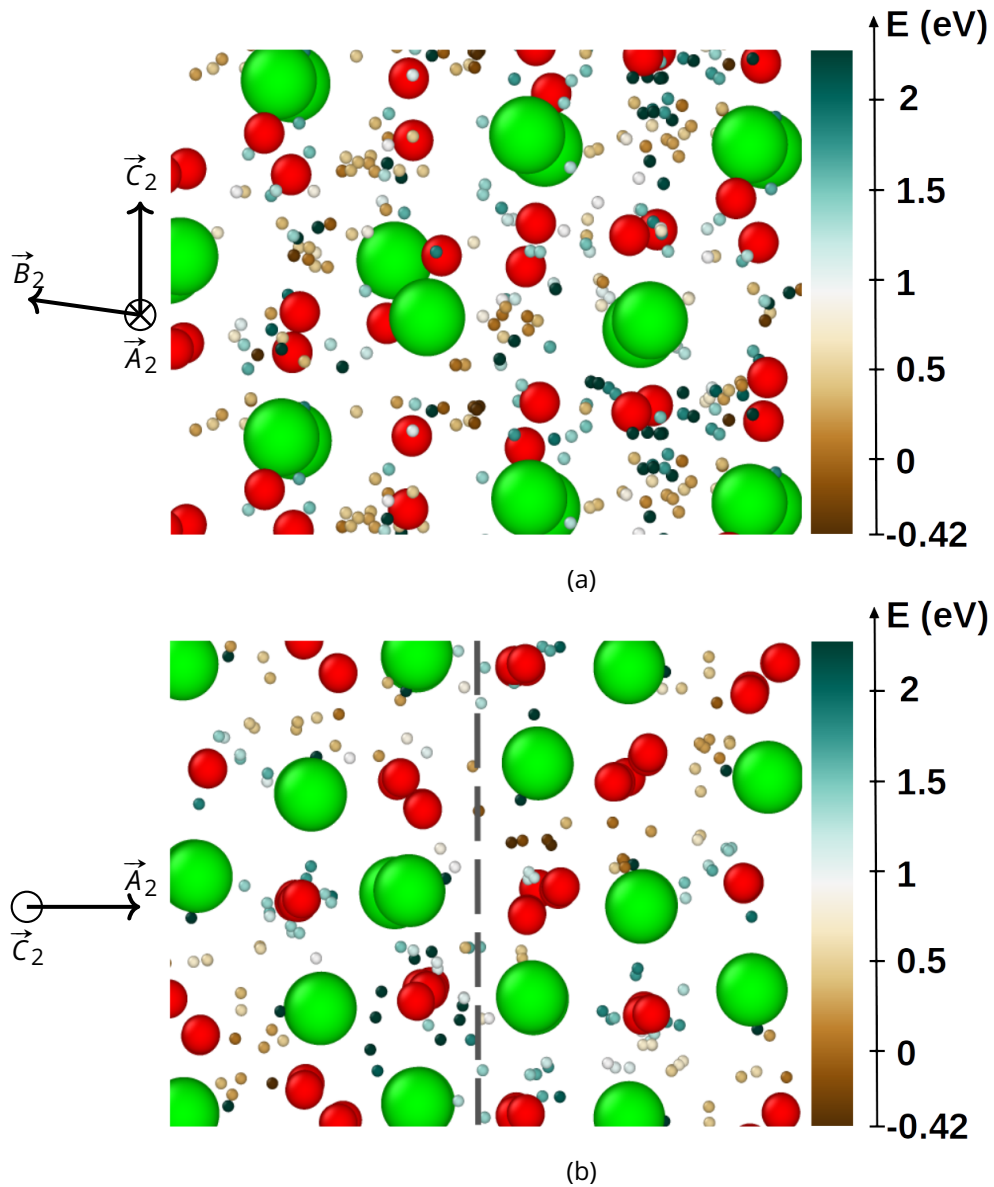


Figure 4.27 – 220 positions stables du proton trouvées dans le joint de grains $\Sigma 71b$. (a) Le plan du joint est dans le plan de la feuille. (b) Le plan du joint est perpendiculaire à la feuille, et indiqué en pointillés. Sur les deux images, les positions stables sont colorées en fonction de leur stabilité, selon l'échelle donnée. Les atomes de zirconium et d'oxygène correspondent à la structure obtenue avec un proton particulier, ce qui implique que les distances oxygène-hydrogène présentes sur cette figure ne sont les bonnes que pour une unique position.

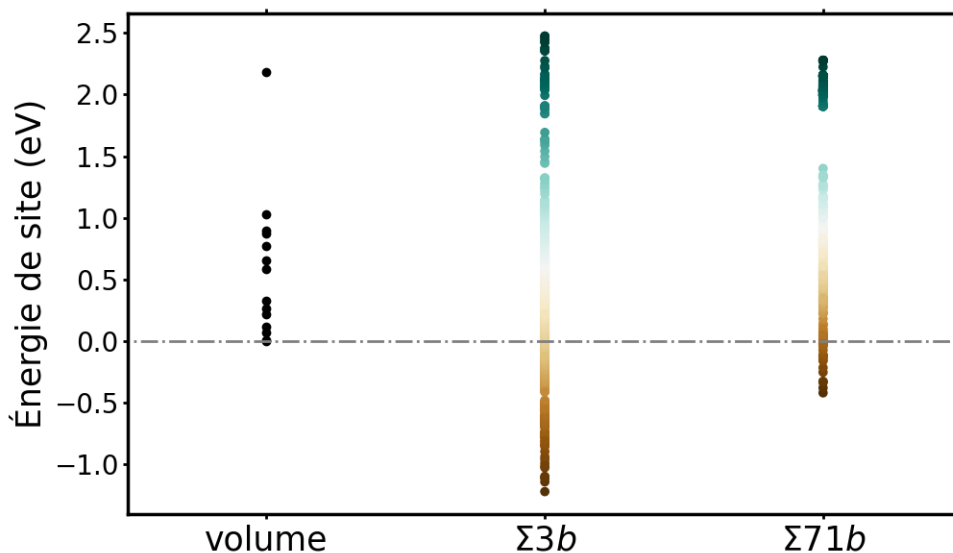


Figure 4.28 – Énergies de site des différentes positions interstitielles du volume et des deux joints de grains considérés. Le zéro correspond à l'énergie de la position la plus stable du volume, et est marqué par une ligne pointillée grise.

d'une position protonique située dans un joint de grains est négative, c'est que le proton considéré est plus stable que s'il avait été dans le volume. Les différentes énergies de site calculées sont données sur la figure 4.28.

On observe tout d'abord une très grande hétérogénéité énergétique au sein de chaque joint de grains. En effet, les positions stables s'étalent respectivement sur plus de 3.5 eV dans le joint $\Sigma 3b$ et sur plus de 2.5 eV dans le joint $\Sigma 71b$. Ainsi, toutes les positions interstitielles représentées par des nuances de bleu sont en réalité très peu stables par rapport aux autres.

De plus, on observe sur cette figure que pour les deux joints, il existe de nombreuses positions stabilisant l'hydrogène par rapport au volume. En particulier, il est très fortement stabilisé dans le joint de grains $\Sigma 3b$, étant jusqu'à 1.22 eV plus stable que dans le volume. Dans le joint de grains $\Sigma 71b$, le proton est également stabilisé de manière importante, mais tout de même moins, avec une stabilisation maximale de 0.42 eV par rapport aux positions situées au sein du volume. Ainsi, le joint $\Sigma 3b$ est bien plus favorable que le joint $\Sigma 71b$ quant à la stabilité des protons. Notons que dans les deux joints, les protons sont dans l'immense majorité liés à des atomes d'oxygène.

Enfin, précisons que la maille primitive du joint $\Sigma 3b$ est immense, et qu'il existe une très forte hétérogénéité de répartition. En effet, il existe des parties du joint dans lesquelles les protons sont majoritairement très peu stables, représentés par des nuances de bleu sur la figure 4.26. À d'autres endroits, la densité en protons stables, représentés par des nuances de marron, est forte. De manière générale, le plan de ce joint de grains étant situé entre deux plans d'atomes de zirconium, les protons, liés à des atomes d'oxygène, sont majoritairement situés dans les plans d'atomes d'oxygène proches du joint de grains.

En résumé, on a trouvé une stabilisation très importante de l'hydrogène dans le joint $\Sigma 3b$ et tout à fait notable dans l'autre, ainsi qu'une très grande hétérogénéité énergétique dans les deux cas.

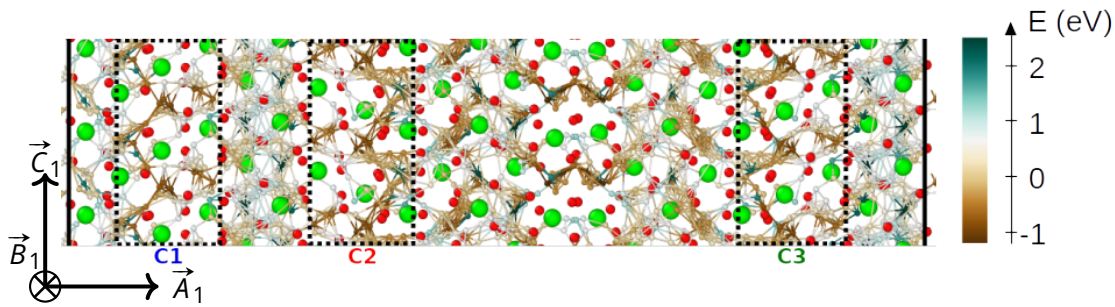


Figure 4.29 – Différentes positions stables du proton dans le joint de grains $\Sigma 3b$. Les chemins entre les positions distantes de moins de 2 Å sont tracés. Les trois canaux dont il est question dans le corps du texte sont encadrés en pointillés, et nommés C1, C2 et C3. Le plan du joint est dans le plan de la feuille.

4.4.2 Détermination de l'énergie nécessaire pour diffuser à travers les joints

Après avoir calculé les différentes positions stables accessibles au proton dans les deux joints de grains étudiés, nous allons maintenant nous intéresser à la diffusion du proton, et son passage de position interstitielle en position interstitielle. Pour cela, nous allons sélectionner les différents chemins de diffusion à considérer dans chaque grain, et ensuite quantifier l'énergie nécessaire au proton à diffuser dans ces joints. Notons que cette section suit une méthodologie très similaire à celle utilisée dans le volume. Ainsi, de nombreuses notations et techniques déjà expliquées en détail sont réutilisées ici.

4.4.2.1 Sélection des chemins de diffusion à considérer

4.4.2.1.1 Joint $\Sigma 3b$

Nous devons tout d'abord sélectionner les différents chemins de diffusion à calculer dans le joint de grains $\Sigma 3b$. Dans ce joint, de par l'existence de très nombreuses positions stables, il existe de très nombreux chemins possibles. Ce nombre est beaucoup trop important si l'on veut considérer les chemins de manière complètement exhaustive. En effet, si l'on considère tous les chemins possibles de moins de 3 Å entre les différentes positions stables de l'hydrogène, en considérant deux positions identiques lorsqu'elles sont distantes de moins de 0.1 Å, on compte alors 7 230 chemins. Ce nombre est énorme, on ne pourra pas tous les considérer. Même en réduisant la distance maximale des chemins, on n'arrive pas à un nombre raisonnable : il existe en effet 3 261 chemins de moins de 2 Å, et 1 871 de moins de 1.5 Å.

Ceci nous oblige à réduire notre étude à la diffusion du proton dans la direction cristallographique [001], étant celle perpendiculaire à la texture majoritaire (106), comme expliqué précédemment. Ne nous intéressant qu'à la diffusion dans cette direction, nous allons utiliser l'hétérogénéité de stabilité des positions du proton dans ce joint. On observe ainsi trois zones en forme de parallépipèdes rectangles le long de la direction [001], dans lesquelles la densité en positions très stables, en marron foncé sur nos figures, est élevée. On va se limiter ici à l'étude de la diffusion du proton dans ces trois parallépipèdes, que l'on va dénommer « canaux ». Ceux-ci sont visibles sur la figure 4.29.

Comme dans le cas du volume, afin de réduire le nombre de chemins à considérer

initialement, rappelons que nous pouvons modifier trois paramètres différents : la distance minimale au-delà de laquelle deux positions sont considérées comme différentes, le nombre de positions initialement considérées et la longueur maximale de chaque chemin. Ces trois paramètres sont alors fixés en suivant le même principe que dans l'étude du volume à la section 4.2.3.1. Suivant ce principe, pour les trois canaux, r_{cut} est fixé à 0.65 Å. Avec un tel r_{cut} , le nombre de positions stables dans le joint complet est réduit à 435. Les autres paramètres sont les suivants :

1. Dans le canal 1, il existe 50 positions en tout. Les 10 plus stables sont considérées initialement. Le paramètre d_{max} , représentant la longueur maximale des chemins considérés initialement, est fixé à 3 Å. Cela aboutit au calcul de 25 chemins.
2. Dans le canal 2, il existe 49 positions. Les 12 plus stables sont considérées initialement. Le paramètre d_{max} est fixé à 2.6 Å. Cela aboutit au calcul de 28 chemins.
3. Dans le canal 3, il existe 47 positions. Les 9 plus stables sont considérées initialement. Le paramètre d_{max} est fixé à 2.9 Å. Cela aboutit au calcul de 16 chemins.

Les chemins initialement calculés sont montrés sur la gauche de la figure 4.30. On remarque que les structures atomiques des trois canaux se ressemblent fortement. Néanmoins, ils sont différents, notamment au niveau des atomes d'oxygène qui sont agencés différemment. Cette différence notable quant au positionnement des atomes d'oxygène influe en fait assez fortement, notamment sur l'existence ou non de certaines positions interstitielles, sur leurs énergies et coordonnées ainsi que, comme on le verra plus tard, sur les valeurs des barrières.

Comme dans l'étude du volume, précisons que les chemins que nous avons présentés jusqu'ici sont les chemins calculés initialement. Le recalcul des différentes barrières doubles obtenues permet *a posteriori* de reconsidérer des chemins oubliés, des positions initialement non considérées s'avérant jouer un rôle dans la diffusion, mais également de trouver de nouvelles positions interstitielles que le maillage effectué avait initialement omis. La grille initiale est donc affinée par les différents calculs NEB. Les chemins finalement calculés sont indiqués sur la droite de la figure 4.30.

4.4.2.1.2 Joint $\Sigma 71b$

De même que pour le premier joint, il y a trop de chemins à étudier dans le joint $\Sigma 71b$ si l'on veut tous les considérer. En effet, en considérant que les positions sont différentes lorsqu'elles sont éloignées de moins de 0.1 Å, on devrait calculer 3 927 chemins différents si l'on voulait calculer toutes les barrières reliant deux positions distantes de moins de 3 Å. On va ainsi, comme précédemment, procéder à des ajustements sur nos trois paramètres récurrents.

Comme pour le premier joint, r_{cut} est fixé à 0.65 Å. Cela réduit le nombre de positions à 139. On ne prend que les 108 les plus stables, s'étalant sur 1.14 eV. On fixe ensuite d_{max} à 2.7 Å. Malgré ces approximations, il reste encore 624 chemins à calculer, ce qui est trop. Pour y remédier, on va considérer des positions uniquement dans la plage de 2 Å de chaque côté du plan du joint, comme pour le premier joint, à la place de 4 Å. Cette approximation se justifie par le fait qu'en réalité, le deuxième plan atomique en partant du plan du joint

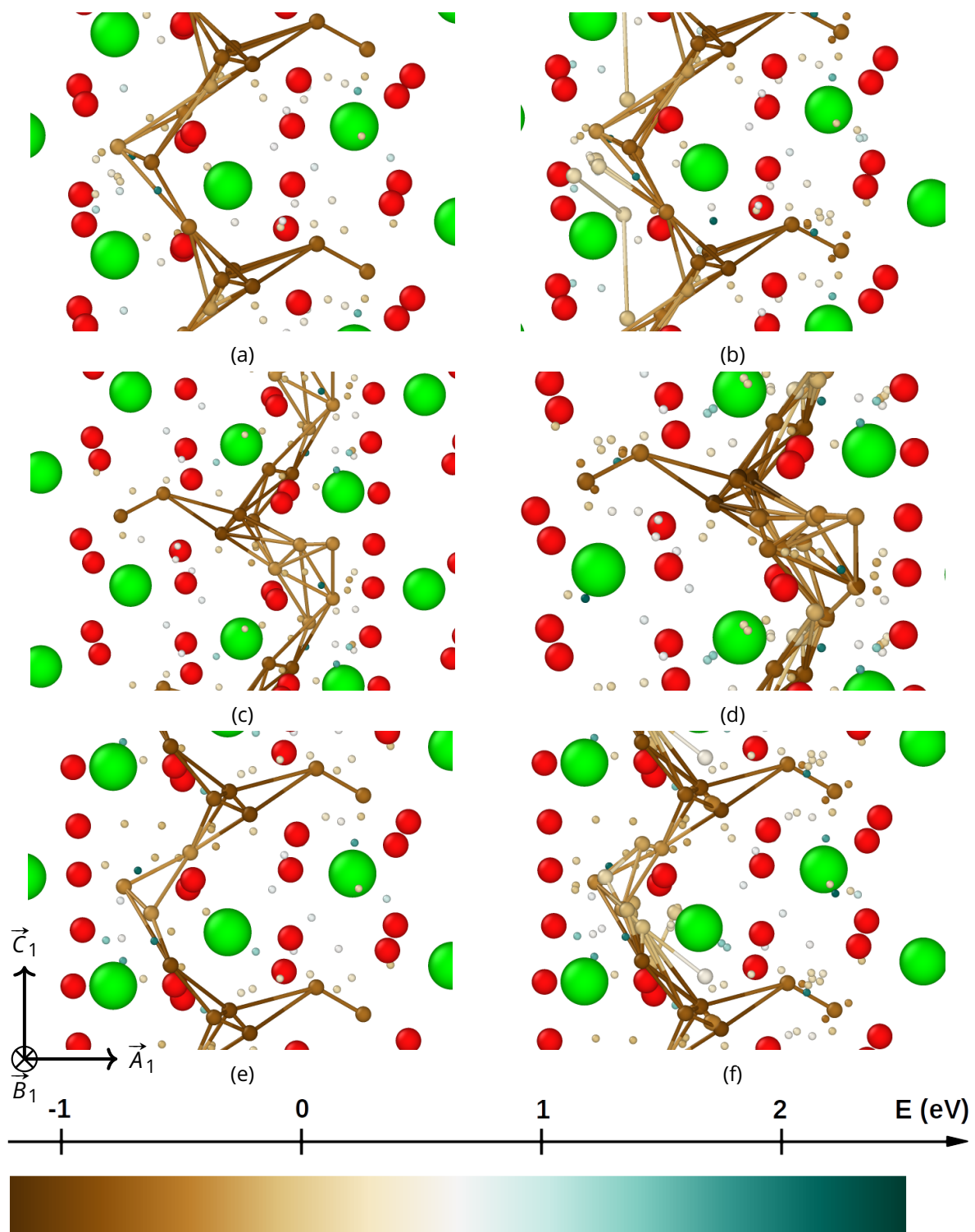


Figure 4.30 – (a), (c), (e) : chemins de diffusion initialement considérés dans les canaux 1, 2 et 3 respectivement. (b), (d) et (f) : chemins de diffusion finalement calculés dans les canaux 1, 2 et 3 respectivement.

Le plan du joint est dans le plan de la feuille. Les protons impliqués dans des calculs de barrières sont représentés par des sphères plus grosses que les autres.

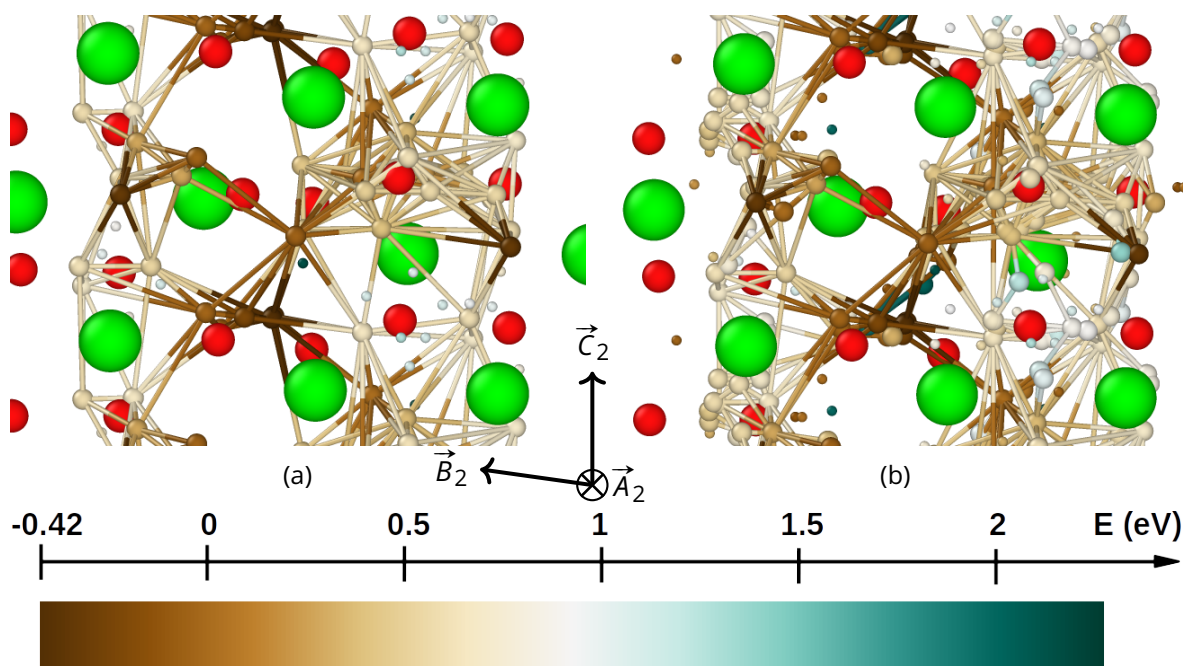


Figure 4.31 – (a) Chemins de diffusion initialement considérés dans le joint de grains $\Sigma 71b$. (b) Chemins de diffusion finalement calculés dans le joint de grains $\Sigma 71b$. Le plan du joint est dans le plan de la feuille. Les protons impliqués dans des calculs de barrières sont représentés par des sphères plus grosses que les autres.

est visuellement beaucoup moins modifié par rapport à un plan atomique du volume que le premier. Après cette dernière approximation, il nous reste 36 positions, que l'on peut relier par 191 chemins. Ces chemins initiaux sont observables sur la figure 4.31a.

Au cours des calculs, de nombreuses positions comprises dans les 3 Å au-delà du plan du joint sont considérées par la décomposition de barrières doubles. De plus, de nombreuses positions inconnues, non trouvées par notre maillage initial, sont calculées. Tout cela amène à reconsidérer de nombreux nouveaux chemins, représentés sur la figure 4.31b.

4.4.2.2 Quantification de l'énergie nécessaire pour la diffusion à travers le joint de grains

Maintenant que nous avons calculé de nombreux chemins de diffusion dans nos deux joints de grains, nous pouvons déterminer le chemin complet de diffusion selon l'axe [001] passant par l'état de transition de plus faible énergie. Cette détermination est effectuée au moyen de l'algorithme utilisé pour le volume. Les chemins complets permettant de traverser le joint selon [001] sont montrés sur la figure 4.32. Notons tout de même que, ces images étant des projections, certaines des positions paraissant possiblement engendrer des court-circuits ne sont absolument pas dans le même plan. Les barrières successives correspondant à ces chemins de diffusion trouvés dans la direction [001] sont présentées sur la figure 4.33.

Après avoir obtenu ces chemins, on effectue de nombreuses vérifications, comme on l'a fait pour le volume. Tout d'abord, on relance systématiquement la barrière limitante pour chaque joint et canal avec un nombre plus important d'images, afin de s'assurer de la fiabilité des valeurs finales d'énergie de diffusion considérées. De plus, parallèlement, on vérifie

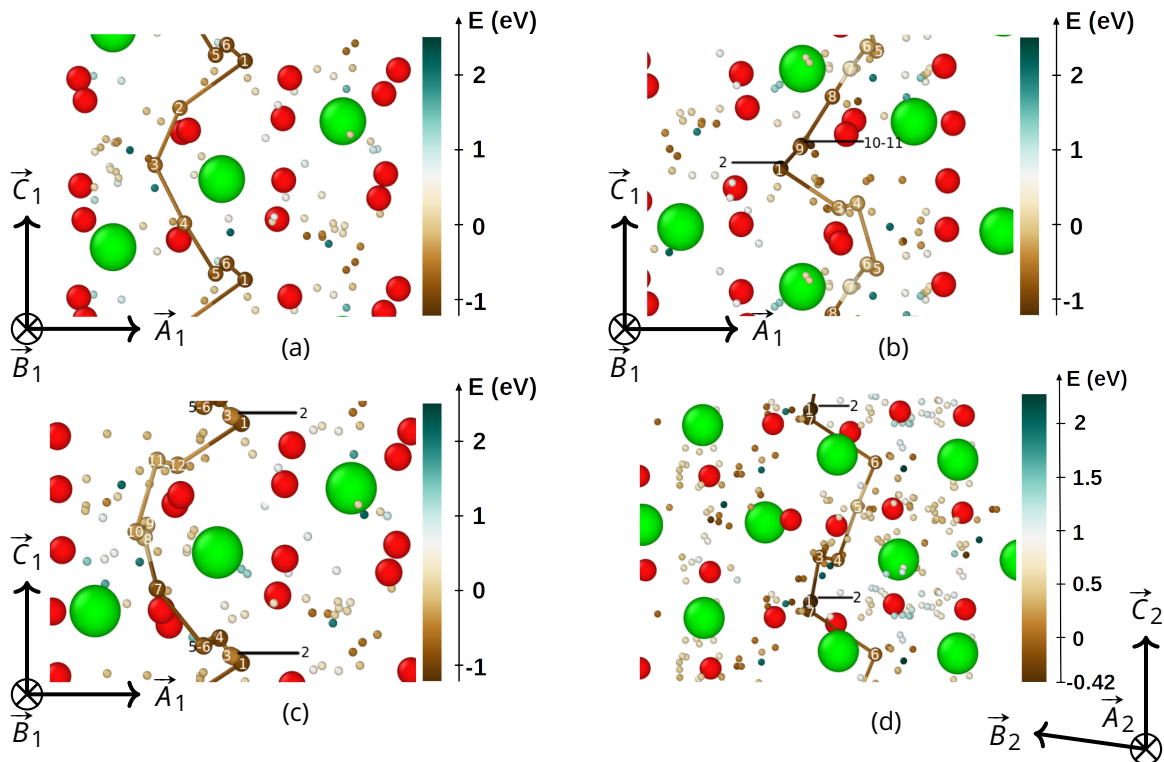


Figure 4.32 – Chemins passant par l'état de transition limitant de plus faible énergie possible des canaux 1, 2 et 3 du joint $\Sigma 3b$ et du joint $\Sigma 71b$, représentés respectivement sur les images (a), (b), (c) et (d). Les protons impliqués dans le chemin complet sont représentés par des sphères plus grosses que les autres. Pour les quatre images, le plan du joint est dans le plan de la feuille.

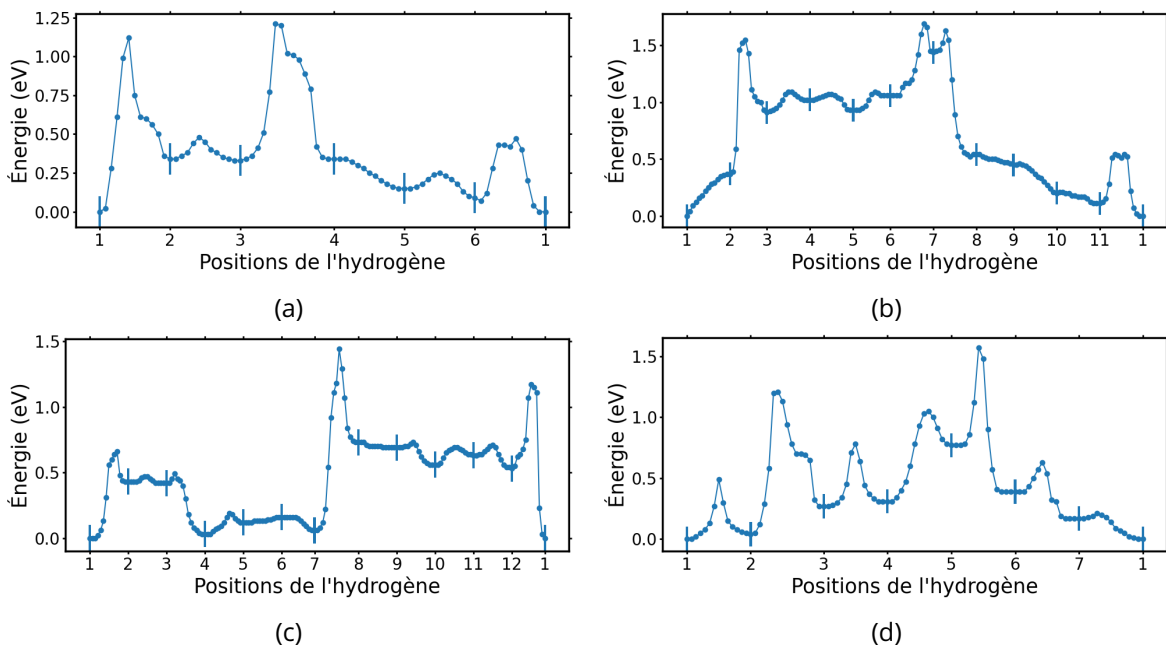


Figure 4.33 – Barrières successives empruntées par le proton pour diffuser dans la direction $[001]$. Les extrémités des barrières sont indiquées par des barres verticales. Les images (a), (b), (c) et (d) correspondent respectivement aux chemins complets (a), (b), (c) et (d) de la figure 4.32.

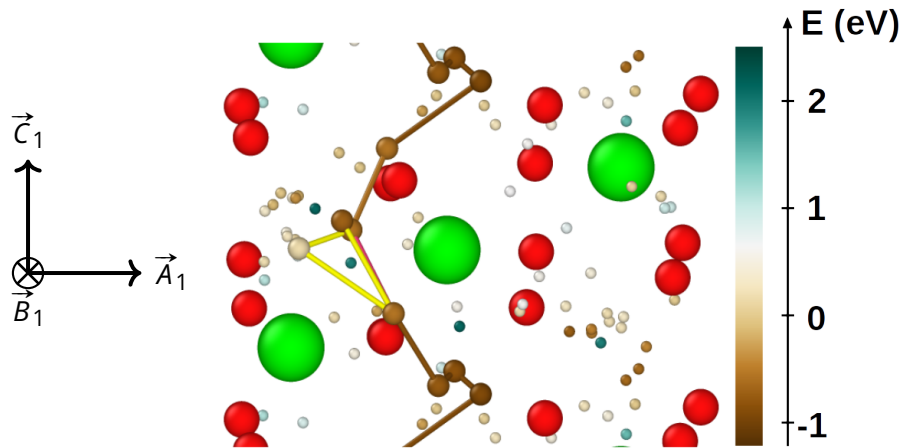


Figure 4.34 – Exemples de barrières énergétiques pouvant potentiellement court-circuiter la diffusion dans le canal 1, représentées en jaune. La barrière limitante est représentée en rose. Le plan du joint est dans le plan de la feuille.

	Énergie nécessaire à la diffusion (eV)
Canal 1	1.19
Canal 2	1.69
Canal 3	1.44
Joint $\Sigma 71b$	1.57
Volume	1.23

Tableau 4.2 – Énergie nécessaire à la diffusion du proton selon [001] dans les différentes zones considérées.

qu'aucune barrière alternative ne peut aboutir à un chemin complet possédant un état de transition limitant de plus faible énergie. Quelques exemples de telles barrières alternatives sont disponibles sur la figure 4.34, portant sur le canal 1 du joint $\Sigma 3b$.

Ces nombreuses vérifications effectuées, on considère que les différences d'énergie entre la position la plus stable de chaque canal ou joint et l'état de transition limitant sont les valeurs finales. Celles-ci sont compilées dans le tableau 4.2. Afin de mieux visualiser, nous indiquons à nouveau en figure 4.35 les énergies de formation des différentes positions de l'hydrogène dans le volume et les deux joints de grains, accompagnées des énergies de diffusion calculée. À chaque fois, le repère du bas correspond à l'énergie de la position la plus stable de la voie considérée tandis que celui du haut correspond à l'énergie de l'état de transition limitant de cette même voie.

Comme indiqué précédemment, les protons sont stabilisés dans les deux joints de grains. À la vue des résultats concernant l'énergie de diffusion des protons selon [001], on peut également affirmer que les protons ont une énergie de migration similaire ou supérieure dans les joints de grains à celle dans le volume. En supposant un effet négligeable des préfacteurs, on peut en déduire que les protons ne vont pas plus vite dans les joints de grains que dans le volume. Ainsi, les deux joints de grains étudiés ne favorisent pas la diffusion de l'hydrogène. Dans le joint $\Sigma 3b$, un des trois canaux possède une énergie de diffusion comparable à celle du

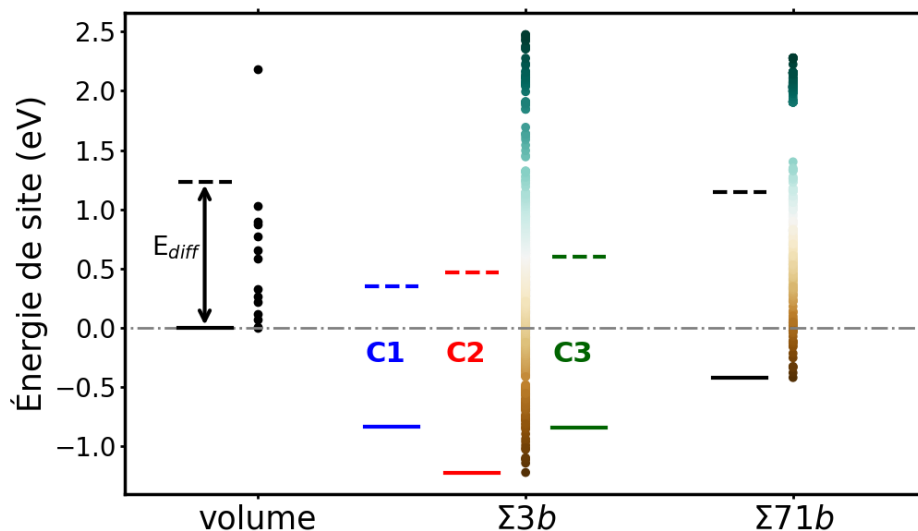


Figure 4.35 – Énergies de site des différentes positions interstitielles du proton calculées. À côté sont indiquées à chaque fois deux énergies. Celle en trait plein correspond à l'énergie de la position la plus stable de la voie considérée, tandis que celle en pointillés correspond à l'énergie de l'état de transition limitant.

volume. Cependant, ce canal n'est qu'une petite portion du joint de grains. Les chances que le proton s'y trouve précisément sont relativement faibles, d'autant plus que les positions les plus stables du joint de grains ne se situent pas dans ce canal particulier. Si le proton se situe hors du canal 1, la diffusion est plus lente que dans le volume. De même dans le joint $\Sigma 71b$, la diffusion est plus lente que dans le volume. Ainsi, nous pouvons dire que si l'hydrogène est dans les joints de grains étudiés, alors il y reste, et diffuse *a priori* moins vite que dans le volume à fréquence d'attaque équivalente.

Notons qu'ici, nous avons étudié uniquement la diffusion du proton dans la direction [001]. Cela nous a conduit à séparer le joint $\Sigma 3b$ en trois canaux. Nous pouvons alors nous poser la question du passage du proton d'un canal à l'autre. Cependant, celui-ci paraît difficile. En effet, l'hétérogénéité des positions stables du proton induit que le passage entre deux canaux, par exemple entre C1 et C2, passe forcément par plusieurs positions peu stables, représentées en bleu sur la figure 4.29, ce qui implique des énergies de migration très élevées. Ainsi, le passage d'un canal à l'autre paraît encore plus défavorisé que la diffusion selon l'axe [001].

4.4.3 Bilan de l'étude de la diffusion du proton dans deux joints modèles

Nous avons étudié la stabilité du proton interstitiel dans le volume de la zirconite et dans deux joints de grains différents à l'aide du potentiel ReaxFF, puis sa diffusion selon l'axe [001], qui est la direction de croissance de l'oxyde. Dans les joints de grains, il s'avère qu'en première approche, le comportement du proton paraît relativement similaire à celui observé dans le volume du grain. En effet, les protons sont toujours liés à un atome d'oxygène. De plus, les protons les plus stables sont pour la grande majorité reliés aux atomes d'oxygène possédant trois atomes de zirconium voisins, même si des exceptions existent. Cependant, la proximité du joint de grains fait que les liaisons entre les atomes d'oxygène et de zirconium

sont légèrement déformées, et sont globalement un peu plus longues que dans le volume.

On observe que dans les joints de grains, l'hydrogène est fortement stabilisé, de plus de 1.2 eV au maximum pour un des deux joints et d'environ 0.4 eV au maximum pour le deuxième. Cette stabilisation de l'hydrogène aux joints de grains est cohérente avec la surconcentration observée expérimentalement aux joints de grains de la zirconite mentionnée dans la littérature [3, 4]. Ce phénomène de forte stabilisation aux joints de grains est également observé dans la zirconite cubique, dans laquelle Dawson *et al.* [172] calculent une stabilisation similaire, d'environ 1.0 eV dans leur cas. Notons qu'il est également calculé dans la littérature que les atomes d'yttrium présents aux joints de grains accentuent la stabilisation de l'hydrogène [173]. On peut alors envisager que, dans les couches de zirconite obtenue par corrosion d'alliages de zirconium, les éléments d'alliage tels que l'étain ou plus encore le niobium pourraient influencer la surconcentration d'hydrogène aux joints de grains. Cette stabilisation aux joints de grains est également calculée dans d'autres oxydes, comme MgO dans lequel elle peut être encore plus importante, jusqu'à 1.78 eV [184], ou bien dans certains métaux, comme indiqué en section 4.1.2.1 [163, 186-191].

Concernant la diffusion du proton, nous avons calculé qu'elle n'était pas plus facile dans les deux joints de grains considérés comparativement au volume. Une telle diffusion ralentie est également observée dans d'autres études en simulation numérique. En effet, dans BaZrO₃ par exemple, une étude menée en ReaxFF a conclu que la diffusion était plus lente dans les joints de grains que dans le volume [106]. Cette tendance a été confirmée par une autre étude menée cette fois en DFT [180]. Notons que l'ordre de grandeur des barrières de diffusion que l'on calcule dans ce travail est le même que celui calculé dans la zirconite cubique stabilisée yttrium, dont les différentes barrières considérées ont une énergie comprise entre 0.6 et 1.7 eV [175].

Cette diffusion plus difficile dans les joints de grains est visiblement en contradiction avec ce qui est généralement considéré dans la littérature expérimentale. En effet, dans la plupart des articles, il est considéré que l'hydrogène diffuse plus vite dans les joints de grains que dans le volume. Cependant, ce n'est pas toujours si clair. Par exemple, dans son travail de thèse, Queylat [4] a mené des essais de diffusion de l'hydrogène en absorption dans la couche de corrosion du M5_{FRAMATOME} à partir desquels il semble que l'hydrogène diffuse effectivement plus vite aux joints de grains. Toutefois, dans une autre expérience menée cette fois en désorption, la concentration en hydrogène dans le volume et dans les grains diminue proportionnellement, ce qui est contradictoire avec ce qui est observé par absorption. Face à de tels résultats contradictoires, il est difficile de tirer des conclusions définitives.

Finissons ce bilan par quelques remarques sur la fiabilité de nos résultats par rapport à la DFT. Au vu de la comparaison que nous avons effectuée avec celle-ci, nous sommes convaincus du fait que l'hydrogène est bien fortement stabilisé dans les joints de grains de la zirconite monoclinique. En effet, l'interaction du proton avec les atomes d'oxygène est similaire en DFT et en ReaxFF. De plus, les correspondances de stabilité entre l'étude menée en DFT et l'étude menée en ReaxFF sont suffisamment satisfaisantes d'un point de vue qualitatif pour que l'on attribue une réelle confiance à ce résultat.

Pour ce qui concerne les barrières de diffusion, celles déterminées par le potentiel

ReaxFF sont la plupart du temps surestimées par rapport à celles calculées en DFT. Ainsi, le chemin complet de diffusion n'est qu'indicatif. Par contre, la conclusion selon laquelle l'énergie de migration est supérieure dans les joints de grains par rapport au volume nous semble valide. En effet, il est possible que certaines barrières soient surestimées dans le joint de grains. Cependant, compte tenu du nombre de barrières considérées et des vérifications systématiques menées autour des barrières limitantes, on peut estimer que même si certaines sont surestimées, elles ne sont pas empruntées. Les barrières considérées ne sont donc probablement pas ou peu surestimées. De plus, comme la barrière limitante recherchée à chaque fois est justement la plus faible possible, cela minimise encore les risques de surestimation concernant l'énergie de diffusion. Il faudrait en fait qu'il y ait une erreur systématique autour précisément de cette barrière limitante, dans les deux joints, pour que cela ne soit réellement pas fiable. Dans le cas d'une sous-estimation de ces barrières limitantes, cela ne changerait en fait absolument pas la conclusion qualitative, qui est que la diffusion du proton dans les joints de grains n'est pas plus rapide que dans le volume.

Conclusion générale

Dans les réacteurs à eau pressurisée, les phénomènes d'oxydation et d'hydruration sont les principaux facteurs limitant la durée de vie des gaines en alliage de zirconium contenant le combustible. Malgré des avancées significatives dans la compréhension de l'oxydation, les mécanismes de l'hydruration à l'échelle atomique sont encore très largement mal compris. Dans ce travail, nous avons essayé d'apporter certains éléments de compréhension à ce phénomène. Dans ce but, nous avons étudié les interactions entre l'hydrogène et les défauts de la zircone monoclinique, ainsi que sa diffusion au sein du volume et dans deux joints de grains modèles. L'étude dans le volume a été menée en DFT, par le biais de fonctionnelles hybrides, et l'étude dans les joints de grains a été réalisée en utilisant un potentiel interatomique réactif. Nous allons présenter ici les conclusions tirées de ces travaux.

Dans le volume de la zircone, nous avons montré que la molécule de dihydrogène était stable en position interstitielle. Cette stabilité est très peu mentionnée et même recherchée dans la littérature, ce qui laisse à penser que la molécule pourrait potentiellement être stable dans d'autres oxydes. De plus, d'après nos calculs, les lacunes d'oxygène constituent un piège extrêmement important pour les atomes d'hydrogène. En considérant les différents calculs de stabilité, nous avons montré que le rapport de concentration entre l'hydrogène et les lacunes d'oxygène est le paramètre déterminant le défaut ponctuel le plus concentré, et donc la forme prédominante de l'hydrogène. Quand ce rapport est défavorable aux lacunes d'oxygène (c'est-à-dire quand la concentration en hydrogène est deux fois supérieure à celle en lacunes), là où nos coefficients de diffusion calculés correspondent le mieux à la réalité, c'est la molécule de dihydrogène interstitielle qui est majoritaire. Cependant, on n'observe pas de diffusion de la molécule, sa dissociation étant plus facile. Cela implique que la formation de cette molécule agit comme un piège pour l'hydrogène, et non comme un vecteur de diffusion. Il est possible que, dans la couche externe de l'oxyde, où la concentration en lacunes d'oxygène est très faible, ce phénomène de piégeage de l'hydrogène par la formation de molécules de H_2 ait lieu au sein des grains. À l'inverse, quand le rapport de concentrations est favorable aux lacunes d'oxygène, l'immense majorité de l'hydrogène est piégé dans les lacunes, à un ou deux atomes à la fois. Ce piégeage étant extrêmement intense, les atomes d'hydrogène sont pour ainsi dire immobiles. Notons que dans la littérature, après irradiation, il est observé que la concentration en hydrogène augmente dans la couche externe, et qu'il pénètre moins profondément dans l'oxyde, probablement à cause de la présence de défauts d'irradiation comme les lacunes qui jouent le rôle de pièges pour l'hydrogène. Cette observation est tout à fait cohérente avec les forts effets de piégeage par les lacunes d'oxygène que nous avons calculés, ainsi que ceux des lacunes de zirconium, connues pour également agir comme des

pièges.

Concernant la diffusion de l'hydrogène en elle-même, nous avons calculé à l'aide de notre modèle que l'espèce diffusante est toujours l'hydrogène interstitiel, conformément à ce qui est supposé dans la littérature, même si ce n'est jamais l'espèce la plus concentrée. Sous nos hypothèses, considérant la diffusion de l'oxygène par un mécanisme lacunaire, si l'hydrogène diffuse par le volume, alors l'oxygène n'y diffuse pas et inversement.

Les deux joints de grains que nous avons modélisés possèdent des structures très différentes. La maille d'un de ces deux joints est très grande dans une des deux directions du plan du joint, tandis que l'autre possède une maille primitive bien définie dans le plan du joint qui se répète. Néanmoins, malgré ces grandes différences, le proton est stabilisé dans les deux cas. Cette stabilisation est cohérente avec la surconcentration en hydrogène observée expérimentalement aux joints de grains. De plus, expérimentalement, l'hydrogène est plus concentré dans la couche externe de l'oxyde. Ce n'est selon toute vraisemblance pas dû à un fort effet de piégeage en volume, car il y a moins de lacunes d'oxygène dans cette partie de la couche et donc moins de pièges. C'est donc probablement un effet de microstructure. Une explication plausible serait que la densité de joints de grains est plus élevée dans la zone de grains équiaxes en sub-surface, en raison de la plus petite taille caractéristique des grains de zircon dans cette couche.

Nos résultats ne permettent toutefois pas d'interpréter l'existence des deux pics observés en thermodésorption. En effet, on trouve trop d'effets de piégeage différents pour se risquer à les attribuer à l'un ou l'autre pic.

Concernant la diffusion du proton à travers les joints de grains, la très grande hétérogénéité de répartition des positions de l'hydrogène dans un de nos deux joints étudiés conduit à une diffusion par canaux en son sein. Ainsi, la diffusion dans la direction de croissance de l'oxyde ne se fait qu'en certains endroits particuliers. Dans le second joint, le comportement est plus classique, en raison de la maille primitive beaucoup plus petite. Dans tous les cas, l'énergie de migration calculée est plus élevée dans les joints de grains que dans le volume. Ainsi, l'hydrogène ne diffuse pas plus vite, voire diffuse plus lentement, dans nos joints de grains modèles que dans le volume. Ce résultat est cohérent avec ce qui est calculé par ailleurs dans d'autres oxydes. Les conclusions expérimentales quant à la différence de vitesse de diffusion de l'hydrogène entre le volume des grains et les joints étant parfois contradictoires, il est difficile de faire un réel lien avec nos résultats.

Pour la suite de ce travail, il serait intéressant de mener une étude du deuxième joint de grains en DFT, à l'instar de ce que l'on a fait pour le volume. En effet, la faible taille de la maille primitive du joint permettrait de le considérer par cette méthode, en prenant en compte aux alentours de 300 atomes. Afin de donner un ordre d'idée, c'est environ trois fois plus d'atomes que ce que l'on a considéré dans le volume, ce qui nécessiterait grossièrement un temps de calcul 27 fois plus important. Néanmoins, étudier le piégeage de l'hydrogène par les lacunes d'oxygène et les molécules d'hydrogène au sein du joint en DFT serait particulièrement intéressant.

De plus, la simulation d'un joint plus complexe en ReaxFF pourrait également être une piste à envisager. En effet, des joints de désorientation aux alentours de 60° ou 115° par

exemple sont probablement moins organisés, ce qui pourrait aboutir à des différences significatives de comportement avec les joints modèles étudiés ici. Une telle étude serait cependant bien plus complexe, de tels joints nécessitant le plus souvent des retraits ou ajouts de certains atomes.

Annexes

Annexe A

Article 2 : supplementary materials

Supplementary Materials for : Hydrogen diffusion coefficient in monoclinic zirconia in presence of oxygen vacancies

Emile Haurat^a, Jean-Paul Crocombette^a, Thomas Schuler^a, Marc Tupin^b

^aDES-Service de Recherche en Métallurgie Physique, CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette Cedex
F-91191, France

^bDES-Service d'Etudes des Matériaux Irradiés, CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, Cedex F-91191,
France

A.1 Technical details

A.1.1 Vibration free energies

For stable configurations, the vibration free energies are given by equation A.1 [159] :

$$F^{vib}(D^q) = k_B T \sum_{j=1}^{3N} \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_j(D^q)}{2k_B T} \right) \right) \quad (\text{A.1})$$

where $\omega_j(D^q)$ are the angular eigenfrequencies of the box containing the charged defect D^q , \hbar is the reduced Planck constant, k_B the Boltzmann constant, T the temperature and N the number of atoms in the system.

A.1.2 DFT parameters

For NEB calculations we entered the following set of parameters in VASP :

- Cut-off energy for the plane wave basis set : 600 eV
- Break condition for electronic loop : 1×10^{-5} eV
- Minimization algorithm used to relax the ions : RMM-DIIS
- Gaussian smearing for partial occupancies, with a 0.03 eV width smearing
- GGA exchange-correlation functional : PBE
- Number of images between the two NEB end positions : 7

- VASP spring constant : -5
- The climbing image method is used
- HSE06 parameters :
 - Range-separation parameters : 0.2 \AA^{-1}
 - Fraction of exact exchange used in the exchange functional : 0.25
 - Fraction of LDA correlation : 1.0
 - Fraction of gradient correction to correlation : 1.0

A.1.3 Details on KineCluE code and its use with charged defects

In KineCluE, a cluster is an atom, a point defect, or a group of several atoms and/or point defects. All atomic configurations where the components of the cluster are separated by a distance lower than a cut-off distance (called the kinetic range) are considered to evaluate the thermodynamic and kinetic properties of the cluster. Our clusters can be composed of two types of components : hydrogen atoms and oxygen vacancies. For example, the H_O defect cluster has precisely two components : a hydrogen atom and an oxygen vacancy. Beyond the kinetic range, defects are not anymore considered to belong to the same cluster. For instance, a H_O cluster splits into two distinct clusters, H_i and V_O . Within the kinetic range, all the energies must be specified. Those calculated with DFT are entered. For the configurations whose energy has not explicitly been calculated by DFT, KineCluE assigns by default the sum of the energies of all the defect components as if the atoms and point defects were not interacting. For the barriers whose energy has not been explicitly calculated by DFT, KineCluE uses by default the Kinetically-Resolved Activation (KRA) barrier approximation [123, 125]. In this model, a saddle-point energy is computed as the arithmetic average of the initial and final configuration energies, plus an activation energy Q which depends only on the species performing the jump. We chose this value Q in order to reproduce the migration energies of isolated H atoms and O vacancies. For example, for each H^+ migration path that we have calculated, we choose Q such that the KRA model gives the activation energy obtained by DFT. Then, we use this value of Q for every calculation containing H^+ , like H_O^+ . This approximation is justified when the defects are far enough apart, because there are fewer interactions, and the energy landscape is therefore similar to the one seen by the isolated subclusters.

Dealing with charged defects, we have to take into account these charges in the model. Within KineCluE, we had to choose to consider each charged monomer defect (H^- , H^+ , V_O for charges from -1 to $+2$) as a possible component of a cluster. Thus, neither the whole cluster nor its components can change charge. For instance, H_O^- is composed of two components, H^- and V_O^0 , which will stay in these charge states. For some defects, it leads to consider them using two different ways, and therefore to conduct two different calculations. For example, H_O^+ is considered either as the association of H_i^+ and V_O^0 or of H_i^- and V_O^{2+} . This means that we treat the untrapping with two different mechanisms. Indeed, in the first case, hydrogen leaves the vacancy as a proton. When untrapped, it moves through the different H_i^+ positions, and cannot be transformed in hydride ion by any means. In the latter, hydrogen leaves the vacancy as a hydride ion, and so diffuses as a H_i^- through the H_i^- sites. Concerning the $(H_2)_i$ diffusion, keeping in mind the fact that the cluster must keep its charge, it dissociates into

$H_i^+ + H_i^-$.

We set the kinetic range equal to 15 Å for every cluster except $(2H)_O$, which is sufficient to obtain converged values of transport coefficients. For the latter, we choose it to be 10 Å for the $H^+H^-V_O^0$ case and 13 Å for the $H^-H^-V_O^{2+}$ case, because of computational limitations.

For a given cluster c containing H and V_O , KineCluE calculates a 7×7 matrix of cluster transport coefficients, in which each line and column correspond to a given charged species (H^+ , H^- , V_O^0 , ...). This 7×7 matrix is shown in equation A.2 :

$$O_{77}(c) = \begin{pmatrix} L'_{H^+H^+}(c) & L'_{H^+H^-}(c) & L'_{H^+H^0}(c) & L'_{H^+V_O^0}(c) & L'_{H^+V_O^{2+}}(c) & L'_{H^+V_O^+}(c) & L'_{H^+V_O^-}(c) \\ L'_{H^-H^+}(c) & L'_{H^-H^-}(c) & L'_{H^-H^0}(c) & L'_{H^-V_O^0}(c) & L'_{H^-V_O^{2+}}(c) & L'_{H^-V_O^+}(c) & L'_{H^-V_O^-}(c) \\ L'_{H^0H^+}(c) & L'_{H^0H^-}(c) & L'_{H^0H^0}(c) & L'_{H^0V_O^0}(c) & L'_{H^0V_O^{2+}}(c) & L'_{H^0V_O^+}(c) & L'_{H^0V_O^-}(c) \\ L'_{V_O^0H^+}(c) & L'_{V_O^0H^-}(c) & L'_{V_O^0H^0}(c) & L'_{V_O^0V_O^0}(c) & L'_{V_O^0V_O^{2+}}(c) & L'_{V_O^0V_O^+}(c) & L'_{V_O^0V_O^-}(c) \\ L'_{V_O^{2+}H^+}(c) & L'_{V_O^{2+}H^-}(c) & L'_{V_O^{2+}H^0}(c) & L'_{V_O^{2+}V_O^0}(c) & L'_{V_O^{2+}V_O^{2+}}(c) & L'_{V_O^{2+}V_O^+}(c) & L'_{V_O^{2+}V_O^-}(c) \\ L'_{V_O^+H^+}(c) & L'_{V_O^+H^-}(c) & L'_{V_O^+H^0}(c) & L'_{V_O^+V_O^0}(c) & L'_{V_O^+V_O^{2+}}(c) & L'_{V_O^+V_O^+}(c) & L'_{V_O^+V_O^-}(c) \\ L'_{V_O^-H^+}(c) & L'_{V_O^-H^-}(c) & L'_{V_O^-H^0}(c) & L'_{V_O^-V_O^0}(c) & L'_{V_O^-V_O^{2+}}(c) & L'_{V_O^-V_O^+}(c) & L'_{V_O^-V_O^-}(c) \end{pmatrix} \quad (A.2)$$

We can see that it clearly form 4 blocks when we forget about charges and just consider chemical species, as in the Onsager theory. Thus, we can express a corresponding 2×2 matrix, summing every coefficients inside each block :

$$O_{22}(c) = \begin{pmatrix} L'_{HH}(c) & L'_{HV}(c) \\ L'_{VH}(c) & L'_{VV}(c) \end{pmatrix} \quad (A.3)$$

We name this $O_{22}(c)$ matrix the *cluster matrix* for cluster c . In the kinetic cluster expansion formalism [123], the cluster transport coefficients (in $m^2 \cdot s^{-1}$) $L'_{\alpha\beta}(c)$ of this matrix are linked to the Onsager coefficients through equation A.4 :

$$L_{\alpha\beta} = \sum_c \frac{[c]}{k_B T} L'_{\alpha\beta}(c) \quad (A.4)$$

where $L_{\alpha\beta}$ is the Onsager coefficient in $m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot eV^{-1}$ associated to the species α and β (which are here H or V_O), $[c]$ the volumic concentration of cluster c , k_B is the Boltzmann constant and T is the temperature. We then obtain the tracer diffusion coefficient D_α^* of species α following equation A.5 :

$$D_\alpha^* = \sum_c \frac{[c] L'_{\alpha\alpha}(c)}{[a]_{tot}} = k_B T \frac{L_{\alpha\alpha}}{[a]_{tot}} \quad (A.5)$$

where $[a]_{tot}$ is the total volumic concentration of α (H or V_O , as said above). Note that $L'_{\alpha\alpha}(c)$ does not represent the mobility of the whole cluster c , but rather the mobility of components α inside of it. For example, $L_{HH}((H_2)_i)$ does not represent the mobility of the whole cluster $(H_2)_i$, but instead the total movement of H atoms inside the $(H_2)_i$ cluster.

With equation A.5, it is possible to calculate directly the diffusion coefficient of hydrogen or oxygen vacancies, but not the one of oxygen. To do this, we insert a 'tracer' atom of oxygen, and KineCluE calculates the correlation factor for this traced atom diffusing via vacancy

exchanges. Then, we are able to calculate the oxygen diffusion coefficient using equation A.6 :

$$D_{\text{O}}^* = D_{\text{V}_{\text{O}}}^* x_{\text{V}_{\text{O}}} f_{\text{O}} \quad (\text{A.6})$$

where D_{O}^* is the tracer diffusion coefficient of oxygen, $D_{\text{V}_{\text{O}}}^*$ is the diffusion coefficient of oxygen vacancies, $x_{\text{V}_{\text{O}}}$ is the concentration per site of oxygen vacancies, and f_{O} is the above-mentioned correlation factor.

As seen above, to calculate diffusion coefficients, we need to calculate the concentration of each cluster. These concentrations are calculated within the framework of the Low Temperature Expansion (LTE) model [126, 127], which amounts to mass-balance equations for both species (oxygen vacancies and hydrogen), solved under the constraint of electro-neutrality.

As mentioned in table 3.1 of the article, some clusters are only taken into account for the concentration calculations. Concerning these defects, their configuration energies calculated in our previous paper are used [139]. It has been considered that these defects do not participate in the migration. Therefore, their jump frequency have been set to 0.

To be able to calculate the concentration of each cluster, we need to find two unknown parameters : the chemical potentials of hydrogen and oxygen, respectively μ_{H} and μ_{O} . In order to find these potentials, we first fix the target total concentration of hydrogens and oxygen vacancies to be respectively $[\text{H}]_{\text{targ}}$ and $[\text{V}_{\text{O}}]_{\text{targ}}$. We then determine the values of μ_{H} and μ_{O} which give the target concentrations. Note that for any pair of values of the chemical potentials, the Fermi level is obtained using the electroneutrality condition. Then, each cluster concentration is a direct function of the chemical potentials. Total concentrations $[\text{H}]_{\text{calculated}}$ of hydrogen and $[\text{V}_{\text{O}}]_{\text{calculated}}$ of oxygen vacancies can thus be calculated for these chemical potentials. In practice, we use a genetic algorithm [151, 205] which adjusts μ_{H} and μ_{O} , recalculating each time the Fermi level, to reach the target H and V_O concentrations. We define the convergence criteria for the algorithms on the sum of the square difference of the calculated H and V_O concentration to their respective target, following equation A.7.

$$([\text{H}]_{\text{calculated}} - [\text{H}]_{\text{targ}})^2 + ([\text{V}_{\text{O}}]_{\text{calculated}} - [\text{V}_{\text{O}}]_{\text{targ}})^2 \leq 10^{-15} \quad (\text{A.7})$$

A.1.4 LTE calculations

In the LTE framework, we calculate the concentration of each charged defect following equation A.8 :

$$[D^q] = Z(D^q) e^{-\beta q(\varepsilon_F + \varepsilon_{\text{BV}})} \prod_{\alpha} (e^{\beta \mu_{\alpha}})^{n_D^{\alpha}} \quad (\text{A.8})$$

where D^q is the defect D with the charge q , $Z(D^q)$ is the partition function of the cluster D^q given by KineCluE, $\beta = 1/(k_B T)$ with k_B the Boltzmann constant and T the temperature, ε_F is the Fermi level, ε_{BV} is the bulk valence-band maximum, α designates the different species (hydrogen and oxygen vacancies), μ_{α} is the α chemical potential, and n_D^{α} is the number of α object in the D defect.

With the same notation, each total concentration of a defect D is thus calculated using

equation A.9 :

$$[D] = \sum_q [D^q] \quad (\text{A.9})$$

and the α species total concentration is calculated following equation A.10 :

$$[\alpha] = \sum_D n_\alpha(D)[D] \quad (\text{A.10})$$

where D is a defect and $n_\alpha(D)$ the number of α species in the defect D .

A.2 Figures and details on the NEB calculations

The files of every following figures are provided as Supplementary Materials.

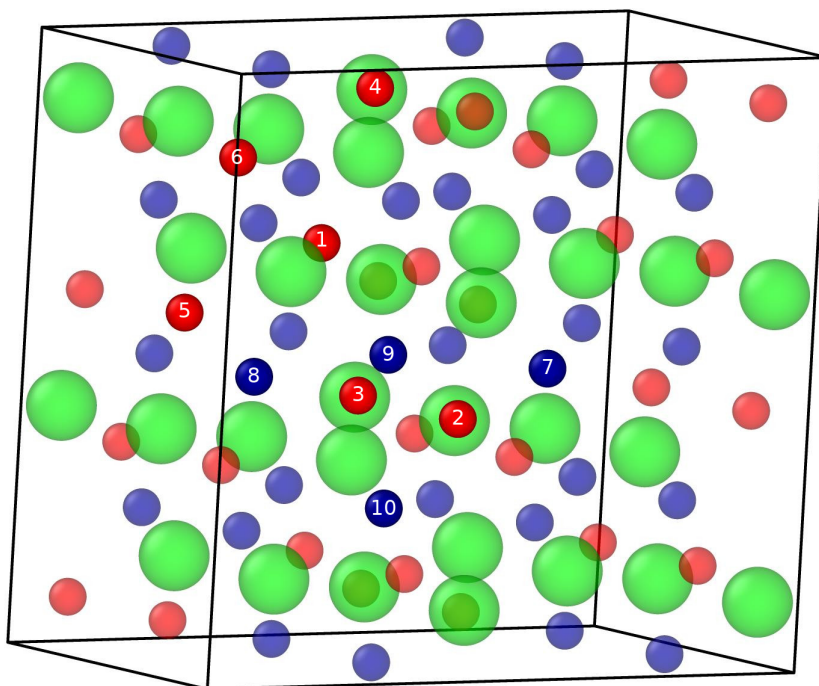


Figure A.1 – Stable positions of the various V_O^0 and V_O^{2+} diffusion paths. Zirconium atoms are green, 3-fold and 4-fold oxygen atoms are red and blue respectively. This image and every following images of atom boxes were created using the OVITO program [15].

(a)			(b)		
Path name (figure A.1)	Path symbol (figure 3.9a)	Migration energy (eV)	Path name (figure A.1)	Path symbol (figure 3.9b)	Migration energy (eV)
1 -> 4	empty	1.82	1 -> 4	empty	0.89
4 -> 1	triangles	1.82	4 -> 1	triangles	0.89
1 -> 5	times	2.28	1 -> 5	times	1.36
5 -> 1	symbols	2.28	5 -> 1	symbols	1.36
9 -> 1	asterisks	2.62	1 -> 6	asterisks	0.66
1 -> 9		2.50	6 -> 1		0.66
9 -> 2	empty	2.32	9 -> 2	empty	0.022
2 -> 9	squares	2.21	2 -> 9	squares	0.69
9 -> 3	filled	2.52	9 -> 8	filled	0.31
3 -> 9	squares	2.41	8 -> 9	squares	0.31
9 -> 8	empty	2.35	9 -> 7	empty	0.86
8 -> 9	circles	2.35	7 -> 9	circles	0.86
			9 -> 10	filled	0.82
			10 -> 9	circles	0.82

Tableau A.1 – Migration energies of the various diffusion paths of (a) V_O^0 and (b) V_O^{2+} calculated with HSE06 after selecting with PBE. The corresponding curves are on figure 3.9a (respectively on figure 3.9b).

Used functional	Oxygen vacancy	Formation energy (eV)
PBE	3-fold V_O^0	6.078
	4-fold V_O^0	5.961
HSE06	3-fold V_O^0	6.423
	4-fold V_O^0	6.335

Tableau A.2 – Calculated V_O^0 formation energies. They are calculated considering that the chemical potential is half the energy of the box containing only a O_2 molecule.

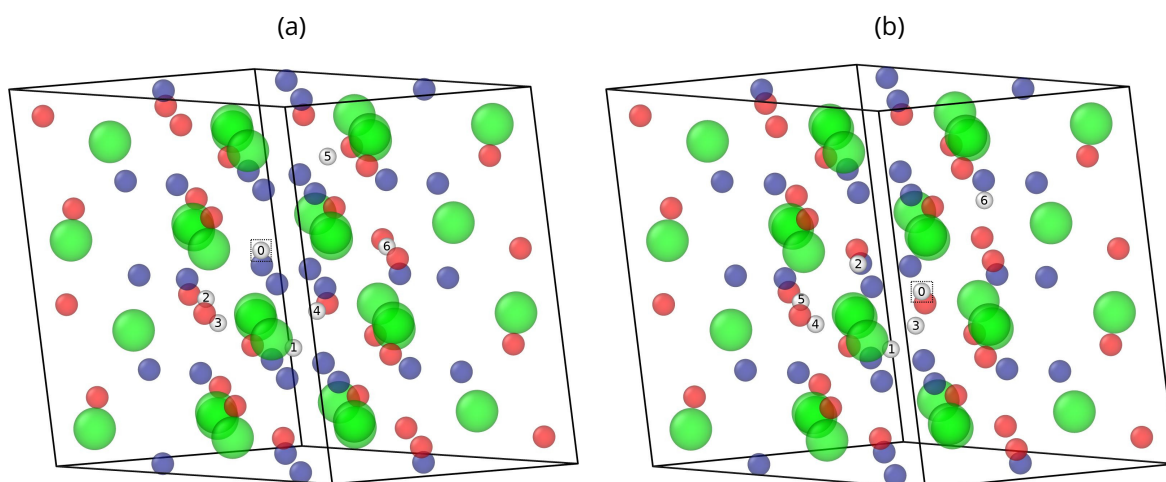


Figure A.2 – Stable positions of the various H_O^+ trapping paths involving respectively the (a) 3-fold or the (b) 4-fold oxygen vacancies. The hydrogen number 0 is the hydrogen trapped into a 3-fold (respectively 4-fold) oxygen vacancy, which is marked with a dashed box. The other ones are in interstitial position around the vacancy. Zirconium atoms are green, hydrogen atoms are white, 3-fold and 4-fold oxygen atoms are red and blue respectively.

(a)			(b)		
Path name (figure A.2a)	Path symbol (figure 3.10a)	Migration energy (eV)	Path name (figure A.2b)	Path symbol (figure 3.10a)	Migration energy (eV)
1 -> 0	empty	0.30	1 -> 0	filled	0.49
0 -> 1	triangles	3.12	0 -> 1	circles	2.71
2 -> 0	times	0.76	2 -> 0	addition	0.42
0 -> 2	symbols	3.50	0 -> 2	symbols	2.63
3 -> 0	asterisks	0.10	3 -> 0	filled	0.35
0 -> 3		2.86	0 -> 3	triangles	2.53
4 -> 0	empty	0.12	4 -> 0	empty	0.37
0 -> 4	squares	3.31	0 -> 4	back triangles	2.58
5 -> 0	filled	0.37	5 -> 0	filled	1.24
0 -> 5	squares	2.90	0 -> 5	back triangles	3.29
6 -> 0	empty	1.73	6 -> 0	empty	0.28
0 -> 6	circles	4.01	0 -> 6	diamonds	3.26

Tableau A.3 – Migration energies of the various H_O^+ trapping paths involving respectively the (a) 3-fold or (b) 4-fold oxygen vacancies calculated with HSE06 after selecting with PBE. The corresponding curves are on figure 3.10a.

Oxygen vacancy	Name of configuration	Formation energy (eV)
3-fold	H0 (trapped)	-2.7167
	H1 + V _O	0.1183
	H2 + V _O	0.0429
	H3 + V _O	0.0869
	H4 + V _O	0.0550
	H5 + V _O	-0.4534
	H6 + V _O	-0.7026
4-fold	H0 (trapped)	-2.1729
	H1 + V _O	0.0081
	H2 + V _O	0.0051
	H3 + V _O	0.0074
	H4 + V _O	0.0363
	H5 + V _O	-1.2058
	H6 + V _O	-0.2848

Tableau A.4 – Formation energy of stable positions of the various H_O⁺ trapping paths. The name of configuration refer to the number on the hydrogen atoms of figure A.2a for 3-fold oxygen vacancies and figure A.2b for 4-fold oxygen vacancies.

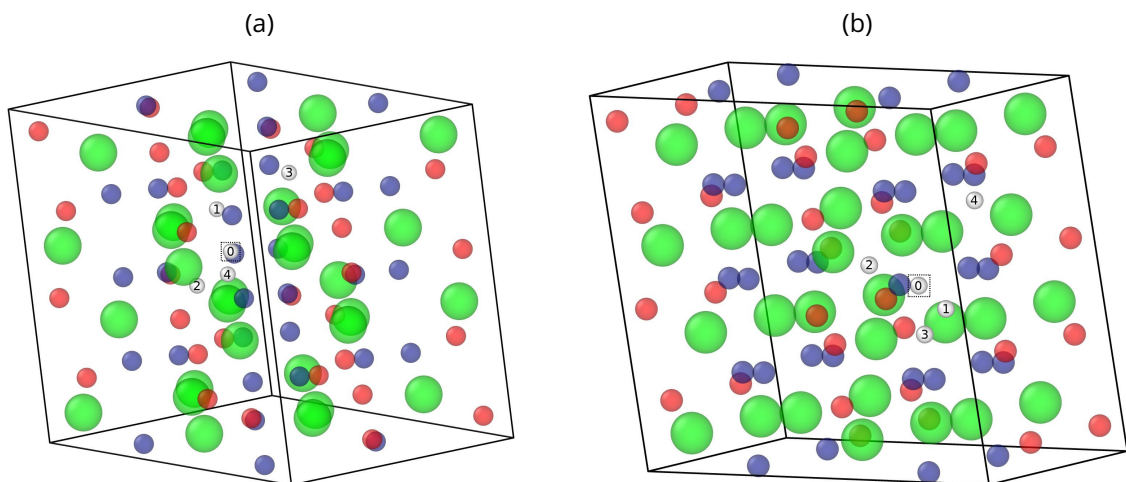


Figure A.3 – Stable positions of the various (2 H)_O⁰ diffusion paths involving respectively the (a) 3-fold or the (b) 4-fold oxygen vacancies. The hydrogen number 0 is the hydrogen trapped into a 3-fold (respectively 4-fold) oxygen vacancy. The other ones are in interstitial position around the trapped hydrogen. Zirconium atoms are green, hydrogen atoms are white, 3-fold and 4-fold oxygen atoms are red and blue respectively.

(a)			(b)		
Path name (figure A.3a)	Path symbol (figure 3.10b)	Migration energy (eV)	Path name (figure A.3b)	Path symbol (figure 3.10b)	Migration energy (eV)
1 + 0 -> 0 + 2	empty	0.22	1 + 0 -> 0 + 2	empty	0.40
0 + 2 -> 1 + 0	triangles	0.14	0 + 2 -> 1 + 0	squares	0.06
1 + 0 -> 3 + 0	times	0.69	1 + 0 -> 0 + 3	filled	0.75
3 + 0 -> 1 + 0	symbols	0.27	0 + 3 -> 1 + 0	squares	0.12
2 + 0 -> 4 + 0	asterisks	0.52	1 + 0 -> 0 + 4	empty	1.10
4 + 0 -> 2 + 0		0.17	0 + 4 -> 1 + 0	circles	0.28
			2 + 0 -> 0 + 3	filled	0.64
			0 + 3 -> 2 + 0	circles	0.35

Tableau A.5 – Migration energies of the various $(2\text{H})_{\text{O}}^0$ diffusion paths involving respectively the (a) 3-fold or (b) 4-fold oxygen vacancies calculated with HSE06 after selecting with PBE. The corresponding curves are on figure 3.10b.

Oxygen vacancy	Name of configuration	Formation energy (eV)
3-fold	H1 + H0	-0.6172
	H2 + H0	-0.5363
	H3 + H0	-0.1882
	H4 + H0	-0.1898
4-fold	H1 + H0	-0.9303
	H2 + H0	-0.5949
	H3 + H0	-0.2995
	H4 + H0	-0.1092

Tableau A.6 – Formation energy of stable positions of the various $(2\text{H})_{\text{O}}^0$ diffusion paths. The name of the configurations refer to the number on the hydrogen atoms of figure A.3a for 3-fold oxygen vacancies and figure A.3b for 4-fold oxygen vacancies.

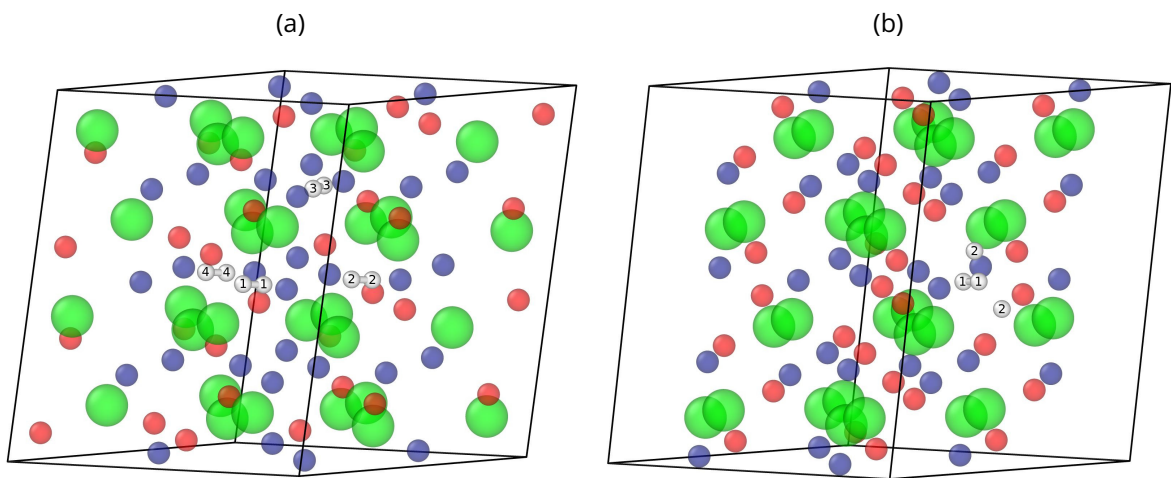


Figure A.4 - (a) Stable positions of the various $(H_2)_i$ diffusion paths. (b) Stable positions of the $(H_2)_i$ dissociation path. Zirconium atoms are green, hydrogen atoms are white, 3-fold and 4-fold oxygen atoms are red and blue respectively.

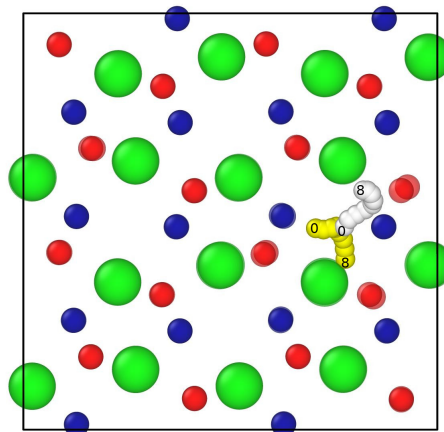


Figure A.5 - $(H_2)_i$ dissociation path. The path of one hydrogen atom is colored in yellow while the path of the second one is white. Each hydrogen atom goes from their position 0 to their position 8. Zirconium atoms are green, 3-fold and 4-fold oxygen atoms are red and blue respectively.

(a)			(b)		
Path name (figure A.4a)	Path symbol (figure 3.12a)	Migration energy (eV)	Path name (figure A.4b)	Path symbol (figure 3.12b)	Migration energy (eV)
2 + 2 -> 1 + 1	empty triangles	2.68	1 + 1 -> 2 + 2	empty	1.07
3 + 3 -> 1 + 1	times symbols	1.61	2 + 2 -> 1 + 1	triangles	0.11
4 + 4 -> 1 + 1	asterisks	0.11			
Rotation	empty squares	0.06			

Tableau A.7 – Migration energies of the (a) various $(H_2)_i$ diffusion paths and (b) $(H_2)_i$ dissociation path calculated with HSE06 after selecting with PBE. The corresponding curves are on figure 3.12a (respectively on figure 3.12b).

Name of configuration	Formation energy (eV)
$(H_2)_i$ molecule	-0.8645
Dissociated $(H_2)_i$	0.0994

Tableau A.8 – Formation energy of $(H_2)_i$ and of dissociated $(H_2)_i$.

Annexe B

Fichiers de visualisation

Zircone parfaite

96

perfect_ZrO2

Zr	1.237301	0.227147	1.108674
Zr	0.349217	0.227149	6.396013
Zr	1.237302	5.479042	1.108673
Zr	0.349217	5.479046	6.396008
Zr	6.418843	0.227131	1.108718
Zr	5.530768	0.227129	6.396082
Zr	6.418840	5.479024	1.108717
Zr	5.530765	5.479024	6.396076
Zr	0.793264	2.398745	3.752342
Zr	-0.094833	2.398746	9.039735
Zr	0.793270	7.650631	3.752345
Zr	-0.094828	7.650636	9.039738
Zr	5.974796	2.398765	3.752405
Zr	5.086733	2.398761	9.039776
Zr	5.974798	7.650652	3.752408
Zr	5.086734	7.650652	9.039779
Zr	3.499873	2.853072	1.535026
Zr	2.611811	2.853067	6.822366
Zr	3.499865	8.104949	1.535027
Zr	2.611802	8.104947	6.822368
Zr	8.681063	2.853068	1.534995
Zr	7.792967	2.853068	6.822359
Zr	8.681057	8.104949	1.534997
Zr	7.792960	8.104953	6.822361
Zr	3.055836	5.024724	4.178692
Zr	2.167764	5.024721	9.466095
Zr	3.055830	10.276548	4.178696

Zr	2.167758	10.276546	9.466095
Zr	8.237018	5.024722	4.178681
Zr	7.348933	5.024722	9.466062
Zr	8.237011	10.276548	4.178685
Zr	7.348926	10.276549	9.466062
01	0.027762	1.715260	1.858133
01	-0.860310	1.715257	7.145515
01	0.027772	6.967103	1.858127
01	-0.860299	6.967099	7.145508
01	5.208959	1.715316	1.858121
01	4.320869	1.715325	7.145500
01	5.208971	6.967159	1.858115
01	4.320883	6.967166	7.145494
01	-0.416264	0.910683	4.501821
01	-1.304337	0.910692	9.789190
01	-0.416277	6.162525	4.501828
01	-1.304350	6.162533	9.789195
01	4.764931	0.910628	4.501802
01	3.876844	0.910622	9.789180
01	4.764921	6.162471	4.501808
01	3.876833	6.162464	9.789185
01	4.709478	4.341185	0.785549
01	3.821391	4.341176	6.072936
01	4.709481	9.593045	0.785550
01	3.821394	9.593035	6.072936
01	9.890853	4.341229	0.785572
01	9.002781	4.341234	6.072951
01	9.890856	9.593087	0.785574
01	9.002783	9.593092	6.072951
01	4.265441	3.536598	3.429240
01	3.377353	3.536605	8.716618
01	4.265441	8.788458	3.429243
01	3.377353	8.788463	8.716620
01	9.446814	3.536554	3.429259
01	8.558745	3.536548	8.716637
01	9.446813	8.788413	3.429260
01	8.558745	8.788406	8.716639
02	1.927857	3.975529	2.507770
02	1.039776	3.975529	7.795154
02	1.927858	9.227392	2.507766
02	1.039776	9.227390	7.795150
02	7.109124	3.975546	2.507748

02	6.221043	3.975547	7.795126
02	7.109125	9.227407	2.507744
02	6.221044	9.227407	7.795122
02	1.483816	3.902255	5.151467
02	0.595739	3.902254	10.438831
02	1.483817	9.154112	5.151462
02	0.595739	9.154111	10.438828
02	6.665085	3.902237	5.151435
02	5.777005	3.902239	10.438814
02	6.665086	9.154093	5.151430
02	5.777005	9.154094	10.438812
02	2.809412	1.349616	0.135920
02	1.921329	1.349618	5.423310
02	2.809411	6.601462	0.135919
02	1.921327	6.601462	5.423311
02	7.990679	1.349620	0.135938
02	7.102600	1.349619	5.423312
02	7.990679	6.601465	0.135937
02	7.102598	6.601464	5.423312
02	2.365369	1.276323	2.779613
02	1.477290	1.276325	8.066989
02	2.365370	6.528168	2.779615
02	1.477291	6.528169	8.066990
02	7.546638	1.276321	2.779622
02	6.658559	1.276322	8.067002
02	7.546640	6.528166	2.779623
02	6.658561	6.528166	8.067003

Hydrogène de la figure A.2a

7

H_in_3fold_Vo_final_positions

H	5.002167	4.442813	3.347154	# 1
H	4.054030	1.778501	4.831043	# 2
H	3.794182	2.596129	4.091020	# 3
H	5.763290	4.585984	4.419343	# 4
H	5.294561	5.575882	8.709847	# 5
H	5.720359	7.618460	6.073638	# 6
H	3.871690	4.347401	6.053183	# 0

Hydrogène de la figure A.2b

7

H_in_4fold_Vo_final_positions

H	5.039856	4.423876	3.327414	# 1
H	4.621373	3.513737	5.777684	# 2
H	5.290181	5.187755	3.958426	# 3
H	3.834582	2.596658	4.085822	# 4
H	2.939588	2.958913	4.635958	# 5
H	8.152634	4.915017	7.697033	# 6
H	6.648032	3.944039	5.089176	# 0

Hydrogène de la figure A.3a

5

2H_in_3fold_Vo_final_positions

H	2.745018	4.866332	7.220409	# 1
H	3.520896	3.085275	5.104075	# 2
H	5.214146	5.562883	8.630301	# 3
H	5.516554	2.335136	5.848396	# 4
H	3.821391	4.341176	6.072936	# 0

Hydrogène de la figure A.3b

5

2H_in_4fold_Vo_final_positions

H	7.823254	3.074143	4.607895	# 1
H	5.675335	2.614468	5.810970	# 2
H	6.216403	5.479468	3.607369	# 3
H	7.952223	4.929912	7.520466	# 4
H	6.665085	3.902237	5.151435	# 0

Hydrogène de la figure A.4a

8

H2i_final_positions

H	3.627252	7.433473	5.108577	# 1
H	3.801898	8.156513	5.154699	# 1
H	-0.202891	8.342559	5.456079	# 2
H	-0.377592	7.619665	5.409867	# 2
H	3.358751	4.993282	7.798621	# 3
H	3.183847	5.716419	7.751630	# 3
H	4.801875	7.618554	5.408006	# 4
H	4.977375	8.341484	5.456017	# 4

Hydrogène de la figure A.4b

4

H2i_dissociation_final_positions

H	3.620143	7.421791	5.113639	# bonded (H2)_i
H	3.791994	8.145818	5.158145	# bonded (H2)_i
H	2.820094	8.172518	4.335965	# unbonded (H2)_i
H	4.528604	8.625247	6.077733	# unbonded (H2)_i

Bibliographie

- [1] A. T. MOTTA, A. COUET et R. J. COMSTOCK. « Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding ». In : *Annu. Rev. Mater. Res.* 45.1 (2015), p. 311-343. DOI : [10.1146/annurev-matsci-070214-020951](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070214-020951).
- [2] T. R. ALLEN et al. « 4.03 - Corrosion of Zirconium Alloys ». In : *Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition)*. Sous la dir. de R. J. M. KONINGS et R. E. STOLLER. Oxford : Elsevier, jan. 2020, p. 64-95. ISBN : 978-0-08-102866-7. DOI : [10.1016/B978-0-12-803581-8.11708-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11708-4).
- [3] G. SUNDELL et al. « Direct observation of hydrogen and deuterium in oxide grain boundaries in corroded Zirconium alloys ». In : *Corros. Sci.* 90 (jan. 2015), p. 1-4. ISSN : 0010-938X. DOI : [10.1016/j.corsci.2014.10.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.016).
- [4] B. QUEYLAT. « Compréhension de l'évolution de la fraction d'hydrogène absorbée par les gaines en alliages de zirconium ». Thèse de Doctorat. Université Paris-Saclay, juin 2020.
- [5] O. BARBOUR et al. « Ab-initio calculations of hydrogen diffusion coefficient in monoclinic zirconia ». In : *J. Nucl. Mater.* 539 (oct. 2020), p. 152333. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2020.152333](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152333).
- [6] *Les différents types de réacteurs nucléaires*. EDF France. URL : <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/les-differents-types-de-reacteurs-nucleaires>.
- [7] J. COUTURIER, S. GRAFF et N. SENDECKI. « Le combustible : gestions, surveillance et évolutions ». In : *Éléments de sûreté nucléaire - les réacteurs à eau sous pression*. IRSN/EDP Sciences, 2020. Chap. 28, p. 815-851. ISBN : 978-2-7598-2455-7. DOI : [10.1051/978-2-7598-2455-7](https://doi.org/10.1051/978-2-7598-2455-7).
- [8] Y. GUERIN et B. BONIN. « À quoi ressemble le combustible des réacteurs à eau? » In : *Les combustibles nucléaires*. Sous la dir. de J.-F. PARISOT. Pradel, P., 2008, p. 9-12. ISBN : 978-2-281-11325-9.
- [9] *Fonctionnement d'un réacteur nucléaire*. IRSN. URL : https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/1-reacteurs-nucleaires-France-Fonctionnement.aspx.
- [10] D. O. NORTHWOOD. « The development and applications of zirconium alloys ». In : *Mater. Des.* 6.2 (avr. 1985), p. 58-70. ISSN : 0261-3069. DOI : [10.1016/0261-3069\(85\)90165-7](https://doi.org/10.1016/0261-3069(85)90165-7).

- [11] *Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants*. TECDOC Series 996. Vienna : International Atomic Energy Agency, 1998.
- [12] C. LEMAIGNAN. « 2.07 - Zirconium Alloys : Properties and Characteristics ». In : *Comprehensive Nuclear Materials*. Sous la dir. de R. J. M. KONINGS. Oxford : Elsevier, jan. 2012, p. 217-232. ISBN : 978-0-08-056033-5. DOI : [10.1016/B978-0-08-056033-5.00015-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00015-X).
- [13] P. BARBERIS, D. CHARQUET et V. REBEYROLLE. « Ternary Zr-Nb-Fe(O) system : phase diagram at 853 K and corrosion behaviour in the domain Nb<0.8% ». In : *J. Nucl. Mater.* 326.2 (mar. 2004), p. 163-174. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2004.01.007](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.01.007).
- [14] D. PARRAT. « Comportement du combustible des réacteurs à eau en situation de perte d'étanchéité ». In : *Les combustibles nucléaires*. Sous la dir. de J.-F. PARISOT. Pradel, P., 2008, p. 21-24. ISBN : 978-2-281-11325-9.
- [15] A. STUKOWSKI. « Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool ». In : *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 18.1 (jan. 2010), p. 015012. ISSN : 0965-0393. DOI : [10.1088/0965-0393/18/1/015012](https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012).
- [16] C. J. HOWARD et R. J. HILL. « The polymorphs of zirconia : phase abundance and crystal structure by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data ». In : *J. Mater. Sci.* 26.1 (jan. 1991), p. 127-134. ISSN : 1573-4803. DOI : [10.1007/BF00576042](https://doi.org/10.1007/BF00576042).
- [17] C. JUILLET. « Mécanismes et cinétiques de perméation de l'hydrogène dans les alliages de zirconium oxydés ». Thèse de Doctorat. Université Paris-Saclay, nov. 2020.
- [18] C. GAUTAM et al. « Zirconia based dental ceramics : structure, mechanical properties, biocompatibility and applications ». In : *Dalton Trans.* 45.48 (déc. 2016), p. 19194-19215. ISSN : 1477-9234. DOI : [10.1039/c6dt03484e](https://doi.org/10.1039/c6dt03484e).
- [19] A. YILMAZBAYHAN et al. « Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys ». In : *J. Nucl. Mater.* 349.3 (mar. 2006), p. 265-281. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2005.10.012](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.10.012).
- [20] B. de GABORY, A. T. MOTTA et K. WANG. « Transmission electron microscopy characterization of Zircaloy-4 and ZIRLO™ oxide layers ». In : *J. Nucl. Mater.* 456 (jan. 2015), p. 272-280. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2014.09.073](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.09.073).
- [21] A. GARNER et al. « Investigating the Effect of Zirconium Oxide Microstructure on Corrosion Performance : A Comparison between Neutron, Proton, and Nonirradiated Oxides ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : 18th International Symposium, ASTM STP1597*. Sous la dir. de R. COMSTOCK et A. T. MOTTA. West Conshohocken, PA : ASTM International, fév. 2018, p. 491-523. ISBN : 978-0-8031-7641-6. DOI : [10.1520/STP159720160069](https://doi.org/10.1520/STP159720160069).
- [22] A. T. MOTTA et al. « Microstructure and Growth Mechanism of Oxide Layers Formed on Zr Alloys Studied with Micro-Beam Synchrotron Radiation ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : 14th International Symposium, ASTM STP1467*. Sous la dir. de B. KAMMENZIND et P. RUDLING. West Conshohocken, PA : ASTM, mai 2005, p. 205-232. ISBN : 978-0-8031-3493-5. DOI : [10.1520/STP37508S](https://doi.org/10.1520/STP37508S).

- [23] E. POLATIDIS et al. « Residual stresses and tetragonal phase fraction characterisation of corrosion tested Zircaloy-4 using energy dispersive synchrotron X-ray diffraction ». In : *J. Nucl. Mater.* 432.1 (jan. 2013), p. 102-112. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2012.07.025](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.025).
- [24] N. PÉTIGNY et al. « In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy-4 and Zr-1NbO ». In : *J. Nucl. Mater.* 280.3 (août 2000), p. 318-330. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/S0022-3115\(00\)00051-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00051-9).
- [25] A. COUET, A. T. MOTTA et A. AMBARD. « The coupled current charge compensation model for zirconium alloy fuel cladding oxidation : I. Parabolic oxidation of zirconium alloys ». In : *Corros. Sci.* 100 (nov. 2015), p. 73-84. ISSN : 0010-938X. DOI : [10.1016/j.corsci.2015.07.003](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.003).
- [26] X. MA et al. « Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K ». In : *J. Nucl. Mater.* 377.2 (juil. 2008), p. 359-369. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2008.03.012](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.03.012).
- [27] A. GRANDJEAN et Y. SERRUYS. « Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature ». In : *J. Nucl. Mater.* 273.1 (juin 1999), p. 111-115. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/S0022-3115\(99\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00036-7).
- [28] B. COX. « Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys ». In : *J. Nucl. Mater.* 336.2 (fév. 2005), p. 331-368. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2004.09.029](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.09.029).
- [29] A. COUET, A. T. MOTTA et R. J. COMSTOCK. « Hydrogen pickup measurements in zirconium alloys : Relation to oxidation kinetics ». In : *J. Nucl. Mater.* 451.1 (août 2014), p. 1-13. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2014.03.001](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.03.001).
- [30] E. HILLNER, D. G. FRANKLIN et J. D. SMEE. « Long-term corrosion of Zircaloy before and after irradiation ». In : *J. Nucl. Mater.* 278.2 (avr. 2000), p. 334-345. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/S0022-3115\(99\)00230-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00230-5).
- [31] J. SCHEFOLD et al. « The Cyclic Nature of Corrosion of Zr and Zr-Sn in High-Temperature Water (633 K) : A Long-Term In Situ Impedance Spectroscopic Study ». In : *J. Electrochem. Soc.* 150.10 (2003), B451-B461. ISSN : 0013-4651. DOI : [10.1149/1.1602079](https://doi.org/10.1149/1.1602079).
- [32] J. S. BRYNER. « The cyclic nature of corrosion of zircaloy-4 in 633 K water ». In : *J. Nucl. Mater.* 82.1 (juin 1979), p. 84-101. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/0022-3115\(79\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90042-4).
- [33] P. BOSSIS. « Mécanismes de corrosion du zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces ». Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [34] H. SWAN et al. « The measurement of stress and phase fraction distributions in pre and post-transition Zircaloy oxides using nano-beam synchrotron X-ray diffraction ». In : *J. Nucl. Mater.* 479 (oct. 2016), p. 559-575. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2016.07.024](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.07.024).

- [35] B. COX. « Causes of a Second Transition Point Occurring During Oxidation of Zirconium Alloys ». In : *Corrosion* 18.1 (jan. 1962), 33t-36t. ISSN : 0010-9312. DOI : [10.5006/0010-9312-18.1.33](https://doi.org/10.5006/0010-9312-18.1.33).
- [36] C. BISOR. « Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP : impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4 ». Thèse de Doctorat. Université d'Évry, 2010.
- [37] B. MALKI, O. LE BACQ et A. PASTUREL. « Ab initio study of hydrogen related defect in ZrO₂ : Consequences on dry and aqueous oxidation ». In : *J. Nucl. Mater.* 416.3 (sept. 2011), p. 362-368. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2011.06.038](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.06.038).
- [38] Y. DALI. « Étude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes ». Thèse de Doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, nov. 2007.
- [39] X. ILTIS, F. LEFEBVRE et C. LEMAIGNAN. « Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor Part i : Impact of irradiation on the microstructure of the zirconia layer ». In : *J. Nucl. Mater.* 224.2 (août 1995), p. 109-120. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/0022-3115\(95\)00070-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00070-4).
- [40] A. COUET et al. « In-situ electrochemical impedance spectroscopy measurements of zirconium alloy oxide conductivity : Relationship to hydrogen pickup ». In : *Corros. Sci.* 119 (mai 2017), p. 1-13. ISSN : 0010-938X. DOI : [10.1016/j.corsci.2016.12.008](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.008).
- [41] M. TUPIN et al. « Hydrogen diffusion process in the oxides formed on zirconium alloys during corrosion in pressurized water reactor conditions ». In : *Corros. Sci.* 116 (fév. 2017), p. 1-13. ISSN : 0010-938X. DOI : [10.1016/j.corsci.2016.10.027](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.027).
- [42] G. P. SABOL et al. « Development of a Cladding Alloy for High Burnup ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : 8th International Symposium, ASTM STP1023*. Sous la dir. de L. F. P. VAN SWAM et C. M. EUCKEN. Philadelphia, PA : ASTM, nov. 1989, p. 227-244. ISBN : 978-0-8031-1199-8. DOI : [10.1520/STP18868S](https://doi.org/10.1520/STP18868S).
- [43] J. THOMAZET et al. « The corrosion of the alloy M5 : an overview ». In : *AIEA Technical Committtee - Meeting on behavior of high corrosion Zr-based alloys*. Buenos Aires, Argentina, 2005.
- [44] G. L. GARNER, J. P. MARDON et I. Q. MENSAH. « Performance of Alloy M5® Cladding and Structure at Burnups beyond the Current Licensing Limit in U.S. Reactors ». In : *RGN* 6 (nov. 2007), p. 80-83. ISSN : 0335-5004, 2777-3655. DOI : [10.1051/rgn/20076080](https://doi.org/10.1051/rgn/20076080).
- [45] R. C. GARVIE. « Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals ». In : *J. Phys. Chem.* 82.2 (jan. 1978), p. 218-224. ISSN : 0022-3654. DOI : [10.1021/j100491a016](https://doi.org/10.1021/j100491a016).
- [46] L. ROUILLON. « Comportement à l'oxydation d'alliages Zr-Ce : aspects cinétiques et microstructuraux ». Mémoire d'ingénieur CNAM-1996. Conservatoire National des Arts et Métiers, 1996.
- [47] J. WEI et al. « The effect of Sn on autoclave corrosion performance and corrosion mechanisms in Zr-Sn-Nb alloys ». In : *Acta Mater.* 61.11 (juin 2013), p. 4200-4214. ISSN : 1359-6454. DOI : [10.1016/j.actamat.2013.03.046](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.046).

- [48] N. NI et al. « Porosity in oxides on zirconium fuel cladding alloys, and its importance in controlling oxidation rates ». In : *Scr. Mater.* 62.8 (avr. 2010), p. 564-567. ISSN : 1359-6462. DOI : [10.1016/j.scriptamat.2009.12.043](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.12.043).
- [49] J. HU et al. « Understanding Corrosion and Hydrogen Pickup of Zirconium Fuel Cladding Alloys : The Role of Oxide Microstructure, Porosity, Suboxides, and Second-Phase Particles ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : 18th International Symposium, ASTM STP1597*. Sous la dir. de R. COMSTOCK et A. MOTTA. West Conshohocken, PA : ASTM International, fév. 2018, p. 93-126. ISBN : 978-0-8031-7641-6. DOI : [10.1520/STP159720160071](https://doi.org/10.1520/STP159720160071).
- [50] V. Y. GERTSMAN. « Twin Junctions in Monoclinic Zirconia ». In : *Interface Sci.* 7.3 (nov. 1999), p. 231-242. ISSN : 1573-2746. DOI : [10.1023/A:1008765108357](https://doi.org/10.1023/A:1008765108357).
- [51] A. GARNER et al. « The microstructure and microtexture of zirconium oxide films studied by transmission electron backscatter diffraction and automated crystal orientation mapping with transmission electron microscopy ». In : *Acta Mater.* 80 (nov. 2014), p. 159-171. ISSN : 1359-6454. DOI : [10.1016/j.actamat.2014.07.062](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.062).
- [52] M. JUBLOT et al. « Influence of Hydride Precipitation on the Corrosion Kinetics of Zircaloy-4 : Effect of the Nanostructure and Grain Boundary Properties of the Zirconium Oxide Layer on Oxygen Diffusion Flux ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : 18th International Symposium, ASTM STP1597*. Sous la dir. de R. COMSTOCK et A. MOTTA. West Conshohocken, PA : ASTM International, jan. 2018, p. 350-384. ISBN : 978-0-8031-7641-6. DOI : [10.1520/STP159720160073](https://doi.org/10.1520/STP159720160073).
- [53] E. F. RAUCH et al. « Automatic Crystal Orientation and Phase Mapping in TEM by Precession Diffraction ». In : *Micros. Anal.* 22.6 (nov. 2008), S5-S8.
- [54] P. M. KELLY et L. R. FRANCIS ROSE. « The martensitic transformation in ceramics — its role in transformation toughening ». In : *Prog. Mater. Sci.* 47.5 (jan. 2002), p. 463-557. ISSN : 0079-6425. DOI : [10.1016/S0079-6425\(00\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00005-0).
- [55] K. MCKENNA et A. SHLUGER. « The interaction of oxygen vacancies with grain boundaries in monoclinic HfO₂ ». In : *Appl. Phys. Lett.* 95.22 (nov. 2009), p. 222111. ISSN : 0003-6951. DOI : [10.1063/1.3271184](https://doi.org/10.1063/1.3271184).
- [56] A. M. GARDE. « Enhancement of aqueous corrosion of Zircaloy-4 due to hydride precipitation at the metal-oxide interface ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : 9th International Symposium, ASTM STP1132*. Sous la dir. de C. M. EUCKEN et A. M. GARDE. Philadelphia, PA : ASTM, déc. 1991, p. 566-591. ISBN : 978-0-8031-1463-0. DOI : [10.1520/STP25527S](https://doi.org/10.1520/STP25527S).
- [57] T. KIDO. « A study on enhanced uniform corrosion of Zircaloy-4 cladding during high burnup operation in PWRs ». In : *Proceedings of the sixth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems - water reactors*. Sous la dir. de R. E. GOLD et E. P. SIMONEN. Warrendale, PA : Minerals, Metals ampersand Materials Society, jan. 1993, p. 449-455. ISBN : 978-0-87339-258-7.

- [58] M. BLAT et D. NOEL. « Detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zirconium alloys ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : 11th International Symposium, ASTM STP1295*. Sous la dir. d'E. R. BRADLEY et G. P. SABOL. T. 1295. West Conshohocken, PA : ASTM, nov. 1996, p. 319-337. ISBN : 978-0-8031-2406-6. DOI : [10.1520/STP16179S](https://doi.org/10.1520/STP16179S).
- [59] M. BLAT et al. « Contribution to a better understanding of the detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of Zircaloy-4 cladding materials ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : 12th International Symposium, ASTM STP1354*. Sous la dir. de G. P. SABOL et G. D. MOAN. West Conshohocken, PA : ASTM, jan. 2000, p. 563-591. ISBN : 978-0-8031-2499-8. DOI : [10.1520/STP14317S](https://doi.org/10.1520/STP14317S).
- [60] S. V. IVANOVA. « Effect of hydrogen on serviceability of zirconium items in VVER and RBMK-type reactors fuel assemblies ». In : *Int. J. Hydrogen Energy* 27.7 (juil. 2002), p. 819-824. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/S0360-3199\(01\)00160-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00160-4).
- [61] O. N. PIERRON et al. « The influence of hydride blisters on the fracture of Zircaloy-4 ». In : *J. Nucl. Mater.* 322.1 (oct. 2003), p. 21-35. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/S0022-3115\(03\)00299-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00299-X).
- [62] A. ZIELIŃSKI et S. SOBIESZCZYK. « Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications ». In : *Int. J. Hydrogen Energy* 36.14 (2011), p. 8619-8629. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2011.04.002](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.002).
- [63] M. TUPIN et al. « Mechanism of corrosion of zirconium hydride and impact of precipitated hydrides on the Zircaloy-4 corrosion behaviour ». In : *Corros. Sci.* 98 (sept. 2015), p. 478-493. ISSN : 0010-938X. DOI : [10.1016/j.corsci.2015.05.058](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.058).
- [64] L. AUFORE. « Etude du transport de l'hydrogène produit lors de la corrosion des gaines d'éléments combustibles des réacteurs à eau sous pression dans la zircone et le Zircaloy-4 ». Thèse de Doctorat. Aix-Marseille 2, jan. 1997.
- [65] D. KHATAMIAN. « Hydrogen diffusion in oxides formed on surfaces of zirconium alloys ». In : *J. Alloys Compd.* 253-254 (mai 1997), p. 471-474. ISSN : 0925-8388. DOI : [10.1016/S0925-8388\(96\)03068-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03068-X).
- [66] A. COUET et al. « An integrated modeling and experimental approach to study hydrogen pickup mechanism in zirconium alloys ». In : *Corros. Sci.* 159 (oct. 2019), p. 108134. ISSN : 0010-938X. DOI : [10.1016/j.corsci.2019.108134](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108134).
- [67] J. HU et al. « Hydrogen pickup during oxidation in aqueous environments : The role of nano-pores and nano-pipes in zirconium oxide films ». In : *Acta Mater.* 180 (nov. 2019), p. 105-115. ISSN : 1359-6454. DOI : [10.1016/j.actamat.2019.09.005](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.005).
- [68] M. TUPIN. « Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : Zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitants ». Thèse de Doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, oct. 2002.

- [69] N. RAMASUBRAMANIAN, P. BILLOT et S. YAGNIK. « Hydrogen Evolution and Pickup During the Corrosion of Zirconium Alloys : A Critical Evaluation of the Solid State and Porous Oxide Electrochemistry ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : Thirteenth International Symposium*. ASTM International, 2002, p. 222-244. DOI : [10.1520/STP11391S](https://doi.org/10.1520/STP11391S).
- [70] M. S. VESHCHUNOV et A. V. BERDYSHEV. « Modelling of hydrogen absorption by zirconium alloys during high temperature oxidation in steam ». In : *J. Nucl. Mater.* 255.2 (juin 1998), p. 250-262. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/S0022-3115\(98\)00018-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00018-X).
- [71] Y.-L. LEE et al. « Density functional theory modeling of cation diffusion in tetragonal bulk ZrO₂ : Effects of humidity and hydrogen defect complexes on cation transport ». In : *Phys. Rev. Res.* 3.1 (fév. 2021), p. 013121. DOI : [10.1103/PhysRevResearch.3.013121](https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.013121).
- [72] D. KHATAMIAN. « Diffusion of Hydrogen in the Oxides of Zr-1Nb, Zr-2.5Nb and Zr-20Nb Alloys ». In : *Z. Phys. Chem.* 181.1-2 (jan. 1993), p. 435-440. ISSN : 2196-7156. DOI : [10.1524/zpch.1993.181.Part_1_2.435](https://doi.org/10.1524/zpch.1993.181.Part_1_2.435).
- [73] D. KHATAMIAN et F. D. MANCHESTER. « An Ion-Beam Study of Hydrogen Diffusion in Oxides of Zr and Zr-Nb (2.5 wt-percentage) .1. Diffusion Parameters for Dense Oxide ». In : *J. Nucl. Mater.* 166.3 (août 1989), p. 300-306. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/0022-3115\(89\)90226-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(89)90226-2).
- [74] I. TAKAGI et al. « Deuterium diffusion in steam-corroded oxide layer of zirconium alloys ». In : *J. Nucl. Mater.* 419.1 (déc. 2011), p. 339-346. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2011.06.001](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.06.001).
- [75] D. KHATAMIAN. « Diffusion of Hydrogen in Single Crystals of Monoclinic-ZrO₂ and Yttrium Stabilized Cubic Zirconia ». In : *Diffusion in Solids and Liquids V*. T. 297-301. Defect and Diffusion Forum. Trans Tech Publications Ltd, avr. 2010, p. 631-640. ISBN : 9783908451808. DOI : [10.4028/www.scientific.net/DDF.297-301.631](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.297-301.631).
- [76] N. S. MCINTYRE et al. « SIMS studies of hydrogen diffusion through oxides on Zr-Nb alloy ». In : *Surf. Interface Anal.* 17.11 (1991), p. 757-763. ISSN : 1096-9918. DOI : [10.1002/sia.740171102](https://doi.org/10.1002/sia.740171102).
- [77] W. KUNZ, H. MÜNDEL et U. KUNZ. « Tritium release from Zircaloy-2 : Dependence on temperature, surface conditions and composition of surrounding medium ». In : *J. Nucl. Mater.* 136.1 (oct. 1985), p. 6-15. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/0022-3115\(85\)90026-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90026-1).
- [78] J. H. AUSTIN, T. S. ELLEMAN et K. VERGHESE. « Tritium diffusion in Zircaloy-2 in the temperature range -78 to 204°C ». In : *J. Nucl. Mater.* 51.3 (juil. 1974), p. 321-329. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/0022-3115\(74\)90197-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(74)90197-4).
- [79] C. JUILLET et al. « Rate-limiting step of the deuterium desorption kinetics from Zircaloy-4 oxidized in PWR light primary water ». In : *Int. J. Hydrogen Energy* 46.80 (nov. 2021), p. 39955-39968. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2021.09.235](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.235).
- [80] G. HENKELMAN, B. P. UBERUAGA et H. JONSSON. « A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths ». In : *J. Chem. Phys.* 113.22 (déc. 2000), p. 9901-9904. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.1329672](https://doi.org/10.1063/1.1329672).

- [81] A. D. BECKE. « Perspective : Fifty years of density-functional theory in chemical physics ». In : *J. Chem. Phys.* 140.18 (mai 2014), 18A301. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.4869598](https://doi.org/10.1063/1.4869598).
- [82] R. O. JONES. « Density functional theory : Its origins, rise to prominence, and future ». In : *Rev. Mod. Phys.* 87.3 (août 2015), p. 897-923. DOI : [10.1103/RevModPhys.87.897](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.897).
- [83] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». In : *Phys. Rev.* 136.3B (nov. 1964), B864-B871. DOI : [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [84] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». In : *Phys. Rev.* 140.4A (nov. 1965), A1133-A1138. DOI : [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [85] L. KLEINMAN. « Exchange density-functional gradient expansion ». In : *Phys. Rev. B* 30.4 (août 1984), p. 2223-2225. DOI : [10.1103/PhysRevB.30.2223](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.2223).
- [86] P. R. ANTONIEWICZ et L. KLEINMAN. « Kohn-Sham exchange potential exact to first order in $\rho(\mathbf{K}\rightarrow)/\rho_0$ ». In : *Phys. Rev. B* 31.10 (mai 1985), p. 6779-6781. DOI : [10.1103/PhysRevB.31.6779](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.6779).
- [87] L. KLEINMAN et S. LEE. « Gradient expansion of the exchange-energy density functional : Effect of taking limits in the wrong order ». In : *Phys. Rev. B* 37.9 (mar. 1988), p. 4634-4636. DOI : [10.1103/PhysRevB.37.4634](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.4634).
- [88] A. D. BECKE. « Density functional calculations of molecular bond energies ». In : *J. Chem. Phys.* 84.8 (avr. 1986), p. 4524-4529. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.450025](https://doi.org/10.1063/1.450025).
- [89] A. D. BECKE. « On the large-gradient behavior of the density functional exchange energy ». In : *J. Chem. Phys.* 85.12 (déc. 1986), p. 7184-7187. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.451353](https://doi.org/10.1063/1.451353).
- [90] J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF. « Generalized Gradient Approximation Made Simple ». In : *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 oct. 1996), p. 3865-3868. DOI : [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [91] A. D. BECKE. « Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange ». In : *J. Chem. Phys.* 98.7 (avr. 1993), p. 5648-5652. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
- [92] P. J. STEPHENS et al. « Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields ». In : *J. Phys. Chem.* 98.45 (nov. 1994), p. 11623-11627. ISSN : 0022-3654. DOI : [10.1021/j100096a001](https://doi.org/10.1021/j100096a001).
- [93] J. P. PERDEW, M. ERNZERHOF et K. BURKE. « Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations ». In : *J. Chem. Phys.* 105.22 (déc. 1996), p. 9982-9985. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.472933](https://doi.org/10.1063/1.472933).
- [94] C. ADAMO et V. BARONE. « Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model ». In : *J. Chem. Phys.* 110.13 (avr. 1999), p. 6158-6170. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.478522](https://doi.org/10.1063/1.478522).

- [95] A. V. KRUKAU et al. « Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals ». In : *J. Chem. Phys.* 125.22 (déc. 2006), p. 224106. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.2404663](https://doi.org/10.1063/1.2404663).
- [96] C. ROSTGAARD. *The Projector Augmented-wave Method*. Oct. 2009. DOI : [10.48550/arXiv.0910.1921](https://doi.org/10.48550/arXiv.0910.1921). arXiv : [0910.1921](https://arxiv.org/abs/0910.1921) [[cond-mat.mtrl-sci](https://arxiv.org/abs/0910.1921)].
- [97] D. R. HAMANN, M. SCHLÜTER et C. CHIANG. « Norm-Conserving Pseudopotentials ». In : *Phys. Rev. Lett.* 43.20 (nov. 1979), p. 1494-1497. DOI : [10.1103/PhysRevLett.43.1494](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494).
- [98] G. B. BACHELET, D. R. HAMANN et M. SCHLÜTER. « Pseudopotentials that work : From H to Pu ». In : *Phys. Rev. B* 26.8 (oct. 1982), p. 4199-4228. DOI : [10.1103/PhysRevB.26.4199](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199).
- [99] D. VANDERBILT. « Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism ». In : *Phys. Rev. B* 41.11 (avr. 1990), p. 7892-7895. DOI : [10.1103/PhysRevB.41.7892](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892).
- [100] P. E. BLÖCHL. « Projector augmented-wave method ». In : *Phys. Rev. B* 50.24 (24 déc. 1994), p. 17953-17979. DOI : [10.1103/PhysRevB.50.17953](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953).
- [101] G. KRESSE et D. JOUBERT. « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method ». In : *Phys. Rev. B* 59 (3 jan. 1999), p. 1758-1775. DOI : [10.1103/PhysRevB.59.1758](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758).
- [102] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER. « Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set ». In : *Comput. Mater. Sci.* 6.1 (juil. 1996), p. 15-50. ISSN : 0927-0256. DOI : [10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [103] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER. « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set ». In : *Phys. Rev. B* 54 (16 oct. 1996), p. 11169-11186. DOI : [10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169).
- [104] M. R. HESTENES et E. STIEFEL. « Methods of conjugate gradients for solving linear systems ». In : *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 49.6 (déc. 1952), p. 409-436. DOI : [10.6028/jres.049.044](https://doi.org/10.6028/jres.049.044).
- [105] P. PULAY. « Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration ». In : *Chem. Phys. Lett.* 73.2 (juil. 1980), p. 393-398. ISSN : 0009-2614. DOI : [10.1016/0009-2614\(80\)80396-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80396-4).
- [106] A. C. T. van DUIN et al. « ReaxFF Reactive Force Field for the Y-Doped BaZrO3 Proton Conductor with Applications to Diffusion Rates for Multigranular Systems ». In : *J. Phys. Chem. A* 112.45 (nov. 2008), p. 11414-11422. ISSN : 1089-5639. DOI : [10.1021/jp801082q](https://doi.org/10.1021/jp801082q).
- [107] A. V. BANDURA, S. I. LUKYANOV et R. A. EVARESTOV. « Atom-atom force field for simulation of zirconia bulk, nanosheets and nanotubes ». In : *Mol. Simul.* 43.12 (août 2017), p. 886-899. ISSN : 0892-7022. DOI : [10.1080/08927022.2017.1303685](https://doi.org/10.1080/08927022.2017.1303685).
- [108] A. C. T. van DUIN et al. « ReaxFF : A Reactive Force Field for Hydrocarbons ». In : *J. Phys. Chem. A* 105.41 (oct. 2001), p. 9396-9409. ISSN : 1089-5639. DOI : [10.1021/jp004368u](https://doi.org/10.1021/jp004368u).

- [109] T. T. JÄRVI et al. « Development of Interatomic ReaxFF Potentials for Au–S–C–H Systems ». In : *J. Phys. Chem. A* 115.37 (sept. 2011), p. 10315-10322. ISSN : 1089-5639. DOI : [10.1021/jp201496x](https://doi.org/10.1021/jp201496x).
- [110] S.-Y. KIM et A. C. T. van DUIN. « Simulation of Titanium Metal/Titanium Dioxide Etching with Chlorine and Hydrogen Chloride Gases Using the ReaxFF Reactive Force Field ». In : *J. Phys. Chem. A* 117.27 (juil. 2013), p. 5655-5663. ISSN : 1089-5639. DOI : [10.1021/jp4031943](https://doi.org/10.1021/jp4031943).
- [111] T. P. SENFTLE, M. J. JANIK et A. C. T. van DUIN. « A ReaxFF Investigation of Hydride Formation in Palladium Nanoclusters via Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations ». In : *J. Phys. Chem. C* 118.9 (mar. 2014), p. 4967-4981. ISSN : 1932-7447. DOI : [10.1021/jp411015a](https://doi.org/10.1021/jp411015a).
- [112] C. ONWUDINANTI et al. « A ReaxFF Molecular Dynamics Study of Hydrogen Diffusion in Ruthenium—The Role of Grain Boundaries ». In : *J. Phys. Chem. C* 126.13 (avr. 2022), p. 5950-5959. ISSN : 1932-7447. DOI : [10.1021/acs.jpcc.1c08776](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08776).
- [113] W. J. MORTIER, S. K. GHOSH et S. SHANKAR. « Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules ». In : *J. Am. Chem. Soc.* 108.15 (juil. 1986), p. 4315-4320. ISSN : 0002-7863. DOI : [10.1021/ja00275a013](https://doi.org/10.1021/ja00275a013).
- [114] S. PLIMPTON. « Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics ». In : *J. Comput. Phys.* 117.1 (mar. 1995), p. 1-19. ISSN : 0021-9991. DOI : [10.1006/jcph.1995.1039](https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039).
- [115] A. P. THOMPSON et al. « LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales ». In : *Comput. Phys. Commun.* 271 (fév. 2022). <https://www.lammps.org/>, p. 108171. ISSN : 0010-4655. DOI : [10.1016/j.cpc.2021.108171](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171).
- [116] E. BITZEK et al. « Structural Relaxation Made Simple ». In : *Phys. Rev. Lett.* 97.17 (oct. 2006), p. 170201. DOI : [10.1103/PhysRevLett.97.170201](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.170201).
- [117] H. EYRING. « The Activated Complex in Chemical Reactions ». In : *J. Chem. Phys.* 3.2 (fév. 1935), p. 107-115. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.1749604](https://doi.org/10.1063/1.1749604).
- [118] G. H. VINEYARD. « Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes ». In : *J. Phys. Chem. Solids* 3.1 (jan. 1957), p. 121-127. ISSN : 0022-3697. DOI : [10.1016/0022-3697\(57\)90059-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90059-8).
- [119] H. JÓNSSON, G. MILLS et K. W. JACOBSEN. « Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions ». In : *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. WORLD SCIENTIFIC, juin 1998, p. 385-404. ISBN : 978-981-02-3498-0. DOI : [10.1142/9789812839664_0016](https://doi.org/10.1142/9789812839664_0016).
- [120] G. MILLS, H. JÓNSSON et G. K. SCHENTER. « Reversible work transition state theory : application to dissociative adsorption of hydrogen ». In : *Surf. Sci.* 324.2 (fév. 1995), p. 305-337. ISSN : 0039-6028. DOI : [10.1016/0039-6028\(94\)00731-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)00731-4).
- [121] G. HENKELMAN GROUP, UNIVERSITY OF TEXAS, AUSTIN, TX, USA. *VTST tools*. University of Texas, Austin, TX, USA. URL : <https://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/>.

- [122] E. HAURAT et al. « Hydrogen diffusion coefficient in monoclinic zirconia in presence of oxygen vacancies ». In : *Int. J. Hydrogen Energy* 47.78 (sept. 2022), p. 33517-33529. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2022.07.216](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.216).
- [123] T. SCHULER, L. MESSINA et M. NASTAR. « KineCluE : A kinetic cluster expansion code to compute transport coefficients beyond the dilute limit ». In : *Comput. Mater. Sci.* 172 (fév. 2020), p. 109191. ISSN : 0927-0256. DOI : [10.1016/j.commatsci.2019.109191](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109191).
- [124] T. SCHULER et M. NASTAR. « Transport properties of dilute α -Fe(X) solid solutions (X = C, N, O) ». In : *Phys. Rev. B* 93 (22 juin 2016), p. 224101. DOI : [10.1103/PhysRevB.93.224101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.224101).
- [125] A. VAN DER VEN et G. CEDER. « First Principles Calculation of the Interdiffusion Coefficient in Binary Alloys ». In : *Phys. Rev. Lett.* 94 (4 fév. 2005), p. 045901. DOI : [10.1103/PhysRevLett.94.045901](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.045901).
- [126] F. DUCASTELLE. « Order and Phase Stability in Alloys ». In : *Interatomic Potential and Structural Stability*. Sous la dir. de K. TERAKURA et H. AKAI. Springer Series in Solid-State Sciences. Berlin, Heidelberg : Springer, 1993, p. 133-142. ISBN : 978-3-642-84968-8. DOI : [10.1007/978-3-642-84968-8_14](https://doi.org/10.1007/978-3-642-84968-8_14).
- [127] T. SCHULER et al. « Ab initio investigation of phosphorus and hydrogen co-segregation and embrittlement in α -Fe twin boundaries ». In : *Appl. Surf. Sci.* 492 (oct. 2019), p. 919-935. ISSN : 0169-4332. DOI : [10.1016/j.apsusc.2019.04.025](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.025).
- [128] Y. JIANG et al. « Electron ptychography of 2D materials to deep sub-ångström resolution ». In : *Nature* 559.7714 (juil. 2018), p. 343-349. ISSN : 1476-4687. DOI : [10.1038/s41586-018-0298-5](https://doi.org/10.1038/s41586-018-0298-5).
- [129] D. B. WILLIAMS et C. B. CARTER. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. 2nd ed. New York : Springer, 2009. ISBN : 978-0-387-76500-6.
- [130] J. KANG et al. « H-related defect complexes in HfO₂ : A model for positive fixed charge defects ». In : *Appl. Phys. Lett.* 84.19 (avr. 2004), p. 3894-3896. ISSN : 0003-6951. DOI : [10.1063/1.1738946](https://doi.org/10.1063/1.1738946).
- [131] Y. A. MANTZ et R. S. GEMMEN. « Protonated Forms of Monoclinic Zirconia : A Theoretical Study ». In : *J. Phys. Chem. C* 114.17 (mai 2010), p. 8014-8025. ISSN : 1932-7447. DOI : [10.1021/jp810601j](https://doi.org/10.1021/jp810601j).
- [132] J. L. LYONS, A. JANOTTI et C. G. VAN DE WALLE. « The role of oxygen-related defects and hydrogen impurities in HfO₂ and ZrO₂ ». In : *Microelectron. Eng.* Proceedings of the 17th Biennial International Insulating Films on Semiconductor Conference 88.7 (juil. 2011), p. 1452-1456. ISSN : 0167-9317. DOI : [10.1016/j.mee.2011.03.099](https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.03.099).
- [133] H. MUTA et al. « Ab initio study of hydrogen diffusion in zirconium oxide ». In : *J. Nucl. Sci. Technol.* 49.5 (mai 2012), p. 544-550. ISSN : 0022-3131. DOI : [10.1080/00223131.2012.676820](https://doi.org/10.1080/00223131.2012.676820).
- [134] M. YOUSSEF et B. YILDIZ. « Hydrogen defects in tetragonal ZrO₂ studied using density functional theory ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (4 déc. 2014), p. 1354-1365. ISSN : 1463-9084. DOI : [10.1039/C3CP54153C](https://doi.org/10.1039/C3CP54153C).

- [135] A. G. MARINOPOULOS. « Incorporation and migration of hydrogen in yttria-stabilized cubic zirconia : Insights from semilocal and hybrid-functional calculations ». In : *Phys. Rev. B* 86.15 (oct. 2012), p. 155144. DOI : [10.1103/PhysRevB.86.155144](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.155144).
- [136] C. G. VAN DE WALLE et J. NEUGEBAUER. « Hydrogen In Semiconductors ». In : *Annu. Rev. Mater. Res.* 36.1 (2006), p. 179-198. DOI : [10.1146/annurev.matsci.36.010705.155428](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.36.010705.155428).
- [137] J. E. JAFFE, R. A. BACHORZ et M. GUTOWSKI. « Low-temperature polymorphs of ZrO₂ and HfO₂ : A density-functional theory study ». In : *Phys. Rev. B* 72.14 (oct. 2005), p. 144107. DOI : [10.1103/PhysRevB.72.144107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.144107).
- [138] A. JANOTTI et C. G. VAN DE WALLE. « Hydrogen multicentre bonds ». In : *Nat. Mater.* 6.1 (jan. 2007), p. 44-47. ISSN : 1476-4660. DOI : [10.1038/nmat1795](https://doi.org/10.1038/nmat1795).
- [139] E. HAURAT, J.-P. CROCOMBETTE et M. TUPIN. « Interactions of hydrogen with zirconium alloying elements and oxygen vacancies in monoclinic zirconia ». In : *Acta Mater.* 225 (fév. 2022), p. 117547. ISSN : 1359-6454. DOI : [10.1016/j.actamat.2021.117547](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117547).
- [140] Y. HATANO et al. « Transport mechanism of hydrogen through oxide film formed on zircaloy-4 ». In : *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239.3 (mar. 1999), p. 445-448. ISSN : 1588-2780. DOI : [10.1007/BF02349048](https://doi.org/10.1007/BF02349048).
- [141] J. HEYD, G. E. SCUSERIA et M. ERNZERHOF. « Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential ». In : *J. Chem. Phys.* 118.18 (avr. 2003), p. 8207-8215. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.1564060](https://doi.org/10.1063/1.1564060).
- [142] S. E. TAYLOR et F. BRUNEVAL. « Understanding and correcting the spurious interactions in charged supercells ». In : *Phys. Rev. B* 84.7 (août 2011), p. 075155. DOI : [10.1103/PhysRevB.84.075155](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075155).
- [143] P. J. HARROP et J. N. WANKLYN. « The dielectric constant of zirconia ». In : *Br. J. Appl. Phys.* 18.6 (juin 1967), p. 739-742. ISSN : 0508-3443. DOI : [10.1088/0508-3443/18/6/305](https://doi.org/10.1088/0508-3443/18/6/305).
- [144] B. D. C. BELL et al. « The effect of Nb on the corrosion and hydrogen pick-up of Zr alloys ». In : *Acta Mater.* 132 (juin 2017), p. 425-431. ISSN : 1359-6454. DOI : [10.1016/j.actamat.2017.04.063](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.063).
- [145] P. BOSSIS, J. THOMAZET et F. LEFEBVRE. « Study of the Mechanisms Controlling the Oxide Growth Under Irradiation : Characterization of Irradiated Zircaloy-4 and Zr-1Nb-O Oxide Scales ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : 13th International Symposium, ASTM STP1423*. Sous la dir. de G. D. MOAN et P. RUDLING. West Conshohocken, PA : ASTM International, déc. 2002, p. 190-221. ISBN : 978-0-8031-2895-8. DOI : [10.1520/STP11390S](https://doi.org/10.1520/STP11390S).
- [146] M. TUPIN et al. « Understanding of Corrosion Mechanisms after Irradiation : Effect of Ion Irradiation of the Oxide Layers on the Corrosion Rate of M5 ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : 18th International Symposium, ASTM STP1597*. Sous la dir. de R. COMSTOCK et A. MOTTA. West Conshohocken, PA : ASTM International, jan. 2018, p. 415-447. ISBN : 978-0-8031-7641-6. DOI : [10.1520/STP159720160081](https://doi.org/10.1520/STP159720160081).

- [147] M. MOOREHEAD et al. « Comprehensive investigation of the role of Nb on the oxidation kinetics of Zr-Nb alloys ». In : *Corros. Sci.* 155 (juil. 2019), p. 173-181. ISSN : 0010-938X. DOI : [10.1016/j.corsci.2019.04.017](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.017).
- [148] D. PÊCHEUR et al. « Mössbauer Investigations of the Chemical States of Tin and Iron Atoms in Zirconium Alloy Oxide Film ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry : 13th International Symposium, ASTM STP1423*. Sous la dir. de G. D. MOAN et P. RUDLING. West Conshohocken, PA : ASTM International, déc. 2002, p. 135-153. ISBN : 978-0-8031-2895-8. DOI : [10.1520/STP11387S](https://doi.org/10.1520/STP11387S).
- [149] H. J. MATZKE. In : *Canadian Report AECL-2585*. Chalk River, Ontario : Atomic Energy of Canada Limited, 1966.
- [150] J.-P. CROCOMBETTE. « First-principles study with charge effects of the incorporation of iodine in UO₂ ». In : *J. Nucl. Mater.* 429.1 (oct. 2012), p. 70-77. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2012.05.037](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.05.037).
- [151] P. VIRTANEN et al. « SciPy 1.0 : Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python ». In : *Nat. Methods* 17 (2020), p. 261-272. DOI : [10.1038/s41592-019-0686-2](https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2).
- [152] C. G. VAN DE WALLE. « Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide ». In : *Phys. Rev. Lett.* 85.5 (juil. 2000), p. 1012-1015. DOI : [10.1103/PhysRevLett.85.1012](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1012).
- [153] E. A. HODILLE et al. « Hydrogen in beryllium oxide investigated by DFT : on the relative stability of charged-state atomic versus molecular hydrogen ». In : *J. Phys. : Condens. Matter* 30.30 (juil. 2018), p. 305201. ISSN : 0953-8984. DOI : [10.1088/1361-648X/aacd86](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aacd86).
- [154] S. SUMAN et al. « Hydrogen in Zircaloy : Mechanism and its impacts ». In : *Int. J. Hydrogen Energy* 40.17 (mai 2015), p. 5976-5994. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2015.03.049](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.049).
- [155] M. H. YOUN et al. « Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalyst supported on mesoporous yttria-stabilized zirconia ». In : *Int. J. Hydrogen Energy* 34.13 (juil. 2009), p. 5390-5397. ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2009.05.051](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.051).
- [156] L. AKHKOZOV et al. « Zirconia-based materials in alternative energy devices - A strategy for improving material properties by optimizing the characteristics of initial powders ». In : *Int. J. Hydrogen Energy* (2021). ISSN : 0360-3199. DOI : [10.1016/j.ijhydene.2021.11.193](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.193).
- [157] N. S. MCINTYRE et al. « Migration of hydrogen through thin films of ZrO₂ on Zr-Nb alloy ». In : *J. Vac. Sci. Technol. A* 9.3 (mai 1991), p. 1402-1405. ISSN : 0734-2101. DOI : [10.1116/1.577635](https://doi.org/10.1116/1.577635).
- [158] M. LESLIE et M. J. GILLAN. « The Energy And Elastic Dipole Tensor Of Defects In Ionic-Crystals Calculated By The Supercell Method ». In : *J. Phys. C : Solid State Phys.* 18.5 (fév. 1985), p. 973-982. ISSN : 0022-3719. DOI : [10.1088/0022-3719/18/5/005](https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/5/005).

- [159] H. R. SCHOBER. « Introduction to lattice dynamics ». In : *Interstitial Intermetallic Alloys*. Sous la dir. de F. GRANDJEAN, G. J. LONG et K. H. J. BUSCHOW. NATO ASI Series. Dordrecht : Springer Netherlands, juin 1995, p. 197-223. ISBN : 978-94-010-4130-0. DOI : [10.1007/978-94-011-0295-7](https://doi.org/10.1007/978-94-011-0295-7).
- [160] *VASP_BOND_FIX* process. https://github.com/Chengcheng-Xiao/VASP_BOND_FIX. Accessed : 2021-01-13.
- [161] A. JANOTTI et C. G. VAN DE WALLE. « Native point defects in ZnO ». In : *Phys. Rev. B* 76 (16 oct. 2007), p. 165202. DOI : [10.1103/PhysRevB.76.165202](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202).
- [162] L. B. SHI, Y. P. WANG et M. B. LI. « Native defect formation and migration in monoclinic zirconium dioxide ». In : *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (nov. 2014), p. 586-592. ISSN : 1369-8001. DOI : [10.1016/j.mssp.2014.07.040](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.07.040).
- [163] J. YANG, M. YOUSSEF et B. YILDIZ. « Oxygen self-diffusion mechanisms in monoclinic ZrO₂ revealed and quantified by density functional theory, random walk analysis, and kinetic Monte Carlo calculations ». In : *Phys. Rev. B* 97 (2 jan. 2018), p. 024114. DOI : [10.1103/PhysRevB.97.024114](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.024114).
- [164] H. LI, M. G. GLAVICIC et J. A. SZPUNAR. « A model of texture formation in ZrO₂ films ». In : *Mater. Sci. Eng. A* 366.1 (fév. 2004), p. 164-174. ISSN : 0921-5093. DOI : [10.1016/S0921-5093\(02\)00787-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00787-6).
- [165] J. LIN et al. « Analysis on volume fraction and crystal orientation relationship of monoclinic and tetragonal oxide grown on Zr-2.5Nb alloy ». In : *J. Nucl. Mater.* 334.2 (sept. 2004), p. 200-206. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2004.06.003](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.06.003).
- [166] A. MADEYSKI et W. W. SMELTZER. « Oxygen diffusion in monoclinic zirconia ». In : *Mater. Res. Bull.* 3.4 (avr. 1968), p. 369-375. ISSN : 0025-5408. DOI : [10.1016/0025-5408\(68\)90008-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90008-1).
- [167] F. J. KENESHEA et D. L. DOUGLASS. « The diffusion of oxygen in Zirconia as a function of oxygen pressure ». In : *Oxid. Met.* 3.1 (jan. 1971), p. 1-14. ISSN : 1573-4889. DOI : [10.1007/BF00604736](https://doi.org/10.1007/BF00604736).
- [168] U. BROSSMANN et al. « Oxygen diffusion in ultrafine grained monoclinic ZrO₂ ». In : *J. Appl. Phys.* 85.11 (juin 1999), p. 7646-7654. ISSN : 0021-8979. DOI : [10.1063/1.370567](https://doi.org/10.1063/1.370567).
- [169] L. PRIESTER. *Les joints de grains de la théorie à l'ingénierie*. 1st ed. Les Ulis, France : EDP Sciences, 2006. ISBN : 2-86883-872-3.
- [170] W. BOLLMANN. « General Geometrical Theory of Crystalline Interfaces ». In : *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*. Sous la dir. de W. BOLLMANN. Berlin, Heidelberg : Springer, 1970, p. 143-185. ISBN : 978-3-642-49173-3. DOI : [10.1007/978-3-642-49173-3_12](https://doi.org/10.1007/978-3-642-49173-3_12).
- [171] V. Y. GERTSMAN, A. P. ZHILYAEV et J. SZPUNAR. « Near coincidence site lattice misorientations in monoclinic zirconia ». In : *Scr. Mater.* 35.11 (déc. 1996), p. 1247-1251. ISSN : 1359-6462. DOI : [10.1016/1359-6462\(96\)00303-X](https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00303-X).

- [172] J. A. DAWSON et I. TANAKA. « Proton incorporation and trapping in ZrO₂ grain boundaries ». In : *J. Mater. Chem. A* 2.5 (fév. 2014), p. 1400-1408. ISSN : 2050-7496. DOI : [10.1039/C3TA14029F](https://doi.org/10.1039/C3TA14029F).
- [173] J. A. DAWSON et I. TANAKA. « Significant Reduction in Hydration Energy for Yttria Stabilized Zirconia Grain Boundaries and the Consequences for Proton Conduction ». In : *Langmuir* 30.34 (sept. 2014), p. 10456-10464. ISSN : 0743-7463. DOI : [10.1021/la501860k](https://doi.org/10.1021/la501860k).
- [174] A. G. MARINOPOULOS. « First-principles study of hydrogen configurations at the core of a high-angle grain boundary in cubic yttria-stabilized zirconia ». In : *J. Phys. : Condens. Matter* 26.2 (jan. 2014), p. 025502. ISSN : 0953-8984. DOI : [10.1088/0953-8984/26/2/025502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/2/025502).
- [175] A. G. MARINOPOULOS. « Protons in cubic yttria-stabilized zirconia : Binding sites and migration pathways ». In : *Solid State Ion.* 315 (fév. 2018), p. 116-125. ISSN : 0167-2738. DOI : [10.1016/j.ssi.2017.12.006](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.006).
- [176] E. C. DICKEY, X. FAN et S. J. PENNYCOOK. « Structure and Chemistry of Yttria-Stabilized Cubic-Zirconia Symmetric Tilt Grain Boundaries ». In : *J. Am. Ceram. Soc.* 84.6 (2001), p. 1361-1368. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.2001.tb00842.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00842.x).
- [177] T. OYAMA et al. « Numerical analysis of solute segregation at $\Sigma 5$ (310)/[001] symmetric tilt grain boundaries in Y₂O₃-doped ZrO₂ ». In : *Phys. Rev. B* 71.22 (juin 2005), p. 224105. DOI : [10.1103/PhysRevB.71.224105](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.224105).
- [178] Z. MAO, S. B. SINNOTT et E. C. DICKEY. « Ab Initio Calculations of Pristine and Doped Zirconia $\Sigma 5$ (310)/[001] Tilt Grain Boundaries ». In : *J. Am. Ceram. Soc.* 85.6 (2002), p. 1594-1600. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.2002.tb00317.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00317.x).
- [179] A. G. MARINOPOULOS. « First principles study of segregation to the $\Sigma 5$ (310) grain boundary of cubic zirconia ». In : 23.8 (fév. 2011), p. 085005. ISSN : 0953-8984. DOI : [10.1088/0953-8984/23/8/085005](https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/8/085005).
- [180] D.-H. KIM, B.-K. KIM et Y.-C. KIM. « Energy barriers for proton migration in yttrium-doped barium zirconate super cell with $\Sigma 5$ (310)/[001] tilt grain boundary ». In : *Solid State Ion.* 15th International Conference on Solid State Protonic Conductors 213 (avr. 2012), p. 18-21. ISSN : 0167-2738. DOI : [10.1016/j.ssi.2011.05.016](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.05.016).
- [181] M. A. GOMEZ et al. « The effect of yttrium dopant on the proton conduction pathways of BaZrO₃, a cubic perovskite ». In : *J. Chem. Phys.* 132.21 (juin 2010), p. 214709. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.3447377](https://doi.org/10.1063/1.3447377).
- [182] G. GREGORI, R. MERKLE et J. MAIER. « Ion conduction and redistribution at grain boundaries in oxide systems ». In : *Prog. Mater. Sci.* 89 (août 2017), p. 252-305. ISSN : 0079-6425. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2017.04.009](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.009).
- [183] M. K. HOSSAIN et al. « A review on experimental and theoretical studies of perovskite barium zirconate proton conductors ». In : *Emerg. Mater.* 4.4 (août 2021), p. 999-1027. ISSN : 2522-574X. DOI : [10.1007/s42247-021-00230-5](https://doi.org/10.1007/s42247-021-00230-5).

- [184] K. P. MCKENNA et A. L. SHLUGER. « First-principles calculations of defects near a grain boundary in MgO ». In : *Phys. Rev. B* 79.22 (juin 2009), p. 224116. DOI : [10.1103/PhysRevB.79.224116](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.224116).
- [185] W. MAO et al. « Hydrogen diffusion along grain boundaries in erbium oxide coatings ». In : *J. Nucl. Mater.* Proceedings of the 16th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-16) 455.1 (déc. 2014), p. 360-365. ISSN : 0022-3115. DOI : [10.1016/j.jnucmat.2014.06.063](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.063).
- [186] A. RIOT. « Rétention du tritium dans les parois en béryllium d'ITER : modélisation ab initio de son insertion dans l'oxyde et aux joints de grains ». Thèse de Doctorat. Université de Toulouse, jan. 2023.
- [187] Y. A. DU et al. « First-principles study on the interaction of H interstitials with grain boundaries in α - and γ -Fe ». In : *Phys. Rev. B* 84.14 (oct. 2011), p. 144121. DOI : [10.1103/PhysRevB.84.144121](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.144121).
- [188] X. J. SHEN, D. TANGUY et D. CONNÉTABLE. « Atomistic modelling of hydrogen segregation to the $\Sigma 9$ (221){110} symmetric tilt grain boundary in Al ». In : *Philos. Mag.* 94.20 (juil. 2014), p. 2247-2261. ISSN : 1478-6435. DOI : [10.1080/14786435.2014.910333](https://doi.org/10.1080/14786435.2014.910333).
- [189] X. J. SHEN et al. « Segregation of hydrogen and vacancies at the $\Sigma 5$ (210)[001] symmetric tilt grain boundary in Ni and influence on cohesion ». In : *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 29.5 (mai 2021), p. 055004. ISSN : 0965-0393. DOI : [10.1088/1361-651X/abdc6a](https://doi.org/10.1088/1361-651X/abdc6a).
- [190] X. LIU et al. « Effects of grain boundary and boundary inclination on hydrogen diffusion in α -iron ». In : *J. Mater. Res.* 26.21 (nov. 2011), p. 2735-2743. ISSN : 2044-5326, 0884-2914. DOI : [10.1557/jmr.2011.262](https://doi.org/10.1557/jmr.2011.262).
- [191] J.-H. SHIM et al. « Atomistic simulation of hydrogen diffusion at tilt grain boundaries in vanadium ». In : *Met. Mater. Int.* 19.6 (nov. 2013), p. 1221-1225. ISSN : 2005-4149. DOI : [10.1007/s12540-013-6012-0](https://doi.org/10.1007/s12540-013-6012-0).
- [192] V. Y. GERTSMAN, A. P. ZHILYAEV et J. A. SZPUNAR. « Grain boundary misorientation distributions in monoclinic zirconia ». In : *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 5.1 (jan. 1997), p. 35-52. ISSN : 0965-0393. DOI : [10.1088/0965-0393/5/1/003](https://doi.org/10.1088/0965-0393/5/1/003).
- [193] J. E. BAILEY et L. ROTHERHAM. « The monoclinic-tetragonal transformation and associated twinning in thin films of zirconia ». In : *Proc. R. Soc. Lond. A* 279.1378 (juin 1964), p. 395-412. DOI : [10.1098/rspa.1964.0112](https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0112).
- [194] E. BISCHOFF et M. RÜHLE. « Twin Boundaries in Monoclinic ZrO₂ Particles Confined in a Mullite Matrix ». In : *J. Am. Ceram. Soc.* 66.2 (1983), p. 123-127. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.1983.tb09988.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09988.x).
- [195] P. K. SCHELLING, S. R. PHILLPOT et D. WOLF. « Mechanism of the Cubic-to-Tetragonal Phase Transition in Zirconia and Yttria-Stabilized Zirconia by Molecular-Dynamics Simulation ». In : *J. Am. Ceram. Soc.* 84.7 (2001), p. 1609-1619. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.2001.tb00885.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00885.x).

- [196] M. O. ZACATE et al. « Defect cluster formation in M₂O₃-doped cubic ZrO₂ ». In : *Solid State Ion.* 128.1 (fév. 2000), p. 243-254. ISSN : 0167-2738. DOI : [10.1016/S0167-2738\(99\)00348-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00348-3).
- [197] M. KILO et al. « Oxygen diffusion in yttria stabilised zirconia—experimental results and molecular dynamics calculations ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5.11 (mai 2003), p. 2219-2224. ISSN : 1463-9084. DOI : [10.1039/B300151M](https://doi.org/10.1039/B300151M).
- [198] A. DWIVEDI et A. N. CORMACK. « A computer simulation study of the defect structure of calcia-stabilized zirconia ». In : *Philos. Mag. A* 61.1 (jan. 1990), p. 1-22. ISSN : 0141-8610. DOI : [10.1080/01418619008235554](https://doi.org/10.1080/01418619008235554).
- [199] R. F. SABIRIANOV, A. RUBINSTEIN et F. NAMAVAR. « Enhanced initial protein adsorption on engineered nanostructured cubic zirconia ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13.14 (avr. 2011), p. 6597-6609. ISSN : 1463-9084. DOI : [10.1039/C0CP02389B](https://doi.org/10.1039/C0CP02389B).
- [200] K. C. LAU et B. I. DUNLAP. « Molecular dynamics simulation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) crystalline and amorphous solids ». In : *J. Phys. : Condens. Matter* 23.3 (jan. 2011), p. 035401. ISSN : 0953-8984. DOI : [10.1088/0953-8984/23/3/035401](https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/3/035401).
- [201] J. HOUSKA. « Force field for realistic molecular dynamics simulations of ZrO₂ growth ». In : *Comput. Mater. Sci.* 111 (jan. 2016), p. 209-217. ISSN : 0927-0256. DOI : [10.1016/j.commatsci.2015.09.025](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.09.025).
- [202] G. V. LEWIS et C. R. A. CATLOW. « Potential models for ionic oxides ». In : *J. Phys. C : Solid State Phys.* 18.6 (fév. 1985), p. 1149. ISSN : 0022-3719. DOI : [10.1088/0022-3719/18/6/010](https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/6/010).
- [203] L. R. MARTINS, M. S. SKAF et B. M. LADANYI. « Solvation Dynamics at the Water/Zirconia Interface : Molecular Dynamics Simulations ». In : *J. Phys. Chem. B* 108.51 (déc. 2004), p. 19687-19697. ISSN : 1520-6106. DOI : [10.1021/jp0470896](https://doi.org/10.1021/jp0470896).
- [204] R.-S. ZHANG et al. « Physical description of the monoclinic phase of zirconia based on the bond-order characteristic of the Tersoff potential ». In : *Front. Phys.* 16.3 (fév. 2021), p. 33505. ISSN : 2095-0470. DOI : [10.1007/s11467-020-1044-7](https://doi.org/10.1007/s11467-020-1044-7).
- [205] R. STORN et K. PRICE. « Differential evolution - A simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces ». In : *J. Global Optim.* 11.4 (déc. 1997), 341-359. ISSN : 0925-5001. DOI : [10.1023/A:1008202821328](https://doi.org/10.1023/A:1008202821328).

