



**HAL**  
open science

# Étude du comportement thermique et sous irradiation du xénon dans l'oxycarbure de zirconium

Gaëlle Gutierrez

► **To cite this version:**

Gaëlle Gutierrez. Étude du comportement thermique et sous irradiation du xénon dans l'oxycarbure de zirconium. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10276 . tel-00670024v2

**HAL Id: tel-00670024**

**<https://theses.hal.science/tel-00670024v2>**

Submitted on 13 Sep 2013

**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.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET D'ASTROPHYSIQUE

DIPLOME DE DOCTORAT  
(arrêté du 7 août 2006)  
Spécialité : Physique des matériaux

Soutenance prévue le 15/12/2011

par

Gaëlle GUTIERREZ

## **Etude du comportement thermique et sous irradiation du xénon dans l'oxycarbure de zirconium**

Directrice de thèse : N.Moncoffre  
Co-Directrice de thèse : N.Toulhoat

JURY :	M I. Vickridge	Président du Jury
	Mme N.Moncoffre	Directrice de thèse
	Mme N.Toulhoat	Co-Directrice de thèse
	Mme. M-F. Barthe	Rapporteur
	M P. Trocellier	Rapporteur
	M F. Carré	Examineur
	M A. Maître	Examineur
	M P. Nédélec	Examineur



*« Il faut toujours viser la lune, car même en cas d'échec, on atterrît dans les étoiles. »*

Oscar Wilde



# Remerciements

Je remercie tout d'abord **Bernard Ille** et **Guy Chanfray**, directeurs de l'IPNL, pour m'avoir accueillie au sein de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon.

Ce manuscrit et moi-même devons beaucoup à trois personnes qui ont répondu quotidiennement à toutes les « petites questions » que je pouvais avoir. Elles ont su par leurs gentillesse veiller au bon déroulement de cette thèse malgré les quelques embuches que j'ai pu rencontrer. Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement **Nathalie Moncoffre**, ma directrice de thèse et directrice du groupe ACE. Sa rigueur scientifique, sa gentillesse quotidienne et ses expressions imagées m'auront épaulé au cours de ces trois années. C'est naturellement que je remercie ensuite ma deuxième directrice de thèse, **Nelly Toulhoat**. Véritable boule d'énergie et de dynamisme, son enthousiasme bienveillant et ses bonnes idées m'auront accompagné au cours de mes nombreux déplacements durant ces trois années. Enfin, derrière ces deux bonnes fées se cachent un Yoda junior, nommé **Yves Pipon**, toujours disponible et souriant malgré tous ses enseignements. Merci à toi de m'avoir appris à prendre position, de m'avoir guidé sans m'imposer ton avis et d'avoir toujours répondu présent même si le temps te manquait.

Je remercie **Marie-France Barthe** et **Patrick Trocellier** d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je les remercie pour les discussions enrichissantes que nous avons eues et les remarques pertinentes qu'ils m'ont fait.

Je tiens à exprimer ma gratitude à **Franck Carré**, **Alexandre Maître** et **Patrick Nédélec** pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail. Nos échanges m'ont beaucoup apporté.

Enfin, je remercie sincèrement **Ian Vickridge** pour avoir accepté d'être le président de mon jury.

Je remercie le **GNR Matinex** pour son soutien financier et l'ensemble des membres de Matinex pour nos échanges qui m'ont beaucoup appris sur les réacteurs de GENIV .

Ce travail est le fruit de nombreuses collaborations avec plusieurs laboratoires.

Tout d'abord, je remercie **Alexandre Maître** pour m'avoir accueilli au cours de mes déplacements à Limoges et pour avoir apporté ses compétences scientifiques à ce travail. Nos échanges ont été très enrichissants et ont fait de cette collaboration un atout réel pour ma thèse. Un très grand merci à **Mathieu Gendre** pour tout le temps qu'il a passé à mes côtés me guidant, conseillant et aidant au cours de mes manips de synthèse d'échantillons et d'observations MET.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à **Nikolay Djourelov** et **Patrick Nédélec**. Thank you for having guide me in the positron world.

J'exprime ma gratitude à **Louis Raimbault** qui est parvenu à dompter les interférences des ions polyatomiques et à rendre exploitable les profils SIMS. Je te remercie pour ton thé chaud, nos discussions sur la Chine et la Russie, ainsi que pour ta gentillesse.

Je remercie **Claude Degueldre** pour son aide et les discussions scientifiques fructueuses que nous avons pu échanger lors des conférences E-MRS.

Merci à **Philippe Sainsot** pour m'avoir permis d'effectuer toutes les mesures d'interférométrie optique.

Je remercie aussi **Gérard Panczer** pour les expériences de spectroscopie Raman. Je tiens à exprimer mes remerciements à **Albert Perrat** pour les conseils et le temps qu'il m'a accordé au cours des expériences MEB.

Je tiens à remercier toute l'équipe JANNUS, et plus particulièrement **Yves Serryus** et **Patrick Trocellier** pour avoir réalisé les expériences d'irradiation et pour leur accueil très sympathique lors de ma venue à Saclay.

Je remercie également **Stéphanie Sorieul** et **Laurent Daudin** pour leur disponibilité et leur aide précieuse fournie à Bordeaux sur la nanosonde AIFIRA.

Je remercie l'ensemble du groupe accélérateur. Merci à **Christophe Peaucelle** pour son aide précieuse lors de la conception de la cellule d'irradiation ainsi que lors de la conception des porte-échantillons pour les manip à JANNUS. Un grand merci aux maîtres du faisceau : **Alain Gardon**, **Clément Bernard**, **Yves Champelovier** et **Raphael Fillol**. Merci à la dame de cœur de cette joyeuse équipe **Angela Perrat-Mabilon** pour toutes les implantations, nos discussions au cours des séances de microscopie et pour son éternelle gentillesse.

Merci à tous les membres du groupe ACE qui m'ont accueilli pendant ces trois années et avec qui j'ai passé beaucoup de moments très agréables. Un grand merci à **Clotilde** pour nos discussions tardives, et pour avoir été ma colocataire pendant une semaine dans un monde merveilleux où les bottes fourrées et les écharpes en laine sont inutiles. Un autre très grand merci à **Nico** pour m'avoir suivi dans certains de mes plans galèresss (ah le resto chinois de Bordeaux) et avoir gardé sa pêche en toutes circonstances. Ton rire communicatif raisonnera, je pense encore quelques temps, dans ma tête toute cabossée par tes petites tapes amicales. Je remercie également **Nathalie** pour sa sympathie et **Stéphane** pour sa bonne humeur.

Merci à **Emilie**, ma partenaire de bureau pendant 2 ans et mon amie aujourd'hui, qui m'aura accompagnée tout au long de ces trois années malgré la distance des derniers mois. Merci à **Benoit**, le nouveau doctorant senior du groupe, pour sa gentillesse, sa naïveté parfois, et toutes nos discussions de physiciens un peu perchées ponctuées de franches rigolades. Merci à **René**, le défenseur des causes perdues, pour son ours attitude et nos discussions durant mes premières années de thèse. Merci à la triplète graphite, **Gwennaëlle**, alias Miss Carbone, pour sa compagnie bienveillante (*prochaine étape le vin d'Alsace ;*)), Antoine, alias Mister Chlore, pour m'avoir supportée durant ma dernière année de thèse et être resté zen malgré mes huiles essentielles, et **Maël**, alias Mister Tritium, pour sa sympathie.

Je remercie aussi tous les doctorants de l'IPNL de la liste du midi pour ces repas sympathiques à discuter boson de X, QCD, horoscope et autre. Merci plus particulièrement aux membres fondateurs de cette liste, mes compagnons de route, qui démontrent que la thèse est une aventure scientifique et humaine : **Laure** qui donne un sens aux étoiles, **Hugues** dont la volonté n'a d'égale que la gentillesse, et **Jérémie** qui démontre qu'un mélange Nord-Sud c'est doux, épicé et qu'on en redemande. Je n'oublie pas aussi **Vincent J**, le coureur au grand cœur, et **Nicolas**, le chasseur d'étoiles. Merci à **Vincent L** qui aura su me démontrer que le proverbe « loin des yeux loin du cœur » n'est pas vérifié par l'expérience.

*Je voudrais enfin remercier mes parents, mes deux piliers, mes deux encrages. L'un est resté, l'autre est parti, mais vous m'avez tous deux soutenus durant toutes ces années. Je vous dédie donc ce manuscrit et les bulles de xénon qu'il contient.*

## UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

**Président de l'Université**

**M. A. Bonmartin**

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie  
Universitaire

M. le Professeur D. Simon

M. le Professeur J-F. Mornex

Vice-président du Conseil Scientifique

M. G. Gay

Secrétaire Général

### *COMPOSANTES SANTE*

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles  
Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en  
Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

### *COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE*

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De Marchi

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et  
Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Observatoire de Lyon

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. G. Pignault

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. R. Bernard

Institut Universitaire de Formation des Maîtres



# Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement des réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération de type RNR-G. Ces réacteurs fonctionneront à hautes températures, de 1000°C à 1200°C en situation normale et jusqu'à 2000°C en situation accidentelle. Ils nécessiteront l'emploi de matériaux d'enrobage du combustible chimiquement stables, ayant une bonne transparence aux neutrons, une conductivité thermique élevée et agissant comme barrière de diffusion pour les produits de fission et d'activation les plus mobiles ou volatils. Parmi les céramiques réfractaires envisagées, le carbure de zirconium est un candidat intéressant, notamment car il présente de bonnes capacités de rétention des produits de fission tels que, par exemple, le ruthénium et le césium. Cependant, ses propriétés de rétention vis-à-vis des gaz de fission notamment du xénon n'ont pas été étudiées. Dans ce contexte, nous avons cherché à déterminer le rôle de la température et de l'irradiation sur les capacités de rétention de l'oxycarbure de zirconium vis-à-vis du xénon.

A cet effet, des poudres d'oxycarbure de zirconium de deux stœchiométries  $ZrC_{0.80}O_{0.20}$  et  $ZrC_{0.95}O_{0.05}$  ont été synthétisés. Les échantillons ont été frittés par frittage flash appelé aussi Spark Plasma Sintering (SPS) et frittage sous charge Hot Pressing (HP). L'implantation ionique a été choisie pour introduire le xénon dans ces échantillons.

Afin de vérifier l'effet de la fluence d'implantation sur la migration thermique du xénon dans le  $ZrC_{0.95}O_{0.05}$ , nous avons implanté le xénon à trois fluences :  $10^{15}$ ,  $10^{16}$  et  $10^{17}$  Xe.cm<sup>-2</sup> correspondant respectivement à 0,1, 1 et 10 % atomique au maximum du profil d'implantation. Les échantillons ont ensuite été recuits sous vide secondaire dans une gamme de températures de 1500 à 1800°C afin de simuler les températures accidentelles des RNR-G. Les profils de concentration en xénon ont été analysés par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et microsonde ionique (SIMS) avant et après chaque traitement. Des analyses par microscopie électronique (MEB et MET), par rétrodiffusion élastique résonnante (NBS) et par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS-DBS) ont été réalisées à chaque étape afin de déterminer l'influence de la microstructure, de la teneur en oxygène et le rôle des défauts sur la migration du xénon. Cette étude a montré que le comportement du xénon est majoritairement contrôlé par la présence de bulles. Aux basses fluences ( $10^{15}$  et  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>) le xénon est piégé dans des bulles nanométriques dans les murs de dislocations. Pour une fluence plus élevée ( $10^{17}$  Xe.cm<sup>-2</sup>), la diffusion et la coalescence des bulles de plus grandes tailles conduit au relâchement du xénon aux joints de grains.

Les échantillons de stœchiométrie plus riche en oxygène ( $ZrC_{0.80}O_{0.20}$ ) ont été implantés en xénon à  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>, puis recuits dans une gamme de température de 1500 à 1800°C sous vide secondaire. Les traitements thermiques conduisent à une modification de la microstructure corrélée à une évolution de la teneur en oxygène et à la formation de zircone en surface. Cette transformation s'accompagne d'un important relâchement du xénon.

Parallèlement, nous avons étudié l'influence de l'irradiation sur le comportement du xénon dans des échantillons de  $ZrC_{0.95}O_{0.05}$ . Pour cela, nous avons d'une part effectué des expériences sur la plateforme JANNUS à Saclay en irradiant les échantillons implantés avec des ions tungstène d'énergie 2,85 MeV à une fluence de  $5 \times 10^{15}$  W.cm<sup>-2</sup>, afin de prendre en compte les effets balistiques. D'autre part, nous avons utilisé le Tandem d'Orsay pour étudier les effets liés à l'excitation électronique, avec des ions iode de 200 MeV à une fluence de  $10^{15}$  I.cm<sup>-2</sup>. Dans les deux cas, les irradiations ont été effectuées à l'ambiante et à des températures comprises entre 600 et 1100°C afin de reproduire au mieux les conditions d'irradiation en réacteur. Nous avons observé que ces conditions d'irradiation n'entraînaient pas de migration du xénon.

# Abstract

Refractory ceramics are considered for the GEN IV reactors (GFR). Transition metal carbides, like ZrC, are candidates as components for fuel elements owing to their good thermal stability and their neutronic performance. An extensive study was carried out to elucidate the role of temperature on the diffusion of xenon, an abundant and volatile radionuclide, in zirconium oxycarbide. For that purpose, dense zirconium carbide samples  $\text{ZrC}_{0.8}\text{O}_{0.2}$  and  $\text{ZrC}_{0.95}\text{O}_{0.05}$  were synthesized using Spark Plasma Sintering and Hot Pressing.  $^{136}\text{Xe}^{2+}$  ions were implanted at three fluencies:  $10^{15}$ ,  $10^{16}$  and  $10^{17}$   $\text{at}/\text{cm}^2$ , at an energy of 800 keV. Thermal annealing were carried out under vacuum in a temperature range of 1500°C to 1800°C. The Xe distribution profiles were measured either by Rutherford Backscattering Spectrometry or by Secondary Ion Mass Spectrometry before and after the different treatments. Our results show that the  $\text{ZrC}_{0.8}\text{O}_{0.2}$  stoichiometry is not stable at high temperature and for the  $\text{ZrC}_{0.95}\text{O}_{0.05}$  stoichiometry, the Xe migration behaviour depends on the implantation fluence. The role of the implantation defects, their evolution during annealing and the trapping of Xe into bubbles was evidenced using Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. In order to simulate the effects due to neutron irradiation, irradiation experiments were carried out at the JANNUS irradiation platform at CEA Saclay and the Alto Tandem accelerator at Orsay taking into account the respective roles of the ballistic and electronic processes. We observed that no xenon migration occurred after irradiation.

# Table des matières

<b>TABLE DES MATIERES</b> -----	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION</b> -----	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b> -----	<b>15</b>
I. CONTEXTE DE L'ETUDE -----	16
1.1 Les réacteurs REP -----	16
1.2 Les réacteurs de génération III -----	19
1.3 Les réacteurs de génération IV -----	19
II. LA FILIERE RNR-G -----	21
II.1 Intérêt des neutrons rapides -----	21
II.2 Principe de fonctionnement d'un RNR-G -----	23
II.3 Sollicitations extrêmes des matériaux de l'assemblage combustible -----	23
II.4 Choix des matériaux -----	25
II.4.1 Les matériaux combustibles -----	25
II.4.2 Les matériaux de gainage -----	25
II. PROPRIETES DU CARBURE DE ZIRCONIUM -----	29
II.1 Structure cristallographique -----	29
II.2 Les défauts dans la carbure de zirconium -----	32
II.2.1 Quelques rappels -----	32
II.2.2 Cas du carbure de zirconium -----	33
II.2.3 Génération de défauts par irradiation -----	34
II.3 L'oxydation du carbure de zirconium -----	37
III. COMPORTEMENT DES GAZ INERTES DANS LES CERAMIQUES -----	39
III.1 Expériences/Etudes sur le comportement du xénon -----	39
III.1.1 Diffusion apparente du xénon -----	39
III.1.2 Mécanismes de diffusion atomique du xénon -----	42
III.2 Influence des bulles de Xe sur sa migration -----	43
III.2.1 Nucléation/germination des bulles intragranulaires -----	43
III.2.2 Migration des bulles -----	44
III.2.3 Croissance des bulles -----	45
III.2.4 Remise en solution -----	46
III.2.5 Bulles intergranulaires -----	47
IV. POSITIONNEMENT DE L'ETUDE -----	51
<b>CHAPITRE 2 : PROTOCOLE ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</b> -----	<b>53</b>
I. PROTOCOLE EXPERIMENTAL -----	54
II. SYNTHESE DES PASTILLES ET MISE EN FORME DES ECHANTILLONS -----	56
II.1 Synthèse des pastilles -----	56
II.1.1 Synthèse des poudres -----	56
II.1.2 Frittage des poudres -----	60
II.2 Mise en forme des pastilles -----	64
III. IMPLANTATION DES ECHANTILLONS -----	66
IV. TRAITEMENTS THERMIQUES DES ECHANTILLONS IMPLANTES -----	70
V. IRRADIATIONS DES ECHANTILLONS IMPLANTES -----	72
V.1 Irradiations sur la plateforme JANNUS à Saclay -----	72
V.2 Irradiations au TANDEM d'Orsay -----	74
VI. MESURES DES DISTRIBUTIONS DE XENON ET D'OXYGENE DANS $ZrC_xO_{1-x}$ -----	76
VI.1 Microsonde ionique (SIMS) -----	76
VI.1.1 Principe physique et conditions expérimentales -----	76
VI.1.2 Conversion des spectres expérimentaux en profil de concentration -----	81
VI.2 Analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS) -----	84
VI.3 Rétrodiffusion résonnante : analyse NBS -----	86
VII. ANALYSES MICROSTRUCTURALES ET CRISTALLOGRAPHIQUES DES ECHANTILLONS -----	89
VII.1 Microspectroscopie Raman -----	89
VII.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) -----	89
VII.3 Microscopie Electronique à Transmission (MET) -----	89
VII.4 Spectrométrie d'annihilation de positons par mesure de l'élargissement Doppler (PAS-DBS) -----	91

## CHAPITRE 3 : COMPORTEMENT THERMIQUE DU XENON DANS $ZrC_xO_{1-x}$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ----- 94

I. CORRELATION ENTRE L'EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DU $ZrC_xO_{1-x}$ ET SA TENEUR EN OXYGENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE -----	95
1.1 Etude de $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ -----	95
1.2 Etude de $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ -----	104
1.2.1 Echantillons du cœur d'une pastille -----	104
1.2.2 Echantillons du bord d'une pastille -----	111
1.4 Conclusion -----	114
II. COMPORTEMENT THERMIQUE DU XENON DANS $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ -----	115
II.1 Bord d'une pastille -----	115
II.2 Cœur d'une pastille -----	116
II.3 Discussion -----	118
II. ROLE DE LA CONCENTRATION DE XE SUR SON COMPORTEMENT THERMIQUE DANS $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ -----	120
II.1 Concentration en xénon de 1 % at. au $R_p$ soit $10^{16} Xe.cm^{-2}$ à 800 keV -----	120
II.1.1 Evolution des profils de concentration en xénon -----	120
II.1.2 Evolution de la microstructure -----	121
II.2 Concentration en xénon de 0,1 % at. au $R_p$ soit $10^{15} Xe.cm^{-2}$ à 800 keV -----	126
II.2.1 Evolution des profils de concentration du xénon -----	126
II.2.2 Evolution de la microstructure -----	127
II.3 Concentration en xénon de 10 % at. au $R_p$ soit $10^{17} Xe.cm^{-2}$ à 800 keV -----	130
II.3.1 Evolution des profils de concentration du xénon -----	130
II.3.2 Observations microscopiques -----	134
II.4 Discussion -----	145
III.4 CONCLUSION -----	149

## CHAPITRE 4 : EFFET DE L'IRRADIATION SUR LA MIGRATION DU XENON DANS $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ----- 151

I. INTRODUCTION -----	152
I. EFFET DES DEGATS BALISTIQUES SUR LE COMPORTEMENT DU XENON DANS $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ -----	154
1.1 Conditions d'irradiation -----	154
1.2 Vérification de l'état de surface -----	156
1.3 Evolution des profils de concentration du xénon -----	157
II. EFFET DES DEGATS ELECTRONIQUES SUR LE COMPORTEMENT DU XENON DANS $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ -----	158
II.1 Irradiations par des ions iode de 63 MeV dans $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ implanté -----	158
II.1.1 Conditions d'irradiation -----	158
II.1.2 Vérification de l'état de surface et de la teneur en oxygène -----	160
II.1.3 Vérification de la microstructure -----	162
II.1.4 Evolution des profils de concentration du xénon -----	163
II.2 Irradiations par des ions iode de 200 MeV dans $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ implanté -----	164
II.2.1 Conditions expérimentales -----	164
II.2.2 Vérification de l'état de surface et de la teneur en oxygène -----	165
II.2.3 Evolution des profils de concentration du xénon -----	167
IV. CONCLUSION -----	169
CONCLUSION GENERALE -----	170
LISTE DES FIGURES -----	172
LISTE DES TABLEAUX -----	177
ANNEXE 1 : THEORIE DE LA DIFFUSION -----	179
ANNEXE 2 : PRINCIPE DE L'ANALYSE PAR RETRODIFFUSION ELASTIQUE (RBS) -----	181
ANNEXE 3 : CALCUL ET COMPOSITION DES INCERTITUDES CONCERNANT LES ANALYSES SIMS -----	183
ANNEXE 4 : SPECTROSCOPIE D'ANNIHILATION DE POSITONS PAR MESURE D'ELARGISSEMENT DOPPLER (PAS-DBS) -----	185
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----	190

# Introduction

A l'heure où la population mondiale ne cesse de croître, l'accès à l'énergie devient une problématique de premier ordre. Le nucléaire apparaît comme une source de production d'électricité garantissant une compétitivité économique importante et une émission réduite des gaz à effet de serre.

En France, trois générations de réacteurs nucléaires ont successivement été développées depuis les années 50.

De 1954 à 1972, 9 centrales nucléaires Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG), dites de première génération, utilisant de l'uranium naturel (99,28 % en  $^{238}\text{U}$  et 0,71 % en  $^{235}\text{U}$ ) comme combustible, du graphite nucléaire comme modérateur et du  $\text{CO}_2$  gazeux comme caloporteur, ont été exploitées. En 1973, la décision a été prise d'abandonner cette filière, les réacteurs ont donc été progressivement stoppés jusqu'en 1993, date marquant l'arrêt de la dernière centrale UNGG du Bugey.

A partir des années 1970, la deuxième génération de réacteurs nucléaires, Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), qui constituent aujourd'hui l'intégralité du parc nucléaire français, a été développée en remplacement des UNGG. Ce type de réacteurs fonctionne principalement avec un combustible de type  $\text{UO}_2$  enrichi à hauteur de 3 à 5 % en  $^{235}\text{U}$  et utilise un caloporteur ainsi qu'un modérateur constitué d'eau légère.

Afin de pallier au vieillissement du parc nucléaire, le développement d'une troisième génération, appelée European Pressurized Reactor (EPR<sup>TM</sup>), a été entrepris. La technologie de l'EPR<sup>TM</sup> reprend celle utilisée dans les REP, mais plusieurs améliorations ont été apportées:

- un renforcement de la sûreté (enceintes supplémentaires, renforcement de la cuve),
- une augmentation de la puissance électrique (de 1450 MWe<sup>1</sup> pour les REP les plus récents, à 1600 MWe pour l'EPR) [Areva].

Un réacteur EPR<sup>TM</sup> est en cours de construction en France à Flamanville, il devrait entrer en fonctionnement en 2016. Un accord pour la construction d'un deuxième réacteur à Penly (Seine-Maritime) a été signé en janvier 2009 [EDF].

#

A la fin des années 1990, pour répondre à une augmentation de la demande mondiale en énergie, la communauté internationale a pris conscience de la nécessité de concevoir une nouvelle génération de réacteurs nucléaires. En 2001, les Etats-Unis ont organisé, avec 13 états membres, le forum « Génération IV » (GIF) qui a abouti à la signature en 2005 d'un accord international, encadrant le programme de développement des réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération, signé par 10 des 13 états membres [GenIV]. Cet accord a pour but d'organiser la Recherche et Développement (R&D) nécessaire afin de développer de nouveaux systèmes de production d'énergie nucléaire. Le cahier des charges établi préconise quatre objectifs principaux:

- parvenir à une minimisation de la production des déchets,
- augmenter la compétitivité économique,
- renforcer la sûreté et la fiabilité des réacteurs nucléaires,
- diversifier le nucléaire vers d'autres applications, par exemple vers la cogénération (production d'électricité et d'hydrogène).

Les membres du GIF ont mené une réflexion commune et ont sélectionné six concepts de réacteurs nucléaires, en accord avec un cahier des charges préétabli, dont trois réacteurs utilisant des neutrons rapides : les Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur Gaz (RNR-G), à caloporteur Sodium (RNR-Na), et à caloporteur Plomb (RNR-Pb). Ces réacteurs devraient être mis en fonctionnement vers 2040. Parmi les 6 concepts, deux principaux réacteurs font l'objet de nombreuses études en France : le RNR-

---

<sup>1</sup> MWe signifie Méga Watt électrique.

G et le RNR-Na. La construction d'un prototype de RNR-Na, nommé Astrid<sup>2</sup> (600 MWe), est en principe prévue pour 2020.

En France, les recherches sur les systèmes nucléaires du futur sont intégrées dans la loi de juin 2006 qui fait suite à la loi Bataille de 1991. Le GNR MATériaux INnovants en conditions EXtrêmes (MATINEX) du Programme sur l'Aval du Cycle et la Production d'Energie Nucléaire (PACEN), faisant suite au GNR NOMADE, a été mis en place en 2007 pour encadrer les recherches liées au comportement des matériaux envisagés dans le cœur des réacteurs de génération future.

Mon travail de thèse s'inscrit au sein des actions soutenues par le GNR MATINEX dans le cadre des recherches sur les RNR-G et s'intéresse plus particulièrement à une des céramiques envisagées pour les matériaux de gainage du combustible, le carbure de zirconium. L'objectif de cette étude est de déterminer les capacités de rétention du carbure de zirconium vis-à-vis d'un produit de fission volatil, le xénon. Ce dernier, peu soluble dans le combustible, peut être relâché dans les matériaux de gainage et entraîner un gonflement ainsi qu'une fissuration de l'assemblage. Il est donc important d'évaluer son comportement en condition réacteur pour déterminer ses mécanismes de migration. Toutefois, le ZrC pur est extrêmement difficile à synthétiser, c'est pourquoi nous avons étudié le composé  $ZrC_xO_{1-x}$  pour deux stœchiométries connues et parfaitement contrôlées:  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  et  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ . Nous avons choisi d'étudier de manière découplée l'influence de la température et celle des défauts d'irradiation sur le comportement du xénon.

Le xénon a été introduit par implantation ionique dans les échantillons à plusieurs concentrations atomiques pour déterminer le rôle de sa concentration sur son comportement. Pour découpler les rôles respectifs de la température et de l'irradiation sur la migration du xénon, deux études ont été menées.

- Une première **étude thermique** a été réalisée dans une gamme de température allant de 1500°C à 1800°C, afin de simuler les températures atteintes en conditions accidentelles des RNR-G.
- Une deuxième étude a permis d'évaluer les effets de l'**irradiation** en température.

Les profils de distribution du xénon ont été mesurés avant et après les différents traitements en utilisant deux techniques analytiques différentes, selon la concentration de xénon contenue dans l'échantillon : soit la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) pour les faibles concentrations, soit la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) pour les plus fortes concentrations. De plus, l'évolution de la microstructure et de la composition ainsi que la caractérisation des défauts ont été déterminées en parallèle par microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB/MET), par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) et par microspectroscopie Raman.

Ce manuscrit a été construit de la manière suivante :

- (i) le premier chapitre présente les données bibliographiques utiles à la compréhension de notre étude. Il s'agit des données concernant les RNR-G, le carbure de zirconium, et le comportement du xénon dans des matrices céramiques.
- (ii) le deuxième chapitre détaille les dispositifs et protocoles expérimentaux mis en place pour mener notre étude. Nous nous sommes attachés à décrire les différentes étapes de synthèse et de préparation des échantillons, puis nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées.
- (iii) le troisième chapitre présente le comportement thermique du xénon dans  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  et  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  en prenant en compte les effets de la stœchiométrie en oxygène, de la microstructure et de la concentration de xénon.
- (iv) le chapitre quatre est consacré à l'étude de l'effet de l'irradiation sur le comportement du xénon dans  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  afin d'évaluer l'importance des dégâts balistiques et électroniques sur sa migration.

---

<sup>2</sup> Astrid est l'acronyme de Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration.

# Chapitre 1 : Contexte de l'étude et rappels bibliographiques

*Ce chapitre a pour but de décrire le contexte de notre étude et de présenter les données bibliographiques utiles à la compréhension de ce manuscrit.*

*Dans une première partie, après avoir décrit les réacteurs à eau pressurisée, nous présenterons les réacteurs de nouvelles générations (EPR et génération 4). Nous détaillerons ensuite le fonctionnement des RNR-G. Puis, nous nous intéresserons à l'élément combustible et aux matériaux de gainage retenus.*

*Dans une deuxième partie, nous rappellerons les propriétés cristallographiques du carbure et de l'oxycarbure de zirconium. Ensuite, nous décrirons les défauts pouvant être présents dans le carbure de zirconium et ceux susceptibles d'être formés lors de l'irradiation. Puis, nous présenterons l'effet de l'oxydation thermique et sous irradiation du carbure de zirconium.*

*Dans une troisième partie, nous dresserons l'état de l'art concernant le comportement des gaz inertes dans les céramiques.*

*Enfin, nous situerons notre étude par rapport aux recherches réalisées sur les matériaux de gainage du combustible des RNR-G.*

## I. Contexte de l'étude

---

### *1.1 Les réacteurs REP*

58 réacteurs REP, dits de génération 2, sont en service actuellement et sont répartis en trois groupes en fonction de leur puissance électrique:

- 34 réacteurs de palier CP0 et CPY, construits dans les années 1970 et ayant une puissance électrique de 900 MWe,
- 20 réacteurs de palier P4 et P'4, construits dans les années 1980 et 1990 et ayant une puissance électrique de 1300 MWe,
- 4 réacteurs de palier N4, construits dans les années 1980 et 1990 et ayant une puissance électrique de 1450 MWe.

Deux types de combustibles sont principalement utilisés en REP : le dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) et le Mélange d'Oxydes (MOX), composé de  $\text{UO}_2$  et de dioxyde de plutonium ( $\text{PuO}_2$ ).

Il est nécessaire d'enrichir le combustible  $\text{UO}_2$  en uranium 235, qui n'est présent qu'à hauteur de 0,71% dans l'uranium naturel. En effet, les REP fonctionnent avec des neutrons thermiques<sup>3</sup>, or le seul isotope fissile de l'uranium à cette énergie est l'uranium 235. L'enrichissement, réalisé par diffusion gazeuse à l'usine Eurodif, permet d'obtenir à partir de 138,8 tonnes d'uranium naturel 21,5 tonnes d'uranium enrichi à 3,5% en  $^{235}\text{U}$  utilisable en REP [EDF]. Le combustible ( $\text{UO}_2$  et MOX) se présente sous la forme de disques de 8,2 mm de diamètre pour une épaisseur de 1,4 mm qui sont empilés dans un tube métallique étanche en zircaloy (alliage de zirconium) appelé crayon. Ces derniers sont regroupés par lot de 264 dans un assemblage comme l'illustre la figure 1.1. Entre 157 et 250 assemblages sont introduits dans le réacteur [Areva].

---

<sup>3</sup> Neutrons ayant une énergie de l'ordre 1/40 eV

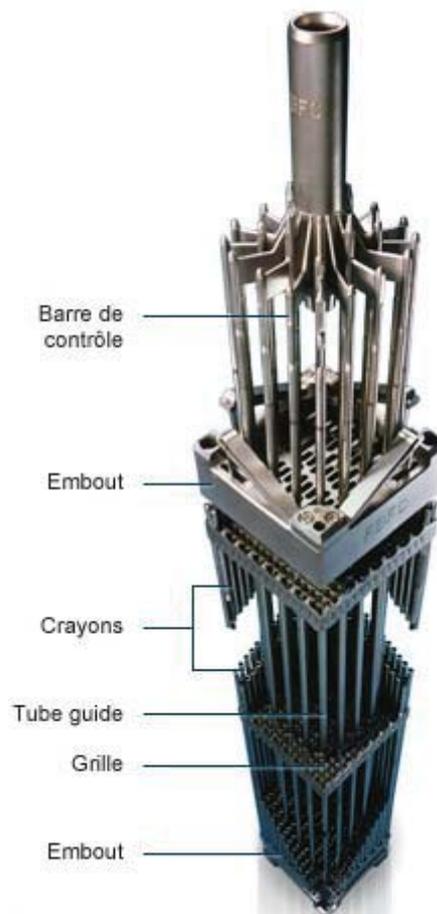
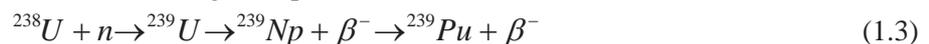
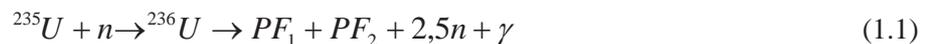


Figure 1.1 Assemblage du combustible dans les REP [EDF]

Les assemblages combustibles sont introduits dans le réacteur pour une durée de 3 à 4 ans dans le cas d'un REP de puissance électrique de 900 MWe ayant un combustible  $\text{UO}_2$  enrichi à 3,5% en uranium 235. Ils sont disposés dans de l'eau pressurisée à 155 bars qui sert de fluide caloporteur et permet de transmettre l'énergie produite dans le cœur du réacteur au circuit secondaire. Les températures d'entrée et de sortie de l'eau pressurisée sont de 293°C et de 328°C [EDF].

Dans le cas du combustible  $\text{UO}_2$ , l'énergie produite au début du fonctionnement en réacteur provient de la fission de  $^{235}\text{U}$  (1.1). Pour le combustible MOX, des noyaux fissiles de  $^{239}\text{Pu}$  sont présents initialement et fissionnent suivant la réaction 1.2. Au cours du fonctionnement en réacteur, les noyaux  $^{238}\text{U}$ , majoritaires dans le combustible ( $\text{UO}_2$  et MOX), produisent par captures fertiles des noyaux de  $^{239}\text{Pu}$  (1.3) qui fissionnent ensuite (1.2).



$^{235}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$  capturent un neutron thermique puis fissionnent en deux noyaux, appelés produits de fission ( $\text{PF}_1$  et  $\text{PF}_2$ ), en libérant en moyenne respectivement 2,5 et 2,8 neutrons rapides d'une énergie d'environ 2 MeV [Beaten06]. La probabilité de fission de  $^{235}\text{U}$  est plus importante en neutrons thermiques qu'en rapides. Les neutrons générés lors de la fission de  $^{235}\text{U}$  étant rapides, ils sont thermalisés par un modérateur, constitué d'eau dans les REP, augmentant ainsi la section efficace de fission de  $^{235}\text{U}$ .

L'énergie cinétique des produits de fission est convertie sous forme d'énergie thermique par l'effet des collisions successives entre les produits de fission et les atomes constitutifs de la matrice traversée. La répartition des produits de fission lors de la fission du  $^{239}\text{Pu}$  et de  $^{235}\text{U}$  par des neutrons rapides et thermiques est présentée sur la figure 1.2.

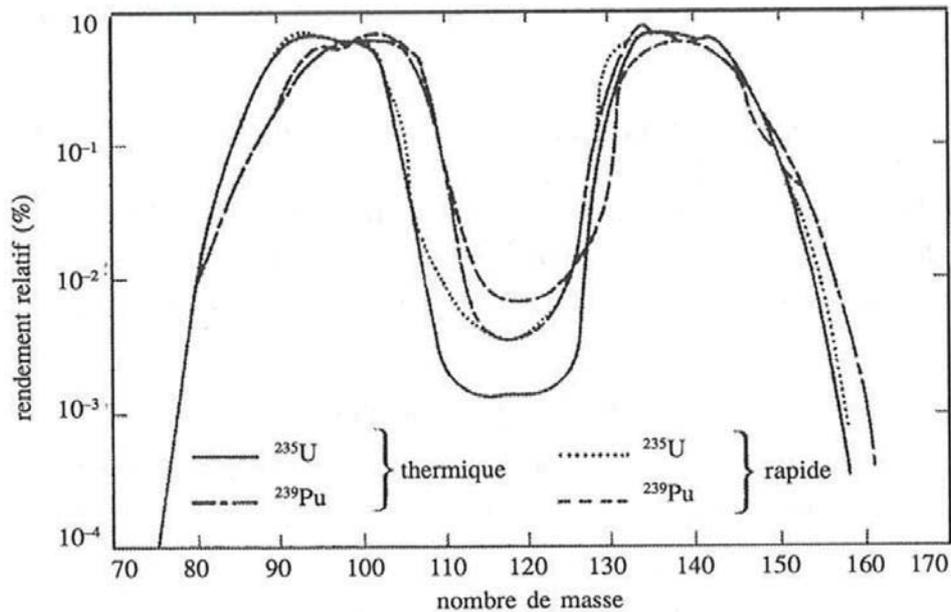


Figure 1.2 Rendement des produits de fission en fonction de leur masse lors de la fission par des neutrons thermiques et rapides de  $^{235}\text{U}$  et du  $^{239}\text{Pu}$  [Bailly96]

Chaque fission induit majoritairement la formation d'un produit de fission « léger » ayant une masse atomique d'environ 100 uma, et d'un produit de fission « lourd » avec une masse d'environ 135 uma. Les produits de fission formés peuvent être classés en différentes catégories suivant leur état chimique [Kleykamp85]:

- les éléments formant des précipités d'oxydes : Rb, Cs, Ba, Mo, Te,
- les éléments formant des précipités métalliques (alliages) : Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Mo...,
- les gaz de fission : Xe, Kr,
- les autres éléments volatils : I, Br et Te,
- les éléments dissous sous forme oxyde dans le combustible : Sr, Zr, Na, Y, La, Ce...

## ***1.2 Les réacteurs de génération III***

Pour répondre à une réglementation renforcée et au vieillissement du parc nucléaire actuel, la troisième génération de réacteurs, appelés EPR<sup>TM</sup>, devrait être mise en fonctionnement vers 2016.

Les réacteurs EPR<sup>TM</sup> reprennent la technologie des REP en y apportant des améliorations en particulier dans le domaine de la sûreté. Des enceintes de confinement supplémentaires seront ajoutées et la cuve située au cœur du réacteur sera renforcée. De plus, en cas de fusion du cœur, un système de récupération du corium, mélange de combustible, d'acier et de zirconium, collectera les matériaux fondus s'écoulant de la cuve en cas de perforation [IRSN]. Dans le but d'augmenter le rendement, un réflecteur de neutrons entourant le cœur sera utilisé pour limiter la fuite des neutrons notamment vers la cuve. De plus, le nombre d'assemblages introduits sera augmenté améliorant le rendement de 33 % pour un REP à 37 % pour l'EPR<sup>TM</sup>.

## ***1.3 Les réacteurs de génération IV***

En 2001, le Département Américain de l'Energie a organisé le Forum International Génération IV (GIF) visant à instaurer une réflexion et une collaboration sur la technologie des futurs réacteurs nucléaires avec les autres états membres, qui sont composés de l'Afrique du Sud, l'Argentine, le Brésil, le Canada, la Chine, la Corée du Sud, la France, la Grande-Bretagne, le Japon, la Russie, la Suisse, et l'EURATOM<sup>4</sup>.

Un accord international, signé en 2005 par 10 des 13 états membres, encadre le programme de développement des réacteurs de quatrième génération. L'objectif de cet accord est d'organiser la recherche et le développement nécessaires à la mise au point de nouveaux systèmes de production d'énergie nucléaire.

Les systèmes de réacteurs nucléaires de 4<sup>ème</sup> génération doivent remplir plusieurs objectifs:

- **permettre un développement plus durable du nucléaire.**  
Un des points faibles des réacteurs REP repose sur la gestion des ressources naturelles en uranium. En effet, nous avons vu que seulement 0,71 % de l'uranium naturel était utilisé dans les réacteurs REP. L'uranium, étant constitué à 99,27 % de <sup>238</sup>U, une meilleure gestion des ressources implique donc de pouvoir consommer <sup>238</sup>U en réacteur.  
De plus, l'emploi des neutrons rapides permettrait une meilleure gestion des déchets car ceux-ci pourraient brûler les actinides mineurs [CEA06, Carre10].
- **augmenter la compétitivité économique.**  
Les rendements thermodynamiques des réacteurs de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> génération sont limités par la nature des caloporteurs utilisés. L'emploi de caloporteurs gaz (CO<sub>2</sub> ou hélium) ou de métaux liquides (Plomb ou Sodium) permettrait d'augmenter la température en sortie du cœur du réacteur et ainsi d'améliorer le rendement.  
De plus, il est envisagé d'utiliser l'énergie nucléaire pour d'autres applications que la production d'électricité. Par exemple, la cogénération, c'est-à-dire la production conjointe d'électricité et d'hydrogène, ou d'électricité et d'eau potable par dessalement de l'eau de mer, deviendrait alors possible grâce aux hautes températures de fonctionnement.
- **renforcer la sûreté et la fiabilité des réacteurs nucléaires.**  
La compétitivité économique de l'énergie nucléaire doit être augmentée, tout en assurant la sûreté des réacteurs.

---

<sup>4</sup> Communauté européenne de l'énergie atomique, instituée en 1957, créée au départ pour coordonner les programmes de recherche sur le nucléaire.

En se basant sur le cahier des charges préétabli, les membres du GIF ont mené une réflexion commune et ont sélectionné six concepts de réacteurs nucléaires [CEA08] :

- le Réacteur à Neutrons Rapides à caloporteur Gaz (RNR-G), refroidi avec de l'hélium sous forme gazeuse,
- le Réacteur à Neutrons Rapides à caloporteur Sodium (RNR-Na), refroidi avec du sodium liquide,
- le Réacteur à Neutrons Rapides à caloporteur Plomb (RNR-Pb), refroidi avec du plomb sous forme liquide,
- le Réacteur à Eau SuperCritique (RESC), refroidi avec de l'eau supercritique<sup>5</sup>, qui fonctionnerait dans une première phase de développement avec des neutrons thermiques,
- le Réacteur à Très Haute Température (RTHT), qui serait refroidi avec de l'hélium gaz. Ce réacteur fonctionnerait avec des neutrons thermiques, et utiliserait un modérateur graphite.
- le Réacteur à Sels Fondus (RSF), refroidi avec des sels fondus et employant des neutrons thermiques avec un modérateur graphite.

Chacun des états membres du GIF étudie un ou plusieurs concepts parmi ces réacteurs innovants. La France a décidé de soutenir plus particulièrement deux réacteurs parmi les six sélectionnés: les réacteurs à neutrons rapides et caloporteur sodium et gaz (RNR-Na et RNR-G).

Mon travail de thèse s'inscrit dans le cadre du développement de la filière des RNR-G qui fonctionneront à des températures élevées (de l'ordre de 1000°C). Ces conditions de fonctionnement extrêmes nécessiteront donc l'emploi de matériaux plus performants au cœur du réacteur présentant de très bonnes propriétés thermo-mécaniques et capables de confiner les radioéléments même lors des situations accidentelles.

---

<sup>5</sup> Eau ayant une température (376°C) et une pression (221 bar), supérieures à celles du point critique liquide-gaz de l'eau.

## II. La filière RNR-G

### II.1 Intérêt des neutrons rapides

Dans le but de comprendre les avantages apportés par l'utilisation des neutrons rapides par rapport aux neutrons thermiques, nous avons comparé les sections efficaces de capture et de fission de  $^{235}\text{U}$ , de  $^{239}\text{Pu}$  et de  $^{238}\text{U}$ , comme le montre la figure 1.3.

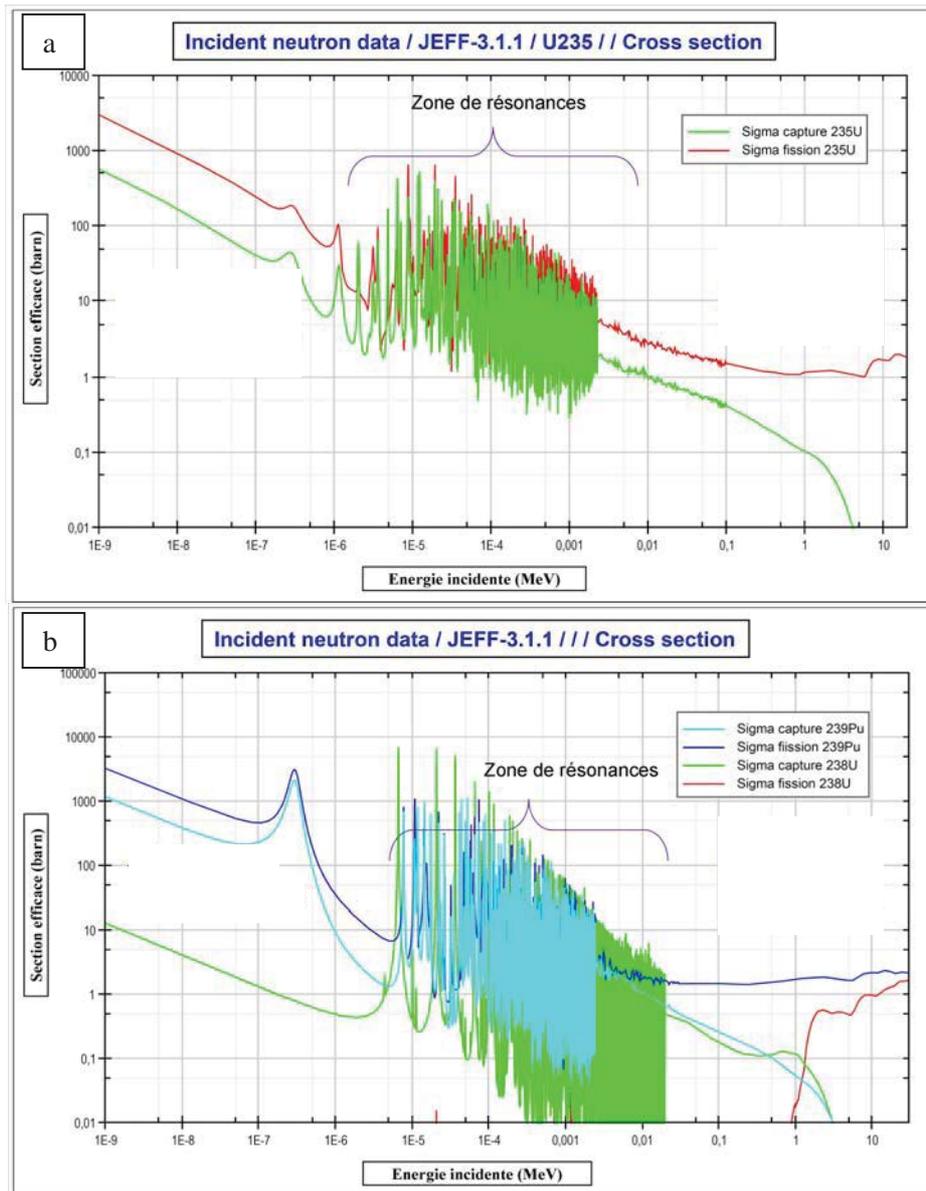
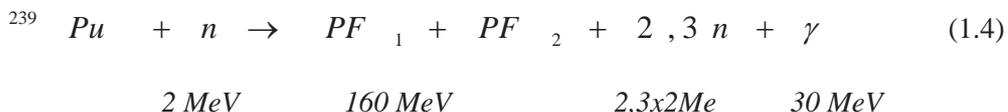


Figure 1.3 Sections efficaces de capture et de fission de a)  $^{235}\text{U}$ , b)  $^{239}\text{Pu}$  et  $^{238}\text{U}$  en fonction de l'énergie du neutron (Schéma tiré de la thèse de René Bes [Bes10])

En observant les figures 1.3.a et 1.3.b, on constate que les sections efficaces de fission et de capture de  $^{239}\text{Pu}$  et  $^{235}\text{U}$  diminuent avec l'utilisation des neutrons rapides. De plus, la section efficace de fission de  $^{238}\text{U}$ , nulle en neutrons thermiques, devient positive en neutrons rapides. Cependant, cette dernière reste faible devant la section efficace de fission de  $^{235}\text{U}$  pour des neutrons thermiques. Ces

considérations impliquent donc l'emploi d'un combustible constitué d'un mélange d'uranium naturel et de plutonium.

L'énergie produite dans les RNR-G proviendra donc majoritairement de la fission de  $^{239}\text{Pu}$  selon la réaction 1.4 qui produit environ 2,3 neutrons.



Le tableau 1.1 présente les produits de fission les plus abondants générés par les réactions 1.4 et 1.2 et le temps de demi-vie des éléments les plus abondants.

Eléments	Isotopes	$\tau_{1/2}$ (jours)	neutrons rapides		neutrons thermiques
			Quantité par isotope (% par fission)	Quantité totale par élément (% par fission)	Quantité totale par élément (% par fission)
Zirconium	95		4,68	4,68	4,95
Nobium	95		4,68	4,68	4,95
Molybdène	99		5,82	5,82	6,18
Technétium	99		5,82	5,82	6,18
Ruthénium	103	39,6	6,59	10,72	11,13
	106	364	4,13		
Tellure	132		4,92	4,92	5,09
Iode	129	$6 \times 10^9$	1,31	18,63	18,43
	131	0,09	4,09		
	133	0,84	6,99		
	135	0,27	6,24		
	137		6,24		
Xénon	133	5,2	7,25	16,77	16,94
	135	0,22	9,47		
Césium	137	$10^4$	6,35	6,35	6,59
Baryum	140		5,30	5,30	5,32
Lanthane	140		5,32	5,32	5,33
Cérium	141	32,5	5,01	8,51	8,96
	144	$10^5$	3,5		

Tableau 1.1 Pourcentages des principaux produits de fission générés par la fission du  $^{239}\text{Pu}$  et temps de demi-vie des produits de fission les plus abondants [AIEA]

Ce tableau montre que le xénon est le deuxième produit de fission formé le plus abondant après l'iode. Bien que son temps de demi-vie soit plus court que celui d'autres radioéléments, le xénon est insoluble et susceptible d'être sous forme de gaz dans le combustible, il est donc important de le maintenir confiné dans le cœur du réacteur. La quantité totale de xénon obtenue est très légèrement plus importante avec des neutrons thermiques qu'avec des neutrons rapides.

A partir de la quantité totale de xénon produite en réacteur, des calculs montrent que la concentration de xénon dans le combustible des RNR-G serait de l'ordre 2 % atomique [Viaud09].

## II.2 Principe de fonctionnement d'un RNR-G

La structure d'un RNR-G est présentée sur la figure 1.4 [CEA06].

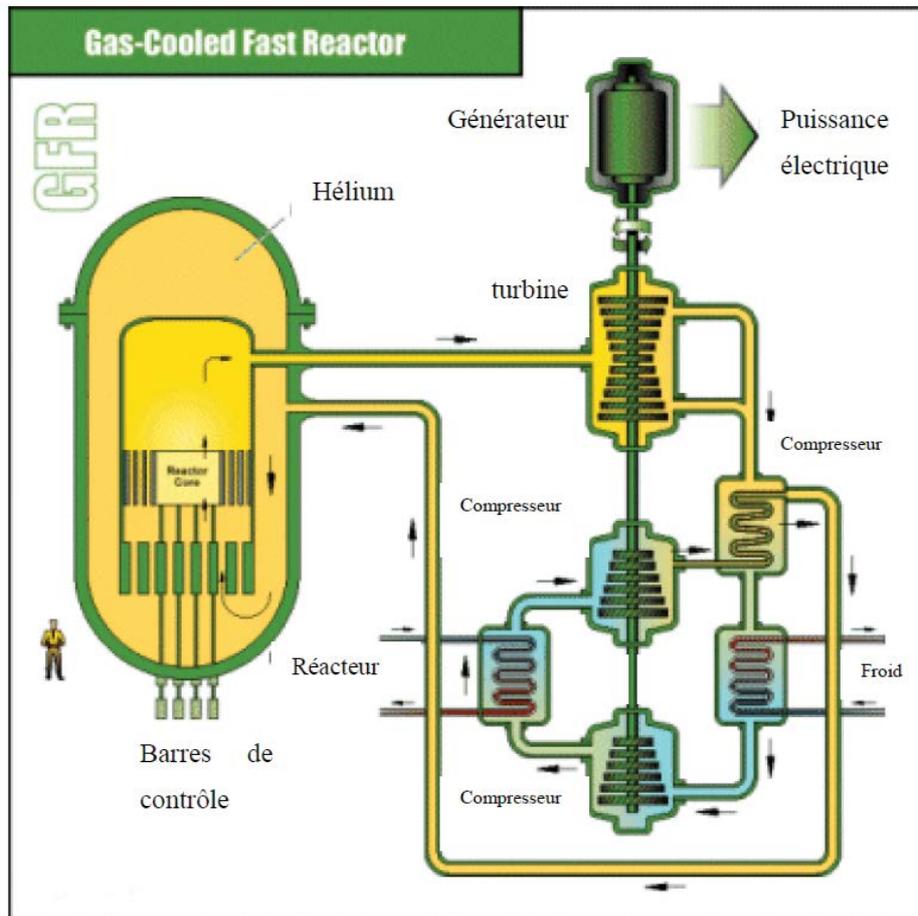


Figure 1.4 Principe d'un RNR-G [CEA06]

L'énergie thermique, produite dans le réacteur par les réactions de fission, est extraite par un caloporteur gaz constitué d'hélium, dont la température en sortie du cœur est de 850°C [CEA]. L'hélium étant peu dense, il est nécessaire de le porter à haute pression (7 MPa) afin d'extraire l'énergie thermique. De plus, ce gaz présente une bonne transparence aux neutrons (pas de ralentissement, ni d'activation neutronique) ainsi qu'une transparence optique qui permettra de faciliter les opérations de maintenance et d'inspection lors du fonctionnement du réacteur.

## II.3 Sollicitations extrêmes des matériaux de l'assemblage combustible

Deux concepts d'assemblage du combustible, présentés sur la figure 1.5, sont envisagés.

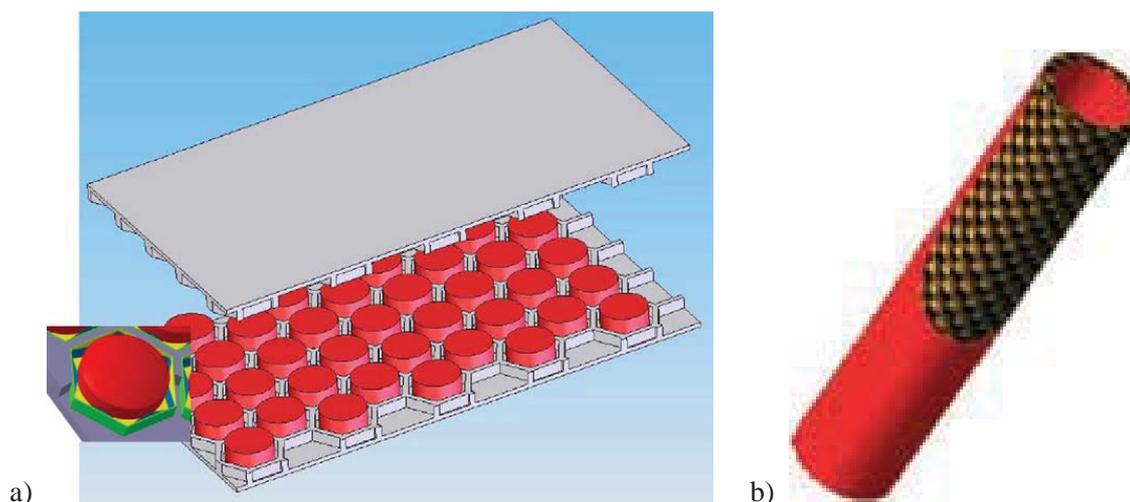


Figure 1.5 Schéma des concepts d'assemblage combustible: a) concept plaque [Carre10] et b) concept aiguille [CEA06]

Les assemblages combustibles, composés d'une phase fissile entourée de matériaux de gainage, seront constitués majoritairement de matériaux de type céramique. L'âme combustible se présente sous la forme d'une pastille avec les dimensions suivantes : entre 10 et 11 mm de diamètre et environ 5 mm de hauteur [Carre10].

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 1.5.a, le **concept plaque** est constitué de deux plaques (10 mm d'épaisseur, 120 mm de largeur et 250 mm de longueur) composées d'alvéoles élémentaires hexagonales contenant chacune une pastille de combustible.

Le second concept dit **aiguille** correspond à une gaine d'environ 1 m de long et de 9 mm de diamètre au centre de laquelle les pastilles de combustible sont empilées (Fig. 1.5.b).

Durant l'exploitation des RNR-G, les matériaux situés dans le cœur du réacteur devront être résistants à des températures nominales de 1375°C pour le combustible et 920 °C pour les matériaux de gainage, ainsi qu'à des températures de 1600 à 2000 °C dans les cas accidentels [Carre10, CEA06].

L'assemblage combustible sera soumis à de nombreuses sources d'irradiation lors du fonctionnement du réacteur:

- les neutrons avec un flux de neutrons rapides de  $1,17 \times 10^{15} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  [Carre10],
- les produits de fission,
- les particules  $\alpha$  d'énergie proche de 5 MeV, émises par les actinides,
- les rayonnements  $\beta$  et  $\gamma$ ,
- les noyaux de recul, de basse énergie de l'ordre de la centaine de keV.

L'interaction entre ces particules et la matière traversée induit des ionisations ainsi que des déplacements d'atomes dans la matrice conduisant à une modification structurale du matériau. Le niveau d'endommagement, dans les matériaux de gainage, a été évalué à 111 déplacements atomiques par atome (dpa) pour la durée de vie totale de l'assemblage combustible [Carre10].

Sous l'effet de la température, les défauts créés par l'irradiation sont remobilisés entraînant la formation de cavités de défauts, à l'origine d'un gonflement des matériaux irradiés, comme cela a été observé pour les matériaux de gainage de type métallique [CEA06, Viaud09].

Au sein de la pastille combustible, lors du fonctionnement des REP, les gaz de fission s'accumulent engendrant des contraintes mécaniques et produisant une augmentation de volume. Ce gonflement induit la formation de fissures dans la pastille, par lesquelles environ 50 % des gaz de

fission, produits dans le combustible, sont relâchés vers les matériaux de gainage [Lemaignan04]. Par conséquent, le xénon pourrait être relâché dans ces matériaux à hauteur de 1 % atomique [Viaud09].

De plus, en fonctionnement réacteur (REP, RNR-G), les particules alpha émises par désintégration des actinides conduisent facilement à la formation de bulles d'hélium dans les céramiques sous l'effet de la température [Zhang04]. Au sein du combustible, la création de bulles aux joints de grains entraîne une fragilisation de ces derniers conduisant à la formation de fissures [Trinkaus03]. De plus, sous l'effet de la température, les atomes d'hélium migreront vers les matériaux de gainage. Or, dans les RNR-G, il est envisagé d'incorporer des actinides mineurs dans le combustible, par conséquent la quantité d'hélium produite devrait donc être plus importante que dans le REP.

## II.4 Choix des matériaux

### II.4.1 Les matériaux combustible

Pour répondre au cahier des charges établi pour les RNR-G, le matériau combustible devra avoir une densité d'atomes fissiles importante ainsi qu'une conductivité thermique élevée, afin de permettre un bon échange thermique avec les matériaux de gainage.

Plusieurs composés de type carbure, nitrure ou oxyde sont envisageables pour l'âme combustible. Le combustible de type oxyde (U,Pu)O<sub>2</sub> possède une conductivité thermique de 2,9 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> tandis que celle des carbures et nitrures est de l'ordre de 19,6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [Pillon]. De ce fait, l'utilisation du combustible de type oxyde est donc moins adaptée que celle des carbures et nitrures dans les RNR-G.

L'utilisation des nitrures en réacteur présente un inconvénient majeur. En effet, l'azote <sup>14</sup>N consomme des neutrons par réaction (n,p) en formant de l'hélium qui réduit la conductivité thermique dans le combustible. D'autre part, la réaction <sup>14</sup>N (n,p) <sup>14</sup>C conduit à la formation de <sup>14</sup>C, un radio-isotope de longue période (5730 ans), ce qui pose donc le problème de la gestion à long terme de ce radionucléide en tant que déchet. Pour utiliser une phase fissile de type nitrure, il serait donc nécessaire d'ajouter une étape d'enrichissement de 50% en <sup>15</sup>N de la phase fissile lors de la synthèse, ce qui complexifierait la production du combustible du type nitrure. La voie carbure est donc actuellement privilégiée.

Il est envisagé d'utiliser des carbures composés d'uranium et de plutonium avec ou sans actinide mineur : **(U, Pu, Am) C** ou **(U, Pu) C** [Carre10].

### II.4.2 Les matériaux de gainage

Les matériaux de gainage du combustible doivent répondre aux exigences imposées par les conditions d'utilisation des RNR-G. Ils doivent posséder une conductivité thermique élevée, une faible absorption des neutrons, une température de fusion élevée et une forte ténacité, c'est-à-dire une bonne résistance à la propagation des fissures.

Les matériaux de gainage envisagés seraient composés d'une ou plusieurs phases céramiques entourée(s) par des parties métalliques appelées liner : un liner interne situé entre le combustible et la céramique et un externe entre la céramique et le caloporteur [CEA06].

#### *Les liners métalliques*

Les liners internes et externes seraient constitués de métaux réfractaires, tel qu'un alliage en tungstène et rhénium, par exemple. Le liner interne, placé entre le combustible et la céramique, aura pour fonction principale de servir de première barrière de rétention aux produits de fission [Viaud09]. Un second liner externe permettrait d'éviter une diffusion du caloporteur hélium dans les céramiques.

L'ajout de deux liners augmente le nombre d'interfaces entre les matériaux dans l'assemblage combustible. Par des mécanismes de diffusion, le liner peut entrer en interaction chimique avec le combustible d'un côté et avec la matrice à base de céramique de l'autre. A l'interface entre le liner et le combustible de type (U,Pu) C, une phase liquide métallique se forme dès 1880°C [Gatin10]. L'interaction entre la céramique de type carbure de silicium et le liner (Mo, W, Re) conduit à la formation de phase d'interaction pour une température de 1200°C [Viaud09].

La formation de ces couches d'interphase fragilise le liner et pourrait conduire à terme à la formation de fissures au travers desquelles les radioéléments seraient relâchés vers les matériaux de gainage en céramique. Des études sont réalisées actuellement pour déterminer la composition de liner la plus résistante aux conditions réacteurs.

### *Les céramiques monolithiques*

Plusieurs matériaux de type céramique sont envisagés : les carbures de silicium, titane, et zirconium, ainsi que les nitrures de titane et de zirconium.

Le tableau 1.2 rassemble les principales caractéristiques de ces céramiques monolithiques.

Matériaux	SiC	TiC	ZrC <sub>0,98</sub>	TiN	ZrN	Références
<b>Masse volumique</b> (g.cm <sup>-3</sup> )	3,2	4,9	6,6	5,4	7,3	[Pierson96]
<b>Température de fusion</b> (°C)	2545	3067	3430	2950	2980	[Pierson96]
<b>Conductivité thermique</b> à 1000°C (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	36	40	35	19,2	20,5	[Pierson96]
<b>Ténacité</b> (MPa.m <sup>1/2</sup> )	5	3,1	2,5	-	-	[Flem05, Cabrer07]

Tableau 1.2 : Caractéristiques du SiC, TiC, ZrC<sub>0,98</sub>, TiN et ZrN

Le carbure de silicium, ainsi que les carbures et nitrures de titane et de zirconium, présentent une bonne conductivité thermique et une température de fusion élevée. De plus, ces céramiques possèdent une faible section efficace d'absorption aux neutrons, par conséquent elles seraient transparentes aux neutrons lors du fonctionnement réacteur. Néanmoins, elles ont une faible ténacité inférieure à 5 MPa.m<sup>1/2</sup>, à titre d'illustration celle du zircaloy varie en fonction de sa composition de 15 à 45 MPa.m<sup>1/2</sup> [AIEA]. Les céramiques sous forme monolithique sont donc fragiles, elles se fragilisent brutalement sans étape de déformation plastique, ce qui implique qu'il faut chercher à améliorer ces propriétés. Deux types de matériaux sont envisagés: les céramiques nanostructurées et les composites à base de céramique que nous allons décrire successivement.

### *Les céramiques nanostructurées*

La synthèse des céramiques nanostructurées nécessite de mettre en place un protocole permettant de produire une quantité suffisante de nanopoudres, tout en contrôlant la croissance des grains [Azar10].

Plusieurs voies de fabrication des nanopoudres existent. Parmi les plus connues, on peut citer la pyrolyse laser, la technique sol-gel, la synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition) ou la synthèse par broyage mécanique [Azar10]. Les techniques par voie chimique (pyrolyse laser et sol-gel) présentent l'inconvénient de ne produire qu'une quantité limitée de poudre. La synthèse par broyage mécanique permet de fabriquer une quantité importante de poudre mais avec une taille de grains limitée à 25 nm [Azar10]. De plus, les particules nanométriques ont tendance à former des agglomérats ou agrégats pouvant limiter la densification finale des massifs de céramiques.

*Les composites à matrice céramique (CMC)*

Les CMC fibrés sont constitués de trois composants: les fibres de céramique au centre, contribuant à la tenue mécanique du matériau, qui sont entourées par une interphase en carbone, et une matrice en céramique assurant la cohésion du matériau ainsi que le transfert de charge aux fibres.

A titre d'illustration, la figure 1.6 présente des micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de plusieurs fibres de SiC (Fig. 1.6.a), d'une coupe transverse (Fig. 1.6.b) et d'une fracture (Fig. 1.6.c) de  $\text{SiC}_{\text{fibré}}/\text{SiC}$  avec une interphase en carbone.

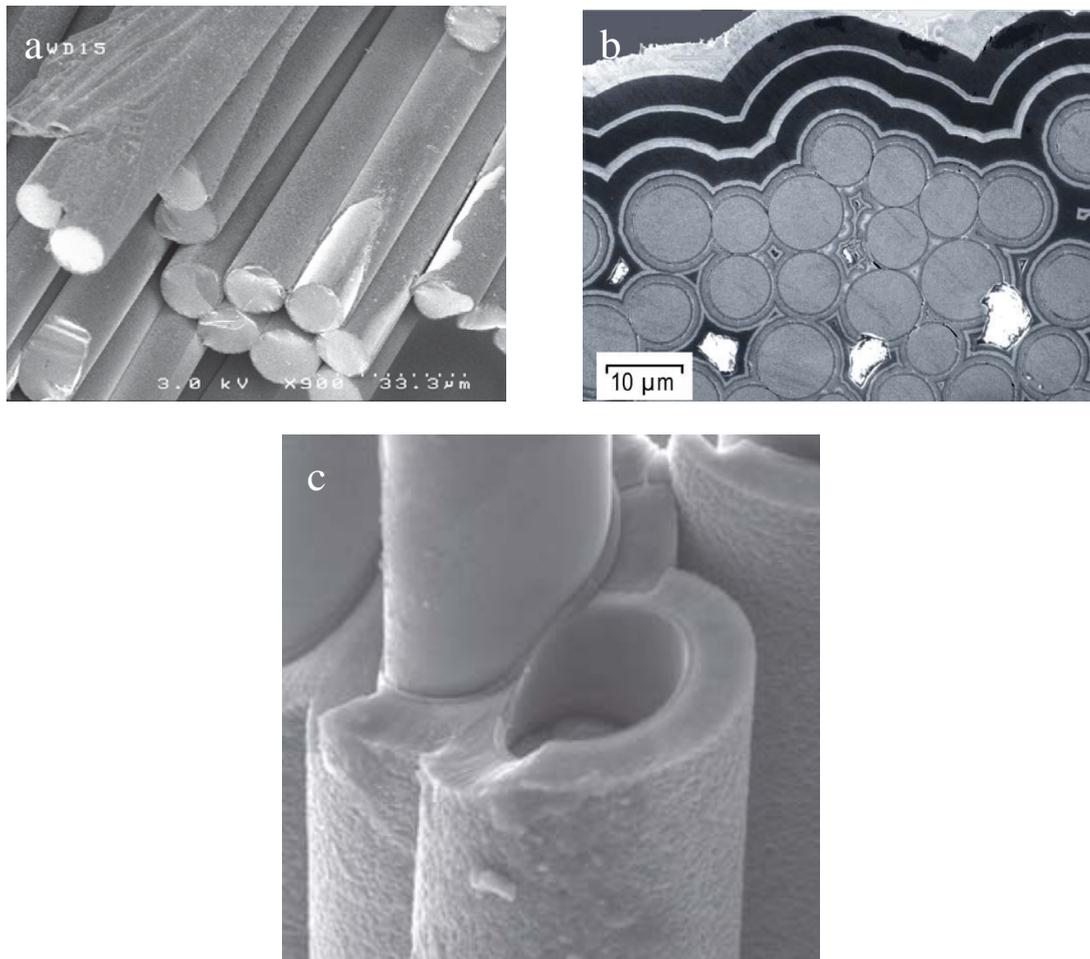


Figure 1.6 a) Fibres de SiC [Cabrero09], b) coupe transverse de  $\text{SiC}_{\text{fibré}}/\text{SiC}$  [CEA08] et c) fracture de  $\text{SiC}_{\text{fibré}}/\text{SiC}$  avec une interphase en carbone [CEA07]

Les CMC fibrés de SiC possèdent une ténacité multipliée par six par rapport au SiC monolithique [Flem05]. Cependant, la porosité importante des CMC fibrés, qui atteint une valeur d'environ 15% dans le cas des CMC imprégnés par CVD (Chemical Vapor Deposition), induit une diminution de la conductivité thermique et une faible étanchéité aux produits de fission [Cabrero09]. De nouvelles voies d'élaboration, comme le procédé « Nanopowder Infiltration and Transient Eutectoid » (NITE), sont explorées pour augmenter la densité des CMC fibrés.

Plusieurs études ont montré que la conductivité thermique du  $\text{SiC}/\text{SiC}_{\text{fibré}}$  diminuait après irradiation avec des neutrons [Kato10, Snead04]. Ce comportement est expliqué par les propriétés intrinsèques du SiC monolithique dont la microstructure évolue après l'irradiation (amorphisation). Une voie possible visant à augmenter la conductivité thermique consiste à utiliser une autre matrice céramique telle que le TiC [Cabrero09] ou le ZrC par exemple.

**En conclusion**, d'une manière générale, les céramiques possèdent des caractéristiques de résistance aux hautes températures intéressantes mais leur ténacité est trop faible. Pour pallier à cet inconvénient, deux voies d'élaboration sont envisagées : la nanostructuration des céramiques et les céramiques composites (CMC). Cependant, il est nécessaire de connaître les propriétés des matériaux monolithiques afin de comprendre le comportement des CMC et de modifier si nécessaire leur composition pour améliorer leur tenue en réacteur.

Le SiC est la céramique ayant été la plus étudiée dans le but de déterminer son comportement sous irradiation [Snead02, Snead07, Audren06] ou sa capacité de rétention des produits de fission. Le TiN a également fait l'objet d'études approfondies sur sa capacité de rétention vis-à-vis de plusieurs produits de fission [Bes, Gavarini]. En revanche, à notre connaissance, parmi les autres céramiques candidates le ZrC n'a fait l'objet d'aucune étude visant à caractériser sa capacité de rétention vis-à-vis des gaz de fission. Nous avons donc choisi de nous intéresser à cette matrice et à ses capacités de rétention lors de situations accidentelles en réacteur (supérieure à 1500°C) vis-à-vis du xénon.

## II. Propriétés du carbure de zirconium

### II.1 Structure cristallographique

Le carbure de zirconium est une céramique possédant une structure cristalline de type NaCl illustrée sur la figure 1.7. Les atomes de zirconium forment un réseau cubique à faces centrées dont les sites octaédriques sont occupés par les atomes de carbone.

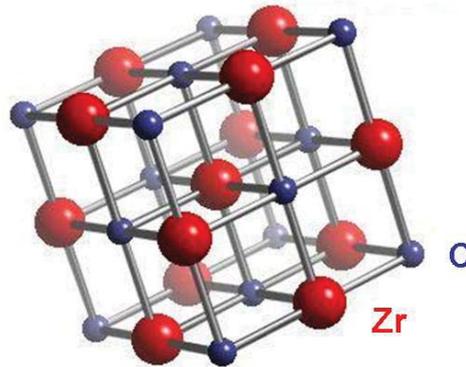


Figure 1.7 Structure cristalline du carbure de zirconium

Le  $ZrC_x$  est constitué d'un mélange de deux types de liaisons chimiques : des liaisons fortes C-Zr covalentes de type  $pd\pi$  (Fig. 1.8.a) et de liaisons faibles métalliques Zr-Zr de type  $pd\sigma$  (Fig. 1.8.b) [Oyama, Wang, Li].

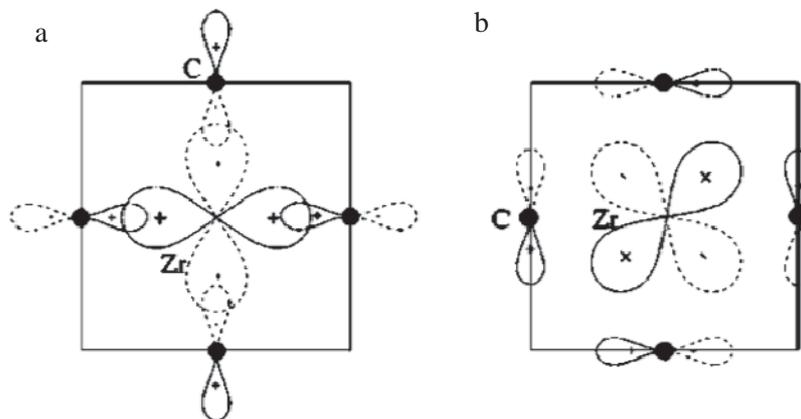


Figure 1.8 Liaisons du  $ZrC_x$  cubique à faces centrées : a) liaison de type  $pd\pi$  et b) liaison de type  $pd\sigma$  [Li03]

Le  $ZrC_x$  n'est pas un composé stœchiométrique, c'est-à-dire que le rapport C/Zr est strictement inférieur à 1. Il est sous-stœchiométrique en carbone avec une valeur de  $x$  variant de 0,6 à 0,98 indiquant que le sous-réseau du carbone est partiellement lacunaire. [Gusev01]

De nombreuses études sur  $ZrC_x$  ne prennent pas en compte la présence d'oxygène. En effet, ce dernier peut être présent soit sous forme d'impureté, soit directement dans le réseau à une stœchiométrie définie, le carbure de zirconium devenant alors un oxycarbure de zirconium ( $ZrC_xO_y$ )

dont la structure cristalline est de type NaCl tout comme le  $ZrC_x$ . Aucune étude expérimentale n'a déterminé le type de site cristallin occupé par l'oxygène dans le réseau de l'oxycarbure de zirconium. Néanmoins, les rayons atomiques du carbone et de l'oxygène étant très proches ( $r_c = 0,077$  nm et  $r_o = 0,066$  nm), l'oxygène devrait occuper le même site que le carbone, donc un site octaédrique dans le réseau du  $ZrC_xO_y$  [Gusev01].

Ouensanga *et al.* [Ouensanga74] et Gendre *et al.* [Gendre10] ont réalisé des études approfondies portant sur la synthèse des poudres de  $ZrC_xO_y$ , par réaction entre la zirconite et le carbone, à une température de 1555°C [Ouensanga74] et 1750°C [Gendre10], sous atmosphère argon.

Barnier *et al.* [Barnier86] ont synthétisé des poudres de  $ZrC_xO_y$ , issues d'une réaction entre le carbure de zirconium et la zirconite, à une température de 2000°C sous vide primaire.

Les domaines de stabilité des phases oxycarbures  $ZrC_xO_y$  ont été déterminés dans chacune des études. La figure 1.9 présente les diagrammes de phases ternaires Zr-C-O définissant les domaines de stabilité des phases oxycarbures, obtenus par ces trois auteurs [Barnier86, Gendre10, Ouensanga74].

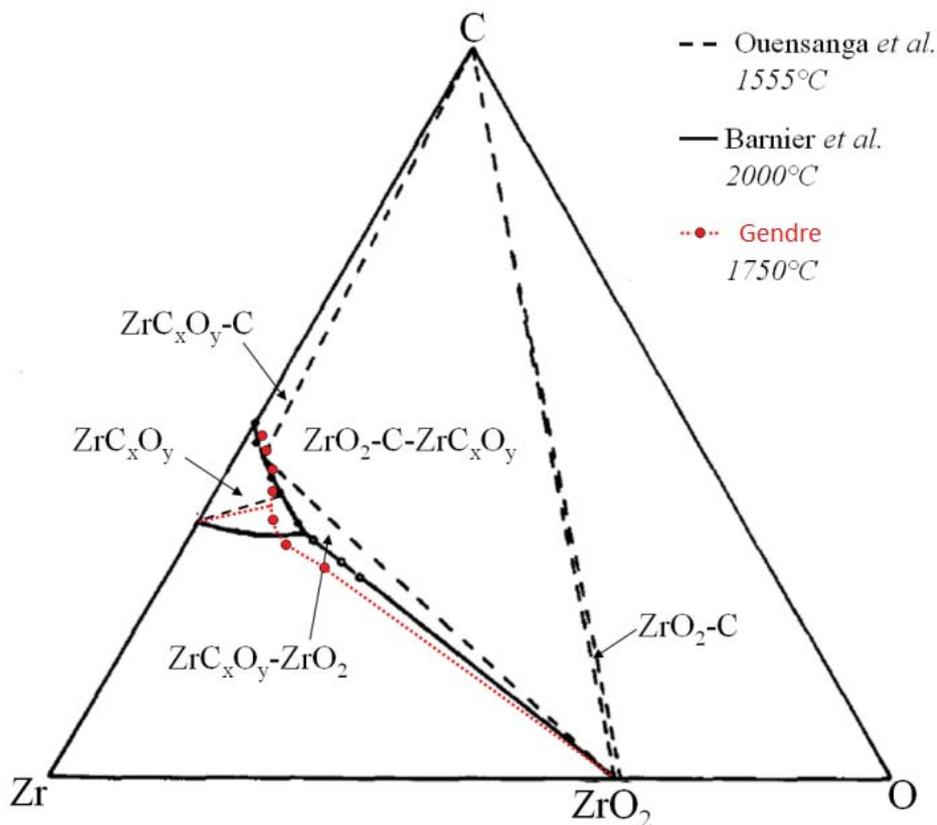
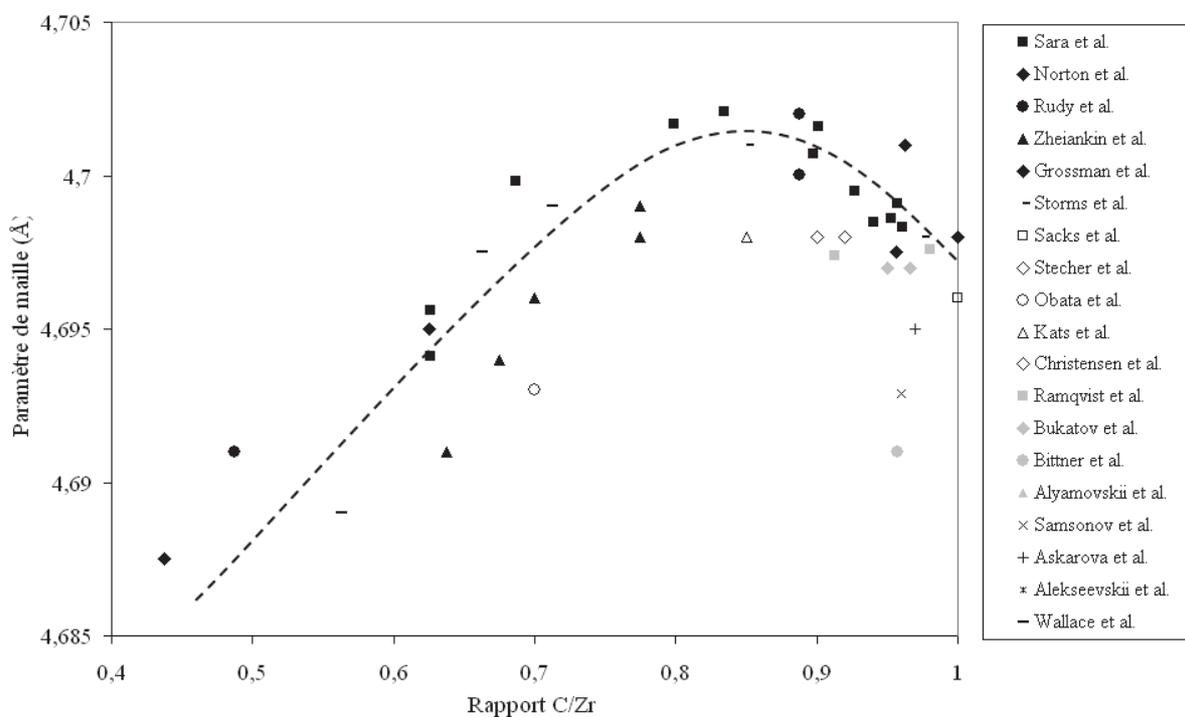


Figure 1.9 Diagramme ternaire présentant les domaines de stabilité des phases oxycarbures  $ZrC_xO_y$  [Gendre10]

Cette figure montre que les domaines de stabilité, définis par les différents auteurs, coïncident relativement bien. Un désaccord porte sur les limites de solubilité de l'oxygène dans le réseau du carbure. Elles sont assez proches pour Ouensanga *et al.* [Ouensanga74] et Gendre *et al.* [Gendre10] qui ont déterminé des teneurs maximales en oxygène correspondant respectivement aux rapports O/Zr de 0,14 et 0,15 ( $ZrC_{0,83}O_{0,14}$  et  $ZrC_{0,79}O_{0,15}$ ). En revanche, pour Barnier *et al.* [Barnier86], la solubilité de l'oxygène est plus élevée ( $O/Zr = 0,26$  et  $ZrC_{0,64}O_{0,26}$ ). Pour une valeur du rapport O/Zr supérieure à la limite de solubilité, deux phases sont alors présentes à l'équilibre : une de zirconite et une d'oxycarbure de zirconium. Les écarts observés sur la limite de solubilité de l'oxygène proviennent des conditions expérimentales lors de la synthèse telles que la température et l'atmosphère du four qui sont différentes dans chacune des études.

Si l'on regroupe sur un graphique l'ensemble des paramètres de maille déterminés dans la littérature pour le carbure de zirconium, on constate qu'il évolue en fonction du rapport C/Zr comme l'illustre la figure 1.10 [Gendre10].



## II.2 Les défauts dans la carbure de zirconium

Nous présenterons, tout d'abord, d'une manière générale les défauts ponctuels et étendus présents dans un cristal. Nous décrirons ensuite les défauts intrinsèques du carbure de zirconium, susceptibles de jouer un rôle dans la diffusion du xénon. Enfin, nous nous intéresserons aux défauts générés par l'irradiation.

### II.2.1 Quelques rappels

Un cristal parfait est un modèle idéal, au sein duquel les atomes sont repartis de manière régulière dans le réseau. Dans un cristal réel, des défauts sont présents dans la matrice. Ils sont répartis en 4 types en fonction de leur classification géométrique, c'est-à-dire des distorsions qu'ils causent dans le réseau: les défauts ponctuels, linéaires, surfaciques et volumiques. La figure 1.11 présente les défauts ponctuels usuels.

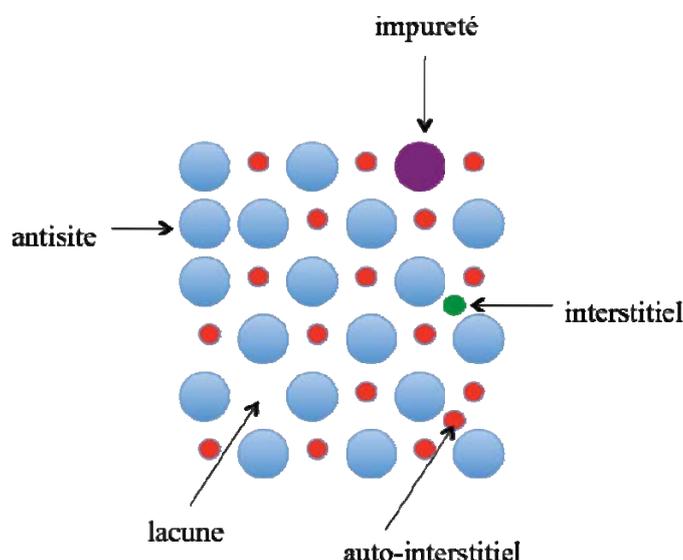


Figure 1.11 Représentation des défauts ponctuels dans un cristal. Les cercles bleus et rouges représentent les atomes constitutifs du réseau. Les cercles violet et vert symbolisent des atomes différents du réseau

Si un atome est absent du réseau, ce défaut est appelé lacune. Lorsqu'un atome du réseau se trouve dans un site cristallin différent de celui qu'il occupait à l'origine, on parle de défaut auto-interstitiel ou anti-site. Il est également possible que d'autres éléments nommés impuretés soient présents dans le réseau.

Les défauts ponctuels peuvent se combiner ou s'agglomérer pour former des défauts plus complexes :

- deux lacunes se combinant forment une *bilacune*,
- une lacune et un défaut interstitiel s'assemblant créent une *paire de Frenkel*,
- une lacune anionique et une lacune cationique s'associant forment une *paire de Schottky*,
- un interstitiel et un atome du cristal déplacé de sa position initiale peuvent se combiner pour former un *défaut de type haltère* <sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Ou dumbbell

En plus des défauts ponctuels, il existe des défauts plus complexes que l'on appelle défauts étendus. Les dislocations sont des défauts linéaires correspondant à des discontinuités de la structure cristalline. Deux types de dislocations, présentées sur la figure 1.12, existent : les dislocations coin et vis qui correspondent respectivement à un glissement parallèle et perpendiculaire de deux plans du cristal. Lorsqu'une combinaison entre les deux se produit, une dislocation mixte est formée.

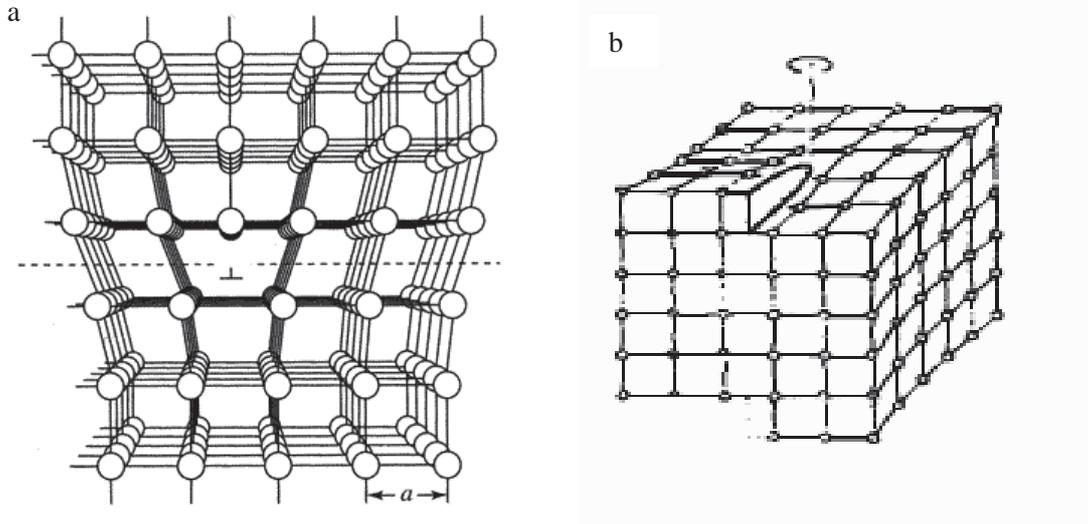


Figure 1.12 Représentation de deux types de dislocations (a) coin et (b) vis [Mines]

Les dislocations peuvent évoluer de deux manières. Dans le premier cas, elles diffusent vers la surface du cristal. Dans le second cas, elles restent confinées dans la matrice et interagissent entre elles. Leur propagation aboutit à la formation de boucles de dislocations.

Des zones constituées d'une forte concentration de dislocations dans un plan peuvent former des murs de dislocations dont une micrographie MET réalisée sur du  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  est présentée figure 1.13.

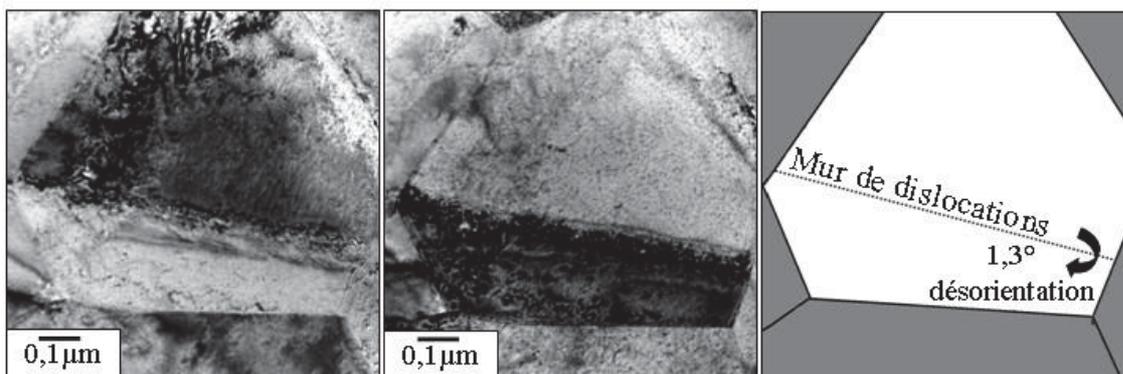


Figure 1.13 Micrographies MET d'un grain de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  présentant un mur de dislocations [Gendre10]

## II.2.2 Cas du carbure de zirconium

Comme nous l'avons vu, le carbure de zirconium est constitué de deux sous-réseaux : un composé d'atomes de zirconium et un de carbone. Des calculs de dynamique moléculaire réalisés par Li *et al.* ont permis de déterminer les énergies de formation des lacunes de carbone ( $V_C$ ), de zirconium ( $V_{Zr}$ ) et d'une paire de Schottky ( $V_{schottky}$ ) qui sont rassemblées dans le tableau 1.3 [Li03]. Plus cette

énergie est faible, plus la probabilité de formation d'une lacune est grande. Notons que les paires de Schottky, dans le carbure de zirconium, sont constituées d'une lacune de carbone et d'une lacune de zirconium.

Références	$V_C$	$V_{Zr}$	$V_{Schottky}$
[Li03] (par VASP <sup>7</sup> )	1,16 eV	8,89 eV	8,33 eV
[Li03] (avec le modèle de Li)	1,51 eV	5,80 eV	4,84 eV

Tableau 1.3 Energies de formation des lacunes du carbone, de zirconium et des paires de Schottky dans  $ZrC_{[Li03]}$

Ce tableau montre qu'une lacune de carbone est énergétiquement plus favorable à former qu'une lacune de zirconium ou qu'une paire de Schottky. De plus, la formation de deux lacunes (une de zirconium et une de carbone) est moins favorable que la formation d'une paire de Schottky. Les défauts présents majoritairement dans  $ZrC_x$  sont donc les lacunes de carbone.

Après sa formation, un défaut peut devenir mobile dans le réseau cristallin. Il est donc intéressant de connaître la diffusion des lacunes de carbone dans  $ZrC_x$ . Pour déterminer leur énergie de migration, Li *et al.* ont supposé que la lacune de carbone migrerait suivant une simple diagonale dans le sous réseau du carbone [Li03]. Son énergie de migration a été estimée à 4,904 eV dans  $ZrC_{0,965}$ . Cette valeur étant assez élevée, on peut donc en conclure que la formation de lacunes de carbone est énergétiquement favorable, mais que leur migration dans le réseau ne l'est pas.

### II.2.3 Génération de défauts par irradiation

Quand un faisceau de particules pénètre dans un solide, l'interaction d'une particule incidente avec les atomes du milieu aboutit à un transfert de l'énergie de la particule vers la matière et à son ralentissement. La particule est enfin stoppée dans le solide. Cette capacité du solide à ralentir et stopper les ions incidents est appelée pouvoir d'arrêt  $S(E,x)$ . Il est défini par la relation 1.5 et s'exprime en  $keV.nm^{-1}$ .

$$S(E,x) = -\frac{dE}{dx} \quad (1.5)$$

avec E : énergie de la particule incidente ( $keV$ ),  
x : épaisseur traversée par la particule dans le solide ( $nm$ ).

L'énergie, déposée le long du trajet de la particule incidente, engendre des défauts dans le solide et conduit à son endommagement. Les interactions se matérialisent sous la forme de :

- *collisions inélastiques*, qui se produisent au cours du freinage de l'ion incident par interaction avec le cortège électronique des atomes du milieu cible,
- *collisions élastiques*, qui conduisent aux déplacements des atomes du solide par l'interaction balistique de l'ion incident avec les atomes du milieu cible.

La prédominance d'un type d'interaction par rapport à l'autre dépend de l'énergie et de la nature de l'ion incident.

D'une manière générale, les collisions inélastiques, ou électroniques, sont dominantes à haute énergie tandis que les collisions élastiques, ou balistiques, sont dominantes à basse énergie. Pour une énergie supérieure à l'énergie seuil de déplacement, l'atome est éjecté de son site dans le réseau. Si l'atome

<sup>7</sup> VASP : code ab initio reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

déplacé a acquis assez d'énergie cinétique lors de la collision avec la particule incidente, il entrera à son tour en collision avec d'autres atomes du réseau, induisant une cascade de collisions.

Lors du fonctionnement en réacteur, l'interaction entre les neutrons (jusqu'à 4 MeV) et le matériau de gainage en céramique (SiC) produira majoritairement des collisions balistiques [Luneville06].

A titre d'exemple, les pouvoirs d'arrêt et les parcours moyens projetés des autres sources d'irradiation (sans les neutrons) dans  $UO_2$  sont regroupés dans le tableau 1.4 [Matzke92].

Sources d'irradiation	Energie (keV)	Parcours projeté ( $\mu m$ )	Pouvoir d'arrêt (%)	
			nucléaire	électronique
<b>Produit de fission léger</b>	95000	9	3	97
<b>Produit de fission lourd</b>	67000	7	5	95
<b>Particule alpha</b>	5000	12	1	99
<b>Ion de recul</b>	95	0,025	90	10

Tableau 1.4 Pourcentages des pouvoirs d'arrêt dans  $UO_2$  pour différentes sources d'irradiation [Matzke92]

Pour les ions de reculs, les collisions balistiques sont dominantes dans  $UO_2$  (90 % de  $dE/dx$  nucléaire). Les produits de fission et les particules alpha produisent majoritairement des dégâts électroniques causant des ionisations dans la matrice traversée. Dans le cas des RNR-G, le parcours projeté des produits de fission étant inférieur à l'épaisseur du liner, qui est de 50  $\mu m$ , les matériaux de gainage en céramique ne seront donc pas exposés à ces sources d'irradiation sauf en cas de rupture du liner. On peut donc conclure que les céramiques seront soumises majoritairement à des irradiations neutroniques produisant des collisions balistiques dans la matrice.

Des simulations de dynamique moléculaire ont permis de modéliser les dommages générés par des collisions élastiques dans le carbure de zirconium [VanBrutzel07]. Des défauts de type haltère et des boucles de dislocations sont créés par les mécanismes suivants :

- si deux interstitiels de la même espèce, carbone ou zirconium, sont formés à proximité, un défaut de type haltère, composé d'un interstitiel et d'un atome de carbone, est créé,
- si un interstitiel de zirconium et un interstitiel de carbone sont formés en étant proche l'un de l'autre, le noyau d'une boucle de dislocations est créé.

Expérimentalement, des observations par MET réalisées sur des échantillons de carbure de zirconium irradiés ont mis en évidence la présence de défauts ponctuels et de dislocations comme le montre le tableau 1.5.

Référence	Ions incidents	Fluence (at.cm <sup>-2</sup> )	dpa	Température (°C)	Défauts observés par MET
[Gan06]	Krypton (1 MeV)	2,5x10 <sup>15</sup>	10	27	dislocations (faible densité)
		7,5x10 <sup>15</sup>	30	27	dislocations (densité plus élevée)
		2,5x10 <sup>15</sup>	10	800	dislocations (faible densité)
		1,7x10 <sup>16</sup>	70	800	dislocations (faible densité)
[Gosset08a]	Or (4 MeV)	1x10 <sup>13</sup>	0,07	27	aucun défaut observé
		5x10 <sup>14</sup>	3,5	27	défauts ponctuels (forte densité)
		5x10 <sup>15</sup>	35	27	réseau de boucles de dislocations
[Yang08]	Protons (2,6 MeV)	1x10 <sup>19</sup>	0,7	800	boucles de dislocations
			1,5	800	boucles de dislocations
[Gan09]	Protons (2,6 MeV)	-	0,71	800	boucles de dislocations
			1,8	800	boucles de dislocations
[Snead10]	Neutrons (E>0,1 MeV)	2x10 <sup>21</sup>	2	635	boucles de dislocations
		5,8x10 <sup>21</sup>	5,8	1496	boucles de dislocations et petites cavités (faible densité)

Tableau 1.5 Ions incidents, fluences d'irradiation, nombres de dpa créés, températures d'irradiation et défauts observés par MET après des irradiations dans ZrC

Majoritairement, l'irradiation induit la formation de boucles de dislocations. Seule une étude montre la présence de cavités pour une irradiation à une température de 1496°C avec des neutrons ayant une fluence de 5,8x10<sup>21</sup> n.cm<sup>-2</sup> [Snead10].

Lors des irradiations à température ambiante, on note que les défauts ponctuels formés à basse fluence (10<sup>13</sup> Au.cm<sup>-2</sup>) se densifient avec l'augmentation de la fluence en formant des boucles de dislocations, comme l'illustre la figure 1.14 [Gosset08a].

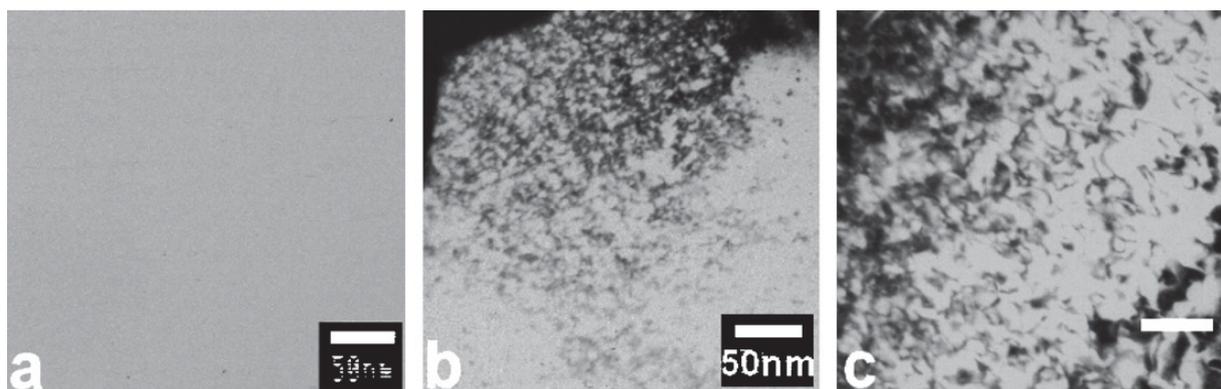


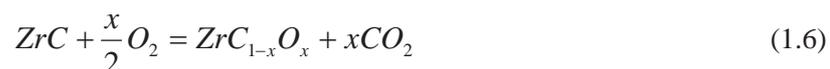
Figure 1.14 Micrographies MET d'un échantillon de ZrC irradié avec des ions or de 4 MeV à (a) 10<sup>13</sup> (b) 5x10<sup>14</sup> et (c) 5x10<sup>15</sup> Au.cm<sup>-2</sup> [Gosset08a]

### II.3 L'oxydation du carbure de zirconium

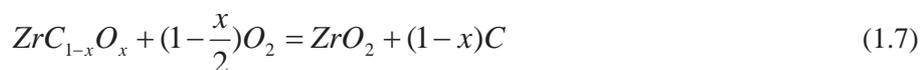
L'oxydation du carbure de zirconium a été observée lors de recuit sous atmosphère oxydante et sous irradiation.

Shimada *et al.* ont montré que, lors de recuits sous atmosphère argon-oxygène dans un domaine de températures variant de 600 à 1200°C, le carbure de zirconium manifestait une sensibilité à l'oxydation car il s'oxydait dès une température de 600°C [Shimada98].

Plusieurs auteurs expliquent l'oxydation du carbure de zirconium par la formation d'un oxycarbure intermédiaire avec dégagement de monoxyde ou dioxyde de carbone [Shimada98, Ashkorova94, Bellucci05]. Shimada *et al.* ont proposé la réaction suivante.



Lorsque la concentration en oxygène est supérieure à la limite de solubilité de l'oxygène dans l'oxycarbure de zirconium considéré, la réaction 1.7 se produit [Shimada98].



Des coupes transverses des échantillons oxydés montrant la coexistence de différentes phases ont été observées par MEB comme l'illustre la figure 1.15 [Shimada98].

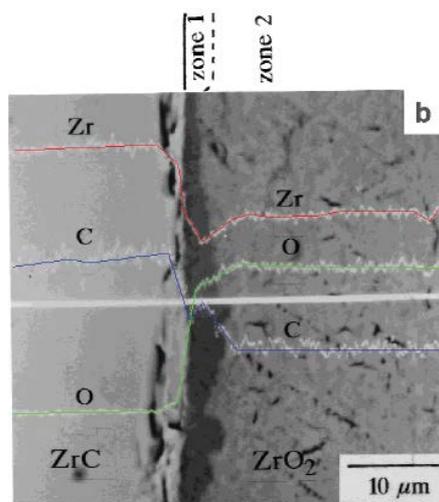


Figure 1.15 Micrographie MEB d'un échantillon de ZrC recuit à 600°C sous atmosphère argon-oxygène [Shimada98]

La zone 2 est composée d'un oxycarbure de zirconium dont la concentration en oxygène varie en fonction de la profondeur de l'échantillon. La zone 1 est constituée de zircone fissurée et cristallisée dont le type (monoclinique, quadratique ou cubique) varie en fonction de la température de recuit et de la quantité d'oxygène présente dans l'atmosphère du recuit [Bellucci05].

Deux études ont fait état de l'apparition d'un précipité composé de zircone à la surface d'échantillons de carbure de zirconium après irradiation sous vide secondaire [Gan06, Gosset08j]. Les conditions d'irradiation sont présentées dans le tableau 1.5. On constate que l'homogénéité et la quantité du précipité augmentent avec la fluence et la température d'irradiation [Gan06, Gosset08j].

**En conclusion**, la littérature montre que le carbure de zirconium est un matériau sensible à l'oxydation. Par conséquent lors de notre étude, il sera nécessaire de se placer dans des conditions non-oxydantes, sous vide secondaire ou sous atmosphère réductrice, et de contrôler la teneur en oxygène du matériau après chaque traitement.

### III. Comportement des gaz inertes dans les céramiques

Afin de déterminer si une céramique est une bonne candidate pour les matériaux de gainage, il est nécessaire d'étudier sa capacité de rétention vis-à-vis des produits de fission. Ces derniers sont peu solubles dans les céramiques, ils peuvent donc être présents sous forme atomique mais aussi sous forme de gaz et former des bulles. La migration de l'espèce considérée peut s'effectuer selon différents processus se produisant en parallèle : la diffusion atomique, la migration sous forme de bulles jusqu'aux joints de grains, ou le relâchement des gaz par les joints de grains, comme l'illustre la figure 1.16.

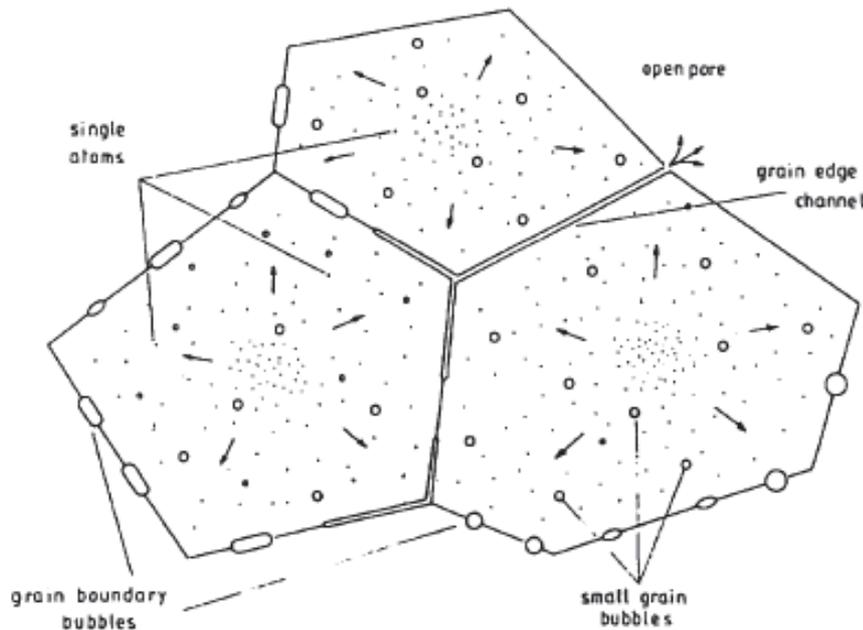


Figure 1.16 Schéma de grains  $UO_2$  illustrant les mécanismes d'émission des gaz de fission [Szuta03]

En pratique, on mesure donc la somme de tous ces phénomènes de migration et on détermine la diffusion apparente de l'espèce considérée dans la céramique.

#### III.1 Expériences/Etudes sur le comportement du xénon

##### III.1.1 Diffusion apparente du xénon

La loi de Fick permet de décrire les phénomènes de migration d'une espèce et donc d'accéder aux coefficients de diffusion (Annexe 1).

##### *Dioxyde d'uranium ( $UO_2$ )*

Les coefficients de diffusion apparents sont déterminés à partir des mesures de relâchement du xénon en utilisant le modèle de Booth qui relie par la relation 1.8 le coefficient de diffusion ( $D$ ) en  $m^2.s^{-1}$  au relâchement ( $f$ ) mesuré [Booth57].

$$f = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{a^2}} \quad (1.8)$$

Avec  $t$  : temps (s),  
 $a$  : rayon d'un grain (m).

Cependant, il est à noter que ce modèle global n'intègre pas les différents processus de migration (relâchement, transport, diffusion). Les énergies d'activation ( $E_a$ ) calculées dans la littérature, à partir d'une loi d'Arrhenius  $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$  avec  $k$  est constante de Boltzmann et  $D_0$  le facteur pré-exponentiel, sont présentées dans le tableau 1.6 pour des échantillons  $UO_2$  irradiés en réacteur puis recuits.

Références	Echantillons	Température (°C)	Concentration de xénon (% atomique)	Energie d'activation (eV)
[Kim07]	Irradié puis recuit	1400 à 1600	$2 \times 10^{-6}$	2,35
[Zacharie97]	Irradié puis recuit	1130 à 1715	$5 \times 10^{-1}$	4,6
[Une87]	Irradié puis recuit	1000 à 1600	$8,5 \times 10^{-5}$	2,74
[Prussin88]	Irradié puis recuit	1450 à 1750	$6,8 \times 10^{-8}$	6,77
[Miekeley72]	Irradié puis recuit	950 à 1700	$6,8 \times 10^{-6}$	3,9

Tableau 1.6 Gammes de températures, concentrations de xénon et énergies d'activation des études de diffusion du xénon dans des échantillons  $UO_2$  irradiés en réacteur et recuits

Ce tableau montre qu'il existe des écarts importants entre les énergies d'activation mesurées traduisant des mécanismes de migration différents pouvant être dûs par exemple aux conditions d'irradiation, ou à la concentration de xénon.

#### Zircone ( $ZrO_2$ )

La migration thermique du xénon dans la zircone a été étudiée sur des échantillons implantés en xénon en effectuant des recuits après implantation [Degueldre01, Xiang06]. Ces études ont montré l'effet de la fluence d'implantation sur le comportement du xénon.

A une énergie d'implantation de 240 keV et une fluence comprise entre  $0,4$  et  $4 \times 10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup> (respectivement 0,04 et 0,4 % atomique au maximum du profil d'implantation) aucune évolution ne se produit jusqu'à une température de 1500°C pendant 2 heures, comme l'illustre la figure 1.17 présentant les différents spectres de concentration de xénon analysés par RBS (avec des ions <sup>4</sup>He à 5 MeV) [Degueldre01].

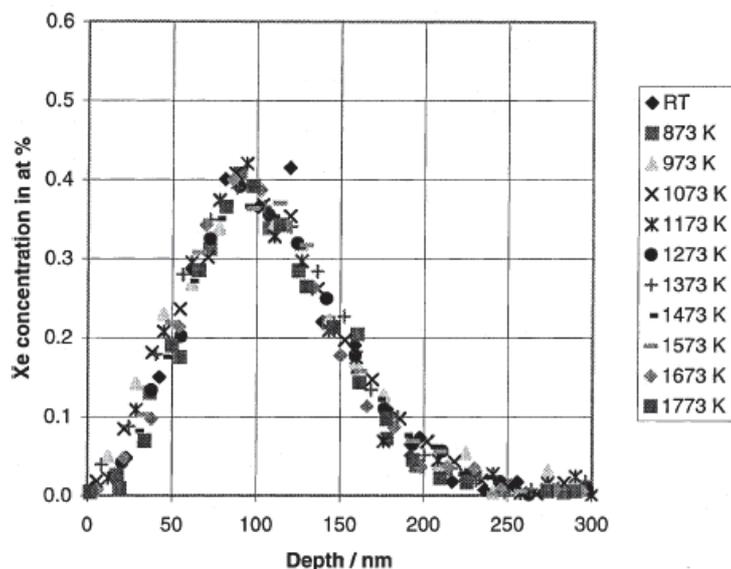


Figure 1.17 Profils de concentration du xénon obtenus par RBS avec des ions  $^4\text{He}$  à 5 MeV pour différents recuits [Degueldre01]

Pour une énergie de 200 keV et des fluences d'implantation de  $10^{16}$  et  $10^{17}$  Xe.cm $^{-2}$  (respectivement 2,1 et 21 % atomique au maximum du profil d'implantation), un relâchement total du xénon est observé par analyse XPS pour des recuits de 30 min à 900°C sous air [Xiang06]. Ces deux études montrent que la migration du xénon dans la zircone est influencée par la fluence d'implantation.

#### Nitride de titane (TiN)

Le comportement thermique du xénon implanté dans le nitride de titane a été étudié par analyses RBS au cours de la thèse de René Bès [Bes10]. Comme dans le cas de la zircone, la fluence d'implantation du xénon a un effet sur l'évolution des profils de concentration. Le xénon implanté à une énergie de 800 keV et une fluence de  $5 \times 10^{15}$  Xe.cm $^{-2}$  (0,35 % atomique au maximum du profil de concentration) devient mobile pour des températures supérieures à 1300°C. Le tableau 1.7 montre que la migration du xénon se produit sous la forme d'une diffusion et d'un transport vers la surface.

Température (°C)	$V_{\text{moyen}}$ ( $10^{-12}$ m.s $^{-1}$ )	$D_{\text{moyen}}$ ( $10^{-20}$ m $^2$ .s $^{-1}$ )
1300	0,8	1,6
1400	2,8	9
1500	13,6	31,4
1600	45,5	80

Tableau 1.7 Vitesse de transport ( $v$ ) et coefficient de diffusion ( $D$ ) moyens du xénon dans des échantillons de TiN implantés à une énergie de 800 keV et une fluence de  $5 \times 10^{15}$  Xe.cm $^{-2}$  [Bes10]

Pour une énergie d'implantation de 800 keV et une fluence de  $10^{17}$  Xe.cm $^{-2}$  (5 % atomique au maximum du profil de concentration), un relâchement important se produit dès un recuit de 10 heures à 1000°C.

En fonction de la fluence d'implantation, plusieurs mécanismes de migration du xénon sont observés dans le TiN.

*Carbure de zirconium (ZrC)*

A notre connaissance une seule étude a été réalisée sur la diffusion du xénon dans le carbure de zirconium [Auskern67]. Des poudres de ZrC ont été mises en contact avec du nitrate d'uranyle, puis l'ensemble a été irradié aux neutrons afin d'introduire du xénon radioactif produit par fission dans les poudres de ZrC. Les poudres irradiées ont ensuite été recuites dans une gamme de températures variant de 1200 à 1900°C pendant 465 à 767 heures sous vide. Le tableau 1.8 rassemble les relâchements mesurés par désorption pour trois stœchiométries de poudres.

Stœchiométrie	Teneur en oxygène (%)	Gamme de température (°C)	Temps (h)	Relâchement (%)
ZrC <sub>0,76</sub>	0,64	1200-1800	698	30
ZrC <sub>0,83</sub>	0,31	1250-1850	764	30
ZrC <sub>0,91</sub>	0,04	1297-1865	767	23

Tableau 1.8 Teneurs en oxygène avant recuit, gammes de températures, temps de recuit et relâchements de xénon pour un étude de diffusion du xénon dans des poudres de ZrC<sub>0,76</sub>, ZrC<sub>0,83</sub> et ZrC<sub>0,91</sub> [Auskern67]

Ce tableau montre que le relâchement diminue sensiblement avec l'augmentation de la teneur en carbone. Ce résultat peut être expliqué par une oxydation des poudres, la concentration en oxygène après recuit n'étant pas mentionnée. De plus, la présence d'impuretés dans les poudres telle que l'hafnium pourrait modifier le comportement migratoire du xénon.

III.1.2 Mécanismes de diffusion atomique du xénon

Des calculs *ab-initio* et des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisés pour déterminer les mécanismes de migration des atomes de xénon dans le dioxyde d'uranium [Yun, Govers]. Yun *et al.* ont proposé un mécanisme de diffusion du xénon assisté par la migration de trilacunes (deux lacunes d'oxygène (V<sub>o</sub>) en rouge et une d'uranium (V<sub>u</sub>) en bleu), en se basant sur des calculs *ab initio*, comme nous pouvons le voir sur la figure 1.18 [Yun08].

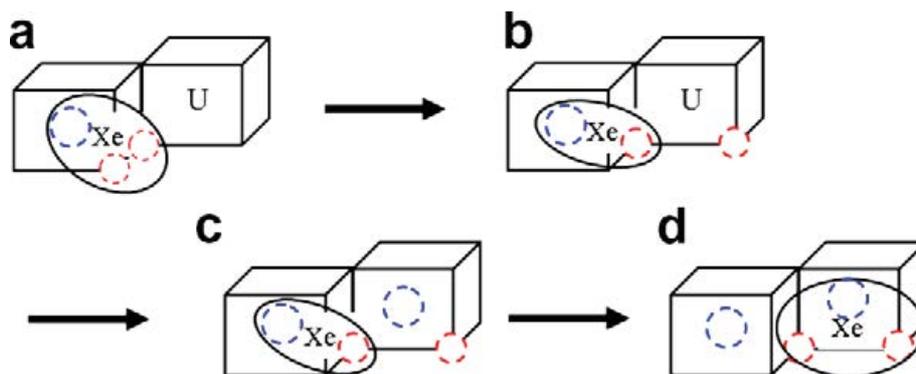


Figure 1.18 (a-d) Schéma du chemin de migration du xénon assisté par un mécanisme trilacunaire composé de deux lacunes d'oxygène en rouge et d'une lacune d'uranium en bleu dans UO<sub>2</sub> [Yun08]

Ce mécanisme de diffusion se déroule en plusieurs étapes :

- De a à b : le cluster Xe + {2V<sub>o</sub> + V<sub>u</sub>} perd une lacune d'oxygène V<sub>o</sub>. Une lacune d'oxygène se crée ensuite à proximité du cluster Xe + {V<sub>o</sub> + V<sub>u</sub>},
- De b à c : une lacune d'uranium est formée,

- De c à d : l'atome de Xe diffuse vers la nouvelle trilacune  $\{2V_O + V_U\}$ .

Govers *et al.* ont également proposé un mécanisme de migration atomique du xénon par l'intermédiaire de bilacunes et de tétralacunes [Govers10].

En résumé, la migration du xénon est fortement conditionnée par sa concentration dans la céramique. Cette observation peut être expliquée par la formation de bulles de xénon.

### ***III.2 Influence des bulles de Xe sur sa migration***

Les bulles sont des clusters de gaz suffisamment stables pour croître [Blair08]. Elles sont réparties en deux catégories : les intragranulaires situées dans le grain et les intergranulaires formées aux joints de grains.

#### **III.2.1 Nucléation/germination des bulles intragranulaires**

Il existe deux théories visant à expliquer la formation des bulles : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène [Olander76]. Si les bulles formées sont issues de la migration aléatoire des atomes de gaz, la germination est *homogène*. Par opposition, elle est *hétérogène*, lorsque les défauts de la matrice, comme les défauts ponctuels ou les dislocations, induisent la formation de bulles.

Turnbull *et al.* ont observé, dans  $UO_2$  irradié en réacteur, des bulles intragranulaires situées le long du sillage des produits de fission comme l'illustre la figure 1.19 [Turnbull70]. Selon l'auteur, les fragments de fission créent des quantités importantes de défauts ponctuels qui en se recombinaient forment des cavités de défauts. Ces dernières piègent les atomes de xénon formant des bulles. Le lien établi entre la germination des bulles et la création de défauts suggère qu'en condition réacteur la nucléation serait hétérogène. Cependant, l'auteur n'ayant pas observé sur tous les clichés réalisés un alignement des bulles, il est difficile d'affirmer si le modèle hétérogène domine sur le modèle homogène lors de la germination des bulles.

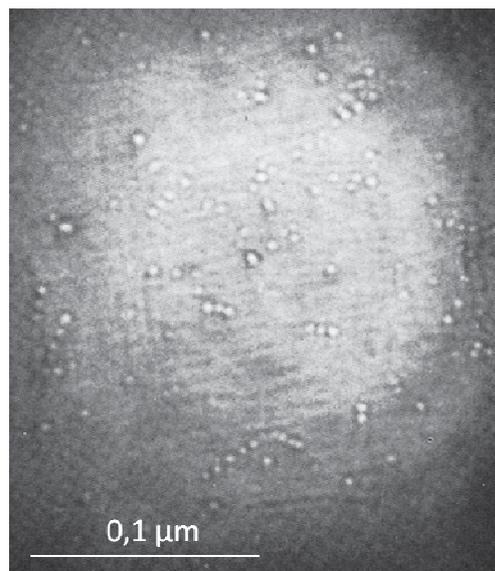


Figure 1.19 Micrographie réalisée sur un échantillon  $UO_2$  irradié en température [Turnbull70]

La détermination de la taille minimum d'une bulle de xénon dans  $\text{UO}_2$  a fait l'objet de plusieurs études [Turnbull82, Turnbull71, Michel11].

Selon Turnbull, pour qu'une bulle de xénon soit viable, son rayon doit être supérieur à 0,5 nm ce qui correspond suivant l'équation d'état de Van Der Waals à 4 à 5 atomes de xénon [Turnbull82, Turnbull71]. Des observations récentes réalisées par MET sur des échantillons  $\text{UO}_2$  implantés en xénon (390 keV,  $2 \times 10^{13} \text{Xe.cm}^{-2}$ ) ont mis en évidence la présence de bulles d'une taille de  $(0,8 \pm 0,2)$  nm, ce qui est en bon accord avec la valeur calculée par Turnbull [Michel11].

Des micrographies MET ont été réalisées dans d'autres matrices céramiques implantées en xénon. R. Bès a montré la présence de bulles de l'ordre du nanomètre dans un échantillon de TiN implanté (800 keV,  $5 \times 10^{15} \text{Xe.cm}^{-2}$ ) et recuit 1 heure à 1500°C [Bes10]. Des bulles de 2 à 4 nm de diamètre ont été observées dans de la zircone implantée à  $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$  [Zhu03]. Toutes ces études montrent le xénon forme facilement des bulles dans les céramiques.

Dans  $\text{UO}_2$  implanté en xénon à une énergie de 800 keV et une fluence de  $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$ , Garcia *et al.* ont mis en évidence la présence de bulles de haute pression (2,6 GPa) par des mesures EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [Martin08]. En revanche, les mesures EXAFS réalisées dans des échantillons de TiN implantés à 800 keV à une fluence de  $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$  ont montré que les bulles de xénon présentes ne sont pas surpressurisées [Bes10]. Cependant, aucune analyse n'a encore pu déterminer la pression dans des bulles, à l'équilibre de taille nanométrique, formées pour une faible concentration de xénon.

### III.2.2 Migration des bulles

La mobilité des bulles est définie par leur coefficient de diffusion qui dépend du rayon de la bulle ( $R$ ). Deux mécanismes interviennent lors de leur migration: la diffusion de surface et la diffusion volumique.

Le mouvement par *diffusion surfacique* est accompagné par la diffusion des atomes de la matrice sur la surface des bulles. Le coefficient de diffusion est donné par la relation 1.9 [Evans94, Olander76].

$$D = \frac{3a^4}{2\pi R^4} D_{surf} \quad (1.9)$$

avec  $a$  : paramètre de maille,  
 $R$  : rayon de la bulle,  
 $D_{surf}$  : coefficient de diffusion surfacique du solide.

Lors de la migration par *diffusion volumique*, la bulle se déplace chaque fois qu'elle absorbe ou émet des défauts ponctuels, tels que les lacunes ou les défauts interstitiels. Le flux de défauts pour une bulle sphérique est donné par la relation 1.10 [Morishita06].

$$v = 4\pi R \cdot \frac{D_k C_k}{\Omega} \quad (1.10)$$

avec  $R$  : rayon de la bulle,  
 $D_k$  : coefficient de diffusion du défaut considéré,  
 $C_k$  : concentration du défaut considéré,  
 $\Omega$  : volume atomique.

Le flux de défauts dépend donc de la concentration mais aussi du coefficient de diffusion des défauts. Evans *et al.* ont proposé un coefficient de diffusion volumique donné par la relation 1.11 [Evans94].

$$D = \frac{\Omega}{\pi R^3} D_{vol} \quad (1.11)$$

avec  $D_{vol}$  : coefficient de diffusion volumique du solide.

Les coefficients de diffusion, surfacique et volumique, étant inversement proportionnels au rayon de la bulle, les bulles de plus petites tailles migreront donc plus vite que celles de tailles plus importantes.

La migration des bulles par diffusion surfacique ou volumique peut être soit aléatoire soit dirigée par un gradient de défauts. Evans propose une migration orientée des bulles dans la direction d'un gradient de lacunes [Evans94, Evans95]. Dans ce modèle, les bulles en surpression sont représentées par des couches successives de bulles hors équilibre (Fig. 1.20). Lorsque que les bulles sont à nouveau à l'équilibre, le mouvement redevient brownien.

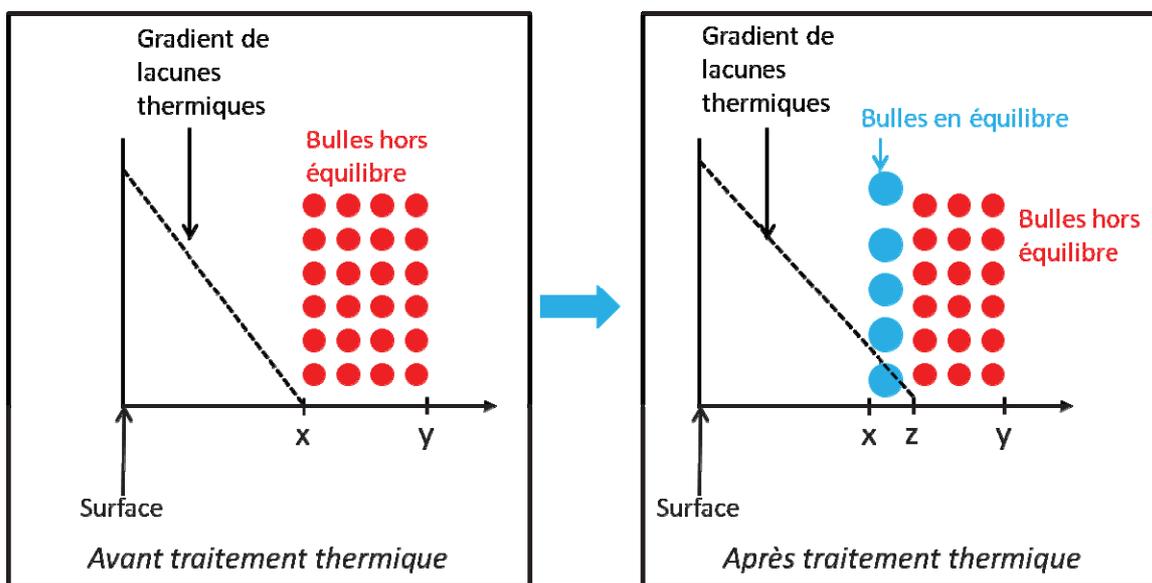


Figure 1.20 Schéma représentant le modèle d'Evans de mouvement orienté des bulles [Evans95]

Dans  $UO_2$ , la migration des bulles est activée thermiquement pour des températures supérieures à  $0,5 \times T_{\text{fusion de } UO_2}$  [Zacharie97].

### III.2.3 Croissance des bulles

Deux mécanismes sont proposés pour expliquer le grossissement des bulles : le processus de migration coalescence et le mûrissement d'Ostwald [Losonen00].

Le premier processus de *migration coalescence*, dont une vision schématique est présentée figure 1.21, considère le mouvement propre des bulles qui migrent jusqu'à rencontrer une autre bulle puis coalescent. Les bulles se déplaçant avec un coefficient de diffusion inversement proportionnel à leur taille, les petites bulles vont donc disparaître plus vite que les grosses.

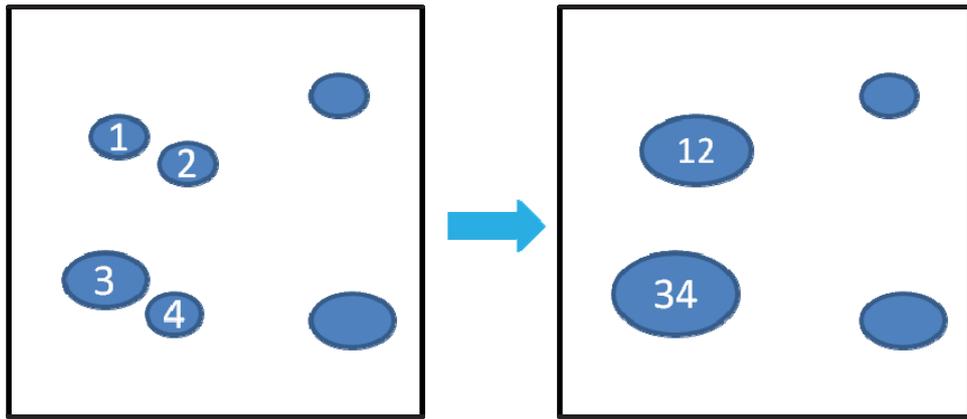


Figure 1.21 Schéma représentant la croissance des bulles par migration coalescence

Le deuxième processus par *mûrissement d'Ostwald* est un mécanisme de croissance impliquant qu'un système constitué par plusieurs bulles de tailles différentes tend vers un état de plus faible énergie par une diminution de son énergie d'interface. Ce mécanisme est divisé en deux phases :

- la dissolution des bulles de petites tailles situées à proximité d'une bulle de taille plus importante,
- puis la croissance de cette bulle plus grande par réabsorption des atomes mis en solution et des lacunes.

La figure 1.22 présente un schéma de la croissance par mûrissement d'Ostwald.

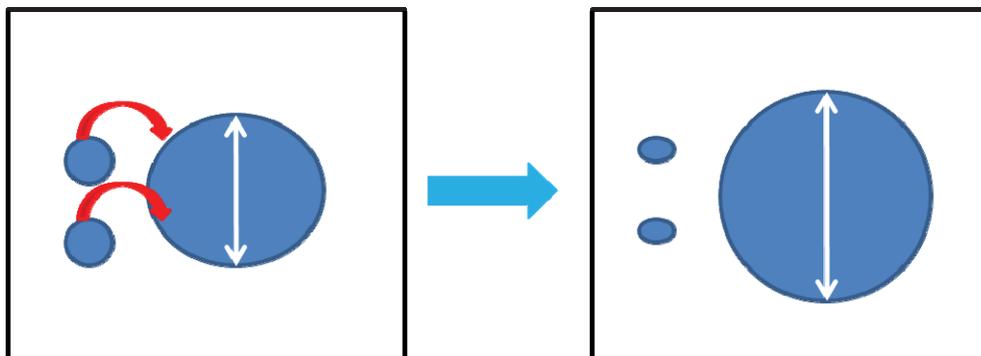


Figure 1.22 Schéma représentant la croissance des bulles par mûrissement d'Ostwald

Le mécanisme de croissance des bulles par mûrissement d'Ostwald est fortement réduit si les bulles sont en surpression [Losonen00].

### III.2.4 Remise en solution

Les bulles peuvent être remises en solution dans la matrice sous l'effet de la température ou après interaction avec un produit de fission.

A haute température, un phénomène de dissociation thermique peut se produire pour les bulles de petites tailles surpressurisées. En effet, les premières bulles nucléées ne sont pas thermodynamiquement stables et peuvent se redissoudre dans la matrice sous forme atomique.

Ce phénomène a été observé dans SiC implanté en hélium [Zhang04]. Dans le cas du xénon, une dissociation thermique des bulles est peu probable à cause de sa faible solubilité dans les céramiques [White08].

Lors de l'irradiation du solide, l'interaction entre les bulles intragranulaires et le faisceau incident peut conduire à une résolution des bulles dans la matrice. Ce processus, décrit par Turnbull dans UO<sub>2</sub> irradié, est schématisé sur la figure 1.23 [Turnbull71].

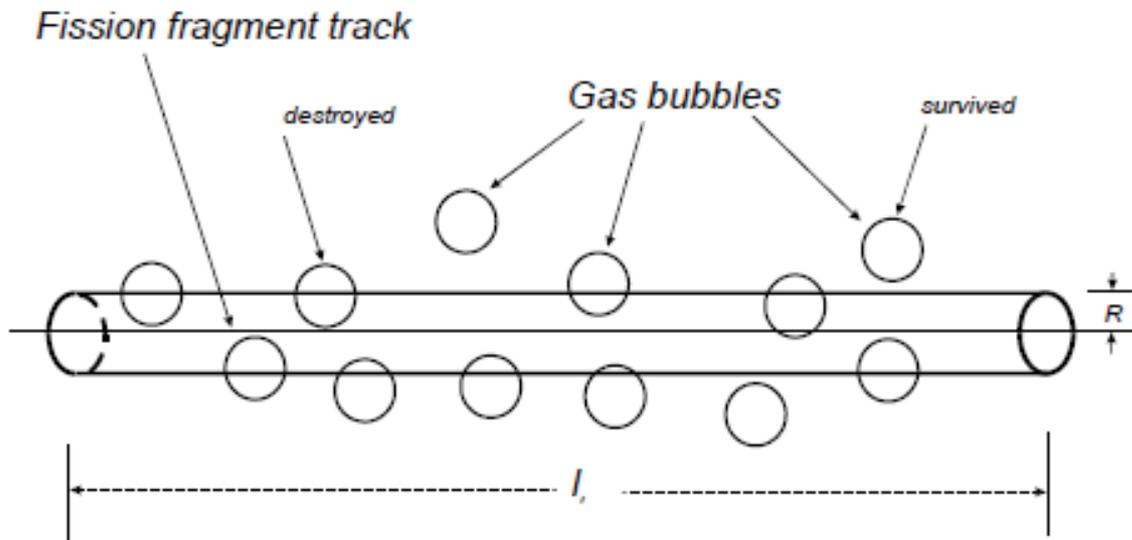


Figure 1.23 Processus de Turnbull de résolution des bulles intragranulaires dans UO<sub>2</sub> [White08]

Le tube, sur la figure 1.23, représente la zone de défauts créés par le passage d'un fragment de fission. Le taux de résolution des bulles dans la matrice est donné par la relation 1.16 [White08].

$$b = 2\pi F l_f R^2 \quad (1.16)$$

Avec  $b$  : taux de résolution,  
 $F$  : taux de fission volumique,  
 $l_f$  : longueur du tube de défauts,  
 $R$  : rayon du tube de défauts.

D'après Olander *et al*, deux modèles peuvent décrire la remise en solution des bulles intragranulaires [Olander06]:

- le *processus homogène* pour lequel les collisions entre les fragments de fission et les atomes de la bulle entraînent la résolution d'une partie des atomes dans la matrice,
- le *processus hétérogène* : la résolution est provoquée par l'ionisation des atomes de gaz des bulles situés dans le tube de défauts. Les fragments de fission doivent avoir un pouvoir d'arrêt seuil de 35 keV.nm<sup>-1</sup> pour permettre une résolution des bulles [Huang10].

La migration des atomes de gaz et des bulles intragranulaires vers les joints de grains conduit à la formation de bulles intergranulaires.

### III.2.5 Bulles intergranulaires

Les bulles intergranulaires sont formées par accumulation des gaz aux joints de grains (Fig. 1.24) [Zacharie98].

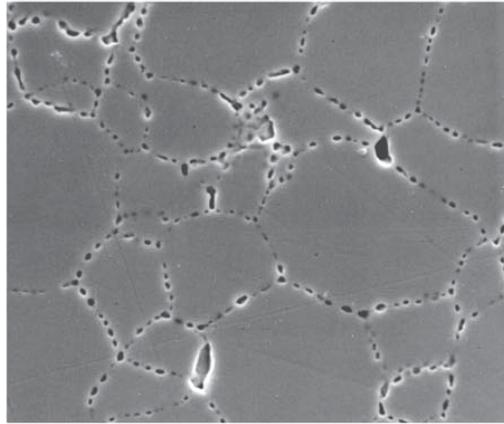


Figure 1.24 Micrographie MEB d'un échantillon  $UO_2$  irradié et recuit 1 heure à  $1545^\circ C$  [Zacharie98]

Au cours du premier stade de leur évolution, les bulles intergranulaires sont assimilables à des bulles de forme lenticulaire dont un schéma est montré sur la figure 1.25.

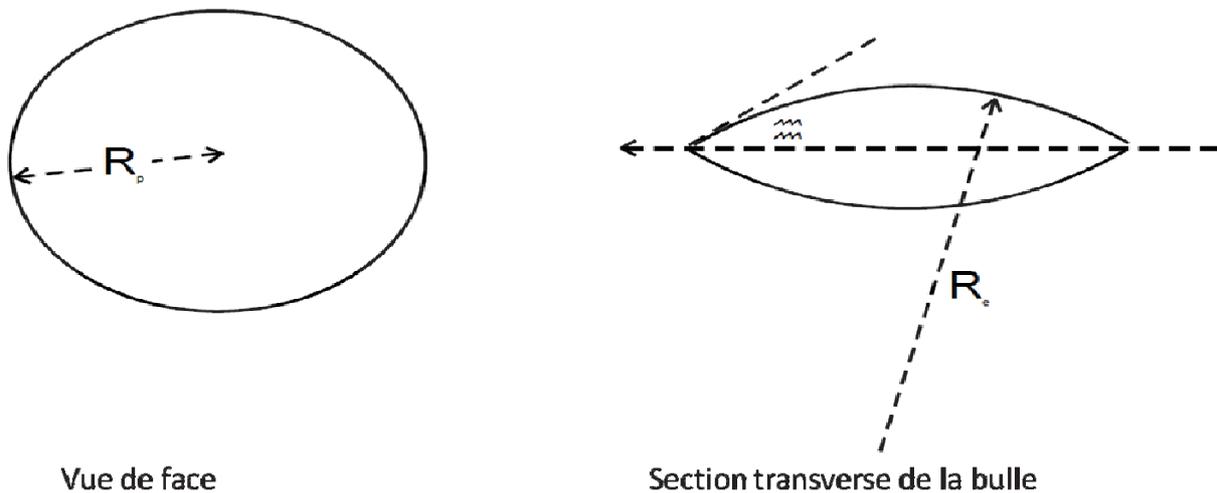


Figure 1.25 Schéma d'une bulle lenticulaire située au joint de grains [White08]

Les bulles lenticulaires, situées sur la face du grain, sont généralement en surpression. Afin d'être à l'équilibre, les bulles agissent comme des puits de défauts grossissant en absorbant des lacunes. Contrairement aux bulles intragranulaires, le grossissement par mûrissement d'Ostwald est un mécanisme peu probable pour les bulles intergranulaires [White08].

La figure 1.26 présente une simulation de l'évolution au cours du temps des bulles intergranulaires dans un polycristal [Millet11].

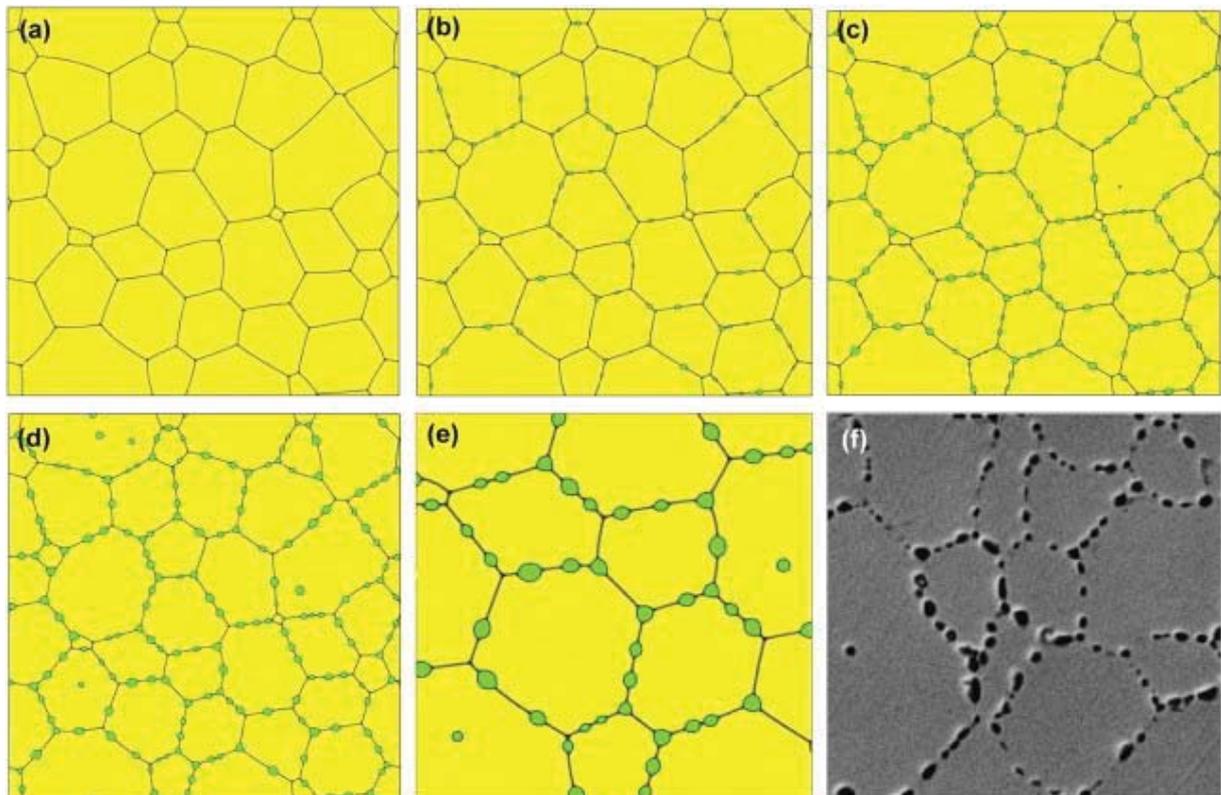


Figure 1.26 (a-e) Evolution des bulles intergranulaires dans un polycristal et (f) cliché MEB de bulles dans  $UO_2$  [Millet11]

Après leur nucléation, les bulles grossissent (Fig. 1.26.b). La croissance par coalescence des petites bulles de forme lenticulaire conduit à une augmentation de la taille des bulles intergranulaires qui évoluent ensuite vers une géométrie plus allongée (Fig. 1.26.d). La coalescence des bulles sur la face des grains tend à la formation de bulles sur les arêtes des grains ayant une forme triangulaire (Fig. 1.26.e). Lorsque la quantité de gaz aux joints atteint une concentration seuil de saturation, un réseau de « tunnels » est créé conduisant à un relâchement des gaz vers les surfaces libres [White08].

Dans  $UO_2$ , les bulles intergranulaires évoluent en fonction du « burn-up », c'est-à-dire du taux de combustion, qui est relié au nombre de fissions ayant lieu dans le combustible. Ainsi, lorsque le burn-up augmente, la quantité de gaz de fission produite croît également [White08]. La figure 1.27 présente les observations MEB montrant l'évolution des bulles intergranulaires au cours de leur premier stade de développement des bulles sur la face du grain  $UO_2$  (Fig. 1.27.a) jusqu'à la formation de bulles sur les arêtes du grain (Fig. 1.27.c) pour des burn-up variant de 13 à 21  $GWj.tU^{-1}$ .

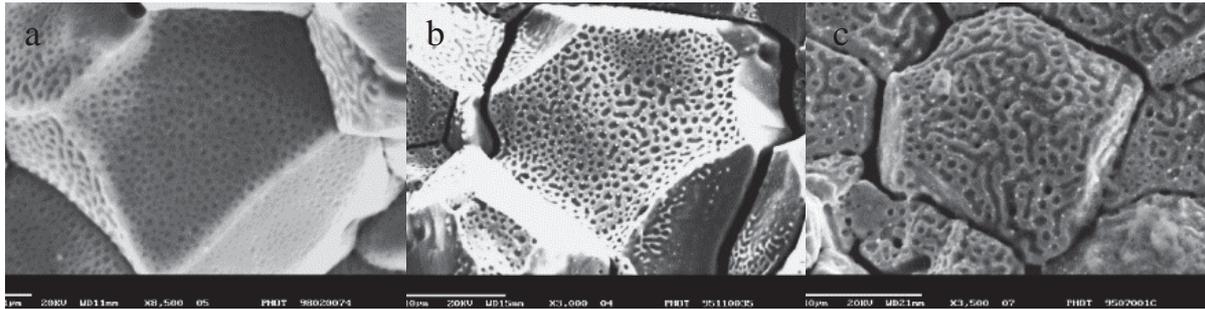


Figure 1.27 Micrographies MEB d'échantillons UO<sub>2</sub> ayant un burn-up de (a) 13 GWj/tU et recuit 2 min à 1700°C, ainsi qu'un burn-up de 21 GWj/tU et recuits (b) 2 min et (c) 30 min à 1800°C [White04]

Des bulles d'un rayon moyen de 85 nm recouvrent environ 24 % de la face du grain (Fig. 1.27.a). Avec l'augmentation du burn-up, un grossissement des bulles est observé, leur rayon atteignant une valeur de 220 nm environ pour une longueur de 180 nm, mais le taux de recouvrement reste le même (Fig. 1.27.b). Pour un temps de recuit plus long, la longueur des bulles et le taux de recouvrement augmente (Fig. 1.27.c).

En conclusion, l'état de l'art sur le comportement du xénon dans les céramiques a donc mis en évidence l'influence de la nucléation des bulles et de leur croissance sur sa migration. Dans la suite de notre étude, il sera donc important de suivre l'évolution de bulles éventuellement présentes par microscopie électronique à balayage et en transmission et d'étudier l'évolution des défauts dans le carbure de zirconium, afin de comprendre pleinement les mécanismes de migration du xénon.

## IV. Positionnement de l'étude

---

Le développement de la filière RNR-G nécessite l'emploi de nouveaux matériaux plus performants, capables de résister mécaniquement, et de confiner la matière fissile et les produits de fission pour des conditions de fonctionnement extrêmes. En situation accidentelle, des températures supérieures à 1600°C pourraient entraîner la fragilisation voire la fissuration des liners dans l'assemblage combustible. Or, il apparaît que les gaz de fission formés dans la pastille combustible sont extrêmement volatiles. Dans ce contexte, il est important de déterminer les capacités de rétention des céramiques de gainage envisagées dans ces conditions de fonctionnement extrêmes en température et sous irradiation. L'évolution des propriétés du carbure de silicium sous irradiation et en température ainsi que sa capacité de confinement des produits de fission ont déjà été étudiées. Par conséquent, nous nous sommes intéressés à une autre matrice de gainage de type carbure : l'oxycarbure de zirconium et à sa capacité de rétention vis-à-vis d'un gaz de fission : le xénon.

Nous avons tout d'abord synthétisé un matériau le plus pur possible en utilisant un protocole de synthèse permettant d'éviter la présence d'impuretés dans les échantillons de  $ZrC_xO_{1-x}$ . Pour introduire le xénon dans la matrice, nous avons utilisé l'implantation ionique.

Nous avons ensuite étudié de manière découplée les effets de la température et de l'irradiation sur le comportement du xénon. Le premier axe de notre étude est donc dédié à l'influence de la température et le second à celui de l'irradiation sur la diffusion du xénon. Nous avons couplé des caractérisations physico-chimiques et structurales de l'échantillon avec le suivi du xénon pour déterminer les mécanismes de migration du xénon dans  $ZrC_xO_{1-x}$ .

Nous rappelons par ailleurs que cette étude est une contribution au programme de recherche PACEN (Programme sur l'Aval du Cycle et la Production d'Energie Nucléaire) et au GNR MATINEX qui a soutenu cette thèse.



## Chapitre 2 : Protocole et dispositifs expérimentaux

*Ce chapitre est consacré à la présentation du protocole expérimental mis en œuvre pour étudier la migration thermique et sous irradiation du xénon dans  $ZrC_xO_{1-x}$ .*

*Afin d'étudier la diffusion d'un élément dans un matériau, celui-ci doit être le plus pur possible, or dans les poudres de carbure de zirconium commerciales, des impuretés (zircone, carbone) sont présentes. Pour minimiser la présence de ces impuretés, nous avons synthétisé nous-mêmes les poudres d'oxycarbure de zirconium, ce qui nous permet de contrôler la quantité d'oxygène introduit dans les poudres. Puis, nous les avons frittées sous forme de pastilles qui ont ensuite été découpées en plusieurs échantillons.*

*Le xénon a été introduit dans la matrice par la technique d'implantation ionique. Dans le but de déterminer l'effet de la concentration du xénon sur son comportement dans le carbure de zirconium, nous avons implanté nos échantillons à des concentrations variant de 0,1 à 10 % atomique.*

*En réacteur, les matériaux de gainage seront soumis à de hautes températures et irradiés par des neutrons. Pour étudier le rôle de la température et de l'irradiation sur le comportement du xénon dans le carbure de zirconium, les échantillons implantés ont été recuits, ou irradiés, nous avons déterminé les profils de concentration du xénon après chaque étape des traitements.*

*Des analyses par microspectroscopie Raman et microscopie électronique à balayage ont été réalisées en parallèle. D'autre part, afin de déterminer l'influence de la microstructure et le rôle des défauts, nous les avons analysés par microscopie électronique en transmission et des analyses par spectroscopie d'annihilation de positons.*

## I. Protocole expérimental

---

Dans la suite du manuscrit, nous distinguerons les traitements thermiques visant à guérir les défauts liés au polissage et à l'implantation des échantillons, appelés préculs, et ceux ayant pour but d'étudier la migration du xénon, nommés recuits. Le protocole expérimental schématisé sur la figure 2.1 est composé de plusieurs étapes :

- la *mise en forme des échantillons*, qui comprend la synthèse des pastilles de  $\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$  et de  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ , la découpe, le polissage, et le précul de polissage des échantillons,
- l'*implantation* des échantillons en xénon et le précul d'implantation,
- les *recuits* des échantillons implantés, dans le but d'étudier le comportement thermique du xénon dans  $\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$  et  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ ,
- les *expériences d'irradiation* des échantillons de  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$  implantés, pour déterminer le comportement du xénon sous irradiation.

Les profils de distribution du xénon ont été mesurés avant et après les différents traitements. Deux techniques analytiques différentes ont été utilisées, selon la concentration de xénon implantée dans l'échantillon : soit la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) pour des faibles concentrations ( $< 1$  % atomique), soit la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) pour des concentrations plus importantes ( $> 1$  % atomique).

En parallèle, la teneur en oxygène des échantillons est contrôlée à chaque étape du protocole par spectrométrie de rétrodiffusion résonnante (NBS) et/ou par microspectroscopie Raman. Des contrôles de l'état de surface des échantillons ont été effectués par microscopie électronique à balayage (MEB).

Des examens par microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisés sur les échantillons implantés et recuits, afin d'étudier leur microstructure et de déterminer l'éventuelle présence de bulles ainsi que leurs évolutions au cours des recuits.

Pour caractériser les défauts lacunaires, des expériences de spectroscopie d'annihilation de positons (PAS), utilisant la mesure de l'élargissement Doppler (PAS-DBS), ont été effectuées. Des échantillons de  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$  ont été analysés avant et après implantation, afin d'étudier l'évolution d'une part, des défauts liés à la mise en forme de l'échantillon (frittage et polissage), et d'autre part, de ceux générés par l'implantation. Puis, des mesures ont été menées sur des échantillons implantés et recuits, pour caractériser l'évolution des défauts d'implantation au cours des traitements thermiques.

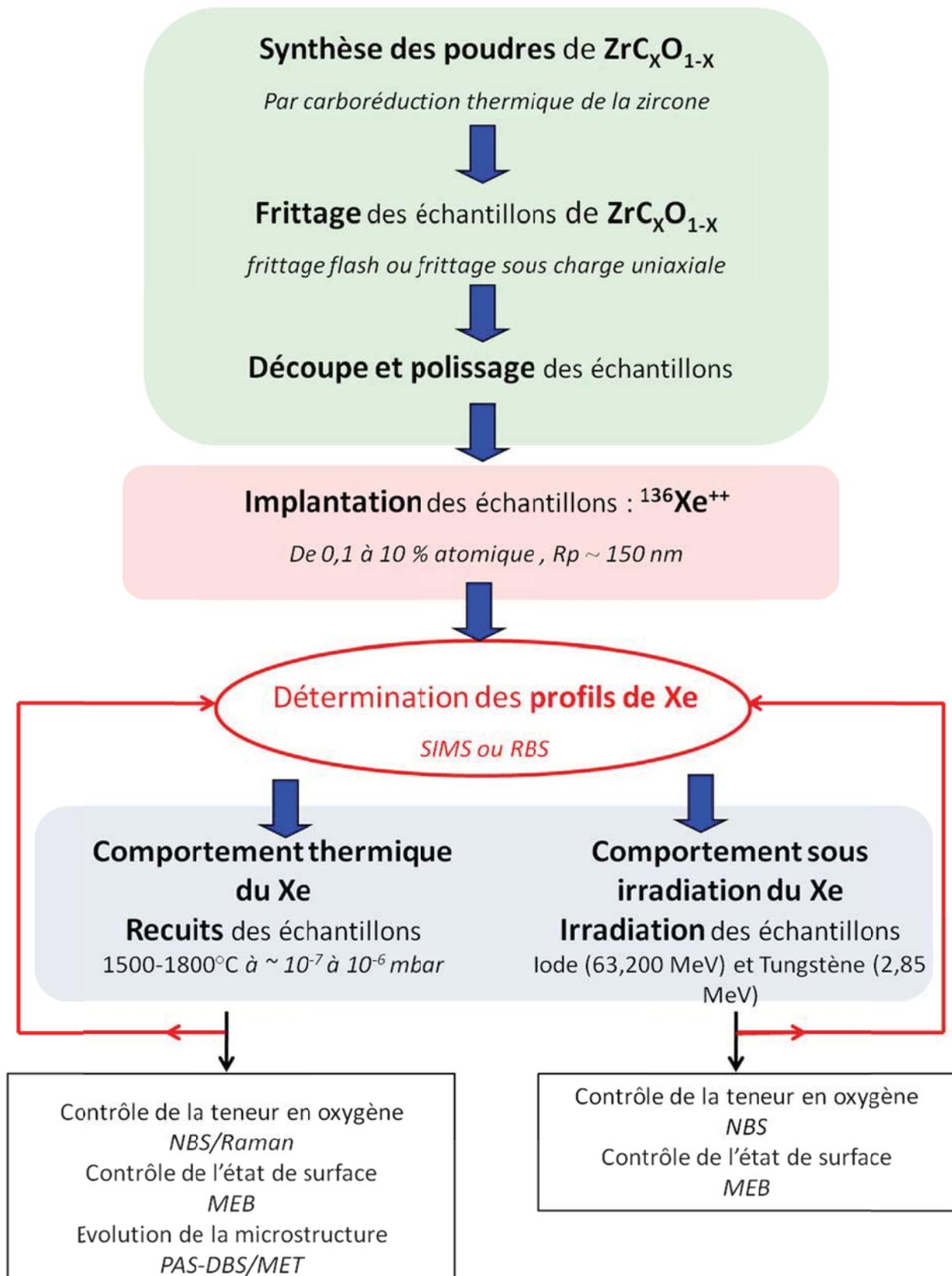


Figure 2. 1 Description du protocole expérimental

## II. Synthèse des pastilles et mise en forme des échantillons

La synthèse des échantillons de  $ZrC_xO_{1-x}$  a constitué une part importante de mon travail de thèse. Elle a été réalisée sous la direction d'Alexandre Maître et en collaboration avec Mathieu Gendre du laboratoire SPCTS (Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface) au Centre Européen de la Céramique à Limoges.

Pour synthétiser les pastilles de  $ZrC_xO_{1-x}$ , j'ai effectué plusieurs séjours d'un mois dans le groupe de recherche «Procédés céramiques», dirigé par Fabrice Rossignol.

Dans le but d'obtenir des échantillons avec une stœchiométrie, une taille de grains, et une densité différentes, nous avons fait varier les conditions de synthèse. Nous décrirons les étapes d'élaboration des pastilles puis nous détaillerons les différentes phases de mise en forme des échantillons : la découpe des pastilles, le polissage, et le précuit de polissage.

### II.1 Synthèse des pastilles

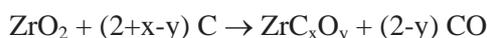
Le protocole de synthèse employé a été défini au cours de la thèse de Mathieu Gendre au sein du laboratoire SPCTS [Gendre10]. Il est divisé en deux étapes : la synthèse et le frittage des poudres.

#### II.1.1 Synthèse des poudres

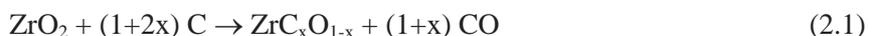
Dans les poudres commerciales de carbure de zirconium, des impuretés sont présentes dont les deux majoritaires sont :

- l'oxygène, sous forme de zircone ou d'oxycarbure,
- le carbone libre, provenant d'un excès de carbone n'ayant pas réagi.

Pour éviter la présence de ces impuretés, nous n'avons pas utilisé de poudres de carbure de zirconium commerciales. Les poudres de  $ZrC_xO_{1-x}$  ont été synthétisées par un protocole établi par M. Gendre [Gendre10]. Ce protocole utilise un procédé d'élaboration du  $ZrC_xO_{1-x}$  par carboréduction thermique de la zircone à partir de deux poudres considérées comme précurseurs : une de zircone monoclinique (fournisseur Alfa Aesar) et une de carbone amorphe (fournisseur Prolabo). La réaction est décrite par l'équation 2.1.



Soit pour  $y=1-x$



Les principales caractéristiques des poudres précurseurs sont données dans le tableau 2.1.

Poudres	Variété	Taille moyenne des particules mesurée par MET ( $\mu m$ )	Pureté (%)
ZrO <sub>2</sub>	Monoclinique	0,3	99,5
C	Carbone amorphe	0,2	Cendres < 0,75

Tableau 2.1 Caractéristiques des poudres précurseurs

L'observation de la morphologie des poudres précurseurs par MET, présentée sur la figure 2.2, montre que la taille des particules est de 300 nm pour la zircone (Fig. 2.2.a) et varie entre 100 et 300 nm pour le carbone (Fig. 2.2.b).

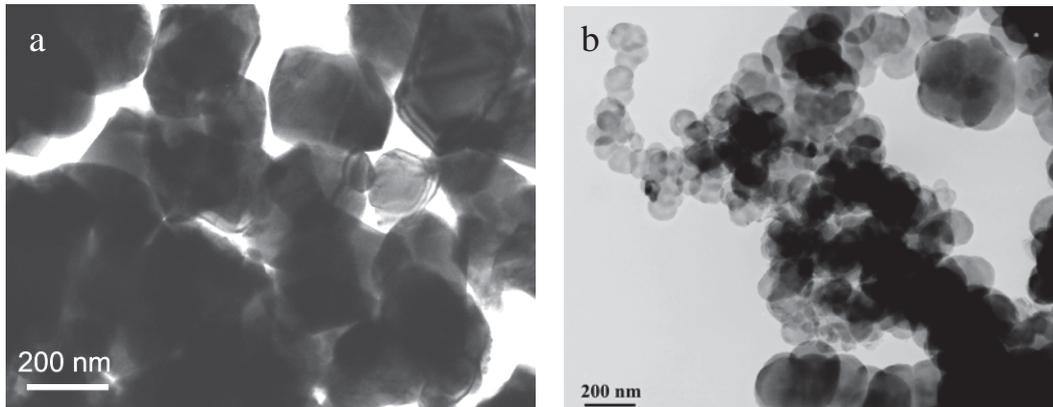


Figure 2.2 Micrographies MET des poudres commerciales a) de zircone et b) de carbone [Gendre10]

La première étape de la synthèse des poudres consiste à déterminer les masses nécessaires de carbone et de zircone à l'aide respectivement des équations 2.2 et 2.3.

$$m_C = \frac{(1 + 2x)M_C}{M_{ZrO_2} + (1 + 2x)M_C} m_0 \quad (2.2)$$

$$m_{ZrO_2} = \frac{M_{ZrO_2}}{M_{ZrO_2} + (1 + 2x)M_C} m_0 \quad (2.3)$$

avec :  $M_{ZrO_2}$  : masse molaire de la zircone,  
 $M_C$  : masse molaire du carbone,  
 $m_0$  : masse totale de poudre (carbone + zircone).

Durant l'étape suivante, les poudres de zircone et de carbone sont mélangées à l'aide d'un broyeur planétaire à faible vitesse (200 tours par minute) dans une jarre en tungstène. Le mélange de poudres zircone-carbone est ensuite placé dans un creuset en carbone et disposé dans une matrice en graphite, couverte d'un capuchon en graphite. La matrice est installée dans un four à résistance graphite. Pendant la synthèse, un balayage d'argon, d'environ 30 litres par heure, est réalisé dans l'enceinte du four, permettant d'évacuer le monoxyde de carbone créé pendant la réaction 2.1. L'évolution de la température dans le four en fonction du temps est schématisée par la figure 2.3.

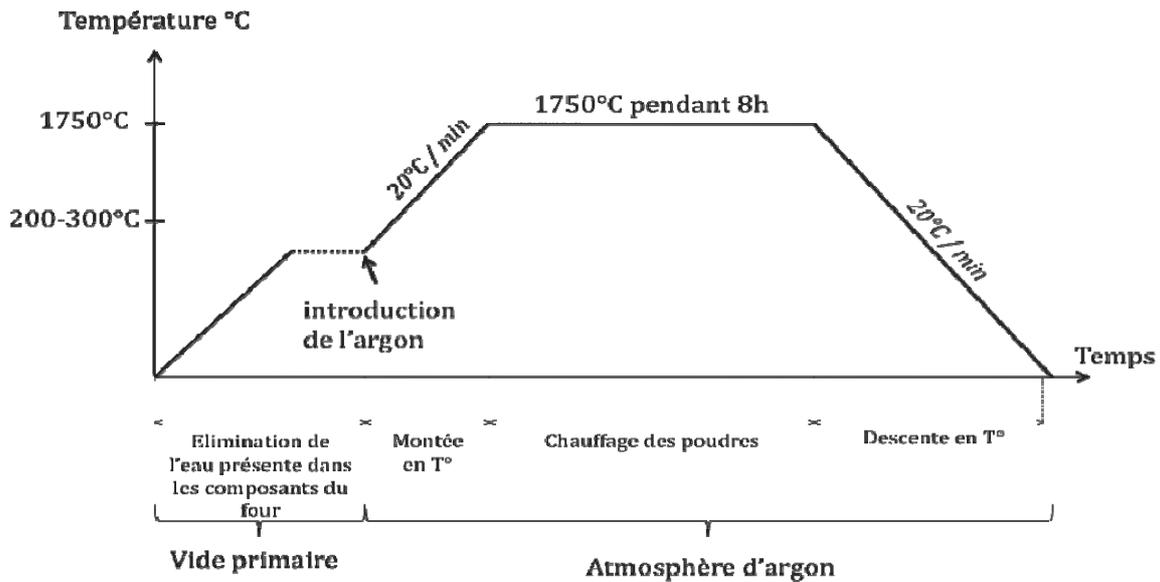


Figure 2.3 Rampes de températures utilisées lors de la synthèse des poudres de  $ZrC_xO_{1-x}$

Les poudres synthétisées ont ensuite été tamisées, à l'aide d'une toile de nylon de maille calibrée à 40  $\mu\text{m}$ , pour éliminer les agglomérats de taille supérieure à 40  $\mu\text{m}$ .

Afin de comparer la stœchiométrie expérimentale des poudres avec celle visée théoriquement, les teneurs en oxygène et carbone des poudres ont été caractérisées avec des analyseurs par combustion ménagée de type EMGA-620W et EMIA-320W. Nous avons choisi de synthétiser des poudres de stœchiométries théoriques  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  et  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  car elles ne présentent pas de phases secondaires de zirconie résiduelle ou bien de carbone libre [Gendre 2011]. Pour une poudre de stœchiométrie théorique  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ , nous avons évalué la stœchiométrie expérimentale à  $ZrC_{0,94}O_{0,05}$ , et pour une stœchiométrie théorique de  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  elle a été déterminée à  $ZrC_{0,79}O_{0,13}$ . Notons que les deux oxycarbures de zirconium  $ZrC_xO_y$  présentent une somme  $x+y$  inférieure à 1 indiquant la présence de lacunes dans le réseau. Au vu de ces résultats,  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  est plus lacunaire que  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ . Dans la suite du manuscrit, les stœchiométries données seront les stœchiométries théoriques.

La morphologie des poudres synthétisées de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  et  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ , illustrée sur la figure 2.4, a été caractérisée par des observations au SPCTS sur un MEB XL30 (Philips). On constate qu'elle est similaire pour les deux stœchiométries et que la taille moyenne des particules élémentaires est d'environ 0,5  $\mu\text{m}$ .

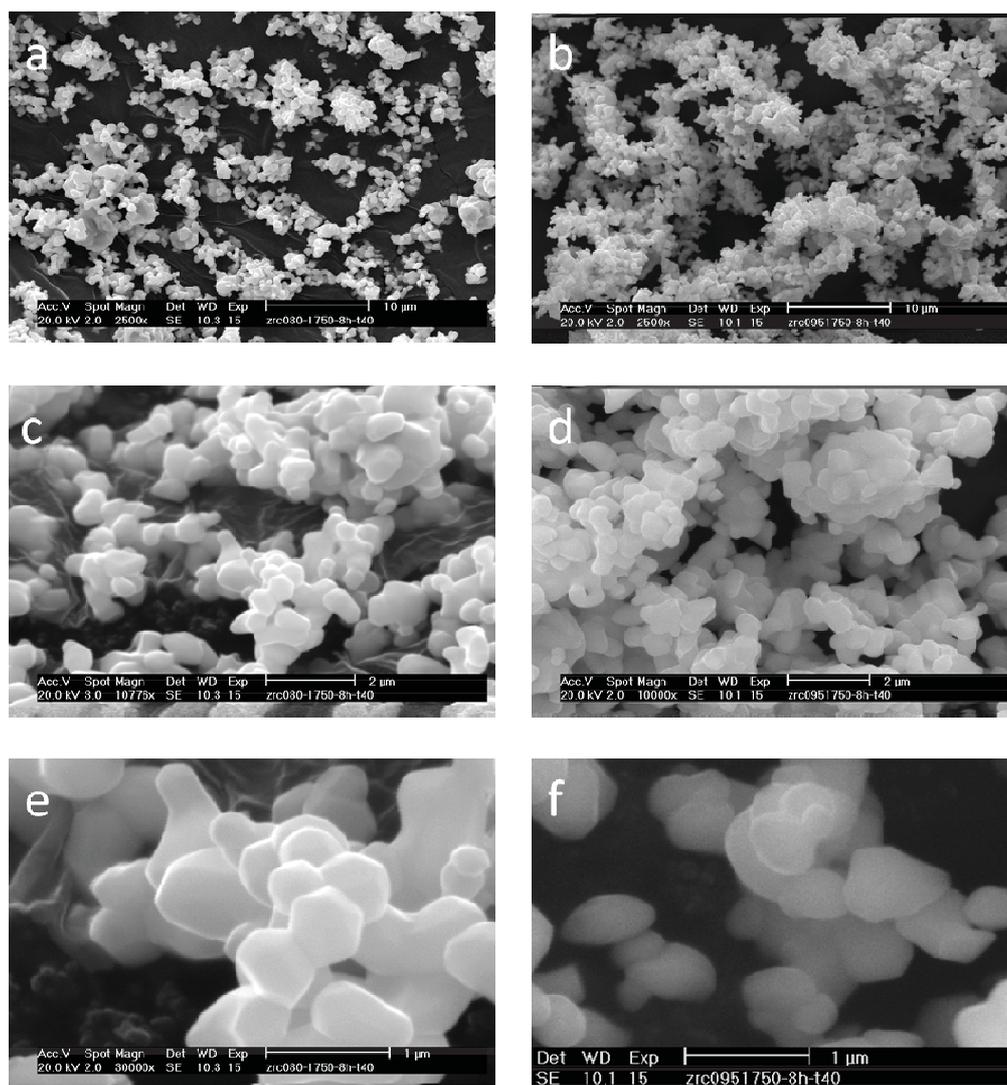


Figure 2.4 Micrographies MEB des poudres de  $ZrC_{0.80}O_{0.20}$  (a,c,e) et de  $ZrC_{0.95}O_{0.05}$  (b,d,f)

### II.1.2 Frittage des poudres

Après synthèse, les poudres ont été frittées sous forme de pastilles. Pour obtenir des microstructures différentes, nous avons fait varier les conditions de frittage en utilisant deux procédés: le frittage sous charge uniaxiale (Hot Pressing) et le frittage flash (Spark Plasma Sintering).

#### *Description du processus de frittage*

Dans un premier temps, nous présenterons brièvement les mécanismes physiques se produisant au cours du frittage en phase solide, qui peut être décrit en quatre étapes schématisées sur la figure 2.5.

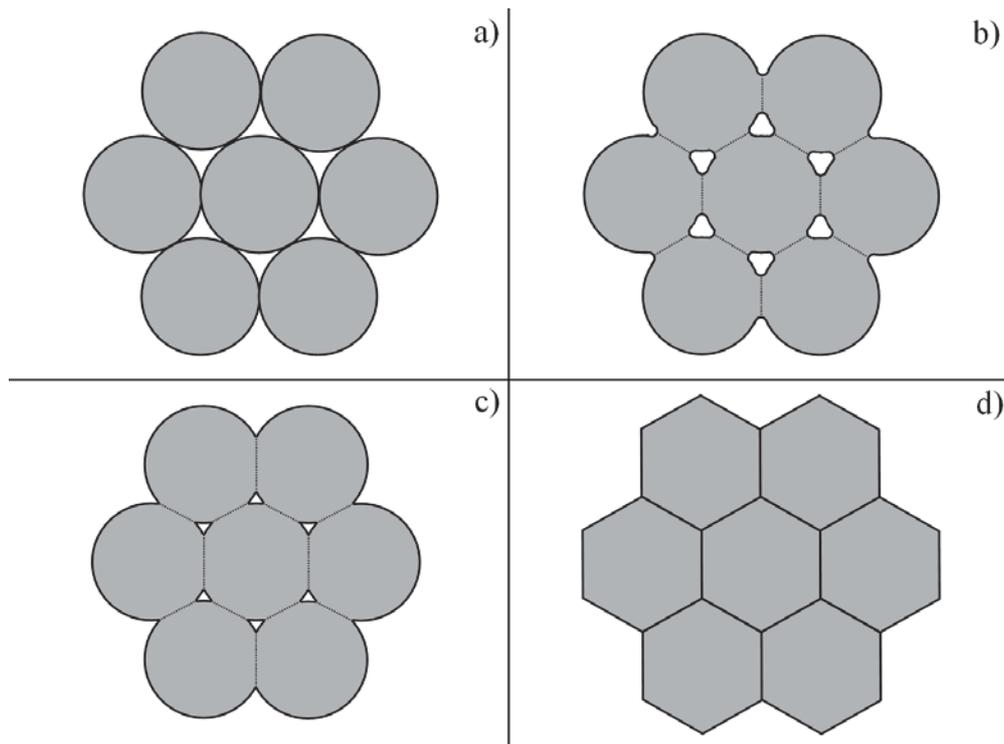


Figure 2.5 (a-d) Description schématique des différentes étapes de frittage en phase solide [Gendre10]

Tout d’abord, on considère la poudre, dans son état initial, comme un ensemble de sphères en contact les unes avec les autres (Fig. 2.5.a). Les particules vont alors développer des ponts entre elles, par diffusion de matière, entraînant la formation des joints de grains (Fig. 2.5.a-b).

Puis, une diffusion de matière se produit le long des joints de grains ou dans le volume, éliminant la porosité intergranulaire et ouverte (Fig. 2.5.b-c). Le système est alors constitué de grains en contact. Il subsiste des pores, situés au niveau des arrêtes communes à trois grains, définissant un point triple.

Dans la phase finale (Fig. 2.5.c-d), la densification se poursuit aux points triples. Le phénomène de grossissement granulaire et la densification du matériau interviennent alors parallèlement.

*Frittage sous charge uniaxiale : Hot Pressing (HP)*

Le frittage sous charge uniaxiale, ou Hot Pressing, consiste à comprimer à chaud une poudre. L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 2.6. Il est constitué d'un piston exerçant une pression maximale de 40 MPa dans notre cas et d'un four permettant de monter à une température maximale de 1815°C (1845°C en température réelle de l'échantillon) sous atmosphère inerte d'argon.

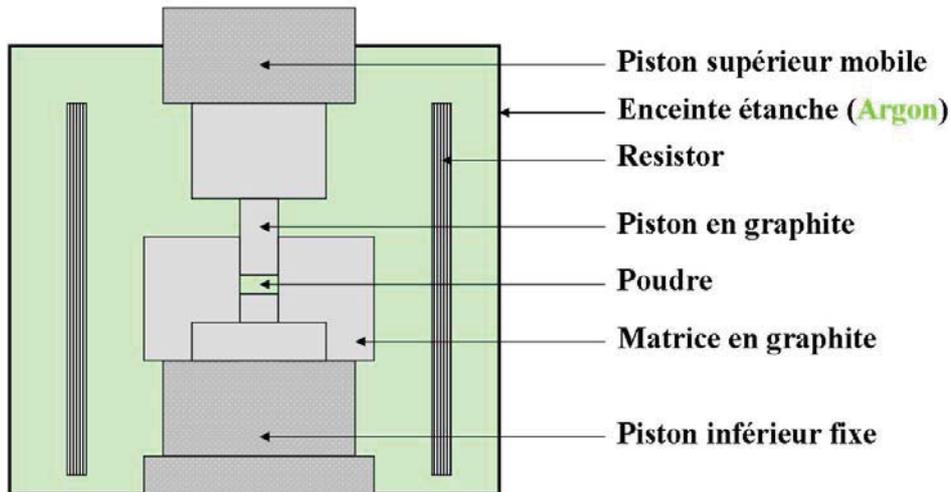


Figure 2.6 Schéma du frittage sous charge (HP)

La poudre est placée dans une matrice en graphite ( $\varnothing = 2 \text{ cm}$ ) qui est recouverte au préalable d'une pâte de nitrure de bore facilitant le démoulage de la pastille après frittage. Le chauffage de l'enceinte est assuré par des résistances chauffantes en graphite. La rampe de montée en température est de 15°C par minute.

Pour obtenir des microstructures différentes, nous avons fait varier les conditions de frittage. Afin de favoriser le grossissement des grains, il est nécessaire d'augmenter la pression, la température et/ou le temps de palier.

Des pastilles denses de stœchiométrie  $\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$  ont été frittées, cependant nous ne sommes pas parvenus à synthétiser des pastilles de  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$  avec une densité élevée. En effet, la pression maximale de l'appareillage de frittage HP (40 MPa) n'est pas assez importante pour permettre une densification satisfaisante (supérieure à 90%).

*Frittage "flash": Spark Plasma Sintering (SPS)*

Les frittages SPS ont été réalisés à l'université Paul Sabathier de Toulouse sur la plateforme nationale de Frittage Flash.

Le principe du frittage flash, ou SPS, dont un schéma est présenté sur la figure 2.7, consiste à exercer une force mécanique en exerçant une charge uniaxiale tout en appliquant un courant électrique sur l'échantillon, pour permettre une montée en température très rapide. Le frittage est réalisé sous vide primaire.

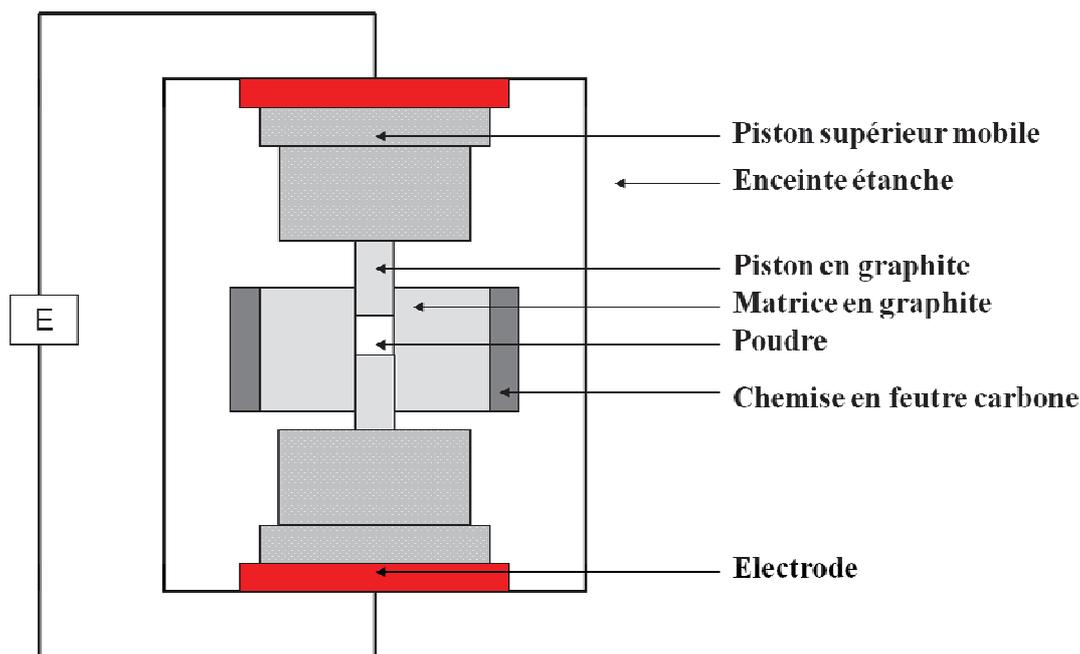


Figure 2.7 Schéma du frittage flash (SPS)

Des feuilles de graphite, de type Papyex, sont placées sur les parois internes de la matrice, afin de faciliter le démoulage de la pastille et d'éviter que la matrice et la poudre n'entrent en réaction. La poudre est placée dans la matrice entre deux pistons en graphite. La rampe de montée en température est fixée à 100°C par minute.

Nous avons fait varier le temps de pallier lors du frittage dans le but de favoriser un grossissement des grains. Nous ne sommes cependant pas parvenus à obtenir un grossissement des grains significatif. En effet, malgré un temps de pallier multiplié par 8 lors du frittage par SPS, la taille des grains n'a pas augmenté significativement.

Différentes pressions dans une gamme de 40 à 100 MPa ont été appliquées pour obtenir des pastilles avec plusieurs taux de densification.

#### *Caractérisation des pastilles frittées par HP et SPS*

Des pastilles d'une dimension de 2 cm de diamètre et d'une épaisseur de 4 mm ont été synthétisées. Après frittage, nous avons mesuré leur densité par poussée d'Archimède dans de l'eau déionisée. Le taux de densification, calculé en réalisant le rapport de la densité mesurée sur la densité théorique, varie entre 90 et 98 %. Cette dernière a été déterminée à 6,64 g.cm<sup>-3</sup> pour ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub> et à 6,74 g.cm<sup>-3</sup> pour ZrC<sub>0,80</sub>O<sub>0,20</sub>[Gendre10].

Les échantillons ont été recuits à 1800°C pendant 7 minutes pour révéler thermiquement les joints de grains. A partir des images MEB, nous avons ensuite mesuré la taille des grains en réalisant une moyenne sur 500 grains environ. A titre d'illustration, la figure 2.8 présente une micrographie MEB d'un échantillon associée à la distribution de la taille de grains où l'on voit que la taille moyenne des grains est de (1 ± 0,5) µm.

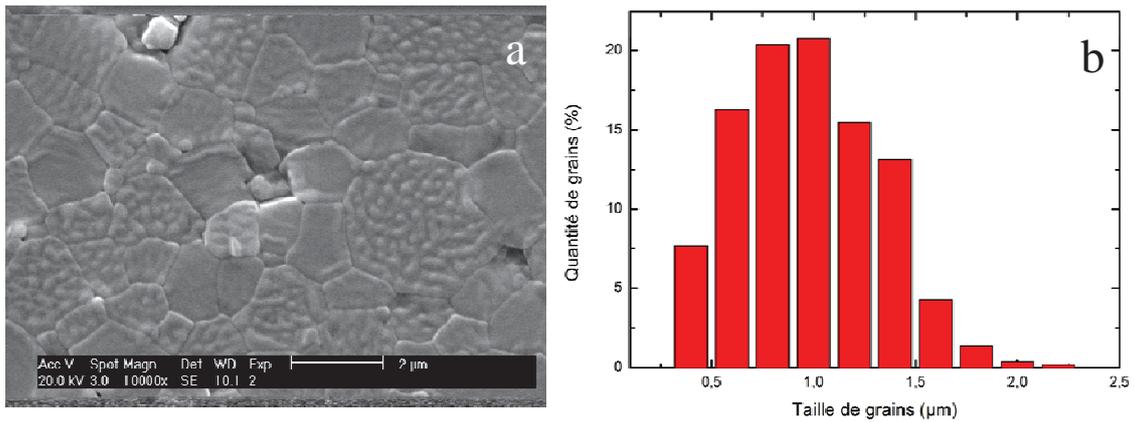


Figure 2.8 (a) Micrographie MEB de  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  et (b) distribution de la taille de grains associée

Les caractéristiques des pastilles synthétisées pour cette étude sont rassemblées dans le tableau 2.2.

Caractéristiques des pastilles			Conditions de frittage			
Stœchiométrie	Taux de densification (%)	Taille des grains ( $\mu m$ )	Processus	Pression exercée (MPa)	T° de palier (°C)	Temps du palier (min)
$ZrC_{0,80}O_{0,20}$	97	$1 \pm 0,5$	HP	40	1845	60
$ZrC_{0,80}O_{0,20}$	98	$1,5 \pm 0,5$	HP	40	1845	210
$ZrC_{0,80}O_{0,20}$	98,5	$1,6 \pm 0,5$	HP	40	1845	300
$ZrC_{0,80}O_{0,20}$	97	$1,1 \pm 0,5$	SPS	100	1950	4
$ZrC_{0,80}O_{0,20}$	99	$4 \pm 2$	SPS	100	1950	30
$ZrC_{0,80}O_{0,20}$	90	$1,1 \pm 0,5$	SPS	40	1950	5
$ZrC_{0,95}O_{0,05}$	89	$0,9 \pm 0,4$	HP	40	1845	300
$ZrC_{0,95}O_{0,05}$	89	$1 \pm 0,5$	SPS	40	1950	5
$ZrC_{0,95}O_{0,05}$	95	$1 \pm 0,5$	SPS	100	1950	4
$ZrC_{0,95}O_{0,05}$	99	$3 \pm 2$	SPS	100	1950	30

Tableau 2.2 Conditions de frittage et principales caractéristiques des pastilles frittées

Dans la suite du manuscrit, nous avons choisi d'étudier les échantillons denses de stœchiométrie  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  et  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ , avec une taille de grain de  $1 \mu m$  frittés par SPS. Nous avons également étudié des échantillons denses frittés par HP pendant 60 min de  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ .

## II.2 Mise en forme des pastilles

Les pastilles frittées ont été découpées suivant deux modes de découpe qui sont présentés schématiquement sur la figure 2.9.

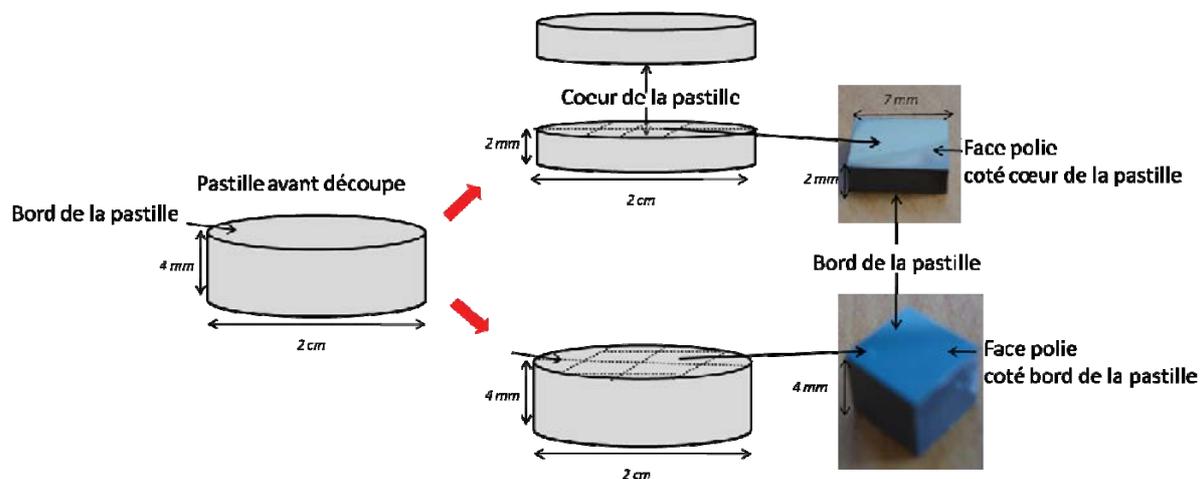


Figure 2.9 Schéma des découpes de pastilles et photos d'échantillons polis et découpés dans le cœur et sur le bord de la pastille

Dans le premier cas, les pastilles ont été découpées par électro-érosion à fil<sup>8</sup> dans la tranche, puis chaque partie a été divisée en quatre parallélépipèdes d'une surface de 7 mm<sup>2</sup> et d'une épaisseur de 2 mm environ. Ces échantillons seront appelés dans la suite du document échantillons du **cœur d'une pastille**.

Dans le second cas, les pastilles ont directement été découpées par une scie diamantée en quatre échantillons nommés échantillons du **bord d'une pastille**.

Ils ont ensuite été polis mécaniquement par une polisseuse de marque Buehler avec de la pâte diamantée de granulométrie variant de 15 à 1 µm. Le protocole de polissage est présenté dans le tableau 2.3.

Étape	Type de tapis	Granulométrie de la pâte diamantée (µm)	Temps de polissage (min)	Vitesse de rotation (tours.min <sup>-1</sup> )	Pression (N)
1	Ultrapad Buehler	15	5	150	15
2	Ultrapad Buehler	15	10	150	25
3	Ultrapad Buehler	9	5	150	25
4	Tridan Buehler	3	15	150	20
5	Tridan Buehler	1	10	150	20

Tableau 2.3 Description des différentes étapes du protocole de polissage des échantillons de ZrC<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>

<sup>8</sup> Société EDM Précision

Les caractéristiques de l'ensemble des échantillons étudiés sont rassemblées dans le tableau 2.4.

Stœchiométrie	Frittage	Face de l'échantillon étudiée	Taux de densification (%)	Densité ( $g.cm^3$ )	Taille de grains ( $\mu m$ )
ZrC <sub>0,95</sub> O <sub>0,05</sub>	SPS	cœur d'une pastille	95	6,29	1 ± 0,5
ZrC <sub>0,80</sub> O <sub>0,20</sub>	SPS	cœur d'une pastille	97	6,54	1,1 ± 0,5
ZrC <sub>0,80</sub> O <sub>0,20</sub>	HP	bord d'une pastille	97	6,54	1 ± 0,5

Tableau 2.4 Caractéristiques des échantillons étudiés

Après polissage, les échantillons ont été précuits à une température de 1000°C pendant 10 heures dans un four tubulaire, puis à 1400°C pendant 3 heures dans un four à induction [Chapitre 2.IV]. Ce dernier a pour but d'éliminer la plupart des défauts structuraux créés au cours des étapes de synthèse et de polissage. Nous verrons dans le chapitre 3 que le précuit de polissage à 1400°C permet de réduire la densité des défauts dans l'échantillon [Chapitre 3.II].

### III. Implantation des échantillons

---

Après le pré-cuit de polissage, le xénon a été introduit dans les échantillons par implantation ionique auprès de l'implanteur IMIO400 de 400 kV de IPNL par Angela Perrat-Mabilon.

La définition des conditions expérimentales d'implantation repose sur le choix de l'isotope implanté, de son énergie et de sa fluence d'implantation.

Le xénon possède plusieurs isotopes stables :  $^{124}\text{Xe}$ ,  $^{126}\text{Xe}$ ,  $^{128}\text{Xe}$ ,  $^{129}\text{Xe}$ ,  $^{131}\text{Xe}$ ,  $^{132}\text{Xe}$ ,  $^{134}\text{Xe}$ , et  $^{136}\text{Xe}$ . Nous avons choisi d'implanter du  $^{136}\text{Xe}$  pour minimiser les interférences entre le xénon et les ions secondaires abrasés lors de l'analyse par microsonde ionique (SIMS). Nous justifierons ce choix dans la suite du manuscrit [Chapitre 2.VI].

Afin de déterminer la fluence et l'énergie d'implantation, nous avons simulé avec le code de calcul SRIM-2010 les phénomènes d'interactions des ions implantés avec la matière [Ziegler85]. Ce code de type Monte-Carlo est basé sur une méthode de simulation aléatoire. La matrice simulée est considérée comme amorphe et à une température de 0 K [Ziegler85].

Dans le but de limiter les effets de surface, il est important de choisir une énergie d'implantation permettant d'introduire le xénon au-delà de 50 nm. De plus, afin de déterminer le profil de concentration par SIMS en minimisant le temps d'analyse, le xénon doit se situer à une profondeur inférieure à 1000 nm.

Nous avons choisi trois fluences d'implantation conduisant à:

- *une concentration de l'ordre de 1 % atomique* au sommet de la distribution représentative de la concentration produite en réacteur,
- *deux concentrations extrêmes de 0,1 et 10 % atomique* au sommet de la distribution encadrant la concentration moyenne de 1 % atomique et permettant d'étudier ainsi l'effet de la concentration sur les mécanismes de migration du xénon dans  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ .

Le code SRIM-2010 fournit la concentration d'atomes implantés (en Atomes implantés /  $\text{cm}^3$ ) / (Atomes implantés /  $\text{cm}^2$ ) et la quantité de lacunes créées (en Lacunes / Å / Ion incident).

Les profils d'implantation de  $^{136}\text{Xe}$  (Fig. 2.10.a) et de lacunes (Fig. 2.10.b), simulés pour une énergie d'implantation de 800 keV dans une matrice de  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ , sont présentés sur la figure 2.10.

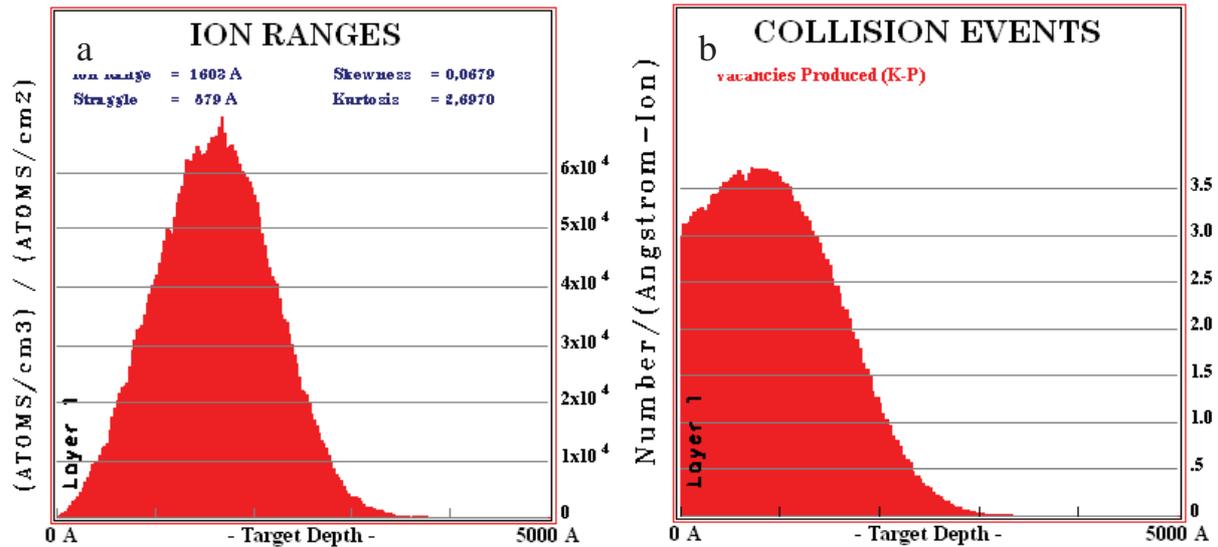


Figure 2.10 (a) Profil d'implantation du  $^{136}\text{Xe}$  à 800 keV dans une matrice de  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$  et (b) profil des lacunes générées par l'implantation

Le profil d'implantation est assimilable à une distribution quasi-gaussienne avec un maximum, nommé parcours projeté ( $R_p$ ), situé à 160 nm pour une énergie d'implantation de 800 keV (Fig. 2.10.a). Le maximum du profil de défauts ( $R_d$ ), générés par l'implantation, est situé avant le parcours projeté à une profondeur de 120 nm (Fig. 2.10.b).

La concentration atomique est liée à la fluence d'implantation par la relation 2.4.

$$c = \left( \frac{C \cdot \phi}{C \cdot \phi + N} \right) \times 10^6 \quad (2.4)$$

avec

$$N = \frac{X \cdot \rho_{\text{ZrC}} \cdot N_A}{M}$$

avec

- $c$  : la concentration locale de l'élément implanté (% atomique),
- $C$  : la concentration locale simulée par SRIM-2010 ((Atomes implantés /  $\text{cm}^3$ ) / (Atomes implantés /  $\text{cm}^2$ )),
- $\phi$  : la fluence d'implantation ( $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),
- $N$  : le nombre d'atomes par unité de volume dans la matrice  $\text{ZrC}_x\text{O}_{1-x}$  ( $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),
- $X$  : la fraction atomique de la matrice ( $X = 2$  pour le  $\text{ZrC}_x\text{O}_{1-x}$ ),
- $\rho_{\text{ZrC}}$  : la masse volumique du  $\text{ZrC}_x\text{O}_{1-x}$  ( $\rho_{\text{ZrC}0,95\text{O}0,05} = 6,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),
- $N_A$  : le nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ at} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),
- $M$  : la masse molaire de  $\text{ZrC}_x\text{O}_{1-x}$  ( $M_{\text{ZrC}0,95\text{O}0,05} = 103,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

En utilisant l'équation 2.4, nous avons pu déterminer les fluences d'implantation correspondant aux concentrations atomiques sélectionnées. Les résultats obtenus nous ont fait choisir des fluences d'implantation de  $10^{15}$ ,  $10^{16}$  et  $10^{17} \text{ Xe} \cdot \text{cm}^{-2}$  correspondant respectivement à des concentrations en xénon de 0,1, 1 et 10 % atomique au maximum du profil d'implantation.

Le tableau 2.5 rassemble les conditions d'implantation choisies et les échantillons implantés pour notre étude.

Echantillon	Ion implanté	Energie (keV)	Fluence d'implantation (Xe.cm <sup>-2</sup> )	Concentration atomique (% atomique)
ZrC <sub>0,80</sub> O <sub>0,20</sub>	<sup>136</sup> Xe <sup>2+</sup>	800	10 <sup>16</sup>	1
ZrC <sub>0,95</sub> O <sub>0,05</sub>	<sup>136</sup> Xe <sup>2+</sup>	800	10 <sup>15</sup>	0,1
ZrC <sub>0,95</sub> O <sub>0,05</sub>	<sup>136</sup> Xe <sup>2+</sup>	800	10 <sup>16</sup>	1
ZrC <sub>0,95</sub> O <sub>0,05</sub>	<sup>136</sup> Xe <sup>2+</sup>	800	10 <sup>17</sup>	10

Tableau 2.5 Echantillons implantés et conditions d'implantation du xénon

Pour estimer le nombre d'atomes déplacés (dpa) dans la matrice après implantation, on utilise la relation 2.5.

$$N = \frac{C' \cdot \phi}{X \cdot \rho_{ZrC} \cdot N_A / M \times 10^8} \quad (2.5)$$

avec  $C'$  : la concentration locale simulée par SRIM-2010 (*Lacunes / Å / Ion incident*).

Le tableau 2.6 compile la profondeur moyenne d'implantation ( $R_p$ ), l'écart type de la distribution du profil d'implantation ( $\sigma$ ), et le nombre de dpa maximum générés lors de l'implantation (au  $R_d$ ).

Fluence d'implantation (Xe.cm <sup>-2</sup> )	10 <sup>15</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>17</sup>
Parcours projeté $R_p$ (nm)	160	160	160
Ecart type $\sigma$ (nm)	57	57	57
Nombre de dpa (au $R_d$ )	6,75	67,5	675

Tableau 2.6 Profondeur moyenne ( $R_p$ ), dispersion de la distribution ( $\sigma$ ), et nombre de dpa obtenus pour une simulation SRIM de l'implantation de <sup>136</sup>Xe avec une énergie de 800 keV dans ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub>

De plus, l'implantation ionique de xénon entraîne l'abrasion de la surface des échantillons de ZrC<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>. Ce phénomène, appelé pulvérisation ou « sputtering » en anglais, dépend de l'énergie de l'ion incident et de sa nature. D'après les simulations réalisées par SRIM, le rendement de pulvérisation est estimé à 3,5 atomes éjectés au cours de l'implantation dans ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub> (carbone, oxygène et zirconium) par ion de xénon incident. La profondeur abrasée  $p$  en cm dépend de la fluence d'implantation et est calculée par la relation 2.6.

$$p = \frac{\phi \cdot N_i}{N} \quad (2.6)$$

$$\text{Avec } N = \frac{X \cdot \rho_{ZrC} \cdot N_A}{M}$$

avec  $N_i$  : nombre d'atomes déplacés par ion incident simulé par SRIM-2010,  
 $N$  : nombre d'atomes dans la matrice par unité de volume (*at.cm<sup>-3</sup>*).

Le tableau 2.7 rassemble, pour chaque fluence d'implantation, la profondeur d'abrasion calculée.

<b>Fluence d'implantation (<math>\text{Xe.cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>10^{15}</math></b>	<b><math>10^{16}</math></b>	<b><math>10^{17}</math></b>
<b>Profondeur abrasée (nm)</b>	0,7	7	70

Tableau 2.7 Profondeur abrasée en fonction de la fluence d'implantation dans  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$

La profondeur abrasée peut être considérée comme négligeable à  $10^{15}$  et  $10^{16}$   $\text{Xe.cm}^{-2}$  mais devient significative à  $10^{17}$   $\text{Xe.cm}^{-2}$ .

## IV. Traitements thermiques des échantillons implantés

Nous présenterons ici les dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser les traitements thermiques des échantillons. Le carbure de zirconium étant très sensible à l'oxydation, tous nos traitements thermiques ont été effectués sous vide secondaire.

Après le polissage, les échantillons sont précuits dans le but de guérir la majorité des défauts structuraux créés au cours des étapes de synthèse et de polissage. Le précuit de polissage s'effectue en deux étapes : tout d'abord, à une température de 1000°C pendant 10 heures, pour dégazer l'échantillon, c'est-à-dire éliminer les impuretés présentes en surface et dans les pores, puis à 1400°C pendant 3 heures, afin de guérir les défauts structuraux, créés au cours des étapes de synthèse et de polissage.

Après l'implantation, nous avons réalisé un précuit à 1400°C pendant 3 heures, dans le but de guérir les défauts générés lors de l'interaction entre les ions implantés et la matrice, sans entraîner de migration du xénon. Aucune influence de ce précuit sur le comportement du xénon n'a été observée comme nous le verrons dans la suite du manuscrit [Chapitre 3.III.1].

Les échantillons implantés et précuits ont enfin été recuits à des températures variant de 1500 à 1800°C.

Deux fours ont été utilisés :

- un **four tubulaire** pour la première étape du précuit de polissage à 1000°C pendant 10 heures,
- un **four à induction** pour tous les autres traitements : les précuits de polissage et d'implantation à 1400°C pendant 3 heures, et les recuits de 1500 à 1800°C.

Ces deux fours couplés ont un système de pompage commun constitué d'une pompe primaire associée à une pompe turbo (Fig. 2.11). Le vide secondaire atteint est compris entre  $10^{-7}$  à  $4 \times 10^{-6}$  mbar en fonction des températures ou du temps de recuit.

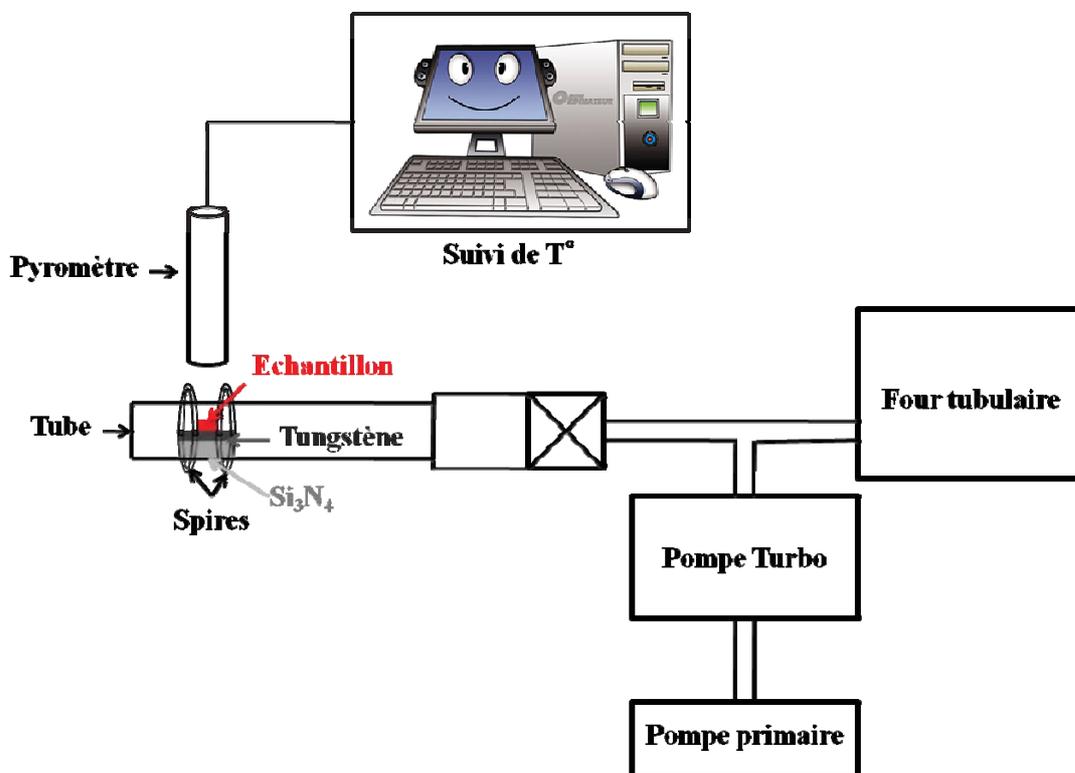


Figure 2.11 Représentation schématique des deux fours

Le **four tubulaire**, construit par Pekly, est constitué d'un tube d'alumine permettant un chauffage jusqu'à une température de 1500°C grâce à quatre barreaux de carbure de silicium. L'auto-régulation du chauffage est réalisée par un thermo-couple de type S, intégré au four, pour une gamme de températures comprises entre 0 et 1650°C.

Les échantillons sont directement placés dans un tube en quartz fabriqué par l'entreprise Pignat qui peut être chauffé jusqu'à des températures de l'ordre de 1050°C, au delà le quartz peut se dévitrifier (dévitrification rapide à 1425°C).

Le **four à induction** de 15 kW, construit par EFD, est présenté sur une photo figure 2.12.

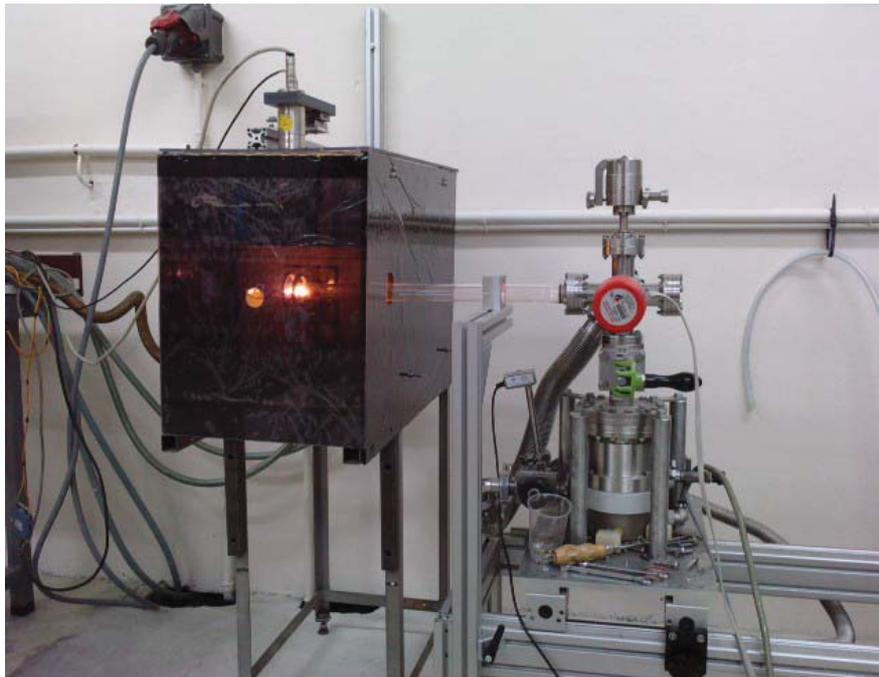


Figure 2.12 Photo du four à induction en fonctionnement

L'échantillon est positionné au milieu de deux spires produisant un champ électromagnétique (Fig. 2.11). Si l'échantillon est conducteur électriquement, les courants de Foucault induits dans l'échantillon génèrent le chauffage par effet Joule. S'il ne l'est pas, il est placé sur un porte-échantillon conducteur électriquement pour être chauffé par conduction thermique.

Nos échantillons n'étant pas assez conducteurs, nous les avons positionnés sur un support en tungstène lui-même placé sur une nacelle en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  non conductrice (Fig. 2.11). Le tube en quartz n'étant pas en contact direct avec un élément conducteur, il ne sera donc pas chauffé au cours des recuits.

Le contrôle de la température est effectué à travers le tube en quartz par un pyromètre optique bichromatique de marque Impac avec des longueurs d'onde 0,9 et 1,1  $\mu\text{m}$ . La température est mesurée par visée optique au centre de l'échantillon.

## V. Irradiations des échantillons implantés

Nous avons utilisé deux plateformes d'irradiation (la plateforme JANNUS à Saclay et le Tandem d'Orsay) pour étudier séparément les effets liés aux dégâts électroniques et balistiques sur le comportement du xénon implanté.

### V.1 Irradiations sur la plateforme JANNUS à Saclay

Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec Yves Serruys et Patrick Trocellier dans le cadre du réseau Etudes des Matériaux sous IRradiation (EMIR). La plateforme de multi-irradiation JANNUS (Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation) à Saclay regroupe plusieurs accélérateurs: une machine de type Pelletron™ de 3 MV appelée Épipiméthée, un Van de Graaff de 2,5 MV nommé Yvette, et un accélérateur TANDEM de 2 MV appelé Japet. Ces trois accélérateurs peuvent être utilisés de manière couplée, afin de réaliser des irradiations par double ou triple faisceaux, ou individuellement pour des irradiations avec un seul faisceau, comme le montre le schéma 2.13.

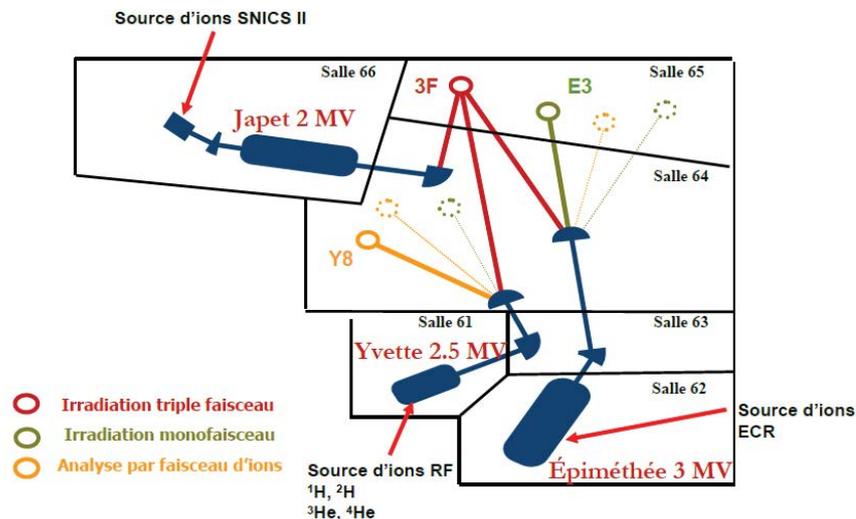


Figure 2.13 Schéma représentant les trois accélérateurs sur la plateforme JANNUS à Saclay [Trocellier]

Nous avons utilisé l'accélérateur Épipiméthée de type Pelletron de 3 MV, qui fonctionne pour des tensions variant entre 200 kV et 3,0 MV et dont une photo est présentée sur la figure 2.14.



Figure 2.14 Photo de l'accélérateur Epiméthée [Trocellier]

Epiméthée est équipé d'une source d'ions multichargés ECR (Electron Cyclotron Resonance) de type Nanogan qui permet de créer des ions de faibles états de charge tels que  $H^+$  ou  $He^+$  et  $He^{2+}$ , et hauts états de charge comme par exemple  $Xe^{12+}$  ou  $Ar^{9+}$ .

La chambre d'irradiation dite « chambre 3F » est équipée d'un bloc porte-échantillons mixte chauffant/refroidissant permettant de réaliser des irradiations pour des températures variant de  $-200^{\circ}C$  à  $900^{\circ}C$ . Ce bloc contient une platine en acier inoxydable d'environ 51 mm de diamètre qui recouvre un four à effet Joule muni d'éléments chauffants en tantale. Autour de cette platine est disposé un piège froid alimenté en azote liquide. La circulation d'azote dans le piège assure un vide résiduel dans la chambre d'environ  $10^{-8}$  mbar. Un premier thermocouple de régulation, placé derrière les éléments chauffants, permet de contrôler et de maintenir la consigne en température imposée via l'alimentation en puissance du four. Un second thermocouple, inséré sur le porte-échantillons lui-même au plus près de la zone irradiée, permet d'évaluer la température à la surface de l'échantillon pendant l'irradiation dans des conditions optimales de contact électrique. Un pyromètre infrarouge monomode vient compléter le dispositif avec une bande passante entre 75 et  $500^{\circ}C$ .

Les échantillons ont été fixés sur des pièces de maintien adaptées, vissées sur les points de fixation du porte-échantillons. Une aire de 20 mm de diamètre au maximum peut être balayée par les trois faisceaux grâce à un dispositif électrostatique de balayage X-Y placé en amont.

Les flux d'ions sont mesurés automatiquement à intervalles réguliers au moyen d'un système pneumatique de translation portant à son extrémité un bloc ayant la forme d'une pyramide à trois faces. Chacune des faces, orientée convenablement vers l'un des faisceaux (incidence de  $15^{\circ}$  par rapport à la normale à la surface de la cible examinée), comprend sept cages de Faraday de 1,8 mm de diamètre munies d'un collimateur et d'un repousseur d'électrons.

Les irradiations ont été effectuées avec des ions tungstène à une énergie de 2,85 MeV pour favoriser les dégâts balistiques dans la zone d'implantation du xénon. Les échantillons ont tous été irradiés à la même fluence, mais à des températures différentes. Les conditions d'irradiation seront discutées dans la suite du manuscrit [Chapitre 4].

## V.2 Irradiations au TANDEM d'Orsay

La figure 2.15 montre le schéma de principe d'un Tandem.

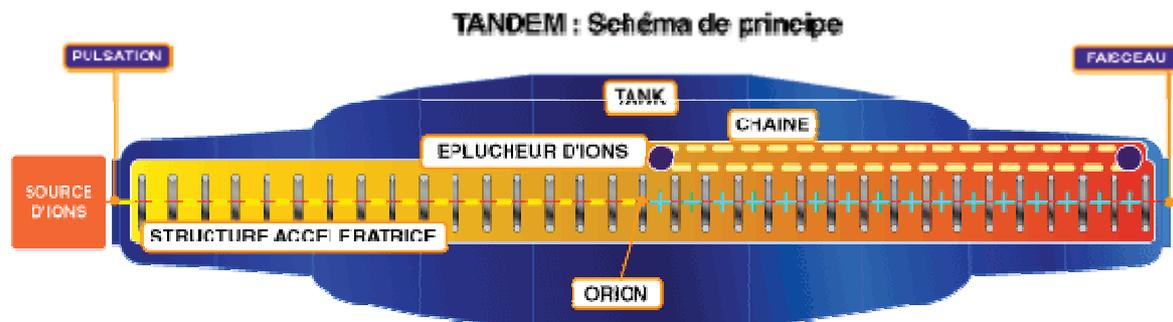


Figure 2.15 Schéma de principe d'un Tandem

L'accélérateur TANDEM d'Orsay utilise une source HICONEX 384, qui permet de produire un faisceau d'ions lourds négatifs injecté à l'une des extrémités du tank. Les ions sont ensuite accélérés. Arrivés au centre du tank, le faisceau d'ions négatifs est épluché, en traversant une couche de gaz ou de carbone. Lors du passage des ions dans cette couche, ils perdent quelques électrons, et deviennent positifs. Ils sont ensuite réaccélérés.

Plusieurs cages de Faraday sont placées tout au long du trajet du faisceau, permettant un contrôle régulier de l'intensité. De plus, un quartz est positionné juste avant la cellule d'irradiation, ce qui permet de focaliser et centrer le faisceau. La cellule d'irradiation est positionnée au bout de la voie.

La cellule d'irradiation est inspirée de la cellule, utilisée lors des thèses de Nicolas Béreud et d'Yves Pipon [Bererd03, Pipon06]. Elle a été conçue à l'IPNL au sein du groupe ACE en collaboration avec Christophe Peaucelle du service accélérateur. Au cours de ma thèse, la cellule a subi deux étapes d'amélioration techniques concernant le système de pompage et de chauffage de l'échantillon. La première campagne d'irradiation (iode 63 MeV) a été effectuée avec une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide de  $8 \times 10^{-6}$  mbar et un système de chauffage permettant d'atteindre une température maximum de 850°C. La deuxième campagne d'irradiation (iode de 200 MeV) a été réalisée avec une pompe turbomoléculaire de plus grand volume garantissant un vide maximum de  $10^{-6}$  mbar. Le système de chauffage a permis d'atteindre 1100°C.

Les échantillons sont chauffés par effet Joule par le parcours d'un courant dans une résistance en carbone pyrolytique. La puissance est délivrée par une alimentation électrique donnant la possibilité de faire varier la puissance de 30 à 250 W.

Une mesure de température est placée à l'arrière de la cible et la température de la surface irradiée a été contrôlée par visée pyrométrique avec un pyromètre optique bichromatique de marque Impac avec des longueurs d'onde 1,28 et 1,65  $\mu\text{m}$ .

Le porte-échantillon est constitué d'un support en nitrure d'aluminium, sur lequel sont fixés deux pattes en molybdène. La résistance en carbone pyrolytique est située sous ce support. Deux cibles peuvent donc être placées sur le porte-échantillon : un échantillon et une cible d'alumine dopée en chrome permettant de visualiser le faisceau et ainsi de le focaliser.

La figure 2.16 présente un schéma de la cellule d'irradiation et une photo du porte-échantillon.

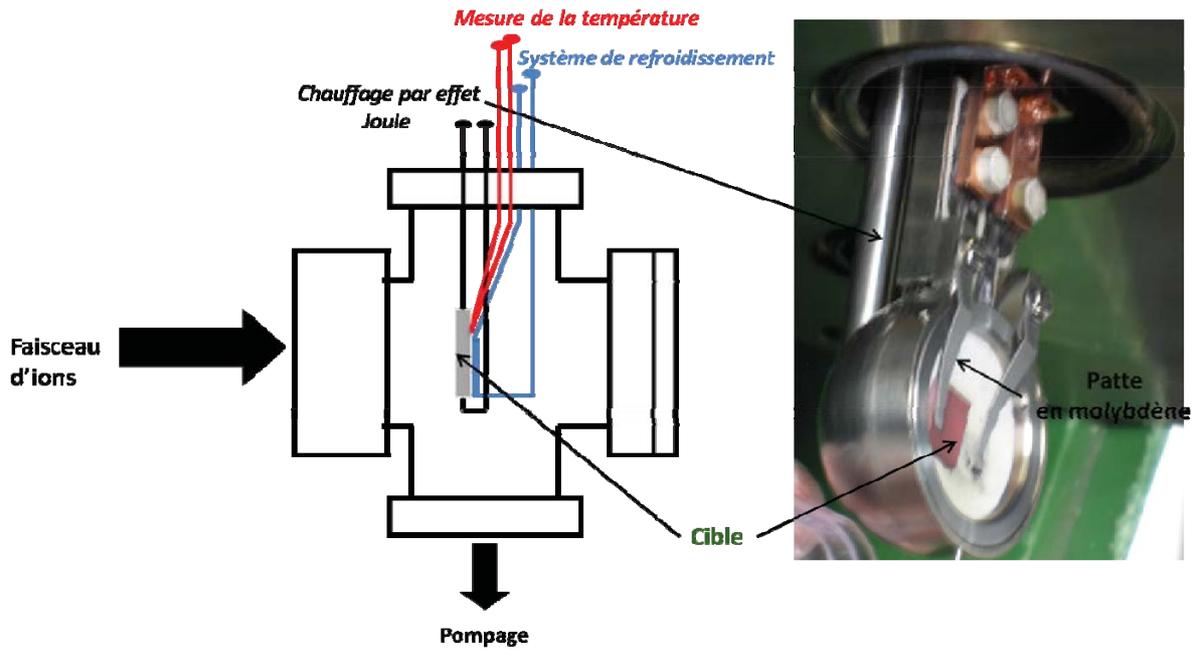


Figure 2.16 Schéma de la cellule d'irradiation et photo du porte-échantillons

Deux expériences d'irradiation ont été réalisées avec des ions iode de 63 et 200 MeV. Nous avons irradié les échantillons à haute énergie pour favoriser la création de dégâts électroniques dans la zone implantée en xénon. Pour chaque énergie, nous avons irradié les échantillons avec la même fluence mais à plusieurs températures. Les conditions d'irradiation utilisées pour les deux expériences seront présentées dans la suite du manuscrit [Chapitre 4].

## VI. Mesures des distributions de xénon et d'oxygène dans $ZrC_xO_{1-x}$

---

Au cours de cette étude, deux techniques ont été mises en œuvre pour déterminer les profils de distribution du xénon. La rétrodiffusion Rutherford (RBS) a été utilisée pour les échantillons implantés aux fluences de  $10^{16}$  et  $10^{17}$  Xe.cm<sup>-2</sup>. Pour des fluences plus faibles, la sensibilité en RBS n'est plus suffisante. Nous avons donc eu recours à la microsonde ionique (SIMS) pour les échantillons implantés à  $10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup>.

Le suivi de l'oxygène est primordial pour vérifier l'évolution de la stœchiométrie au cours des différents recuits dans le carbure de zirconium. Nous avons réalisé des profils d'oxygène dans les échantillons par rétrodiffusion élastique résonnante (NBS).

### VI.1 Microsonde ionique (SIMS)

Les analyses ont été réalisées sur un IMS 6f de marque CAMECA, à l'Ecole Supérieure des Mines de Paris sur le site de Fontainebleau (ENSM-P) en collaboration avec Louis Raimbault.

#### VI.1.1 Principe physique et conditions expérimentales

##### *Principe général*

Le principe général de la microsonde ionique repose sur l'abrasion de la surface d'un échantillon par un faisceau d'ions primaires, et par l'analyse à l'aide d'un spectromètre de masse des ions secondaires pulvérisés hors de l'échantillon.

Le choix des ions primaires est déterminé par le type de SIMS utilisé et les ions secondaires analysés. Le faisceau d'ions primaires peut être sélectionné parmi les ions suivants : Cs<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>-</sup>, voire Ar<sup>+</sup> et Ga<sup>+</sup>, à des énergies comprises entre 1 et 30 keV. Ces ions vont s'implanter dans l'échantillon jusqu'à une profondeur variant de 1 à 10 nm, provoquant ainsi des collisions balistiques sur et sous la surface de l'échantillon. Les atomes de l'échantillon vont acquérir de l'énergie cinétique (jusqu'à plusieurs centaines de keV) permettant leur éjection de la surface sous la forme d'ions mono ou poly-atomiques chargés positivement, négativement ou même neutre.

La figure 2.17 montre le principe d'abrasion et l'émission des ions secondaires lors de l'analyse SIMS.

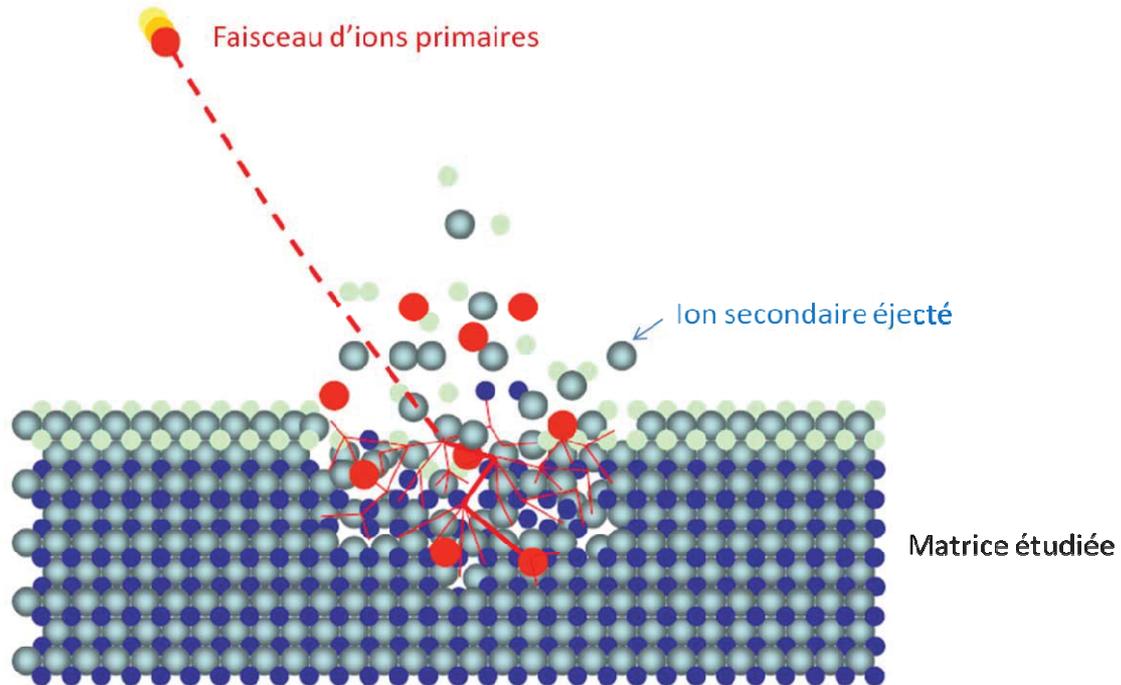


Figure 2.17 Schéma de principe de l'analyse SIMS [SIMS]

Pendant l'analyse, l'échantillon est maintenu à un haut potentiel variant entre 1 et 10 kV appelé potentiel d'accélération. Il est également possible d'ajouter un décalage en énergie, ou offset en anglais, d'une tension maximale de 100 V au potentiel d'accélération.

Les ions abrasés sont accélérés puis arrivent dans un secteur électrostatique, qui permet de trier en énergie le faisceau d'ions secondaires. La trajectoire des ions est ainsi courbée en fonction de leur énergie.

Des fentes énergétiques permettent de sélectionner une fenêtre en énergie. Les ions sélectionnés en énergie sont ensuite triés par un spectromètre de masse selon le rapport  $m/Z$ , avant d'être comptés par un détecteur. Quatre types de détecteurs peuvent être utilisés: deux détecteurs d'image, une cage de Faraday et un multiplicateur d'électrons.

L'appareillage expérimental (IMS 6f) utilisé dans notre étude est présenté sur la figure 2.18.

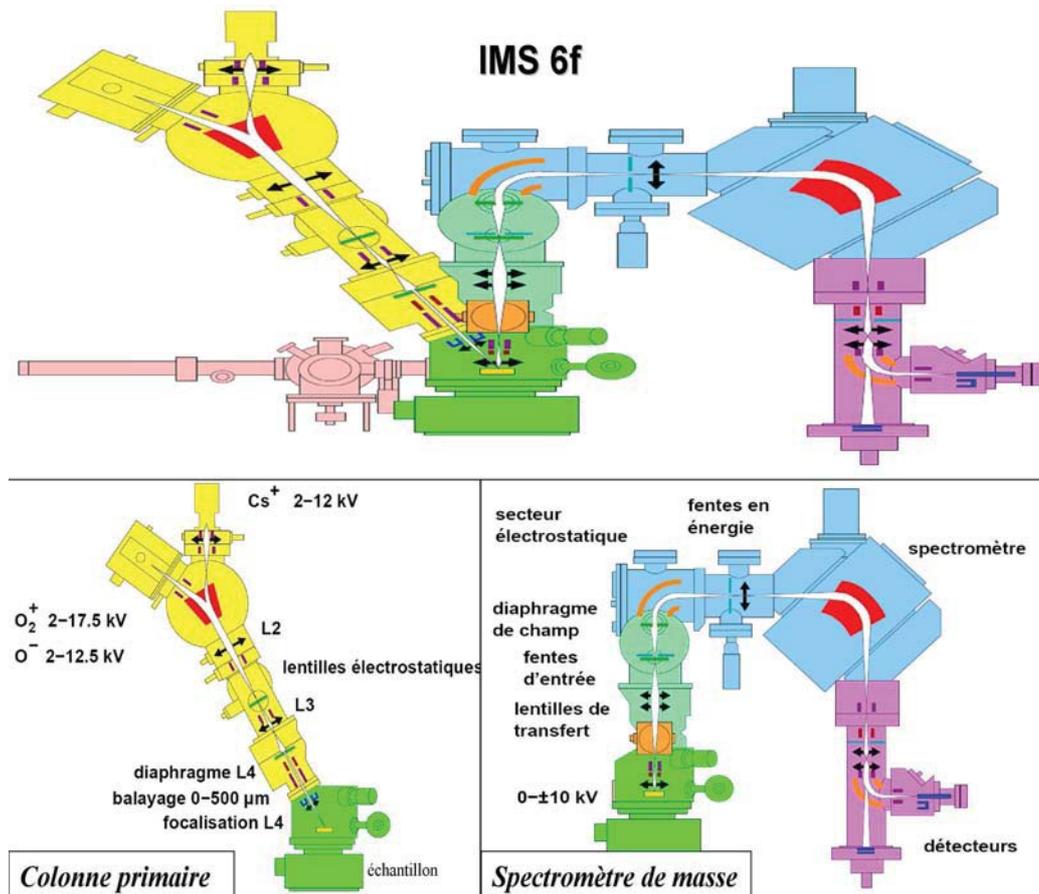


Figure 2.18 Schéma de principe d'un SIMS IMS 6f

Nous avons utilisé l'appareillage suivant:

- deux sources d'ions primaires : un duoplasmatron, permettant de produire des ions  $O_2^+$  et  $O^-$ , et une source d'ions par ionisation de surface produisant des ions  $Cs^+$ ,
- un porte-échantillons, placé sous vide secondaire à une pression d'environ  $10^{-9}$  mbar et à une tension accélératrice de 4500 V,
- deux détecteurs : un multiplicateur d'électrons et une cage de Faraday, qui comptabilisent les ions secondaires éjectés et triés par le spectromètre de masse.

L'appareillage possède également un analyseur magnétique ayant une résolution en masse maximale  $m/\Delta m$  de 25000.

#### *Optimisation des conditions d'analyse*

Dans la littérature, on ne trouve aucune étude sur l'analyse du carbure de zirconium par SIMS. D'autre part, l'analyse du xénon par SIMS est complexe à cause de sa nature chimique. Desgranges *et al.* ont mis en place un protocole expérimental, permettant de déterminer les profils de concentration du xénon implanté dans  $UO_2$  [Desgranges04]. Ils ont mis en évidence que le xénon est émis sous forme atomique et ionisé au dessus de la surface. Par conséquent, notre étude nécessite la mise en place d'un protocole spécifique pour l'analyse du xénon implanté dans l'oxycarbure de zirconium.

Nous avons tout d'abord déterminé quelle source d'ions primaires est la plus adaptée à notre étude. Etant donné que l'ionisation du xénon avec les ions  $Cs^+$  n'est pas favorable, nous avons utilisé la source  $O_2^+$  avec une tension d'accélération de 10 kV, car ces ions permettent une meilleure ionisation du xénon émis à la surface de l'échantillon.

Deux échantillons de  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$  ont été analysés : l'un implanté en  $^{129}\text{Xe}$ , et l'autre en  $^{136}\text{Xe}$ , avec une fluence d'implantation de  $10^{16} \text{Xe.cm}^{-2}$  dans les deux cas. Lors de l'abrasion de la surface par les ions  $\text{O}_2^+$ , des ions polyatomiques,  $^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}_2^1\text{H}$  et  $^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}_2^{12}\text{C}$ , se forment et entrent respectivement en interférence avec celle des isotopes du xénon  $^{129}\text{Xe}$  et  $^{136}\text{Xe}$ . Pour déterminer les profils de distribution du xénon implanté, nous devons nous affranchir du signal provenant de ces ions polyatomiques.

Pour parvenir à une bonne séparation entre les signaux du xénon et des ions polyatomiques, il est nécessaire d'utiliser une résolution en masse de 50000, ce qui n'est pas réalisable avec cet outil, dont la résolution maximale est de 25000. Comme il n'est pas possible de séparer les ions polyatomiques, nous avons choisi de privilégier la sensibilité en utilisant une résolution en masse de 300.

La figure 2.19 présente les profils des masses 129 et 136 réalisés avec un faisceau d'ions  $\text{O}_2^+$  pour les échantillons implantés respectivement en  $^{129}\text{Xe}$  et en  $^{136}\text{Xe}$ .

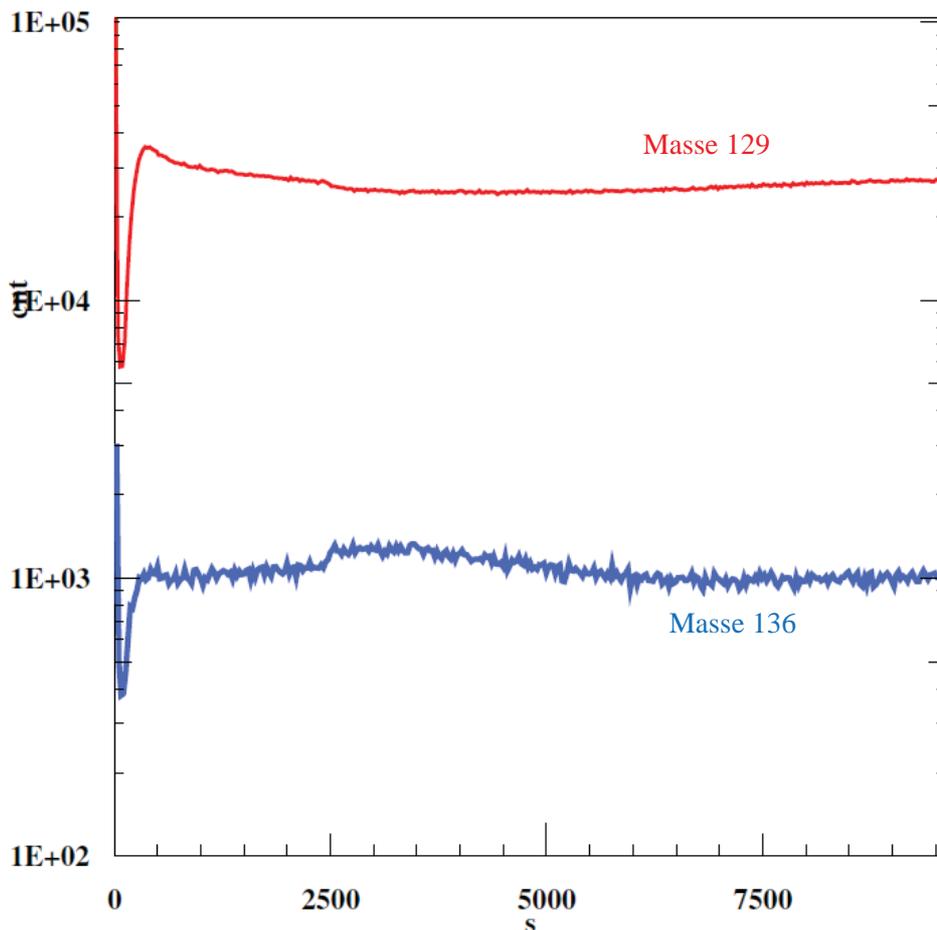


Figure 2.19 Profils, obtenus avec un faisceau d'ions primaires  $\text{O}_2^+$ , d'un échantillon de  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$  implanté à  $10^{16} \text{Xe.cm}^{-2}$  en  $^{136}\text{Xe}$  (en bleu) et d'un échantillon implanté à  $10^{16} \text{Xe.cm}^{-2}$  en  $^{129}\text{Xe}$  (en rouge)

On voit sur la figure 2.19 que la contribution des interférences dans le signal de la masse 136 est donc plus faible que pour la masse 129. Les échantillons étant implantés à la même concentration de xénon, le signal des interférences de la masse 136 est donc plus faible que celui de la masse 129. Les échantillons ont donc été implantés en  $^{136}\text{Xe}$ .

La figure 2.20 présente les spectres en énergie obtenus sur un échantillon implanté en  $^{136}\text{Xe}$  aux masses 136 et 122. Le graphique représente le nombre de coups en fonction du décalage en énergie (offset) appliqué sur le porte-échantillons. Le signal à la masse 136 est composé de la somme des

signaux du xénon 136 et des interférences dues aux ions polyatomiques. Celui de la masse 122 possède la même signature énergétique que les ions polyatomiques.

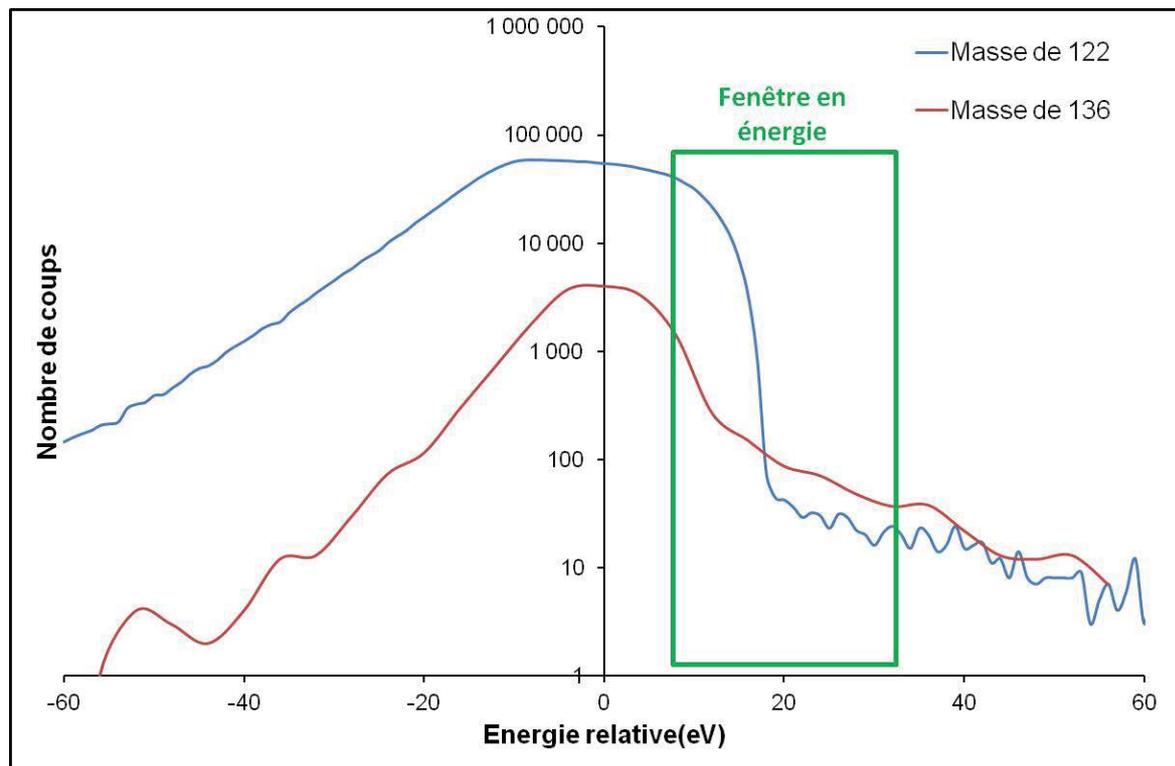


Figure 2.20 Spectres en énergie des ions détectés aux masses 136 et 122 pour une fenêtre de 25 eV

On voit sur cette figure que les deux signaux n'ont pas la même forme.

A la masse 122, le signal augmente rapidement dans la partie gauche de la courbe. Puis, nous observons un plateau, correspondant aux ions émis à vitesse nulle à la surface de l'échantillon. Enfin, la courbe diminue. Le signal à la masse 136 croît rapidement, se stabilise puis diminue moins vite que le signal de la masse 122. Or, il se trouve que les ions polyatomiques ont la même signature énergétique que la masse 122. On en déduit que le signal de la masse 136 est majoritairement dû aux ions xénon à partir de la rupture de pente située vers 12 eV. En appliquant un offset de 20 eV à la tension accélératrice des ions et en définissant une fenêtre en énergie de 25 eV, nous sommes en mesure de séparer le signal de xénon de celui des ions polyatomiques qui sont ainsi correctement filtrés.

Malgré l'optimisation des conditions expérimentales, le rapport entre le signal au sommet du pic d'implantation et le bruit de fond, lié aux ions polyatomiques, reste important. Une fluence d'implantation minimale de  $5 \times 10^{14}$  Xe.cm<sup>-2</sup> est donc nécessaire, afin d'obtenir un rapport des signaux xénon sur ions polyatomiques de 30.

Lors des analyses, les échantillons ont été abrasés sur une surface  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ . Pour s'affranchir des effets de bords [Wilson], les ions secondaires ont été collectés au centre du cratère dans une zone circulaire de  $62 \mu\text{m}$ .

Les cratères réalisés par SIMS, sur un échantillon tel qu'implanté de ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub>, ont été observés par microscopie électronique à balayage, comme l'illustre la figure 2.21.

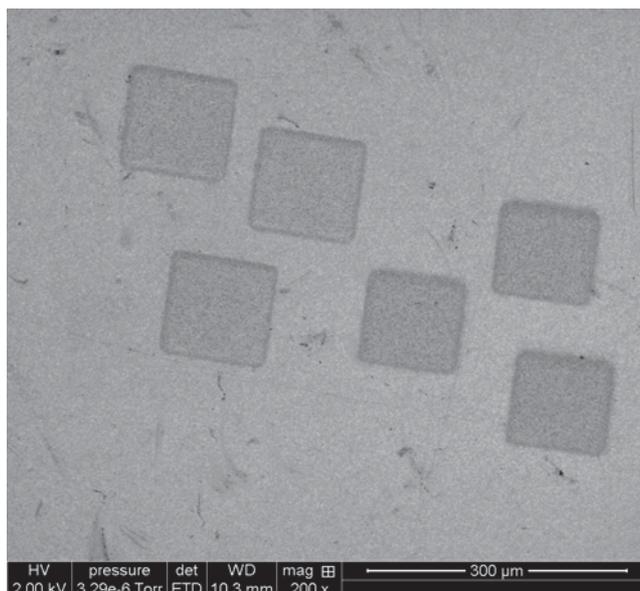


Figure 2.21 Micrographie d'un échantillon de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  implanté à  $10^{15} \text{ Xe.cm}^{-2}$  et analysé par SIMS

Nous observons que la géométrie des cratères est homogène ce qui met en évidence la faible rugosité des échantillons.

### VI.1.2 Conversion des spectres expérimentaux en profil de concentration

Les spectres obtenus par analyse SIMS représentent l'intensité du signal détecté, en nombre de coups, en fonction du temps d'abrasion du faisceau, en secondes. Il est nécessaire de normaliser l'abscisse et l'ordonnée, pour obtenir des profils de concentration en fonction de la profondeur.

#### *Normalisation de l'abscisse*

Le temps d'abrasion variant d'un échantillon à l'autre, il est indispensable de normaliser l'abscisse des spectres en unité de longueur.

La détermination de la vitesse d'abrasion nécessite la mesure de la profondeur des cratères. En supposant que la vitesse d'abrasion est constante durant toute la mesure, on déduit la vitesse par la relation 2.7.

$$v_{\text{abrasion}} = \frac{e_{\text{cratere}}}{t_{\text{abrasion max}}} \quad (2.7)$$

avec

$v_{\text{abrasion}}$ :	vitesse d'abrasion ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ ),
$e_{\text{cratere}}$ :	profondeur du cratère ( $\mu\text{m}$ ),
$t_{\text{abrasion max}}$ :	temps d'abrasion du cratère (s).

Nous avons choisi d'utiliser la mesure par interférométrie optique qui permet de quantifier la rugosité du matériau. Ce travail a été réalisé à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA Lyon) avec l'aide de Philippe Sainsot. L'appareillage utilisé est constitué d'un profilomètre optique FOGALE NANOTECH, couplé à un microscope Microsurf 3D, dont le principe est basé sur la microscopie interférentielle en lumière blanche. Grâce à cette méthode d'analyse, il est possible de réaliser des cartographies en trois dimensions de la surface de l'échantillon, et donc de mesurer la profondeur des cratères.

La figure 2.22 présente une cartographie en deux dimensions d'un échantillon de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  tel qu'implanté.

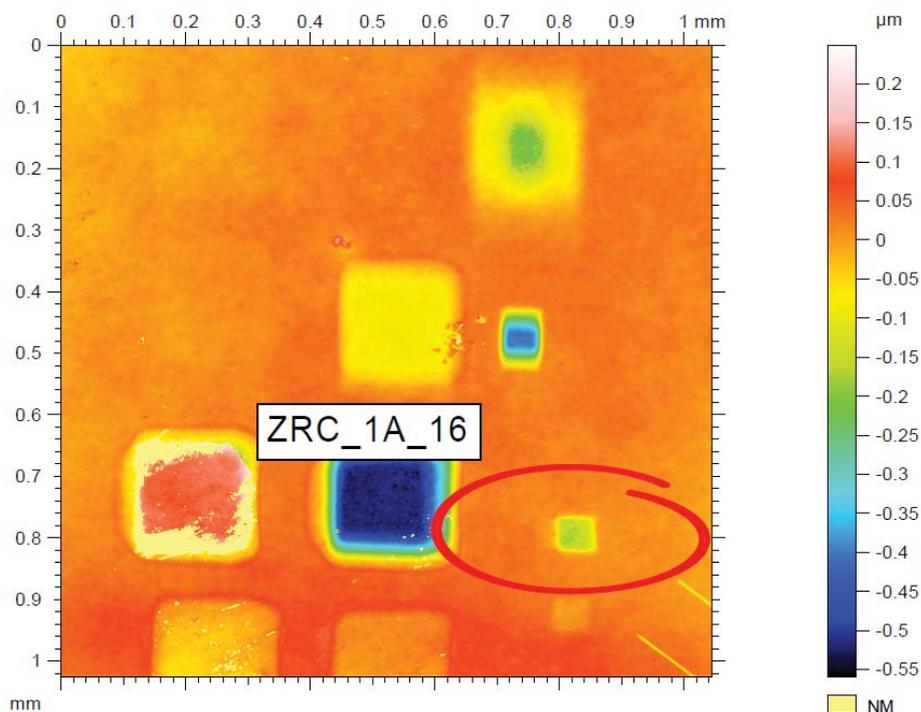


Figure 2.22 Profil 2D d'un échantillon tel qu'implanté de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$

Pour déterminer la profondeur du cratère, nous avons utilisé le logiciel Mountain qui permet de reconstruire, à partir de 80 profils mesurés par pas de  $1,66 \mu m$ , le profil moyen de la profondeur du cratère. La figure 2.23 montre un profil moyen d'un cratère.

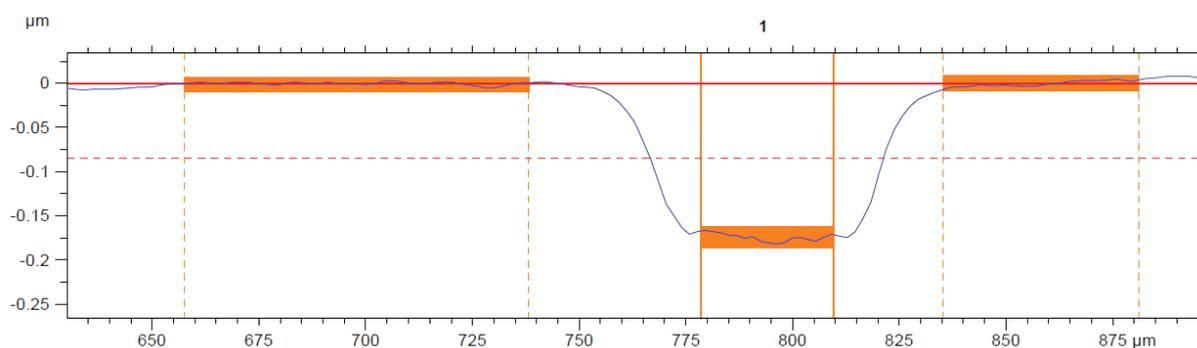


Figure 2.23 Profil moyen d'un cratère de l'échantillon

Nous observons que la surface d'un échantillon tel qu'implanté est très régulière. L'incertitude en fond de cratère est de l'ordre de  $20 \text{ nm}$ .

*Normalisation de l'ordonnée*

Lors de l'analyse SIMS, nous avons mesuré les signaux du carbone 12, de l'oxygène 16, de la zirconie, et du xénon 136. La figure 2.24 montre un exemple d'acquisition des quatre signaux.

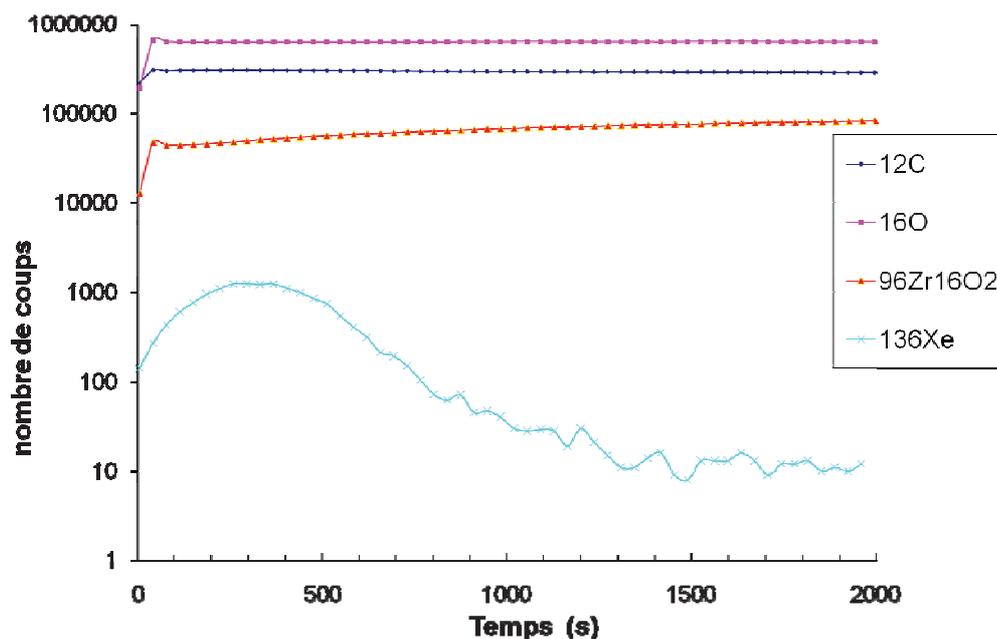


Figure 2.24 Exemple d'acquisition par SIMS des signaux de  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{136}\text{Xe}$  sur un échantillon de  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$  implanté en xénon 136

Nous observons, sur les premiers nanomètres, une instabilité des signaux de carbone, d'oxygène et de zircon due aux effets de surface. Nous ne prendrons donc pas en compte cette partie du spectre.

Lors du traitement des spectres, chaque signal du xénon doit être normalisé par un invariant de la matrice, afin de rendre les spectres expérimentaux comparables entre eux. Nous constatons que le signal du carbone reste constant dans la zone d'implantation du xénon. Nous avons donc choisi de normaliser le signal du xénon par celui du carbone. Dans la suite de ce manuscrit, le signal de carbone restera notre référence et nous nous focaliserons sur l'évolution du rapport Xe/C.

Pour convertir l'ordonnée normalisée Xe/C en concentration atomique, nous avons superposé le profil expérimental du tel qu'implanté obtenu par SIMS à la distribution simulée par SRIM [Ziegler85]. Cette superposition fait apparaître deux zones présentées sur la figure 2.25. Le profil SIMS est alors ajusté au profil SRIM, de façon à ce que les aires 1 et 2 soient égales. L'intensité SIMS en nombre de coups est ainsi mise en correspondance avec la concentration atomique exprimée en % atomique.

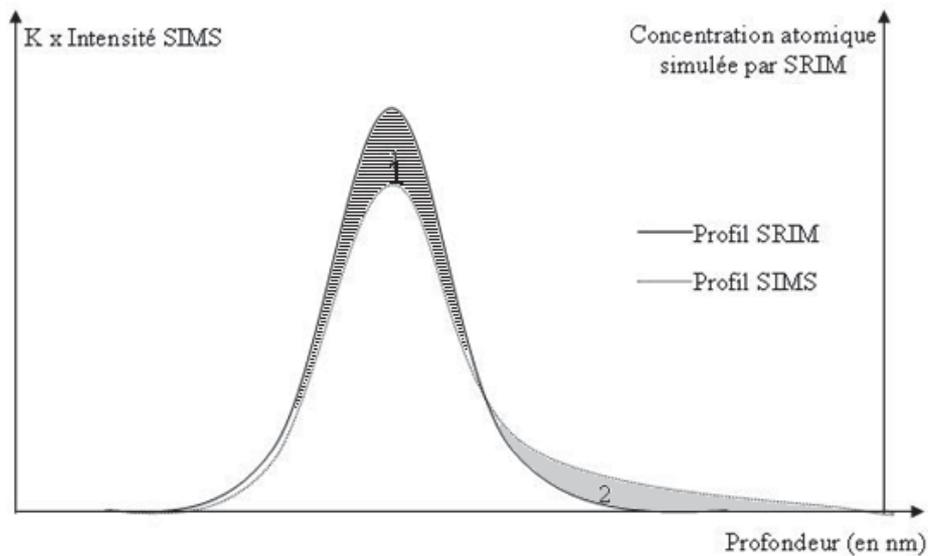


Figure 2.25 Schéma de la superposition des profils SIMS et SRIM

## VI.2 Analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Les échantillons implantés à des fluences d'implantation de  $10^{16}$  et  $10^{17}$  Xe.cm<sup>-2</sup> ont été caractérisés par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry) à un angle de détection de 172° sur l'accélérateur Van De Graaff 4 MV de l'IPNL (Annexe 2).

Les masses du xénon et du zirconium étant proches, nous avons utilisé des ions  $^4\text{He}^{2+}$  à une énergie de 5 MeV permettant une bonne séparation des signaux. Comme le montre la figure 2.26, le signal du xénon est observable entre les énergies de 4000 keV et 4200 keV et l'énergie de 3900 keV correspond au front de montée du zirconium.

Le diamètre du faisceau incident est d'environ 1 mm. Par conséquent, la surface analysée couvre environ  $10^6$  grains, ce qui implique que le signal intègre la contribution d'une proportion équivalente de grains et de joints grains.

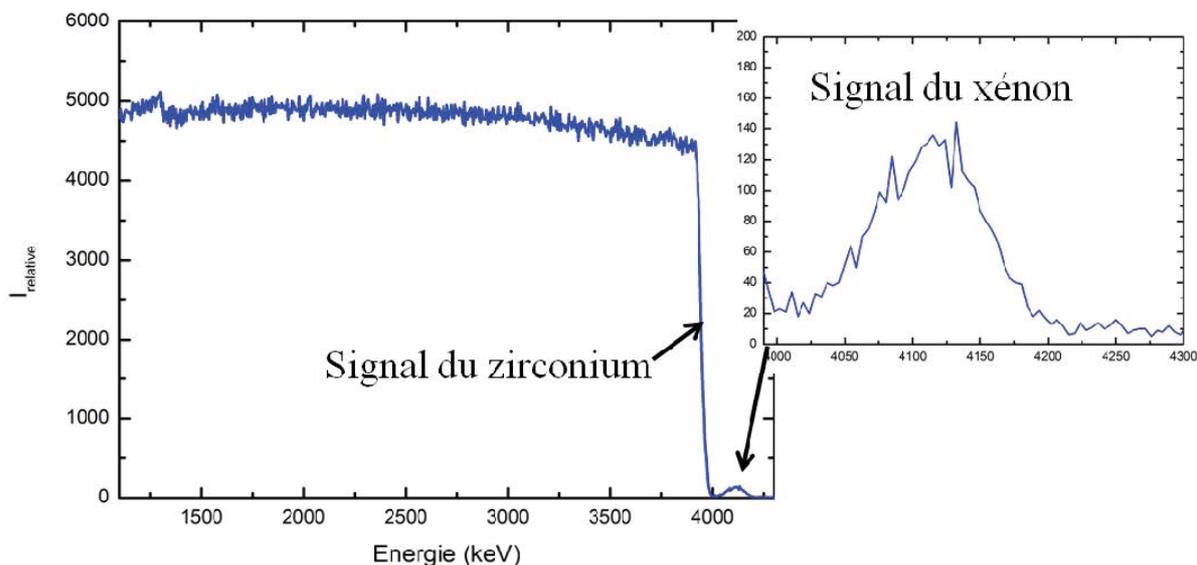


Figure 2.26 Spectre RBS obtenu avec des alphas de 5 MeV pour un échantillon de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  implanté en  $^{136}Xe$

Les spectres expérimentaux sont traités avec le logiciel SIMNRA 6.04 pour obtenir des profils de concentration en fonction de la profondeur [Mayer97]. Un profil SIMNRA est calculé par le logiciel à partir de couches d'épaisseur fixe. Nous avons choisi l'épaisseur des couches égale à 20 nm, correspondant à la résolution expérimentale en profondeur déterminée grâce au logiciel RESOLNRA. On ajuste manuellement le profil SIMNRA de manière à ce qu'il se superpose au profil expérimental en faisant varier la concentration de chaque élément dans chaque couche. Une comparaison entre le spectre expérimental RBS et le spectre simulé par SIMNRA associé pour un échantillon de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  implanté en  $^{136}Xe$  est présentée sur la figure 2.27.

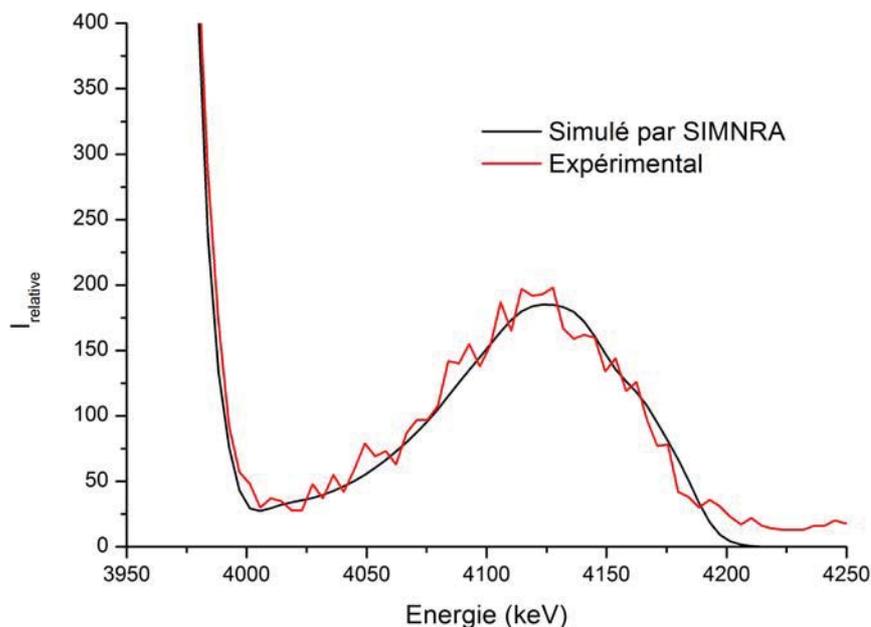


Figure 2.27 Comparaison entre le spectre expérimental RBS et le spectre simulé par SIMNRA [Mayer97]

Le profil de concentration obtenu après ajustement par SIMNRA, présenté sur la figure 2.28, est ensuite ajusté par une gaussienne à l'aide du logiciel Origin. Les barres d'erreur sont estimées à partir de l'erreur sur la statistique de comptage.

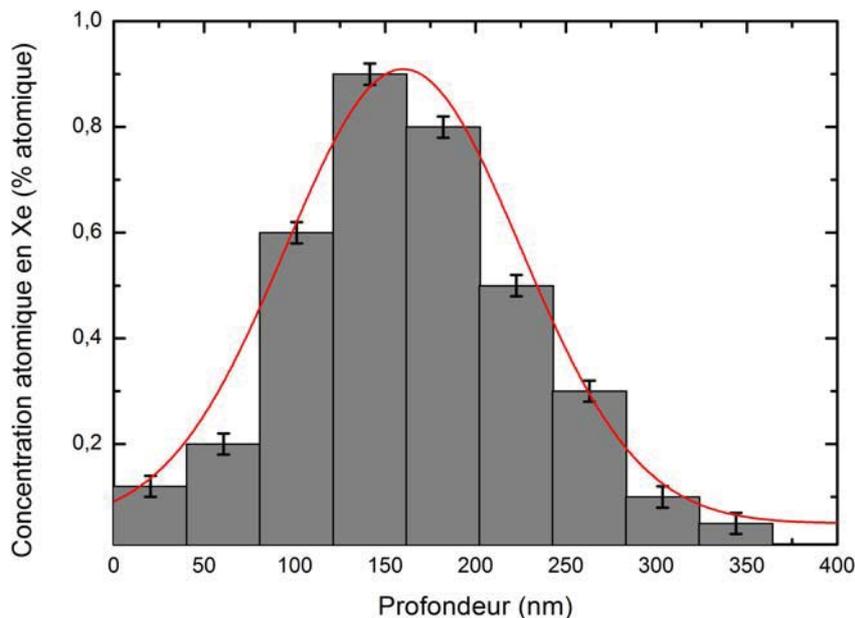


Figure 2.28 Ajustement obtenu par SIMNRA et ajustement gaussien associé

### VI.3 Rétrodiffusion résonnante : analyse NBS

Pour déterminer l'évolution de la teneur en oxygène, nous avons réalisé des analyses par rétrodiffusion élastique résonnante ou NBS (Nuclear Backscattering Spectrometry). Les mesures ont été effectuées sur l'accélérateur Van De Graaff 4 MV de l'IPNL avec des ions  $^4\text{He}^{2+}$  à une énergie de 7,5 MeV et un angle de détection de  $172^\circ$  en utilisant la section efficace mesurée par Chevarier *et al.* sur des échantillons en acier [Chevarier88].

A l'énergie de 7,5 MeV la section efficace de la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$ , présentée sur la figure 2.29, est environ 140 fois supérieure à la section efficace coulombienne et quasiment constante entre 7300 et 7580 keV, ce qui permet une analyse de l'oxygène sur une épaisseur d'environ 1000 nm dans  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ .

Le diamètre du faisceau d'alpha incident est d'environ 1 mm.

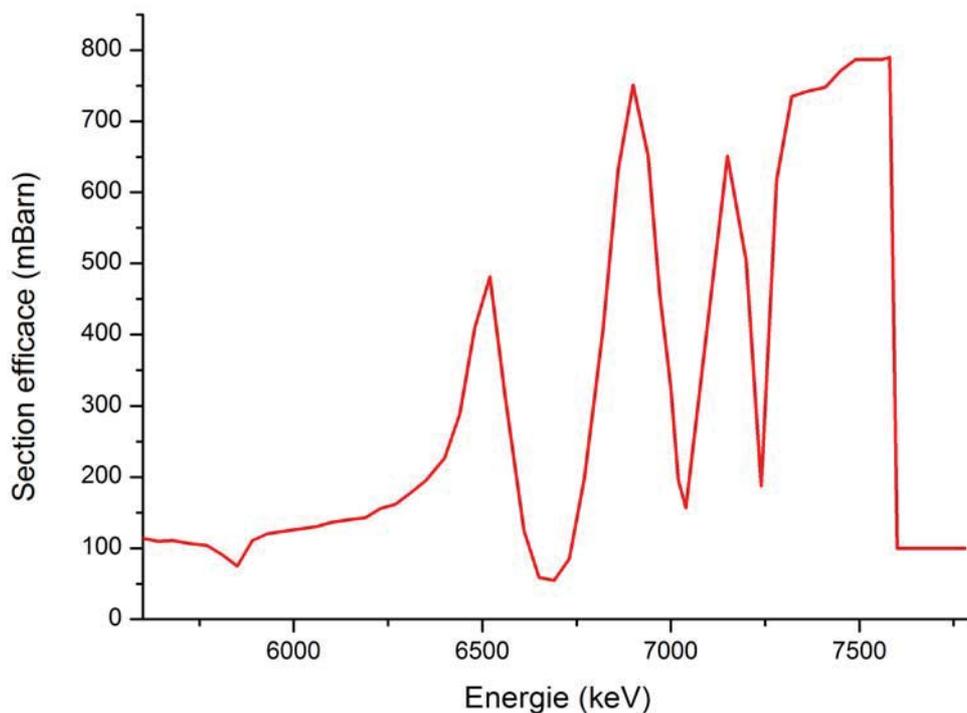


Figure 2.29 Section efficace de la réaction  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha')^{16}\text{O}$  en fonction de l'énergie des ions  $^4\text{He}^{2+}$  incidents [Chevarier]

La figure 2.30 présente un spectre expérimental réalisé par NBS pour un échantillon de  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ .

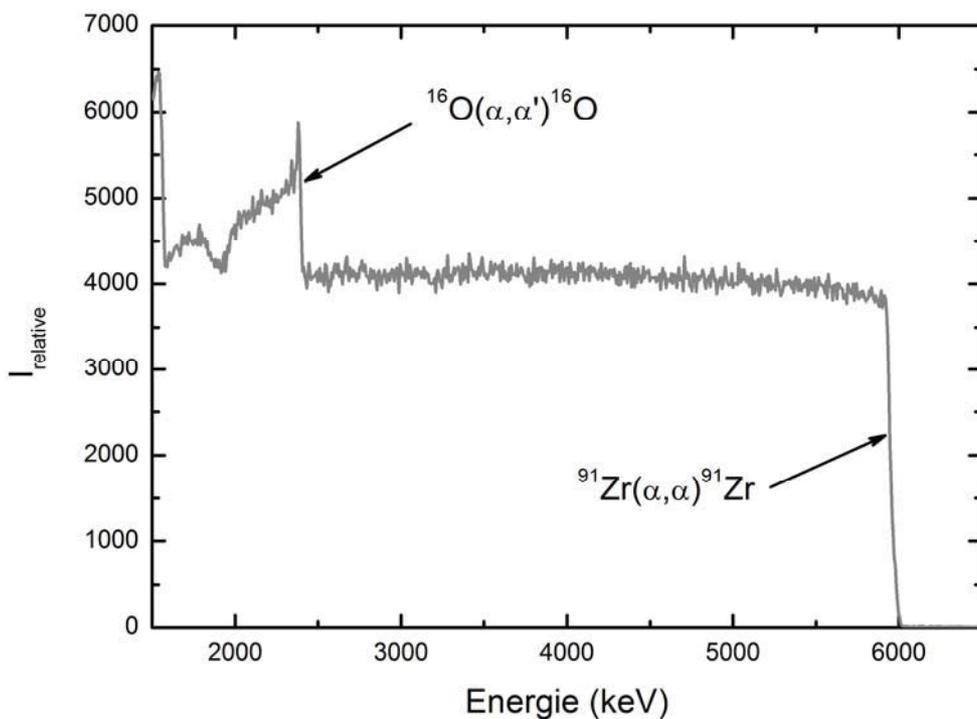


Figure 2.30 Spectre NBS obtenu avec des alphas de 7,5 MeV pour un échantillon de  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$

Le signal de l'oxygène est observable entre 1800 et 2400 keV avec un pic à 2400 keV correspondant à un enrichissement en oxygène en surface de l'échantillon.

Les spectres ont également été traités par le logiciel SIMNRA 6.04 et l'épaisseur des couches a été fixée à 27 nm ce qui correspond à la résolution expérimentale en profondeur déterminée par le logiciel RESOLNRA [Mayer97].

## VII. Analyses microstructurales et cristallographiques des échantillons

---

Des techniques analytiques complémentaires ont été utilisées:

- la microspectroscopie Raman pour contrôler la formation de zircon en surface,
- la microscopie électronique à balayage, qui permet de caractériser l'état de surface des échantillons,
- la microscopie électronique en transmission, pour étudier l'évolution de la microstructure et la formation de bulles,
- les analyses par spectroscopie d'annihilation de positons qui permettent de déterminer l'évolution des défauts.

### VII.1 Microspectroscopie Raman

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) avec la collaboration de Gérard Panczer.

Le principe de la spectroscopie Raman repose sur l'excitation par une source lumineuse monochromatique du matériau étudié. La lumière diffusée par ce dernier possède une longueur d'onde différente de celle de la source, elle est collectée puis analysée.

Pour réaliser nos mesures, nous avons utilisé un spectroscope Raman Renishaw RM1000, équipé d'un laser avec une longueur d'onde 532 nm qui a été focalisé à travers un objectif x 50. Le signal est ensuite collecté par une caméra CCD.

### VII.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées en collaboration avec Angela Perrat Mabilon au centre de microscopie de l'Université de Lyon sur deux MEB-FEG (Hitachi S-800, Fei Quanta 250), et à l'INSA de Lyon sur un ESEM-FEG (Philips).

Les échantillons ont été observés en électrons secondaires pour différentes tensions d'accélération des électrons de 2 à 10 kV. En fonction de leur énergie, les électrons sondent l'échantillon plus ou moins en profondeur. Pour simuler l'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et la matrice observée, nous avons utilisé le logiciel de simulation Casino qui utilise un code de calcul de type méthode Monte-Carlo. Nous avons estimé la profondeur moyenne sondée par les électrons secondaires pour une tension d'accélération de 2 kV jusqu'à 30 nm, pour 5 kV jusqu'à 110 nm, et pour 10 kV jusqu'à 350 nm.

### VII.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La préparation des lames minces a été réalisée au SPCTS de Limoges. L'ensemble du protocole de préparation des lames MET est schématisé sur la figure 2.31.

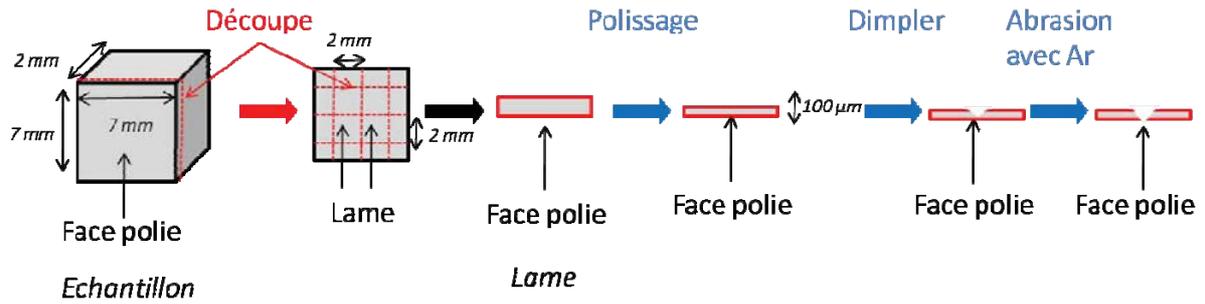


Figure 2.31 Schéma du protocole de préparation des lames minces pour l'observation au MET

Des lames d'une surface de  $2 \text{ mm}^2$  et d'une épaisseur d'environ  $300 \text{ }\mu\text{m}$ , comprenant la zone d'implantation, ont été découpées avec une scie à fil diamanté. Elles ont ensuite été amincies jusqu'à une épaisseur de  $100 \text{ }\mu\text{m}$  environ en polissant à l'aide de disques en résine diamantée (9-3-1-0,5-0,1  $\mu\text{m}$ ) la face opposée à zone d'implantation. Une cuvette a ensuite été creusée au centre de la lame en utilisant un dimpler et de la pâte diamantée (3-1-0,25  $\mu\text{m}$ ). L'épaisseur du fond de la cuvette est d'environ  $30 \text{ }\mu\text{m}$  à la fin du traitement. Enfin, un trou a été percé par bombardement avec des ions argon (PIPS 691, GATAN Inc.).

La figure 2.32 présente un schéma d'une lame de MET après préparation.

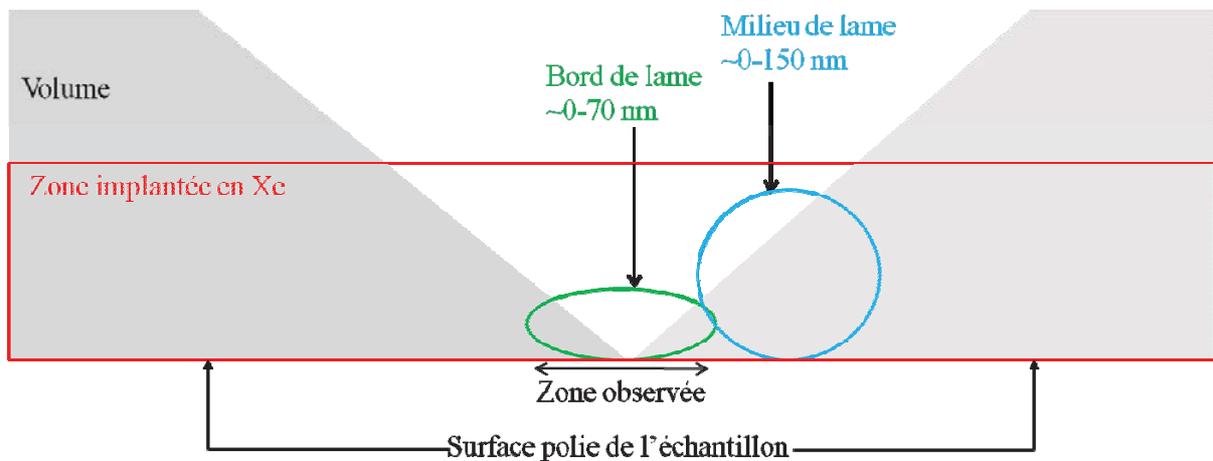


Figure 2.32 Schéma d'une lame MET réalisée par abrasion ionique et observée dans notre étude

Lors des observations, suivant la zone examinée à proximité du trou formé par l'abrasion ou non, on détecte un signal intégrant une épaisseur plus ou moins grande de l'échantillon :

- si l'on se place au **bord de la lame**, c'est-à-dire à proximité du trou, on observe un signal correspondant au 70 premiers nanomètres, 0 nm correspondant à la face polie de l'échantillon.
- si l'on s'éloigne du bord et qu'on se place au **milieu de la lame**, on observe la somme des signaux des 150 premiers nanomètres environ.

Les observations ont été réalisées en champ clair sur un microscope JEOL 2010 à 200 kV. Des analyses chimiques EDX ont été effectuées afin de déterminer la présence de xénon.

## VII.4 Spectrométrie d'annihilation de positons par mesure de l'élargissement Doppler (PAS-DBS)

L'analyse par annihilation de positons (PAS) regroupe plusieurs techniques d'analyse dont les plus courantes sont : la spectroscopie temporelle (mesure de durée de vie) par annihilation de positons (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) et la spectroscopie par élargissement Doppler (Doppler Broadening Spectroscopy) [Schultz88]. La technique d'analyse par PAS-DBS est utilisée pour sonder la structure électronique des matériaux. Elle permet ainsi d'étudier les défauts lacunaires présents dans la matrice (Annexe 4).

Les analyses par PAS-DBS ont été réalisées en collaboration avec Nikolay Djourelou de l'Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy (INRNE) en Bulgarie et Patrick Nedelec de l'IPNL. Le dispositif expérimental utilisé à l'INRNE est présenté figure 2.33 [Djourelou11].

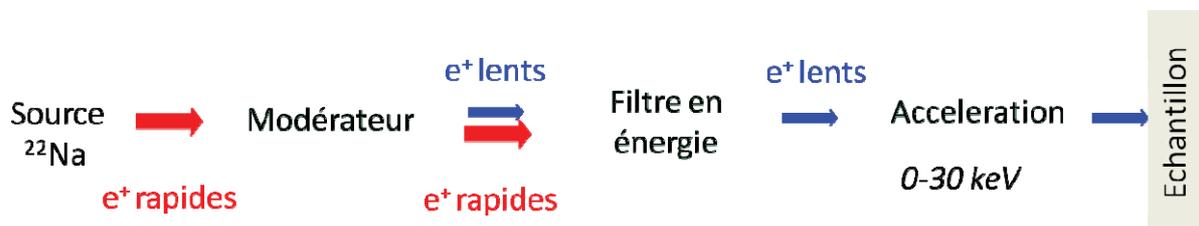


Figure 2.33 Schéma de principe du faisceau de positons à l'INRNE

Les positons  $e^+$  sont émis par une source radioactive  $^{22}\text{Na}$  jusqu'à une énergie maximale de 540 keV. Une partie du flux de positons traverse un modérateur, composé d'une feuille de tungstène monocristallin de quelques microns d'épaisseur (Figure 2.34).

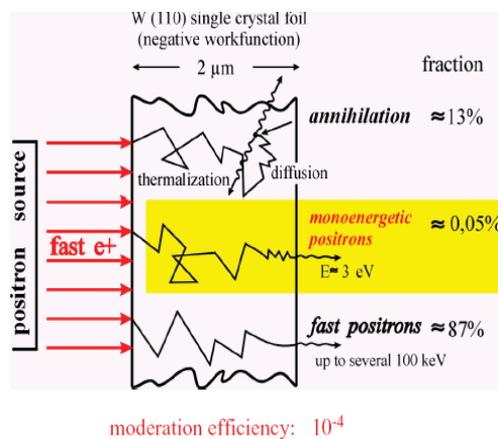


Figure 2.34 Principe de modulation des positons [Positon]

Après avoir traversé le modérateur, la plupart des positons ont une énergie légèrement inférieure à leur énergie initiale, ils sont appelés positons rapides. Une faible fraction, d'environ  $10^{-4}$ , sort du modérateur avec une énergie monochromatique de 3 eV, ce sont les positons modérés ou lents. Un filtre magnétique permet ensuite de ne sélectionner que les positons lents, en laissant les positons rapides continuer en ligne droite dans un absorbeur. Les positons lents sont ensuite guidés et accélérés par un dispositif électrostatique permettant de les accélérer entre 0,2 à 28 keV. La tension accélératrice choisie produit un faisceau de positons monoénergétiques. Pour étudier le matériau en fonction de la profondeur, on fait varier l'énergie des positons pour faire varier leur profondeur de pénétration. Par exemple dans le cas du carbure de zirconium, la profondeur sondée pour une énergie de 28 keV est en moyenne de 1400 nm.

En entrant dans la matrice, le positon ralentit puis diffuse dans le réseau, et s'annihile avec les électrons de la matrice. Le processus dominant, dans notre cas, est l'annihilation avec l'émission de deux photons gammas d'une énergie de 511 keV. Le spectre mesuré de forme gaussienne prend en compte la résolution intrinsèque des détecteurs utilisés, ainsi que toutes les autres contributions provenant de l'agitation des électrons ou des positons. On a donc :  $E = 511 \pm \Delta E$ , avec  $\Delta E^2 = (\Delta_{\text{det}}^2 + \Delta_{e^+}^2 + \Delta_{e^-}^2)^{1/2}$ .

- Dans notre cas, le détecteur utilisé est un détecteur germanium ultra pur à haute résolution  $\Delta E/E \sim 2 \times 10^{-3}$ , de marque Canberra, qui permet de mesurer un photon de 511 keV avec une précision  $\Delta_{\text{det}} \sim 1,15$  keV. L'étalonnage sur la raie à 514 keV du  $^{85}\text{Sr}$  donne une résolution de 1,17 keV (FWHM).
- Les positons sont thermalisés dans le matériau :  $\Delta_{e^+} \sim$  quelque eV

L'élargissement Doppler  $\Delta E$  provient principalement de l'impulsion des électrons des couches atomiques internes. Par exemple, pour un atome de xénon, l'énergie de liaison de la couche K est 35 keV. Un matériau contenant des éléments de grand Z, ayant des énergies de liaison élevées pour les couches internes, devrait voir sa distribution d'énergie s'élargir.

Expérimentalement, on définit ensuite les paramètres S et W pour caractériser la distribution d'énergie des photons, S étant la fraction d'annihilation de faibles moments, et W étant celle de forts moments. Dans le cas d'un matériau dépourvu de défauts, les valeurs mesurées  $S_L$  et  $W_L$  sont caractéristiques du matériau. Quand l'échantillon comporte des défauts lacunaires, la distribution en énergie des électrons du réseau est modifiée localement. La valeur de S augmente et celle de W diminue.

Pour déterminer ces fractions, il est nécessaire de définir des fenêtres en énergie au centre et sur les ailes de la distribution. Les aires des fractions S et W sont définies avec les fenêtres en énergie suivantes :

- pour S :  $E_\gamma \in [(511-0,77), (511+0,77)]$  keV,
- pour W :  $E_\gamma \in [(511-5,1), (511-1,9)]$  U  $[(511+1,9) \text{ à } (511+5,1)]$  keV.

La figure 2.35 présente un spectre expérimental d'élargissement Doppler présentant les zones de calcul des paramètres de forme S et W.

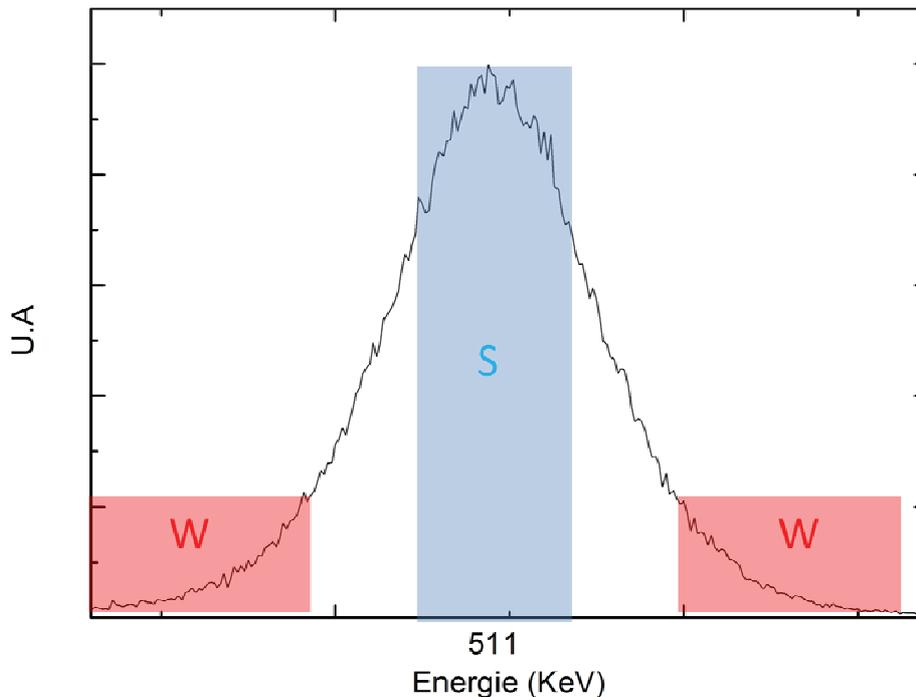


Figure 2.35 Spectre d'élargissement Doppler

Hakala et al. ont montré pour des échantillons de silicium que la représentation de  $S$  en fonction de  $W$  permet d'obtenir des informations concernant la nature des défauts [Hakala98]. Si les points  $S(W)$  sont alignés le long d'une droite passant par le point  $S_L, W_L$  qui est caractéristique de l'annihilation dans le réseau, un seul type de défaut est présent dans l'échantillon.

## Chapitre 3 : Comportement thermique du xénon dans $ZrC_xO_{1-x}$ en fonction de la température

*Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement thermique du xénon dans deux oxycarbures de zirconium de stœchiométries respectives:  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  et  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ .*

*Dans une première partie, nous corrélons l'évolution de la microstructure et de la teneur en oxygène des oxycarbures de zirconium au cours des traitements thermiques. Ces études sont effectuées par MEB, MET, NBS et microspectroscopie Raman.*

*Dans une deuxième partie, nous étudierons le comportement thermique du xénon dans ces oxycarbures. Nous insisterons particulièrement sur le rôle de la fluence d'implantation dans  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ .*

## I. Corrélation entre l'évolution de la microstructure du $ZrC_xO_{1-x}$ et sa teneur en oxygène en fonction de la température

---

Pour mener correctement l'étude de diffusion du xénon dans un oxycarbure de zirconium, il est nécessaire, au préalable, de contrôler l'évolution de la microstructure et de la stœchiométrie. Ce contrôle a été effectué à l'aide de différentes techniques analytiques telles que le MEB, la NBS, la microspectroscopie Raman et le MET.

Trois lots d'échantillons, présentés dans le Chapitre 2, ont été étudiés [Chapitre 2.I]:

- un lot de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  provenant du cœur d'une pastille frittée par SPS,
- deux lots d'échantillons de  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  issus du bord d'une pastille frittée par HP, et du cœur d'une pastille frittée par SPS.

Les échantillons ont été recuits sous vide secondaire ( $< 4 \times 10^{-6}$  mbar) dans une gamme de températures variant de 1500 à 1800°C, représentatives des températures incidentelles et accidentelles dans les RNR-G, pendant 1 à 16 heures.

### I.1 Etude de $ZrC_{0,95}O_{0,05}$

#### *Résultats*

Nous avons tout d'abord déterminé la teneur en oxygène des échantillons avant et après chaque traitement thermique grâce à la réaction nucléaire  $^{16}O(\alpha, \alpha')^{16}O$ . Des particules alphas incidentes d'une énergie de 7,5 MeV ont été utilisées. Ces conditions permettent de multiplier par 140 la sensibilité de la mesure d'oxygène sur une épaisseur d'environ 1  $\mu\text{m}$  avec une résolution en profondeur de 27 nm [Chapitre 2]. La figure 3.1.a présente les spectres expérimentaux obtenus sur des échantillons :

- poli,
- poli, dégazé à 1000°C puis précuit à 1400°C pendant 3 heures afin de guérir les défauts de polissage, appelé par la suite « précuit de polissage »,
- implanté à  $10^{16} \text{Xe.cm}^{-2}$  puis précuit à 1400°C pendant 3 heures pour guérir les défauts d'implantation, appelé par la suite « implanté et précuit »,
- recuits 1 et 16 heures à 1800°C.

Sur cette figure, on distingue nettement le front de montée du zirconium à une énergie de 6000 keV (Fig. 3.1.a). Le signal de l'oxygène se superpose à celui du zirconium à une énergie de 2400 keV. A partir des spectres expérimentaux, nous avons déterminé, à l'aide du logiciel SIMNRA, les profils de concentration en oxygène qui sont rassemblés sur la figure 3.1.b [Mayer97]. Nous avons également représenté en tirets gris le profil de concentration en oxygène de la poudre avant frittage, mesuré par analyse chimique.

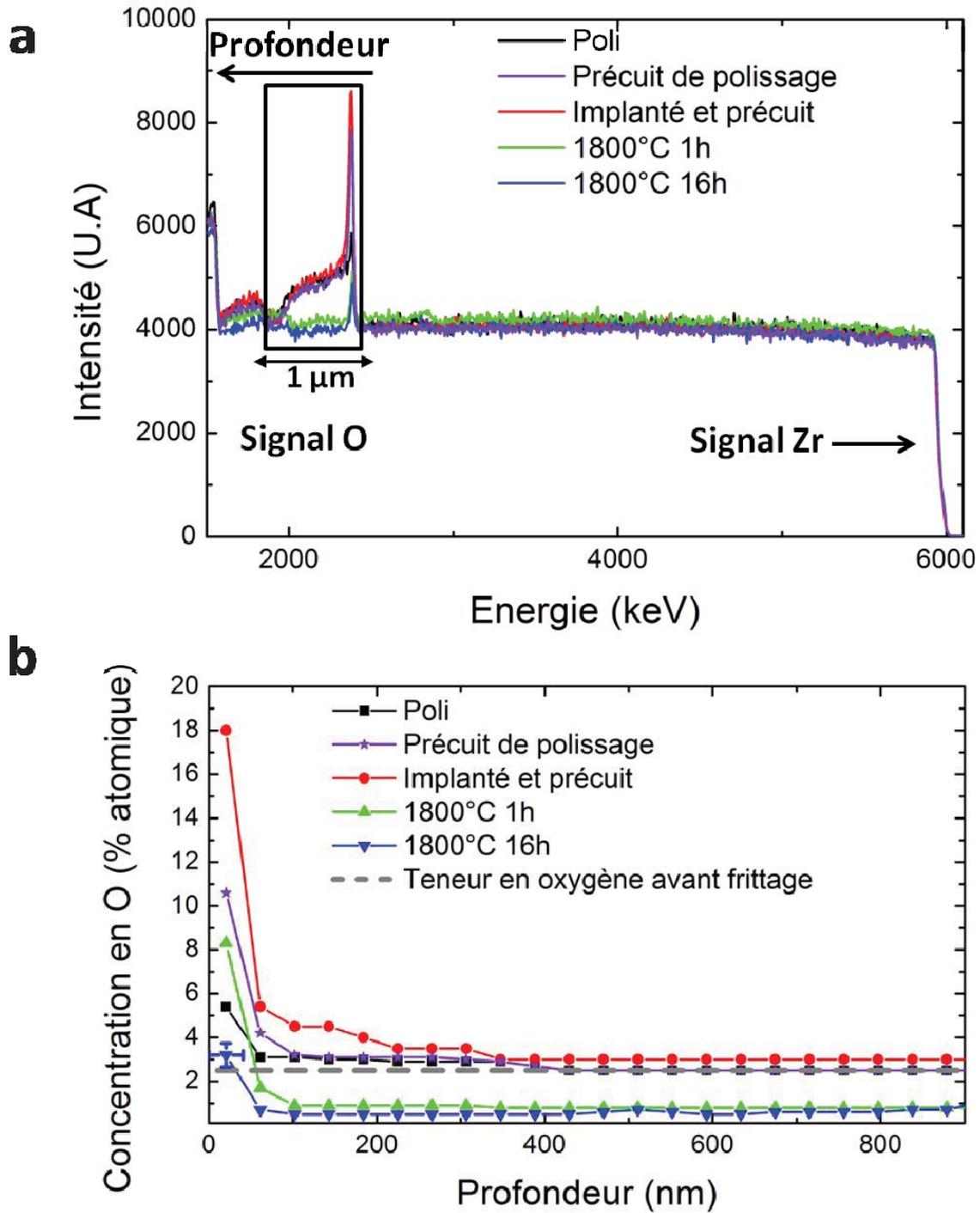


Figure 3.1 (a) Spectres NBS et (b) profils de concentration en oxygène d'un échantillon de  $ZrC_{0.95}O_{0.05}$  poli, précuit de polissage, implanté et précuit, et recuits 1 et 16 heures à 1800°C. La ligne en tirets gris symbolise la teneur en oxygène des poudres avant frittage.

La figure 3.1.b montre que, pour l'ensemble des échantillons, la teneur en oxygène des 50 premiers nanomètres est plus riche comparativement à celle de la profondeur. Elle atteint 18 % atomique pour l'échantillon implanté et précuit et retombe à environ 3 % atomique après un recuit de 16 heures à 1800°C. Il est à noter que, au-delà de 50 nanomètres, pour les échantillons poli et précuit de polissage, et, au-delà 200 nm pour l'échantillon implanté et précuit, la teneur en oxygène rejoint celle mesurée avant frittage (environ 3% atomique). Pour les échantillons recuits à 1800°C, elle décroît en dessous

de 1 % atomique correspondant à la limite de détection de la technique. A noter que cette valeur est inférieure à la teneur en oxygène de l'échantillon de départ.

La figure 3.2 présente les micrographies MEB, réalisées sur les échantillons avec des électrons primaires de 5 kV permettant de sonder les 100 premiers nanomètres, ainsi que les profils de concentration en oxygène associés.

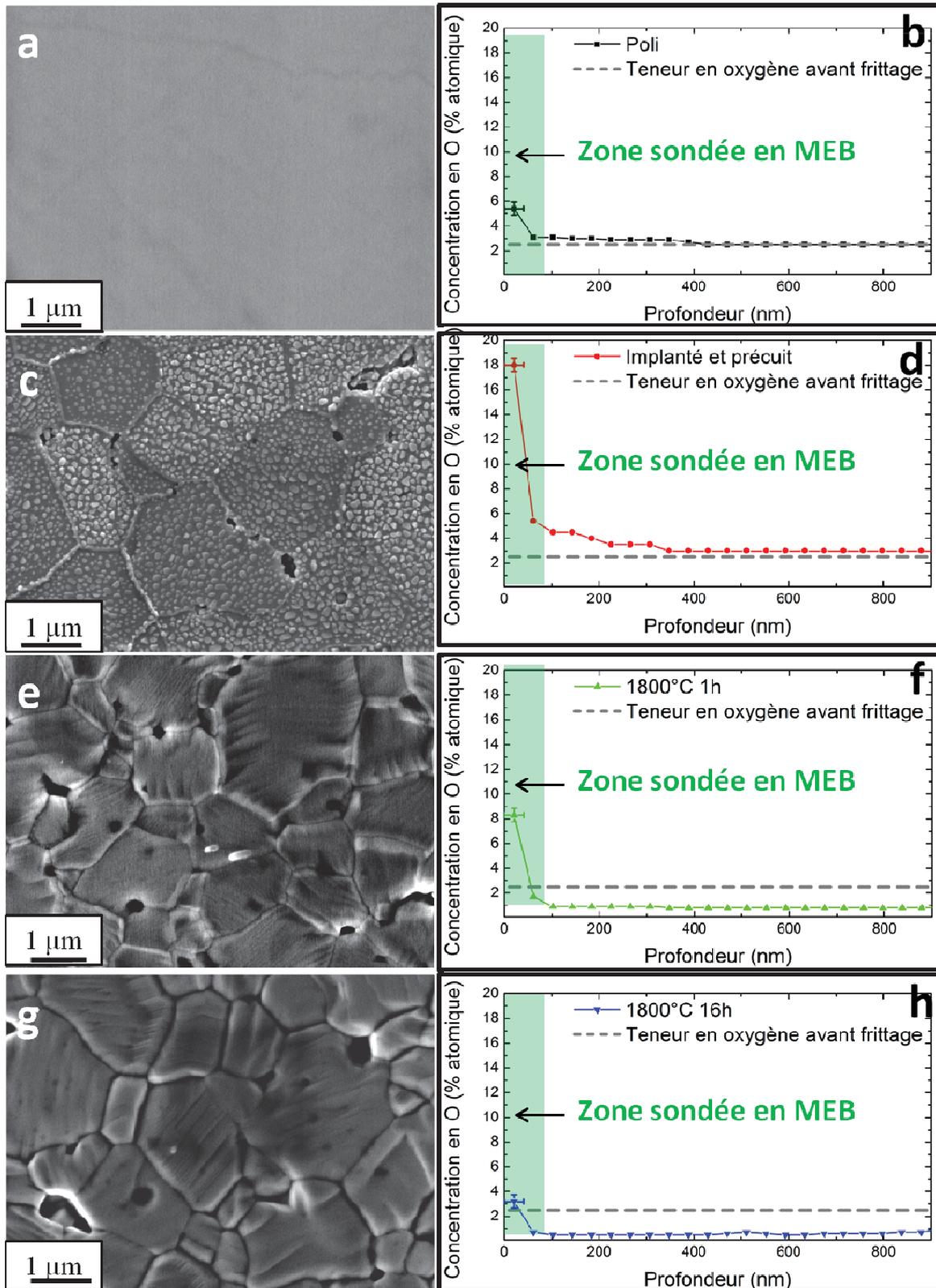


Figure 3.2 Micrographies MEB et profils de concentration en oxygène d'un échantillon de  $ZrC_{0.95}O_{0.05}$  (a,b) poli, (c,d) implanté et précuit, recuit (e,f) 1 et (g,h) 16 heures à  $1800^{\circ}C$

La figure 3.2.a montre que la surface de l'échantillon poli est homogène. Après traitements thermiques, les joints de grains sont révélés et on distingue alors parfaitement chaque grain. En

comparant les clichés MEB avec les profils en oxygène, on constate que l'état de surface et la teneur en oxygène évoluent suivant deux étapes au cours des traitements thermiques:

- L'échantillon implanté et précuit présente une augmentation de la teneur en oxygène en surface corrélée à l'apparition de nodules dont la taille est inférieure à 100 nm (Fig. 3.2.c,d). La présence de ces nodules est visible sur tous les grains et sur certains joints de grains.
- Après les traitements thermiques à 1800°C, les nodules ne sont plus visibles (Fig. 3.2.e,g). Leur disparition correspond à la diminution de la teneur en oxygène sur toute la profondeur sondée. Nous avons observé que les joints de grains se creusent et que certains bords de grains sont mis en relief par rapport au centre.

La nature des nodules présents sur l'échantillon implanté et précuit a été déterminée par MET et analyses chimiques EDS. La figure 3.3 présente les micrographies obtenus sur un échantillon implanté et précuit (Fig. 3.3.a,b,d) ainsi que les analyses EDS réalisées respectivement dans un nodule et hors nodule (Fig. 3.3.c,e).

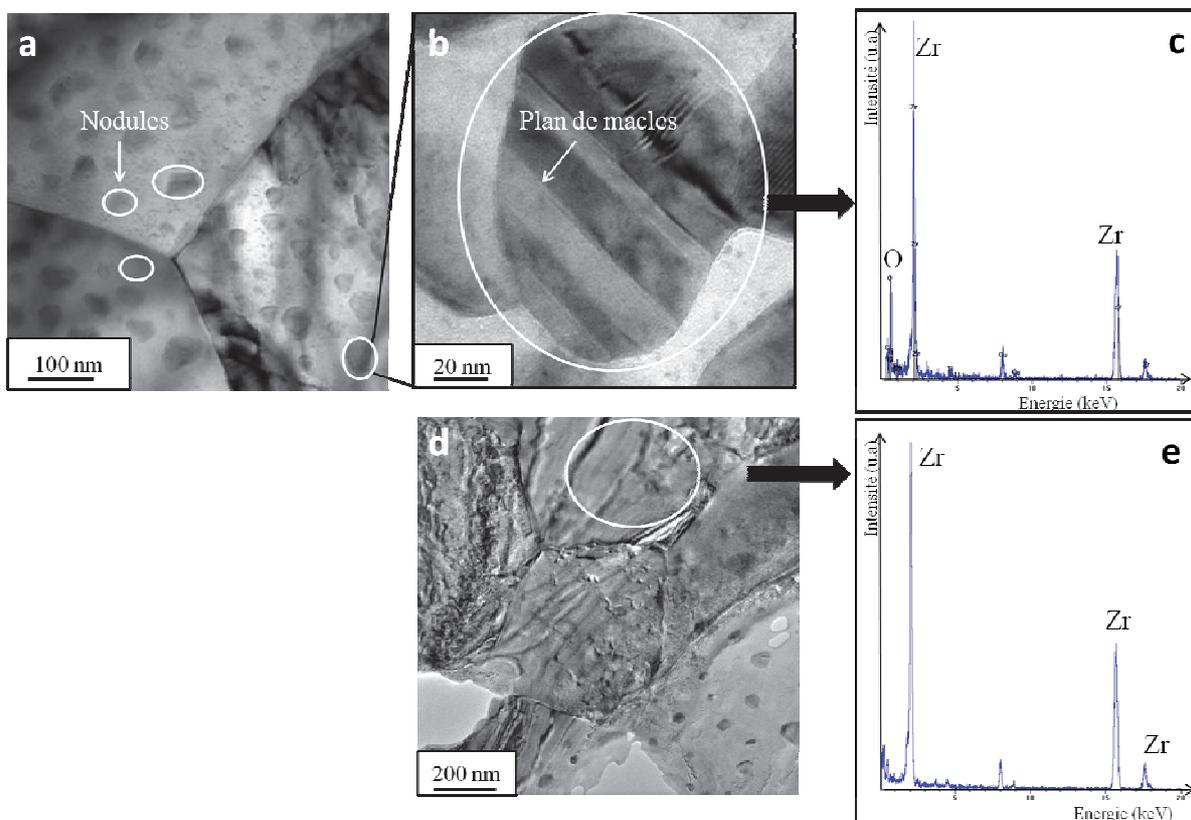


Figure 3.3 (a,b,d) Micrographies MET d'un échantillon de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  implanté et précuit, et analyses chimiques EDS: (e) dans une zone sans nodule et (c) dans un nodule

Les micrographies MET confirment la présence de nodules observés par MEB en surface (Fig. 3.3.a) et permettent de préciser que leur taille est comprise entre de 50 et 100 nm. Les observations à plus fort grossissement mettent en évidence la présence de plans de macles (Fig. 3.3.b). De plus, nous remarquons que la concentration en oxygène mesurée est plus importante dans un nodule que dans une zone qui en est dépourvue (Fig. 3.3.c,e).

Les nodules, présentant des plans de macles et ayant une teneur en oxygène élevée, indiquent qu'ils sont constitués de zircone de type monoclinique [Smith65].

Nous avons également déterminé la teneur en oxygène de surface sur des échantillons implantés à  $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$  et vérifier l'effet des recuits de 1 et 30 heures à 1800°C sur l'évolution de la

concentration en oxygène. La figure 3.4 présente les profils en oxygène obtenus et montre que la teneur en oxygène des échantillons décroît également à 1 % atomique en profondeur au delà de 100 nm conformément à ce que nous avons observé pour la fluence d'implantation de  $10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$ . Pour un échantillon recuit 30 heures, la teneur en oxygène en surface diminue jusqu'à une valeur de 2 % atomique.

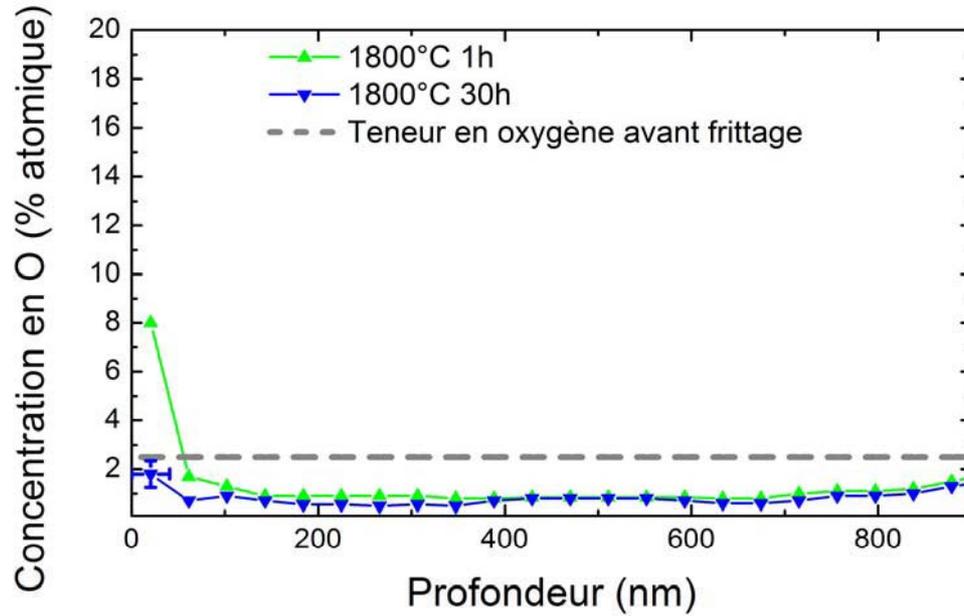


Figure 3.4 Profils de concentration en oxygène de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  implanté à  $10^{17} \text{ Xe.cm}^{-2}$  pour des recuits de 1 et 30 heures à  $1800^\circ\text{C}$

*Discussion des résultats*

Plaçons les points représentatifs de la composition de départ de nos échantillons de  $ZrC_xO_{1-x}$  sur le diagramme ternaire (Fig. 3.5.a). Examinons d'autre part les domaines de stabilité dans des phases oxycarbures déterminés dans trois études [Gendre, Ouensanga, Barnier]. On constate que leurs limites changent avec la température (Fig. 3.5.b).

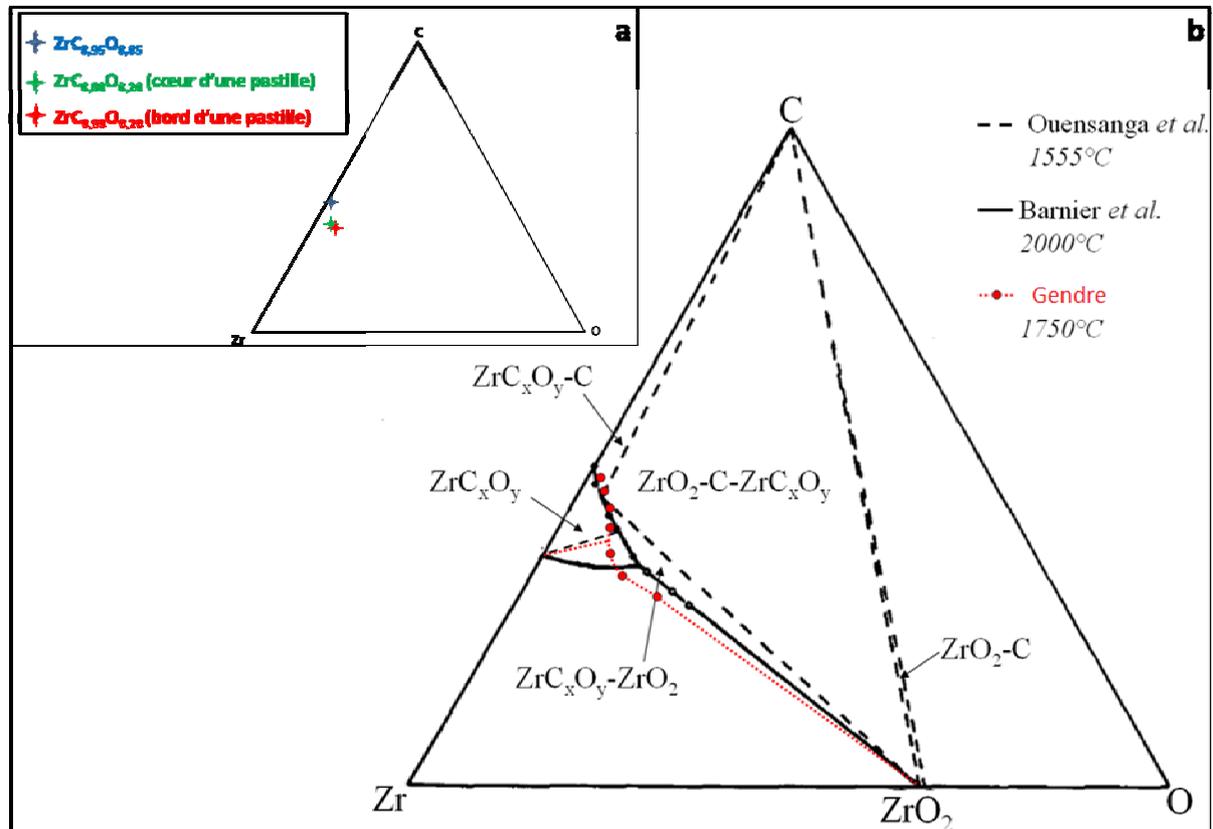


Figure 3.5 Diagramme ternaire présentant les domaines de stabilité des phases oxycarbures  $ZrC_xO_y$  [Gendre10]

Nos résultats ont montré à  $1400^\circ C$  (échantillon implanté et précuit) la présence de  $ZrC_{0.95}O_{0.05}$  et de  $ZrO_2$  en surface de l'échantillon. Nous ne connaissons pas les limites des domaines de stabilité à cette température. Cependant, ces limites définies par Ouensanga *et al.* [Ouensanga74] pour une température proche de  $1555^\circ C$  semblent indiquer qu'une augmentation significative du rapport  $O_2/ZrC_xO_y$  conduirait à la formation de zircon et peut-être de carbone libre en plus de l'oxycarbure. Tant que l'on n'a pas atteint la limite de solubilité de l'oxygène dans l'oxycarbure, on forme un oxycarbure un peu plus riche en oxygène. Puis, lorsque l'oxycarbure est saturé en oxygène, on forme de la zircon. C'est ce qui a été observé par Shimada *et al.* [Shimada98] lors de l'interaction entre  $ZrC$  et l'oxygène, dont la réaction interfaciale entraîne la formation, d'abord d'un oxycarbure plus riche en oxygène que l'oxycarbure de départ, puis de zircon. C'est également ce que nous avons observé lors de nos analyses. En effet, la figure 3.6, qui présente l'évolution de la teneur en oxygène en fonction de la profondeur, représente schématiquement la présence d'une interface constituée d'un oxycarbure de zirconium enrichi en oxygène et d'une couche de zircon en surface. Notons que nous n'avons pas pu déterminer la présence de carbone libre.

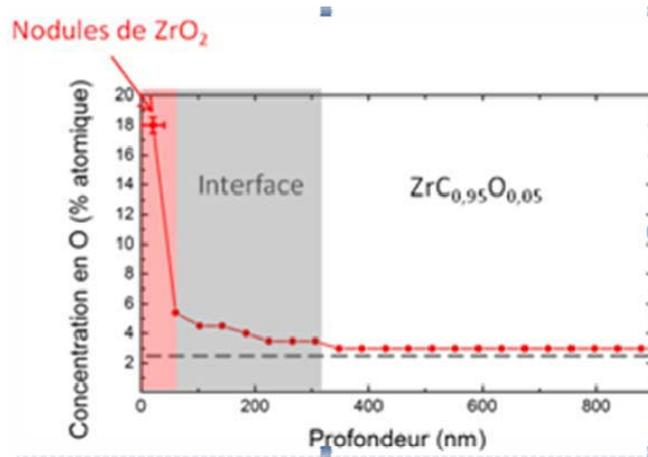
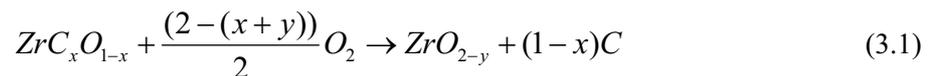


Figure 3.6 Profil de concentration en oxygène dans un échantillon implanté et précuit à 1400°C

Pour expliquer la formation de zircone, nous pouvons nous référer à Shimada *et al.* [Shimada98] qui ont montré la formation de zircone à 600°C lors de l'interaction entre  $ZrC_xO_{1-x}$  et l'oxygène avec création de carbone suivant la réaction 3.1.



Cependant, nos recuits ayant été effectués sous vide secondaire, nous pouvons poser la question de l'origine de l'oxygène. Ce dernier peut provenir du vide résiduel ou de l'ensemble échantillon-nacelle (oxygène présent dans le volume de l'échantillon, dans les impuretés des nacelles, dans les résidus de scotch graphite ayant servi pour coller l'échantillon lors des analyses NBS...).

Nous avons évalué la quantité relative de zircone formée sur les 50 premiers nanomètres. La quantité relative de  $ZrO_2$  et de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  peut être estimée à partir des concentrations en oxygène et zirconium mesurées par NBS en supposant que seuls de  $ZrO_2$  et du  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  sont présents.

$$\begin{aligned} C_{O_{total}} &= C_{O_{ZrO_2}}X + C_{O_{oxyc}}Y \\ C_{Zr_{total}} &= C_{Zr_{ZrO_2}}X + C_{Zr_{oxyc}}Y \end{aligned}$$

Avec :  $C_{O_{total}}$  et  $C_{Zr_{total}}$  : quantités relatives d'oxygène et de zirconium totales dans le volume  $V$  analysé par NBS ( $1 \text{ mm}^2 \times 50 \text{ nm}$ ),

$C_{O_{ZrO_2}}$  et  $C_{Zr_{ZrO_2}}$  : quantités relatives d'oxygène et de zirconium dans une mole de  $ZrO_2$ ,

$C_{O_{oxyc}}$  et  $C_{Zr_{oxyc}}$  : quantités relatives d'oxygène et de zirconium dans une mole de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ,

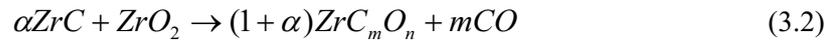
$X$  : quantité relative de  $ZrO_2$  dans le volume  $V$ ,

$Y$  : quantité relative de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  dans le volume  $V$ .

Ainsi, on en déduit que les quantités relatives de  $ZrO_2$  et  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  dans le volume analysé sont respectivement  $(25 \pm 5)$  et  $(75 \pm 5)$  % atomique.

A 1800°C, après 1 heure de recuit, aucun nodule de  $ZrO_2$  n'est visible en surface des échantillons et une diminution globale de la teneur en oxygène est observée en surface et en profondeur. Comme on le voit sur le diagramme ternaire (Fig. 3.5), l'augmentation de la température se traduit par un agrandissement du domaine de stabilité de la phase oxycarbure. La zircone présente en surface n'étant plus stable dans ce nouveau domaine, elle va interagir avec  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  en formant

un nouvel oxycarbure de zirconium. Barnier *et al.* ont observé ce phénomène à partir de ZrC suivant la réaction 3.2 [Barnier86].



Cette réaction conduit à la formation d'un oxycarbure qui, dans notre cas, est plus riche en oxygène que l'oxycarbure de départ. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus pour l'échantillon recuit 1 heure à 1800°C, dont la teneur en oxygène est de 8 % atomique en surface, ce qui correspond à une stœchiométrie de  $ZrC_mO_n$  avec  $n=0,16$ .

Ashkorova *et al.* ont montré que le nouvel oxycarbure formé ( $ZrC_mO_n$ ) pouvait interagir avec l'oxycarbure de départ selon la réaction 3.3, cette réaction s'accompagnant d'une émission de CO ou  $CO_2$  [Askarova94].



Dans notre cas, cette réaction conduirait à la formation d'un oxycarbure  $ZrC_pO_q$  où  $q$  serait compris entre 0,05, teneur moyenne en oxygène de l'oxycarbure de départ, et 0,16, teneur en oxygène de l'oxycarbure formé suivant la réaction 3.2

En profondeur, nos résultats montrent un appauvrissement en oxygène atteignant une valeur de 1 % atomique inférieure à la stœchiométrie en oxygène de l'oxycarbure de départ. Cet appauvrissement en oxygène sur 900 nm, correspondant à la dimension du grain, pourrait refléter une migration de l'oxygène, vers la surface ou aux joints de grains, celui-ci étant ensuite libéré sous forme CO et  $CO_2$ . Cependant, cela nécessiterait la présence de carbone libre que nous n'avons pas pu mesurer. Cela se traduirait également par une dégradation des grains, ce qui est conforme aux clichés MEB, sur lesquels on observe que les joints de grains sont creusés, et les bords de grains mis en relief par endroits.

## 1.2 Etude de $ZrC_{0,80}O_{0,20}$

Deux lots d'échantillons ont été étudiés : les échantillons issus du cœur d'une pastille frittée par SPS, qui ont été recuits à 1700 et 1800°C, et ceux du bord d'une pastille frittée par HP, recuits à des températures variant de 1500 à 1800°C.

### 1.2.1 Echantillons du cœur d'une pastille

#### Résultats à 1700°C

Les profils de concentrations en oxygène des échantillons avant et après recuits à 1700°C sont présentés sur la figure 3.7.

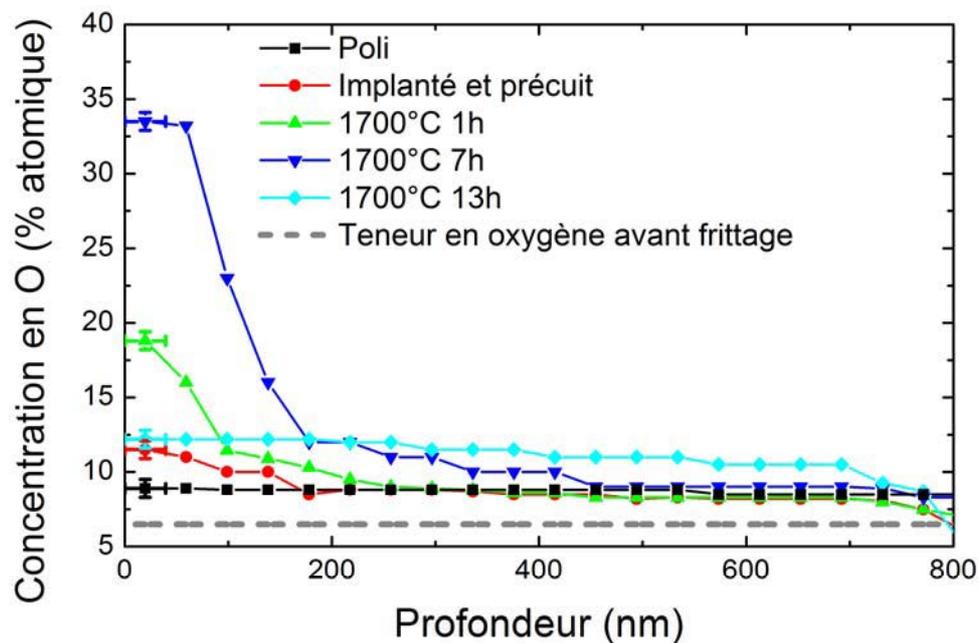


Figure 3.7 Profils de concentration en oxygène d'un échantillon de  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  poli, implanté et précuit, et recuit de 1 à 13 heures à 1700°C. La ligne en tirets gris symbolise la teneur en oxygène des poudres avant frittage.

D'une manière générale, les profils de concentration en oxygène montrent que l'échantillon s'enrichit en oxygène après traitement thermique. La teneur en oxygène augmente entre le polissage et le recuit de 1 heure sur les 100 premiers nanomètres jusqu'à une valeur maximale de 17 % atomique. Puis, après 7 heures, la couche enrichie s'épaissit notablement et la concentration en oxygène atteint 33 % atomique sur les 100 premiers nanomètres. Pour l'échantillon recuit 13 heures, la teneur en oxygène diminue et s'homogénéise sur les 750 premiers nanomètres où elle est de 12,5 % atomique. Au-delà de 750 nm, la concentration en oxygène rejoint celle mesurée dans les poudres avant frittage (6,5 % atomique) pour l'ensemble des échantillons.

La figure 3.8 présente les micrographies MEB des échantillons recuits à 1700°C pendant 1, 7 et 13 heures ainsi que les profils de concentration en oxygène associés. Nous avons également schématisé les nodules de zirconie à partir de ces résultats.

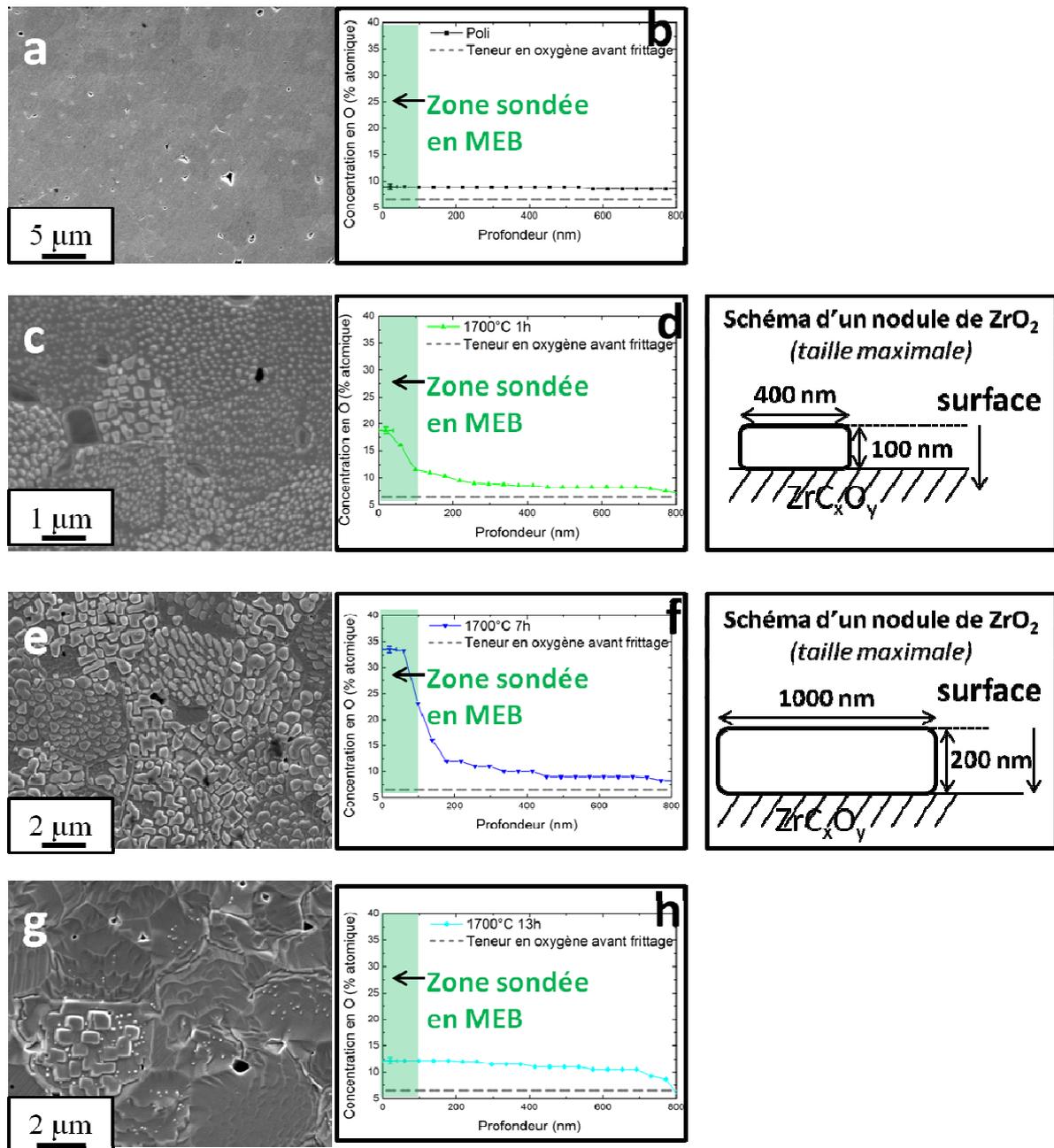


Figure 3.8 Micrographies MEB et profils de concentration en oxygène d'un échantillon de  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  (a-b) poli et recuit (c-d) 1, (e-f) 7 et (g-h) 13 heures à  $1700^{\circ}C$

Au bout de 1 et 7 heures de recuit, l'enrichissement en oxygène observé sur les 200 premiers nanomètres s'accompagne de l'apparition de nodules en surface (Fig. 3.8.a,c,e). Après 7 heures de recuit, les nodules recouvrent la majorité de la surface de l'échantillon et leur taille atteint  $1\ \mu m$  de long dans certains cas (Fig. 3.8.e). Sur certains grains, leur forme géométrique et leur orientation témoignent probablement de leur croissance épitaxiale sur le réseau du  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ . Après un recuit de 13 heures, on ne distingue plus la présence de nodules en surface. La majorité des grains présente une surface rugueuse et certains grains se recouvrent de plaques rectangulaires (Fig. 3.8.g). La disparition des nodules est en accord avec la concentration quasi homogène en oxygène sur toute la profondeur.

Pour caractériser la couche enrichie en oxygène après traitement thermique, nous avons réalisé des analyses par microspectroscopie Raman d'un échantillon respectivement poli et recuit à  $1700^{\circ}C$

pendant 7 heures (Fig. 3.9.b,d). Nous rappelons que la taille du faisceau laser est d'environ  $5 \mu m$ . Ces analyses Raman ont été précédées par des observations au microscope optique afin de sélectionner convenablement les zones analysées (claire ou sombre). Pour faciliter l'identification des bandes, la figure 3.9 présente également les spectres Raman obtenus par Tamura *et al.* sur des échantillons de ZrC après des traitements thermiques à l'air de 1 heure [Tamura90].

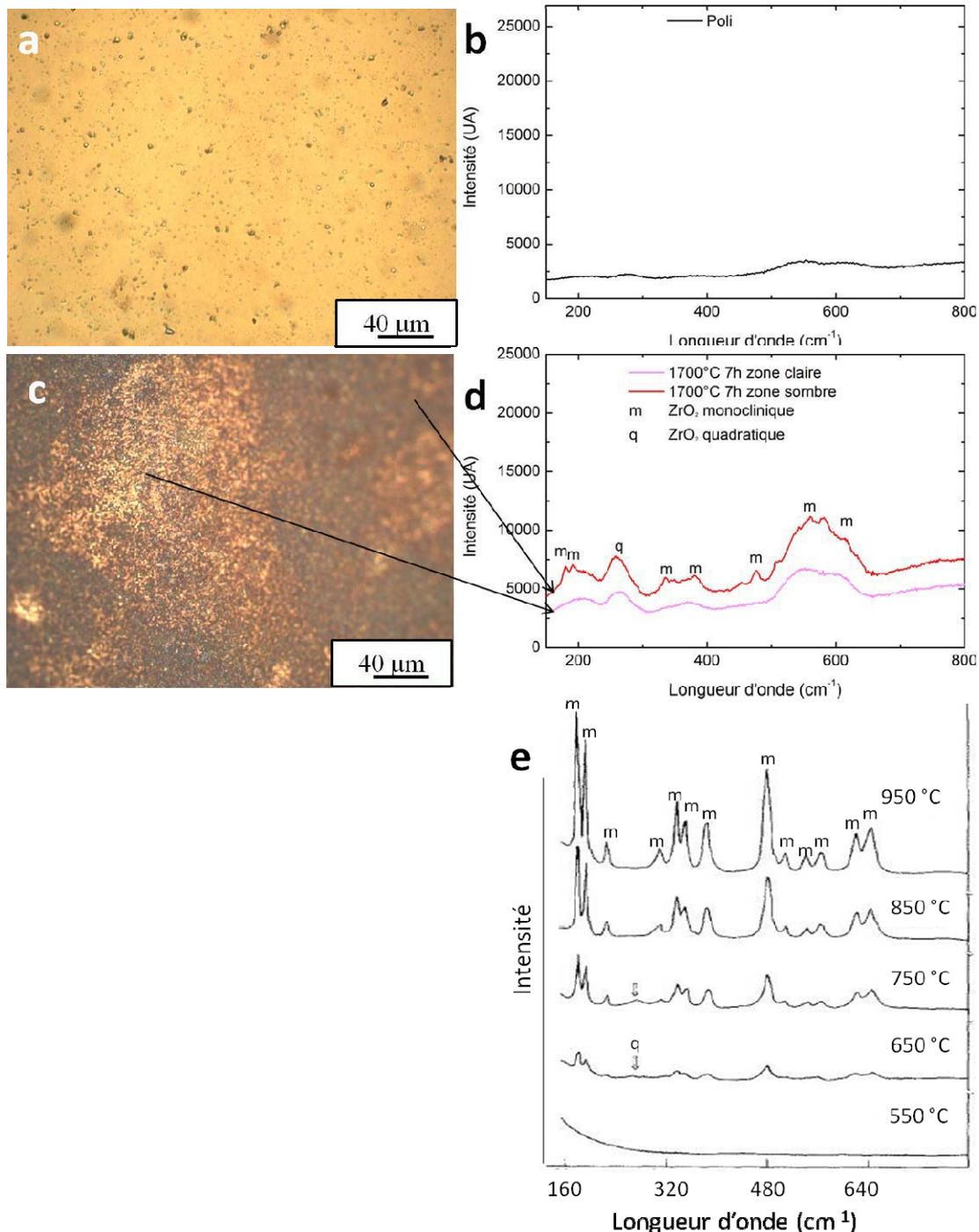


Figure 3.9 Images de microscopie optique et spectres Raman réalisés sur un échantillon (a-b) poli et (c-d) recuit 7 heures à  $1700^{\circ}C$ . (e) Spectres Raman des échantillons de ZrC après recuit à l'air pour des températures variant de  $550$  à  $950^{\circ}C$  pendant 1 heure [Tamura90].

Tamura *et al.* ont montré l'existence de bandes bien définies caractéristiques de la zirconite monoclinique après des recuits à  $750^\circ\text{C}$ .

La figure 3.9.d montre que, dans les zones claires, les bandes sont peu intenses et très larges traduisant le début de la formation de zirconite en extrême surface. Dans les zones sombres, l'intensité des bandes caractéristiques majoritairement de la zirconite monoclinique augmente, toutefois ces bandes demeurent larges. Cette largeur des bandes peut s'expliquer par le fait qu'une partie du signal provient de l'oxyde sous-jacent. Il peut également indiquer la présence d'une fraction de zirconite désordonnée.

#### Résultats à $1800^\circ\text{C}$

La figure 3.10 présente les profils de concentration en oxygène obtenus pour les échantillons du cœur de la pastille recuits de 1 à 6 heures à  $1800^\circ\text{C}$  sous vide secondaire.

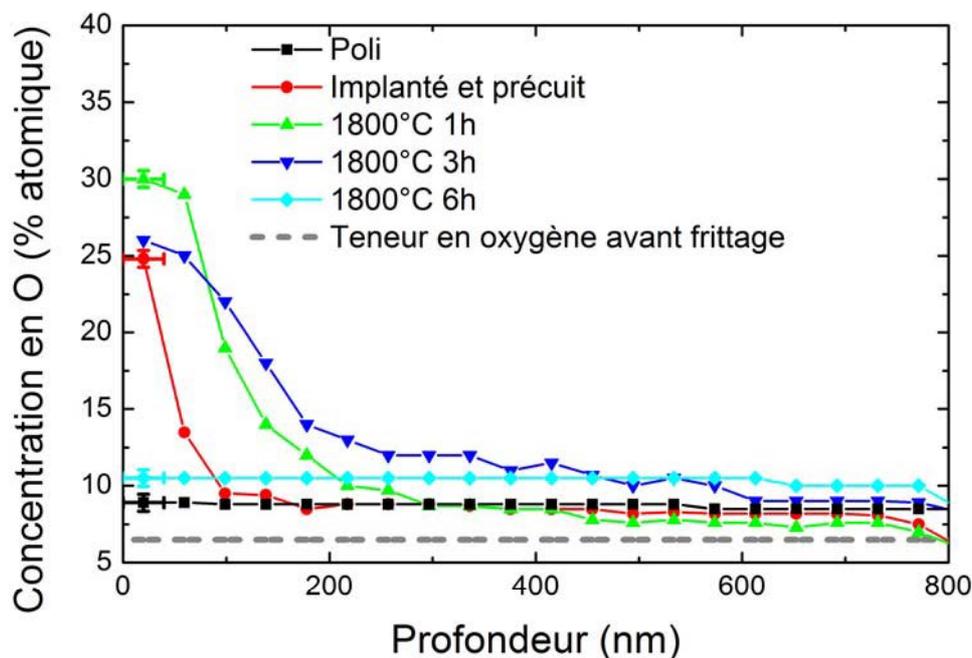


Figure 3.10 Profils de concentration en oxygène d'un échantillon poli, implanté et précuit, et recuit 1 à 6 heures à  $1800^\circ\text{C}$ . La ligne en tireté gris symbolise la teneur en oxygène des poudres avant frittage.

Ces profils montrent que sur les 50 premiers nanomètres la teneur en oxygène augmente jusqu'à 30 % atomique entre le polissage et le recuit de 1 heure, puis diminue à une valeur de 12 % atomique après 6 heures de recuit. Nous observons également une croissance de la couche oxydée au cours des traitements thermiques jusqu'à une épaisseur de 300 nm après 3 heures. Les teneurs en oxygène des échantillons poli et recuit pendant 6 heures est de l'ordre de 10 % atomique sur toute la profondeur sondée en tenant compte des barres d'erreur.

Les clichés MEB des échantillons recuits à  $1800^\circ\text{C}$  et les profils NBS associés sont regroupés sur la figure 3.11.

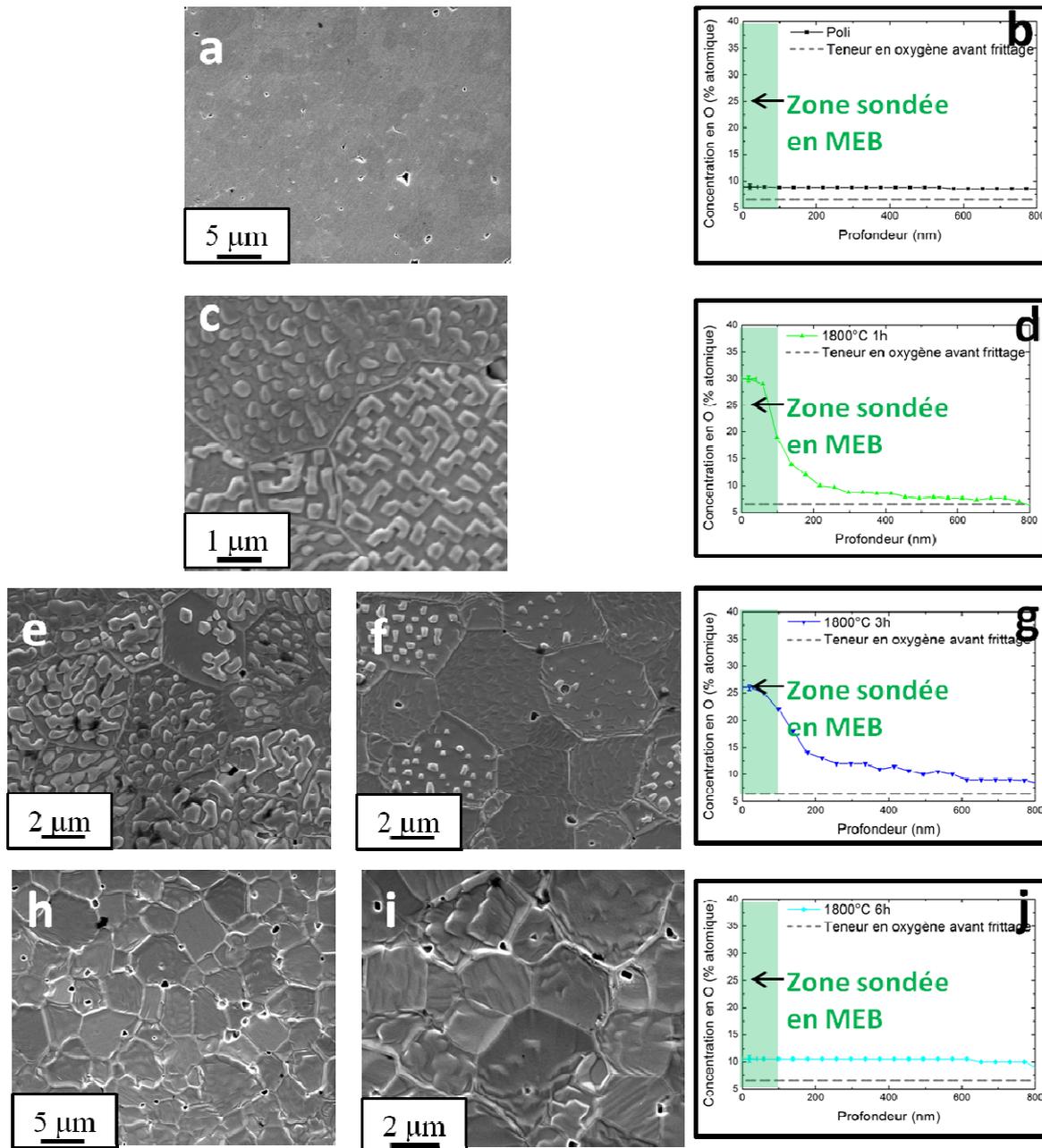
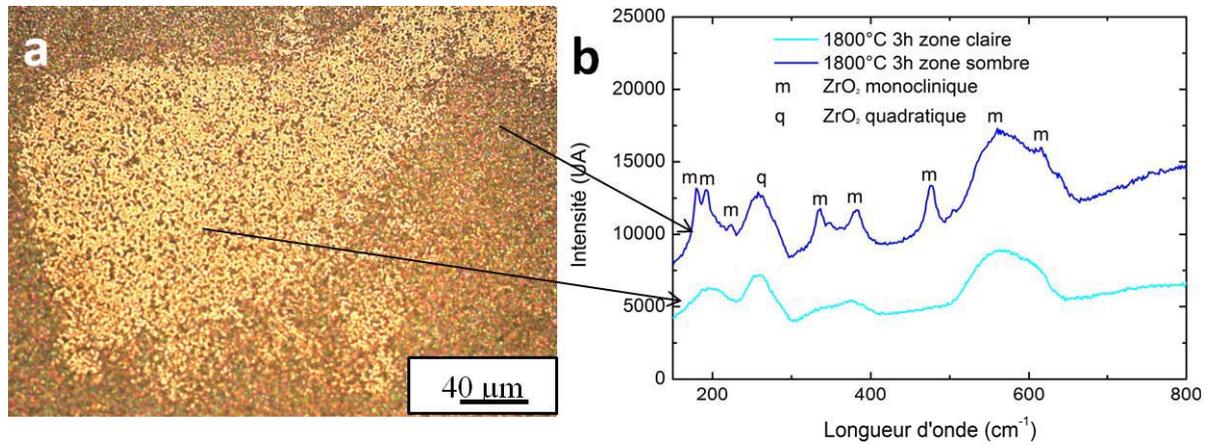


Figure 3.11 Micrographies MEB et profils de concentration en oxygène d'un échantillon (a-b) poli, recuit (c-d) 1 (e-g) 3, et (h-j) 6 heures à 1800°C

L'ensemble des résultats montrent que:

- Après 1 heure de recuit, la surface se couvre de nodules, ce qui est corrélé à une augmentation de la concentration en oxygène sur les 200 premiers nanomètres (Fig. 3.11.c). Nous remarquons la présence de nodules formés par croissance épitaxiale qui grossissent et coalescent (Fig. 3.11.c).
- Au bout de 3 heures, les nodules disparaissent progressivement et on observe des grains avec ou sans nodules ce qui se traduit par une diminution de la teneur en oxygène. Après 6 heures, plus aucun nodule n'est visible et les grains ont un aspect rugueux (Fig. 3.11.e,g).

L'analyse par microspectroscopie Raman de l'échantillon recuit 3 heures à 1800°C met en évidence que, dans les zones claires, un début de croissance de la zirconite se produit et que, dans les zones sombres, une couche de zirconite majoritairement monoclinique de faible épaisseur est présente (Fig. 3.12). Comme précédemment, la largeur des bandes pourrait refléter la présence d'une fraction désordonnée de zirconite.



*Discussion des résultats*

Si l'on représente la concentration totale en oxygène mesurée sur les 400 premiers nanomètres de l'échantillon en fonction du temps de recuit aux températures de 1700 et 1800°C (Fig. 3.13), on remarque que l'évolution de la teneur en oxygène obéit à deux phases distinctes. Une phase d'enrichissement, se traduisant par la croissance des nodules de zircone en surface, suivie par une phase d'appauvrissement qui se traduit par la disparition des nodules et une augmentation de la rugosité.

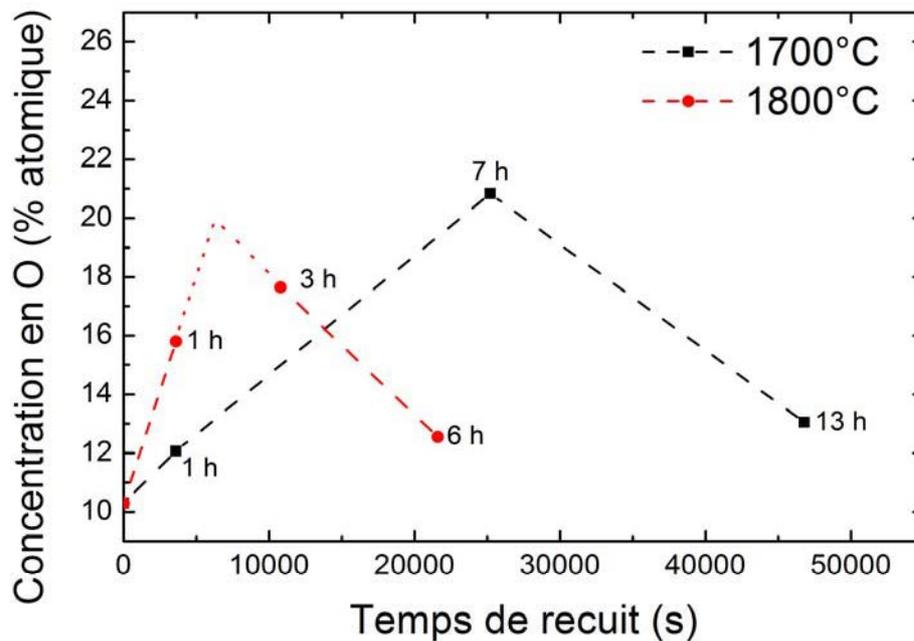


Figure 3.13 Concentration en oxygène totale sur une épaisseur de 400 nm en fonction du temps de recuit à 1700 et 1800°C. Les droites reliant les symboles ont été tracées pour guider l'œil.

A partir de ces données, nous avons cherché à évaluer la cinétique de croissance des nodules de zircone. Pour cela, nous avons déterminé les pentes des droites de croissance à partir des droites en tirets reliant les points expérimentaux. A 1700°C, la vitesse de croissance est estimée à  $4 \times 10^{-4} \% \text{ at.s}^{-1}$  et à 1800°C à  $2 \times 10^{-3} \% \text{ at.s}^{-1}$ . A partir de cette figure, on voit que la formation de zircone nécessite un apport en oxygène d'au moins une dizaine de pourcent atomique (correspondant à la différence entre les concentrations maximum et minimum mesurées à 1700°C et extrapolées à 1800°C). Le plus probable est que cette légère oxydation résulte d'un apport d'oxygène provenant majoritairement de l'ensemble échantillon-nacelle.

Cependant, comme nous l'avons observé précédemment,  $ZrO_2$  et  $ZrC_xO_y$  sont susceptibles d'interagir pour former un oxycarbure intermédiaire légèrement plus enrichi en oxygène que l'oxycarbure départ (réaction 3.2). Il est possible que cette réaction ait lieu dès le début de la formation de zircone et devienne prépondérante quand la concentration en oxygène disponible pour former la zircone est épuisée.

### I.2.2 Echantillons du bord d'une pastille

La figure 3.14 présente les profils de concentrations en oxygène obtenus pour des échantillons poli, implanté et précuit, recuits à 1500, 1600 et 1800°C.

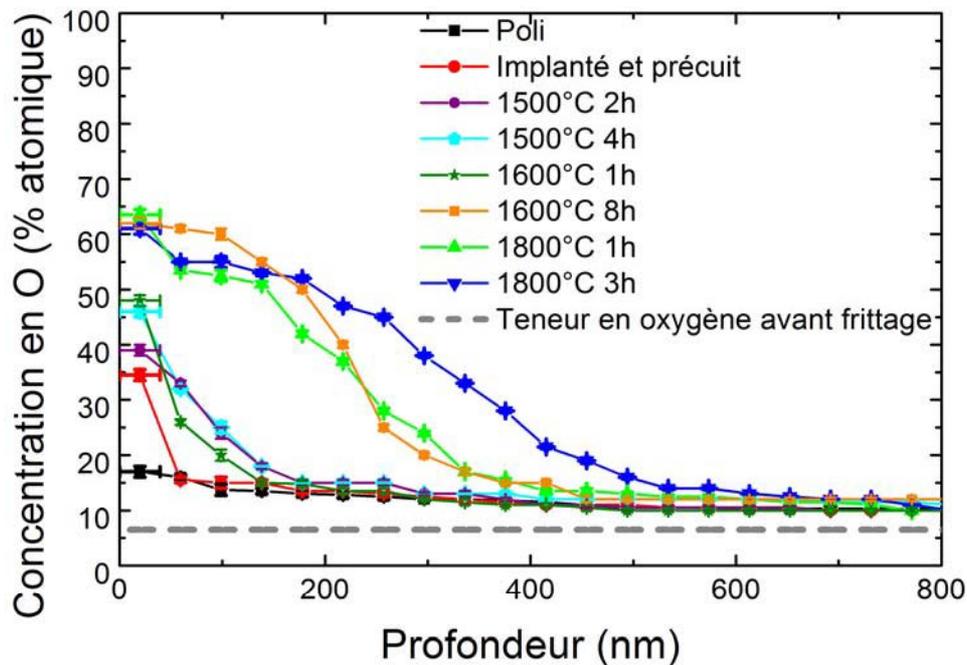


Figure 3.14 Profils de concentration en oxygène d'un échantillon poli, implanté et précuit, recuit 2 et 4 heures à 1500°C, 1 et 8 heures à 1600°C ainsi que 1 et 3 heures à 1800°C. La ligne en tiretés gris symbolise la teneur en oxygène des poudres avant frittage.

Contrairement à ce que nous avons observé précédemment, la teneur en oxygène ne diminue jamais après traitement thermique. En effet, elle augmente avec la température et la durée de recuit sur les 100 premiers nanomètres jusqu'à une valeur de 60 % atomique pour les échantillons recuits à 1800°C et 1600°C pendant 8 heures. Pour tous les échantillons, au-delà de 600 nm, la teneur en oxygène tend vers une valeur de 10 % atomique, qui est supérieure à celle mesurée dans les poudres avant frittage (6,5 % atomique).

Des micrographies MEB des échantillons poli, implanté et précuit, ainsi que recuits 4 heures à 1500°C et 3 heures à 1800°C sont rassemblées sur la figure 3.15 avec les profils de concentration en oxygène associés. Ces clichés MEB montrent que les nodules visibles sur l'échantillon implanté et précuit grossissent après un recuit de 4 heures à 1500°C. Après 3 heures à 1800°C, on n'observe plus de nodules, et la surface se structure sous la forme de plaques et de grains, qui n'ont plus la même morphologie que sur l'échantillon de départ.

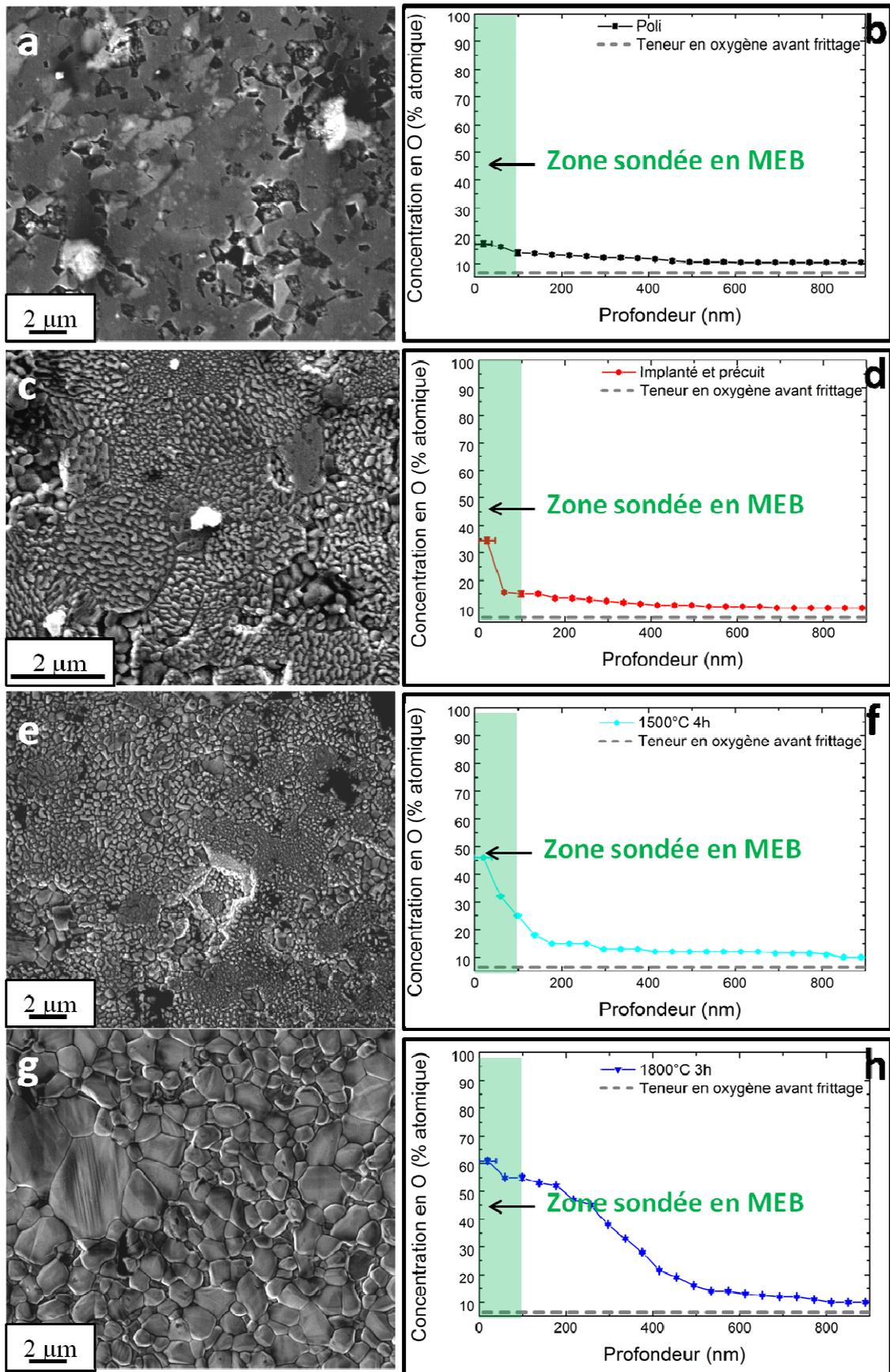


Figure 3.15 Micrographies MEB et profils de concentration en oxygène d'un échantillon (a-b) poli, (c-d) implanté et précuit, recuit (e-f) 4 heures à 1500°C et (g-h) 3 heures à 1800°C

Les analyses par microspectroscopie Raman et les observations par microscopie optique montrent l'existence de zones sombres, dans lesquelles une couche dense de zircone majoritairement monoclinique s'est formée (Fig. 3.16.d, f).

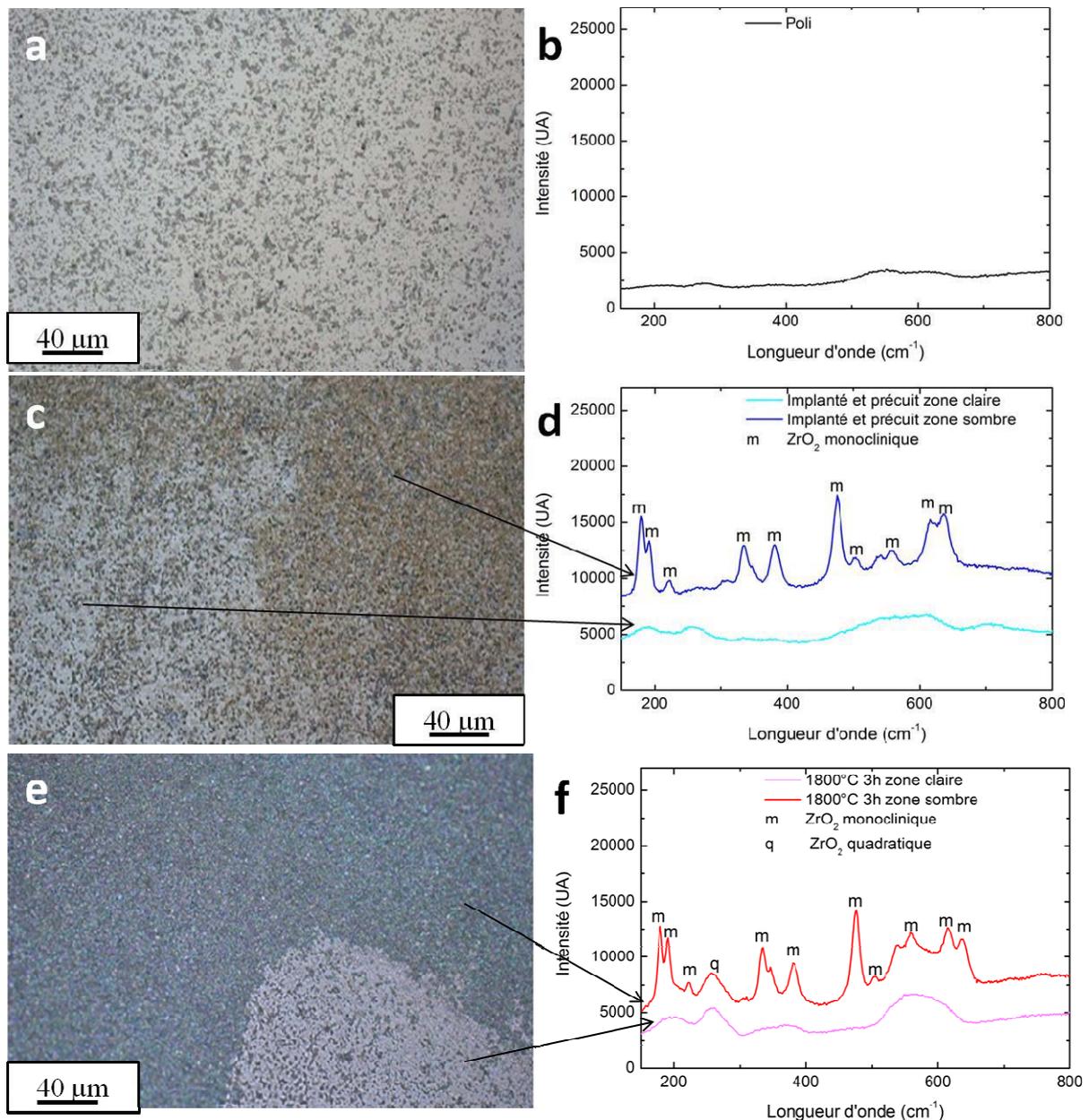


Figure 3.16 Images optiques associées aux spectres Raman sur un échantillon (a-b) poli, (c-d) implanté et précuit, et (e-f) recuit 3 heures à 1800°C

Contrairement aux échantillons découpés dans le cœur d'une pastille ( $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ ), la couche de zircone croît avec la durée du recuit pour des températures variant de 1500 à 1800°C. Ceci s'explique par la stœchiométrie en oxygène en surface qui est supérieure à celle du cœur de la pastille (respectivement de 0,30 et 0,16). Si on se réfère au diagramme ternaire (Fig. 3.5) à 1555°C, 1750°C et 2000°C, pour cette composition il y a coexistence de la zircone, de l'oxycarbure de zirconium et peut-être du carbone.

## ***1.4 Conclusion***

Nous avons mis en évidence que les traitements thermiques conduisent à une modification de la microstructure et de la stœchiométrie en oxygène en surface et en profondeur des échantillons. Étant donné que le xénon est implanté à une profondeur inférieure à la taille d'un grain ( $R_p=160$  nm), il est absolument nécessaire de contrôler la stœchiométrie dans la zone d'implantation.

Pour les échantillons de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ , à  $1400^\circ\text{C}$ , la surface s'oxyde ce qui conduit à la formation d'une couche non couvrante de nodules de  $ZrO_2$ , dont l'épaisseur moyenne est de 50 nm. L'oxygène proviendrait, dans ce cas, principalement du vide résiduel et de l'ensemble échantillon-nacelle. À  $1800^\circ\text{C}$ , la zircone interagit avec l'oxycarbure de départ pour former en surface un nouvel oxycarbure de zirconium, dont la stœchiométrie en oxygène se rapproche progressivement de celle de l'échantillon de départ. En revanche, en profondeur, la stœchiométrie en oxygène descend à une valeur inférieure à la stœchiométrie d'origine. Cela traduit probablement une migration de l'oxygène du grain vers les surfaces libres.

Pour les échantillons de stœchiométrie théorique  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  avec une concentration de 8 % atomique en surface (cœur de pastille), le recuit à  $1400^\circ\text{C}$  engendre une légère oxydation de surface, qui se poursuit à  $1700$  et  $1800^\circ\text{C}$  entraînant la formation de nodules de zircone. Au bout de 1 heure de recuit à  $1800^\circ\text{C}$ , l'épaisseur de la couche de zircone épitaxiée atteint 200 nm. En augmentant la durée du recuit, on observe que la zircone interagit avec l'oxycarbure de départ, pour former un nouvel oxycarbure de zirconium dont la stœchiométrie en oxygène est légèrement supérieure.

Pour les échantillons de stœchiométrie théorique  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  avec une concentration en oxygène de 16 % atomique en surface (bord de pastille), nous avons observé une croissance continue de la zircone lors des recuits.

Cette étude a clairement mis en évidence que, pour les échantillons de stœchiométrie  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ , de la zircone est susceptible de se former dans la zone implantée. De ce fait, seule la stœchiométrie  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  permet de réaliser l'étude de diffusion du xénon dans un oxycarbure de zirconium. Une étude de relâchement du xénon sera néanmoins menée sur  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ .

## II. Comportement thermique du xénon dans $ZrC_{0,80}O_{0,20}$

Nous avons tout d'abord étudié le comportement du xénon dans les échantillons de  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ . Les échantillons du cœur et du bord d'une pastille ont été implantés à une énergie de 800 keV et à une fluence de  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>, correspondant à une concentration au maximum du profil de 1 % atomique, dont l'ordre de grandeur est représentatif de la concentration totale produite en réacteur dans le combustible [Viaud09].

### II.1 Bord d'une pastille

Les échantillons issus du bord d'une pastille ont été recuits sous vide secondaire 2 heures à 1500°C, 1 et 8 heures à 1600°C, 1 et 3 heures à 1800°C. Les profils de concentration en xénon ont été déterminés par RBS et sont présentés sur la figure 3.17. Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes les ajustements.

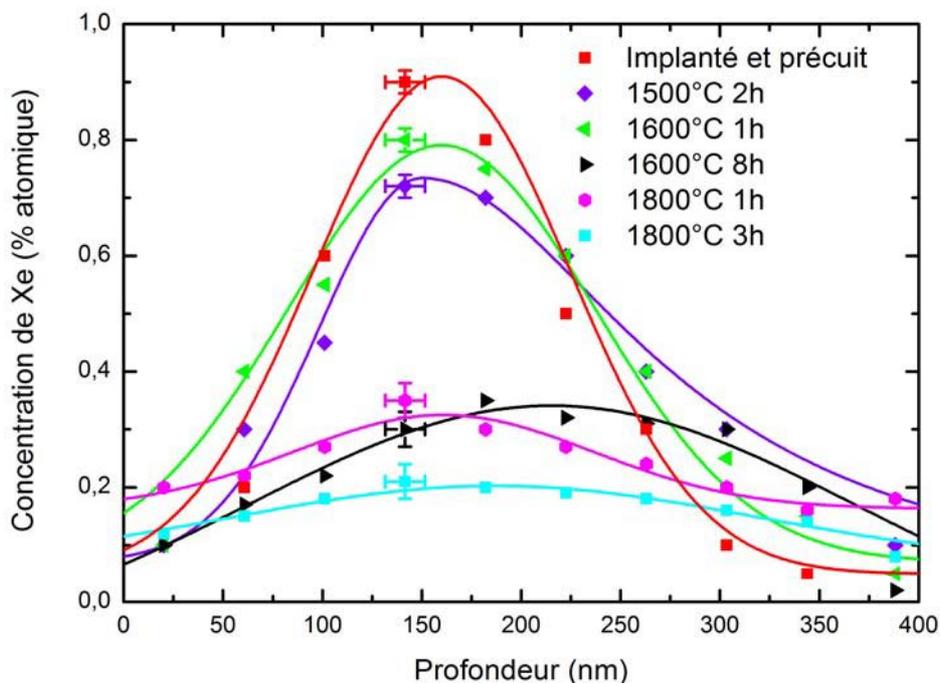


Figure 3.17 Profils de concentration en  $^{136}\text{Xe}$  pour un échantillon implanté (800 keV,  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>) et précuit, recuit à 1500, 1600 et 1800°C

Le relâchement de xénon a pu être quantifié à partir de l'aire sous les profils par la relation 3.4.

$$\% \text{perte} = \frac{\int_0^e c(x,0) dx - \int_0^e c(x,t) dx}{\int_0^e c(x,t) dx} \times 100 \quad (3.4)$$

avec  $x$  : profondeur (m),  
 $t$  : temps de recuit (s),  
 $C(0,t)$  : concentration de xénon de l'échantillon avant recuit,  
 $C(x,t)$  : concentration de xénon après recuit,

$$\int_0^e c(x,0)dx : \text{aire sous le profil de concentration de xénon de l'échantillon avant recuit,}$$

$$\int_0^e c(x,t)dx : \text{aire sous le profil de concentration de xénon de l'échantillon recuit.}$$

Les relâchements et les incertitudes associées sont présentés dans le tableau 3.1.

	1500°C		1600°C		1800°C	
	2 h	1 h	8 h	1 h	3 h	
<b>Relâchement (%)</b>	6 ± 3	7 ± 3	51 ± 3	49 ± 3	63 ± 3	

Tableau 3.1 Relâchement de xénon et erreur associée pour les échantillons implantés à  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et recuits à 1500, 1600 et 1800°C

Pour des échantillons recuits 8 heures à 1600°C et 1 heure à 1800°C, un relâchement important se produit, puis se poursuit à 1800°C pour une durée de 3 heures.

## *II.2 Cœur d'une pastille*

Les échantillons issus du cœur d'une pastille ont été recuits sous vide secondaire à 1700°C entre 1 à 13 heures, et à 1800°C entre 1 à 6 heures. Les profils de concentration du xénon sont présentés sur la figure 3.18.

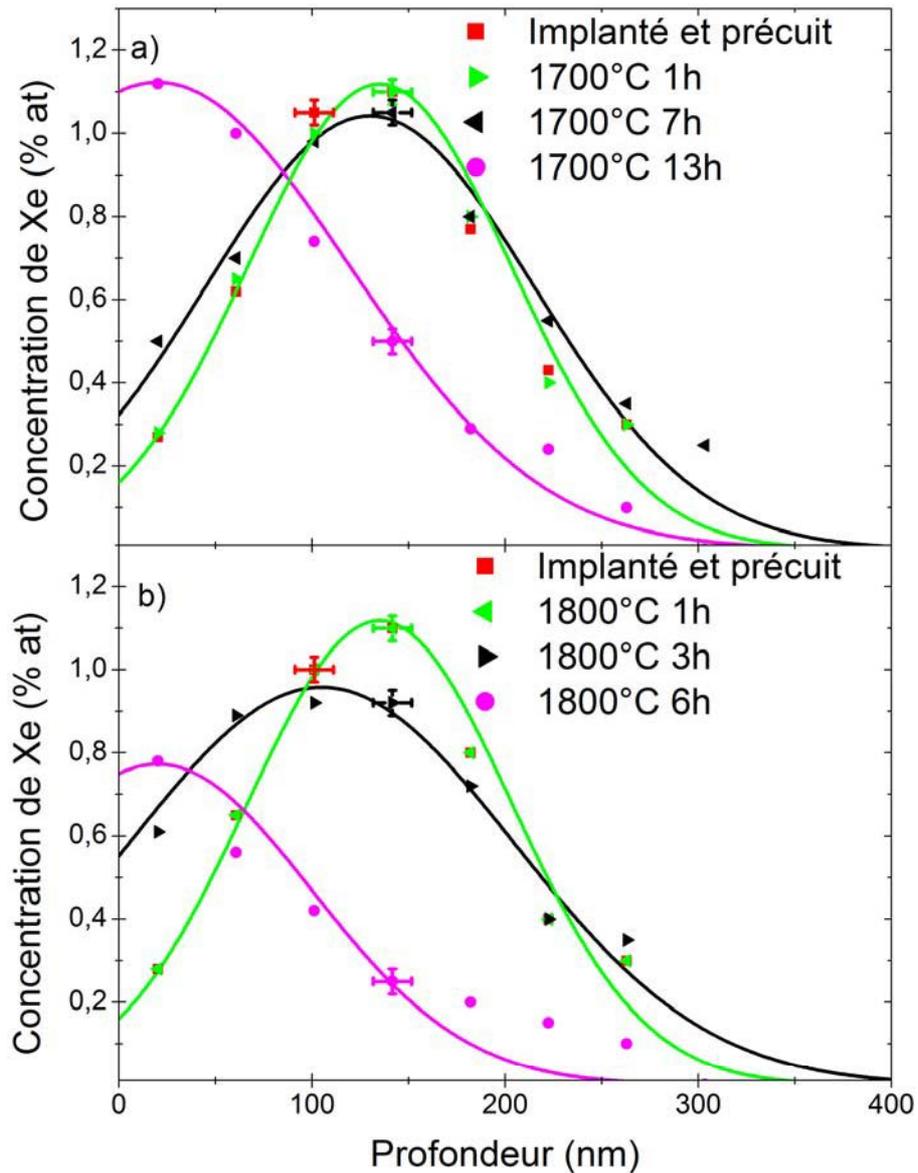


Figure 3.18 Profils de concentration en  $^{136}\text{Xe}$  pour un échantillon implanté ( $800 \text{ keV}$ ,  $10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$ ) et précuit, recuit à (a)  $1700^\circ\text{C}$  et (b)  $1800^\circ\text{C}$

Au bout de 13 heures à  $1700^\circ\text{C}$ , on observe un transport du xénon vers la surface. A  $1800^\circ\text{C}$ , un élargissement du profil et un transport se produisent après 3 heures de recuit. Ce transport se poursuit ensuite après 6 heures. Le xénon est relâché à partir d'un temps de recuit de 13 heures à  $1700^\circ\text{C}$  et de 6 heures à  $1800^\circ\text{C}$  (Tab. 3.2).

	Implanté et précuit	1700°C		1800°C	
		7 h	13 h	3 h	6 h
<b>Relâchement (%)</b>	-	0	$22 \pm 2$	$3 \pm 2$	$47 \pm 2$

Tableau 3.2 Relâchement de xénon des échantillons implantés à  $10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$  et recuits à  $1700^\circ\text{C}$  et  $1800^\circ\text{C}$

### II.3 Discussion

Comme nous l'avons vu pour les échantillons issus du *bord de la pastille*, une couche de zircon se forme par plaques dans les premiers temps du recuit puis recouvre toute la surface et s'épaissit au cours des traitements thermiques. Nous avons essayé de corréler le comportement du xénon à celui de l'oxygène. Pour cela, nous avons représenté le relâchement du xénon en fonction de la concentration en oxygène à la surface des échantillons recuits dans un domaine de températures comprises entre 1500 et 1800°C. Nous observons une corrélation linéaire entre le taux de relâchement de xénon et la quantité d'oxygène dans les 400 premiers nanomètres de l'échantillon (Figure 3.19).

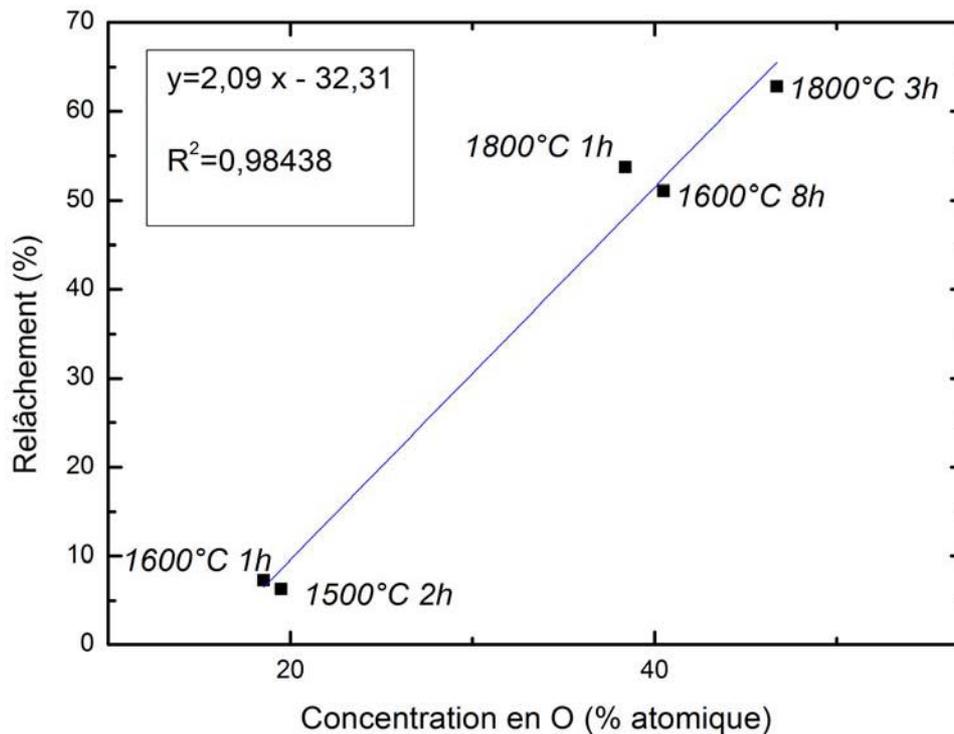


Figure 3.19 Relâchement en xénon en fonction du pourcentage atomique en oxygène présent dans les 400 premiers nanomètres des échantillons de  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  implantés à  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>

Cet accroissement en oxygène étant lié à la formation de zircon, on en déduit que le relâchement de xénon est corrélé à la croissance de zircon.

A partir d'un recuit de 2 heures à 1500°C, on commence à observer un relâchement significatif du xénon. Gavarini *et al.* ont mis en évidence que, quand une matrice de nitrure ou de carbure de titane est transformée en  $TiO_2$ , le xénon implanté à une fluence de  $5 \times 10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup> à 800 keV est relâché [Gavarini11]. Dans notre cas, le relâchement du xénon pourrait résulter des contraintes dans le matériau générées par la croissance de zircon. Nous n'avons cependant pas pu évaluer ces contraintes. Il serait intéressant de le faire comme cela a été étudié par Simeone *et al.* [Simeone99].

A contrario de ce qui a été observé dans le cas précédent sur les échantillons issus du bord de la pastille, nous avons vu que, sur les échantillons issus du *cœur de la pastille*, une couche *non couvrante* de nodules de zircon se développe en surface de l'échantillon dès 1700°C, mais celle-ci ne s'épaissit pas au cours des recuits. Ces nodules grossissent et finissent par interagir avec l'oxycarbure sous jacent pour former un nouvel oxycarbure de zirconium. Le graphique 3.20 rappelle l'évolution de la concentration en oxygène en fonction du temps de recuit. Nous avons également fait figurer les processus physico-chimique associés à ces évolutions.

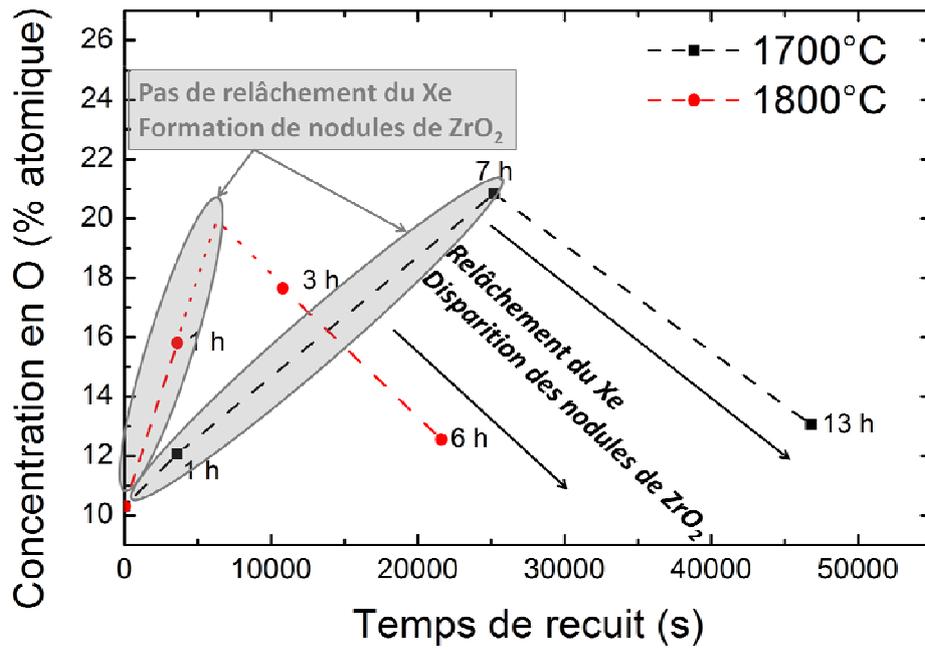


Figure 3.20 Concentration en oxygène totale sur une épaisseur de 400 nm en fonction du temps de recuit à 1700 et 1800°C sur lequel est reporté les différents processus de physique de migration du xénon

On voit sur ce graphique que, lors de la formation des nodules de zircone, le xénon n'est pas relâché. Il se peut que la croissance de cette couche *non couvrante* de zircone n'engendre pas autant de contraintes que dans le cas des échantillons du *bord de la pastille*, et que de ce fait, le xénon reste confiné dans le matériau. Par contre, l'interaction entre la zircone et l'oxycarbure entraîne une disparition des nodules, et une dégradation de la surface, qui conduit à un relâchement gazeux de CO s'accompagnant d'un relâchement du xénon. Le déplacement du profil vers la surface témoigne de ce phénomène et correspond de ce fait à un artéfact.

## II. Rôle de la concentration de Xe sur son comportement thermique dans $ZrC_{0,95}O_{0,05}$

Afin de déterminer l'effet de la concentration en xénon sur sa diffusion thermique dans  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ , les échantillons ont été implantés à une énergie de 800 keV et à trois fluences :  $10^{15}$ ,  $10^{16}$  et  $10^{17}$  Xe.cm<sup>-2</sup>, correspondant respectivement à 0,1, 1 et 10 % atomique au maximum du profil d'implantation. Rappelons que la concentration de 1 % atomique est représentative de la concentration de xénon produite en réacteur. Les deux autres concentrations de 0,1 et 10 % atomique ont également été choisies car elles permettent d'encadrer cette concentration moyenne.

Les échantillons implantés ont ensuite été recuits sous vide secondaire dans une gamme de température de 1500 à 1800°C.

### II.1 Concentration en xénon de 1 % at. au $R_p$ soit $10^{16}$ Xe.cm<sup>-2</sup> à 800 keV

#### II.1.1 Evolution des profils de concentration en xénon

La figure 3.21 présente les spectres RBS (obtenus avec des particules alpha de 5 MeV) des échantillons implantés, implanté et précuit, recuits 11 heures à 1500°C, 4 heures à 1600°C, et 2 heures à 1700°C.

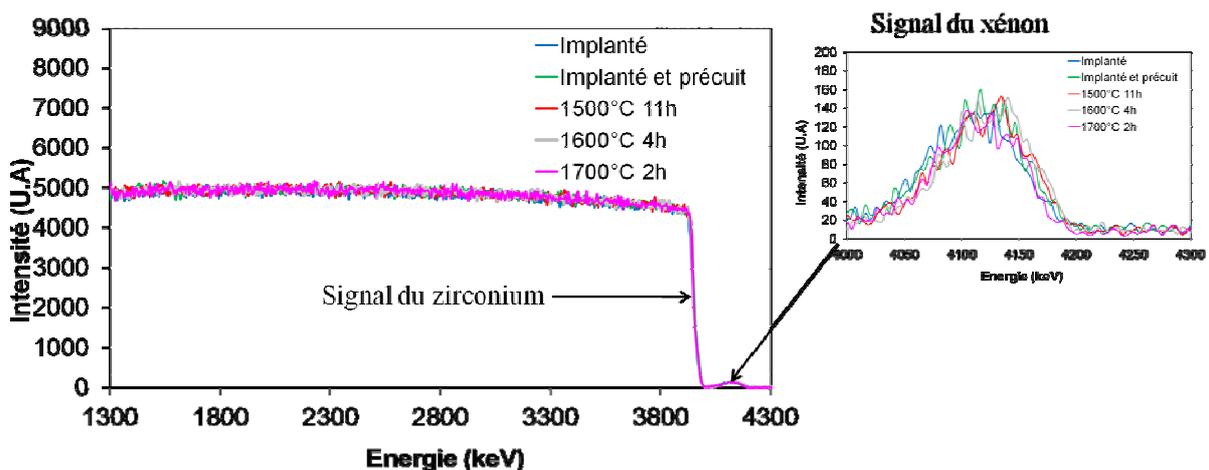


Figure 3.21 Spectres RBS ( $E_\alpha = 5$  MeV) d'un échantillon implanté (800 keV,  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>), implanté et précuit, recuit à 1500, 1600 et 1700°C

Cette figure montre que tous les profils de xénon sont similaires ce qui traduit que le précuit d'implantation, ainsi que les recuits à 1500, 1600 et 1700°C n'induisent aucune migration du xénon.

Nous avons donc recuit les échantillons à plus haute température (1800°C) pendant des durées variant de 1 à 16 heures. Les profils de concentration du xénon sont présentés sur la figure 3.22. Les symboles représentent les points expérimentaux, et les lignes correspondent aux ajustements par des gaussiennes.

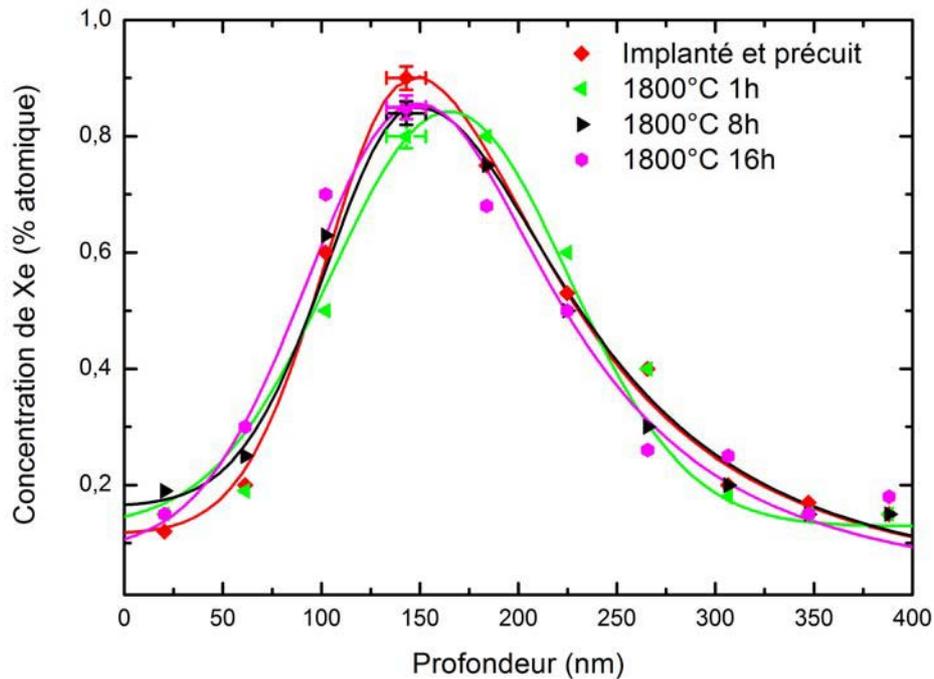


Figure 3.22 Profils de concentration en  $^{136}\text{Xe}$  d'un échantillon implanté ( $800 \text{ keV}$ ,  $10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$ ) et précuit, recuit 1, 8 et 16 heures à  $1800^\circ\text{C}$

Le parcours projeté expérimental ( $R_p$ ) situé à  $(150 \pm 20) \text{ nm}$  est en accord avec le  $R_p$  simulé par le code de calcul SRIM-2010 [Ziegler85] situé à  $160 \text{ nm}$  [Chapitre 2.III]. On observe que les recuits à  $1800^\circ\text{C}$  de 1 à 16 heures n'induisent pas de diffusion, de relâchement, ou de transport significatifs. Pour comprendre ce comportement, nous avons étudié l'évolution de la microstructure des échantillons implantés au cours des traitements thermiques à  $1800^\circ\text{C}$ .

## II.1.2 Evolution de la microstructure

### Observations MET

Ces observations en champ clair permettent de suivre l'évolution de la microstructure et de mettre en évidence la présence éventuelle de bulles. La figure 3.23 présente des micrographies obtenues sur deux échantillons implantés à  $10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$  recuits 1 et 16 heures à  $1800^\circ\text{C}$ .

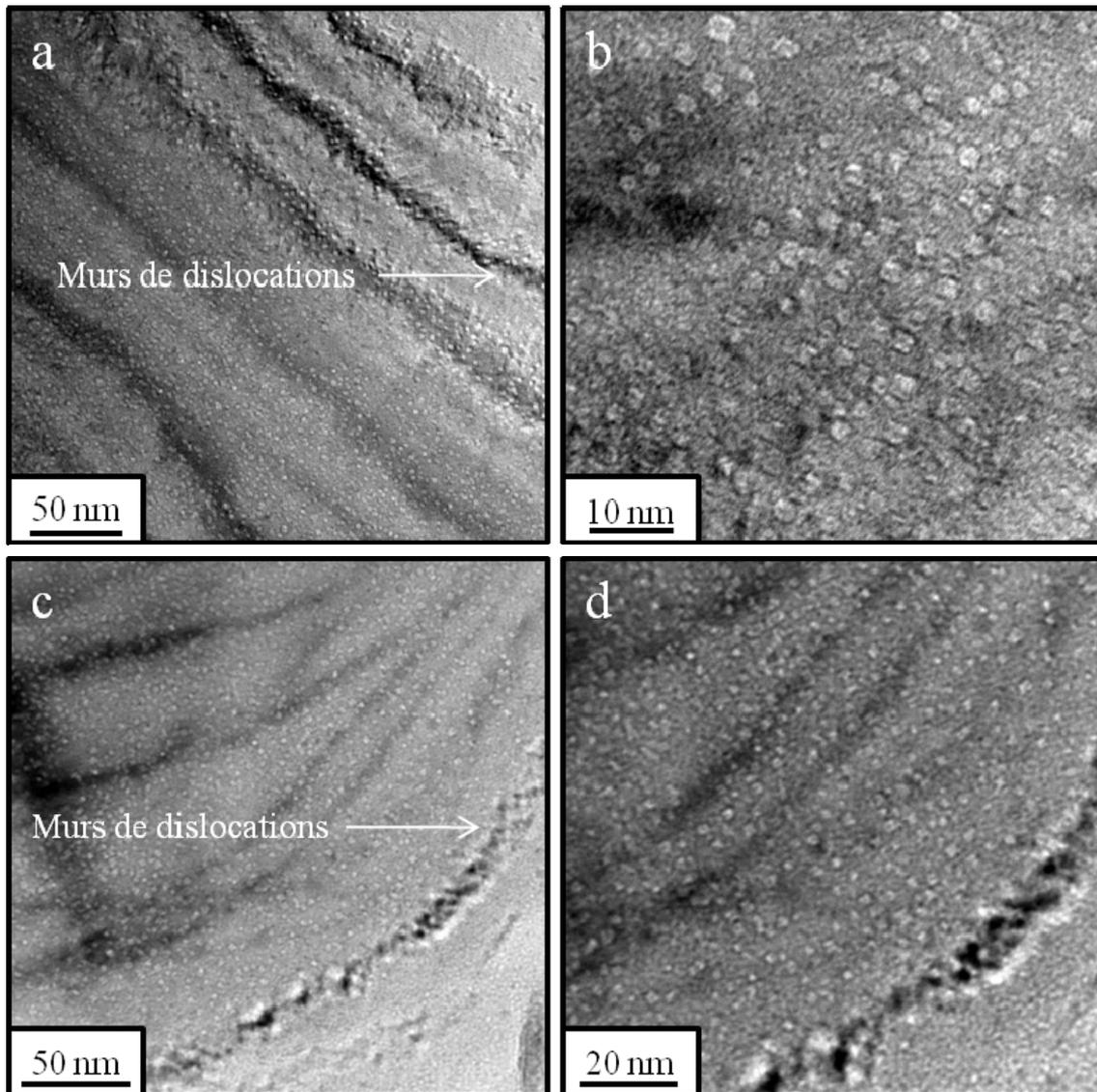


Figure 3.23 Micrographies MET de deux échantillons implantés à  $10^{16} \text{Xe.cm}^{-2}$  et recuits (a-b) 1 et (c-d) 16 heures à  $1800^\circ\text{C}$

Les figures 3.23.a et 3.23.c montrent la présence de franges plus sombres, correspondant à des murs de dislocations, qui sont générés lors du frittage par SPS. A plus fort grossissement, nous remarquons l'existence de bulles facettées de forme carrée majoritairement situées à proximité des murs de dislocations (Fig. 3.23.b-d).

A partir des images MET, la densité surfacique et la taille des bulles ont pu être évaluées en réalisant un comptage sur 700 bulles environ. Leurs densités restent constantes et sont estimées respectivement à  $22$  et  $28 \pm 3 \times 10^{15} \text{ bulles.m}^{-2}$ . Les distributions des tailles de bulles sont rassemblées sur la figure 3.24.

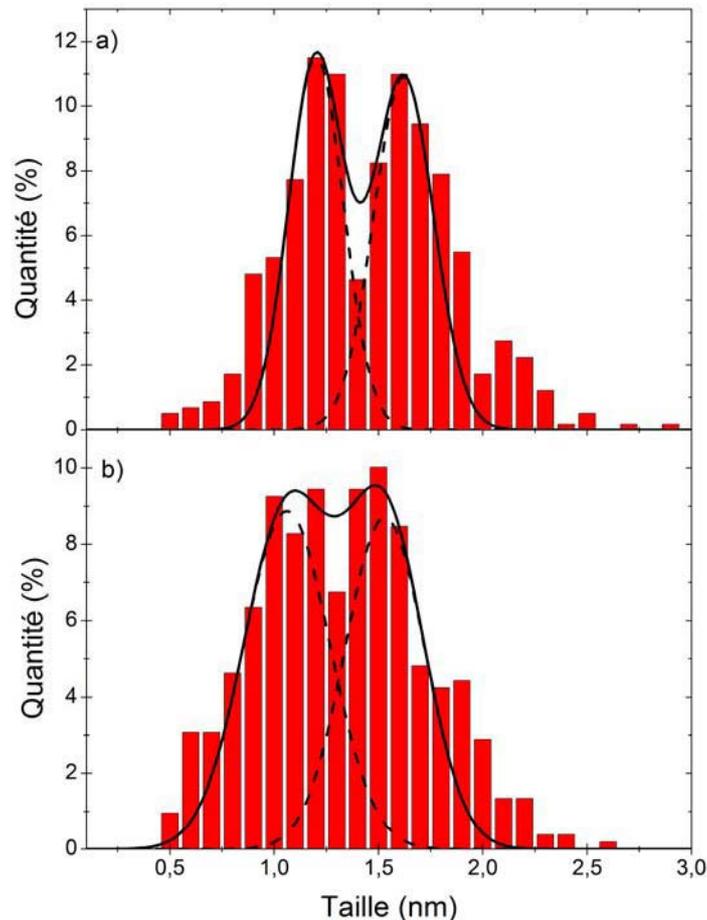


Figure 3.24 Distributions de la taille des bulles de deux échantillons implantés à  $10^{16} \text{Xe.cm}^{-2}$  et recuits (a) 1 et (b) 16 heures à  $1800^\circ\text{C}$

Nous avons choisi d'ajuster ces distributions par deux gaussiennes dont la somme représente plus de 80 % de l'aire totale. Il est à noter que, dans la littérature, des distributions de tailles de bulles bimodales ont été observées pour des échantillons de  $\text{UO}_2$  implantés en xénon à basse fluence ( $390 \text{keV}$ ,  $7 \times 10^{14} \text{Xe.cm}^{-2}$ ) [Michel11].

Le tableau 3.3 présente les tailles des distributions de bulles et les sigmas associés.

	1800°C 1 h		1800°C 16 h	
	Première population	Deuxième population	Première population	Deuxième population
<b>Taille <math>\pm \sigma</math> (nm)</b>	$1,2 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,3$

Tableau 3.3 Tailles des bulles observées dans les échantillons implantés à  $10^{16} \text{Xe.cm}^{-2}$  et recuits 1 et 16 heures à  $1800^\circ\text{C}$

On voit dans le tableau 3.1 que les deux populations de bulles après 1 et 16 heures de recuit ont des tailles respectives de  $1,2$  et  $1,1 \pm 0,2 \text{ nm}$ , et de  $1,6$  et  $1,5 \pm 0,2 \text{ nm}$ . Les caractéristiques des deux populations de bulles n'évoluent donc pas, ce qui est en bon accord avec les analyses RBS montrant une stabilité des profils de xénon. On en déduit par conséquent que le xénon est piégé dans les murs de dislocations sous forme de bulles nanométriques jusqu'à 16 heures de recuit à  $1800^\circ\text{C}$ .

### Mesures par PAS-DBS

Les analyses par spectroscopie d'annihilation de positons en utilisant l'élargissement de la raie d'annihilation des positons par effet Doppler (PAS-DBS) ont été réalisées sur les échantillons avant et après implantation pour comprendre l'effet de l'implantation sur la microstructure (Annexe 4). De premières expériences ont été réalisées sur des échantillons ayant une taille de grains de l'ordre de  $(3 \pm 2) \mu\text{m}$  afin de caractériser l'effet du précuit de polissage. Puis, pour déterminer l'effet de l'implantation et des traitements thermiques sur la microstructure, les analyses par PAS-DBS ont été effectuées sur des échantillons standards d'une taille de grains de  $(1 \pm 0,5) \mu\text{m}$ .

#### Avant implantation

La figure 3.25 montre l'évolution de la fraction d'annihilation de faible moment  $S$  en fonction de l'énergie des positons  $E$  (Fig. 3.25.a) et l'évolution de cette même fraction en fonction de la fraction d'annihilation de fort moment  $W$  (Fig. 3.25.b). Le programme Vepfit a été utilisé afin d'ajuster les résultats expérimentaux. Les spectres  $S(E)$  ont été modélisés par une structure à deux couches, avec une couche de surface endommagée et une couche en profondeur (bulk).

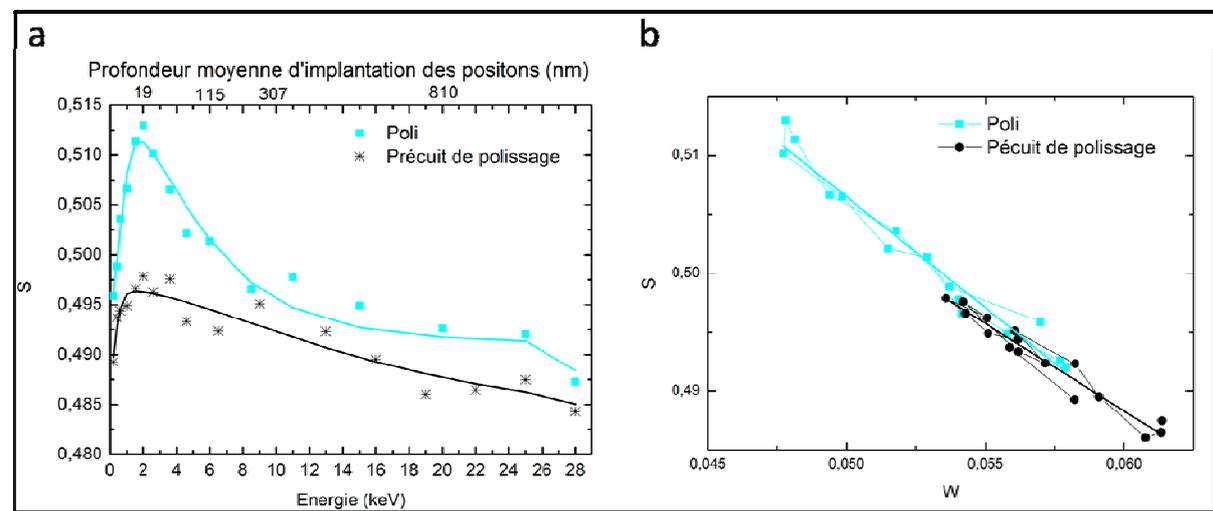


Figure 3.25 Variation de  $S$  en fonction de (a) l'énergie des positons  $E$  et (b) de  $W$  pour un échantillon poli et précuit de polissage. Les symboles représentent les points expérimentaux. Les lignes correspondent à (a) l'ajustement par Vepfit et à (b) un ajustement linéaire

L'échantillon poli présente un maximum pour le paramètre  $S(E)$  dans une zone comprise entre 0 et 150 nm correspondant à la zone d'implantation. En revanche, pour l'échantillon précuit de polissage, le pic s'atténue fortement et une diminution du profil est observée sur toute la profondeur sondée (Fig. 3.25.a). Ceci indique que la préparation des échantillons conduit à la formation de défauts de type lacunaire, dans lesquels les positons sont piégés. Le précuit polissage permet de réduire la quantité de défauts en surface et en profondeur de l'échantillon.

Sur la figure 3.25.b, les points expérimentaux  $S(W)$  des échantillons poli et précuit de polissage s'alignent sur des droites de pentes respectives de 0,79 et 0,73 traduisant la présence d'un seul type de défauts [VanVeen95]. La diminution de la pente indique une évolution de la taille des défauts lacunaires vers des défauts de plus petites tailles.

*Après implantation*

Les figures 3.26.a et 3.26.b montrent l'évolution de S en fonction de l'énergie et de W pour un échantillon implanté à  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>, implanté et précuit, recuit 1 et 16 heures à 1800°C.

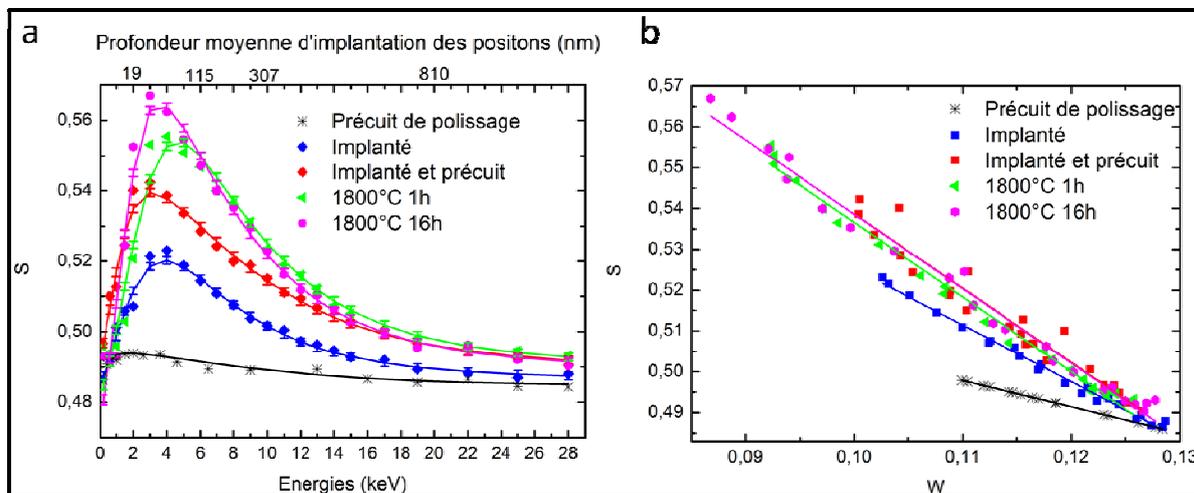


Figure 3.26 Variation de S en fonction de (a) l'énergie des positons E et de (b) W pour un échantillon implantés à  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>, implanté et précuit, recuit 1 et 16 heures à 1800°C. Les symboles représentent les points expérimentaux. Les lignes correspondent à (a) l'ajustement par Vepfit et à (b) un ajustement linéaire

En comparant le profil du précuit de polissage et de l'implanté, on note que l'implantation induit une nette augmentation du paramètre S(E). L'augmentation se poursuit après chaque traitement thermique (précuit d'implantation et recuits à 1800°C).

Pour tous les échantillons, les points expérimentaux S(W) s'alignent sur des droites se coupant en un même point, dont les paramètres sont caractéristiques de l'annihilation des positons dans le réseau. Les coefficients directeurs sont présentés dans le tableau 3.4. On note que, pour l'échantillon implanté et précuit, les points sont un peu plus dispersés.

	Précuit de polissage	Implanté	Implanté et précuit	1800°C	
				1 h	16 h
<b>Valeur absolue de la pente</b>	0,73	1,38	1,82	1,83	1,83
<b>Evolution de la pente</b>					

Tableau 3.4 Valeurs absolues et évolution des pentes des droites d'ajustement de S(W). L'erreur sur la pente S(W) est de l'ordre de  $\pm 0,03$  [Djourelou11].

Pour l'échantillon implanté, la pente de la droite S(W) augmente en même temps que S(E) ce qui indique que les positons détectent les défauts lacunaires créés par l'implantation. Le précuit d'implantation entraîne une augmentation de la pente S(W) jusqu'à une valeur de 1,82. Puis, pour l'ensemble des échantillons implanté et précuit, recuit 1 et 16 heures à 1800°C, les pentes des droites S(W) restent constantes, ce qui indique que les défauts présents dans ces échantillons sont de même nature. Les observations MET ayant montré l'existence de bulles de xénon au bout de 1 heure de recuit à 1800°C, il est probable que ces défauts témoignent de la présence de bulles.

L'augmentation de  $S(E)$  entre le précuit d'implantation et le recuit de 16 heures à  $1800^{\circ}C$  traduit l'augmentation de la taille et/ou de la densité des bulles.

## II.2 Concentration en xénon de 0,1 % at. au $R_p$ soit $10^{15} Xe.cm^{-2}$ à 800 keV

### II.2.1 Evolution des profils de concentration du xénon

La figure 3.27 rassemble les profils de concentration du xénon en fonction de la profondeur obtenus par SIMS. Les symboles correspondent aux points obtenus expérimentalement, et les lignes aux ajustements par des gaussiennes.

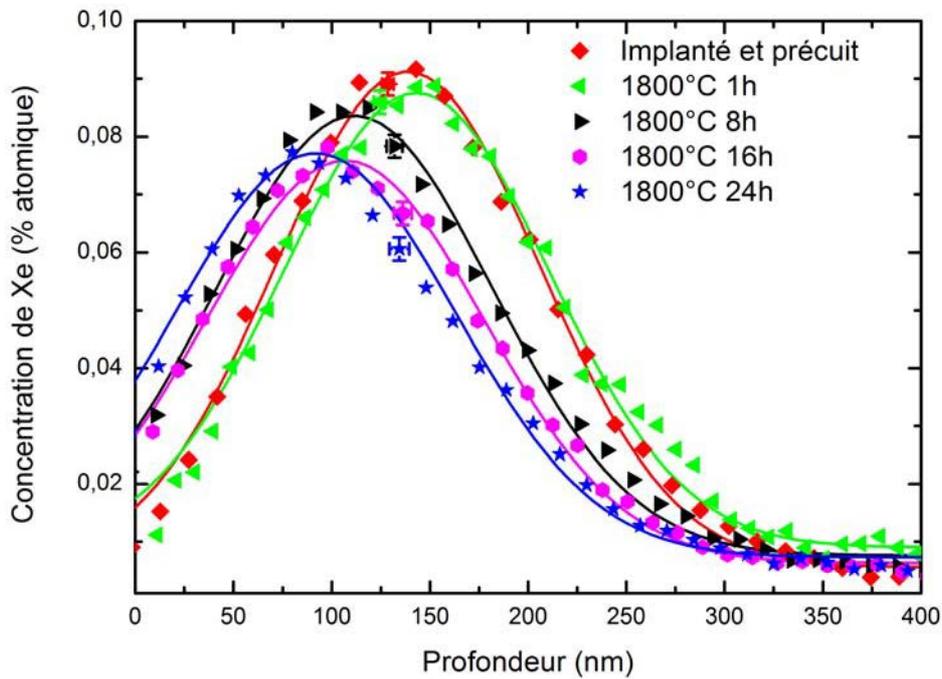


Figure 3.27 Profils de concentration en  $^{136}Xe$  d'un échantillon implanté ( $800 keV$ ,  $10^{15} Xe.cm^{-2}$ ) et précuit, recuit 1, 8, 16 et 24 heures à  $1800^{\circ}C$

A partir de 8 heures de recuit, un déplacement du xénon vers la surface est observé. Puis, après 16 heures, un léger relâchement se produit. Entre 16 et 24 heures, le profil de xénon reste stable. Le relâchement de xénon a pu être quantifié à partir de l'aire sous les profils par la relation 3.4. De plus, la vitesse de transport  $v$  a été déterminée par la relation 3.5.

$$v = \frac{R_p^{initial} - R_p^{final}}{t} \quad (3.5)$$

avec  $t$  : temps de recuit (s),

$R_p^{initial}$  : parcours projeté du profil de concentration de l'échantillon avant recuit (m),

$R_p^{final}$  : parcours projeté du profil de concentration de l'échantillon recuit (m).

Le relâchement et la vitesse de transport avec les erreurs associées sont présentés dans le tableau 3.5.

	1800°C			
	1 h	8 h	16 h	24 h
<b>Relâchement (%)</b>	$0 \pm 6$	$0 \pm 6$	$14 \pm 6$	$17 \pm 6$
<b>Vitesse de transport (<math>10^{-13} \text{ m.s}^{-1}</math>)</b>	$0 \pm 2,5$	$9,4 \pm 2,5$	$5,5 \pm 2,5$	$5,4 \pm 2,5$

Tableau 3.5 Relâchement et vitesse de transport des échantillons implantés à  $10^{15} \text{ Xe.cm}^{-2}$  et recuits 1, 8, 16 et 24 heures à 1800°C. L'erreur sur la pente  $S(W)$  a été déterminée à 0,06 [Djourelou11].

Le tableau 3.5 confirme qu'entre 1 et 8 heures de recuit à 1800°C, un transport vers la surface se produit avec une vitesse de  $9,4 \times 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ . Après 16 heures de recuit, le relâchement est de 14 %, puis pour une durée plus longue aucune perte significative n'est mesurée. Cette stabilité du xénon après 16 heures à 1800°C pourrait être corrélée à un piégeage du xénon sous forme de bulles, comme nous l'avons vu précédemment à plus forte fluence.

## II.2.2 Evolution de la microstructure

### Observations MET

Les micrographies MET obtenue sur l'échantillon recuit 16 heures à 1800°C montrent la présence de bulles facettées de forme carrée qui sont majoritairement observées à côté des murs de dislocations comme précédemment à plus forte fluence (Fig. 3.28.b).

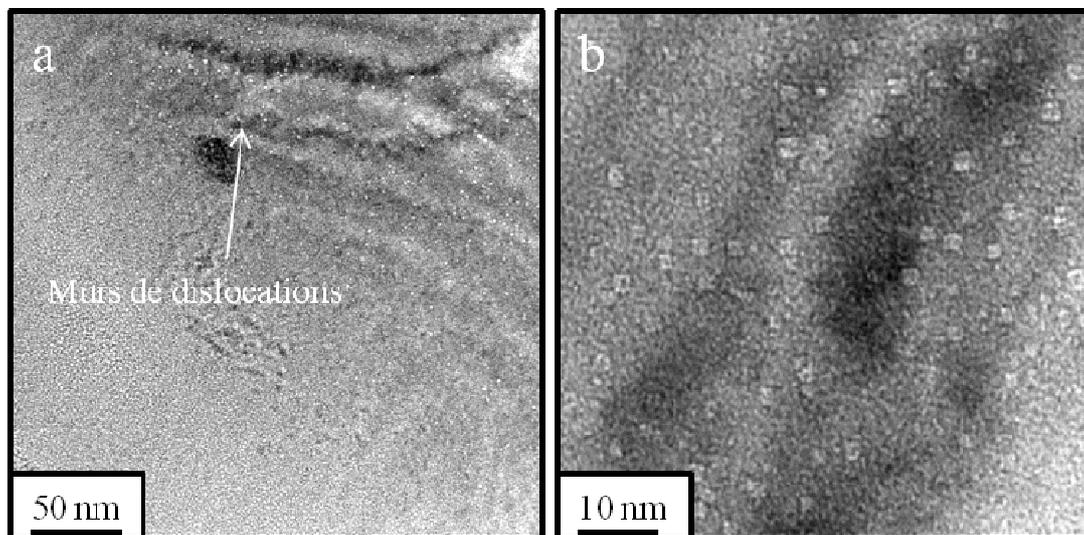


Figure 3.28 Micrographies MET d'un échantillon implanté à  $10^{15} \text{ Xe.cm}^{-2}$  et recuit 16 heures à 1800°C

En réalisant un comptage sur 500 bulles environ, nous avons estimé leur densité surfacique à une valeur de  $(7 \pm 3) \times 10^{15} \text{ bulles.m}^{-2}$ . De plus, la distribution de taille des bulles, présentée sur la figure 3.29, met en évidence la présence de deux populations majoritaires, qui ont été ajustées par deux gaussiennes, la première centrée vers  $(1,2 \pm 0,1) \text{ nm}$  et la deuxième vers  $(1,6 \pm 0,1) \text{ nm}$ . On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus pour la plus forte fluence, pour lesquelles les distributions de bulles sont comparables. On note cependant une plus faible densité surfacique de bulles pour l'échantillon implanté à plus faible fluence.

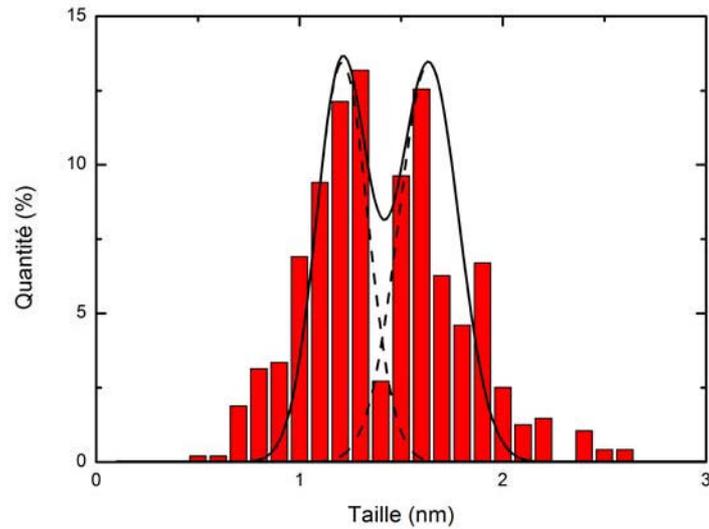


Figure 3.29 Distribution de la taille des bulles d'un échantillon implanté à  $10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et recuit 16 heures à 1800°C

### Mesures par PAS-DBS

La figure 3.30 rassemble les résultats obtenus par PAS-DBS sur des échantillons implantés à  $10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup>, implanté et précuit, recuits 1, 8 et 16 heures à 1800°C.

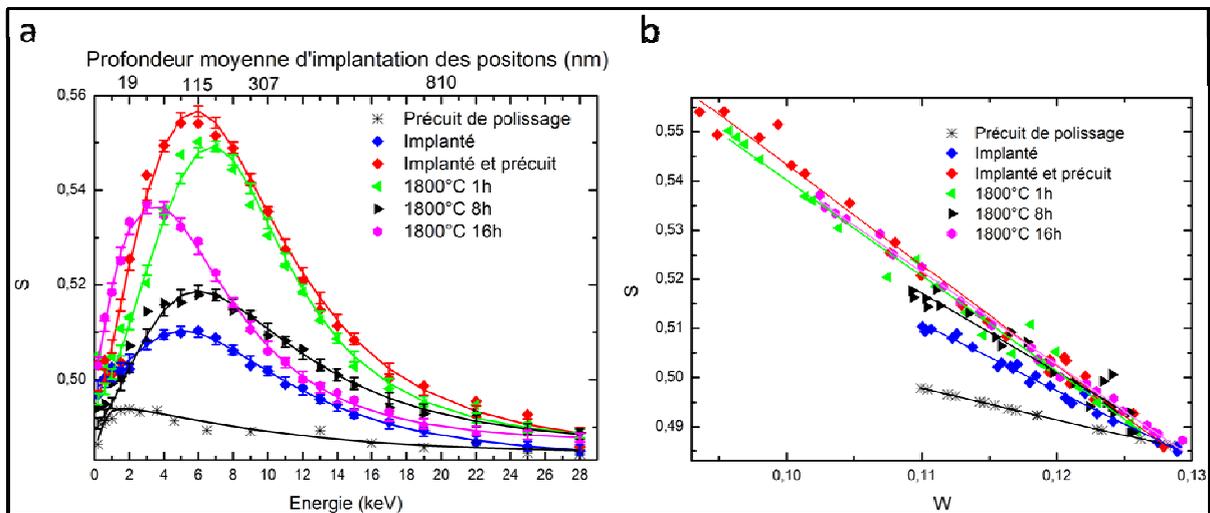


Figure 3.30 Variation de S en fonction de l'énergie des positons E (a) et de W (b) pour un échantillon implanté à  $10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup>, implanté et précuit, recuit 1 et 16 heures à 1800°C. Les symboles représentent les points expérimentaux. Les lignes correspondent à (a) l'ajustement par Vepfit et à (b) un ajustement linéaire

Sur la figure 3.30.b, on voit que, pour l'ensemble des échantillons, les points S(W) sont alignés sur des droites dont les pentes sont présentées dans le tableau 3.6.

	Précuit de polissage	Implanté	Implanté et précuit	1800°C		
				1 h	8 h	16 h
<b>Valeur absolue de la pente</b>	0,73	1,36	2,05	1,95	1,58	1,89
<b>Evolution de la pente</b>	→			→	↘	↗

Tableau 3.6 Valeurs absolues et évolution de la pente des droites d'ajustement de S(W). L'erreur sur la pente S(W) est de l'ordre de  $\pm 0,03$  [Djourelou11].

Les figures 3.30.a et 3.30.b montrent que les comportements de S(E) et de S(W) sont différents par rapport à la plus forte fluence:

- *pour l'échantillon implanté*: le paramètre S(E) et la droite S(W) augmentent entre le précuit de polissage et l'implantation. La figure 3.31 compare l'évolution de S en fonction de W pour les échantillons implantés à  $10^{15}$  et  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>. On voit que les défauts créés lors de l'implantation sont de même nature, la pente S(W) étant la même. En revanche, leur densité est plus faible à basse fluence.
- *pour l'échantillon implanté et précuit* : l'augmentation de S(E) et de la pente S(W), évoluant de 1,36 pour l'échantillon implanté à 2,05 pour l'implanté et précuit, indique une recombinaison des défauts d'implantation conduisant à la formation de défauts de volume plus grand.
- *pour l'échantillon recuit 1 heure à 1800°C*: le profil S(E) diminue légèrement en surface de l'échantillon (entre 0 et 7 keV) montrant probablement une légère diminution de la quantité de défauts en surface.
- *pour l'échantillon recuit 8 heures à 1800°C*: le recuit induit une diminution globale du paramètre S(E) ainsi que de la pente S(W), ce qui traduit une évolution de la nature, et éventuellement de la quantité des défauts dans lesquels les positons sont piégés. Ce résultat peut être expliqué par une guérison des défauts et/ou un remplissage de ces défauts par le xénon. S'il y a des bulles de xénon, leur taille et leur pression devraient être différentes par rapport à celles des bulles observées à plus forte fluence. En effet, la pente S(W) de l'implanté à  $10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup> d'une valeur de 1,58 est plus faible que celle de l'implanté à  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et recuit à 1800°C qui est de 1,89.
- *pour l'échantillon recuit 16 heures à 1800°C*: les points S(W) sont alignés sur une droite de même pente que l'échantillon implanté à  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et recuit 1 heure (1,89) indiquant que le même type de défauts est présent dans ces deux échantillons. La valeur maximum de S(E) est inférieure pour l'échantillon implanté à  $10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup>, la densité des défauts est donc plus faible que pour l'échantillon implanté à  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>. Ces résultats sont en bon accord avec les observations MET, qui ont mis en évidence la présence de bulles de même taille dans les échantillons implantés à  $10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup> mais de densité plus faible dans le cas de l'échantillon implanté à plus basse fluence.

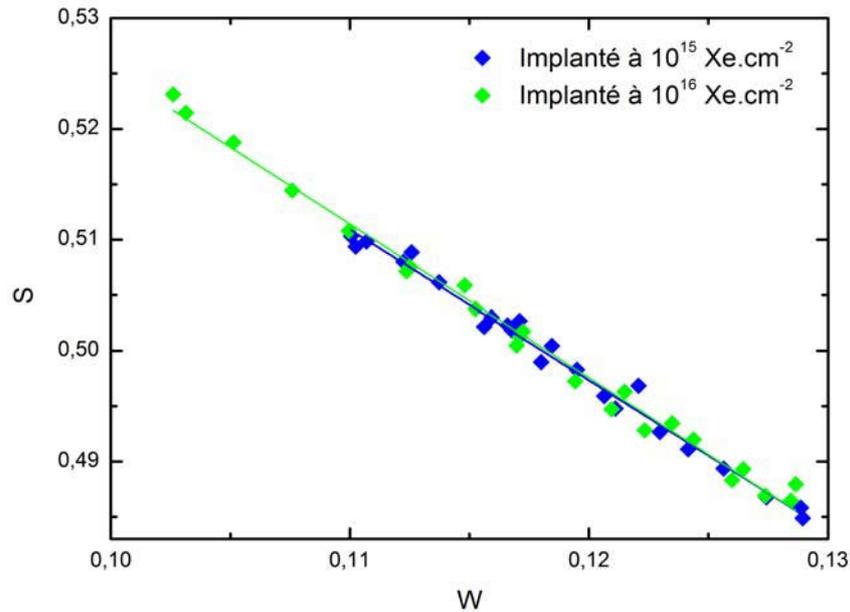


Figure 3.31 Variation de S en fonction de W pour des échantillons implantés à  $10^{15}$  et  $10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$ . Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes correspondent à un ajustement linéaire

### II.3 Concentration en xénon de 10 % at. au $R_p$ soit $10^{17} \text{ Xe.cm}^{-2}$ à 800 keV

#### II.3.1 Evolution des profils de concentration du xénon

La figure 3.32 présente les profils de concentration du xénon en fonction de la profondeur déterminés par RBS pour les échantillons implantés et recuits à  $1800^\circ\text{C}$ . Les points tiretés et les pointillés représentent les deux gaussiennes de déconvolution du profil de l'échantillon recuit 1 heure à  $1800^\circ\text{C}$ .

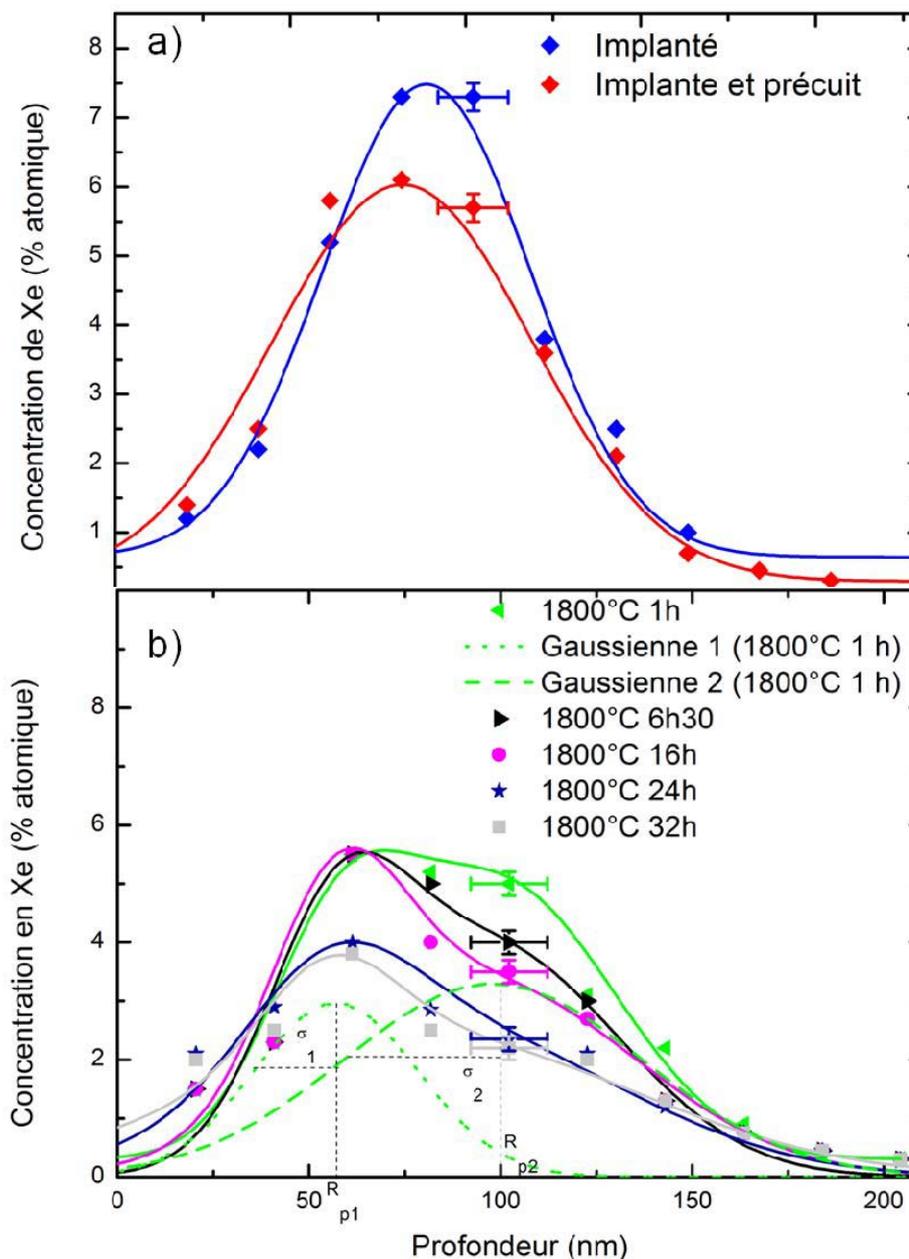


Figure 3.32 Profils de concentration en  $^{136}\text{Xe}$  d'un échantillon implanté (800 keV,  $10^{17}$  Xe.cm $^{-2}$ ), implanté et précuit, recuit 1, 6h30, 16, 24 et 32 heures à 1800°C

La figure 3.31 montre que, contrairement à ce qui a été observé pour les plus basses fluences d'implantation, un relâchement significatif du xénon se produit dès le précuit d'implantation. De plus, après recuit à 1800°C, les profils de xénon ne sont plus gaussiens mais deviennent de forme bimodale. En effet, pour l'échantillon implanté ainsi que l'implanté et précuit, les profils de concentration en xénon ont été ajustés par des courbes gaussiennes dont les maximums sont situés à  $(90 \pm 20)$  nm (Fig. 3.31.a). Par rapport au parcours projeté déterminé par SRIM, qui est de 160 nm, on note un écart de 70 nm. Cette différence peut être expliquée par la pulvérisation de la surface estimée à 70 nm par le code de calcul SRIM-2010 [Ziegler85]. Le comportement du xénon devient plus complexe à partir de 1 heure de recuit à 1800°C (Fig. 3.31.b). Cela se traduit par l'apparition de profils bimodaux où la répartition des points expérimentaux peut, dans tous les cas, être ajustée par deux gaussiennes. La première gaussienne est centrée autour de 56 nm ( $S_1$ ) et la deuxième entre 80 et 100 nm ( $S_2$ ). Dans la

littérature, des profils bimodaux ont été observés dans des échantillons implantés en xénon et recuits 1 heure

- $SiO_2$  (300 keV,  $5 \times 10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$ ) à  $1100^\circ\text{C}$  [Assaf09]
- $TiN$  (800 keV,  $10^{17} \text{ Xe.cm}^{-2}$ ) à  $1500^\circ\text{C}$  [Bes10].

Le tableau 3.7 rassemble les caractéristiques de chaque gaussienne et le relâchement total mesuré.

	Implanté	Précuit ( $1400^\circ\text{C}$ )	1800°C				
			1 h	6 h 30	16 h	24 h	32 h
<b>Relâchement (%)</b>	$0 \pm 5$	$7 \pm 5$	$14 \pm 2$	$21 \pm 2$	$28 \pm 2$	$37 \pm 2$	$43 \pm 2$
$S_1$ (nm)	-	-	$55 \pm 10$	$57 \pm 10$	$57 \pm 10$	$55 \pm 10$	$55 \pm 10$
$\sigma_1$ (nm)	-	-	18	18	17	22	17
$S_2$ (nm)	-	-	$100 \pm 10$	$98 \pm 10$	$95 \pm 10$	$85 \pm 10$	$80 \pm 10$
$\sigma_2$ (nm)	-	-	30	33	40	47	55

**Tableau 3.7 Relâchement du xénon et caractéristiques des gaussiennes (sommet S et écart type  $\sigma$ ) pour les échantillons implantés à  $10^{17} \text{ Xe.cm}^{-2}$  et recuits 1 heure, 6 heures 30 minutes, 16, 24 et 32 heures à  $1800^\circ\text{C}$**

Le taux de relâchement, calculé à partir de la différence des aires brutes, augmente avec la durée de recuit atteignant 43 % au bout de 32 heures de recuit. La première gaussienne n'évolue pas au cours des traitements thermiques et son écart type est de l'ordre de la résolution de la méthode, qui est de 20 nm. La deuxième gaussienne s'élargit significativement au-delà de 16 heures.

Pour quantifier les processus de migration du xénon dans les échantillons implantés à  $10^{17} \text{ Xe.cm}^{-2}$ , on utilise l'équation de transport générale décrite dans l'Annexe 1. Pour simplifier, on prend comme hypothèse de travail que les processus peuvent être décorrélés. Si on ne considère que le terme de relâchement dans l'équation générale de transport, l'équation se simplifie par la relation 3.7.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -k.C(x,t) \quad (3.7)$$

La résolution de l'équation 3.7 se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{C(x,t)}{C(0,t)} = \exp(-k.t) \quad (3.8)$$

Avec  $C(0,t)$  : concentration initiale de xénon,  
 $C(x,t)$  : concentration de xénon après recuit.

Dans le but de déterminer la constante de relâchement  $k$ , nous avons représenté l'évolution logarithmique du rapport  $C(x,t)/C(0,t)$  en fonction du temps de recuit sur la figure 3.33.

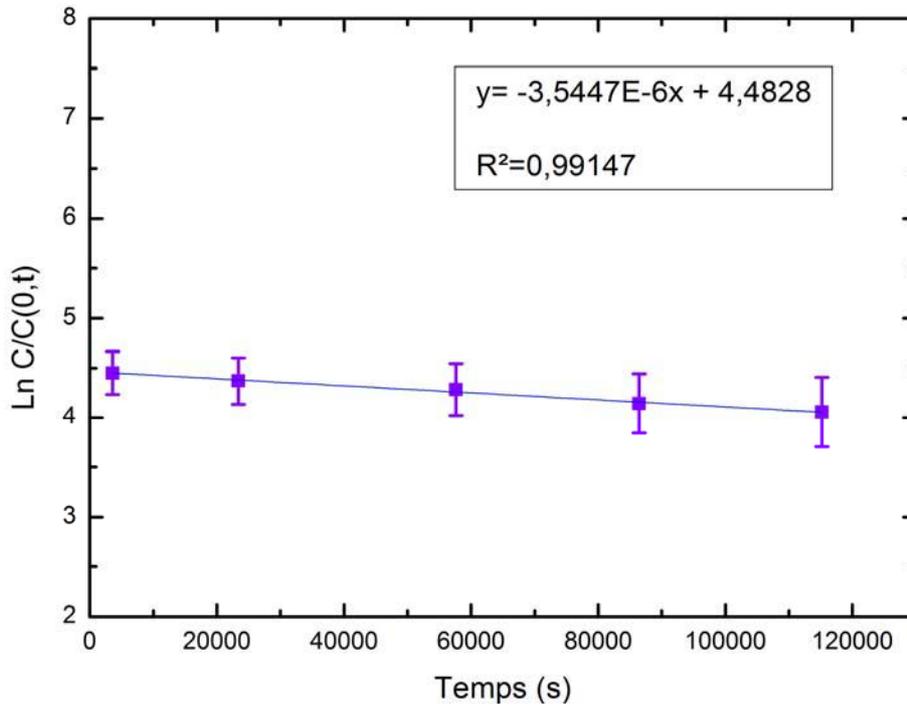


Figure 3.33 Evolution du rapport  $C/C(0,t)$  en fonction du temps de recuit pour les échantillons implantés à  $10^{17} \text{ Xe.cm}^{-2}$  et recuits à  $1800^\circ\text{C}$

Ce résultat montre que le relâchement est un processus continu dont la constante de relâchement  $k$  est estimée ainsi à  $(3,5 \pm 0,3) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

A partir de la deuxième gaussienne, un coefficient de diffusion peut être estimé de manière simple en considérant de son élargissement aux différents temps de recuit (relation 3.9).

$$D = \frac{\sigma_f - \sigma_i}{2\Delta t} \quad (3.9)$$

Avec :  $\sigma_f$  : écart type de la gaussienne pour l'échantillon recuit ( $m$ ),  
 $\sigma_i$  : écart type de la gaussienne pour l'échantillon avant recuit ( $m$ ),  
 $\Delta t$  : différence entre le temps final et le temps initial ( $s$ ).

Etant donné qu'il n'y a pas d'évolution de l'écart type entre 1 et 6 h 30 de recuit à  $1800^\circ\text{C}$ , nous avons pris comme temps initial 6 h 30. Les coefficients de diffusion obtenus et les erreurs associées sont présentés dans le tableau 3.8. Un coefficient de diffusion moyen de  $(9 \pm 2) 10^{-21} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  est déduit de ces résultats.

<b>1800°C</b>			
	16 h	24 h	32 h
<b>Coefficients de diffusion (<math>10^{-21} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}</math>)</b>	$7,5 \pm 0,6$	$8,9 \pm 0,4$	$10 \pm 0,4$

Tableau 3.8 Coefficients de diffusion déterminés à partir de la deuxième gaussienne

### II.3.2 Observations microscopiques

Nous avons réalisé des observations MET sur les échantillons implantés à  $10^{17}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et recuits 1 et 30 heures à 1800°C. La figure 3.34 présente un schéma de la lame MET représentant la zone la plus amincie, appelée zone 1, et la zone plus épaisse, nommée zone 2. Nous avons également représenté le profil d'implantation sur le schéma.

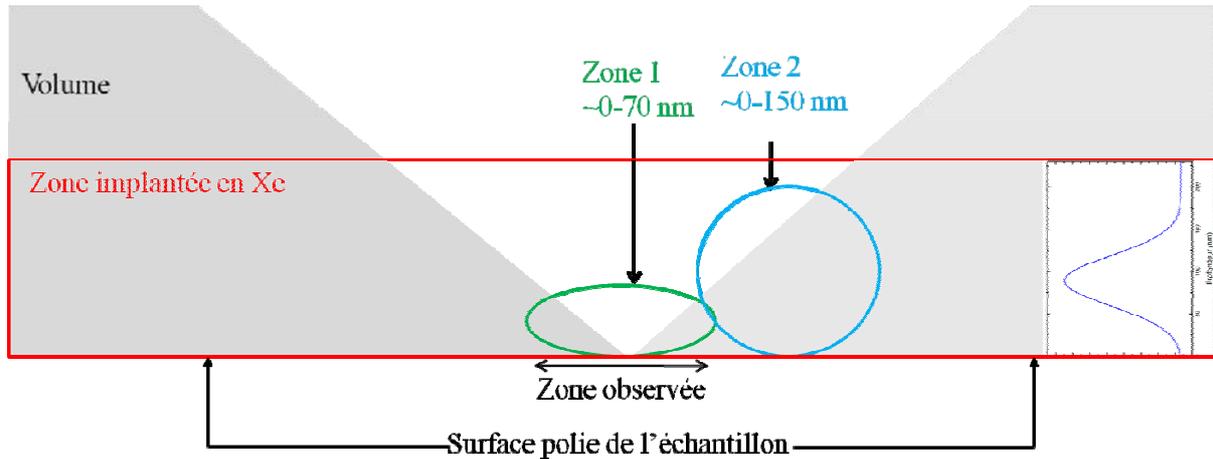


Figure 3.34 Schéma d'une lame MET

#### Echantillon recuit 1 heure à 1800°C

Les micrographies MET d'un échantillon recuit 1 heure à 1800°C sont présentées sur la figure 3.35.

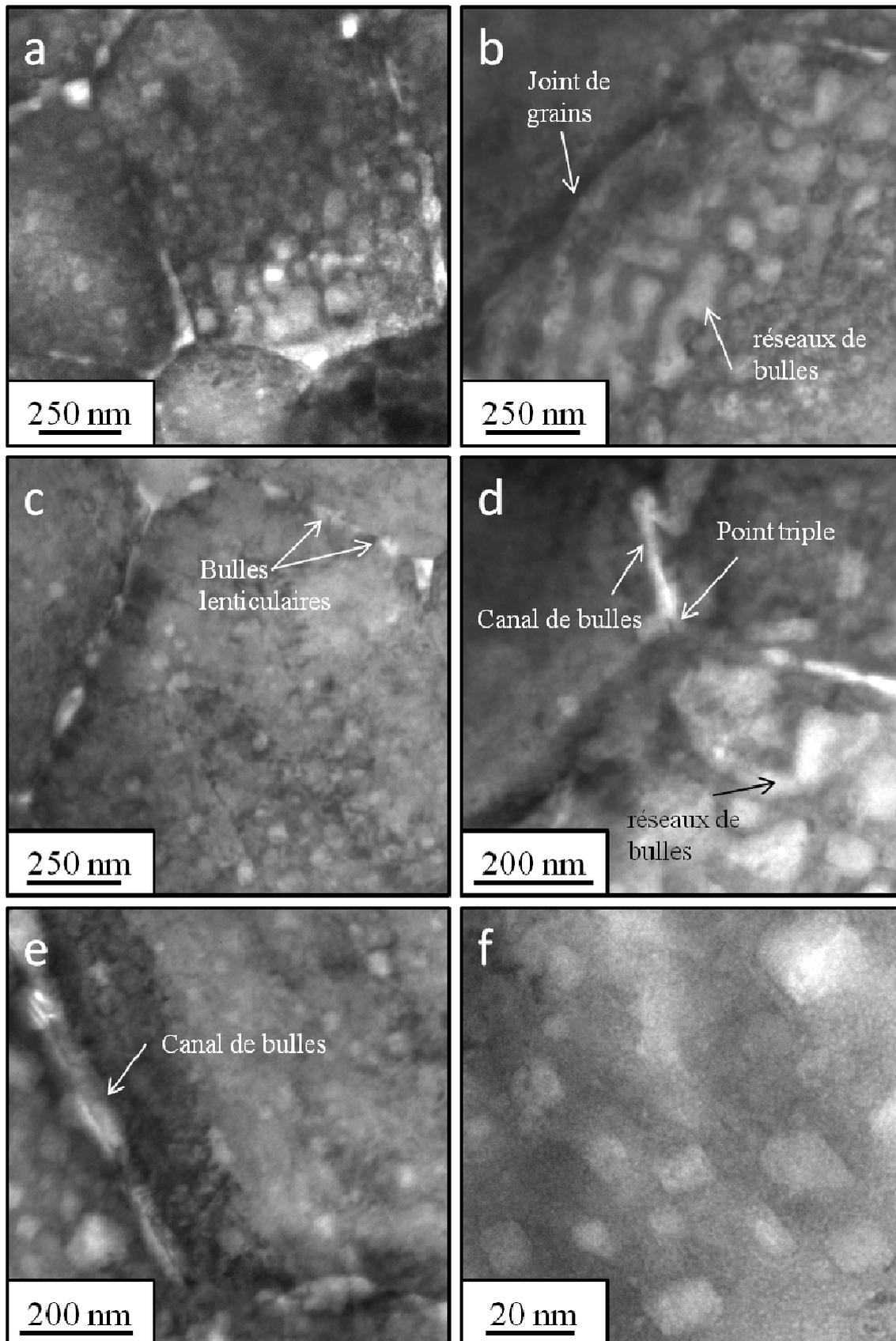


Figure 3.35 Micrographies MET d'un échantillon implanté à  $10^{17}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et recuit 1 heure à 1800°C. Les clichés de a à e ont été réalisés dans la zone 2 (milieu de la lame), le cliché f dans la zone 1 (bord de lame).

Pour confirmer la présence de xénon dans les bulles, nous avons réalisé une analyse EDS dans une zone très riche en bulles. Les résultats sont présentés sur la figure 3.36.

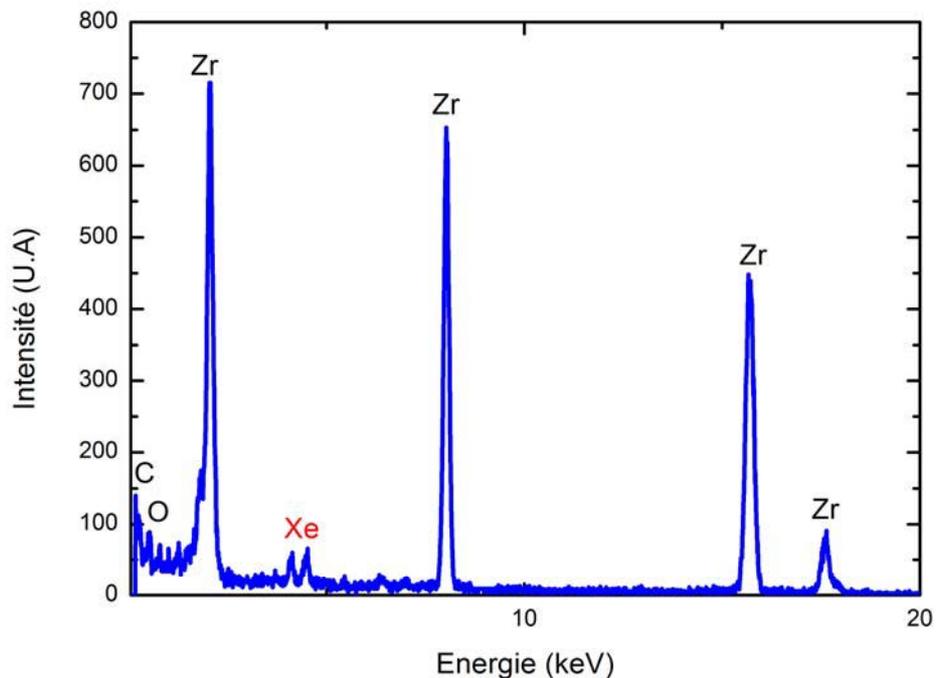


Figure 3.36 Analyse EDS d'un échantillon implanté à  $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$  recuit 1 heure à  $1800^\circ\text{C}$

Les bulles de xénon peuvent être séparées en trois catégories, en fonction de leur localisation dans le grain et de leur forme:

- les bulles intragranulaires au centre du grain (Fig. 3.35.a,c,e,f),
- les bulles intragranulaires à proximité d'un joint de grains (Fig. 3.35.b-d),
- les bulles intergranulaires au niveau du joint de grains (Fig. 3.35.b-e).

#### *Bulles intragranulaires au centre du grain*

Dans la zone 1, ces bulles sont de forme carrée et de petite taille de 5 à 15 nm (Fig. 3.35.f). Dans la zone 2, leur morphologie évolue en fonction de leur taille, les plus petites de 5 à 15 nm étant de forme carrée, tandis que celles de taille supérieure sont rectangulaires (Fig. 3.35.a,c,e). On détermine leur distribution de taille à partir d'un comptage sur une moyenne de 400 bulles (Fig. 3.37).

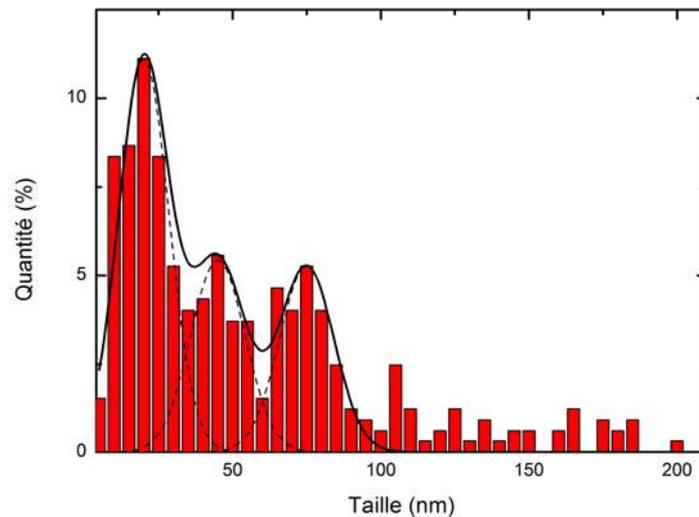


Figure 3.37 Distribution de la taille des bulles intragranulaires d'un échantillon implanté à  $10^{17}$   $Xe.cm^{-2}$  et recuit 1 heure à  $1800^{\circ}C$

Le tableau 3.9 rassemble les caractéristiques des populations de bulles.

	Première population	Deuxième population	Troisième population
<b>Taille <math>\pm \sigma</math> (nm)</b>	$20 \pm 9$	$45 \pm 10$	$75 \pm 10$
<b>Quantité (%)</b>	43	21	22

Tableau 3.9 Tailles des bulles, sigma associés et quantité de chaque population pour un échantillon implanté à  $10^{17}$   $Xe.cm^{-2}$  recuit 1 heure à  $1800^{\circ}C$

86 % des bulles ont une taille comprise entre 0 et 70 nm avec une population majoritaire centrée à 20 nm.

#### *Bulles intragranulaires proches des joints de grains*

Ces bulles, situées à proximité des joints de grains, présentent une géométrie différente de celles du centre du grain. En effet, les bulles grossissent et se rejoignent pour former des réseaux de bulles variant de 100 à 300 nm proches des joints de grains (Fig. 3.35.b-d).

#### *Bulles intergranulaires au niveau du joint de grains*

Elles sont présentes sur la majorité des joints de grains sous deux formes: des bulles lenticulaires (Fig. 3.35.c) d'une taille inférieure à 100 nm, et reliées entre elles par des canaux variant de 100 à 200 nm en longueur et de 20 à 50 nm en largeur (Fig. 3.35.a, d, e). Ces canaux se rejoignent parfois à la jonction de trois grains (Fig. 3.35.a, d).

**Echantillon recuit 30 heures à 1800°C**

Comme pour l'échantillon recuit 1 heure, les micrographies MET, présentées sur la figure 3.38, obtenues sur l'échantillon recuit 30 heures à 1800°C montrent l'existence de deux types de bulles:

- les *bulles intragranulaires* (Fig. 3.38.a, c, d),
- les *bulles intergranulaires* (Fig. 3.38.e).

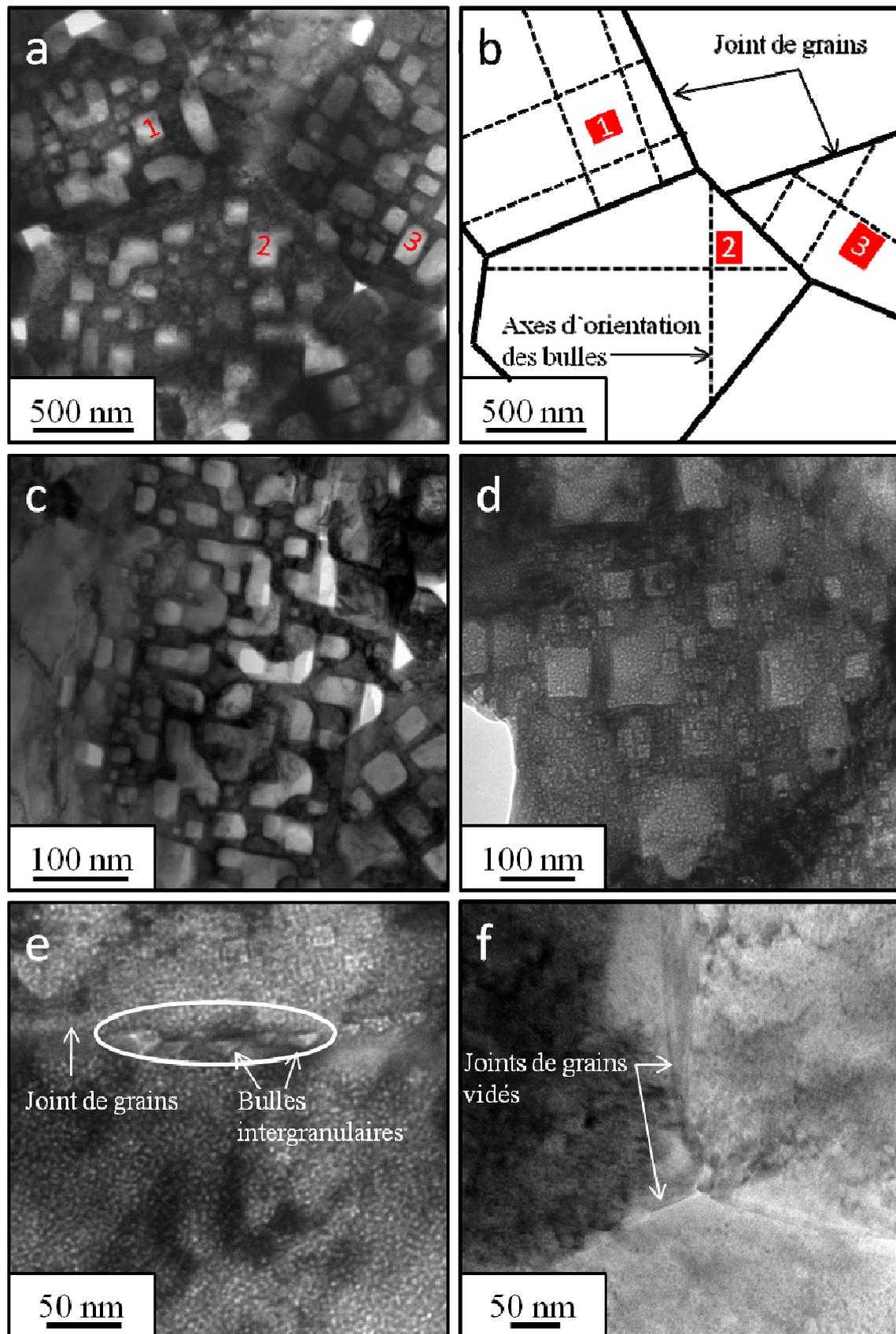


Figure 3.38 a,c,d,e,f : Micrographies MET d'un échantillon implanté à  $10^{17}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et recuit 30 heures à 1800°C. L'image b schématise le cliché a.

*Bulles intragranulaires*

La figure 3.39 présente la distribution de la taille des bulles intragranulaires. Pour faciliter le comptage, nous n'avons pas pris en compte les bulles en forme de « U ».

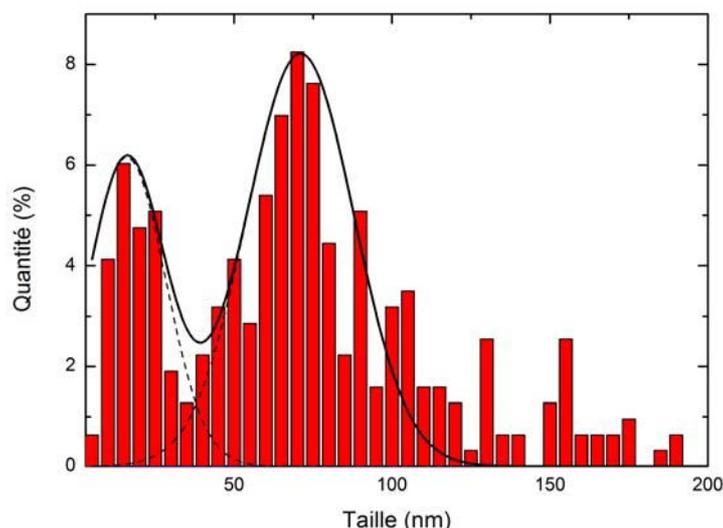


Figure 3.39 Distribution de la taille des bulles intragranulaires d'un échantillon implanté à  $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$  et recuit 30 heures à  $1800^\circ\text{C}$

La distribution de taille a été ajustée par deux gaussiennes qui correspondent aux deux populations de bulles majoritaires dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 3.10.

	Première population	Deuxième population
<b>Taille <math>\pm \sigma</math> (nm)</b>	$18 \pm 8$	$70 \pm 18$
<b>Quantité (%)</b>	23	65

Tableau 3.10 Tailles des bulles, sigma associés et quantité de chaque population pour un échantillon implanté à  $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$  recuit 30 heures à  $1800^\circ\text{C}$

La première est centrée à  $(18 \pm 14)$  nm, la deuxième beaucoup plus dispersée est centrée à  $(70 \pm 21)$  nm. Contrairement à l'échantillon recuit 1 heure, où les bulles de 20 nm sont majoritaires, la population d'une taille de 70 nm est la plus importante après un recuit de 30 heures, traduisant une augmentation de la taille moyenne des bulles intragranulaires.

La population de bulles centrée à 20 nm possède la même forme (carrée) qu'après 1 heure, ce qui indique que cette population est donc conservée au cours des recuits à  $1800^\circ\text{C}$ . En revanche, celle de 70 nm possède une forme rectangulaire, en « L », ou en « U » (Fig. 3.38.a-c). La disposition des bulles est orientée dans un grain suivant l'orientation cristalline schématisée sur la figure 3.38.b.

*Bulles intergranulaires*

Ces bulles ne sont pas observables sur tous les joints grains (Fig. 3.38.d). Elles sont principalement de forme lenticulaire (Fig. 3.38.c) et ont une taille de 20 à 30 nm.

### Comparaison de l'évolution des bulles entre 1 et 30 heures

Dans le but de mettre en évidence l'évolution des bulles entre 1 et 30 heures de recuit, nous avons schématisé sur la figure 3.40 leur morphologie et leur localisation dans le grain.

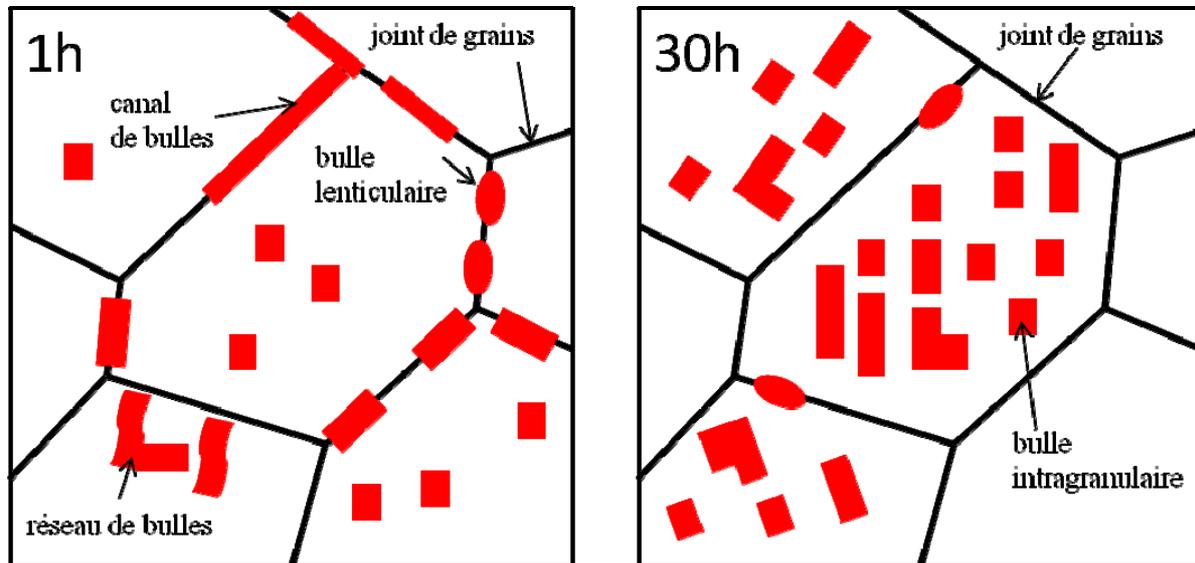


Figure 3.40 Vision schématique de la morphologie des bulles, et de leurs localisations dans le grain, dans un échantillon implanté à 10 % atomique et recuit 1 et 30 heures à 1800°C

On voit que le nombre et la taille des bulles intragranulaires augmente avec le temps de recuit, la quantité de bulles de 20 nm diminuant au profit de celles d'une taille plus importante (70 nm). Les bulles de forme carrée évoluent vers des formes rectangulaires, en L, ou même en U, ce qui traduit une coalescence des bulles.

En revanche, le nombre de bulles intergranulaires diminue au cours du temps de recuit ce qui indique sans doute un relâchement du xénon au travers des joints de grains et dans notre cas vers la surface des échantillons. Pour déterminer l'effet sur la surface, on a donc observé les échantillons par MEB. Ces observations effectuées avec des électrons primaires d'une énergie de 5 kV permettent de sonder les 100 premiers nanomètres de l'échantillon, alors que des tensions d'accélération de 2 kV et 10 kV permettent de sonder respectivement les 30 et les 350 premiers nanomètres. Ceci est illustré par la figure 3.41.

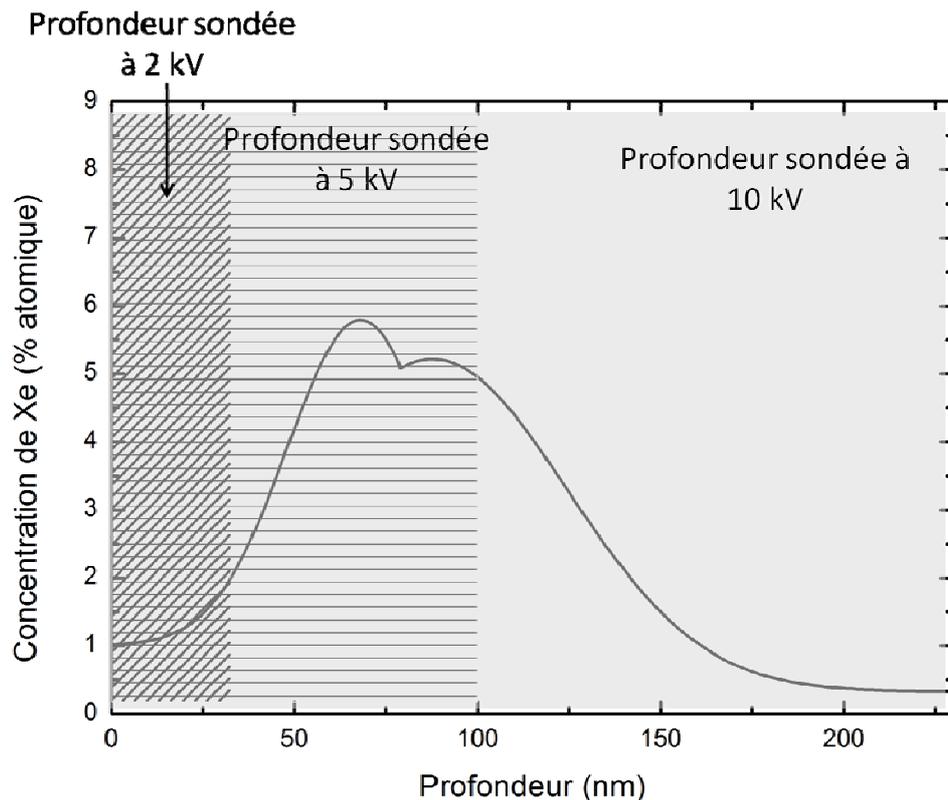


Figure 3.41 Schéma présentant les profondeurs sondées par MEB en fonction de la tension d'accélération des électrons primaires

Les micrographies réalisées sur deux échantillons implantés à  $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$ , recuit à  $1800^\circ\text{C}$  pendant 1 et 32 heures, sont présentées sur la figure 3.42.

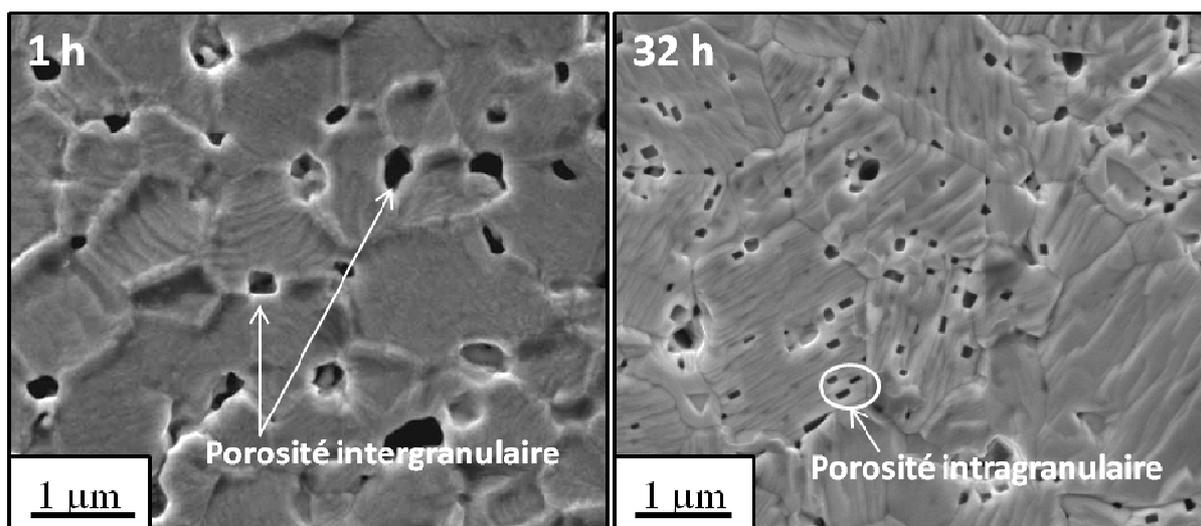


Figure 3.42 Micrographies MEB réalisées à une énergie de 5 kV sur des échantillons implantés à  $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$  et recuits 1 et 30 heures à  $1800^\circ\text{C}$

Sur cette figure, on observe que des pores intergranulaires, dont la taille varie entre 100 à 300 nm, sont présents dès 1 heure de recuit et n'évoluent pas significativement avec le temps de recuit. Ils sont

probablement le résultat de la migration vers la surface des bulles intergranulaires observées par MET après 1 heure de recuit (Fig. 3.35). En revanche, à partir de 24 heures de recuit (figure non présentée ici), une porosité intragranulaire dont la densité augmente après 32 heures est observée. Ces pores rectangulaires d'une taille comprise entre 50 et 100 nm sont positionnés selon certaines directions préférentielles pouvant refléter des lignes de contraintes ou des plans cristallographiques. Ils correspondent aux bulles de forme rectangulaire présentes après 30 heures de recuit qui ont diffusé vers la surface (Fig. 3.38).

Afin de caractériser l'évolution de ces bulles intragranulaires en fonction de la profondeur et de la durée de recuit, nous avons réalisé des observations MEB pour des temps intermédiaires entre 1 et 32 heures avec des tensions d'accélération des électrons primaires de 2 et 10 kV.

Les micrographies MEB effectuées avec des électrons primaires de 2 kV sur des échantillons recuits 6 heures 30 minutes, 14 et 24 heures à 1800°C mettent en évidence la présence d'inclusions de forme rectangulaire d'une taille variant de 50 à 200 nm et dont le nombre augmente sensiblement entre 6 h 30 et 14 heures (Fig. 3.43). Ces inclusions correspondent probablement à des bulles intragranulaires de xénon, observées par MET après 1 heure de recuit (Fig. 3.35), qui grossissent entre 1 et 14 heures. Après 24 heures, ces inclusions font place à des porosités intragranulaires.

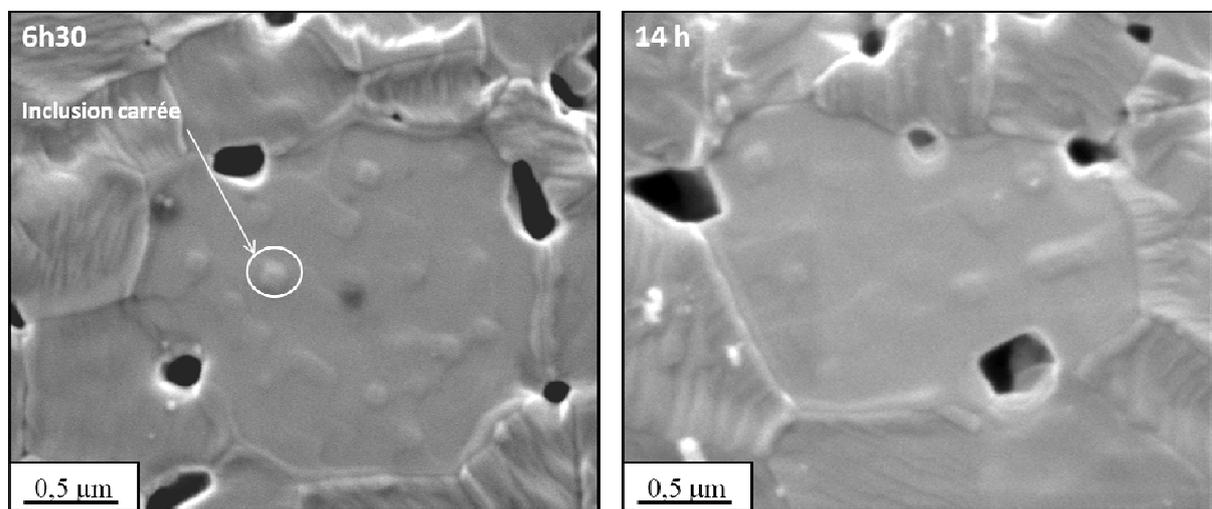


Figure 3.43 Micrographies MEB réalisées à une énergie de 2 kV sur des échantillons recuits 6 heures 30 minutes et 14 heures à 1800°C

Ce phénomène est très bien mis en évidence sur les clichés MEB réalisés avec une tension d'accélération supérieure de 10 kV qui permet de sonder une profondeur plus grande (Fig. 3.41). En effet, ces micrographies représentées figure 3.44, montrent qu'après 32 heures de recuit, on voit les pores intragranulaires et les inclusions sous-jacentes qui ont des orientations parallèles.

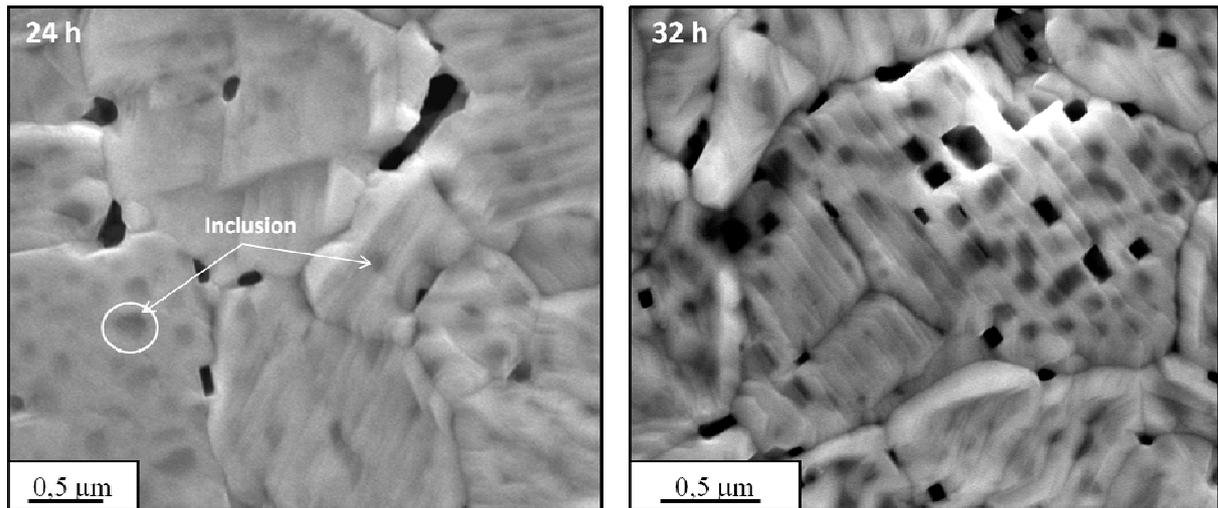


Figure 3.44 Micrographies MEB réalisées à une énergie de 10 kV d'échantillons recuits 24 et 32 heures à 1800°C

## II.4 Discussion

Le comportement du xénon dans l'oxycarbure de zirconium  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ , est fortement corrélé à la présence de défauts et de bulles. C'est pourquoi la fluence d'implantation est un paramètre majeur qu'il faut discuter plus en détail.

Considérons les résultats obtenus à  $10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup>. L'implantation à cette fluence crée environ 6 dpa au maximum du profil de xénon. Lors du précuit d'implantation à 1400°C, ces défauts se recombinent pour former des défauts de plus grand volume. A 1800°C, pour des durées de recuit inférieures ou égales à 8 heures, la formation de bulles n'a pas été mise en évidence. On peut donc émettre l'hypothèse que le transport du xénon, observé par SIMS, pourrait correspondre à une migration sous forme atomique sous l'effet du gradient de défauts créé par l'implantation. Les bulles commencent à se former entre 8 et 16 heures de recuit car le xénon transporté pourrait remplir les clusters de défauts formant des bulles nanométriques observées par MET après 16 heures de recuit. Leur taille moyenne se situe entre 1 et 2 nm. De plus, nous avons observé que les bulles étaient majoritairement situées dans les murs de dislocations. On peut de ce fait considérer que ces défauts étendus servent également de piège pour le xénon. L'ensemble des défauts de la matrice favorise donc la germination des bulles par un processus hétérogène [Olander76]. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature. Tout d'abord Cornell *et al.* ont observé des bulles de 1,5 à 2 nm dans UO<sub>2</sub> irradié et chauffé à 800°C contenant entre 0,01 et 0,2 % atomique de xénon [Cornell71]. Michel *et al.* ont mis en évidence la présence de bulles de 0,87 à 1,15 nm pour des échantillons implantés à 600°C et à une énergie de 390 keV pour une gamme de fluences comprises entre  $10^{13}$  et  $7 \times 10^{14}$  Xe.cm<sup>-2</sup> correspondant respectivement à une concentration de 0,001 et 0,1 % atomique [Michel11]. D'autre part, Turnbull *et al.* relie la nucléation des bulles à la formation de cavités de défauts générés par l'irradiation avec des fragments de fission dans des échantillons de UO<sub>2</sub> irradiés en réacteur [Turnbull70, Turnbull71].

A  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>, l'implantation crée environ 60 dpa au maximum du profil de distribution du xénon. Dans ce cas, les bulles se forment dès le précuit d'implantation et le xénon reste piégé sous forme de bulles intragranulaires dans les murs de dislocations comme précédemment. Leur taille moyenne est la même qu'à plus basse fluence.

L'ensemble des résultats obtenus pour ces deux fluences, montre que, dès que les bulles se forment, elles constituent des pièges pour le xénon, d'autant plus qu'elles-mêmes se bloquent dans les défauts étendus (murs de dislocations).

Il est important de souligner qu'à  $10^{17}$  Xe.cm<sup>-2</sup>, les processus mis en jeu sont différents. Une telle implantation crée environ 600 dpa au maximum du profil de distribution du xénon. Les bulles, formées dès le précuit d'implantation, grossissent davantage lors des recuits. Après un recuit de 1 heure à 1800°C, elles ont majoritairement une taille de 20 nm mais peuvent atteindre 70 nm. La croissance des bulles se poursuit ensuite avec le temps de recuit, la population majoritaire ayant une taille de 70 nm après 32 heures. Cette croissance s'accompagne d'une modification de la morphologie des bulles qui est schématisée sur la figure 3.45 et qui semble indiquer que le grossissement se produit par le processus de migration-coalescence.

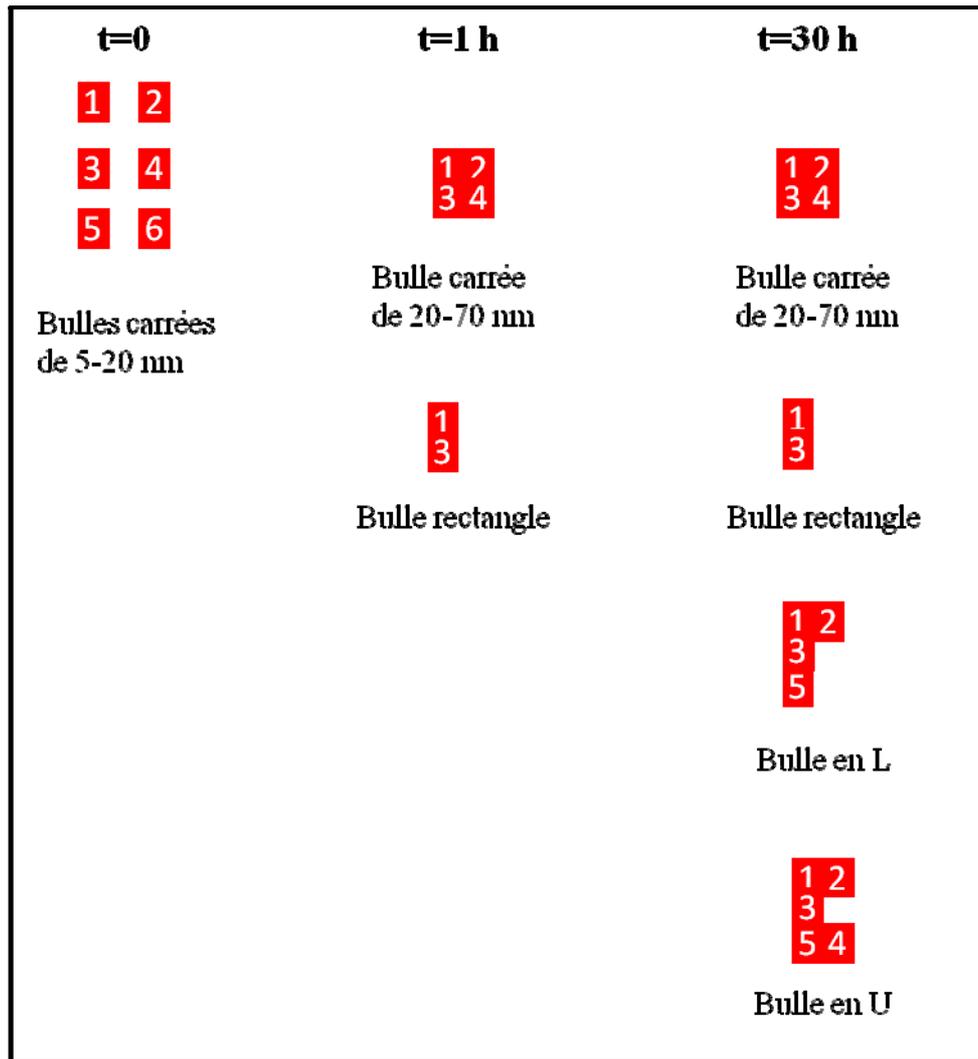


Figure 3.45 Schéma présentant la croissance des bulles intragranulaires au cours du temps de recuit à  $1800^{\circ}\text{C}$  pour une fluence d'implantation de  $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$

La corrélation de la taille des bulles et de leur évolution avec la concentration en xénon se retrouve à l'échelle du profil d'implantation. Nous avons essayé d'illustrer cette évolution en fonction du temps de recuit à  $1800^{\circ}\text{C}$  sur la figure 3.46. C'est au maximum du profil d'implantation que les bulles de plus grande taille se forment par coalescence. Les recuits induisent une interconnexion des bulles sous forme d'un réseau pour aboutir à la formation des bulles lenticulaires aux joints de grains. Celles-ci se rejoignent aux points triples formant des tunnels qui favorisent le relâchement du xénon vers la surface, comme cela a été observé par Zacharie *et al.* [Zacharie97] et R.J. White [White08].

De part et d'autre du maximum du profil de xénon, les bulles sont de plus petite taille et de ce fait la coalescence et la migration des bulles sont fortement ralenties. Ceci se traduit par une évolution dissymétrique du profil de concentration au cours du temps de recuit. La prédominance des défauts en amont du  $R_p$  accentue cette dissymétrie dans la mesure où les bulles de xénon restent piégées dans les défauts. Au contraire, plus en profondeur, le grossissement des bulles se traduit par un élargissement du profil (2<sup>ème</sup> gaussienne). Cet élargissement a été évalué à environ 55 nm après 32 heures de recuit, ce qui correspondrait à un coefficient de diffusion du xénon (sous forme de bulles) de  $10^{-20} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ .

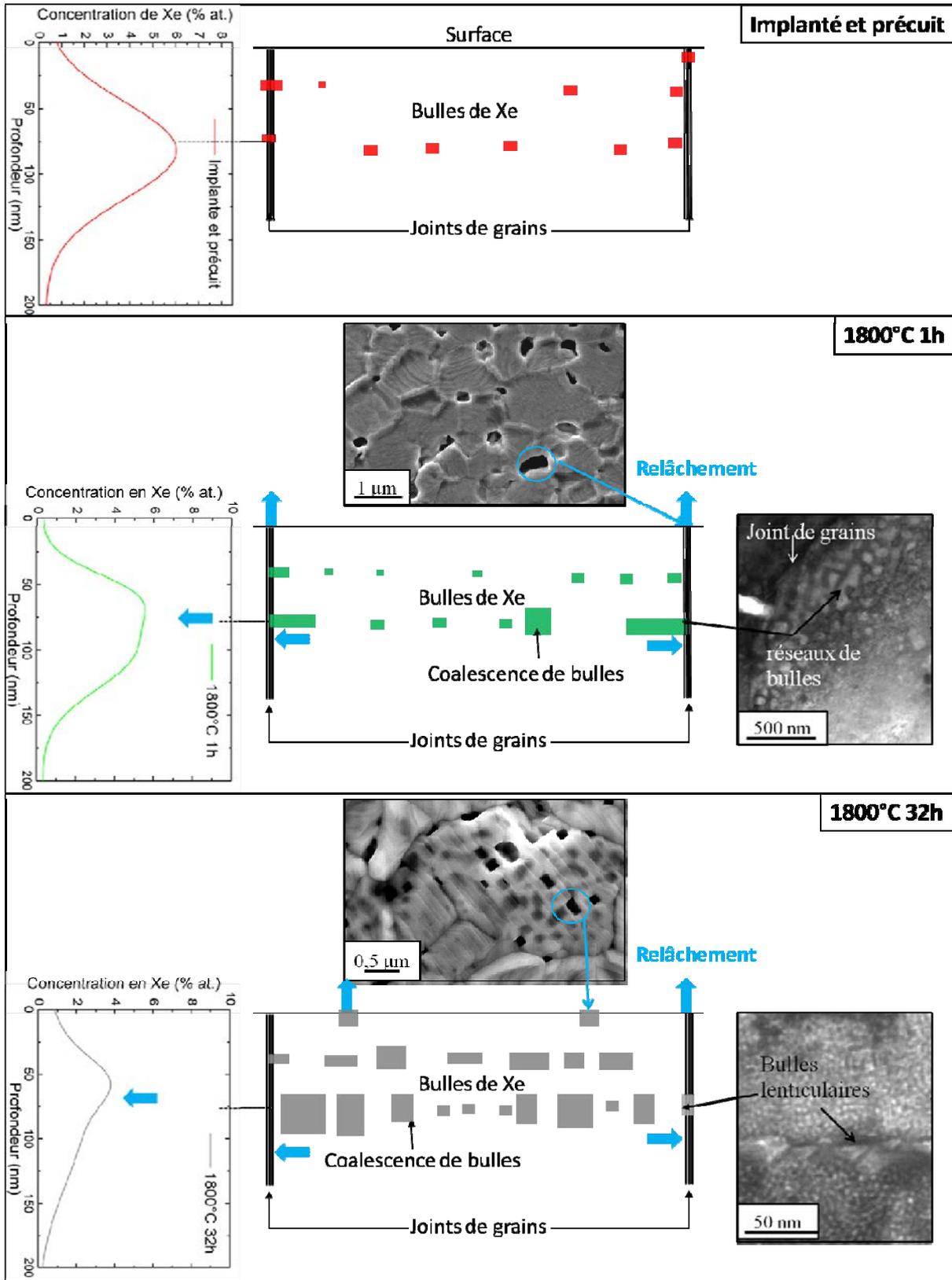


Figure 3.46 Schéma proposant un mécanisme de relâchement du xénon pour une fluence de  $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$

Comparons nos résultats à ceux de la littérature obtenus pour d'autres céramiques, pour lesquelles la présence de bulles a été observée, comme TiN,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  et  $UO_2$  [Bes10, Assaf09, Xiang06, Zacharie97]. Nous avons reporté dans le tableau 3.11 les valeurs des coefficients de diffusion et des taux de relâchement, directement tabulés ou estimés à partir des articles.

	Référence	Température de recuit (°C)	Durée de recuit	Concentration en Xe au $R_p$ (% at.)	Relâchement (%)	$D_{moyen}$ ( $10^{-20} m^2.s^{-1}$ )
<b>UO<sub>2</sub></b>	[Zacharie97]	1715	-	0,5	-	300
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	[Xiang06]	900	30 min	2,1	100	-
		900	30 min	21	100	-
<b>SiO<sub>2</sub></b>	[Assaf09]	1100	1 h	1,7	-	40*
		1100	1 h	9	90*	-
<b>TiN</b>	[Bes10]	1600	-	0,4	-	80
		1600	1 h	7	60*	-
<b>ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub></b>	Cette étude	1800	32 h	10	43	0,9

Tableau 3.11 Coefficients de diffusion et relâchements issus de la littérature et comparés à nos résultats. L'étoile indique qu'il s'agit des valeurs estimées.

On en déduit que les coefficients de diffusion et les taux de relâchement sont plus faibles dans  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  alors que notre étude a été réalisée à plus haute température et à plus forte fluence d'implantation.

Ce tableau met en évidence les bonnes capacités de rétention de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  vis-à-vis du xénon par rapport à d'autres céramiques.

### III.4 Conclusion

---

Cette étude nous a permis de montrer que les traitements thermiques entraînent une modification microstructurale et une évolution de la stœchiométrie en oxygène. En effet, pour une température donnée, la stabilité de l'oxycarbure de zirconium dépend de la limite de solubilité de l'oxygène dans cet oxycarbure. Par exemple, à 1800°C pour les échantillons de stœchiométrie  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ , si la concentration en oxygène est supérieure ou égale à 15 % atomique, l'oxycarbure se transforme en zircone. En revanche, pour les échantillons de stœchiométrie  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ , même si certains écarts de stœchiométrie sont observés au cours des recuits à haute température, on peut affirmer que la phase oxycarbure reste globalement stable à 1800°C.

En ce qui concerne le comportement du xénon dans les échantillons de stœchiométrie  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ , dès lors qu'une couche de zircone couvrante se forme pour des températures comprises entre 1600 et 1800°C, on observe un relâchement de xénon important atteignant 60 % après 3 heures à 1800°C. Pour les échantillons de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ , le taux de relâchement est fortement conditionné par la concentration de xénon et de défauts. Le comportement du xénon est lié à la nucléation des bulles, à leur croissance et à leur diffusion. Pour des concentrations en xénon de l'ordre du pourcent atomique et pour des concentrations de défauts d'implantation élevées (60 dpa au  $R_p$  pour une fluence d'implantation de  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>), le xénon reste piégé sous forme de bulles dans les murs de dislocations. Par contre, pour des concentrations en xénon supérieures (à partir d'environ 5 % atomique) et de très fortes concentrations de défauts (600 dpa au  $R_p$  pour une fluence d'implantation de  $10^{17}$  Xe.cm<sup>-2</sup>), la coalescence et la diffusion des bulles de plus grande taille conduit au relâchement du xénon au travers des joints de grains.



## Chapitre 4 : Effet de l'irradiation sur la migration du xénon dans $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$

*Le présent chapitre est consacré à l'étude de l'impact de l'irradiation aux ions sur le comportement du xénon implanté dans  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ .*

*Des expériences d'irradiations aux ions lourds ont été réalisées sur la plateforme JANNUS à Saclay et auprès du Tandem d'Orsay afin d'étudier de manière découplée les effets liés à l'excitation électronique et ceux liés à l'endommagement balistique en faisant varier la température dans les deux cas.*

## I. Introduction

Nous avons mené une étude sur le comportement du xénon implanté dans ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub> soumis à l'irradiation. Pour étudier les effets de l'endommagement balistique et de l'excitation électronique, nous avons réalisé des expériences sur deux plateformes d'irradiation. D'une part, la plateforme JANNUS à Saclay nous a permis d'irradier nos échantillons avec des ions lourds de basse énergie afin de favoriser les dégâts balistiques. Il était prévu initialement de réaliser des expériences d'auto-irradiations avec des ions zirconium, cela n'a pas été possible. Les échantillons ont été irradiés avec des ions tungstène de 2,85 MeV. D'autre part, nous avons réalisé des expériences d'irradiation au Tandem d'Orsay avec des ions iode de plus hautes énergies (63 et 200 MeV) qui engendrent quasi uniquement des excitations électroniques dans la zone d'implantation du xénon.

Le tableau 4.1 rassemble les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire au maximum du profil d'implantation du xénon ( $R_p(Xe)$ ). La figure 4.1 représente l'évolution des pouvoirs d'arrêt électronique, nucléaire et total de ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub> pour chaque ion en fonction de la profondeur.

	Energie des ions (MeV)	Pouvoirs d'arrêt au $R_p(Xe)$ (keV.nm <sup>-1</sup> )	
		Nucléaire	Electronique
W	2,85	4,7	2,5
I	63	0,28	17
I	200	0,1	26

Tableau 4.1 Pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique de ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub> pour des ions W de 2,85 MeV et I de 63 et 200 MeV au  $R_p(Xe)$

La figure 4.1 montre que, pour des irradiations avec des ions tungstène de 2,85 MeV, au maximum du profil d'implantation du xénon ( $R_p(Xe)$ ), le pouvoir d'arrêt nucléaire est environ deux fois supérieur au pouvoir d'arrêt électronique. Pour des irradiations avec des ions iode de 63 MeV, le pouvoir d'arrêt électronique au  $R_p(Xe)$  est environ 60 fois plus élevé que le pouvoir d'arrêt nucléaire. Quand on augmente l'énergie des ions iode à 200 MeV, le pouvoir d'arrêt électronique devient alors très largement prédominant car il est 270 fois plus élevé que le pouvoir d'arrêt nucléaire.

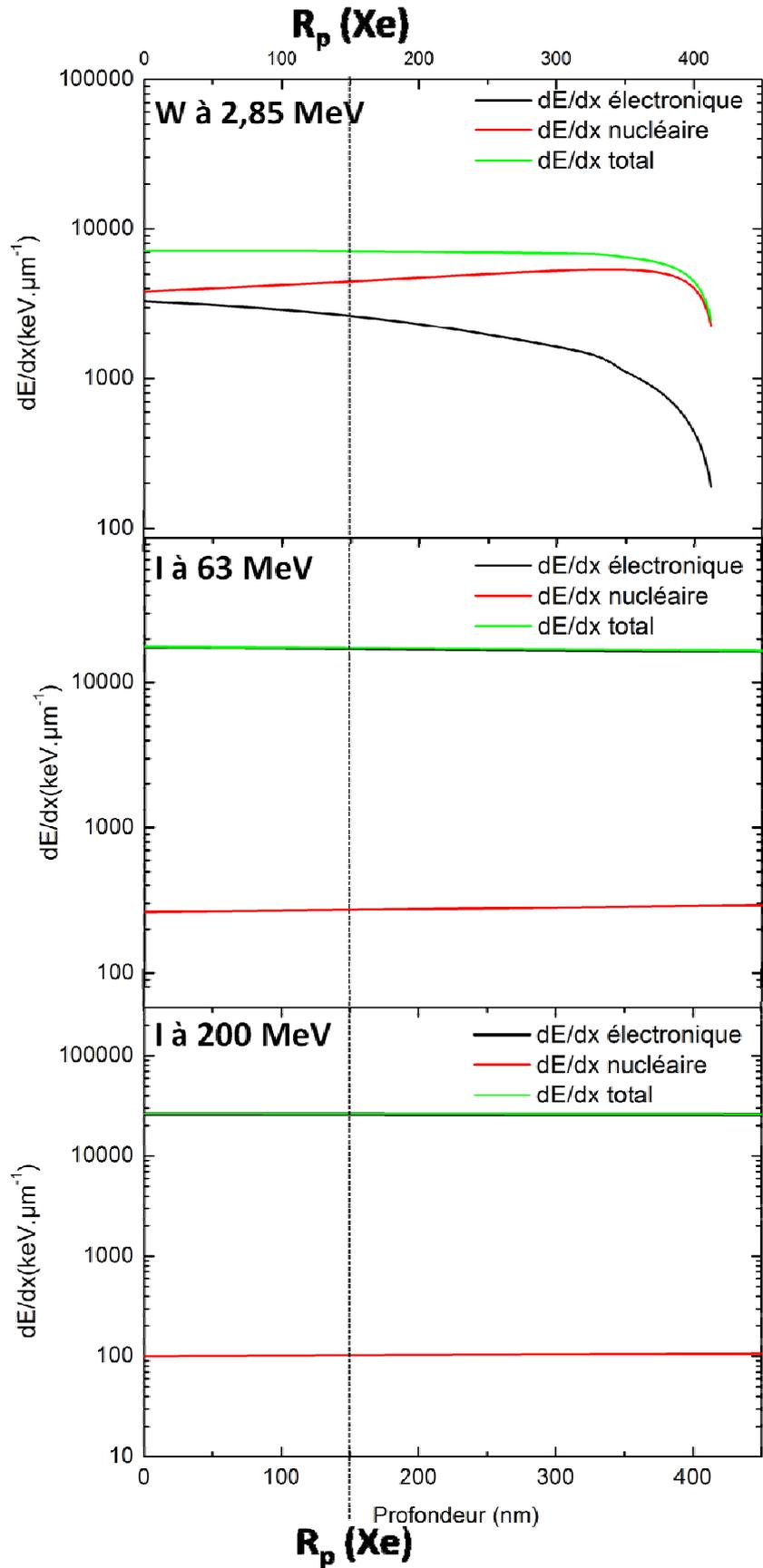


Figure 4.1 Evolution des pouvoirs d'arrêt électronique, nucléaire et total de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  pour des ions tungstène de 2,85 MeV, iode de 63 et 200 MeV. Le maximum du profil d'implantation du xénon ( $R_p(Xe)$ ) est indiqué sur le graphique.

## I. Effet des dégâts balistiques sur le comportement du xénon dans $ZrC_{0,95}O_{0,05}$

---

Les irradiations ont été effectuées en utilisant l'accélérateur 3 MV Epiméthée sur la plateforme JANNUS à Saclay [Chapitre 2.V].

### *1.1 Conditions d'irradiation*

Les échantillons irradiés ont préalablement été implantés en  $^{136}\text{Xe}^{2+}$  à une énergie de 800 keV et à une fluence de  $10^{15} \text{Xe.cm}^{-2}$  (soit 0,1 % atomique au  $R_p(\text{Xe})$ ) puis précuits à 1400°C. Cette fluence a été choisie pour que les défauts créés par l'implantation restent minoritaires par rapport à ceux créés lors de l'irradiation.

L'énergie des ions tungstène a été choisie afin de favoriser la création de dégâts balistiques dans la zone d'implantation du xénon tout en limitant les recouvrements des zones d'implantation des deux ions. Les irradiations ont été réalisées en utilisant des ions  $\text{W}^{4+}$  de 2,85 MeV. Pour déterminer l'effet couplé de l'irradiation et de la température sur le comportement du xénon, nous avons effectué des irradiations à température ambiante, 300 et 600°C. Une photo de l'élément chauffant utilisé est présentée sur la figure 4.2. La chambre d'irradiation et son système de chauffage ont été présentés dans le chapitre 2.



Figure 4.2 Photo de l'élément chauffant utilisé sur la plateforme JANNUS

Nous avons simulé l'irradiation par des ions W dans une matrice de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  par le code de calcul SRIM-2010 [Ziegler85]. Le tableau 4.2 rassemble les conditions d'implantation et d'irradiation des échantillons.

Conditions d'implantation		Conditions d'irradiation							
Fluence (Xe.cm <sup>-2</sup> )	dpa	Ions	Energie (MeV)	T° (°C)	Temps (h)	Vide (mbar)	Flux (W.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Fluence (W.cm <sup>-2</sup> )	dpa
10 <sup>15</sup>	7	W <sup>4+</sup>	2,85	27	4	<10 <sup>-7</sup>	3x10 <sup>11</sup>	5x10 <sup>15</sup>	30
10 <sup>15</sup>	7	W <sup>4+</sup>	2,85	300	4,3	<10 <sup>-7</sup>	3x10 <sup>11</sup>	5x10 <sup>15</sup>	30
10 <sup>15</sup>	7	W <sup>4+</sup>	2,85	600	3,5	<10 <sup>-7</sup>	4x10 <sup>11</sup>	5x10 <sup>15</sup>	30

 Tableau 4.2 Conditions d'implantation et d'irradiation des échantillons de  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ 

La figure 4.3 présente la concentration atomique de W et Xe et les dpa créés en fonction de la profondeur.

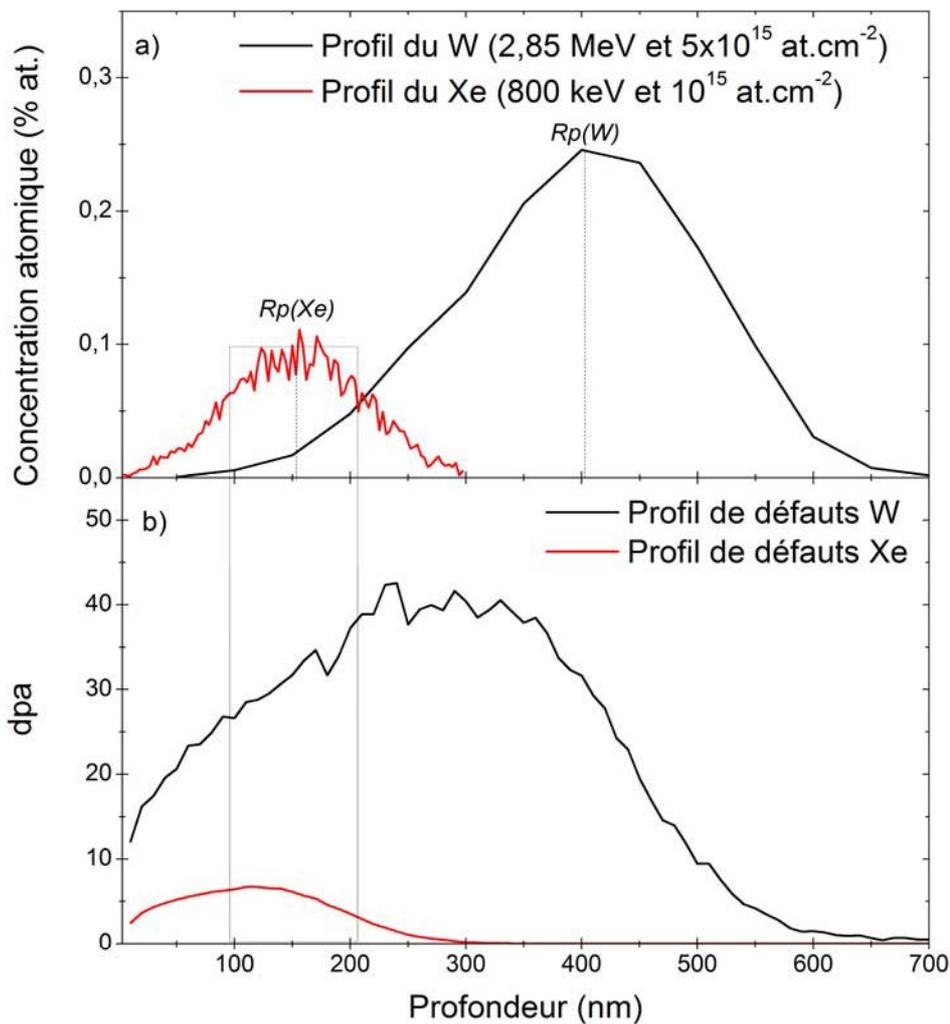


Figure 4.3 (a) Profils de distribution des ions  $^{136}\text{Xe}$  (800 keV,  $10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup>) et W (2,85 MeV,  $5 \times 10^{15}$  W.cm<sup>-2</sup>) et (b) profils des défauts générés par l'implantation de  $^{136}\text{Xe}$  et l'irradiation de W dans  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$

La figure 4.3.a montre que le profil de distribution des ions W est centré à environ 400 nm et possède une largeur à mi-hauteur de 250 nm. Comme le parcours projeté du xénon ( $R_p(\text{Xe})$ ) est situé à 160 nm, les ions W sont donc implantés majoritairement au-delà du  $R_p(\text{Xe})$ .

On voit qu'il y a prédominance des défauts générés par les ions W estimés à 30 dpa au  $R_p(Xe)$  par rapport à ceux créés lors de l'implantation de Xe qui sont de l'ordre de 7 dpa (Fig. 4.3.b).

## 1.2 Vérification de l'état de surface

La figure 4.4 présente les micrographies MEB, réalisées avec des électrons primaires de 5 kV, sur des échantillons avant et après irradiation à température ambiante, 300 et 600°C.

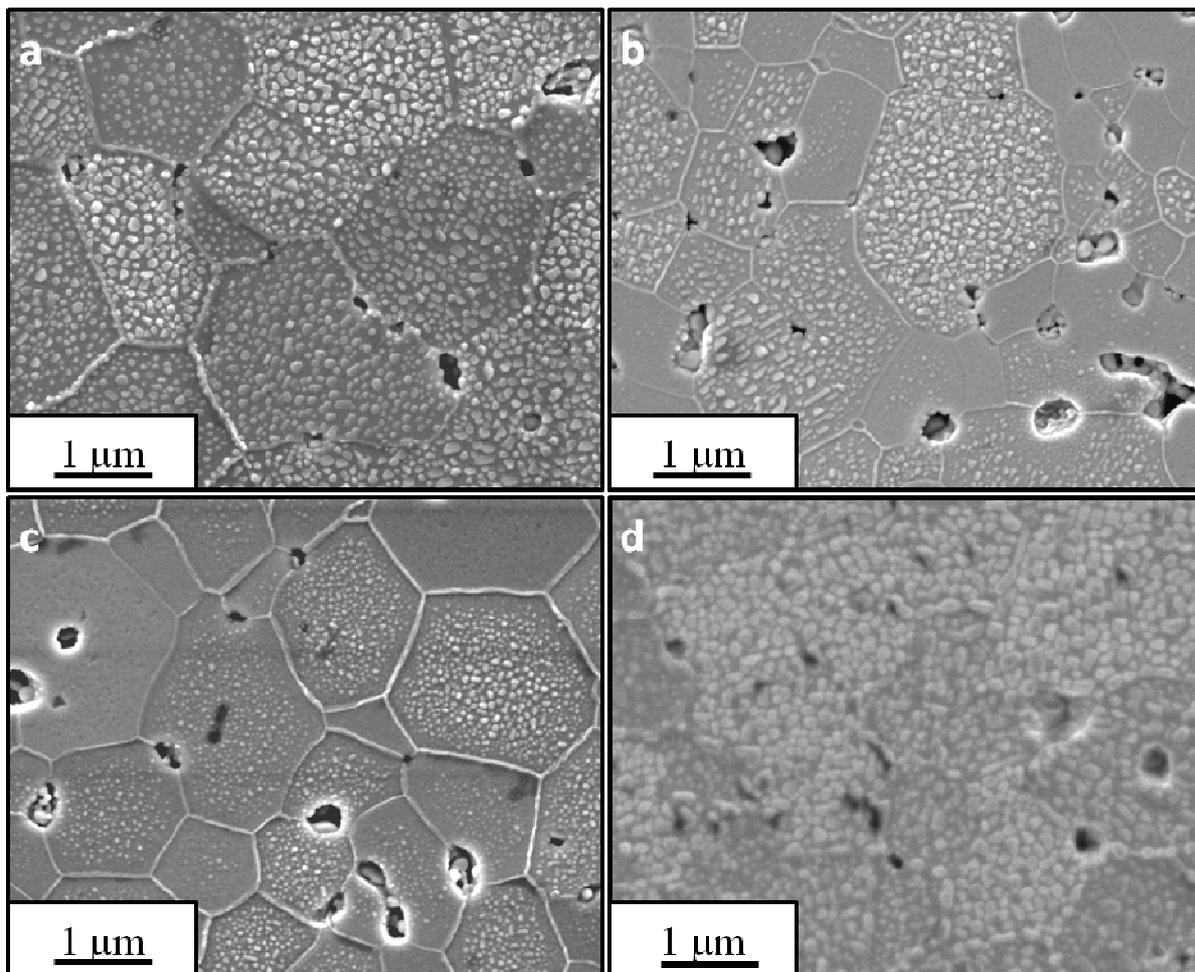


Figure 4.4 Micrographies MEB réalisées à 5 kV sur un échantillon (a) implanté et précuit, (b) irradié à température ambiante, (c) 300 et (d) 600°C avec des ions W ( $2,85 \text{ MeV}$ ,  $5 \times 10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$ )

Comme nous l'avons vu précédemment, des nodules de zircone sont présents en surface de l'échantillon après le précuit d'implantation (Fig. 4.4.a) [Chapitre 3.I].

On observe un début d'appauvrissement en nodules après une irradiation à température ambiante (Fig. 4.4.b). Cet appauvrissement se poursuit après une irradiation à 300°C, et les nodules aux joints ainsi qu'aux bords des grains disparaissent progressivement (Fig. 4.4.c). En revanche, après une irradiation à 600°C, les nodules sont toujours présents en particulier aux joints de grains (Fig. 4.4. d). Il est à noter que Gan *et al.*, qui ont irradié des échantillons de ZrC avec des ions krypton de 1 MeV (70 dpa) à l'ambiante et à 800°C, ont mis en évidence la présence d'un précipité dont ils n'ont pas identifié la nature [Gan06].

### 1.3 Evolution des profils de concentration du xénon

Les profils de concentration du xénon ont été déterminés par analyse SIMS à chaque étape de traitement et sont rassemblés sur la figure 4.5. Ils sont quasi superposables et on en déduit que ces irradiations n'induisent pas de migration du xénon.

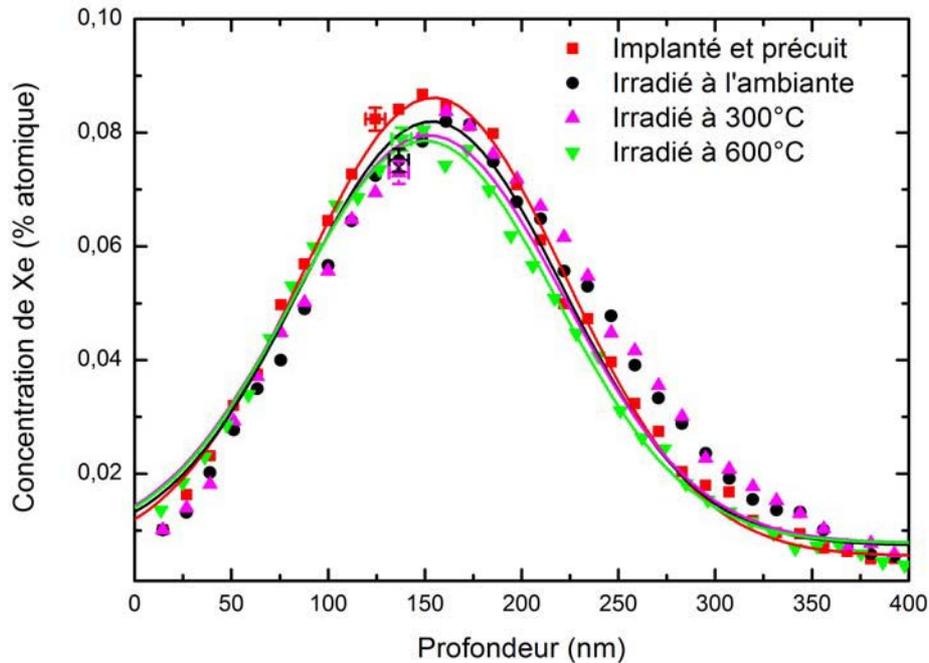


Figure 4.5 Profils de concentration en <sup>136</sup>Xe d'un échantillon implanté (800 keV,  $10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup>) et pré-cuit, irradiés avec des ions W (2,85 MeV,  $5 \times 10^{15}$  W.cm<sup>-2</sup>) à température ambiante, 300 et 600°C

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'*a priori* à cette fluence d'implantation, les bulles de xénon ne se forment pas après le pré-cuit d'implantation et qu'il fallait atteindre une température de 1800°C pour que le xénon soit transporté. Les défauts créés par l'irradiation à 600°C ne suffisent pas à le rendre mobile sous forme atomique. Il sera par conséquent intéressant de réaliser d'autres expériences dans les mêmes conditions d'irradiation mais à plus haute température, pour déterminer la température seuil à partir de laquelle le xénon est susceptible de migrer.

## II. Effet des dégâts électroniques sur le comportement du xénon dans $ZrC_{0,95}O_{0,05}$

---

Les expériences d'irradiations ont été réalisées au Tandem d'Orsay en utilisant la cellule d'irradiation de l'IPNL décrite dans le chapitre 2 [Chapitre 2.V].

### *II.1 Irradiations par des ions iode de 63 MeV dans $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ implanté*

#### II.1.1 Conditions d'irradiation

Les échantillons ont été implantés en  $^{136}\text{Xe}^{2+}$  à une énergie de 800 keV et à une fluence de  $10^{16}$   $\text{Xe}\cdot\text{cm}^{-2}$  (soit 1 % atomique au  $R_p(\text{Xe})$ ). Nous savons qu'à cette fluence des bulles sont formées dès le précurseur d'implantation. Il est par conséquent intéressant d'étudier si ces conditions d'irradiation sont susceptibles de conduire à une remise en solution des bulles, comme cela a été observé dans  $\text{UO}_2$  par Huang *et al.* [Huang10] et discuté dans le Chapitre 1, et d'induire ainsi une mobilité du xénon. Les irradiations avec des ions  $\text{I}^{9+}$  à une énergie de 63 MeV ont été effectuées à température ambiante, 650 et 850 °C avec la cellule d'irradiation de l'IPNL, dont une photo est présentée sur la figure 4.6.

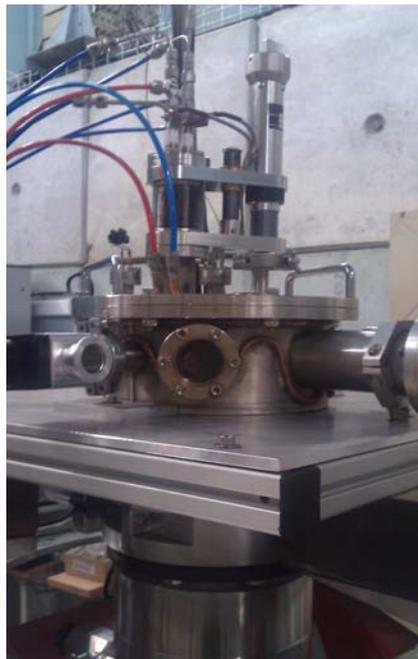


Figure 4.6 Photo de la cellule d'irradiation de l'IPNL

Le tableau 4.3 rassemble les conditions expérimentales d'implantation et d'irradiation. Notons qu'au cours de l'irradiation à 850°C, le vide n'est pas resté constant et s'est dégradé au cours du temps.

Conditions d'implantation		Conditions d'irradiation							
Fluence (Xe.cm <sup>-2</sup> )	dpa	Ions	Energie (MeV)	T° (°C)	Temps (h)	Vide (mbar)	Flux (I.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Fluence (I.cm <sup>-2</sup> )	dpa
10 <sup>16</sup>	70	I <sup>9+</sup>	63	27	8	8x10 <sup>-6</sup>	3x10 <sup>10</sup>	10 <sup>15</sup>	0,4
10 <sup>16</sup>	70	I <sup>9+</sup>	63	650	7	8x10 <sup>-6</sup>	4x10 <sup>10</sup>	10 <sup>15</sup>	0,4
10 <sup>16</sup>	70	I <sup>9+</sup>	63	850	8,5	8x10 <sup>-6*</sup>	3x10 <sup>10</sup>	10 <sup>15</sup>	0,4

Tableau 4.3 Conditions d'implantation et d'irradiation des échantillons de ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub>. L'étoile indique qu'une dégradation du vide s'est produite lors de l'irradiation.

La figure 4.7 présente les profils des ions Xe et W ainsi que les profils de défauts créés.

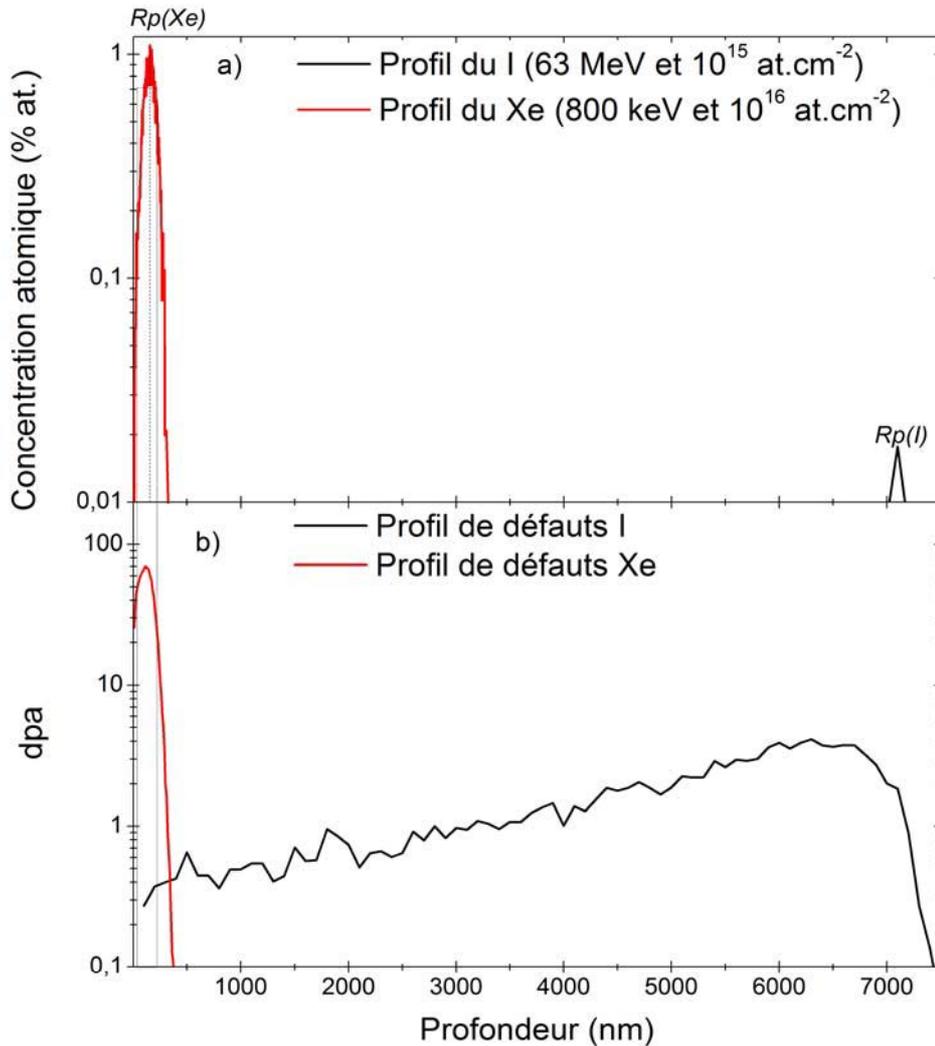


Figure 4.7 (a) Profils de concentration des ions <sup>136</sup>Xe (800 keV, 10<sup>16</sup> Xe.cm<sup>-2</sup>) et I (63 MeV, 10<sup>15</sup> I.cm<sup>-2</sup>) et (b) profils de défauts générés par l'implantation de <sup>136</sup>Xe et l'irradiation de I dans ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub>

La figure 4.7.a montre que les ions I de 63 MeV sont implantés vers 7 µm et génèrent moins de 1 dpa au  $R_p(Xe)$ .

### II.1.2 Vérification de l'état de surface et de la teneur en oxygène

Les clichés MEB réalisés avec des électrons primaires de 10 kV sur les échantillons avant et après irradiation ainsi que les profils de concentration en oxygène associés sont présentés sur la figure 4.8.

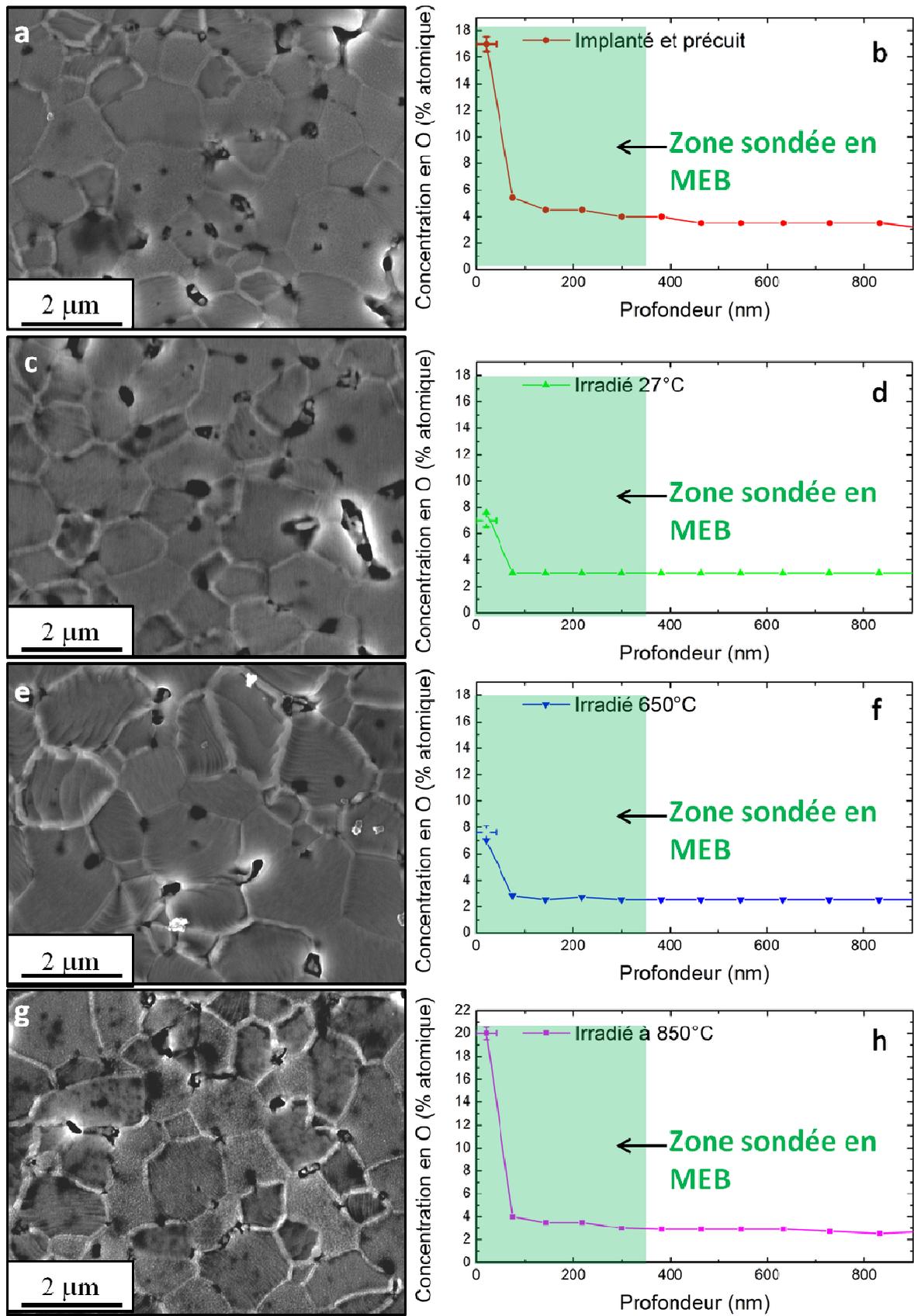


Figure 4.8 Micrographies MEB réalisées à 10 kV et profils de concentration en oxygène d'un échantillon (a-b) implanté et précuit, (c-d) irradié à température ambiante, (e-f) à 650 et (g-h) 850°C avec des ions I (63 MeV,  $10^{15}$  I.cm<sup>-2</sup>)

On rappelle que, dans ces conditions de traitement, les nodules de zircone sont présents, même si cela n'est pas visible sur le cliché 4.8.a acquis à 10 kV [Chapitre 3.I]. Les figures 4.8.d et 4.8.f montrent que les irradiations à température ambiante et à 650°C entraînent une diminution de la concentration en oxygène jusqu'à 8 % atomique sur les 50 premiers nanomètres. On peut expliquer cet appauvrissement en oxygène par une disparition des nodules de zircone, comme cela a été observé lors des recuits thermiques à 1800°C. En revanche, après une irradiation à 850°C, la teneur en oxygène augmente à 20 % atomique (Fig. 4.8.h). Cette augmentation est probablement liée à la dégradation du vide qui a eu lieu au cours de cette irradiation, engendrant une légère oxydation de la surface de l'échantillon.

### II.1.3 Vérification de la microstructure

La microstructure des échantillons avant et après irradiation à une température de 650°C a été observée par MET (Fig. 4.9). Ces lames MET ont été obtenues par abrasion ionique, comme cela est décrit dans le chapitre 2 [Chapitre 2.VII].

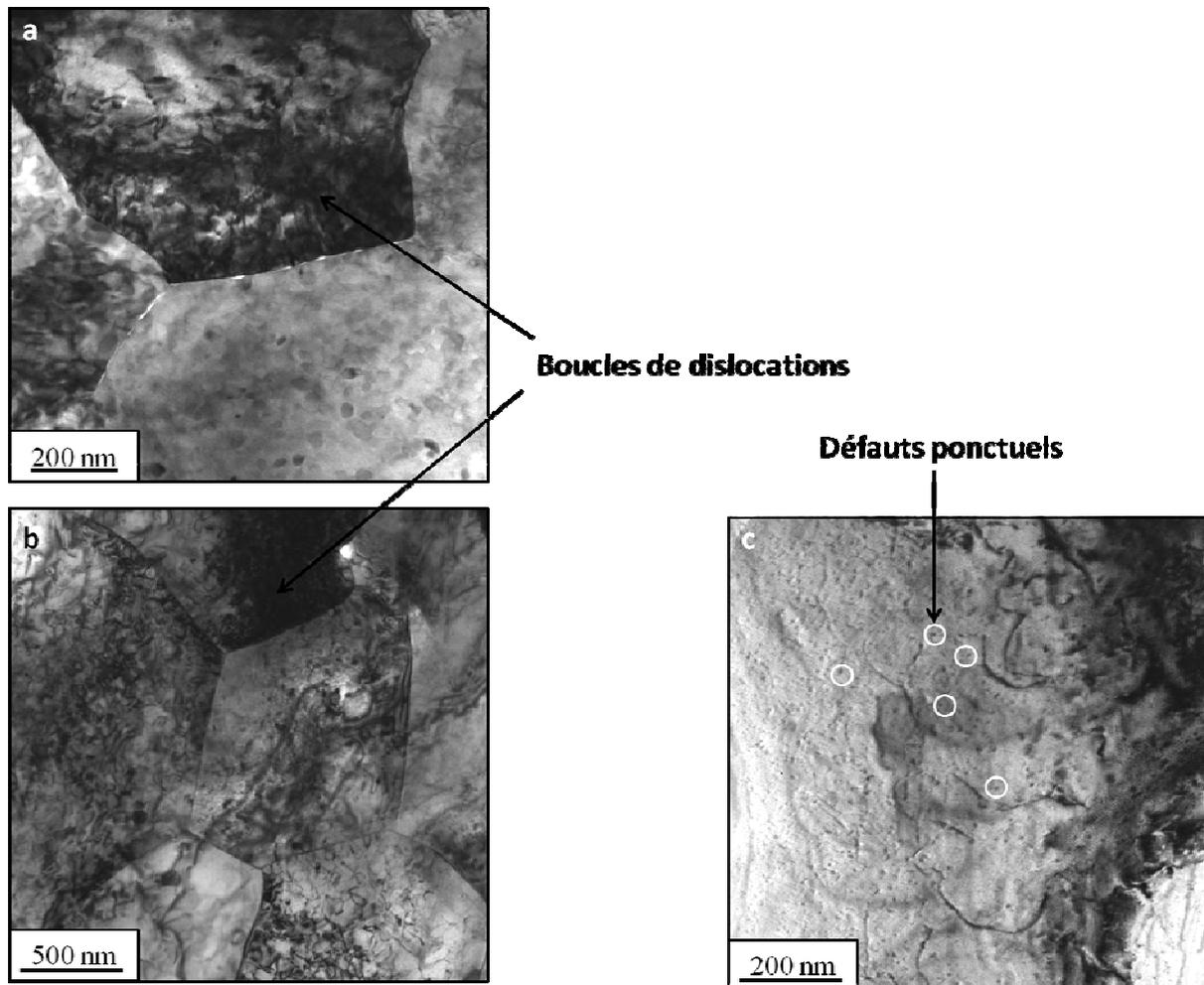


Figure 4.9 Micrographies MET sur un échantillon (a) implanté à  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et précuit, et (b,c) irradié à 650°C avec des ions I (63 MeV,  $10^{15}$  I.cm<sup>-2</sup>)

Sur le cliché 4.9.a, on observe des boucles de dislocations qui sont créées par l'implantation. Après une irradiation à 650°C, les boucles de dislocations sont toujours présentes et on remarque la présence de défauts ponctuels (Fig. 4.9.b,c).

La présence de nodules de zircon gène l'observation des bulles de xénon dans l'échantillon implanté et précuit (Fig. 3.3.a). Cependant, après l'irradiation à 650°C, les nodules n'étant pas présents, on devrait voir les bulles, ce qui n'est pas le cas. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

- soit leur taille et/ou leur densité est trop faible pour que les bulles soient visibles par MET,
- soit les irradiations avec des ions iode de 63 MeV entraînent une résolution des bulles dans la matrice.

La valeur du seuil d'excitation électronique permettant la remise en solution des bulles n'est pas connue dans la littérature pour le ZrC, mais il est probable que le pouvoir d'arrêt électronique de 17 keV.nm<sup>-1</sup> ne soit pas suffisant.

#### II.1.4 Evolution des profils de concentration du xénon

Les profils de concentration en xénon, déterminés par analyse RBS, avant et après irradiations par des ions iode à 63 MeV sont présentés sur la figure 4.10.

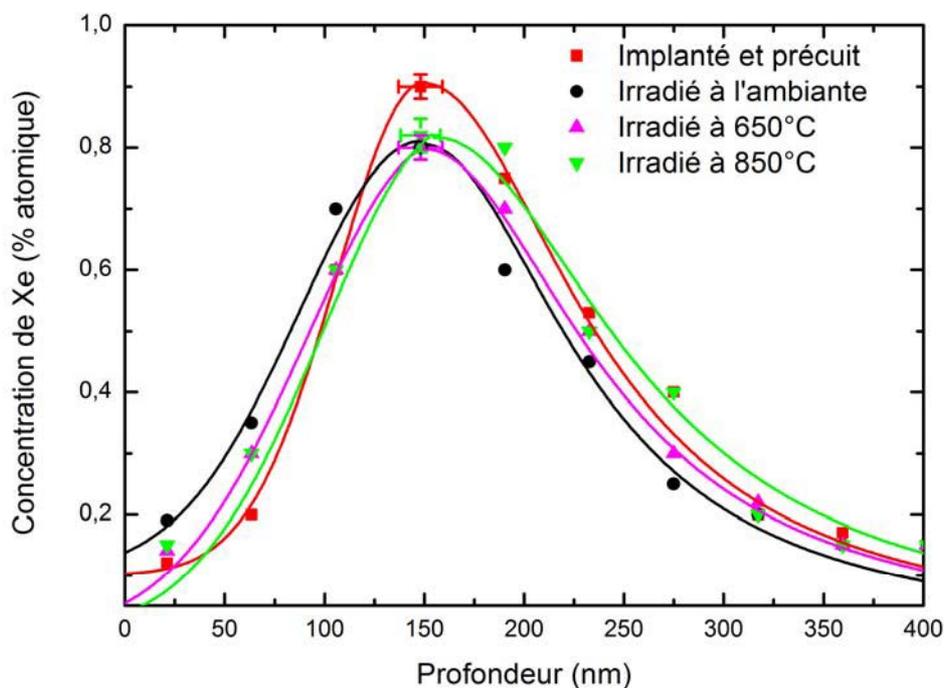


Figure 4.10 Profils de concentration en <sup>136</sup>Xe d'un échantillon implanté (800 keV, 10<sup>16</sup> Xe.cm<sup>-2</sup>) et précuit, irradiés avec des ions I (63 MeV, 10<sup>15</sup> I.cm<sup>-2</sup>) à l'ambiante, 650 et 850°C

Nous constatons une stabilité du xénon jusqu'à une température de 850°C. Or, certains auteurs ont montré que les forts pouvoirs d'arrêt électroniques permettaient de guérir partiellement les défauts dans des monocristaux de carbure de silicium [Audren07, Benyagoub08]. Nous proposons de ce fait d'étudier l'impact d'une plus forte excitation électronique.

## II.2 Irradiations par des ions iode de 200 MeV dans ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub> implanté

### II.2.1 Conditions expérimentales

Notre objectif dans cette nouvelle expérience d'irradiation est d'augmenter le pouvoir d'arrêt électronique et d'observer un effet sur une éventuelle résolution des bulles préexistantes. Pour cela, nous avons irradié des échantillons identiques aux précédents (implantés à  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et précuits à 1400°C) avec des ions I<sup>13+</sup> à une énergie de 200 MeV. En plus, nous avons irradié un échantillon implanté et précuit puis recuit 1 heure à 1800°C, ces conditions permettant de favoriser la croissance des bulles [Chapitre 3.III]. Rappelons que pour ces expériences la cellule d'irradiation a été équipée d'une pompe turbomoléculaire d'un plus grand volume permettant d'effectuer des irradiations à haute température (1100°C), représentative des températures de fonctionnement des RNR-G, sans dégradation du vide. Le tableau 4.4 rassemble les conditions expérimentales d'implantation et d'irradiation.

Conditions d'implantation			Conditions d'irradiation							
Fluence (Xe.cm <sup>-2</sup> )	dpa	Traitement	Ions	Energie (MeV)	T° (°C)	Temps (h)	Vide (mbar)	Flux (I.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Fluence (I.cm <sup>-2</sup> )	dpa
10 <sup>16</sup>	70	précuit	I <sup>13+</sup>	200	850	5	7x10 <sup>-7</sup>	5,5x10 <sup>10</sup>	10 <sup>15</sup>	0,15
10 <sup>16</sup>	70	précuit	I <sup>13+</sup>	200	1100	5,8	7x10 <sup>-7</sup>	5x10 <sup>10</sup>	10 <sup>15</sup>	0,15
10 <sup>16</sup>	70	précuit et 1800°C 1h	I <sup>13+</sup>	200	1100	4,8	8x10 <sup>-7</sup>	5,5x10 <sup>10</sup>	10 <sup>15</sup>	0,15

Tableau 4.4 Conditions d'implantation et d'irradiation des échantillons de ZrC<sub>0,95</sub>O<sub>0,05</sub>.

La figure 4.11 présente la concentration atomique de I et Xe et les dpa en fonction de la profondeur.

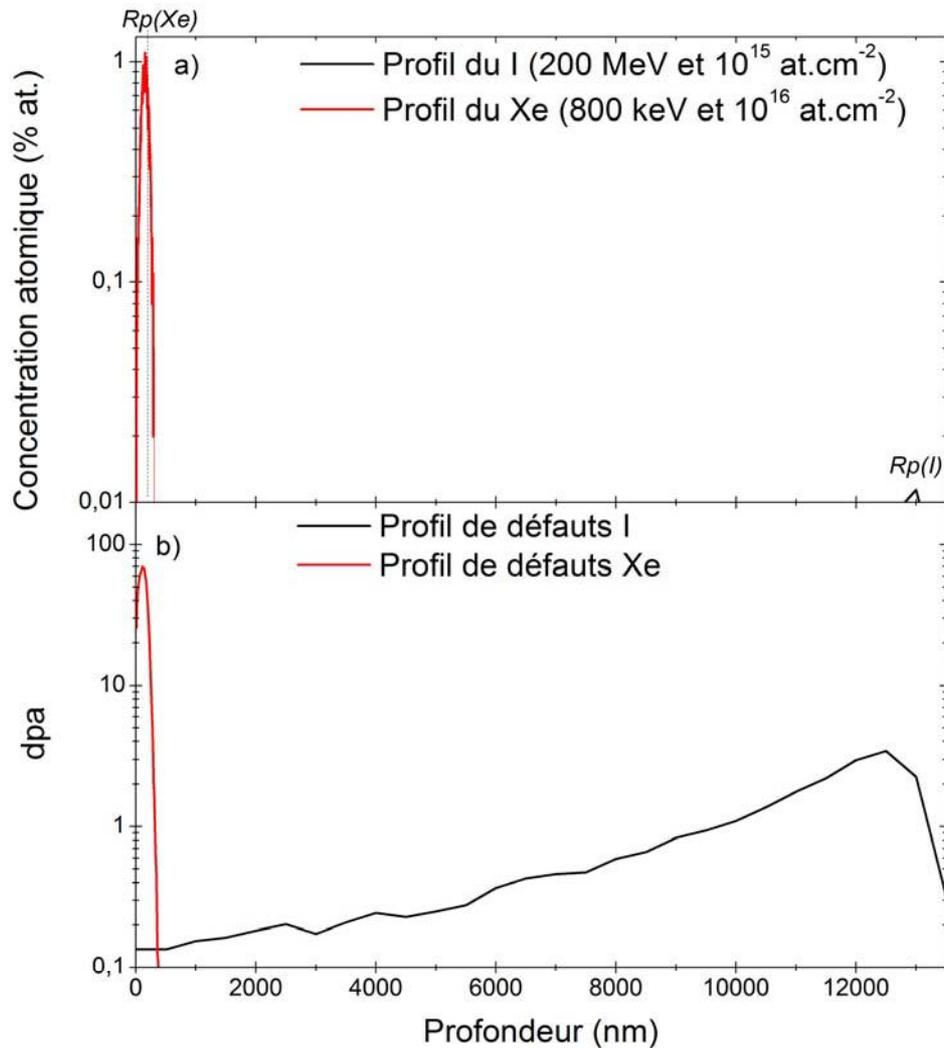


Figure 4.11 (a) Profils de concentration des ions Xe (800 keV,  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>) et I (200 MeV,  $10^{15}$  I.cm<sup>-2</sup>) et (b) profils de défauts générés par l'implantation de Xe et l'irradiation de I dans  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$

On voit que les ions iode de 200 MeV sont implantés vers 13  $\mu$ m (Fig. 4.11.a) générant 0,15 dpa au  $R_p(Xe)$  (Fig. 4.11.b).

### II.2.2 Vérification de l'état de surface et de la teneur en oxygène

La figure 4.12 présente les micrographies MEB obtenues sur des échantillons implantés et précuits, irradiés à 850 et 1100°C ainsi que les profils de concentration en oxygène associés.

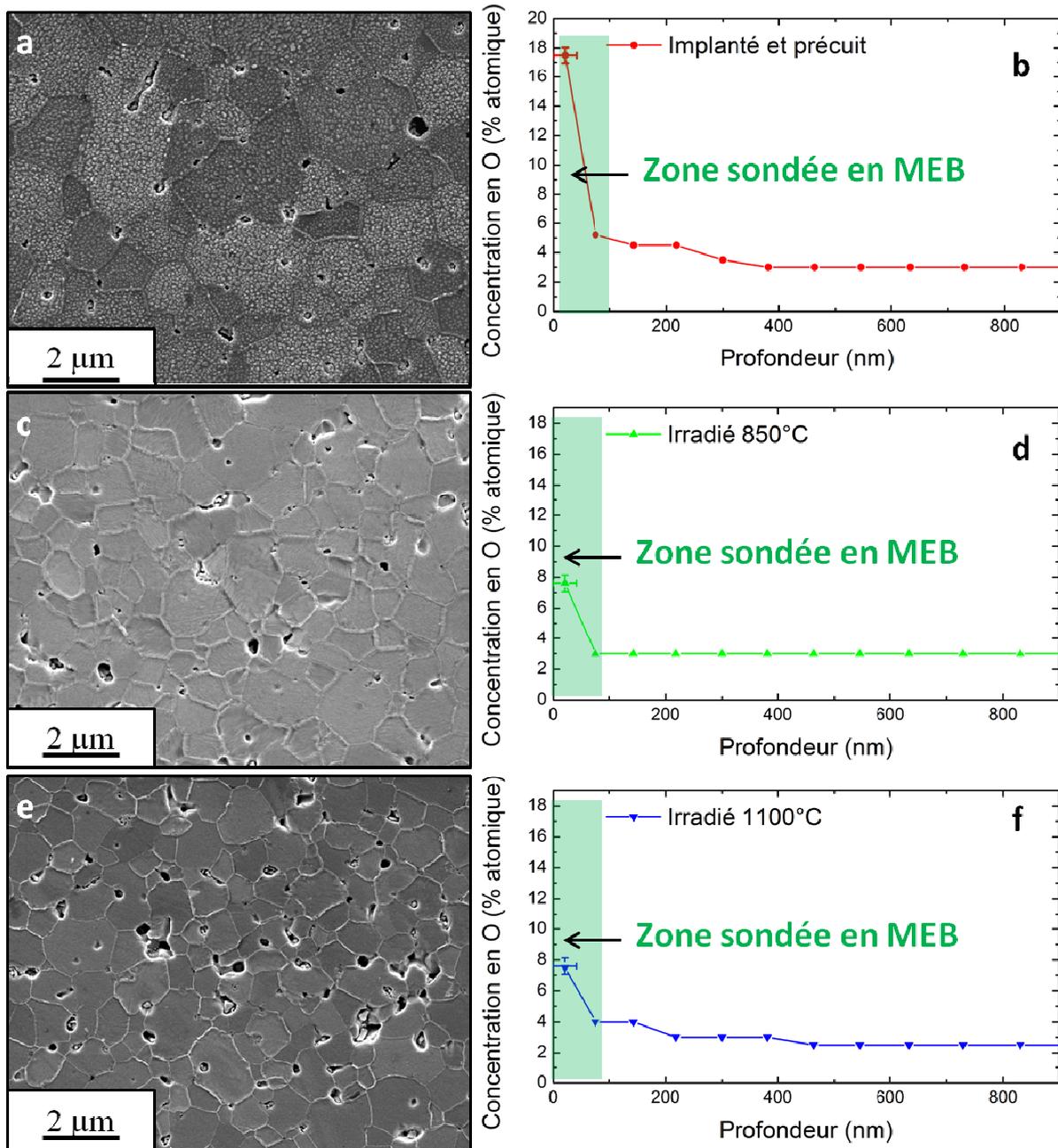


Figure 4.12 Micrographies MEB réalisées à 5 kV et profils de concentration en oxygène d'un échantillon (a,b) implanté et précuit, irradié à (c-d) 850 et (e-f) 1100°C avec des ions I (200 MeV,  $10^{15}$  I.cm<sup>-2</sup>)

La figure 4.12.a montre la présence de nodules de zircon, comme cela a été observé précédemment. Ces clichés mettent en évidence une surface homogène des échantillons irradiés à 850 et 1100°C, sans nodule à l'intérieur des grains, ce qui se traduit par une diminution de la teneur en oxygène atteignant 8 % atomique sur les 50 premiers nanomètres de l'échantillon après irradiation (Fig. 4.12.d,f).

Les micrographies MEB réalisées sur l'échantillon précuit et recuit 1 heure à 1800°C puis irradié à 1100°C ainsi que les profils en oxygène associés sont présentés sur la figure 4.13. Après irradiation, la teneur en oxygène atteint 11 % atomique sur les 50 premiers nanomètres ce qui est légèrement supérieur à la teneur avant irradiation (Fig. 4.13.b).

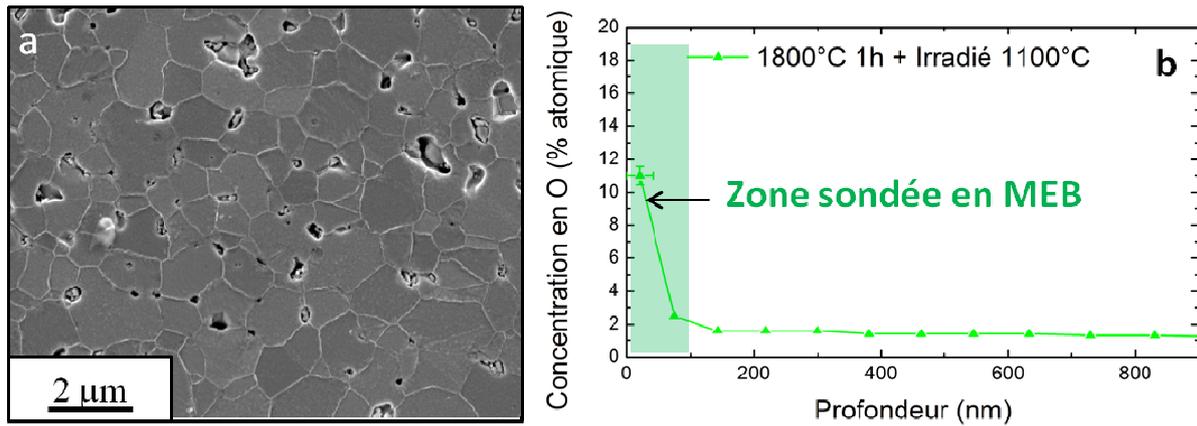


Figure 4.13 Micrographies MEB réalisées à 5kV et profils de concentration en oxygène un échantillon (a,b) implanté et précuit puis recuit 1 heure à 1800°C, irradié à 1100°C avec des ions I (200 MeV,  $10^{15}$  I.cm<sup>-2</sup>)

### II.2.3 Evolution des profils de concentration du xénon

Les profils de concentration en xénon déterminés par RBS sont rassemblés sur la figure 4.14.

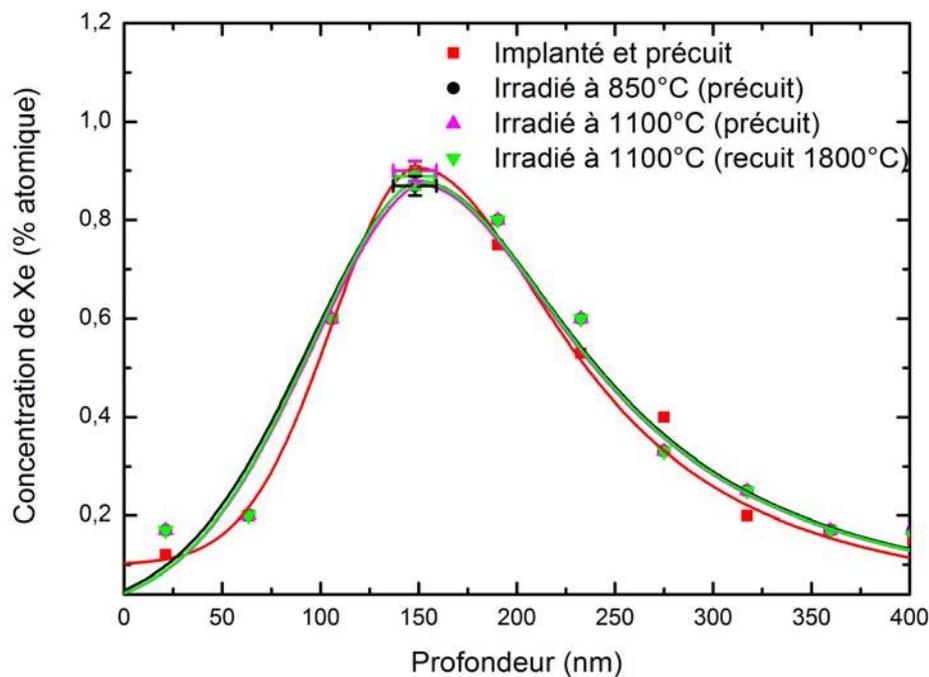


Figure 4.14 Profils de concentration en <sup>136</sup>Xe d'un échantillon implanté (800 keV,  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup>) et précuit, irradiés avec des ions I (200 MeV,  $10^{15}$  I.cm<sup>-2</sup>) à 850 et 1100°C

Nous n'observons pas de modification significative des profils après irradiation. L'augmentation de la température à 1100°C et du pouvoir d'arrêt électronique n'ont pas d'effet sur la migration du xénon. Nous prévoyons d'effectuer des analyses complémentaires par microscopie électronique en transmission et spectroscopie d'annihilation de positons pour examiner l'évolution des défauts et des bulles.



## IV. Conclusion

---

Nous avons montré que les irradiations en température n'entraînent pas de migration du xénon jusqu'à 1100°C. Pour les échantillons implantés à  $10^{16}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et irradiés avec des ions iode dans un domaine d'énergie favorisant les excitations électroniques, deux hypothèses permettent d'expliquer la stabilité du xénon :

- soit le xénon reste piégé sous forme de bulles,
- soit les bulles ont été remises en solution et les conditions d'irradiation (défauts, flux, température...) ne sont pas favorables pour entraîner une migration du xénon sous forme atomique.

Pour les échantillons implantés à  $10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et irradiés avec des ions tungstène dans un domaine d'énergie favorisant les dégâts balistiques, la quantité de défauts, créés par l'irradiation, couplée à une température de 600°C n'est pas suffisante pour faire migrer le xénon.

En ce qui concerne l'état de surface, les irradiations avec des ions tungstène entraînent une diminution de la densité des nodules de zircon à la surface des échantillons à l'ambiante et 300°C. En revanche, cette couche de nodules se maintient après une irradiation à 600°C et semble se densifier aux joints de grains. Il sera nécessaire d'effectuer des analyses complémentaires afin de mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde et la concentration en oxygène en surface. Dans le cas des irradiations avec des ions iode, aucune oxydation n'a été observée au cours des irradiations, sauf en surface, où on constate une augmentation de la teneur en oxygène, qui reste cependant inférieure à 8 % atomique.

Dans tous les cas, des expériences complémentaires (PAS, MET) sont nécessaires afin de suivre l'évolution des défauts et celle des bulles. De plus, il serait intéressant de réaliser des irradiations en température à plus fort pouvoir d'arrêt électronique pour tenter de guérir les défauts et ainsi limiter la nucléation des bulles. Cela permettrait peut-être d'observer une diffusion atomique du xénon. Cependant, dans notre cas, il est peu probable de parvenir à une guérison des défauts étendus (murs de dislocations). Pour étudier la migration atomique du xénon sous irradiation, il pourrait être intéressant d'étudier des monocristaux de ZrC.

## Conclusion générale

Ce travail se situe dans le cadre du développement des réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération de type RNR-G. Durant l'exploitation de ces réacteurs, les matériaux de gainage devront être résistants à des températures nominales de 920 °C, et dans les cas accidentels à des températures supérieures à 1600 °C. De plus, ces matériaux devront entre autre posséder une conductivité thermique élevée et agir comme barrière de diffusion pour les produits de fission et d'activation. Parmi les produits de fission, le xénon, du fait de son insolubilité, pourrait être relâché vers les matériaux de gainage et provoquer le gonflement et la fissuration des assemblages combustible. Il est donc nécessaire de déterminer le comportement du xénon dans ces matériaux de gainage. Parmi les céramiques réfractaires envisagées, le carbure de zirconium est un candidat intéressant, car il présente de bonnes capacités de rétention des produits de fission (ruthénium et césium par exemple). A notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur ses propriétés de rétention vis-à-vis des gaz de fission tel que le xénon. Dans ce contexte, nous avons cherché à déterminer le rôle de la température et de l'irradiation sur les capacités de rétention du carbure de zirconium vis-à-vis du xénon. Or, les principales méthodes de synthèse aboutissent en général à des composés de type  $ZrC_xO_y$ , dans lesquels l'oxygène se substitue au carbone, et ne permettent pas de s'affranchir complètement d'impuretés de carbone libre et d'hafnium. Par conséquent, nous avons décidé de synthétiser des échantillons de  $ZrC_xO_y$  de grande pureté et de stœchiométrie contrôlée.

Les échantillons ont été préparés au SPCTS au Centre Européen de la Céramique à Limoges. Les poudres ont été synthétisées par carboréduction thermique de la zircone, puis frittées par frittage flash (Spark Plasma Sintering) ou frittage sous charge (Hot Pressing), et le xénon a été introduit dans les échantillons par implantation ionique. Afin de vérifier le rôle de la concentration en oxygène sur la mobilité du xénon, nous avons étudié deux stœchiométries :  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  et  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ . D'autre part, nous avons suivi le rôle de la concentration en xénon sur sa migration dans  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ , en implantant les échantillons à trois fluences :  $10^{15}$ ,  $10^{16}$  et  $10^{17}$  Xe.cm<sup>-2</sup> (correspondant 0.1, 1 et 10 % at. au  $R_p$ ).

Nous avons étudié les rôles respectifs de la température et de l'irradiation sur le comportement du xénon de manière découplée. Dans ce but, nous avons d'une part effectué des recuits thermiques sous vide secondaire dans une gamme de températures s'étalant de 1500 et 1800°C, représentatives des températures incidentelles ou accidentelles. D'autre part, nous avons irradié les échantillons aux ions lourds de différentes énergies en faisant varier la température afin d'étudier les effets liés à l'excitation électronique et à l'endommagement balistique.

L'étude de la migration thermique du xénon a montré que la stabilité de l'oxycarbure de zirconium et sa stœchiométrie de départ conditionnent fortement le comportement du xénon au cours des traitements thermiques.

Par exemple à haute température (1800°C) pour la stœchiométrie  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ , dès lors que la limite de solubilité de l'oxygène est dépassée, l'oxycarbure se transforme en zircone et les contraintes engendrées par cette croissance induisent un relâchement du xénon.

En ce qui concerne l'étude du  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ , à cette température (1800°C), sa stabilité chimique et structurale est meilleure, et le comportement du xénon est essentiellement lié à la nucléation des bulles ainsi qu'à la présence de défauts. En effet, pour des concentrations en xénon de 0,1 et 1 % at. (représentatives de celles produites en réacteur) et des concentrations respectives de défauts de 6 et 60 dpa (au  $R_p$ ), le xénon n'est pas mobile, car il est piégé dans des bulles qui elles-mêmes sont bloquées dans les murs de dislocations.

En revanche, lorsque la concentration en xénon est de l'ordre de 10 % at. et que la concentration de défauts d'implantation atteint 600 dpa, le xénon est relâché du fait de la coalescence des bulles, et de leur migration aux joints de grains qui accélère le relâchement du xénon.

Les expériences d'irradiations en température, effectuées d'une part en favorisant les dégâts balistiques et d'autre part les excitations électroniques, ont montré que le xénon ne migre pas jusqu'à une température de 1100°C. Cette stabilité peut être expliquée par le piégeage du xénon sous forme de bulles, ou par une résolution du xénon sous forme atomique qui ne dispose pas dans ces conditions d'irradiation de l'énergie nécessaire pour migrer.

Dans l'ensemble, nos expériences, effectuées sous vide secondaire, montrent que l'oxycarbure de zirconium de stœchiométrie moins riche en oxygène  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  présente d'excellentes capacités de rétention du xénon à haute température (1800°C) et pour des forts taux d'endommagement (plusieurs dizaines de dpa, dans le cas des concentrations de xénon atteintes en réacteur).

En réacteur, les matériaux de gainage seront en contact avec le caloporteur hélium. En étudiant la tenue du carbure de zirconium à l'oxydation en température sous atmosphère hélium, B. Pierrat a mis en évidence le rôle protecteur d'une fine couche d'oxyde dense et non poreuse à la surface, empêchant l'oxydation du carbure sous jacent [Pierrat10]. Etant donné que l'oxycarbure est extrêmement sensible à la présence d'impureté oxydante dans le caloporteur, il sera nécessaire, non seulement d'utiliser un oxycarbure le moins riche possible en oxygène, mais également de le recouvrir d'un film protecteur, comme cela a été suggéré par Gosset *et al.* [Gosset08a].

Plusieurs perspectives de travail permettraient de compléter notre étude, à savoir :

- des irradiations à plus hautes énergies afin de déterminer l'éventuel seuil de remise en solution des bulles de xénon,
- étudier le rôle des dégâts balistiques à plus haute température, pour se rapprocher des conditions accidentelles en réacteur,
- réaliser des recuits thermiques en atmosphère représentative du gaz caloporteur (hélium).

# Liste des figures

FIGURE 1.1 ASSEMBLAGE DU COMBUSTIBLE DANS LES REP [EDF]-----	17
FIGURE 1.2 RENDEMENT DES PRODUITS DE FISSION EN FONCTION DE LEUR MASSE LORS DE LA FISSION PAR DES NEUTRONS THERMIQUES ET RAPIDES DE $^{235}\text{U}$ ET DU $^{239}\text{Pu}$ [BAILLY96]-----	18
FIGURE 1.3 SECTIONS EFFICACES DE CAPTURE ET DE FISSION DE A) $^{235}\text{U}$ , B) $^{239}\text{Pu}$ ET $^{238}\text{U}$ EN FONCTION DE L'ENERGIE DU NEUTRON (SCHEMA TIRE DE LA THESE DE RENE BES [BES10])-----	21
FIGURE 1.4 PRINCIPE D'UN RNR-G [CEA06]-----	23
FIGURE 1.5 SCHEMA DES CONCEPTS D'ASSEMBLAGE COMBUSTIBLE: A) CONCEPT PLAQUE [CARRE10] ET B) CONCEPT AIGUILLE [CEA06]-----	24
FIGURE 1.6 A) FIBRES DE SiC [CABRERO09], B) COUPE TRANSVERSE DE $\text{SiC}_{\text{FIBRE}}/\text{SiC}$ [CEA08] ET C) FRACTURE DE $\text{SiC}_{\text{FIBRE}}/\text{SiC}$ AVEC UNE INTERPHASE EN CARBONE [CEA07]-----	27
FIGURE 1.7 STRUCTURE CRISTALLINE DU CARBURE DE ZIRCONIUM-----	29
FIGURE 1.8 LIAISONS DU $\text{ZrC}_x$ CUBIQUE A FACES CENTREES : A) LIAISON DE TYPE $\text{Pd}\bar{\Pi}$ ET B) LIAISON DE TYPE $\text{Pd}\sigma$ [LI03]-----	29
FIGURE 1.9 DIAGRAMME TERNAIRE PRESENTANT LES DOMAINES DE STABILITE DES PHASES OXYCARBURES $\text{ZrC}_x\text{O}_y$ [GENDRE10]-----	30
FIGURE 1.10 EVOLUTION DU PARAMETRE DE MAILLE EN FONCTION DU RAPPORT C/ZR DANS $\text{ZrC}_x$ [GENDRE10]-----	31
FIGURE 1.11 REPRESENTATION DES DEFAUTS PONCTUELS DANS UN CRISTAL. LES CERCLES BLEUS ET ROUGES REPRESENTENT LES ATOMES CONSTITUTIFS DU RESEAU. LES CERCLES VIOLET ET VERT SYMBOLISENT DES ATOMES DIFFERENTS DU RESEAU-----	32
FIGURE 1.12 REPRESENTATION DE DEUX TYPES DE DISLOCATIONS (A) COIN ET (B) VIS [MINES]-----	33
FIGURE 1.13 MICROGRAPHIES MET D'UN GRAIN DE $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ PRESENTANT UN MUR DE DISLOCATIONS [GENDRE10]-----	33
FIGURE 1.14 MICROGRAPHIES MET D'UN ECHANTILLON DE ZRC IRRADIE AVEC DES IONS OR DE 4 MeV A (A) $10^{13}$ (B) $5 \times 10^{14}$ ET (C) $5 \times 10^{15}$ $\text{AU}\cdot\text{cm}^{-2}$ [GOSSET08A]-----	36
FIGURE 1.15 MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON DE ZRC RECUIT A 600°C SOUS ATMOSPHERE ARGON-OXYGENE [SHIMADA98]-----	37
FIGURE 1.16 SCHEMA DE GRAINS $\text{UO}_2$ ILLUSTRANT LES MECANISMES D'EMISSION DES GAZ DE FISSION [SZUTA03]-----	39
FIGURE 1.17 PROFILS DE CONCENTRATION DU XENON OBTENUS PAR RBS AVEC DES IONS $^4\text{He}$ A 5 MeV POUR DIFFERENTS RECUITS [DEGUELDRE01]-----	41
FIGURE 1.18 (A-D) SCHEMA DU CHEMIN DE MIGRATION DU XENON ASSISTE PAR UN MECANISME TRILACUNAIRE COMPOSE DE DEUX LACUNES D'OXYGENE EN ROUGE ET D'UNE LACUNE D'URANIUM EN BLEU DANS $\text{UO}_2$ [YUN08]-----	42
FIGURE 1.19 MICROGRAPHIE REALISEE SUR UN ECHANTILLON $\text{UO}_2$ IRRADIE EN TEMPERATURE [TURNBULL70]-----	43
FIGURE 1.20 SCHEMA REPRESENTANT LE MODELE D'EVANS DE MOUVEMENT ORIENTE DES BULLES [EVANS95]-----	45
FIGURE 1.21 SCHEMA REPRESENTANT LA CROISSANCE DES BULLES PAR MIGRATION COALESCENCE-----	46
FIGURE 1.22 SCHEMA REPRESENTANT LA CROISSANCE DES BULLES PAR MURISSEMENT D'OSTWALD-----	46
FIGURE 1.23 PROCESSUS DE TURNBULL DE RESOLUTION DES BULLES INTRAGRANULAIRES DANS $\text{UO}_2$ [WHITE08]-----	47
FIGURE 1.24 MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON $\text{UO}_2$ IRRADIE ET RECUIT 1 HEURE A 1545°C [ZACHARIE98]-----	48
FIGURE 1.25 SCHEMA D'UNE BULLE LENTICULAIRE SITUEE AU JOINT DE GRAINS [WHITE08]-----	48
FIGURE 1.26 (A-E) EVOLUTION DES BULLES INTERGRANULAIRES DANS UN POLYCRISTAL ET (F) CLICHE MEB DE BULLES DANS $\text{UO}_2$ [MILLET11]-----	49
FIGURE 1.27 MICROGRAPHIES MEB D'ECHANTILLONS $\text{UO}_2$ AYANT UN BURN-UP DE (A) 13 GWJ/TU ET RECUIT 2 MIN A 1700°C, AINSI QU'UN BURN-UP DE 21 GWJ/TU ET RECUITS (B) 2 MIN ET (C) 30 MIN A 1800°C [WHITE04]-----	50
FIGURE 2.1 DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL-----	55
FIGURE 2.2 MICROGRAPHIES MET DES POUDRES COMMERCIALES A) DE ZIRCON ET B) DE CARBONE [GENDRE10]-----	57
FIGURE 2.3 RAMPES DE TEMPERATURES UTILISEES LORS DE LA SYNTHESE DES POUDRES DE $\text{ZrC}_x\text{O}_{1-x}$ -----	58
FIGURE 2.4 MICROGRAPHIES MEB DES POUDRES DE $\text{ZrC}_{0,80}\text{O}_{0,20}$ (A,C,E) ET DE $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ (B,D,F)-----	59
FIGURE 2.5 (A-D) DESCRIPTION SCHEMATIQUE DES DIFFERENTES ETAPES DE FRITTAGE EN PHASE SOLIDE [GENDRE10]-----	60
FIGURE 2.6 SCHEMA DU FRITTAGE SOUS CHARGE (HP)-----	61
FIGURE 2.7 SCHEMA DU FRITTAGE FLASH (SPS)-----	62

FIGURE 2.8 (A) MICROGRAPHIE MEB DE $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ ET (B) DISTRIBUTION DE LA TAILLE DE GRAINS ASSOCIEE -	63
FIGURE 2.9 SCHEMA DES DECOUPES DE PASTILLES ET PHOTOS D'ECHANTILLONS POLIS ET DECOUPES DANS LE CŒUR ET SUR LE BORD DE LA PASTILLE-----	64
FIGURE 2.10 (A) PROFIL D'IMPLANTATION DU $^{136}Xe$ A 800 KEV DANS UNE MATRICE DE $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ET (B) PROFIL DES LACUNES GENEREES PAR L'IMPLANTATION -----	67
FIGURE 2.11 REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES DEUX FOURS-----	70
FIGURE 2.12 PHOTO DU FOUR A INDUCTION EN FONCTIONNEMENT -----	71
FIGURE 2.13 SCHEMA REPRESENTANT LES TROIS ACCELERATEURS SUR LA PLATEFORME JANNUS A SACLAY [TROCELLIER] -----	72
FIGURE 2.14 PHOTO DE L'ACCELERATEUR EPIMETHEE [TROCELLIER]-----	73
FIGURE 2.15 SCHEMA DE PRINCIPE D'UN TANDEM -----	74
FIGURE 2.16 SCHEMA DE LA CELLULE D'IRRADIATION ET PHOTO DU PORTE-ECHANTILLONS -----	75
FIGURE 2.17 SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ANALYSE SIMS [SIMS] -----	77
FIGURE 2.18 SCHEMA DE PRINCIPE D'UN SIMS IMS 6F -----	78
FIGURE 2.19 PROFILS, OBTENUS AVEC UN FAISCEAU D'IONS PRIMAIRES $O_2^+$ , D'UN ECHANTILLON DE $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ IMPLANTE A $10^{16} Xe.cm^{-2}$ EN $^{136}Xe$ (EN BLEU) ET D'UN ECHANTILLON IMPLANTE A $10^{16} Xe.cm^{-2}$ EN $^{129}Xe$ (EN ROUGE) -----	79
FIGURE 2.20 SPECTRES EN ENERGIE DES IONS DETECTES AUX MASSES 136 ET 122 POUR UNE FENETRE DE 25 eV- 80	80
FIGURE 2.21 MICROGRAPHIE D'UN ECHANTILLON DE $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ IMPLANTE A $10^{15} Xe.cm^{-2}$ ET ANALYSE PAR SIMS -----	81
FIGURE 2.22 PROFIL 2D D'UN ECHANTILLON TEL QU'IMPLANTE DE $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ -----	82
FIGURE 2.23 PROFIL MOYEN D'UN CRATERE DE L'ECHANTILLON -----	82
FIGURE 2.24 EXEMPLE D'ACQUISITION PAR SIMS DES SIGNAUX DE $^{12}C$ , $^{16}O$ , $^{96}Zr^{16}O_2$ , $^{136}Xe$ SUR UN ECHANTILLON DE $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ IMPLANTE EN XENON 136 -----	83
FIGURE 2.25 SCHEMA DE LA SUPERPOSITION DES PROFILS SIMS ET SRIM -----	84
FIGURE 2.26 SPECTRE RBS OBTENU AVEC DES ALPHAS DE 5 MeV POUR UN ECHANTILLON DE $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ IMPLANTE EN $^{136}Xe$ -----	85
FIGURE 2.27 COMPARAISON ENTRE LE SPECTRE EXPERIMENTAL RBS ET LE SPECTRE SIMULE PAR SIMNRA [MAYER97] -----	85
FIGURE 2.28 AJUSTEMENT OBTENU PAR SIMNRA ET AJUSTEMENT GAUSSIEN ASSOCIE -----	86
FIGURE 2.29 SECTION EFFICACE DE LA REACTION $^{16}O(A,A')^{16}O$ EN FONCTION DE L'ENERGIE DES IONS $^4He^{2+}$ INCIDENTS [CHEVARIER] -----	87
FIGURE 2.30 SPECTRE NBS OBTENU AVEC DES ALPHAS DE 7,5 MeV POUR UN ECHANTILLON DE $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ ----	87
FIGURE 2.31 SCHEMA DU PROTOCOLE DE PREPARATION DES LAMES MINCES POUR L'OBSERVATION AU MET ----	90
FIGURE 2.32 SCHEMA D'UNE LAME MET REALISEE PAR ABRASION IONIQUE ET OBSERVEE DANS NOTRE ETUDE--	90
FIGURE 2.33 SCHEMA DE PRINCIPE DU FAISCEAU DE POSITONS A L'INRNE -----	91
FIGURE 2.34 PRINCIPE DE MODERATION DES ELECTRONS [POSITON] -----	91
FIGURE 2.35 SPECTRE D'ELARGISSEMENT DOPPLER -----	92
FIGURE 3.1 (A) SPECTRES NBS ET (B) PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE D'UN ECHANTILLON DE $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ POLI, PRECUI DE POLISSAGE, IMPLANTE ET PRECUI, ET RECUI 1 ET 16 HEURES A 1800°C. LA LIGNE EN TIRETES GRIS SYMBOLISE LA TENEUR EN OXYGENE DES POUDRES AVANT FRITTAGE. -----	96
FIGURE 3.2 MICROGRAPHIES MEB ET PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE D'UN ECHANTILLON DE $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ (A,B) POLI, (C,D) IMPLANTE ET PRECUI, RECUI (E,F) 1 ET (G,H) 16 HEURES A 1800°C-----	98
FIGURE 3.3 (A,B,D) MICROGRAPHIES MET D'UN ECHANTILLON DE $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ IMPLANTE ET PRECUI, ET ANALYSES CHIMIQUES EDS: (E) DANS UNE ZONE SANS NODULE ET (C) DANS UN NODULE -----	99
FIGURE 3.4 PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE DE $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ IMPLANTE A $10^{17} Xe.cm^{-2}$ POUR DES RECUI 1 ET 30 HEURES A 1800°C-----	100
FIGURE 3.5 DIAGRAMME TERNAIRE PRESENTANT LES DOMAINES DE STABILITE DES PHASES OXYCARBURES $ZrC_xO_y$ [GENDRE10] -----	101
FIGURE 3.6 PROFIL DE CONCENTRATION EN OXYGENE DANS UN ECHANTILLON IMPLANTE ET PRECUI A 1400°C	102
FIGURE 3.7 PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE D'UN ECHANTILLON DE $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ POLI, IMPLANTE ET PRECUI, ET RECUI DE 1 A 13 HEURES A 1700°C. LA LIGNE EN TIRETES GRIS SYMBOLISE LA TENEUR EN OXYGENE DES POUDRES AVANT FRITTAGE. -----	104
FIGURE 3.8 MICROGRAPHIES MEB ET PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE D'UN ECHANTILLON DE $ZrC_{0,80}O_{0,20}$ (A-B) POLI ET RECUI (C-D)1, (E-F) 7 ET (G-H) 13 HEURES A 1700°C -----	105
FIGURE 3.9 IMAGES DE MICROSCOPIE OPTIQUE ET SPECTRES RAMAN REALISES SUR UN ECHANTILLON (A-B) POLI ET (C-D) RECUI 7 HEURES A 1700°C. (E) SPECTRES RAMAN DES ECHANTILLONS DE ZrC APRES RECUI A L'AIR POUR DES TEMPERATURES VARIANT DE 550 A 950 °C PENDANT 1 HEURE [TAMURA90]. -----	106

FIGURE 3.10 PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE D'UN ECHANTILLON POLI, IMPLANTE ET PRECUI, ET RECUI 1 A 6 HEURES A 1800°C. LA LIGNE EN TIRETES GRIS SYMBOLISE LA TENEUR EN OXYGENE DES POUDRES AVANT FRITTAGE.----- 107

FIGURE 3.11 MICROGRAPHIES MEB ET PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE D'UN ECHANTILLON (A-B) POLI, RECUI (C-D) 1 (E-G) 3, ET (H-J) 6 HEURES A 1800°C ----- 108

FIGURE 3.12 (A) IMAGE DE MICROSCOPIE OPTIQUE ET (B) SPECTRES RAMAN REALISES SUR UN ECHANTILLON DE  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  RECUI 3 HEURES A 1800°C----- 109

FIGURE 3.13 CONCENTRATION EN OXYGENE TOTALE SUR UNE EPAISSEUR DE 400 NM EN FONCTION DU TEMPS DE RECUI A 1700 ET 1800°C. LES DROITES RELIANT LES SYMBOLES ONT ETE TRACEES POUR GUIDER L'ŒIL. 110

FIGURE 3.14 PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE D'UN ECHANTILLON POLI, IMPLANTE ET PRECUI, RECUI 2 ET 4 HEURES A 1500°C, 1 ET 8 HEURES A 1600°C AINSI QUE 1 ET 3 HEURES A 1800°C. LA LIGNE EN TIRETES GRIS SYMBOLISE LA TENEUR EN OXYGENE DES POUDRES AVANT FRITTAGE. ----- 111

FIGURE 3.15 MICROGRAPHIES MEB ET PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE D'UN ECHANTILLON (A-B) POLI, (C-D) IMPLANTE ET PRECUI, RECUI (E-F) 4 HEURES A 1500°C ET (G-H) 3 HEURES A 1800°C----- 112

FIGURE 3.16 IMAGES OPTIQUES ASSOCIEES AUX SPECTRES RAMAN SUR UN ECHANTILLON (A-B) POLI, (C-D) IMPLANTE ET PRECUI, ET (E-F) RECUI 3 HEURES A 1800°C ----- 113

FIGURE 3.17 PROFILS DE CONCENTRATION EN  $^{136}Xe$  POUR UN ECHANTILLON IMPLANTE (800 KEV,  $10^{16} Xe.cm^{-2}$ ) ET PRECUI, RECUI A 1500, 1600 ET 1800°C ----- 115

FIGURE 3.18 PROFILS DE CONCENTRATION EN  $^{136}Xe$  POUR UN ECHANTILLON IMPLANTE (800 KEV,  $10^{16} Xe.cm^{-2}$ ) ET PRECUI, RECUI A (A) 1700 ET (B) 1800°C----- 117

FIGURE 3.19 RELACHEMENT EN XENON EN FONCTION DU POURCENTAGE ATOMIQUE EN OXYGENE PRESENT DANS LES 400 PREMIERS NANOMETRES DES ECHANTILLONS DE  $ZrC_{0,80}O_{0,20}$  IMPLANTES A  $10^{16} At.cm^{-2}$ ----- 118

FIGURE 3.20 CONCENTRATION EN OXYGENE TOTALE SUR UNE EPAISSEUR DE 400 NM EN FONCTION DU TEMPS DE RECUI A 1700 ET 1800°C SUR LEQUEL EST REPORTE LES DIFFERENTS PROCESSUS DE PHYSIQUE DE MIGRATION DU XENON----- 119

FIGURE 3.21 SPECTRES RBS ( $E_A = 5 MeV$ ) D'UN ECHANTILLON IMPLANTE (800 KEV,  $10^{16} Xe.cm^{-2}$ ), IMPLANTE ET PRECUI, RECUI A 1500, 1600 ET 1700°C ----- 120

FIGURE 3.22 PROFILS DE CONCENTRATION EN  $^{136}Xe$  D'UN ECHANTILLON IMPLANTE (800 KEV,  $10^{16} Xe.cm^{-2}$ ) ET PRECUI, RECUI 1, 8 ET 16 HEURES A 1800°C----- 121

FIGURE 3.23 MICROGRAPHIES MET DE DEUX ECHANTILLONS IMPLANTES A  $10^{16} Xe.cm^{-2}$  ET RECUI (A-B) 1 ET (C-D) 16 HEURES A 1800°C ----- 122

FIGURE 3.24 DISTRIBUTIONS DE LA TAILLE DES BULLES DE DEUX ECHANTILLONS IMPLANTES A  $10^{16} Xe.cm^{-2}$  ET RECUI (A) 1 ET (B) 16 HEURES A 1800°C----- 123

FIGURE 3.25 VARIATION DE S EN FONCTION DE (A) L'ENERGIE DES POSITONS E ET (B) DE W POUR UN ECHANTILLON POLI ET PRECUI DE POLISSAGE. LES SYMBOLES REPRESENTENT LES POINTS EXPERIMENTAUX. LES LIGNES CORRESPONDENT A (A) L'AJUSTEMENT PAR VEFFIT ET A (B) UN AJUSTEMENT LINEAIRE ----- 124

FIGURE 3.26 VARIATION DE S EN FONCTION DE (A) L'ENERGIE DES POSITONS E ET DE (B) W POUR UN ECHANTILLON IMPLANTES A  $10^{16} Xe.cm^{-2}$ , IMPLANTE ET PRECUI, RECUI 1 ET 16 HEURES A 1800°C. LES SYMBOLES REPRESENTENT LES POINTS EXPERIMENTAUX. LES LIGNES CORRESPONDENT A (A) L'AJUSTEMENT PAR VEFFIT ET A (B) UN AJUSTEMENT LINEAIRE ----- 125

FIGURE 3.27 PROFILS DE CONCENTRATION EN  $^{136}Xe$  D'UN ECHANTILLON IMPLANTE (800 KEV,  $10^{15} Xe.cm^{-2}$ ) ET PRECUI, RECUI 1, 8, 16 ET 24 HEURES A 1800°C ----- 126

FIGURE 3.28 MICROGRAPHIES MET D'UN ECHANTILLON IMPLANTE A  $10^{15} Xe.cm^{-2}$  ET RECUI 16 HEURES A 1800°C ----- 127

FIGURE 3.29 DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES BULLES D'UN ECHANTILLON IMPLANTE A  $10^{15} Xe.cm^{-2}$  ET RECUI 16 HEURES A 1800°C ----- 128

FIGURE 3.30 VARIATION DE S EN FONCTION DE L'ENERGIE DES POSITONS E (A) ET DE W (B) POUR UN ECHANTILLON IMPLANTE A  $10^{15} Xe.cm^{-2}$ , IMPLANTE ET PRECUI, RECUI 1 ET 16 HEURES A 1800°C. LES SYMBOLES REPRESENTENT LES POINTS EXPERIMENTAUX. LES LIGNES CORRESPONDENT A (A) L'AJUSTEMENT PAR VEFFIT ET A (B) UN AJUSTEMENT LINEAIRE ----- 128

FIGURE 3.31 VARIATION DE S EN FONCTION DE W POUR DES ECHANTILLONS IMPLANTES A  $10^{15}$  ET  $10^{16} Xe.cm^{-2}$ . LES SYMBOLES REPRESENTENT LES POINTS EXPERIMENTAUX ET LES LIGNES CORRESPONDENT A UN AJUSTEMENT LINEAIRE ----- 130

FIGURE 3.32 PROFILS DE CONCENTRATION EN  $^{136}Xe$  D'UN ECHANTILLON IMPLANTE (800 KEV,  $10^{17} Xe.cm^{-2}$ ), IMPLANTE ET PRECUI, RECUI 1, 6H30, 16, 24 ET 32 HEURES A 1800°C ----- 131

FIGURE 3.33 EVOLUTION DU RAPPORT C/C(0,T) EN FONCTION DU TEMPS DE RECUI POUR LES ECHANTILLONS IMPLANTES A  $10^{17} Xe.cm^{-2}$  ET RECUI A 1800°C ----- 133

FIGURE 3.34 SCHEMA D'UNE LAME MET ----- 134

FIGURE 3.35 MICROGRAPHIES MET D'UN ECHANTILLON IMPLANTE A $10^{17}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ET RECUIT 1 HEURE A 1800°C. LES CLICHES DE A A E ONT ETE REALISEES DANS LA ZONE 2 (MILIEU DE LA LAME), LE CLICHE F DANS LA ZONE 1 (BORD DE LAME).-----	135
FIGURE 3.36 ANALYSE EDS D'UN ECHANTILLON IMPLANTE A $10^{17}$ Xe.cm <sup>-2</sup> RECUIT 1 HEURE A 1800°C-----	136
FIGURE 3.37 DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES BULLES INTRAGRANULAIRES D'UN ECHANTILLON IMPLANTE A $10^{17}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ET RECUIT 1 HEURE A 1800°C-----	137
FIGURE 3.38 A,C,D,E,F : MICROGRAPHIES MET D'UN ECHANTILLON IMPLANTE A $10^{17}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ET RECUIT 30 HEURES A 1800°C. L'IMAGE B SCHEMATISE LE CLICHE A.-----	139
FIGURE 3.39 DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES BULLES INTRAGRANULAIRES D'UN ECHANTILLON IMPLANTE A $10^{17}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ET RECUIT 30 HEURES A 1800°C-----	140
FIGURE 3.40 VISION SCHEMATIQUE DE LA MORPHOLOGIE DES BULLES, ET DE LEURS LOCALISATIONS DANS LE GRAIN, DANS UN ECHANTILLON IMPLANTE A 10 % ATOMIQUE ET RECUIT 1 ET 30 HEURES A 1800°C-----	141
FIGURE 3.41 SCHEMA PRESENTANT LES PROFONDEURS SONDEES PAR MEB EN FONCTION DE LA TENSION D'ACCELERATION DES ELECTRONS PRIMAIRES-----	142
FIGURE 3.42 MICROGRAPHIES MEB REALISEES A UNE ENERGIE DE 5 kV SUR DES ECHANTILLONS IMPLANTES A $10^{17}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ET RECUIES 1 ET 30 HEURES A 1800°C-----	142
FIGURE 3.43 MICROGRAPHIES MEB REALISEES A UNE ENERGIE DE 2 kV SUR DES ECHANTILLONS RECUIES 6 HEURES 30 MINUTES ET 14 HEURES A 1800°C-----	143
FIGURE 3.44 MICROGRAPHIES MEB REALISEES A UNE ENERGIE DE 10 kV D'ECHANTILLONS RECUIES 24 ET 32 HEURES A 1800°C-----	144
FIGURE 3.45 SCHEMA PRESENTANT LA CROISSANCE DES BULLES INTRAGRANULAIRES AU COURS DU TEMPS DE RECUIT A 1800°C POUR UNE FLUENCE D'IMPLANTATION DE $10^{17}$ Xe.cm <sup>-2</sup> -----	146
FIGURE 3.46 SCHEMA PROPOSANT UN MECANISME DE RELACHEMENT DU XENON POUR UNE FLUENCE DE $10^{17}$ Xe.cm <sup>-2</sup> -----	147
FIGURE 4.1 EVOLUTION DES POUVOIRS D'ARRET ELECTRONIQUE, NUCLEAIRE ET TOTAL DE ZrC <sub>0,95</sub> O <sub>0,05</sub> POUR DES IONS TUNGSTENE DE 2,85 MeV, IODE DE 63 ET 200 MeV. LE MAXIMUM DU PROFIL D'IMPLANTATION DU XENON ( $R_p(Xe)$ ) EST INDIQUE SUR LE GRAPHIQUE.-----	153
FIGURE 4.2 PHOTO DE L'ELEMENT CHAUFFANT UTILISE SUR LA PLATEFORME JANNUS-----	154
FIGURE 4.3 (A) PROFILS DE DISTRIBUTION DES IONS <sup>136</sup> Xe (800 keV, $10^{15}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ) ET W (2,85 MeV, $5 \times 10^{15}$ W.cm <sup>-2</sup> ) ET (B) PROFILS DES DEFAUTS GENERES PAR L'IMPLANTATION DE <sup>136</sup> Xe ET L'IRRADIATION DE W DANS ZrC <sub>0,95</sub> O <sub>0,05</sub> -----	155
FIGURE 4.4 MICROGRAPHIES MEB REALISEES A 5 kV SUR UN ECHANTILLON (A) IMPLANTE ET PRECUIT, (B) IRRADIE A TEMPERATURE AMBIANTE, (C) 300 ET (D) 600°C AVEC DES IONS W (2,85 MeV, $5 \times 10^{15}$ W.cm <sup>-2</sup> )-----	156
FIGURE 4.5 PROFILS DE CONCENTRATION EN <sup>136</sup> Xe D'UN ECHANTILLON IMPLANTE (800 keV, $10^{15}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ) ET PRECUIT, IRRADIES AVEC DES IONS W (2,85 MeV, $5 \times 10^{15}$ W.cm <sup>-2</sup> ) A TEMPERATURE AMBIANTE, 300 ET 600°C-----	157
FIGURE 4.6 PHOTO DE LA CELLULE D'IRRADIATION DE L'IPNL-----	158
FIGURE 4.7 (A) PROFILS DE CONCENTRATION DES IONS <sup>136</sup> Xe (800 keV, $10^{16}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ) ET I (63 MeV, $10^{15}$ I.cm <sup>-2</sup> ) ET (B) PROFILS DE DEFAUTS GENERES PAR L'IMPLANTATION DE <sup>136</sup> Xe ET L'IRRADIATION DE I DANS ZrC <sub>0,95</sub> O <sub>0,05</sub> -----	159
FIGURE 4.8 MICROGRAPHIES MEB REALISEES A 10 kV ET PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE D'UN ECHANTILLON (A-B) IMPLANTE ET PRECUIT, (C-D) IRRADIE A TEMPERATURE AMBIANTE, (E-F) A 650 ET (G-H) 850°C AVEC DES IONS I (63 MeV, $10^{15}$ I.cm <sup>-2</sup> )-----	161
FIGURE 4.9 MICROGRAPHIES MET SUR UN ECHANTILLON (A) IMPLANTE A $10^{16}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ET PRECUIT, ET (B,C) IRRADIE A 650°C AVEC DES IONS I (63 MeV, $10^{15}$ I.cm <sup>-2</sup> )-----	162
FIGURE 4.10 PROFILS DE CONCENTRATION EN <sup>136</sup> Xe D'UN ECHANTILLON IMPLANTE (800 keV, $10^{16}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ) ET PRECUIT, IRRADIES AVEC DES IONS I (63 MeV, $10^{15}$ I.cm <sup>-2</sup> ) A L'AMBIANTE, 650 ET 850°C-----	163
FIGURE 4.11 (A) PROFILS DE CONCENTRATION DES IONS Xe (800 keV, $10^{16}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ) ET I (200 MeV, $10^{15}$ I.cm <sup>-2</sup> ) ET (B) PROFILS DE DEFAUTS GENERES PAR L'IMPLANTATION DE Xe ET L'IRRADIATION DE I DANS ZrC <sub>0,95</sub> O <sub>0,05</sub> -----	165
FIGURE 4.12 MICROGRAPHIES MEB REALISEES A 5 kV ET PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE D'UN ECHANTILLON (A,B) IMPLANTE ET PRECUIT, IRRADIE A (C-D) 850 ET (E-F) 1100°C AVEC DES IONS I (200 MeV, $10^{15}$ I.cm <sup>-2</sup> )-----	166
FIGURE 4.13 MICROGRAPHIES MEB REALISEES A 5kV ET PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE UN ECHANTILLON (A,B) IMPLANTE ET PRECUIT PUIS RECUI 1 HEURE A 1800°C, IRRADIE A 1100°C AVEC DES IONS I (200 MeV, $10^{15}$ I.cm <sup>-2</sup> )-----	167
FIGURE 4.14 PROFILS DE CONCENTRATION EN <sup>136</sup> Xe D'UN ECHANTILLON IMPLANTE (800 keV, $10^{16}$ Xe.cm <sup>-2</sup> ) ET PRECUIT, IRRADIES AVEC DES IONS I (200 MeV, $10^{15}$ I.cm <sup>-2</sup> ) A 850 ET 1100°C-----	167
FIGURE 1 : REPRESENTATION DE LA DIFFUSION ELASTIQUE-----	181



# Liste des tableaux

TABLEAU 1.1 POURCENTAGES DES PRINCIPAUX PRODUITS DE FISSION GENERES PAR LA FISSION DU $^{239}\text{Pu}$ ET TEMPS DE DEMI-VIE DES PRODUITS DE FISSION LES PLUS ABONDANTS [AIEA]-----	22
TABLEAU 1.2 : CARACTERISTIQUES DU SiC, TiC, $\text{ZrC}_{0,98}$ , TiN ET ZrN -----	26
TABLEAU 1.3 ENERGIES DE FORMATION DES LACUNES DU CARBONE, DE ZIRCONIUM ET DES PAIRES DE SCHOTTKY DANS ZrC [Li03]-----	34
TABLEAU 1.4 POURCENTAGES DES POUVOIRS D'ARRET DANS $\text{UO}_2$ POUR DIFFERENTES SOURCES D'IRRADIATION [MATZKE92]-----	35
TABLEAU 1.5 IONS INCIDENTS, FLUENCES D'IRRADIATION, NOMBRES DE DPA CREEES, TEMPERATURES D'IRRADIATION ET DEFAUTS OBSERVES PAR MET APRES DES IRRADIATIONS DANS ZrC-----	36
TABLEAU 1.6 GAMMES DE TEMPERATURES, CONCENTRATIONS DE XENON ET ENERGIES D'ACTIVATION DES ETUDES DE DIFFUSION DU XENON DANS DES ECHANTILLONS $\text{UO}_2$ IRRADIES EN REACTEUR ET RECUIES-----	40
TABLEAU 1.7 VITESSE DE TRANSPORT ( $\nu$ ) ET COEFFICIENT DE DIFFUSION ( $D$ ) MOYENS DU XENON DANS DES ECHANTILLONS DE TiN IMPLANTES A UNE ENERGIE DE 800 KEV ET UNE FLUENCE DE $5 \times 10^{15} \text{Xe.cm}^{-2}$ [BES10]-----	41
TABLEAU 1.8 TENEURS EN OXYGENE AVANT RECUI, GAMMES DE TEMPERATURES, TEMPS DE RECUI ET RELACHEMENTS DE XENON POUR UN ETUDE DE DIFFUSION DU XENON DANS DES POUDRES DE $\text{ZrC}_{0,76}$ , $\text{ZrC}_{0,83}$ ET $\text{ZrC}_{0,91}$ [AUSKERN67]-----	42
TABLEAU 2.1 CARACTERISTIQUES DES POUDRES PRECURSEURS-----	56
TABLEAU 2.2 CONDITIONS DE FRITTAGE ET PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES PASTILLES FRITTEES-----	63
TABLEAU 2.3 DESCRIPTION DES DIFFERENTES ETAPES DU PROTOCOLE DE POLISSAGE DES ECHANTILLONS DE $\text{ZrC}_x\text{O}_{1-x}$ -----	64
TABLEAU 2.4 CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS ETUDIES-----	65
TABLEAU 2.5 ECHANTILLONS IMPLANTES ET CONDITIONS D'IMPLANTATION DU XENON-----	68
TABLEAU 2.6 PROFONDEUR MOYENNE ( $R_p$ ), DISPERSION DE LA DISTRIBUTION ( $\Sigma$ ), ET NOMBRE DE DPA OBTENUS POUR UNE SIMULATION SRIM DE L'IMPLANTATION DE $^{136}\text{Xe}$ AVEC UNE ENERGIE DE 800 KEV DANS $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ -----	68
TABLEAU 2.7 PROFONDEUR ABRASEE EN FONCTION DE LA FLUENCE D'IMPLANTATION DANS $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ -----	69
TABLEAU 3.1 RELACHEMENT DE XENON ET ERREUR ASSOCIEE POUR LES ECHANTILLONS IMPLANTES A $10^{16} \text{Xe.cm}^{-2}$ ET RECUIES A 1500, 1600 ET 1800°C-----	116
TABLEAU 3.2 RELACHEMENT DE XENON DES ECHANTILLONS IMPLANTES A $10^{16} \text{Xe.cm}^{-2}$ ET RECUIES A 1700°C ET 1800°C-----	117
TABLEAU 3.3 TAILLES DES BULLES OBSERVEES DANS LES ECHANTILLONS IMPLANTES A $10^{16} \text{Xe.cm}^{-2}$ ET RECUIES 1 ET 16 HEURES A 1800°C-----	123
TABLEAU 3.4 VALEURS ABSOLUES ET EVOLUTION DES PENTES DES DROITES D'AJUSTEMENT DE S(W). L'ERREUR SUR LA PENTE S(W) EST DE L'ORDRE DE $\pm 0,03$ [DJORELOV11].-----	125
TABLEAU 3.5 RELACHEMENT ET VITESSE DE TRANSPORT DES ECHANTILLONS IMPLANTES A $10^{15} \text{Xe.cm}^{-2}$ ET RECUIES 1, 8, 16 ET 24 HEURES A 1800°C. L'ERREUR SUR LA PENTE S(W) A ETE DETERMINEE A 0,06 [DJORELOV11].-----	127
TABLEAU 3.6 VALEURS ABSOLUES ET EVOLUTION DE LA PENTE DES DROITES D'AJUSTEMENT DE S(W). L'ERREUR SUR LA PENTE S(W) EST DE L'ORDRE DE $\pm 0,03$ [DJORELOV11].-----	129
TABLEAU 3.7 RELACHEMENT DU XENON ET CARACTERISTIQUES DES GAUSSIENNES (SOMMET S ET ECART TYPE $\Sigma$ ) POUR LES ECHANTILLONS IMPLANTES A $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$ ET RECUIES 1 HEURE, 6 HEURES 30 MINUTES, 16, 24 ET 32 HEURES A 1800°C-----	132
TABLEAU 3.8 COEFFICIENTS DE DIFFUSION DETERMINES A PARTIR DE LA DEUXIEME GAUSSIENNE-----	133
TABLEAU 3.9 TAILLES DES BULLES, SIGMA ASSOCIES ET QUANTITE DE CHAQUE POPULATION POUR UN ECHANTILLON IMPLANTE A $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$ RECUI 1 HEURE A 1800°C-----	137
TABLEAU 3.10 TAILLES DES BULLES, SIGMA ASSOCIES ET QUANTITE DE CHAQUE POPULATION POUR UN ECHANTILLON IMPLANTE A $10^{17} \text{Xe.cm}^{-2}$ RECUI 30 HEURES A 1800°C-----	140
TABLEAU 3.11 COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET RELACHEMENTS ISSUS DE LA LITTERATURE ET COMPARES A NOS RESULTATS. L'ETOILE INDIQUE QU'IL S'AGIT DES VALEURS ESTIMEES.-----	148
TABLEAU 4.1 POUVOIRS D'ARRET NUCLEAIRE ET ELECTRONIQUE DE $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ POUR DES IONS W DE 2,85 MEV ET I DE 63 ET 200 MEV AU $R_p(\text{Xe})$ -----	152
TABLEAU 4.2 CONDITIONS D'IMPLANTATION ET D'IRRADIATION DES ECHANTILLONS DE $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ -----	155
TABLEAU 4.3 CONDITIONS D'IMPLANTATION ET D'IRRADIATION DES ECHANTILLONS DE $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$ . L'ETOILE INDIQUE QU'UNE DEGRADATION DU VIDE S'EST PRODUITE LORS DE L'IRRADIATION.-----	159



# Annexe 1 : Théorie de la diffusion

La diffusion est une mise en mouvement de particules d'une espèce donnée, due à la présence d'un gradient de concentration  $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ . Il s'établit alors un flux de particules proportionnel au gradient de concentration et dans le sens descendant de celui-ci [Philibert].

La concentration des particules à une profondeur  $x$  et à un temps  $t$  est notée  $C(x,t)$ . Dans le cas d'un système unidirectionnel et en régime permanent, le phénomène de diffusion est formalisé par la première loi de Fick :

$$J(x,t) = -D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (1)$$

avec  $J(x,t)$  : le flux de particules

$D$  : le coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ )

$C(x,t)$  : la concentration de la particule exprimée en pourcent atomique à une profondeur  $x$  et à un temps  $t$ .

Le signe "-" traduit le fait que la diffusion des particules se produit des zones à fortes concentrations vers les zones à faibles concentrations.

En régime non permanent, l'équation de conservation 2 s'applique traduisant l'évolution de la concentration au cours du temps.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \quad (2)$$

A partir des équations 1 et 2, on obtient la deuxième loi de Fick, donnée par la relation 3.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3)$$

En fait, la mise en mouvement des particules dans le cas des solides est rarement définie par la deuxième loi de Fick seule. La présence de forces d'entraînement supplémentaires rend nécessaire un ajustement du modèle.

La force de transport induit un déplacement des particules à une vitesse moyenne  $\langle v \rangle$ . Ce terme se superpose à la diffusion et se traduit par le déplacement des profils de concentration dans le sens de la force  $\vec{F}$ .

Le terme de perte  $k$  se superpose aux phénomènes de diffusion et de transport. Il traduit un relâchement de l'espèce considérée à une vitesse  $k$  supposée constante. Ce terme de perte est directement proportionnel à la concentration de l'espèce.

En ajoutant la force de transport et le terme de perte à la deuxième loi de Fick (relation 3), on obtient l'équation générale de transport. Dans le cas d'un système unidirectionnel, définit ici selon l'axe  $Ox$ , et en régime permanent, l'équation générale de transport est décrite selon la relation :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \langle v_x \rangle \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - k \cdot C(x,t) \quad (4)$$

avec  $C(x,t)$ : la concentration élémentaire,  
 $D$ : le coefficient de diffusion apparent ( $m^2.s^{-1}$ )  
 $\langle v \rangle$ : la moyenne de la vitesse de transport ( $m.s^{-1}$ )  
 $k$ : la constante caractéristique de la cinétique de perte ( $s^{-1}$ )

Les trois paramètres  $D$ ,  $\langle v \rangle$  et  $k$  représentent trois mécanismes de migration, la diffusion, le transport et le relâchement, observables expérimentalement. La figure 1 illustre ces trois phénomènes physiques en supposant que la distribution élémentaire de départ dans la matrice est une gaussienne.

La diffusion présentée sur la figure 1.a se traduit par un élargissement du profil initial sans diminution de l'aire sous le pic.

Le transport illustré par la figure 1.b est caractérisé par une translation de l'ensemble du profil et une conservation de l'aire sous le pic.

Le relâchement représentée sur la figure 1.c se traduit par une diminution de l'aire de la gaussienne.

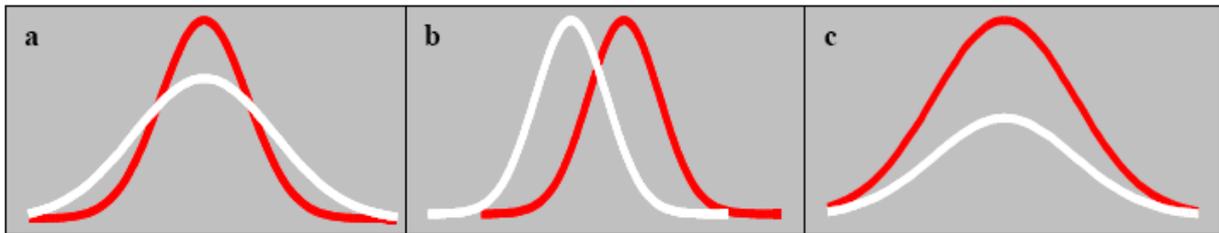


Figure 1 : Schématisation des phénomènes de diffusion : (a) diffusion, (b) transport, (c) relâchement. La courbe rouge correspond au profil initial et celle en blanc au profil final

## Annexe 2 : Principe de l'analyse par rétrodiffusion élastique (RBS)

La RBS est une méthode d'analyse élémentaire non destructive, qui est basée sur la diffusion élastique des ions incidents avec les atomes de la matrice analysée, à partir de la mesure de l'énergie et du nombre de particules rétrodiffusées. Elle permet de déterminer les profils de concentration des éléments présents dans la matrice étudiée.

Quand un ion incident de masse  $M_1$ , de charge  $Z_1$  et d'énergie  $E_0$  interagit avec un noyau de masse  $M_2$ , de charge  $Z_2$ , un transfert d'énergie se produit. Comme l'illustre la figure 1, l'ion incident diffuse élastiquement, dans la direction  $\theta$ , avec une énergie  $E_1$  inférieure à  $E_0$  et le noyau diffuseur recule avec une énergie de recul  $E_r$ .

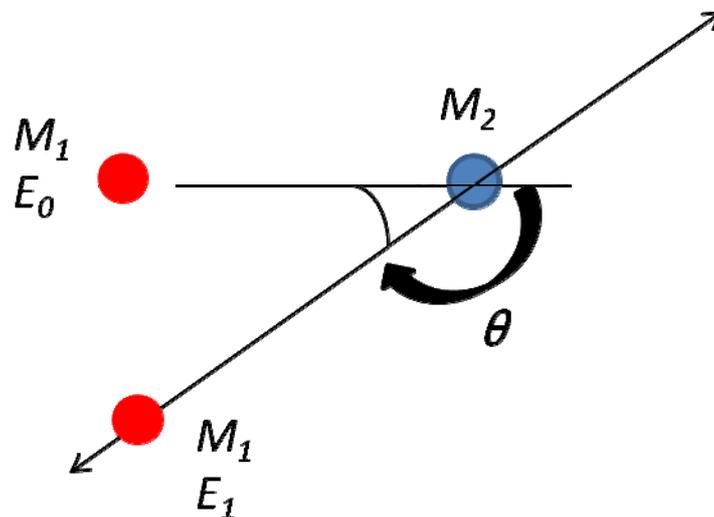


Figure 1 : Représentation de la diffusion élastique

Comme la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie s'applique, l'énergie  $E_1$  de l'ion après collision est donnée par la relation 1.

$$E_1 = KE_0 \tag{1}$$

$$\text{Avec } K = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

avec  $K$  : le facteur cinématique de rétrodiffusion  
 $\theta$  : l'angle de diffusion de l'ion incident.

$M_1$ ,  $E_0$ , et  $\theta$  sont définis par les conditions expérimentales et sont donc connus. La mesure de l'énergie  $E_1$  permet de déterminer  $M_2$  et ainsi d'identifier le noyau diffuseur.

Lors d'une analyse par RBS, une faible partie du faisceau est rétrodiffusée en surface de l'échantillon avec une énergie  $E_1=K.E_0$ . La majorité des particules pénétrant dans la cible est ralentie par interactions avec les électrons. Les particules sont alors rétrodiffusées à une profondeur  $X$  dans la cible à l'énergie  $E$  et ressortent avec une énergie  $E_x$  inférieure à  $E_1$  comme l'illustre la figure 2.

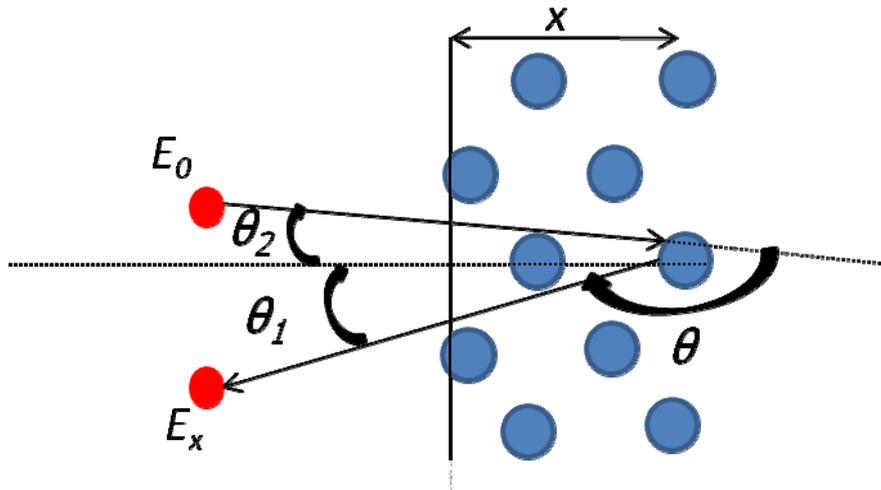


Figure 2 : Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur x

L'équation 1 devient alors :

$$E_x = KE_0 - xS \quad (2)$$

avec  $x$  : la profondeur de pénétration de la particule incidente,  
 $S$  : le facteur de perte d'énergie.

Le paramètre  $S$  est caractéristique du matériau analysé et des conditions expérimentales, il est défini la relation 3.

$$S = \frac{K}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE} \quad (3)$$

avec  $\left( \frac{dE}{dx} \right)$  : le pouvoir d'arrêt du matériau pour des particules incidentes.

La relation 3 est valable si l'on considère que le pouvoir d'arrêt est le même sur toute l'épaisseur sondée. En calculant le paramètre  $S$ , on peut ainsi convertir le spectre expérimental présentant l'énergie de particules rétrodiffusées en un profil de concentration pour chaque élément présent dans l'échantillon. Des programmes de simulation permettent de déterminer les pouvoirs d'arrêt et donc d'exploiter les profils expérimentaux.

# Annexe 3 : Calcul et composition des incertitudes concernant les analyses SIMS

## 1. Incertitude sur l'ordonnée

Soit R une fonction de plusieurs variables ( $x_i$ ). Chaque variable est affectée d'une incertitude  $e_i$ . L'incertitude sur R, notée  $e_R$ , est donnée par la formule générale suivante:

$$e_R = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial R}{\partial x_i} \right)^2 e_i^2} \quad (1)$$

- Calcul de l'incertitude sur la concentration atomique en  $^{136}\text{Xe}$  en chaque point

$$\text{Soit } ^{136}\text{Xe}_{\text{corrigée}} = \frac{^{136}\text{Xe}_{\text{mesurée}}}{^{12}\text{C}_{\text{mesurée}}} \quad (2)$$

avec la concentration en xénon 136 mesurée par SIMS  $^{136}\text{Xe}_{\text{mesurée}}$ , et la concentration en carbone 12 mesurée par SIMS  $^{12}\text{C}_{\text{mesurée}}$ .  
Soit  $R = ^{136}\text{Xe}_{\text{corrigée}}$ ,  $x = ^{136}\text{Xe}_{\text{mesurée}}$ , et  $z = ^{12}\text{C}_{\text{mesurée}}$ .

$$\text{Donc } R = \frac{x}{z} \quad (3)$$

Calcul de l'incertitude sur R

$$e_R = \sqrt{\left( \frac{1}{z} \right)^2 e_x^2 + \left( \frac{-x}{z^2} \right)^2 e_z^2} \quad (4)$$

Or, les incertitudes sur les variables x et z correspondent pour l'analyse SIMS à des incertitudes de comptages. Donc  $e_x = \sqrt{x}$  et  $e_z = \sqrt{z}$ . En injectant ces incertitudes dans l'équation 4, on obtient:

$$e_R = \sqrt{\left( \frac{1}{z} \right)^2 \sqrt{x^2} + \left( \frac{-x}{z} \right)^2 \sqrt{z^2}}$$

$$e_R = \sqrt{\left( \frac{1}{z} \right)^2 x + \left( \frac{-x}{z} \right)^2 z}$$

Le terme lié à l'incertitude sur z est négligeable devant l'incertitude liée à x.

$$\text{Donc } e_R = \sqrt{\left( \frac{1}{z} \right)^2} x \quad (5)$$

## 2. Incertitude sur l'abscisse

- Calcul de l'incertitude sur la profondeur en chaque point

$$\text{Soit } v = \frac{\partial f}{t_f} \quad (6)$$

avec la vitesse d'abrasion  $v$  en  $\text{nm s}^{-1}$ , la profondeur totale du cratère  $\partial f$  en nm et le temps total d'abrasion  $t_f$  en s. L'incertitude sur la vitesse d'abrasion est exprimée selon l'équation suivante :

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta \partial f}{\partial f} + \frac{\Delta t_f}{t_f} \quad (7)$$

avec l'incertitude sur la vitesse d'abrasion  $\Delta v$ , l'incertitude sur la profondeur totale du cratère  $\Delta \partial f$  et l'incertitude sur le temps total d'abrasion  $\Delta t_f$ . Or, l'incertitude sur le temps total d'abrasion est négligeable.

$$\text{Donc } \Delta v = \frac{v}{\partial f} \Delta \partial f \quad (8)$$

La profondeur abrasée au point  $i$  (en nm) est définie selon l'équation suivante:

$$\partial i = v \times t_i \quad (9)$$

avec la vitesse d'abrasion supposée constante  $v$  en  $\text{nm s}^{-1}$  et le temps d'abrasion au point  $i$   $t_i$  en s. L'incertitude sur la profondeur d'abrasion au point  $i$  est définie par la relation suivante:

$$\Delta \partial i = \partial i \left( \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta t_i}{t_i} \right) \quad (10)$$

avec l'incertitude sur la profondeur abrasée au point  $i$   $\Delta \partial i$ . Or, l'incertitude sur le temps d'abrasion au point  $i$  est négligeable. L'équation (10) se simplifie donc de la façon suivante:

$$\Delta \partial i = \partial i \left( \frac{\Delta v}{v} \right) \quad (11)$$

En combinant les équations (8) et (11), l'incertitude sur la profondeur du cratère au point  $i$  est calculée selon l'expression suivante:

$$\Delta \partial i = \frac{\partial i}{\partial f} \Delta \partial f \quad (12)$$

avec  $\Delta \partial f$  égale à 20 nm.

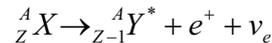
# Annexe 4 : Spectroscopie d'annihilation de positons par mesure d'élargissement Doppler (PAS-DBS)

## 1. Interaction du positon avec la matière

Dans les années 1930, l'existence du positon ( $e^+$ ) comme antiparticule de l'électron a été prédite par P. Dirac comme solution de l'équation éponyme [Dirac30]. Peu après son invention, cette première antiparticule est découverte expérimentalement par C. Anderson en 1932 dans l'observation des rayons cosmiques [Anderson33]. Le positon de charge électrique positive a la même masse que l'électron :  $m_{e^+} = m_{e^-} = 0,511 \text{ MeV}/c^2$ .

A partir de sa découverte, le positon devient un sujet d'étude à part entière et deviendra peu à peu une nouvelle sonde électromagnétique pour l'étude de la matière. Comme l'électron, un positon pénétrant dans la matière va perdre son énergie cinétique par collisions successives. Mais à la différence de son partenaire négatif, du fait sa nature antiparticule, le positon finit toujours par s'annihiler avec un électron, laissant une signature très caractéristique. Cette annihilation du positon avec des électrons a été utilisée pour étudier les matériaux à la fin les années 1940. Il a été observé dans l'annihilation  $e^+e^- \rightarrow \gamma\gamma$  que les deux photons n'étaient pas toujours émis dos-à-dos ( $180^\circ$ ) comme les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion dans le centre de masse le prévoient [Debenedetti49]. De la même façon, il fut observé que la largeur de la distribution de l'énergie des deux photons de l'état final était plus large que la résolution expérimentale des détecteurs, mettant en évidence un élargissement Doppler de la raie monochromatique à 511 keV ( $m_e c^2$ ) [Dumond49].

Les positons utilisés en laboratoire sont principalement produits par des sources radioactives  $\beta^+$ , typiquement le  $^{22}\text{Na}$ . Les positons sont émis par la désintégration de noyau radioactif suivant le processus de décroissance suivant :



Avec :  $\nu_e$  un neutrino électronique,  
 ${}^A_Z X$  un noyau avec A nucléons et Z protons,  
 ${}^A_{Z-1} Y^*$  un noyau excité de A nucléons et Z-1 protons.

Le noyau  $Y^*$  se désexcite par émission d'un photon suivant la réaction:  ${}^A_{Z-1} Y^* \rightarrow {}^A_{Z-1} Y + \gamma$

Lorsque le positon pénètre dans la matière, il est ralenti en interagissant par ionisation avec les électrons des atomes de la matrice traversée. La probabilité d'annihilation du positon est alors faible. Après son implantation dans le matériau, le positon se thermalise en diffusant dans la matrice. Ce processus s'effectue en quelques centaines de picoseconde ( $100\text{-}500 \times 10^{-12} \text{ s}$ ) selon sa densité électronique. La longueur de diffusion effective des positons est déterminée par la relation 1.

$$L^+ = \sqrt{D_+ \tau_d} = \sqrt{\frac{D_+}{K_d + \lambda_d}} \quad (1)$$

Avec :  $L^+$  : la longueur de diffusion effective du positon,  
 $D_+$  : le coefficient de diffusion du positon,  
 $K_d$  : le taux de piégeage des défauts,  
 $\lambda_d$  : le taux d'annihilation du positon,  
 $\tau_d$  : le temps de vie du positon (s).

Le profil d'implantation du positon dans la matrice traversée dépend de l'énergie incidente du positon. Dans le cas d'un faisceau de positons lents, il est donné par l'équation 2 qui décrit un profil de Makhov [Vehanen87] :

$$P(Z, E) = 2 \frac{Z}{Z_M} e^{-\left(\frac{Z}{Z_M}\right)^2} \quad (2)$$

$$\text{avec } Z_M = \frac{40}{\rho} E^{1,62}$$

avec            Z :     la profondeur (cm),  
                   Z<sub>M</sub> :    la profondeur moyenne d'arrêt (cm),  
                   E :     l'énergie du positon incident (eV).  
                   ρ :     densité du matériau.

Le profil d'implantation évolue avec l'énergie incidente (Fig. 1).

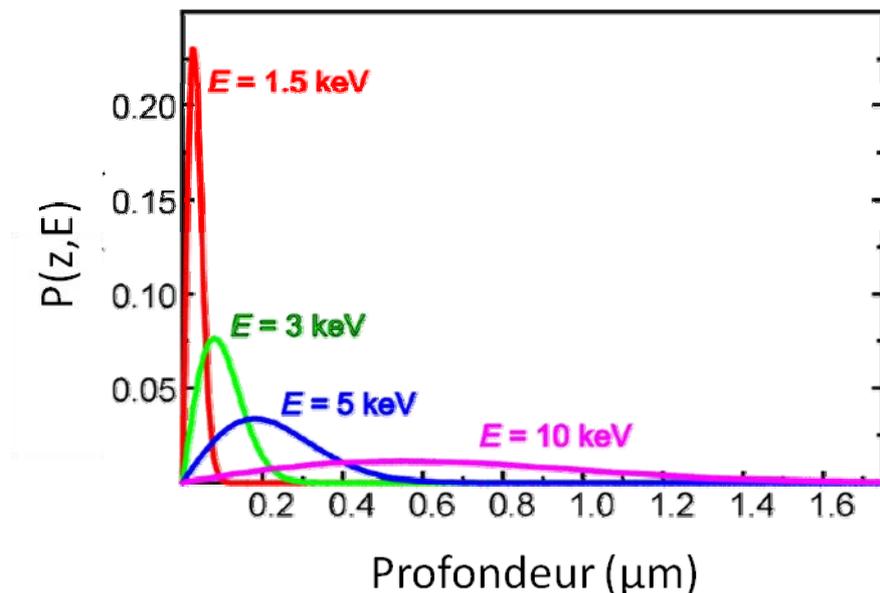
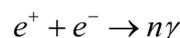


Figure 1 : Profil d'implantation des positons lents dans le silicium [Positon]

On constate que plus l'énergie du positon est élevée plus le profil d'implantation s'élargit.

Après avoir perdu son énergie cinétique, le positon, quasiment à l'arrêt, s'annihile enfin avec un électron de la matrice en produisant des photons suivant la réaction suivante :



Pour un positon d'énergie cinétique supérieure à 1 MeV, n est égal à 1. Pour des énergies inférieures, n est égal à deux dans la majorité des cas. Les annihilations, avec des n supérieurs, ont une section efficace faible [Labrim06].

Une fois thermalisé, le positron peut s'annihiler avec un électron du milieu produisant deux photons monoénergétiques de 511 keV. Mais, il peut aussi former un état lié composé d'un positon et d'un

électron, analogue à un atome d'hydrogène, où le proton est remplacé par le positon. Cet état  $e^+e^-$  est appelé le positronium (Ps).

Le positronium est un état lié instable qui existe sous deux états de spin  $S=0,1$  :

- L'état singlet ( $S=0$ ) où les spins de l'électron et du positon sont antiparallèles. C'est le para-positronium (pPs).
- L'état triplet ( $S=1$ ) où les spins de l'électron et du positon sont parallèles. C'est l'ortho-positronium (oPs).

L'invariance de CP et la conservation du moment angulaire impose le nombre de photons issus de la désintégration du positronium. Le pPs se désintègre en un nombre pair de photons, principalement en deux photons monochromatiques de 511 keV. L'oPs se désintègre en un nombre impair ( $\geq 3$ ) de photons.

$$e^+ + e^- \rightarrow pPs(S=0) \rightarrow \gamma\gamma(+2n\gamma)$$

$$e^+ + e^- \rightarrow oPs(S=1) \rightarrow \gamma\gamma\gamma(+2n\gamma)$$

Les états du positronium sont instables. Les largeurs de désintégration des états para  $\Gamma_{pPs}$  et ortho  $\Gamma_{oPs}$ , ont été calculées [Ore49] et s'exprime en fonction du nombre quantique principal  $n_{Ps}$  caractérisant l'état de moment angulaire de la paire  $e^+e^-$  :

$$\Gamma_{2\gamma}(^1S_0) \rightarrow \frac{1}{2} \frac{mc^2}{\hbar} \frac{\alpha^5}{n_{Ps}^3}$$

$$\Gamma_{3\gamma}(^3S_1) \rightarrow \frac{2}{9\pi} (\pi^2 - 9) \frac{mc^2}{\hbar} \frac{\alpha^6}{n_{Ps}^3}$$

Expérimentalement les temps de vie des états fondamentaux du pPs et du oPs ont des valeurs très différentes :

$$\tau_{pPs} = 1 / \Gamma_{2\gamma}(^1S_0) = 125 ps$$

$$\tau_{oPs} = 1 / \Gamma_{3\gamma}(^3S_1) = 142 ns$$

## 2. Traitements de spectres d'élargissement Doppler

Les mesures d'élargissement Doppler sont ensuite analysées par le logiciel Vepfit, qui utilise le profil d'implantation des positons et leur diffusion dans la matrice pour décrire l'échantillon [VanVeen95]. Le logiciel modélise l'échantillon comme une série de couches avec des caractéristiques d'annihilations différentes ce qui permet de déterminer les caractéristiques d'annihilation dans chacune des couches simulées :

- S et W moyen,
- $L^+$ , correspondant à la longueur de diffusion du positon dans la couche,
- Z, désignant l'épaisseur de chaque couche simulée.

Dans notre étude, Les spectres  $S(E)$  ont été modélisés par une structure à deux couches, avec une couche de surface endommagée et une couche en profondeur (bulk).

Le tableau 1 rassemble l'ensemble des résultats d'ajustement obtenus par Vepfit pour la couche endommagée [Djourellov11].

	$Z_d$	$S_d$	$L^+$
Poli	$18 \pm 1$	0,511	$5 \pm 0,5$
Précuit de polissage	$6 \pm 0,2$	0,504	$5 \pm 0,2$
Implanté à $10^{15} \text{ Xe.cm}^{-2}$	$162 \pm 17$	0,513	$27 \pm 3$
Implanté ( $10^{15} \text{ Xe.cm}^{-2}$ ) et précuit	$194 \pm 7$	0,569	$33 \pm 1$
Recuit 1h à $1800^\circ\text{C}$ ( $10^{15} \text{ Xe.cm}^{-2}$ )	$201 \pm 15$	0,565	$56 \pm 5$
Recuit 8h à $1800^\circ\text{C}$ ( $10^{15} \text{ Xe.cm}^{-2}$ )	$193 \pm 14$	0,52	$23 \pm 2$
Recuit 16h à $1800^\circ\text{C}$ ( $10^{15} \text{ Xe.cm}^{-2}$ )	$90 \pm 6$	0,539	$9 \pm 0,4$
Implanté à $10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$	$85 \pm 7$	0,527	$14 \pm 1$
Implanté ( $10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$ ) et précuit	$39 \pm 3$	0,546	$9 \pm 1$
Recuit 1h à $1800^\circ\text{C}$ ( $10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$ )	$92 \pm 4$	0,585	$22 \pm 1$
Recuit 16h à $1800^\circ\text{C}$ ( $10^{16} \text{ Xe.cm}^{-2}$ )	$53 \pm 2$	0,59	$17 \pm 1$

Tableau 1 : Ajustements Vepfit pour la couche endommagée déterminée pour l'ensemble des échantillons étudiés



## Références bibliographiques

### A.

[AIEA] : site internet [www.aiea.org](http://www.aiea.org)

[Anderson33] : C. D. Anderson, "The Positive Electron", Physycal Review, Vol 43, 491, 1933

[Areva] : site internet [www.areva.com](http://www.areva.com)

[Askarova94]: L.Kh. Askarova, "High temperature oxidation of titanium and zirconium carbides at decreased air pressures", Russian journal of inorganic chemistry, Vol 39, 710-713, 1994

[Assaf09]: H. Assaf, "Structural and nuclear characterizations of defects created by noble gas implantation in silicon oxide", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 253, 222-226, 2009

[Audren07]: A. Audren, "Effets d'irradiation et diffusion des produits de fission (césium et iode) dans le carbure de silicium", Thèse Spécialité, 2007

[Audren08]: A. Audren, "Structural evolution of SiC nanostructured and conventional ceramics under irradiation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 266, 2806-2809, 2008

[Auskern67]: A. Auskern, "Rare Gas Diffusion in Nonstoichiometric Zirconium Carbide", Journal of Nuclear Materials, Vol 22, 257-268, 1967

[Azar10]: M. Azar, "Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : Cas d'une alumine de transition", Thèse Spécialité Science et Génie des Matériaux, 2010

### B.

[Bailly96]: H. Bailly et al., "Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides", Série synthèse CEA, 1996

[Barnier86]: P. Barnier et al., "Synthesis and hot-pressing of single-phase  $ZrC_xO_y$  and two-phase  $ZrC_xO_y-ZrO_2$  materials", International Journal of High Technology Ceramics 2, 291-307, 1986

[Beaten06]: P. Beaten, "Physique des réacteurs nucléaires", Cours donné à l'école Joliot-Curie, 2006

[Bellucci05]: A. Bellucci et al., "Zirconia growth on zirconium carbide single crystals by oxidation", Surface & Coatings Technology, Vol 197, 294-302, 2005

[Benyagoub08]: A. Benyagoub, "Irradiation effect induced in silicon carbide by low and high energy ions", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 266, 2766-2771, 2008

[Bererd03]: N. Bererd, "Diffusion thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d'uranium", Thèse Spécialité Physique des Matériaux, 2006

[Bes10]: R. Bès, "Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté, matrice inerte d'intérêt des RNR-G", Thèse Spécialité Physique des matériaux, 2010

[Blair08]: P. Blair, "Modelling of fission gas behaviour in high burnup nuclear fuel", Thèse, 2008

[Booth57]: A.H. Booth, "A method of calculating fission gas diffusion from  $UO_2$  fuel and its application to the X-2-f loop test", Rapport CRDC, Vol 721, 1957

### C.

[Cabrero09]: J. Cabrero, "Amélioration de la conductivité thermique des composites à matrice céramique pour les réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération", Thèse Spécialité Physico-chimie de la matière condensée, 2009

[Carre10]: F. Carré et al., "Update of the French R&D strategy on gas-cooled reactors", Nuclear Engineering and Design, Vol 240, 2401-2408, 2010

[CEA] : site internet [www.cea.fr](http://www.cea.fr)

[CEA06]: "Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz", Clefs CEA, 2006

[CEA07]: “Systèmes nucléaires du futur - Génération IV, Clefs CEA, 2007

[CEA08]: “Les combustibles nucléaires”, Clefs CEA, 2008

[Chevarier88]: A. Chevarier et al., “Carbon and oxygen profiles by alpha backscattering”, Journal of Trace and Microprobe Techniques, Vol 6, 1-16, 1988

[Cornell71]: R.M. Cornell et al., “An electron microscope examination of matrix fission-gas bubbles in irradiated uranium dioxide”, Journal of Nuclear Materials, Vol 38, 319-328, 1971

## D.

[Debenedetti49]: S. De Benedetti et al., “Angular Distribution of Annihilation Radiation”, Physical Review, Vol 76, 440, 1949

[Degueldre01]: C. Degueldre et al., “Behaviour of implanted xenon in yttria-stabilised zirconia as inert matrix of a nuclear fuel”, Journal of Nuclear Materials, Vol 289, 115-121, 2001

[Desgranges04]: L. Desgranges et al., “Measurement of xenon in uranium dioxide (UO<sub>2</sub>) with SIMS”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 215, 545-551, 2004

[Dirac30]: P. Dirac, “A Theory of Electrons and Protons”, Proceeding to Royal Society London A, Vol 126, 360, 1930

[Djourellov11]: N. Djourellov, “Xe-implanted zirconium oxycarbide studied by variable energy positron beam”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 269, 2709-2714, 2011

[Dolle07]: M. Dollé et al., “Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route”, Journal of the European Ceramic Society, Vol 27, 2061-2067, 2007.

[Donato96]: A. Donato et al., Journal of Nuclear Material, Vol 817, 233-237, 1996.

[Dumond49]: J. W. M. Dumond et al., “Precision Measurement of the Wave-Length and Spectral Profile of the Annihilation Radiation from Cu<sup>64</sup> with the Two-Meter Focusing Curved Crystal Spectrometer”, Physical Review, Vol 75, 1226, 1949

## E.

[EDF]: site internet [www.edf.fr](http://www.edf.fr)

[Evans94]: J. Evans, “Bubble diffusion to grain boundaries in UO<sub>2</sub> and metals during annealing: a new approach”, Journal of Nuclear Materials, Vol 210, 21-29, 1994

[Evans95]: J. Evans, “Inert gas release from metals and UO<sub>2</sub> during high temperature annealing: the role of thermal vacancies”, Journal of Nuclear Materials, Vol 225, 302-307, 1995

## F.

[Flem05]: M. Le Flem et al., “Matériaux céramiques et composites”, Atelier Gédépeon/Nomade, 2005

## G.

[Gan06]: J. Gan et al., “Microstructure evolution in ZrC irradiated with Kr ions”, Effects of Radiation on Materials: 22nd Symposium, Vol 1475, 358-364. 2006.

[Gan09]: J. Gan et al., “Proton irradiation study of GFR candidate ceramics”, Journal of Nuclear Materials, Vol 389, 317-325, 2009

[Gatin10]: V. Gatin, “Etudes d’accidents du RNR-G en support aux études de sûreté de son combustible”, Rapport de fin d’études, 2010

[Gavarini11]: S. Gavarini et al., “A comparative study of TiN and TiC: Oxidation resistance and retention of xenon at high temperature and under degraded vacuum”, Journal of Applied Physics, Vol 109, 014906, 2011

**[Gendre10]:** M. Gendre, “Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction et de frittage « flash » de l’oxycarbure de zirconium”, Thèse Spécialité Matériaux céramiques et traitements de surface, 2010

**[GenIV] :** site internet [www.gen-4.org](http://www.gen-4.org)

**[Gosset08a]:** D. Gosset et al., “Structural evolution of zirconium carbide under ion irradiation”, Journal of nuclear Materials, Vol 373, 123-129, 2008

**[Gosset08b]:** D. Gosset et al., “Structural behaviour of nearly stoichiometric ZrC under ion irradiation”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 266, 2801-2805, 2008

**[Govers10]:** K. Govers et al., “On the solution and migration of single Xe atoms in uranium dioxide – an interatomic potentials study”, Journal of Nuclear Materials, Vol 405, 252-260, 2010

**[Gusev01]:** A.I. Gusev et al., “Disorder and order in strongly non-stoichiometric compounds”, Springer, 2001

## H.

**[Hakala98] :** M. Hakala et al., “Momentum distributions of electron-positron pairs annihilating at vacancy clusters in Si”, Physics Review Letter B, Vol 357, 7621, 1998

**[Huang10] :** M. Huang et al., “Molecular dynamic simulation of fission fragment induced thermal spikes in UO<sub>2</sub>: Sputtering and bubble re-resolution”, Journal of nuclear Materials, Vol 399, 175-180, 2010

## I.

**[IRSN] :** site internet [www.irsn.fr](http://www.irsn.fr)

## K.

**[Kashibe93]:** S. Kashibe et al., “Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO<sub>2</sub> fuels with burnup of 6-83 GWd/t”, Journal of Nuclear Materials, Vol 206, 22-34, 1993

**[Katoh10]:** Y. Katoh et al., “Thermophysical and mechanical properties of near-stoichiometric fiber CVI SiC/SiC composites after neutron irradiation at elevated temperatures”, Journal of Nuclear Materials, Vol 403, 48-61, 2010

**[Keilholtz64]:** G.W. Keilholtz et al., “The effect of fast-neutron irradiation on beryllium oxide compacts at high temperatures”, Journal of Nuclear Materials, Vol 11, 253-264, 1964

**[Kim07]:** H. Kim et al., “Diffusion coefficient of Xe-133 in SIMFUEL with a low burnup”, Annals of Nuclear Energy, Vol 34, 153-158, 2007

**[Kleykamp85]:** H. Kleykamp et al., “The chemical states of fission products in oxide fuels”, Journal of Nuclear Materials, Vol 131, 221-246, 1985

## L.

**[Labrim06]:** H. Labrim, “Propriétés des défauts lacunaires natifs et induits par irradiation et implantation dans le dioxyde d’uranium déterminés par spectroscopie d’annihilation de positons”, Thèse Spécialité Physique des matériaux et surface, 2006

**[Leconte06]:** Y. Leconte et al., “Etude comparative de l’endommagement structural de céramiques SiC nanostructurées et microstructurées sous irradiation”, Matériaux 2006

**[Lemaignan04]:** C. Lemaignan, “Science des matériaux pour le nucléaire”, EDP Sciences, 2004

**[Lhuillier10]:** P.E. Lhuillier, “Etude du comportement de l’hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène”, Thèse Spécialité Physique des matériaux, 2010

**[Li03]:** J. Li et al., “Force-based many-body interatomic potential for ZrC”, Journal of Applied Physics, Vol 93, 9072-9085, 2003

**[Losonen00]:** P. Losonen, “On the behaviour of intragranular fission gas in UO<sub>2</sub> fuel”, Journal of Nuclear Materials, Vol 280, 56-72, 2000

**[Luneville06]:** L. Luneville et al., “A new tool to compare neutron and ion irradiation in materials”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 250, 71-75, 2006

## M.

**[Martin08]:** P. Martin et al., “XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 266, 2887-2891, 2008

**[Matzke92]:** H.J. Matzke, “Radiation damage in nuclear materials”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 65, 30-39, 1992

**[Mayer97]:** M. Mayer, SIMNRA<sup>TM</sup> User’s guide, Technical report IPP 9/113, Max Planck Institut für Plasmaphysik Garching, 1997

**[Michel11]:** A. Michel et al., “An in situ TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO<sub>2</sub>”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol x, x-x, 2011

**[Miekeley72]:** W. Miekeley et al., “Effect of stoichiometry on diffusion of xenon in UO<sub>2</sub>”, Journal of Nuclear Materials, Vol 42, 297-306, 1972

**[Millett11]:** P.C. Millett et al., “Phase-field simulation of irradiated metals: Part II: Gas bubble kinetics”, Computational Materials Science, Vol 50, 960-970, 2011

**[Mines]:** site internet [www.nte.mines-albi.fr/](http://www.nte.mines-albi.fr/)

**[Morishita06]:** K. Morishita et al., “Mechanism map for nucleation and growth of helium bubble in metals”, Journal of Nuclear Materials, Vol 353, 52-65, 2006

## O.

**[Olander76]:** D. Olander, “Fundamentals aspects of nuclear reactor fuel elements”, Office of Public Affairs Energy Research and Development Administration, 1976

**[Ore49]:** A. Ore et al., “Three photons annihilation of an electron-positron pair”, Physycal Review, Vol 75, 1696, 1949

**[Ouensanga74]:** A.H. Ouensanga et al., “Study of oxygen solubility in zirconium carbide at 1555°C with free carbon and in thermodynamical equilibrium conditions”, Revue Internationale des Hautes Températures et Réfractaires, Vol 11, 35-39, 1974

**[Oyama92]:** S.T Oyama, “Crystal-Structure and Chemical-Reactivity of Transition-Metal Carbides and Nitrides”, Journal of Solid State Chemistry, Vol 96, 442-445, 1992

## P.

**[Pierrat10]:** B. Pierrat, “Oxydation of an ultra high temperature ceramic”, Master’s Thesis, 2010

**[Pierson96]:** H. Pierson, “Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, characteristics, processing and applications”, Noyes Publication, 1996

**[Pipon06]:** Y. Pipon, “Diffusion thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d’uranium”, Thèse Spécialité Physique des Matériaux, 2006

**[Positon]:** site internet [www.positronannihilation.net](http://www.positronannihilation.net)

**[Prussin88]:** S.G. Prussin et al., “Release of fission products (Xe, I, Te, Cs, Mo and Tc) from polycrystalline UO<sub>2</sub>”, Journal of Nuclear Materials, Vol 154, 25-37, 1988

## S.

**[Samsonov08]:** G.V Samsonov, “Imperfection of carbon sublattice: Effect on the properties of refractory carbides of transition metals”, Powder Metallurgy and Metal, Ceramics, Vol 47, 13-20, 2008

**[Sarian67]:** S. Sarian et al., “Diffusion of Carbon through Zirconium Monocarbide”, Journal of Applied Physics, Vol 38, 1794-1799, 1967

**[Sattonay06]:** G. Sattonay et al., “Xenon versus helium behavior in UO<sub>2</sub> single crystals: A TEM investigation”, Journal of Nuclear Materials, Vol 355, 131-135, 2006

**[Schultz88]:** P.J. Schultz et al., “Interaction of positron beams with surfaces, thin films and interfaces”, Reviews of Modern Physics, Vol 60, 701-779, 1988

**[Shimada98]:** S. Shimada et al., “Formation and characterization of carbon at the ZrC/ZrO<sub>2</sub> interface by oxidation of ZrC single crystals”, Carbon, Vol 36, 1125-1131, 1998

**[Simeone99]:** D. Simeone et al., “Study of B<sub>4</sub>C microstructure evolution under neutron irradiation by X-ray diffraction profiles analysis”, Journal of Nuclear Materials, Vol 264, 295-308, 1999

**[SIMS]:** site internet [www.gm.univ-montp2.fr](http://www.gm.univ-montp2.fr)

**[Smith65]:** D.K. Smith et al., “The Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO<sub>2</sub>) and its Relation to the Polymorphism of ZrO<sub>2</sub>”, Acta Crystallographica, Vol 18, 983-991, 1965

**[Snead10]:** L.L. Snead et al., “Effects of fast neutron irradiation on zirconium carbide”, Journal of Nuclear Materials, Vol 399, 200-207, 2010

**[Snead02]:** L.L. Snead et al., “Structural relaxation in amorphous silicon carbide”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 191, 497-503, 2002

**[Snead04]:** L.L. Snead et al., “Limits on irradiation-induced thermal conductivity and electrical resistivity in silicon carbide materials”, Journal of Nuclear Materials, Vol 329, 524-529, 2004

**[Snead07]:** L.L. Snead et al., “Handbook of SiC properties for fuel performance modeling”, Journal of Nuclear Materials, Vol 371, 329-377, 2007

**[Szuta03]:** M. Szuta, “Defect trap model of fission gas behaviour in UO<sub>2</sub> fuel during irradiation”, IAE Monographs, Vol 7, 2003

## T.

**[Tamura90]:** K. Tamura et al., “The Oxidation Behavior of ZrC Coating and Powder Studied by Laser Raman-Spectroscopy and X-Ray-Diffraction”, Journal of Nuclear Materials, Vol 175, 266-269, 1990

**[Trinka03]:** H. Trinkaus et al., “Helium accumulation in metals during irradiation-where do we stand?”, Journal of Nuclear Materials, Vol 323, 229-242, 2003

**[Trocellier]:** P. Trocellier et al., “Stabilité microstructurale d’alliages ODS irradiés par des ions à forte fluence et à forte teneur en gaz implanté”, GNR Gédépeon

**[Turnbull70]:** J.A. Turnbull et al., “The re-resolution of gas atoms from bubbles during the irradiation of UO<sub>2</sub>”, Journal of Nuclear Materials, Vol 36, 161-168, 1970

**[Turnbull71]:** J.A. Turnbull et al., “The re-resolution of fission-gas atoms from bubbles during the irradiation of UO<sub>2</sub> at an elevated temperature”, Journal of Nuclear Materials, Vol 41, 156-160, 1971

**[Turnbull82]:** J.A. Turnbull et al., “The diffusion coefficients of gaseous and volatile species during the irradiation of uranium dioxide”, Journal of Nuclear Materials, Vol 107, 168-184, 1982

## U.

**[Une87]:** K. Une et al., “Effects of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO<sub>2</sub> Fuel”, Journal of Nuclear Materials, Vol 150, 93-99, 1987

## V.

**[Vehanen87]:** A. Vehanen et al., “Profiling multilayer structures with monoenergetic positrons”, *Physic Revue letter B*, Vol 35, 4606-4610, 1987

**[VanBrutzel07]:** L. Van Brutzel et al., “Classical molecular dynamics study of primary damage created by collision cascade in a ZrC matrix”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol 255, 141-145, 2007

**[VanVeen95]:** A. Van Veen et al., “VEPFIT applied to depth profiling problems”, *Applied Surface Science*, Vol 85, 216-224, 1995

**[Viaud09]:** C. Viaud, “Etude du comportement thermique de l’hélium implanté dans le liner molybdène du réacteur GFR”, *Thèse Spécialité Physique*, 2009

## W.

**[Wang06]:** J.P Wang et al., “Chemical bonding and electronic structure of 4d-metal monocarbides”, *Chemical Physics Letters*, Vol 426, 141-147, 2006

**[White08]:** R.J. White, “Fission gas release, swelling and grain growth in UO<sub>2</sub>”, HPR-368, 2008

**[White04]:** R.J. White, “The development of grain-face porosity in irradiated oxide fuel”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol 325, 61-77, 2004

## X.

**[Xiang06]:** X. Xiang et al., “XPS and optical studies of Xe<sup>+</sup>-implanted and annealed YSZ single crystals”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol 250, 382-385, 2006

## Y.

**[Yang08]:** Y. Yang et al., “Microstructure and mechanical properties of proton irradiated zirconium carbide”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol 378, 341-348, 2008

**[Yun08]:** Y. Yun et al., “Atomic diffusion mechanism of Xe in UO<sub>2</sub>”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol 378, 40-44, 2008

## Z.

**[Zacharie97]:** I. Zacharie, “Traitements thermiques de l’oxyde d’uranium irradié en réacteur à eau pressurisée : gonflement et relâchement des gaz de fission”, *Thèse Spécialité Mécanique et Matériaux*, 1997

**[Zacharie98]:** I. Zacharie et al., “Microstructural analysis and modeling of intergranular swelling of an irradiated UO<sub>2</sub> fuel treated at high temperature”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol 255, 92-104, 1998

**[Zhang04]:** C.H. Zhang et al., “A study of the formation of nanometer-scale cavities in helium implanted 4H-SiC”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol 218, 53-60, 2004

**[Zhu03]:** S. Zhu et al., “Electron microscopy and optical spectroscopy study of xenon-implanted yttria-stabilized zirconia”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol 206, 1092-1096, 2003

**[Ziegler85]:** J.F. Ziegler et al., “The Stopping and Range of Ions in Solids”, Pergamon Press, New York, 1985



## **Étude du comportement thermique et sous irradiation du xénon dans l'oxycarbure de zirconium**

---

Les réacteurs GEN IV (GFR) nécessitent l'emploi de matériaux d'enrobage ayant une bonne transparence aux neutrons, une conductivité thermique élevée et agissant comme barrière de diffusion pour les produits de fission. Le but de cette étude est de déterminer le rôle de la température et de l'irradiation sur le comportement du xénon implanté dans l'oxycarbure de zirconium ( $ZrC_xO_y$ ). A cet effet, des poudres de deux stoechiométries  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  et  $ZrC_{0,8}O_{0,2}$  ont été synthétisées puis frittées par frittage flash, ou sous charge. Pour étudier le rôle de la fluence d'implantation sur la migration thermique du xénon dans le  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$ , des ions  $^{136}Xe^{2+}$  ont été implantés à une énergie de 800 keV à trois fluences :  $10^{15}$ ,  $10^{16}$  et  $10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>. Les échantillons ont ensuite été recuits sous vide secondaire dans une gamme de températures de 1500 à 1800°C. Les profils de distribution du xénon ont été mesurés par RBS ou par SIMS. Des analyses par MET, MEB, NBS et PAS-DBS ont été réalisées à chaque étape. Cette étude a montré qu'à  $10^{15}$  et  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> le xénon est piégé dans des bulles nanométriques dans les murs de dislocations. A  $10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>, la coalescence des bulles de plus grandes tailles conduit au relâchement du xénon aux joints de grains. Pour les échantillons de  $ZrC_{0,8}O_{0,2}$ , les recuits conduisent à une oxydation de surface corrélée à un important relâchement du xénon. Parallèlement, des expériences d'irradiation ont été effectuées sur la plateforme JANNUS et auprès du Tandem afin de déterminer le rôle respectif des dégâts balistiques et électroniques sur la migration du xénon. Nous avons observé que ces conditions d'irradiation n'entraînaient pas de migration du xénon.

---

MOTS-CLES :

Xénon ; oxycarbure de zirconium ; Génération IV ; Réacteurs à neutrons rapides et caloporteur Gaz ; diffusion irradiation ; spectroscopie d'annihilation de positons

---

### **Xenon behaviour in zirconium oxycarbide : effect of temperature and irradiation**

---

Refractory ceramics are considered for the GEN IV reactors (GFR). Transition metal carbides, like ZrC, are candidates as components for fuel elements owing to their good thermal stability and their neutronic performance. An extensive study was carried out to elucidate the role of temperature on the diffusion of xenon, an abundant and volatile radionuclide, in zirconium oxycarbide. For that purpose, dense zirconium carbide samples  $ZrC_{0,8}O_{0,2}$  and  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  were synthesized using Spark Plasma Sintering and Hot Pressing.  $^{136}Xe^{2+}$  ions were implanted at three fluencies:  $10^{15}$ ,  $10^{16}$  and  $10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>, at an energy of 800 keV. Thermal annealing were carried out under vacuum in a temperature range of 1500°C to 1800°C. The Xe distribution profiles were measured either by Rutherford Backscattering Spectrometry or by Secondary Ion Mass Spectrometry before and after the different treatments. Our results show that the  $ZrC_{0,8}O_{0,2}$  stoichiometry is not stable at high temperature and for the  $ZrC_{0,95}O_{0,05}$  stoichiometry, the Xe migration behaviour depends on the implantation fluence. The role of the implantation defects, their evolution during annealing and the trapping of Xe into bubbles was evidenced using Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. In order to simulate the effects due to neutron irradiation, irradiation experiments were carried out at the JANNUS irradiation platform at CEA Saclay and the Alto Tandem accelerator at Orsay taking into account the respective roles of the ballistic and electronic processes. We observed that no xenon migration occurred after irradiation.