

Approche multi-échelle atomistique-continue pour la détermination de la rupture des joints de grains dans le dioxyde d'uranium – UO₂

Z. A. Manrosoa^{1,2}, A. Chrysochoos¹, A. Jelea², Y. Monerie¹, F. Perales²

¹LMGC, Université Montpellier 2, France, {zafilaza-armi.manrosoa, yann.monerie, andre.chrysochoos}@umontpellier.fr

²IRSN, Cadarache, France, {zafilaza-armi.manrosoa, andrei.jelea, frederic.perales}@irsn.fr

Résumé — Dans un réacteur nucléaire, lors d'une hypothétique situation accidentelle, les gaz de fission accumulés aux joints de grains des pastilles d'UO₂ peuvent entraîner la rupture de ceux-ci. Actuellement, les seuils de rupture utilisés dans les codes de simulation du combustible méritent d'être consolidés par l'expérience et la théorie. Le but de cette étude multi-échelle est d'obtenir, par des calculs de type cohésifs-volumiques à l'échelle mésoscopique avec des modèles de ruptures issus de calculs de dynamique moléculaire à l'échelle atomistique, des paramètres mécaniques pour la fissuration des joints de grains.

Mots clefs — multi-échelle, calculs atomistiques, modèle de zones cohésives, dioxyde d'uranium.

1 Introduction

Le combustible standard dans les réacteurs à eau sous pression (REP), le dioxyde d'uranium (UO₂), est un matériau polycristallin. Les gaz rares tels que le xénon et le krypton, qui se forment dans l'UO₂ par fission des noyaux des isotopes d'uranium, ont une très faible solubilité dans la matrice d'UO₂ et précipitent dans les grains sous forme de bulles intragranulaires dont la migration conduit à des bulles intergranulaires aux joints de grain (Figure 1). Les gaz de fission contenus dans les bulles intergranulaires peuvent être relâchés dans les volumes libres des crayons combustibles par un mécanisme de croissance/interconnexion des bulles ou bien par un mécanisme de rupture fragile des joints de grains. Le premier type de mécanisme est responsable du relâchement pendant les rampes de puissance alors que le deuxième mécanisme est responsable du relâchement pendant des transitoires accidentels comme le RIA (accident de réactivité) ou l'APRP (accident de perte de réfrigérant primaire), où la température du combustible augmente rapidement, conduisant à l'apparition d'une surpression au niveau des bulles intergranulaires et à la rupture des joints de grains suivie par le relâchement des gaz de fission.

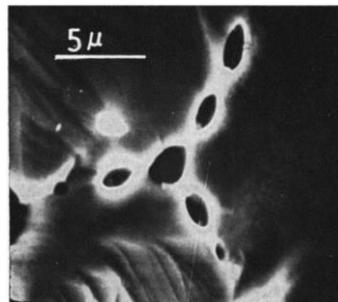


Figure 1 – UO₂ irradié présentant des bulles intergranulaires [1].

Les méthodes quantiques permettent l'étude atomistique des phénomènes de rupture des joints de grains en captant l'importante modification de la densité électronique autour du joint de grains concerné. Le principal inconvénient des méthodes quantiques est un temps de calcul souvent prohibitif, conduisant à une utilisation plus fréquente des potentiels semi-empiriques pour décrire les interactions atomiques dans les calculs atomistiques. Afin de combiner les avantages des simulations quantiques (bonne

précision) avec celles des potentiels semi empiriques (temps de simulation raisonnables), un potentiel semi empirique à charges variables (SMTB-Q) été développé pour l'UO₂. Ce potentiel a déjà été utilisé dans le code atomistique LAMMPS dans le cadre de l'étude des joints de grains et des phénomènes de rupture ayant lieu au niveau de ceux-ci. Afin de remonter à des critères de rupture macroscopiques, des calculs mécaniques de la rupture à l'échelle mésoscopique, échelle du matériau, sont nécessaires.

Dans le cadre du laboratoire MIST (laboratoire commun IRSN/CNRS/Université de Montpellier), l'IRSN développe une approche micromécanique reposant sur une approche cohésive-volumétrique à l'aide des notions de Modèles de Zones Cohésives Frottantes (MZCF) et de méthodes de modélisation numérique des systèmes multicorps dans le cadre de l'approche Non Smooth Contact Dynamics (NSCD) [2]. Le code de calcul associé, XPER, permet d'analyser les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures au sein des matériaux hétérogènes. Cette plateforme numérique, alimentée par des données obtenues à l'échelle atomistique, permet d'effectuer les études de rupture à l'échelle mésoscopique.

Pendant un RIA, la montée rapide de la température provoque la surpressurisation des bulles intergranulaires et conduit à la séparation des surfaces entre les grains d'UO₂. Cette séparation se produit lorsqu'un seuil de rupture en contrainte est atteint. Dans cette étude, on cherche à estimer cette contrainte seuil de séparation. Le système modèle pour représenter ce mécanisme de rupture est celui d'un ensemble de deux volumes (monocristaux) séparés par une interface appelé « le joint de grains » (Figure 2). Les joints de grains constituent une classe d'interface solide définie par un angle de déviation. Cet angle de déviation est le résultat de la rotation des monocristaux autour d'un axe de rotation d'une certaine orientation (voir Figure 2b). Un joint de grains peut être caractérisé par le vecteur d'axe de rotation \hat{e} , le vecteur perpendiculaire au plan du joint de grain \hat{e}_{GB} et l'angle de déviation θ (voir Figure 2a). Si le vecteur \hat{e} est orthogonal au vecteur \hat{e}_{GB} , le joint de grains est de type "tilt" alors que si les deux vecteurs sont parallèles, le joint de grains est de type "twist".

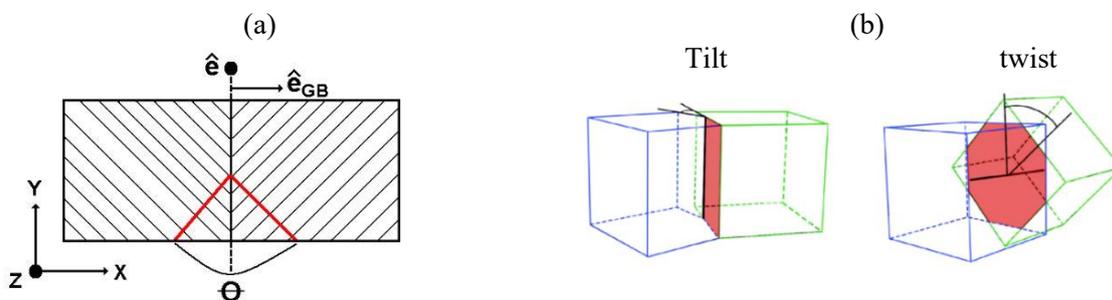


Figure 2 – Représentation d'un joint de grains avec ses paramètres caractéristiques (a) [3] et schéma illustratif de la rotation de deux monocristaux autour d'un axe (b).

Les joints de grains peuvent être représentés d'une manière complète par la notation $\theta^\circ [l_1, l_2, l_3], (k_1, k_2, k_3)$ où θ° est l'angle de déviation, $[l_1, l_2, l_3]$ représente l'ensemble des indices définissant l'orientation de l'axe de rotation des monocristaux et (k_1, k_2, k_3) représentent les ensembles des indices qui caractérisent les facettes des deux monocristaux formant le joint de grains.

La rotation des deux monocristaux fait apparaître à l'interface un réseau de sites atomiques communs ou coïncidents (Coïncident Site Lattice ou CSL). Pour cette raison, de nombreux auteurs préfèrent représenter les joints de grains en utilisant une notation de type $[l_1, l_2, l_3], (k_1, k_2, k_3) \Sigma n$, où " Σn " donne des indications sur la densité des sites coïncidents.

2 Modélisation

2.1 Echelle atomique : Dynamique Moléculaire - DM

La dynamique moléculaire classique est fondée sur la mécanique newtonienne où les propriétés d'un ensemble de particules sont déterminées en connaissant la trajectoire de chaque particule au cours du temps. Les atomes sont modélisés par des masses ponctuelles m_i interagissant entre elles et obéissant à la loi de la mécanique newtonienne classique ($\vec{f}_i = m_i \vec{a}_i$). Les forces interatomiques \vec{f} peuvent être obtenues par des calculs quantiques. En raison des temps de calcul associés à ce type de calculs, les simulations de dynamique moléculaire s'appuient essentiellement sur une description des interactions atomiques à l'aide de « potentiels semi-empiriques » : fonctions analytiques dont les paramètres ont une origine empirique ou sont déterminés à partir des calculs quantiques (ab initio).

2.1.1 Potentiel interatomique semi-empirique SMTB-Q

Le potentiel semi-empirique SMTB-Q est utilisé dans cette étude pour calculer les propriétés de volume, de surface et des joints de grains dans le dioxyde d'uranium. Ce potentiel permet d'obtenir une description fiable des liaisons iono-covalentes, comme celles présentes dans l' UO_2 [4]. Les propriétés structurales et l'énergie cohésive calculées avec ce potentiel sont en accord avec les calculs ab initio et les données expérimentales [1]-[3].

Dans le cadre du modèle SMTB-Q, l'énergie totale du système s'exprime comme la somme entre un terme d'ionisation (E_{ion}), un terme coulombien (E_{coul}), un terme covalent (E_{cov}) et un terme répulsif (E_{rep}) :

$$E_{tot} = E_{ion} + E_{coul} + E_{cov} + E_{rep} \quad (1)$$

Le potentiel SMTB-Q fait usage de 11 paramètres, détaillés dans les travaux de G. Sattonnay et R. Tétot [4].

2.1.2 Contrainte atomique

À l'issue d'un calcul de dynamique moléculaire, on peut calculer des grandeurs d'intérêt comme des moyennes temporelles sur plusieurs configurations. Ainsi, la contrainte atomique peut être calculée à l'aide de l'équation suivante [5] :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -\frac{1}{V} \left\langle \sum_{i \in V} m_i \underline{v}_i \otimes \underline{v}_i + \sum_{i \in V} \underline{r}_i \otimes \underline{F}_i \right\rangle \quad (2)$$

où $\underline{\underline{\sigma}}$ est le tenseur de contrainte, V est le volume du système, m_i , \underline{r}_i , \underline{v}_i et \underline{F}_i sont respectivement la masse, le vecteur position, le vecteur vitesse et la résultante des forces agissant sur l'atome i . \otimes et $\langle . \rangle$ représentent respectivement l'opérateur du produit tensoriel et la moyenne arithmétique.

2.1.3 Travail de séparation

Dans un cas où un système est soumis à une traction uniaxiale dans la direction Oy , la matrice représentative du tenseur des contraintes se limite à une seule composante σ_{yy} non nulle et permet ensuite la construction de courbes de traction $\sigma_y(\varepsilon_{yy})$, dont l'intégration donne le travail de séparation ($G_I^{\Sigma n}$) :

$$G_I^{\Sigma n} = L_y \int_0^{\varepsilon_c} \sigma_{yy}(\varepsilon_{yy}) d\varepsilon_{yy} \quad (3)$$

où L_y est la dimension initiale du système au long de l'axe de traction (y dans ce cas), ε_{yy} est la composante yy du tenseur de déformation. ε_c est la déformation critique à laquelle a lieu la rupture telle que σ_{yy} s'annule.

2.2 Echelle mésoscopique : Modèle Zone Cohésive – CZM

L'approche Modèles de Zones Cohésives (CZM) est locale et permet de décrire de manière explicite une discontinuité de conditions aux limites mixtes aux interfaces des Éléments finis. Les CZM permettent ainsi de modéliser de manière explicite le comportement des joints de grains jusqu'à leur rupture en utilisant une approche multicorps (Figure 3).

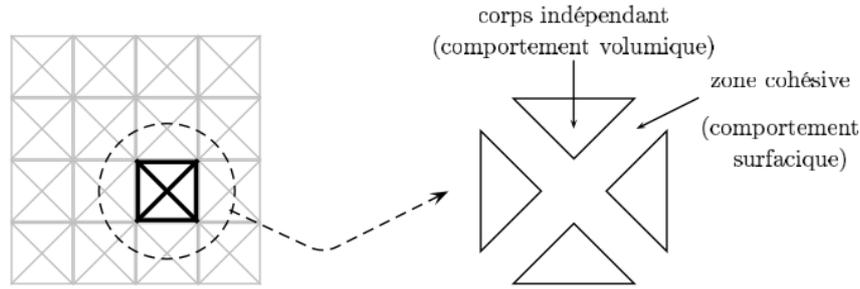


Figure 3 – Stratégie multicorps : chaque maille est un corps (solide) lié aux autres mailles par des zones cohésives [2]-[6]

La loi utilisée pour décrire le comportement surfacique adoucissant est une loi d'endommagement décrite de la manière suivante [6] :

$$R^{adh} = K(\beta) \cdot [\underline{u}] \quad (4)$$

avec

$$K(\beta) = \beta \left(C_N \underline{n} + C_T \frac{\underline{u}_T \otimes \underline{u}_T}{\|\underline{u}_T\|^2} \right) \quad (5)$$

R^{adh} est la résistance surfacique pouvant être décomposée en des composantes tangentielle et normale et, $[\underline{u}]$ est le saut de déplacement. La variable β , comprise entre 0 et 1, décrit le degré d'endommagement surfacique. C_N et C_T sont respectivement des raideurs linéiques interfaciales normale et tangente, \underline{u}_T est le saut de déplacement tangent et \underline{n} le vecteur normal.

Sous l'hypothèse d'une liaison initiale parfaite et d'une égalité des contraintes cohésives maximales normale et tangente ($C_N = C_T$). Les principaux paramètres à déterminer sont réduits aux raideurs interfaciales initiales $C_N = C_T$ et ω l'énergie de référence surfacique ou de fissuration (un paramètre lié à l'évolution de la variable β). La raideur initiale interfaciale C_N dépend de la taille de maille [6].

3 Simulations numériques

Les simulations à l'échelle atomique ont été conduites en utilisant des méthodes atomistiques statiques (minimisation d'énergie potentielle à 0 K en gradients conjugués [7]) et des méthodes de type dynamique moléculaire (pour les systèmes à température non-nulle), avec le logiciel LAMMPS [8]. À l'échelle mésoscopique, les simulations ont été effectuées en utilisant le modèle des zones cohésives à l'aide du code XPER [2].

3.1 Etude du phénomène de rupture de l'UO₂ à l'échelle atomique

Il n'est pas possible d'établir une population représentative de l'UO₂ à partir des données de la littérature. Néanmoins, les différents auteurs [9]-[10]-[11] s'accordent sur la présence systématique des joints de grains de type $\Sigma 3$ et $\Sigma 5$, même pour un petit échantillon. Parmi les autres types de joints de grains, $\Sigma 29$ est l'un des joints de grains les moins stables, considéré par certains auteurs [11] comme représentatif pour les joints de grains généraux (les plus fréquents). Dans un premier temps, un joint de grains a été sélectionné pour représenter l'UO₂ : $\Sigma 3$ (le plus stable).

Le système contenant le joint de grains $\Sigma 3$ est soumis à une traction uniaxiale selon la direction normale au plan du joint de grains, à des températures comprises entre 0 K et 2000 K. La description du système contenant ce joint de grains est donnée dans le Tableau 1:

Caractéristiques	[110], (111) $\Sigma 3$
Angle : θ°	70,50°
Dimension : $a_1 \times a_2 \times a_3$ (Å ³)	23,21 × 107,19 × 151,59
Nombre d'atomes	27648

Tableau 1 - Description du système contenant le joint de grains $\Sigma 3$.

Les systèmes contenant des joints de grains sont décrits à l'aide de modèles tri-périodiques. Ces systèmes ont été construits avec le logiciel ATOMSK [12] puis relaxés en dynamique moléculaire.

3.1.1 Cas d'un système $\Sigma 3$ à température non-nulle

La température est maintenue constante dans l'ensemble des simulations de traction effectuées : les systèmes sont préalablement relaxés aux températures correspondantes (500 K, 1000 K, 1500 K et 2000 K). Pendant les simulations de traction, la température et la pression sont contrôlées en utilisant le thermostat et le barostat de Nose-Hoover [13]. Le pas de temps d'intégration en dynamique moléculaire est fixé à 0,2fs [14]. Deux vitesses de déformation sont étudiées 10^9 s^{-1} et 10^8 s^{-1} .

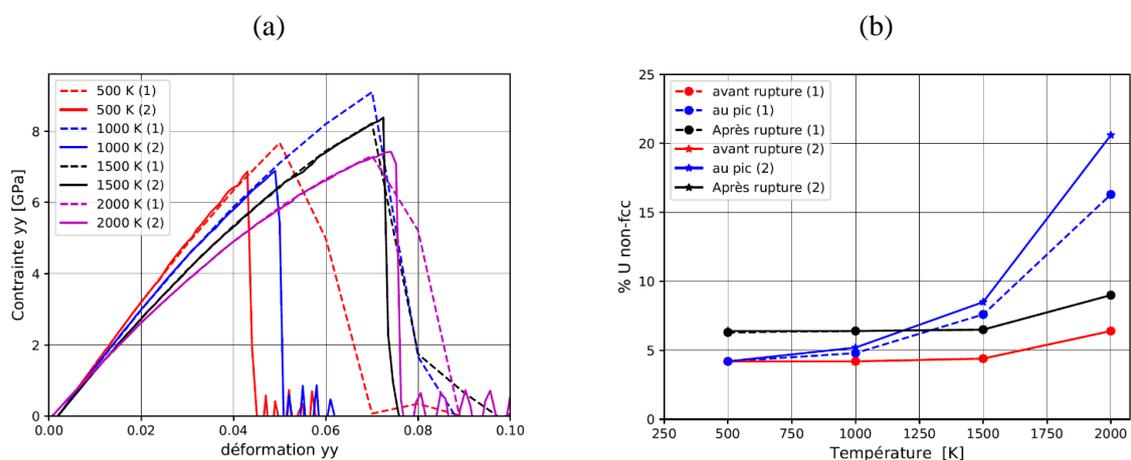


Figure 4 - Courbes contrainte-déformation obtenues pour plusieurs températures et deux vitesses de déformation : (1) 10^9 s^{-1} et (2) 10^8 s^{-1} , pour le joint de grains [110], (111) $\Sigma 3$ (a) – Proportions des atomes d'uranium non-fcc en fonction de la température obtenue avec l'analyse CNA (Common Neighbor Analysis) (b)

La vitesse de déformation a un impact sur les courbes de traction (Figure 4). À des vitesses basses, la rupture se produit plus précocement qu'à des vitesses de déformation plus élevées conduisant à des

valeurs du travail de séparation, de la déformation à rupture et d'une majorité des contraintes maximales plus basses qu'à haute vitesse. Une vitesse de déformation basse permet a priori au système de se trouver proche de son état d'équilibre à chaque pas de déformation. La rupture se produit de préférence au niveau des deux joints de grains, les joints de grains étant les régions les moins stables du système. L'analyse des voisins communs, ou CNA (Common Neighbor Analysis) [15] (Figure 4), permet de mettre en évidence les atomes d'uranium de type fcc et non-fcc ainsi que la variation de leurs proportions dans le système pendant la sollicitation. Cette analyse n'a pas mis en évidence la formation de nouvelles phases ou la nucléation de dislocations au niveau des joints de grains. Les profils des courbes de traction sont tous caractéristiques d'une rupture fragile.

3.1.2 Cas d'un système $\Sigma 3$ à température nulle

Des simulations de traction à la température de 0 K en employant pour la relaxation la méthode du gradient conjugué sont effectuées. Après rupture du joint de grain avec la formation de deux fragments, le processus inverse, de recohésion, est simulé en rapprochant les deux fragments jusqu'à leur recollement. Des simulations de ce type ont déjà été décrites dans la référence [16].

L'analyse des courbes de traction montre que les valeurs des déformations à contrainte maximale, ε_{yy}^{max} , des contraintes maximales, σ_{yy}^{max} , et du travail de séparation, $G_I^{\Sigma n}$, sont plus importantes à 0 K (Tableau 2). Après rupture, l'énergie potentielle du système diminue considérablement, mais reste supérieure à celle du système initial non-déformé. La différence à 0 K entre l'énergie potentielle du système rompu et celle du système initial représente l'énergie dissipée pour la décohésion des joints de grains G_I^{dec} et sa valeur est inférieure au travail de séparation $G_I^{\Sigma n}$ (Tableau 2).

Σn	$G_I^{\Sigma n}$ (J/m ²)	G_I^{dec} (J/m ²)	σ_{yy}^{max} (GPa)	ε_{yy}^{max}
$\Sigma 3$	6,62	2,10	10,87	0,066

Tableau 2 - Valeurs du travail de séparation ($G_I^{\Sigma 3}$), de l'énergie de décohésion (G_I^{dec}), de la contrainte maximale (σ_{yy}^{max}) et de la déformation à contrainte maximale (ε^{max}) obtenues à 0 K lors de la traction et de la récohésion.

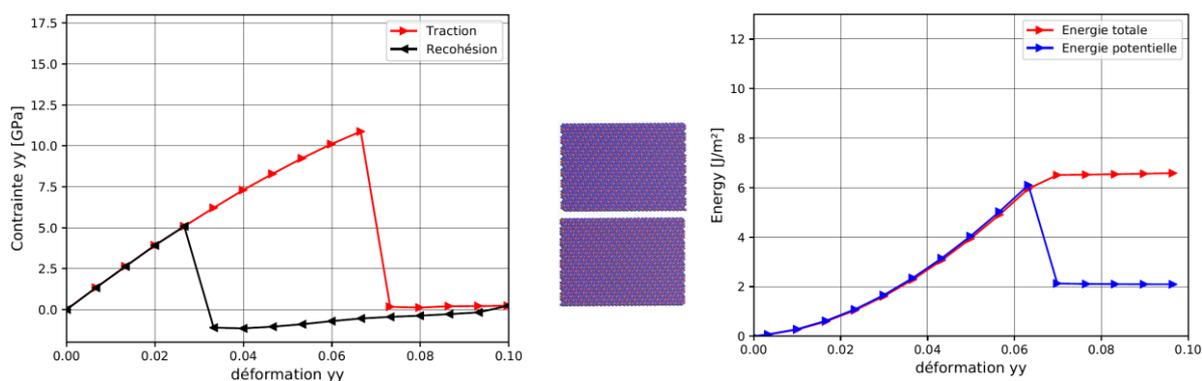


Figure 5 - Courbes contrainte-déformation (gauche) et énergie-déformation (droite) obtenues à partir des essais de traction-recohésion pour le joint de grains $\Sigma 3$ à 0 K.

En ce qui concerne le processus inverse, de recohésion, dans le cas du joint de grains $\Sigma 3$, les deux fragments obtenus, à la suite de la rupture, cicatrisent (profil noir haut gauche de la Figure 5). La raideur initiale, avant rupture, est retrouvée lorsque les deux fragments sont suffisamment proches ($m^{ax} = 0,027$). Cette cicatrisation est accompagnée d'une libération d'énergie (énergie fournie par le système) due aux

attractions des atomes sur les faces de la fissure. Ce phénomène peut être expliqué par la nature du faciès de rupture formé qui ne présente aucune rugosité pour ce joint de grains.

3.2 Etude du phénomène de rupture de l'UO₂ à l'échelle mésoscopique

L'influence de la présence d'une bulle dans un système d'UO₂ parfait est étudiée. Deux systèmes sont comparés : sans bulle (volume homogène) et avec une bulle intergranulaire de forme lenticulaire. Les propriétés élastiques adoptées sont issues des calculs de dynamique moléculaire pour de l'UO₂ parfait : module de Young $E = 306,25$ GPa, module de cisaillement $G = 74,8$ GPa et coefficient de poisson $\nu = 0,21$. La loi cohésive décrite précédemment est utilisée. Un seul paramètre matériau doit être identifié : l'énergie de référence surfacique ou l'énergie de fissuration ω , correspondant au travail de séparation homogénéisé de l'échelle atomistique. À ce stade de l'étude, l'énergie de fissuration est identifiée comme une valeur moyenne du travail de séparation à l'échelle atomistique ($\omega = 5$ J/m²). Une bulle intergranulaire, d'un rayon $R = 1,12$ μm et d'une hauteur totale $h = 1,8$ μm , est considérée. Le VER est un parallélépipède de mesure 5 $\mu\text{m} \times 10$ $\mu\text{m} \times 5$ μm , qui est suffisamment grand pour introduire une bulle à l'intérieur en s'affranchissant des effets de bord. La taille des mailles est $L_{mesh} = 0,4$ μm , les raideurs linéiques interfaciales normale et tangente sont $C_N = C_T = 10^{19}$ Pa/m.

La zone cohésive est appliquée uniquement à l'interface au niveau du joint de grains : la configuration est identique à celle de l'échelle atomique à 3 ordres de grandeur près. Les simulations permettent de quantifier l'effet de la présence de la bulle sur la réduction de la résistance en traction du système d'UO₂ (Figure 6).

Les premiers résultats permettent d'appréhender les phénomènes de rupture avec la présence et l'absence de bulle à l'échelle mésoscopique. Pour un système avec bulle, la fissuration débute aux frontières de la bulle, au niveau de l'interface, puis se propage dans la zone cohésive (Figure 6).

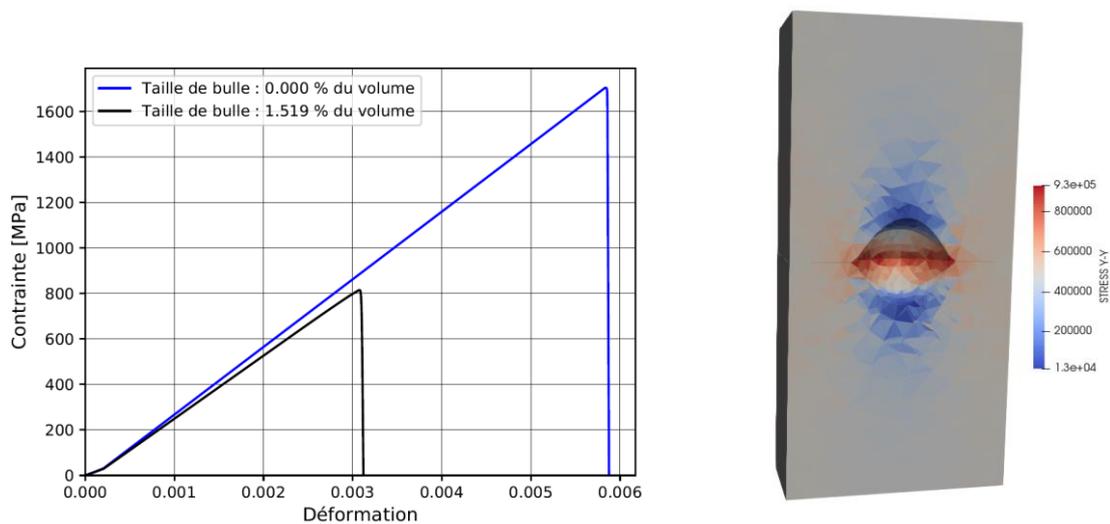


Figure 6 – Courbes contrainte-déformation moyennes (gauche) et champs de contraintes y-y au pic pendant la rupture (droite).

4 Conclusions

À l'échelle atomique, les grandeurs d'intérêt comme la contrainte à rupture, le travail de séparation fissuration et l'énergie de décohésion ont pu être déterminées pour le joint de grains $\Sigma 3$. La contrainte maximale atteinte pendant la traction, pour $\dot{\epsilon} = 10^8$ s⁻¹ à température non-nulle, se situe entre 6,89 GPa et 8,40 GPa et le travail de séparation se situe entre 2,28 J/m² et 5,18 J/m². Pour $\dot{\epsilon} = 10^9$ s⁻¹ à température non-nulle, la contrainte maximale se situe entre 7,31 GPa et 9,22 GPa et le travail de séparation se situe

entre 3,84 J/m² et 6,37 J/m². Aucune tendance nette n'est mise en évidence en ce qui concerne la variation de ces grandeurs avec la température.

L'essai de traction-récohésion à 0 K a permis de déterminer l'énergie de décohésion, qui est la différence entre l'énergie potentielle du système après rupture et celle du système initial (non-déformé). La contrainte maximale atteinte pendant la traction est de 10,87 GPa et le travail de séparation est de 6,62 J/m².

Les profils des courbes de traction sont toutes caractéristiques d'une rupture fragile et l'analyse CNA n'a pas mis en évidence la formation de nouvelles phases ou la nucléation de dislocations au niveau des joints de grains.

Les vitesses de déformation imposées sont très élevées ($> 10^7 \text{ s}^{-1}$) par rapport aux taux de déformation habituellement utilisés en mécanique du solide mais elles sont justifiées par le coût numérique des calculs.

À l'échelle mésoscopique, la méthode des zones cohésives permet de modéliser de manière explicite les joints de grains. La présence d'une bulle baisse de manière considérable la contrainte à rupture de l'UO₂.

Références

- [1] P. T. Sawbridge and S. Electron, "The effect of fission to surface," vol. 41, pp. 112–114, 1971.
- [2] F. Perales, F. Dubois, Y. Monerie, B. Piar, and L. Stainier, "A NonSmooth Contact Dynamics-based multi-domain solver: Code coupling (Xper) and application to fracture," *Eur. J. Comput. Mech.*, vol. 19, no. 4, pp. 389–417, 2010.
- [3] A. JELEA, "Etude de la rupture des joints de grains de l'UO₂ par des méthodes atomistiques," Rapport interne IRSN, N°00146, 2020.
- [4] G. Sattonnay and R. Tétot, "Bulk, surface and point defect properties in UO₂ from a tight-binding variable-charge model," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 12, 2013.
- [5] A. P. Thompson, S. J. Plimpton, and W. Mattson, "General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 15, 2009.
- [6] F. Perales, "Fissuration des matériaux à gradient de propriétés. Application au Zicaloy hydruré," 2005.
- [7] A. R. Leach, *Molecular Modelling Principles and Applications*. Pearson Education Limited, 2001.
- [8] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *J. Comput. Phys.*, no. 117, pp. 1–19, 1995.
- [9] P. V. Nerikar *et al.*, "Grain boundaries in uranium dioxide: Scanning electron microscopy experiments and atomistic simulations," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 6, pp. 1893–1900, 2011.
- [10] E. Bourasseau, A. Mouret, P. Fantou, X. Iltis, and R. C. Belin, "Experimental and simulation study of grain boundaries in UO₂," *J. Nucl. Mater.*, vol. 517, pp. 286–295, 2019.
- [11] X. M. Bai, Y. Zhang, and M. R. Tonks, "Testing thermal gradient driving force for grain boundary migration using molecular dynamics simulations," *Acta Mater.*, vol. 85, pp. 95–106, 2015.
- [12] P. Hirel, "Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 197, pp. 212–219, 2015.
- [13] B. S. Frenkel, Daan, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. 2001.
- [14] A. JELEA, "Etude atomistique sur la stabilité et la rupture de trois joints de grains représentatifs dans l'UO₂," Rapport interne IRSN, 2020.
- [15] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, "Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 19, pp. 4950–4963, 1987.
- [16] A. Van der Ven and G. Ceder, "The thermodynamics of decohesion," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 5, pp. 1223–1235, 2004.