



**HAL**  
open science

# Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles

Amelie Michel

► **To cite this version:**

Amelie Michel. Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Caen, 2011. Français. NNT: . tel-00691286

**HAL Id: tel-00691286**

**<https://theses.hal.science/tel-00691286>**

Submitted on 25 Apr 2012

**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.



**UNIVERSITE de CAEN  
BASSE-NORMANDIE**

**U.F.R. : SCIENCES**

**ECOLE DOCTORALE d'appartenance :  
Structure, Information, Matière et Matériaux**

Présentée par

**Melle Amélie MICHEL**

Et soutenue

**Le 13 décembre 2011**

En vue de l'obtention du

**DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN**

**Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants**

Arrêté du 07 août 2006

**Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde  
d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et  
grossissement de bulles**

**MEMBRES du JURY :**

M. Jean-François BARBOT	Professeur des Universités, Poitiers	Rapporteur
Mme Marie-France BARTHE	Directrice de Recherche CNRS, Orléans	Rapporteur
M. Emmanuel BALANZAT	Directeur de Recherche CNRS, Caen	
M. Eric GILABERT	Chargé de Recherche CNRS, Bordeaux	
M. Serge BOUFFARD	Directeur de Recherche CEA, Caen	Directeur de thèse
Mme Gaëlle CARLOT	Ingénieur Chercheur CEA, Cadarache	Encadrante de thèse
Mme Catherine SABATHIER	Ingénieur Chercheur CEA, Cadarache	Encadrante de thèse
M. Thierry WISS	Ingénieur Chercheur ITU, Karlsruhe	



# Remerciements

---

Ce manuscrit constitue l'aboutissement de trois années de thèse effectuées au Commissariat à l'Energie Atomique de Cadarache au sein du Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur P. Brossard, chef du Département d'Etudes du Combustible et Monsieur E. Touron, chef du Service d'Etude et de Simulation des Combustibles de m'avoir donné la possibilité d'effectuer cette étude dans de bonnes conditions. Je remercie chaleureusement Madame C. Valot, chef du Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles à mon arrivée, et Madame V. Basini qui a pris son relais. Merci également à Monsieur P. Garcia, chef du projet MATAV, pour avoir permis cette étude. J'exprime ma gratitude à Monsieur J.-P. Coulon relayé par Monsieur C. Guy pour m'avoir permis de travailler dans leur installation, le Laboratoire UO<sub>2</sub>.

Je suis profondément reconnaissante envers Monsieur J.-F. Barbot et Madame M.-F. Barthe d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ainsi que Monsieur E. Balanzat, Monsieur E. Gilibert et Monsieur T. Wiss d'avoir accepté de juger ce travail en faisant partie de mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur S. Bouffard, qui a dirigé cette thèse malgré un emploi du temps chargé et l'éloignement géographique.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame G. Carlot qui a encadré cette thèse. Merci pour sa disponibilité et sa grande implication dans l'aboutissement de ce travail. Merci également à ma deuxième encadrante, Madame C. Sabathier pour m'avoir transmis avec pédagogie ses connaissances et sa fibre pour la microscopie électronique en transmission. Merci pour son soutien permanent, les discussions toujours constructives et les multiples échanges professionnels et personnels.

Je remercie chaleureusement l'équipe SEMIRAMIS du CSNSM d'Orsay, notamment Monsieur F. Fortuna, Madame O. Kaïtasov, Monsieur C. Bachelet et Monsieur E. Oliviero pour leur aide lors des expériences sur la plate-forme JANNuS.

Un grand merci aux membres du CP2M de Marseille et plus particulièrement Mademoiselle M. Cabié pour sa disponibilité et ses précieux conseils pour les caractérisations MET.

Je témoigne toute ma reconnaissance envers l'ensemble des ingénieurs et techniciens du LLCC, mon laboratoire d'appartenance mais aussi à ceux du LEFC et LCU pour leur accueil et pour m'avoir aidée de par leurs compétences scientifiques et techniques à de nombreuses reprises, notamment :

Monsieur P. Martin pour les caractérisations XANES à l'ESRF, son aide et ses conseils pour le dépouillement et l'interprétation des résultats,

Monsieur G. Martin en ce qui concerne le parallèle avec la dynamique moléculaire classique,

Madame M. Bertolus et Monsieur M. Freyss pour leur apport et leurs précieux conseils concernant les calculs à l'échelle atomique,

Madame C. Tanguy pour son aide lors de la préparation des échantillons,

Madame L. Sylvestre pour les nombreux recuits.

Une pensée pour les thésards et postdocs que j'ai cotoyés durant ma thèse : Richard, Axel, Elisabetta, Anne, Jérôme, Julien, Philippe, Mickaël, avec qui j'ai apprécié de partager nos différentes expériences.

Merci à Dudu, Hervé, Eric, Nicole pour les discussions agréables et à Michel pour avoir entamé mon éducation GTPistique.

A mes amis de l'ASTHEC : Elisabeth, Nicolas, Vincent, Sébastien, Thibaut, Agathe, Névennick pour tous les bons moments passés ensemble à l'Unic, au Scat, aux Hauts de Brunet ou dans le HS2 qui donnent un goût particulier à ces trois années. A Florent présent pour tous les grands et petits moments depuis plus de 10 ans.

A ma famille, Mamie Lelette toujours là pour me réconforter, Papy Bernard qui m'a toujours encouragée dans mes études, Papa pour ton soutien et tes surprises, Maman pour tes bons conseils et tes mini cakes, Cathy pour ton écoute, Julie pour la ligne SOS SMS. A Teddy qui malgré les moments difficiles est resté, m'a aidée et encouragée à aller jusqu'au bout.

« N'essayez pas de devenir un homme qui a du succès. Essayez de devenir un homme qui a de la valeur. »

Albert Einstein

# Sommaire

---

I.	Bibliographie .....	13
<b>I.1.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.</b>	<b>Description et propriétés du dioxyde d'uranium .....</b>	<b>14</b>
I.2.a.	Structure et principales propriétés physiques de l' $\text{UO}_2$ .....	14
I.2.b.	Le combustible et son évolution en réacteur .....	15
I.2.b.i	Génération des produits de fission .....	15
I.2.b.ii	Cas des gaz de fission .....	17
I.2.b.iii	Dégâts induits par les produits de fission.....	17
I.2.b.iv	Etude de la formation de défauts à l'échelle atomique .....	22
I.2.b.v	Etude de l'incorporation, la migration et la remise en solution d'atomes de gaz de fission .....	24
<b>I.3.</b>	<b>La diffusion des gaz rares dans l'<math>\text{UO}_2</math> .....</b>	<b>27</b>
I.3.a.	Etudes post irradiation.....	27
I.3.a.i	Principe et modèle de Booth .....	27
I.3.a.ii	Résultats des expériences sur matériaux frittés.....	30
I.3.a.iii	Paramètres importants des études .....	31
I.3.a.iv	Sélection des études .....	33
I.3.b.	Etudes post implantation .....	35
I.3.c.	Comparaison entre études <i>post</i> irradiation et <i>post</i> implantation .....	39
I.3.d.	Expériences en pile.....	40
<b>I.4.</b>	<b>La précipitation des gaz rares dans l'<math>\text{UO}_2</math> .....</b>	<b>41</b>
I.4.a.	Caractéristiques des populations de bulles.....	42
I.4.b.	Etude des mécanismes de nucléation .....	46
I.4.c.	Etude des mécanismes de grossissement de bulles .....	47
I.4.c.i	Grossissement par migration - coalescence .....	48
I.4.c.ii	Grossissement par capture d'atomes et/ou de lacunes .....	49
I.4.c.iii	Mécanismes mixtes.....	50
I.4.c.iv	Interaction avec les dislocations .....	51
I.4.c.v	Microstructure des bulles.....	54
I.4.d.	Bilan des études sur la précipitation.....	55
<b>I.5.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>57</b>
II.	Techniques expérimentales .....	67
<b>II.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>68</b>
<b>II.2.</b>	<b>Description des dispositifs utilisés pour les implantations/irradiations de xénon et de krypton dans le dioxyde d'uranium .....</b>	<b>69</b>
<b>II.3.</b>	<b>Techniques de préparation des échantillons .....</b>	<b>72</b>

II.3.a.	Disques massifs .....	73
II.3.b.	Lames minces réalisées en utilisant le tripode .....	73
II.3.c.	Lames minces selon la technique FIB .....	75
II.3.d.	Comparaison des techniques de préparation des lames minces .....	77
<b>II.4.</b>	<b>Caractérisation du relâchement du gaz par Spectrométrie de Désorption Thermique .....</b>	<b>78</b>
II.4.a.	Description du four d'extraction .....	79
II.4.b.	Dispositif de purification-séparation .....	80
II.4.c.	Système d'analyse : spectromètre de masse .....	80
II.4.d.	Mesures quantitatives .....	82
II.4.d.i	Phase pure .....	82
II.4.d.ii	Phase diluée .....	83
II.4.d.iii	Obtention des isothermes de relâchement .....	85
<b>II.5.</b>	<b>Caractérisation de la précipitation par MET .....</b>	<b>86</b>
II.5.a.	Microscopes électroniques en Transmission .....	86
II.5.b.	Acquisition d'images et dépouillement .....	87
II.5.b.i	Densité en nombre .....	91
II.5.b.ii	Diamètre moyen .....	91
<b>II.6.</b>	<b>Détermination de la pression par SAX .....</b>	<b>93</b>
II.6.a.	Présentation de l'ESRF .....	93
II.6.b.	Présentation de la technique .....	94
II.6.c.	Présentation du dispositif .....	95
II.6.d.	Données bibliographiques sur le krypton dans l' $\text{UO}_2$ .....	96
II.6.e.	Méthode de simulation .....	97
II.6.e.i	Présentation du programme FDMNES et des éléments simulés .....	97
II.6.e.ii	Influence des paramètres d'entrée de la simulation .....	99
<b>II.7.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>100</b>
<b>III.</b>	<b>Diffusion .....</b>	<b>105</b>
<b>III.1.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>106</b>
<b>III.2.</b>	<b>Conditions expérimentales .....</b>	<b>106</b>
<b>III.3.</b>	<b>Résultats obtenus par TDS : Isothermes de relâchement .....</b>	<b>108</b>
III.3.a.	Etude du relâchement du xénon et du krypton implantés à l'état de traces ..	108
III.3.b.	Effet de la teneur en impuretés .....	110
III.3.c.	Effet de la concentration en gaz .....	111
<b>III.4.</b>	<b>Modélisation des isothermes .....</b>	<b>112</b>
III.4.a.	Modèle utilisé .....	112
III.4.b.	Influence des paramètres du modèle sur l'isotherme de relâchement simulée ....	114
III.4.b.i	Profondeur de transition .....	115
III.4.b.ii	Coefficient de diffusion de surface .....	115
III.4.b.iii	Coefficient de diffusion de volume .....	116

III.4.c.	Procédure d'optimisation des paramètres : R, D <sub>s</sub> , D <sub>v</sub> .....	117
<b>III.5.</b>	<b>Résultats : coefficients de diffusion obtenus.....</b>	<b>117</b>
III.5.a.	Etude du xénon et du krypton implantés à l'état de traces.....	117
III.5.b.	Etude de l'effet de la concentration sur la diffusion du krypton.....	118
III.5.c.	Etude de l'effet des impuretés sur la diffusion du Xe.....	120
III.5.d.	Loi d'Arrhenius pour la diffusion thermique du xénon et du krypton dans l'UO <sub>2</sub> .....	120
<b>III.6.</b>	<b>Discussion des résultats .....</b>	<b>121</b>
III.6.a.	Relâchement rapide : régime de bouffée.....	122
III.6.a.i	Origines possibles .....	122
III.6.a.ii	Comparaison des lois d'Arrhenius avec la littérature .....	123
III.6.b.	Relâchement lent : régime diffusionnel .....	126
III.6.c.	Mécanismes de diffusion proposés .....	131
<b>III.7.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>131</b>
<b>IV.</b>	<b>Mécanismes de nucléation.....</b>	<b>135</b>
<b>IV.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>136</b>
<b>IV.2.</b>	<b>Démarche et conditions expérimentales.....</b>	<b>136</b>
<b>IV.3.</b>	<b>Etude de la nucléation de bulles à 600°C.....</b>	<b>138</b>
IV.3.a.	Images MET obtenues.....	138
IV.3.b.	Caractéristiques de la population de bulles pour chaque fluence.....	143
IV.3.c.	Evolution de la taille des bulles.....	143
IV.3.d.	Evolution de la densité .....	146
<b>IV.4.</b>	<b>Etude de la nucléation de cavités à 600°C .....</b>	<b>146</b>
<b>IV.5.</b>	<b>Etude de la nucléation de cavités à température ambiante .....</b>	<b>148</b>
IV.5.a.	Images MET obtenues.....	148
IV.5.b.	Caractéristiques de la population de cavités pour chaque fluence .....	150
IV.5.c.	Evolution de la taille des cavités .....	151
IV.5.d.	Evolution de la densité .....	153
<b>IV.6.</b>	<b>Discussion des résultats .....</b>	<b>153</b>
IV.6.a.	Conditions d'observation des bulles ou cavités .....	154
IV.6.b.	Stabilité des germes de défauts en température .....	156
IV.6.c.	Evolution de la densité de bulles et de cavités avec la fluence .....	157
<b>IV.7.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>158</b>
<b>V.</b>	<b>Mécanismes de grossissement de bulles .....</b>	<b>163</b>
<b>V.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>164</b>
<b>V.2.</b>	<b>Caractérisations MET sur lames tripodes implantées .....</b>	<b>164</b>
V.2.a.	Effet du type d'ion : comparaison xénon/krypton.....	165
V.2.b.	Effet du temps de recuit .....	172

V.2.c.	Effet de la concentration de gaz .....	173
V.2.d.	Effet de la teneur en impuretés .....	174
V.2.e.	Evolution microstructurale .....	177
<b>V.3.</b>	<b>Caractérisations MET sur lames FIB : étude des paramètres influençant le grossissement des bulles .....</b>	<b>179</b>
V.3.a.	Effet de la concentration de gaz .....	179
V.3.b.	Effet de la concentration en défauts .....	182
<b>V.4.</b>	<b>Influence de la préparation des lames minces sur les populations de bulles et la microstructure .....</b>	<b>187</b>
V.4.a.	Caractéristiques des populations de bulles .....	187
V.4.b.	Evolution microstructurale .....	188
<b>V.5.</b>	<b>Caractérisation fine des bulles .....</b>	<b>191</b>
V.5.a.	Caractérisations MET des échantillons : évolution en température des distributions en taille .....	191
V.5.b.	Forme des bulles .....	192
V.5.c.	Caractérisations SAX des échantillons .....	194
V.5.c.i	Eléments de la simulation des spectres XANES .....	194
V.5.c.ii	Simulations du spectre XANES recuit à 600°C 12 h .....	195
V.5.c.iii	Bilan des simulations des spectres XANES .....	198
V.5.d.	Evolution des fractions de gaz dissout et précipité et de la pression interne des bulles en température .....	201
<b>V.6.</b>	<b>Discussion des résultats .....</b>	<b>203</b>
V.6.a.	Evolution de la population de bulles en fonction de la température .....	203
V.6.b.	Grossissement par capture d'atomes .....	205
V.6.c.	Grossissement par capture de lacunes .....	206
V.6.d.	Effet des impuretés sur les évolutions des populations de bulles .....	207
<b>V.7.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>208</b>
	Conclusion générale .....	211

# Introduction générale

---

La filière des Réacteurs à Eau sous Pression (REP voir [Annexe I](#)) est la plus répandue dans le monde, produisant environ la moitié de l'énergie d'origine nucléaire. En France, l'industrie nucléaire produit environ 82 % de l'énergie électrique. Bien qu'elle ait atteint sa maturité, des marges de compétitivité restent encore à gagner en améliorant la rentabilité du parc grâce à une utilisation plus efficace du combustible nucléaire, ceci passant par une meilleure compréhension de son comportement sous irradiation. Pour progresser dans cette compréhension, et ainsi être à même de contribuer à l'optimisation des combustibles actuels et au développement des combustibles du futur, des activités de recherche de base ont été mises en place depuis plusieurs années dans le Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible (LLCC) couplant des caractérisations fines et une modélisation avancée dans une approche multi-échelle (de l'échelle atomique à macroscopique) avec au cœur de cette problématique le comportement des gaz rares dans les combustibles nucléaires. Ces gaz, principalement du xénon et du krypton, pratiquement insolubles dans le matériau vont diffuser dans le combustible et/ou précipiter sous forme de bulles. Le gaz ayant diffusé peut se relâcher dans le vase d'expansion (plenum) du crayon combustible et induire une augmentation de la pression, critère important de sûreté des centrales. De plus, la précipitation du gaz aboutit à un gonflement du combustible, ce qui entraîne une modification de nombreuses propriétés physiques et chimiques de l'oxyde.

De ce fait, il est essentiel de bien comprendre ces deux phénomènes que sont la diffusion et la précipitation des gaz dans le combustible. Pour ce faire, des études à effets séparés seront menées, couplant des irradiations/implantations aux ions à des caractérisations fines sur Grands Instruments. Les implantations/irradiations aux ions permettent de simuler le comportement des gaz de fission dans le combustible dioxyde d'uranium. Elles permettent également de faire varier séparément différents paramètres bien contrôlés comme le type d'ion, leur énergie, la concentration en gaz ou la température, afin de connaître la réponse du matériau à ces variations. Les techniques de caractérisation utilisées durant la thèse et surtout leur couplage permettent de déterminer l'évolution de la fraction relâchée, de la fraction précipitée et de la fraction dissoute en température et en fonction de paramètres tels que la concentration de gaz. On montrera que ces données permettent de mieux appréhender le comportement des gaz de fission dans l' $\text{UO}_2$ .

La Spectrométrie de Désorption Thermique (ou Thermal Desorption Spectrometry, TDS) sera mise en oeuvre afin de mesurer le relâchement de gaz lors de recuits. Cette technique permet d'accéder au coefficient de diffusion du gaz étudié. Le CENBG (Centre d'Etudes Nucléaires Bordeaux Gradignan) dispose pour ce genre de caractérisation d'un équipement très performant d'une sensibilité de  $10^7$  à  $10^{12}$  atomes permettant de mesurer les gaz de fission à l'état de traces.

La caractérisation de la nucléation et du grossissement de bulles doit se faire à l'échelle nanométrique. On utilise pour cela la Microscopie Electronique en Transmission (MET) sur des échantillons très fins appelés « lames minces ». Les caractérisations MET seront réalisées à Cadarache et au Centre Pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses (CP2M) à Marseille. Ces caractérisations sont qualifiées d'*hors situ* car réalisées après l'implantation mais des caractérisations *in situ* seront également réalisées. Il s'agit dans ce cas d'implanter l'échantillon et de le caractériser en MET dans un seul et même équipement. Un seul dispositif de ce genre en Europe se trouve à Orsay, il s'appelle JANNuS (Joint Accelerator for

Nanoscience and Nuclear Simulation) et se compose de trois éléments en ligne : un implantateur (pour une tension comprise entre 5 et 180 kV), un accélérateur (pour une tension maximale de 2 MV) et un MET. Cette plate-forme permet par exemple l'étude de la nucléation de bulles ou de cavités sous irradiation et en température. Enfin, on montrera que la Spectroscopie d'Absorption des Rayons X (SAX), technique de caractérisation mise en oeuvre à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble qui permet de sonder l'environnement local d'un atome, permet de déterminer l'évolution de la pression des bulles en fonction de la température et ainsi accéder, par un couplage avec la MET à l'évolution des fractions de gaz précipité et dissout.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

- Le premier est dédié à la bibliographie du sujet de thèse. Il rassemble les données essentielles à la bonne compréhension des travaux réalisés durant la thèse. La structure cristallographique, les principales propriétés ainsi que l'évolution en réacteur de la microstructure de l' $\text{UO}_2$  sont décrites. Les études de la littérature ainsi que les résultats importants sur la diffusion atomique, la nucléation et le grossissement de bulles de gaz de fission sont présentés. Bien que de nombreuses études sur le relâchement des gaz de fission soient disponibles dans la littérature, nous verrons que les coefficients de diffusion obtenus sont très dispersés. Nous expliquerons l'origine de cette dispersion et comment procéder pour améliorer la détermination de ces coefficients. De la même façon, les caractérisations de populations de bulles par MET dans l' $\text{UO}_2$  sont nombreuses dans la littérature. Les auteurs ont étudié les effets de l'irradiation et de la température sur les caractéristiques de ces populations mais ne sont pas d'accord quant aux mécanismes de nucléation et de grossissement des bulles.
- Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales. Le protocole de préparation ainsi que les caractéristiques des échantillons étudiés y sont rassemblés. Deux formats d'échantillons seront utilisés qui dépendent des impératifs de la technique de caractérisation. En effet, si l'on travaille couramment sur des échantillons massifs pour la TDS, ce n'est pas le cas de la MET qui nécessite des échantillons très fins ( $< 100$  nm). Ces « lames minces » seront préparées en utilisant un tripode ou par Focused Ion Beam (FIB), techniques décrites dans ce chapitre. Les équipements employés pour la caractérisation des échantillons sont présentés : le dispositif de TDS du CENBG pour l'obtention des isothermes de relâchement, la plate-forme JANNuS pour l'étude de la nucléation et les différents MET. La méthode de dépouillement des images MET servant à l'obtention d'une caractérisation complète d'une population de bulles est expliquée.

Les chapitres suivants présentent les résultats expérimentaux.

- Le troisième chapitre est dédié à l'étude de la diffusion thermique du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium. Les isothermes de relâchement obtenues à l'aide de mesures en TDS sont présentées ainsi que le modèle utilisé pour l'obtention des coefficients de diffusion. Les effets de paramètres expérimentaux tels que le type d'ion et la concentration de gaz sont mis en évidence. Les coefficients de diffusion obtenus seront discutés par rapport aux travaux de la littérature.
- Le quatrième chapitre décrit les résultats obtenus dans le but de déterminer les mécanismes de nucléation de bulles de gaz. Les conditions des expériences réalisées

sur la plate-forme JANNuS d'Orsay sont décrites, les caractéristiques des populations de bulles obtenues sont détaillées et comparées afin de déterminer le mécanisme de nucléation. Les résultats expérimentaux sont confrontés aux calculs réalisés en Dynamique Moléculaire Classique (DMC) sur la formation des cascades de déplacements lors de la projection d'un pka (primary knock-on atom) uranium d'énergie 10 keV dans le matériau.

- Enfin, le cinquième chapitre porte sur la détermination des mécanismes de grossissement des bulles en fonction de la température. L'évolution des populations de bulles (taille, densité et distribution en taille) en fonction de la température caractérisées par MET est décrite. L'influence de différents paramètres tels que le type d'ion ou la concentration en gaz est mise en évidence. Un couplage des caractérisations MET avec celles effectuées par SAX à l'ESRF est réalisé pour suivre l'évolution en température des fractions de gaz précipité et dissout et d'estimer l'évolution de la pression interne des bulles en température. Enfin, l'ensemble de ces éléments sont rassemblés afin de déterminer les mécanismes contrôlant le grossissement des bulles.



---

## **Premier Chapitre**

### **I. Bibliographie**

---

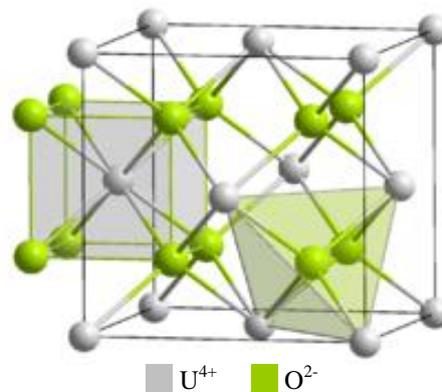
## I.1. Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur le sujet de la thèse : le comportement des gaz de fission dans l' $\text{UO}_2$ . Une première partie concerne les principales propriétés physiques de l' $\text{UO}_2$  ainsi que son évolution sous irradiation. La formation des défauts d'irradiation, leur stabilité et leur interaction avec les atomes de gaz de fission sont décrites. La seconde partie est consacrée à une synthèse d'études expérimentales marquantes portant sur les propriétés de diffusion et de précipitation des gaz de fission dans l' $\text{UO}_2$ . La méthode couramment utilisée pour l'obtention des coefficients de diffusion est décrite et les résultats de la littérature sont présentés. Une dispersion des résultats est mise en évidence ainsi que les paramètres pouvant expliquer son origine. Les mécanismes envisagés dans la littérature pour la nucléation et le grossissement des bulles sont décrits ainsi que les observations expérimentales les appuyant. Sur la base de cette synthèse, la démarche de la thèse est présentée ainsi que son apport par rapport à l'existant.

## I.2. Description et propriétés du dioxyde d'uranium

### I.2.a. Structure et principales propriétés physiques de l' $\text{UO}_2$

Le dioxyde d'uranium stœchiométrique  $\text{UO}_2$  cristallise dans une structure de type fluorine  $\text{CaF}_2$  (groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). La maille élémentaire de l' $\text{UO}_2$  est présentée sur la [Figure I-1](#) :



**Figure I-1 : Structure cristallographique type fluorine du dioxyde d'uranium [Maille  $\text{UO}_2$  2011]**

Les cristaux sont constitués de deux sous-réseaux cristallographiques : le sous-réseau des atomes d'uranium et celui des atomes d'oxygène. La maille élémentaire d' $\text{UO}_2$  peut ainsi être décrite de deux manières différentes :

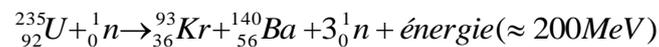
- Les atomes d'uranium forment un réseau cubique à faces centrées cfc dans lequel les atomes d'oxygène occupent tous les sites tétraédriques ;
- Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique simple dans lequel les atomes d'uranium occupent les sites octaédriques. Seul un site octaédrique sur deux consécutifs contient un atome d'uranium.

Le paramètre de la maille de l'UO<sub>2</sub> est de  $5,470 \pm 0,001 \text{ \AA}$  [Belbéoch 1961]. Sa densité théorique est de  $10,952 \text{ g.cm}^{-3}$  et sa température de fusion de  $2847^\circ\text{C}$  [Bailly *et al.* 1996]. Sa conductivité thermique est peu élevée, de l'ordre de  $4,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  et présente un minimum autour de  $1500^\circ\text{C}$ .

Sous irradiation, ce réseau cristallographique va subir des variations qui auront un effet sur ses propriétés physico-chimiques. Les gaz de fission jouent un rôle important dans cette évolution, c'est pourquoi nous nous intéressons à leur comportement.

## I.2.b. Le combustible et son évolution en réacteur

En réacteur, la fission de noyaux lourds fissiles ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ) donne naissance à des radionucléides appelés produits de fission. La fission d'un atome s'accompagne d'un dégagement d'énergie de 200 MeV : 80% de cette énergie se retrouve sous forme d'énergie cinétique des neutrons et des produits de fission, en moyenne 65 MeV pour le produit de fission lourd et 95 MeV pour le léger. Le reste est dissipé sous forme de rayonnements  $\beta$  et  $\gamma$ . Voici un exemple de réaction de fission d'un atome d' $^{235}\text{U}$  :



### I.2.b.i Génération des produits de fission

Une grande partie des produits engendrés au moment de la fission sont des nucléides instables à période courte. Par désintégrations successives, ils donneront naissance à des produits de fission stables ou quasi stables (présentant des périodes supérieures à plusieurs années). La répartition des produits de fission créés lors de la fission de l'uranium 235 est donnée par la courbe de rendement de fission en fonction du nombre de masse sur la Figure I-2 suivante:

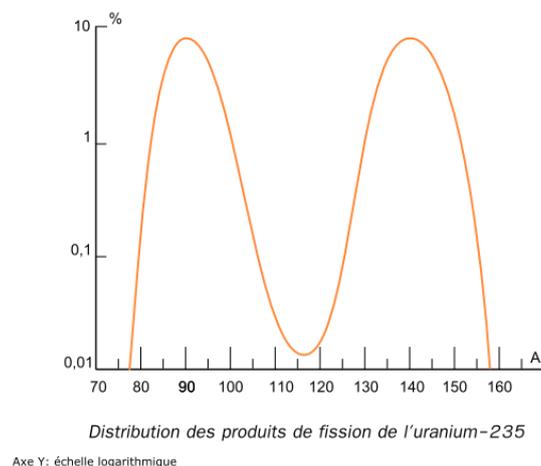


Figure I-2 : Distribution des produits de fission créés par la fission de l'uranium 235 [Produits de fission 2011]

Dans les gammes de températures atteintes [Valin 1999], les produits de fission sont sous forme gazeuse ou volatile pour 30 % d'entre eux ; les 70 % restants sont sous forme solide. Les produits de fission sont donc classés en trois groupes :

- Les produits de fission gazeux : ce sont les gaz rares xénon et krypton ;

- Les produits de fission volatiles : césium, iode, tellure, rubidium ;
- Les produits de fission solides : éléments métalliques (le palladium, le technétium, le ruthénium, le rhodium et le molybdène), les éléments formant des oxydes insolubles dans la matrice d'UO<sub>2</sub> (baryum, strontium, zirconium), et ceux formant des oxydes dissous dans le réseau d'UO<sub>2</sub> (yttrium) et les lanthanides (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium).

Le taux de création de ces différents produits de fission dépend du spectre d'énergie des neutrons (thermique, épithermique ou rapide), de la nature de l'atome fissile (U ou Pu), de sa composition isotopique et du taux de combustion. Le [Tableau I-1](#) donne un calcul, effectué par Valin [Valin 1999] à l'aide du logiciel CATACOMB, du taux de création des produits de fission en REP pour un combustible UO<sub>2</sub> enrichi en <sup>235</sup>U à 3,7% et un taux de combustion de 10,5 GWj.tU<sup>-1</sup> (un cycle de fonctionnement en régime nominal). A la fin de ce cycle, environ un tiers des atomes d'uranium 235 ont disparu par fission. Des calculs ont été réalisés pour une irradiation 4 cycles (45 GWj.tU<sup>-1</sup>), les fractions atomiques des principaux produits de fission ne sont que très légèrement différentes.

Type de produit de fission	Elément	Nombre d'atomes pour 10 <sup>3</sup> atomes d'uranium présents initialement	Fraction du total des atomes de produits de fission
<b>Gaz rares</b>	Krypton	0,39	1,8%
	<b>Xénon</b>	<b>2,95</b>	<b>13,4%</b>
<b>Volatils</b>	Césium	1,59	7,2%
	Tellure	0,26	1,2%
	Rubidium	0,35	1,6%
<b>Métaux (inclusions)</b>	Ruthénium	1,62	7,4%
	Palladium	0,38	1,7%
	Technétium	0,64	2,9%
	Rhodium	0,29	1,3%
	Molybdène	2,34	10,6%
<b>Oxydes insolubles (inclusions)</b>	Baryum	0,79	3,6%
	Strontium	1,02	4,6%
	Zirconium	3,23	14,7%
<b>Oxyde dissous</b>	Yttrium	1,76	8,0%
<b>Lanthanides</b>	Cérium	0,52	2,4%
	Néodyme	1,76	8,0%
	Praséodyme	0,57	2,6%
	Lanthane	0,68	3,1%
	Samarium	0,26	1,2%

**Tableau I-1 : Taux de création des principaux produits de fission en REP pour un combustible UO<sub>2</sub> enrichi en <sup>235</sup>U à 3,7% et un taux de combustion de 10,5 GWj.tU<sup>-1</sup> calculés à l'aide du logiciel CATACOMB (fractions atomiques supérieures à 1%) [Valin 1999]**

Taux de combustion	% Atomes U fissionnés / Total atomes U	Taux de fission (fissions.m <sup>-3</sup> )	Déplacements (dpa.m <sup>-3</sup> )	% at. GF/at. U	% at. GF/at. UO <sub>2</sub>	% at. Xe/at. U
8,5 GWj.tUO <sub>2</sub> <sup>-1</sup> 9,64 GWj.tU <sup>-1</sup>	1	2,44.10 <sup>26</sup>	1,5.10 <sup>31</sup>	0,31	0,1	0,27

**Tableau I-2 : Conversion entre les différentes unités de mesure de l'irradiation [Bailly et al. 1996]**

### I.2.b.ii Cas des gaz de fission

Les produits de fission à l'état gazeux sont essentiellement les gaz rares :

- Le xénon sous les formes isotopiques  $^{129}\text{Xe}$ ,  $^{131}\text{Xe}$ ,  $^{132}\text{Xe}$ ,  $^{134}\text{Xe}$  et  $^{136}\text{Xe}$  ;
- Le krypton :  $^{83}\text{Kr}$ ,  $^{84}\text{Kr}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  et  $^{86}\text{Kr}$  ;
- L'hélium créé par quelques fissions ternaires.

L'ensemble des gaz stables créés en REP est de l'ordre de  $0,31 \text{ at.fission}^{-1}$ . Les gaz ainsi formés, insolubles dans la matrice, représentent des quantités importantes. Par exemple, dans un combustible REP irradié à  $60 \text{ GWj.tU}^{-1}$ , sont occlus plus de  $1,5 \text{ cm}^3$  TPN de gaz par gramme d'oxyde [Bailly *et al.* 1996] soit  $0,6 \%$  at./at.  $\text{UO}_2$ .

Les gaz rares se forment aussi par capture neutronique sur l'oxygène et la décroissance  $\alpha$  ou  $\beta$  de certains isotopes. On forme ainsi de l'hélium par décroissance  $\alpha$  de  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  ou  $^{242}\text{Cm}$ . Les principaux isotopes du xénon étant tous stables, la quantité de xénon présente dans le combustible ne varie quasiment pas à la suite de son irradiation. Celle du krypton varie très peu car seul le  $^{85}\text{Kr}$  qui représente  $6,9\%$  des isotopes, est instable. Sa période radioactive est de  $10,7$  ans [Browne *et al.* 1986] et il forme par désintégration  $\beta$  le  $^{85}\text{Ru}$ .

### I.2.b.iii Dégâts induits par les produits de fission

Les produits de fission parcourent de part leur énergie cinétique environ  $8 \mu\text{m}$  avant de s'arrêter dans la pastille combustible. L'interaction d'un ion lors de son passage dans la matière se traduit par deux processus de transfert d'énergie avec les atomes de la cible :

- Des collisions inélastiques entre l'ion incident et les électrons de la cible (perte d'énergie électronique ou domaine d'interaction électronique), pouvant conduire à une forte densité d'ionisation et d'excitations électroniques tout le long du parcours de l'ion. Les conséquences de cette très forte excitation du système électronique peuvent être décrites par deux modèles : modèle de la pointe thermique et modèle d'explosion coulombienne ;
- Des collisions élastiques entre l'ion incident et les noyaux de la cible (perte d'énergie nucléaire ou domaine d'interaction nucléaire) responsables de déplacements d'atomes hors de leur site cristallin. Le taux de dommage est ainsi mesuré en dpa (déplacements par atome).

La prédominance de l'un ou de l'autre de ces processus dépend essentiellement de l'énergie et de la nature du projectile. Un produit de fission léger, l'atome de krypton, possédant une énergie initiale voisine de  $95 \text{ MeV}$  par exemple, perdra son énergie cinétique essentiellement par des collisions inélastiques (perte d'énergie électronique). Ensuite, le pouvoir d'arrêt électronique diminue avec l'énergie de l'ion, à basse énergie, le pouvoir d'arrêt nucléaire domine (collisions élastiques). L' $\text{UO}_2$  étant peu sensible aux excitations électroniques, c'est en fin de parcours des ions que se crée la majorité des défauts.

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur les mécanismes faisant intervenir des collisions élastiques (ou interactions nucléaires), c'est pourquoi elles seront décrites précisément dans la suite de ce chapitre. Néanmoins, une explication des mécanismes intervenant dans les collisions inélastiques (ou interactions électroniques) est également proposée.

## Collisions inélastiques

Les collisions inélastiques sont décrites selon deux modèles ; la pointe thermique et l'explosion coulombienne.

Dans le modèle de **la pointe thermique**, la plus grande partie de l'énergie est dissipée par excitation électronique, les fragments de fission laissent 95 à 97 % de leur énergie cinétique tout le long du trajet appelé « pointe de fission » [Soullard *et al.* 1978]. Sur une distance comprise entre 6 et 10  $\mu\text{m}$  et sur un diamètre d'environ 10 nm, les atomes de combustible sont très fortement excités ; localement, la température peut dépasser la température de fusion.

Wiss *et al.* et Matzke *et al.* [Wiss *et al.* 1997] [Matzke *et al.* 2000] ont étudié la formation de traces de fission pour des irradiations Xe d'énergie 173 MeV à des fluences comprises entre  $7.10^{10}$  et  $7.10^{13}$   $\text{at.cm}^{-2}$ . Il est important de noter qu'aucune trace de fission sous forme de cylindre allongé n'a été observée tant que la perte d'énergie électronique reste inférieure à la gamme 22 – 29  $\text{keV.nm}^{-1}$ . La valeur seuil de formation des traces de fission se situe ainsi dans une gamme de perte d'énergie électronique comprise entre 22 – 29  $\text{keV.nm}^{-1}$  (régime de faibles vitesses). Le modèle de Toulemonde *et al.* [Toulemonde *et al.* 2000] a été utilisé pour expliquer la formation des traces de fission. Les paramètres du matériau importants pour ce modèle sont les propriétés thermiques dont le couplage électron – phonon.

Dans le modèle **d'explosion coulombienne** [Lesueur & Dunlop 1993], l'ion induit une ionisation intense le long de son parcours dans le matériau en formant une zone cylindrique étroite contenant une forte concentration d'ions positifs. Si le temps de recombinaison électron – trou est suffisamment long devant le temps d'une vibration atomique du réseau ( $10^{-13}$  s), comme c'est le cas des isolants, les forces de répulsion coulombienne peuvent alors agir et déplacer les différents ions de leur site. Les paramètres du matériau importants pour ce modèle sont la durée de vie de la paire électron – trou et ses propriétés élastiques (module d'Young).

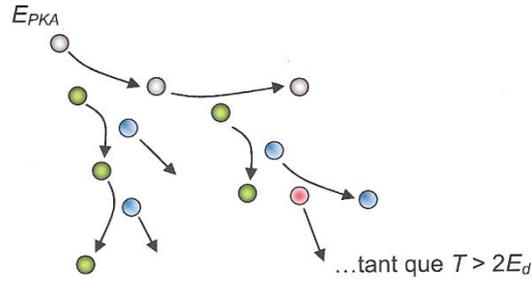
## Collisions élastiques

Au cours de la collision élastique, il y a un transfert direct d'énergie cinétique entre l'ion incident et un atome de la cible. La valeur moyenne de l'énergie transmise  $\langle T \rangle$  s'écrit sous la forme :

$$\langle T \rangle = \frac{\int_0^{T_{\max}} T \sigma(T) dT}{\int_0^{T_{\max}} \sigma(T) dT} \quad \text{et} \quad T_{\max}(E_0) = \frac{4E_0 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}$$

Avec  $\left\{ \begin{array}{l} \sigma(T) : \text{section efficace différentielle en énergie (probabilité de transférer une énergie } T \\ \text{à l'atome cible)} \\ m_1 \text{ et } m_2 : \text{masses atomiques respectives du projectile et de l'atome cible} \\ E_0 : \text{énergie incidente du projectile} \end{array} \right.$

Ce premier atome frappé ou primaire noté pka (primary knock-on atom) sera éjecté de son site d'équilibre s'il a reçu une énergie suffisante, supérieure à l'énergie seuil de déplacement  $E_d$ , qui dépend du matériau et de l'orientation, et qui est de l'ordre de 20 eV pour l'oxygène et 40 eV pour l'uranium [Soullard *et al.* 1978] [Soullard 1985]. Les atomes de la cible ainsi mis en mouvement s'arrêtent en position interstitielle ou peuvent à leur tour engendrer par collision, des déplacements et créer une « cascade » de déplacements atomiques [Bailly *et al.* 1996]. La Figure I-3 illustre ce phénomène :



**Figure I-3 : Illustration du phénomène de cascade de déplacement initiée par un premier atome choqué (Primary Knock-on Atom) qui continue de distribuer son énergie de recul tant que  $T > 2E_d$**

La formulation et la résolution du problème a été proposée par Kinchin & Pease [Kinchin & Pease 1954]. Le nombre de déplacements  $N_d$  causés par un atome (cible) d'énergie  $T$  s'exprime selon les équations :

$$\begin{aligned}
 T < E_d & : N_d(T) = 0 \\
 E_d < T < 2E_d & : N_d(T) = 1 \\
 T > 2E_d & : N_d(T) \approx \frac{T}{2E_d}
 \end{aligned}$$

Avec  $\left\{ \begin{array}{l} T : \text{énergie transmise} \\ E_d : \text{énergie seuil de déplacement} \end{array} \right.$

Si l'énergie transmise est inférieure à l'énergie seuil de déplacement  $E_d$ , aucun déplacement d'atome n'aura lieu. Si l'énergie transmise est comprise entre  $E_d$  et  $2E_d$ , un seul déplacement aura lieu. Et tant que l'énergie transmise est supérieure à  $2E_d$ , les deux atomes en interaction récupèrent en moyenne chacun la moitié de l'énergie, pouvant par la suite initier de nouvelles cascades de déplacement.

### Parcours des ions

Pour des ions ayant une énergie supérieure à quelques dizaines de  $\text{keV} \cdot \text{uma}^{-1}$ , la perte d'énergie par ionisation ou excitation intervient essentiellement en début du parcours. Il n'y a quasiment pas de collisions élastiques ; les collisions inélastiques sont majoritaires et les trajectoires de ces ions sont pratiquement rectilignes. Pour des ions ayant une énergie  $E_0$  inférieure à une centaine de  $\text{keV} \cdot \text{uma}^{-1}$ , la perte d'énergie dans le milieu traversé, notée  $\frac{dE}{dx}$ , provient majoritairement des collisions élastiques. Le parcours des ions dans la matière,  $R$ , peut être exprimé par l'intégrale suivante :

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{dE/dx} dE$$

Les collisions élastiques étant prépondérantes et aléatoires, il y a plusieurs changements de direction lors du parcours de l'ion incident. On définit le parcours projeté,  $R_p$ , qui est la projection de  $R$  dans la direction de l'ion incident. Les collisions vont induire autour de  $R_p$  une distribution statistique du parcours des ions thermalisés. En première approximation, on

peut considérer que cette distribution est une gaussienne, centrée autour de  $R_p$  avec un écart type  $\Delta R_p$  correspondant à une largeur à mi-hauteur égale à  $\Delta X_p = 2,35\Delta R_p$ , communément appelée straggling du faisceau d'ions. La concentration d'ions implantés à une profondeur  $x$  est donnée par l'expression suivante :

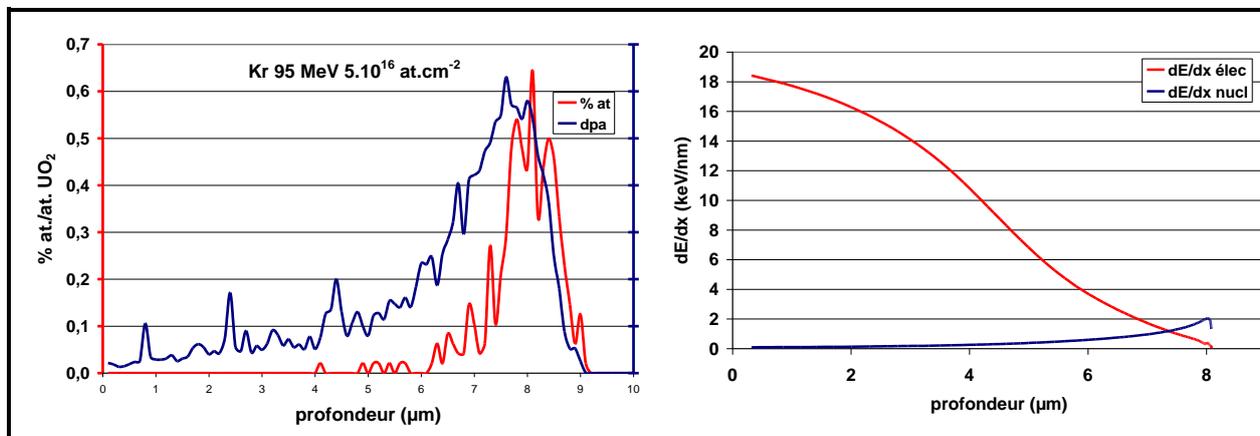
$$n(x) = N \exp \left[ -\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Avec } N = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} : \text{Concentration en atomes au maximum de la distribution} \\ \text{(atomes par cm}^3\text{)} \\ \phi : \text{Nombre total d'atomes implantés (atomes par cm}^2\text{)} \end{array} \right.$$

Le logiciel SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter) [Ziegler 2008] simule la pénétration d'un projectile dans un matériau cible dans lequel les atomes sont disposés de manière complètement aléatoire. Le principe de calcul est basé sur la méthode de Monte Carlo dans laquelle les variables aléatoires sont la profondeur de la première collision et le paramètre d'impact. A l'aide d'une table de pouvoirs d'arrêt semi empiriques, le programme permet principalement de calculer les distributions en fonction de la profondeur :

- Des ions incidents implantés ;
- Des déplacements atomiques induits dans la cible ;
- De l'énergie déposée par ionisation dans la cible.

A titre d'exemple sur la Figure I-4, nous décrivons le cas d'un atome de krypton, possédant une énergie initiale voisine de 95 MeV.

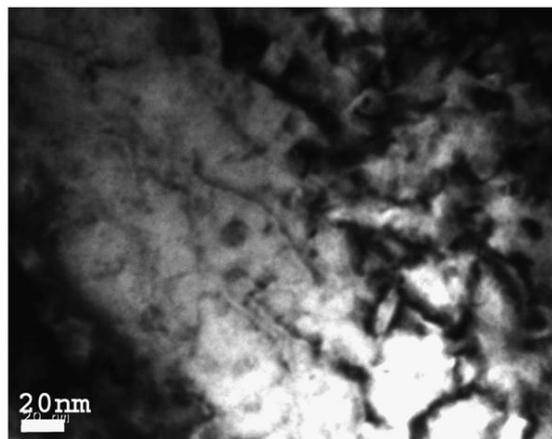


**Figure I-4 : Profils d'implantation et de défauts et pertes d'énergie électronique et nucléaire obtenus par calcul avec le logiciel SRIM [Ziegler 2008] d'ions krypton d'énergie 95 MeV dans  $UO_2$**

A partir de la distribution en profondeur des déplacements atomiques générés par les particules chargées incidentes, on peut calculer le nombre moyen de déplacements subis par atome de la cible (dpa), pour une fluence d'ions définie. Il permet de comparer la création du désordre induit dans différentes matrices en fonction de l'énergie et de la masse des ions incidents. Cependant, il ne prend pas en compte tous les effets de recombinaison qui dépendent essentiellement des propriétés de la cible.

Le taux de recombinaison a par exemple été étudié par Soullard *et al.* [Soullard *et al.* 1978] lors d'irradiations du dioxyde d'uranium. Ils ont calculé qu'un fragment lourd émis avec une énergie de 70 MeV provoque le déplacement de 16500 atomes d'uranium et de 45000 atomes d'oxygène. Dans cette étude, des expériences d'irradiation en pile à  $10^{16}$  fissions.cm<sup>-3</sup> ( $4,2 \cdot 10^{-8}$  % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) ont permis de montrer que parmi les atomes uranium déplacés, 5000 se sont condensés sous forme de boucles tandis que 11500 ont subi une recombinaison lacune-interstitiel. L'efficacité de recombinaison est donc de 70 %. Pour un calcul plus précis, il faudrait prendre en compte l'énergie perdue par excitation électronique au cours de la cascade [Norgett *et al.* 1975]. Cependant, les résultats de Soullard sont en accord avec le taux de recombinaison supérieur à 90 % calculé à l'aide de simulations en dynamique moléculaire classique par Martin *et al.* [Martin *et al.* 2011b] à 400°C pour un pka (premier atome frappé ou primaire noté pka, primary knock-on atom) supérieur à 10 keV.

Malgré l'important taux de recombinaison, les atomes déplacés sont à l'origine des défauts dans le réseau cristallographique de l'UO<sub>2</sub>. Dès lors qu'ils forment des agrégats qui atteignent des tailles dépassant le nanomètre, leur observation en microscopie électronique en transmission est possible. Par exemple, Sabathier *et al.* [Sabathier *et al.* 2008] ont étudié l'évolution de la microstructure de l'UO<sub>2</sub> sous irradiation aux ions en réalisant des implantations de xénon à 390 keV, (soit un parcours projeté des ions dans la matière de 70 nm) à différentes fluences. Les implantations réalisées pour des fluences allant de  $5 \cdot 10^{13}$  à  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> (0,007 à 1,4 % at./at. UO<sub>2</sub>), avec un flux de  $3,3 \cdot 10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, ont été suivies d'observations *post-mortem* sur un MET couplé à un implanteur en ligne. Dès la fluence  $5 \cdot 10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup>, des amas de défauts de taille nanométrique ont été observés. Entre  $10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $2 \cdot 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>, la taille moyenne des agrégats augmente jusqu'à 11 nm. Les défauts présentent des contrastes noir-blanc, caractéristiques ici de boucles de dislocations naissantes. A la fluence  $7 \cdot 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>, les boucles de dislocation apparaissent, puis à  $2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>, un réseau de dislocations se forme. (Figure I-5)



**Figure I-5 : Image MET en champ clair d'UO<sub>2</sub> implanté avec des ions xénon d'énergie 390 keV à la fluence  $2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> : réseau de dislocations [Sabathier *et al.* 2008]**

La nature des défauts présents dans le dioxyde d'uranium après irradiation a été investiguée expérimentalement à l'aide de la technique de caractérisation que constitue la spectroscopie d'annihilation de positons (SAP) [Barthe *et al.* 2007]. Elle permet de sonder l'environnement des défauts de type lacunaire et d'accéder à des informations telles que leur volume et leur état de charge. Ce résultat est obtenu en mesurant les caractéristiques de l'annihilation de la paire électron-positon. Le positon est l'antiparticule de l'électron. Une fois introduit dans le

matériau, il va interagir avec les défauts et s'annihiler avec un électron avec émission de deux ou trois photons.

Pour accéder à la nature précise des premiers défauts formés à l'échelle atomique dans le dioxyde d'uranium ainsi que les données sur leur stabilité et leur évolution sous irradiation, des outils de modélisation à l'échelle atomique ont été utilisés. Il s'agit principalement de calculs de structure électronique par des méthodes statiques ou par dynamique moléculaire basées sur des potentiels empiriques qui seront décrites dans la partie qui suit.

#### I.2.b.iv Etude de la formation de défauts à l'échelle atomique

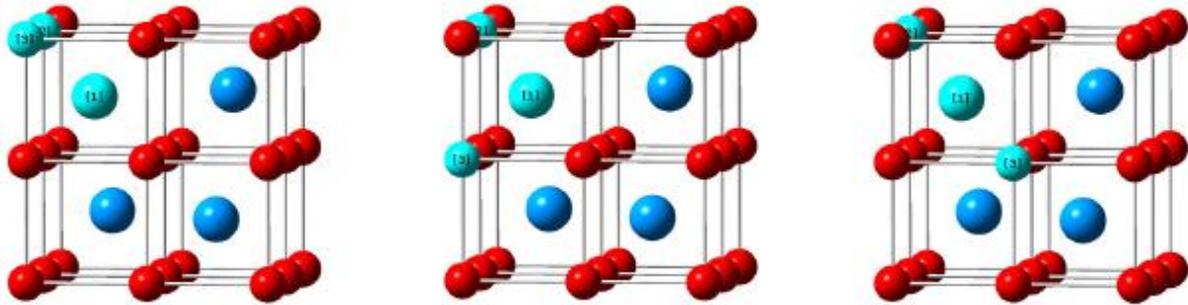
##### Calculs de structure électronique

Cette approche [Bertolus *et al.* 2010] permet de décrire le matériau à l'échelle atomique grâce à la théorie quantique et l'équation de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$ , où  $H$  est l'Hamiltonien du système,  $\Psi$  sa fonction d'onde totale et  $E$  son énergie totale. Le grand nombre de particules interagissantes dans les systèmes étudiés rendant impossible la résolution exacte de cette équation, on utilise des approximations. La méthode majoritairement employée pour les systèmes cristallins est la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [Kohn & Sham 1965], [Hohenberg & Kohn 1964]. Au lieu de faire intervenir la fonction d'onde  $\Psi$  qui dépend de  $3N$  variables si  $N$  est le nombre d'électrons, la DFT fait appel à une alternative : la densité électronique, qui ne dépend que de 3 variables. En pratique, on utilise une procédure auto-cohérente permettant d'atteindre après plusieurs pas successifs l'état fondamental.

Dans le cas des matériaux comme l' $\text{UO}_2$ , une difficulté supplémentaire provient des électrons des couches  $5f$  de l'uranium qui sont fortement localisés près du noyau atomique. Ils interagissent donc fortement entre eux et sont qualifiés de fortement corrélés. La DFT standard échoue à décrire ces fortes corrélations. Une méthode au-delà de la DFT standard appelée DFT+U, qui consiste à ajouter un terme d'interaction spécifique entre les électrons fortement corrélés, peut être utilisée pour mieux rendre compte de ces corrélations.

La stabilité des défauts suivants a été étudiée depuis la fin des années 90 en DFT puis en DFT+U (voir références dans [Dorado 2010]) :

- Interstitiels d'oxygène (ou d'uranium  $I_O$  et  $I_U$ ), caractérisés par la présence d'un atome d'oxygène (ou d'uranium) en position interstitielle octaédrique dans le cristal ;
- Lacunes d'oxygène (ou d'uranium  $V_O$  et  $V_U$ ), caractérisées par la suppression d'un atome d'oxygène (ou d'uranium) de sa position d'équilibre dans le cristal ;
- Paires de Frenkel isolées d'oxygène (ou d'uranium  $FP_O$  et  $FP_U$ ), constituées d'une lacune et d'un interstitiel d'oxygène (ou d'uranium). L'énergie de formation de la paire de Frenkel correspond alors à la somme des énergies de formation de l'interstitiel et de la lacune de l'élément correspondant ;
- Défauts de Schottky constitués d'une lacune d'uranium et de deux lacunes d'oxygène. L'énergie de formation du défaut de Schottky fait intervenir les énergies de formation des lacunes d'uranium et d'oxygène. Les configurations avec les trois lacunes à l'infini ou en positions voisines (défaut de Schottky lié) ont été étudiées. Dans le cas du défaut de Schottky lié, trois configurations différentes existent en fonction des positions respectives des trois lacunes : défauts  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  illustrés sur la Figure I-6.



**Figure I-6 : Les 3 types de défauts de Schottky liés, respectivement dénotés  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ . Les atomes d'uranium sont représentés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les trois lacunes en turquoise [Dorado 2010]**

De nombreuses énergies de défauts calculées avec plusieurs approximations de la DFT sont disponibles dans la littérature [Dorado 2010]. On ne parlera ici que des résultats les plus récents obtenus en DFT+U. Les résultats publiés sont cependant très dispersés avec des différences d'énergie pouvant atteindre plusieurs eV et une explication de cette dispersion a été donnée par Dorado [Dorado 2010], [Dorado *et al.* 2009], [Dorado *et al.* 2010]. La méthode DFT+U induit l'existence de nombreux minima locaux d'énergie ou états métastables correspondant à différentes occupations des orbitales 5 *f*, ce qui complique la détermination de l'énergie de l'état fondamental du système. Dorado a développé et utilisé une procédure basée sur le contrôle des matrices d'occupations des électrons 5 *f* afin de converger de façon systématique vers l'état fondamental et obtenir des énergies précises et reproductibles. La validation des énergies des défauts oxygène par comparaison aux énergies expérimentales ont montré que cette méthode permet d'obtenir des données quantitative sur le comportement des défauts [Bertolus *et al.* 2010], [Dorado *et al.* 2011]. Les énergies de formation des défauts ponctuels dans l' $UO_2$  obtenues sont indiquées dans le **Tableau I-3**

Défaut	$I_O$	$I_U$	$V_O$	$V_U$	$FP_O$	$FP_U$	$S^i$	$S_1$	$S_2$	$S_3$
Energie (eV)	-0,05	5,38	5,36	10,43	4,96	15,81	10,66	3,32	2,54	2,82

**Tableau I-3 : Energies de formation des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium calculées avec contrôle des matrices d'occupations des électrons 5*f* par Dorado [Dorado 2010]**

On remarque que l'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène est très faiblement négative. Ce résultat est en accord avec les résultats des études expérimentales qui suggèrent que les atomes d'oxygène ne s'incorporent pas spontanément dans  $UO_2$  à température ambiante et que seule la surface est oxydée. De plus, les différences d'énergies entre Schottky liés et non liés sont significatives, cela met en évidence les fortes interactions entre les défauts oxygène et uranium dans la matrice. Enfin, ces résultats indiquent que les défauts les plus stables dans l' $UO_2$  sont les Schottky liés, défauts relativement volumineux.

Les méthodes de structure électroniques sont très coûteuses en temps et ressources de calcul et la taille des systèmes pouvant être étudiés par ces méthodes est limitée à quelques centaines d'atomes et l'étude de l'évolution des systèmes dans le temps est très difficile, en particulier sur les composés d'actinides. Afin de prendre en compte les recombinaisons entre défauts et la formation de défauts complexes dans le matériau ou d'étudier les effets de l'irradiation, en particulier les effets des cascades de déplacements, d'autres méthodes basées sur des approximations plus simples doivent être utilisées, par exemple les méthodes des potentiels empiriques.

## Calculs en potentiels empiriques et simulation de la dynamique moléculaire

Les méthodes de potentiels empiriques négligent les électrons en tant que tels et considèrent les atomes comme des boules qui interagissent via un potentiel. L'énergie totale du système s'exprime alors comme une fonction analytique paramétrée (d'où le terme empirique) ne dépendant que de la position des atomes le constituant. Le paramétrage de cette expression se fait sur des résultats expérimentaux et/ou des méthodes de structure électronique. Ces méthodes sont beaucoup plus rapides que les méthodes de structure électronique, mais sont beaucoup moins précises. En particulier, les potentiels existants pour l' $\text{UO}_2$  ne permettent pas de prendre en compte les différents états d'oxydation que peuvent avoir les cations uranium. Ces temps de calcul beaucoup plus courts permettent cependant d'utiliser de façon intensive la dynamique moléculaire classique qui simule l'évolution d'un système dans le temps grâce à l'équation de Newton. La combinaison de la dynamique moléculaire et des potentiels empiriques est couramment appelée dynamique moléculaire classique et nous utiliserons cette dénomination dans la suite. La dynamique moléculaire classique constitue un moyen efficace d'étudier à l'échelle atomique les phénomènes induits par irradiation en fonction du temps au sein d'un matériau comme le dioxyde d'uranium. La matrice  $\text{UO}_2$  est soumise à des cascades de collisions générées par un ion incident d'énergie prédéfinie dans le but de déterminer les populations de défauts générés par une irradiation. L'évolution temporelle du système est déterminée sur la base de potentiels empiriques.

Van Brutzel et Crocombette [Van Brutzel & Crocombette 2009] ont utilisé le potentiel de Morelon [Morelon *et al.* 2003] pour simuler des cascades de déplacements jusqu'à une énergie de pka de 80 keV, représentative du recul lié à une désintégration  $\alpha$  d'un actinide mineur. Ils ont observé la formation d'agrégats lacunaires de taille importante (jusqu'à 200 défauts soit une sphère d'environ 2 nm de diamètre) à la fin des cascades de déplacements. Martin *et al.* [Martin *et al.* 2009], [Martin *et al.* 2010] ont également utilisé ce potentiel pour simuler la superposition de dizaines de cascades de déplacement avec des pka d'une énergie de 1 à 10 keV, entre 700 et 1400 K. Ils ont observé la création d'agrégats de défauts - nanocavités (une lacune d'U est liée à deux lacunes d'O) et boucles de dislocation - directement pendant l'irradiation.

Les résultats obtenus par calculs de *structure électronique* et en *potentiels empiriques* montrent une grande stabilité des défauts agrégés avec la démonstration par *ab initio* que le défaut de Schottky est le plus stable dans l' $\text{UO}_2$  et l'obtention d'agrégats nanométriques lacunaires de type Schottky en dynamique moléculaire classique. Ces agrégats pourraient être des sites préférentiels pour l'incorporation des gaz de fission. Il est donc important de s'intéresser aux énergies d'incorporation et de diffusion des atomes de xénon et krypton qui ont également fait l'objet de calculs publiés dans la littérature. Un autre phénomène intéressant est celui de la remise en solution des atomes. Les résultats marquants sur ces sujets sont décrits ci-dessous.

### **I.2.b.v Etude de l'incorporation, la diffusion et la remise en solution d'atomes de gaz de fission**

Pour décrire le comportement des gaz de fission à l'échelle atomique, on s'intéresse à différentes énergies :

- L'énergie d'incorporation : il s'agit de l'énergie nécessaire à l'incorporation d'un atome de gaz de fission dans un site ou un défaut (déjà formé) du cristal. Elle varie en

fonction du site d'incorporation : en substitution de l'oxygène ou de l'uranium, en position interstitielle ou dans les défauts de Schottky. La comparaison des énergies d'incorporation dans les différents sites permet de déterminer le site préférentiel dans le cristal de l'élément incorporé.

- L'énergie de diffusion : c'est l'énergie nécessaire au transfert d'un atome d'un site à un autre site voisin dans le cristal.
- L'énergie de solution (thermique) : il s'agit de l'énergie nécessaire pour incorporer le gaz de fission dans le cristal parfait. Cette énergie est la somme de l'énergie nécessaire à la formation d'un site dans le cristal et de l'énergie d'incorporation d'un atome de gaz de fission dans ce site.
- L'énergie de remise en solution (balistique) : c'est l'énergie minimale nécessaire au transfert d'un atome d'une bulle vers l'extérieur de cette bulle (dans le cristal).

Ces trois énergies étant fortement liées, les études de la littérature s'intéressent souvent à plusieurs énergies en même temps, c'est pourquoi les résultats seront présentés dans une même partie.

### Calculs de structure électronique

Le comportement du xénon et du krypton a été étudié par de nombreux auteurs depuis la fin des années 90 avec des approximations de plus en plus précises [Freyss *et al.* 2006], [Yun *et al.* 2008], [Yun *et al.* 2009], [Nerikar *et al.* 2009], (voir références dans [Dorado 2010]). Les énergies calculées en DFT+U [Dorado 2010] montrent une très faible solubilité du xénon et du krypton dans l'UO<sub>2</sub> quel que soit le type de défaut. Le site le plus favorable pour leur incorporation est le défaut de Schottky avec des énergies d'incorporation du xénon et du krypton dans le défaut de Schottky (S1) très faibles, respectivement 1,18 eV et 0,64 eV. Yun a mis en évidence par calculs en DFT que la diffusion du xénon dans UO<sub>2</sub> demandait une énergie comprise entre 4,48 et 5,29 eV et mettrait en jeu préférentiellement des défauts de Schottky.

Une étude très récente de la diffusion du xénon en DFT+U de Andersson *et al.* [Andersson *et al.* 2011] couplée au modèle thermodynamique de défauts ponctuels de Catlow [Catlow 1978] apporte de nouveaux éléments concernant les mécanismes de diffusion du xénon. La diffusion de l'atome de xénon se ferait grâce à l'agrégation d'une lacune uranium supplémentaire au site d'incorporation du xénon (Schottky, bilacune ou lacune uranium en fonction de la stoechiométrie) puis au mouvement sans barrière du xénon vers une position voisine dans l'agrégat de lacunes ainsi formé. L'étape limitante serait alors la diffusion de la lacune uranium vers le site où est incorporé le xénon. L'énergie d'activation pour la diffusion du xénon dépendrait alors de l'énergie de formation de la lacune uranium, de l'énergie de liaison entre la 2<sup>ème</sup> lacune et le site d'incorporation du xénon et de l'énergie de diffusion de la lacune uranium à l'intérieur de l'agrégat de lacunes formé.

Pour l'UO<sub>2</sub> stoechiométrique, l'énergie de formation de la lacune uranium obtenue est comprise entre 2,69 et 3,03 eV et l'énergie d'activation calculée pour la diffusion du xénon est comprise entre 5,43 et 6,04 eV pour le site d'incorporation du xénon le plus favorable, c'est-à-dire le défaut de Schottky.

### Méthodes statiques basées sur des potentiels empiriques

Les différents calculs des énergies d'incorporation et de diffusion du xénon et du krypton dans UO<sub>2</sub> en potentiels empiriques disponibles dans la littérature [Catlow 1977],

[Catlow 1978], [Jackson & Catlow 1985], [Chartier *et al.* 2010] montrent le rôle important des agrégats lacunaires dans ces mécanismes. Les sites préférentiels d'incorporation du xénon et du krypton dans  $\text{UO}_2$  avec ces méthodes sont respectivement le défaut de Schottky et la lacune uranium. Chartier *et al.* ont également montré que le xénon s'incorporait facilement dans les joints de grain ( $E_{\text{inc}} = 0,07$  eV) ou dans des nanocavités sphériques ( $E_{\text{inc}} = 0,28$  eV). La remise en solution thermique du xénon et du krypton a de plus été étudiée par Grimes et Catlow [Grimes & Catlow 1989] et Ball et Grimes [Ball & Grimes 1990]. Grimes et Catlow ont obtenu des énergies de remise en solution du xénon et du krypton dans la lacune uranium de respectivement 8,02 et 6,01 eV. Les résultats de Ball et Grimes ont montré que les énergies de remise en solution du xénon sont d'autant plus faibles que les sites d'incorporation sont volumineux, ce qui est un indicateur des effets stériques importants dans l'incorporation des gaz rares. Ils obtiennent une énergie de remise en solution du xénon de 11,49 eV dans la lacune uranium, 9,51 eV dans la bilacune et 9,56 eV dans la trilacune.

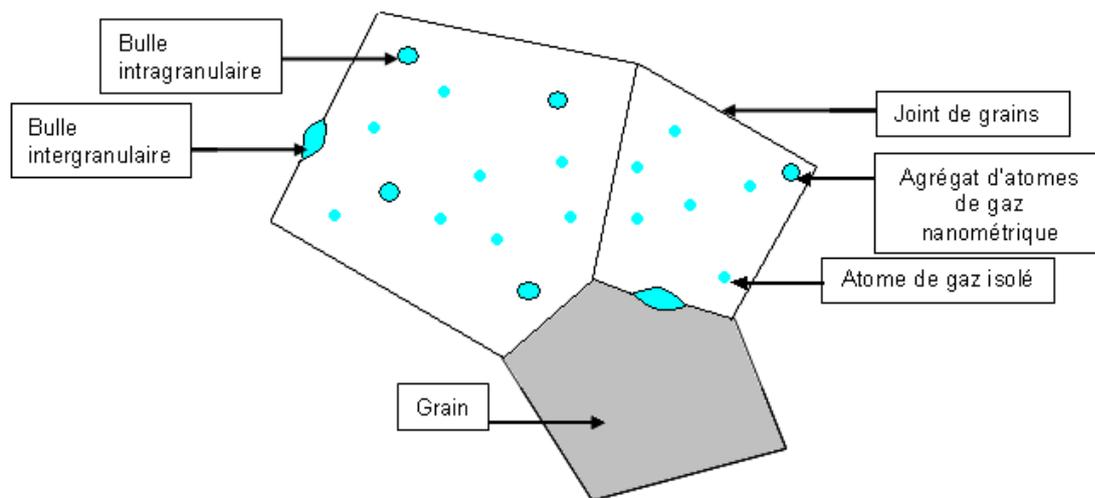
Parfitt & Grimes [Parfitt & Grimes 2009] ont déterminé les énergies minimales de remise en solution balistique du xénon et du krypton dans la matrice  $\text{UO}_2$  à travers une surface [111]. Pour une probabilité de 50 % de remise en solution, ces énergies sont en moyenne respectivement 130 eV et 150 eV pour le krypton et le xénon. Ces énergies sont nettement plus faibles que celles trouvées dans le passé par Nelson [Nelson 1968] où l'énergie de remise en solution était de 300 eV. Le xénon et le krypton sont donc moins insolubles qu'indiqué par les premiers calculs de la littérature et le krypton est légèrement plus soluble que le xénon.

	Xe			Kr		
	Energie	Site	Méthode	Energie	Site	Méthode
<b>Energie d'incorporation</b>	1,18 eV	Schottky	DFT+U	0,64 eV	Schottky	DFT+U
<b>Energie de diffusion</b>	5,43-6,04 eV	Lacune U	DFT+U	xxx	xxx	xxx
<b>Energie de remise en solution</b>	8,02 eV	Lacune U	Potentiels empiriques	6,01 eV	Lacune U	Potentiels empiriques

**Tableau I-4 : Energies d'incorporation, de diffusion et de remise en solution du xénon et du krypton par calculs en DFT+U et en potentiels empiriques**

En conclusion, les calculs de structure électronique et avec des potentiels empiriques indiquent que les agrégats de défauts sont plus stables que les défauts ponctuels isolés et qu'ils peuvent constituer des pièges pour l'incorporation des atomes de gaz de fission (Tableau I-4). Bien que les énergies d'incorporation soient toujours positives, on s'aperçoit que leurs valeurs diminuent dès lors que la taille des sites d'incorporation augmente. Les gaz de fission ne sont donc pas totalement insolubles dans une structure fautive et l'encombrement stérique a un effet étant donné les valeurs des énergies d'incorporation, diffusion et remise en solution plus basses pour le krypton par rapport au xénon.

Lors de son irradiation en réacteur, les gaz de fission formés dans le combustible sont donc soumis à plusieurs phénomènes : la diffusion vers les joints de grains (Figure I-7) mais également la nucléation sous forme de bulles qui peuvent ensuite grossir entraînant un gonflement du combustible et des modifications de ses propriétés physico-chimiques.



**Figure I-7 : Schéma de principe de différentes localisations des gaz de fission dans le combustible [Valin 1999]**

Dans la suite du chapitre, nous avons rassemblé les études marquantes de la littérature sur les mécanismes de diffusion, de nucléation et de grossissement des bulles de gaz de fission dans le dioxyde d'uranium.

### **I.3. La diffusion des gaz rares dans l'UO<sub>2</sub>**

On trouve dans la littérature plusieurs types d'expériences portant sur la diffusion des gaz rares dans l'UO<sub>2</sub>. Elles se distinguent par la méthode d'introduction du gaz dans l'échantillon, il s'agit des études post irradiation, des études post implantation et des études en pile. Cette partie, basée principalement sur les synthèses de Carlot & Garcia [Carlot & Garcia 2003], Lawrence [Lawrence 1978] et Matzke [Matzke 1980] décrit les études de la littérature illustrant ces trois approches.

#### **I.3.a. Etudes post irradiation**

##### **I.3.a.i Principe et modèle de Booth**

La méthode couramment utilisée pour estimer le coefficient de diffusion consiste, après irradiation des échantillons, à les recuire en mesurant en fonction du temps par spectrométrie  $\gamma$  le relâchement de l'isotope radioactif étudié, <sup>133</sup>Xe ou <sup>85</sup>Kr. On obtient ainsi une isotherme de relâchement comme celle donnée en Figure I-8 [Kaimal *et al.* 1990] :

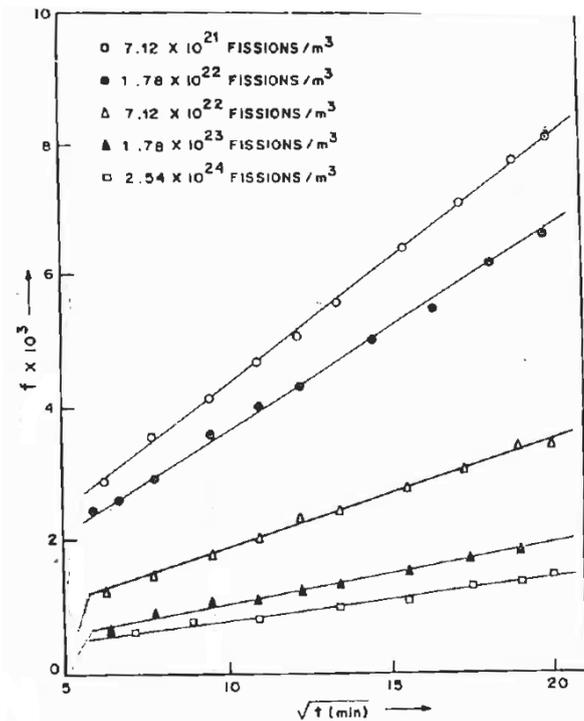


Figure I-8 : Isothermes de relâchement en  $^{133}\text{Xe}$  obtenus après recuits à  $1200^\circ\text{C}$  d'échantillons d' $\text{UO}_2$  frittés préalablement irradiés à différents taux de fission [Kaimal et al. 1990]

Les isothermes de relâchement présentent tout d'abord un régime transitoire associé à un relâchement initial rapide, appelé « bouffée », puis un régime permanent diffusionnel. Cette bouffée trouve son origine dans la préparation et l'oxydation de surface des échantillons. En effet, Matzke [Matzke 1983] a montré qu'il était possible de minimiser cette bouffée en polissant et recuisant les échantillons. Stevens et al. [Stevens et al. 1960] ont montré l'influence de l'oxydation de surface à l'aide d'une étude *post* irradiation sur poudres oxydées en surface présentant une bouffée plus importante que des poudres stœchiométriques. Ainsi, la préparation et le stockage des échantillons sont des étapes qui influencent la diffusion des gaz.

### Le modèle de Booth

Le modèle de Booth est utilisé pour interpréter ces isothermes de relâchement et déterminer un coefficient de diffusion [Booth 1957]. Ce modèle décrit le combustible comme un assemblage de cristallites sphériques de rayon  $a$ , appelés sphères équivalentes. La diffusion du gaz initialement à la concentration  $C_0$  dans les cristallites est contrôlée par un coefficient de diffusion  $D$ . Sa concentration  $C(r,t)$  à la distance  $r$  du centre d'une sphère équivalente évolue en fonction du temps  $t$ , suivant la deuxième loi de Fick en coordonnées sphériques et les conditions aux limites décrites dans le système d'équations :

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D\Delta C(r,t) = D\left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r}\right)$$

$$\text{Conditions aux limites : } \begin{cases} C(r,0) = C_0 \quad \forall r \in [0,a[ \\ C(a,t) = 0 \quad \forall t \\ \frac{\partial C(0,t)}{\partial r} = 0 \quad \forall t \end{cases}$$

Dans ce modèle, les atomes de gaz qui atteignent la surface de la sphère équivalente sont relâchés. Dans ce modèle, la surface spécifique du matériau et le rayon  $a$  des sphères équivalentes sont reliés par la relation :

$$S/V = \frac{4\pi a^2}{\frac{4}{3}\pi a^3} \quad \text{ou encore} \quad a = \frac{3}{S/V}$$

Pour des temps courts, la résolution de l'équation de diffusion prévoit une fraction relâchée  $f$  proportionnelle à la racine carrée du temps de recuit  $t$  :

$$f = 6\sqrt{\frac{D't}{\pi}}$$

Avec  $D'=D/a^2$ , où  $D$  est le coefficient de diffusion du gaz dans la sphère considérée comme un milieu homogène sans défauts (bulles, pores, joints de grains).

La modélisation des isothermes de relâchement obtenues à différentes températures permet d'obtenir les valeurs de coefficients de diffusion puis de déterminer la loi d'Arrhenius contrôlant ce phénomène :

$$D(m^2.s^{-1}) = D_0(m^2.s^{-1}) \exp\left(-\frac{E_a(eV)}{k(eV.K^{-1})T(K)}\right)$$

où  $T$  représente la température,  $k$  la constante de Boltzmann ( $8,617.10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$ ),  $D_0$  le facteur pré-exponentiel et  $E_a$  l'énergie d'activation du phénomène.

### La détermination du S/V

La connaissance précise de la surface spécifique  $S/V$  du combustible étudié garantit la pertinence des coefficients de diffusion  $D$  déduits des mesures. Cette dernière peut être déterminée expérimentalement par adsorption gazeuse, cependant, les études de la littérature ne l'ont pas toujours évaluée. En l'absence d'estimations précises de la surface spécifique de l'échantillon, les expériences de recuits thermiques peuvent donner une valeur de l'énergie d'activation satisfaisante. En revanche, l'erreur induite sur le facteur pré-exponentiel par une mauvaise évaluation de ce paramètre peut être importante (un facteur 3 sur le rayon entraîne un ordre de grandeur sur le coefficient de diffusion).

### L'utilisation du modèle de Booth

La modélisation des isothermes de relâchement par ce modèle conditionne l'interprétation des résultats. En effet, on trouve dans la littérature, différentes manière de traiter les isothermes de relâchement :

- La plupart des auteurs considèrent le stade de relâchement rapide comme un régime transitoire, puis traite avec le modèle de Booth le stade de relâchement plus lent comme un régime permanent diffusionnel [Davies & Long 1963] [Kaimal *et al.* 1990] [Stevens *et al.* 1960] [Baker & Killen 1987], [Barnes *et al.* 1961], [Bostrom 1961] ;

- Certains auteurs qui réalisent des isothermes sur des temps très courts considèrent ce régime transitoire comme un régime diffusionnel et déterminent des coefficients de diffusion sur cette phase de relâchement rapide [Kashibe & Une 1998] ;
- Certains auteurs modélisent toute l'isotherme en tenant compte d'un phénomène de piégeage dans l'équation de diffusion [MacEwan & Stevens 1964]. Les effets de ces pièges seront pris en compte dans la valeur du coefficient de diffusion apparent.

On déduit de l'ensemble de ces études que différentes méthodes peuvent être mises en place afin de modéliser les résultats expérimentaux et que le choix du traitement de la bouffée doit être motivé par des observations expérimentales précises.

### I.3.a.ii Résultats des expériences sur matériaux frittés

Lorsqu'on compare les coefficients de diffusion du xénon obtenus dans différentes études de la littérature, la première constatation est une importante dispersion des résultats. Par exemple, dans le cas d'échantillons d'UO<sub>2</sub> fritté, D<sub>0</sub> varie de 1,2.10<sup>-13</sup> à 4.10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et l'énergie d'activation est comprise entre 2 et 4,8 eV.at<sup>-1</sup>. A 1200°C, le coefficient de diffusion varie sur trois ordres de grandeur de 5.10<sup>-22</sup> à 5.10<sup>-19</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Voici une illustration de cette dispersion dans le [Tableau I-5](#) et sur le diagramme d'Arrhenius ([Figure I-9](#)).

Référence	Domaine de température (°C)	Dose (fissions.m <sup>-3</sup> )	Atmosphère de recuit	Rapport O/U	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s)	E <sub>a</sub> (eV)
<b>Booth 1957</b>	800-1400	5.10 <sup>21</sup> -5.10 <sup>22</sup>	He	xxx	xxx	2
<b>Susko 1961</b>	800-1600	2.10 <sup>25</sup>	xxx	xxx	5,7.10 <sup>-11</sup>	2,9
<b>Toner &amp; Scott 1961</b>	1000-1600	1,9.10 <sup>22</sup>	xxx	2,002-2,011	1,2.10 <sup>-13</sup>	2
<b>Stevens <i>et al.</i> 1960</b>	1000-1500	1.10 <sup>22</sup>	vide	2,003	xxx	3,9
<b>Jackson <i>et al.</i> 1964</b>	800-1400	1,6.10 <sup>22</sup>	He	xxx	7,6.10 <sup>-11</sup>	2,8
<b>Kaimal <i>et al.</i> 1989</b>	1000-1230 1300-1550	10 <sup>24</sup>	He	2,0	2,9.10 <sup>-12</sup> 1,3.10 <sup>-10</sup>	2,9 3,3
<b>Kaimal <i>et al.</i> 1990</b>	1000-1500	6.10 <sup>20</sup>	He	2,0	4,9.10 <sup>-11</sup>	2,8
<b>Barnes <i>et al.</i> 1961</b>	1200-1450 1200-1400	1,8.10 <sup>21</sup>	He	2,003-2,01 2,004	4.10 <sup>-5</sup> 5,4.10 <sup>-12</sup>	4,8 2,5
<b>Melehan <i>et al.</i> 1963</b>	720-1520	7.10 <sup>23</sup>	5% H <sub>2</sub> -95% He	xxx	2.10 <sup>-7</sup>	4
<b>Long <i>et al.</i> 1963</b>	800-1600	xxx	xxx	xxx	7,8.10 <sup>-10</sup>	3,3
<b>Frigerio &amp; Geverini 1965</b>	1300-1550	1.10 <sup>24</sup> -2.10 <sup>25</sup>	He	xxx	xxx	3,5
<b>Bostrom 1961</b>	800-1300	2.10 <sup>21</sup>	5% H <sub>2</sub> -95% He	xxx	6,6.10 <sup>-10</sup>	3,3
<b>Davies &amp; Long 1963</b>	1000-1600	1,9.10 <sup>22</sup>	H <sub>2</sub>	xxx	7,6.10 <sup>-10</sup>	3
<b>Felix <i>et al.</i> 1964</b>	800-1400	8.10 <sup>21</sup>	xxx	xxx	2,0.10 <sup>-11</sup>	2,3

Tableau I-5 : Résultats de la littérature pour D<sub>0</sub> et E<sub>a</sub> pour la diffusion du xénon dans de l'UO<sub>2</sub> fritté

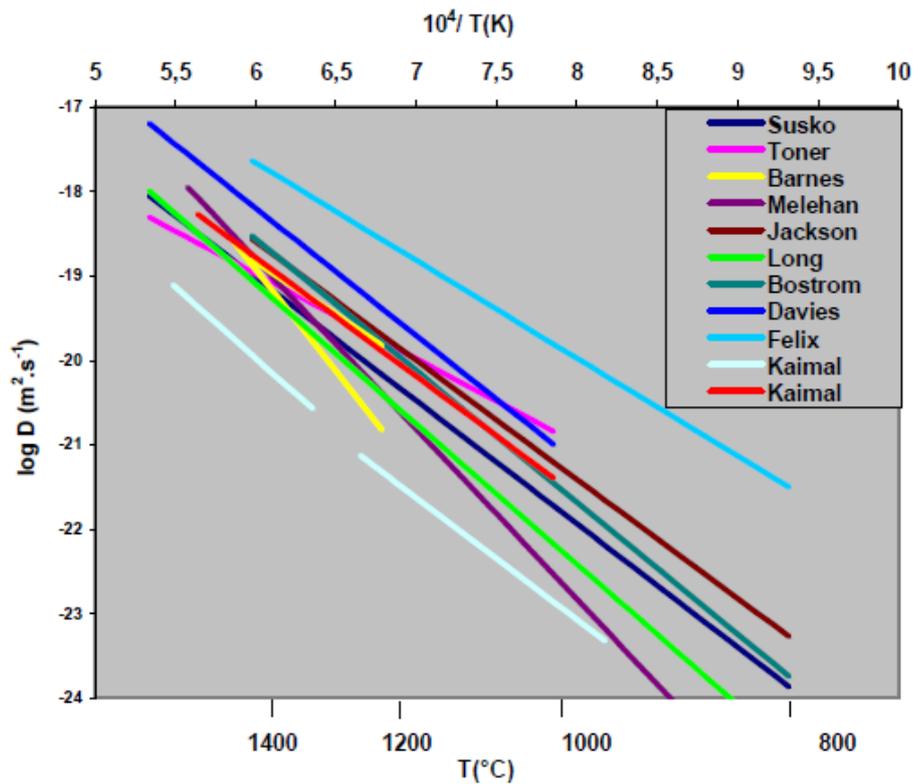


Figure I-9 : Diagramme d'Arrhenius rassemblant toutes les études reportées dans le Tableau I-4 sur la diffusion du xénon dans UO<sub>2</sub> fritté

### I.3.a.iii Paramètres importants des études

Dans leur travail de synthèse bibliographique, Carlot et Garcia [Carlot & Garcia 2003] ont mis en évidence cette dispersion et ont déterminé, à l'aide d'une analyse comparative entre de nombreuses études, les principaux paramètres influençant la valeur des coefficients de diffusion du xénon. Ces paramètres sont le taux de combustion contrôlant la quantité de gaz et de défauts dans le matériau et l'atmosphère de traitement thermique contrôlant la stœchiométrie des échantillons. Enfin, afin de calculer le facteur pré-exponentiel le plus précisément possible, une détermination de la surface spécifique des échantillons est nécessaire.

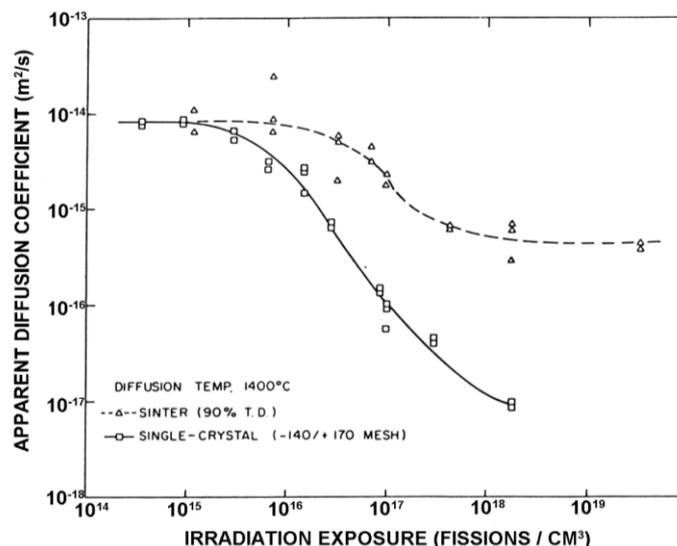
#### Effet du taux de combustion

Le comportement des gaz de fission dans l'UO<sub>2</sub> dépend en premier lieu de leur concentration et donc du taux de combustion. Cet effet est très bien mis en évidence dans les travaux de MacEwan [MacEwan & Morel 1966] [MacEwan & Stevens 1964] et de Kaimal *et al.* [Kaimal *et al.* 1989] [Kaimal *et al.* 1990] qui montrent que le coefficient de diffusion du xénon diminue en fonction du taux de combustion (voir Figure I-10). MacEwan a réalisé des recuits sous vide à 1400°C sur des échantillons d'UO<sub>2</sub> frittés (90% de densité théorique, taille de grain ~ 7µm) et sur des poudres monocristallines (taille des cristaux ~ 30µm). Ces échantillons ont au préalable été irradiés avec un flux d'environ 10<sup>17</sup> neutrons.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> à différents taux de combustion, qui s'étendent de 10<sup>20</sup> à 10<sup>25</sup> fissions.m<sup>-3</sup>.

Voici les principaux résultats de cette étude :

- Lorsque le taux de combustion est inférieur à  $10^{21}$  fissions.m<sup>-3</sup> dans le cas de poudres monocristallines et  $10^{22}$  fissions.m<sup>-3</sup> dans le cas d'échantillons frittés, le coefficient de diffusion est constant, de l'ordre de  $10^{-18}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Ces taux de combustion correspondent respectivement à des concentrations atomiques en gaz de fission d'environ  $3.10^{-7}$  % at./at. UO<sub>2</sub> et  $3.10^{-6}$  % at./at. UO<sub>2</sub>.
- Lorsque le taux de combustion augmente jusqu'à  $10^{24}$  fissions.m<sup>-3</sup> (concentration en gaz de fission d'environ  $3.10^{-4}$  % at./at. UO<sub>2</sub>) le coefficient de diffusion diminue dans les échantillons frittés d'un facteur 20, et dans les poudres monocristallines d'un facteur 1000.
- Au dessus de  $10^{24}$  fissions.m<sup>-3</sup>, le coefficient de diffusion est constant, à environ  $5.10^{-20}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> dans les échantillons frittés et  $10^{-21}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> dans les poudres monocristallines d'UO<sub>2</sub>.

MacEwan explique la différence entre poudres monocristallines et échantillons frittés par une disparition plus rapide des lacunes durant l'irradiation dans les échantillons frittés. En effet, les joints de grains et les surfaces libres vont jouer le rôle de puits, laissant en fin d'irradiation moins de sites potentiels de piégeage des atomes de gaz de fission. Le relâchement sera donc plus important dans un échantillon polycristallin que dans un monocristal. De plus, la température d'irradiation des échantillons frittés était plus élevée que pour les poudres monocristallines, ce qui a pour conséquence de faire disparaître certains défauts pouvant une fois de plus piéger les atomes de gaz de fission.



**Figure I-10 : Evolution du coefficient de diffusion du xénon dans UO<sub>2</sub> fritté et monocristallin à 1400°C en fonction du taux de combustion [MacEwan & Stevens 1964] [MacEwan & Morel 1966]**

Kaimal *et al.* ont irradié en réacteur, à une température estimée inférieure à 120°C, des pastilles d'UO<sub>2</sub> frittées caractérisées avant irradiation (92% de densité théorique, taille de grain ~ 7,9 μm). La surface spécifique des échantillons a été mesurée par adsorption gazeuse. La stœchiométrie des échantillons utilisés était de 2,0. Les échantillons ont été irradiés avec un flux d'environ  $10^{17}$  neutrons.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> à des taux de combustion qui s'étendent de  $6.10^{20}$  fissions.m<sup>-3</sup> à  $2,6.10^{24}$  fissions.m<sup>-3</sup>. Lors de recuits à 1200°C sous hélium très pur,

Kaimal *et al.* ont également observé la diminution du coefficient de diffusion du Xe d'un facteur 25, entre les taux de combustion  $10^{21}$  fissions.m<sup>-3</sup> et  $10^{24}$  fissions.m<sup>-3</sup>. Les résultats de Kaimal *et al.* confortent les premiers résultats obtenus par MacEwan. La diminution plus importante du coefficient de diffusion dans l'étude de Kaimal *et al.* peut s'expliquer par la température de recuit post irradiation plus basse. A 1200°C, les lacunes disparaîtront plus lentement, laissant ainsi les sites de fixation du gaz en plus grand nombre.

### Effet de l'atmosphère de recuit

Un autre paramètre expérimental important est l'atmosphère de traitement thermique. Plusieurs auteurs [Lawrence 1978], [Agarwala 1992], [Matzke 1970], [Lindner & Matzke 1959], [Miekeley & Felix 1972] ont étudié l'effet de la stœchiométrie sur le coefficient de diffusion du Xe. Lindner et Matzke ont calculé un coefficient de diffusion 40 fois plus élevé dans UO<sub>2,12</sub> que dans UO<sub>2,00</sub> entre 750°C et 1150°C. Miekeley et Felix ont également constaté une augmentation du coefficient de diffusion dans des échantillons dont la stœchiométrie varie entre 1,934 et 2,240. Ces études mettent toutes en évidence que le coefficient de diffusion du Xe dépend de la stœchiométrie de l'UO<sub>2+x</sub> et évolue dans le même sens (voir Figure I-11 [Matzke 1970]). Ceci s'explique par une concentration en lacunes U dans l'UO<sub>2</sub> sur-stœchiométrique plus importante favorisant les mécanismes de diffusion.

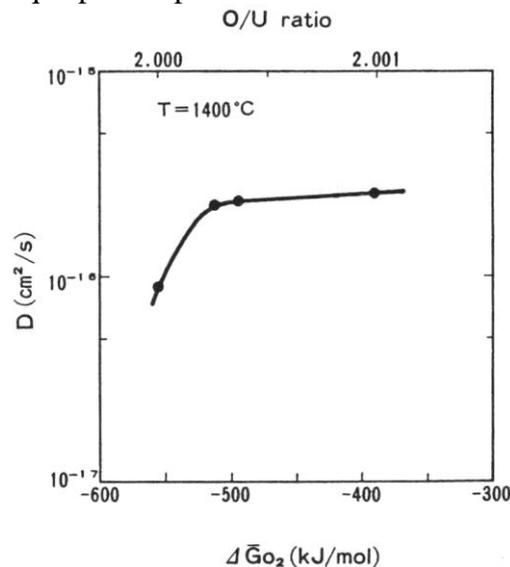


Figure I-11 : Evolution du coefficient de diffusion du xénon en fonction de la stœchiométrie [Matzke 1970]

#### I.3.a.iv Sélection des études

La dispersion des nombreux coefficients de diffusion du Xe publiés dans la littérature est très importante. C'est pourquoi les éléments réunis dans la partie précédente ont été utilisés afin de définir trois critères [Carlot & Garcia 2003] permettant de sélectionner les études qui ont été retenues pour estimer le coefficient de diffusion du Xe dans UO<sub>2</sub> :

- Taux de combustion < 2.10<sup>22</sup> fissions.m<sup>-3</sup> (7.10<sup>-6</sup> % at./at. UO<sub>2</sub>) permettant de déterminer le coefficient de diffusion intrinsèque du gaz et non un coefficient apparent ;
- Recuit sous atmosphère réductrice garantissant le maintien de la stœchiométrie de l'échantillon ou autre atmosphère avec un contrôle de la stœchiométrie < 2,005 ;

- Mesure par adsorption gazeuse de la surface spécifique afin de déterminer le facteur pré-exponentiel au mieux.

Cinq expériences respectent ces trois critères : celles de Davies et Long [Davies & Long 1963], Barnes *et al.* [Barnes *et al.* 1961], Bostrom [Bostrom 1961], Long *et al.* [Long *et al.* 1963] et Kaimal *et al.* [Kaimal *et al.* 1990] sur la diffusion du Xe. De plus, dans ces études, la totalité du relâchement a été prise en compte à l'aide de deux régimes, un régime transitoire de bouffée et un régime permanent diffusionnel. Le **Tableau I-6** regroupe les conditions expérimentales des 5 études retenues, ainsi que les valeurs de  $E_a$  et de  $D_0$  qui en ont été déduites et la **Figure I-12** représente le diagramme d'Arrhenius correspondant :

Auteur	Domaine de T (°C)	Matériel étudié	Dose (fissions.m <sup>-3</sup> )	Atmosphère de recuit	Rapport O/U	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (eV)
[Bostrom 1961]	800 - 1300	UO <sub>2</sub> fritté	2.10 <sup>21</sup>	5% H <sub>2</sub> 95% He	-	6,6.10 <sup>-10</sup>	3,3
[Barnes <i>et al.</i> 1961]	1200 - 1400	UO <sub>2</sub> fritté	1,8.10 <sup>21</sup>	He	2,004	5,4.10 <sup>-12</sup>	2,5
[Davies & Long 1963]	1000 - 1600	UO <sub>2</sub> fritté Poudre d'UO <sub>2</sub>	1,9.10 <sup>22</sup>	H <sub>2</sub>	-	7,6.10 <sup>-10</sup>	3
[Long <i>et al.</i> 1964]	800 - 1600	Poudre d'UO <sub>2</sub>	8.10 <sup>21</sup>	H <sub>2</sub>	2,0	5,6.10 <sup>-10</sup>	3
[Kaimal <i>et al.</i> 1990]	1000 - 1500	UO <sub>2</sub> fritté	6.10 <sup>20</sup>	He	2,0	4,9.10 <sup>-11</sup>	2,8

**Tableau I-6 : Conditions expérimentales et résultats des études de diffusion du Xe dans UO<sub>2</sub> sélectionnées d'après 3 critères**

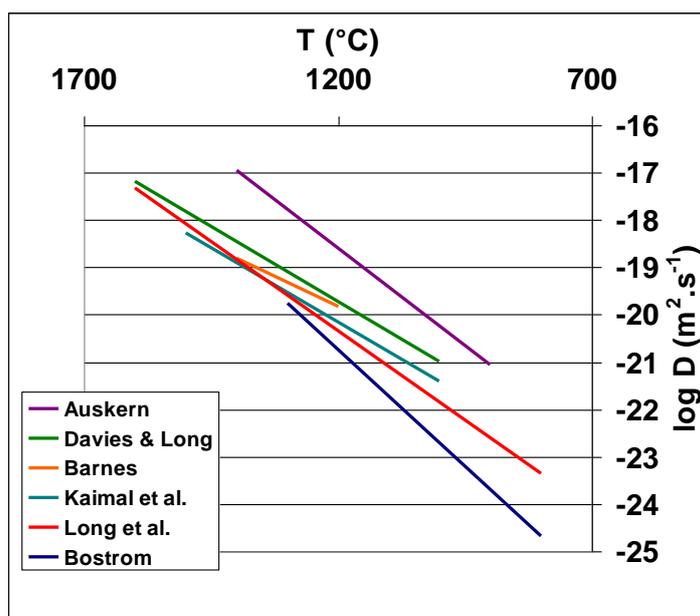
Ces cinq études fournissent :

- Une énergie d'activation variant de 2,5 à 3,3 eV.at<sup>-1</sup> ;
- Un facteur pré-exponentiel variant de 5,4.10<sup>-12</sup> à 7,6.10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> ;
- Un coefficient de diffusion du Xe à 1200°C variant de 1,3.10<sup>-20</sup> à 4.10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

En rassemblant les résultats obtenus dans ces cinq études, on peut écrire la loi d'Arrhenius correspondant à de la diffusion intrinsèque du xénon suivante :

$$D_{Xe}(m^2.s^{-1}) = 4.10^{-10}(m^2.s^{-1}) \exp\left(-\frac{3(eV)}{k(eV.K^{-1})T(K)}\right)$$

Dans l'équation,  $T$  représente la température la constante de Boltzmann  $k$  est égale à 8,617.10<sup>-5</sup> eV.K<sup>-1</sup>.



**Figure I-12 : Diagramme d'Arrhenius d'études post irradiations respectant les trois critères suivants : taux de combustion  $< 2.10^{22}$  fissions.m<sup>-3</sup>, stœchiométrie  $< 2,005$  ou recuit sous atmosphère réductrice, mesure de la surface spécifique sur la diffusion du xénon dans UO<sub>2</sub> fritté, dans de la poudre et sur la diffusion du krypton dans UO<sub>2</sub> fritté (droite violette)**

Sur la Figure I-12 est également représenté le diagramme d'Arrhenius obtenu par Auskern [Auskern 1960] dans son étude de la diffusion du krypton. Les études portant sur la diffusion du krypton sont moins nombreuses que celles sur le xénon. Cependant, le protocole expérimental et le modèle d'interprétation des isothermes de relâchement sont les mêmes que pour le xénon. Auskern a obtenu ses résultats dans des conditions expérimentales bien contrôlées ; recuit sous vide mais contrôle de la stœchiométrie, taux de combustion de  $3.10^{21}$  fissions.m<sup>-3</sup>, mesure par adsorption gazeuse de la surface spécifique. Il a étudié des échantillons frittés d'UO<sub>2</sub> de stœchiométrie 2,002 et a obtenu une énergie d'activation de  $3,2 \text{ eV.at}^{-1}$  et un facteur pré-exponentiel de  $4,9.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  ce qui donne à  $1200^\circ\text{C}$ ,  $D=5,5.10^{-19} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Ainsi, l'énergie d'activation du krypton est du même ordre de grandeur que celle du xénon, en revanche le coefficient de diffusion du krypton est plus élevé que celui du xénon d'un ordre de grandeur.

Comme cela a été décrit au paragraphe I.2.b, les calculs *ab initio* montrent une grande influence du facteur stérique sur la diffusion des atomes, le krypton de taille plus petite que le xénon diffuserait donc plus vite, ce qui expliquerait cette différence.

### I.3.b. Etudes post implantation

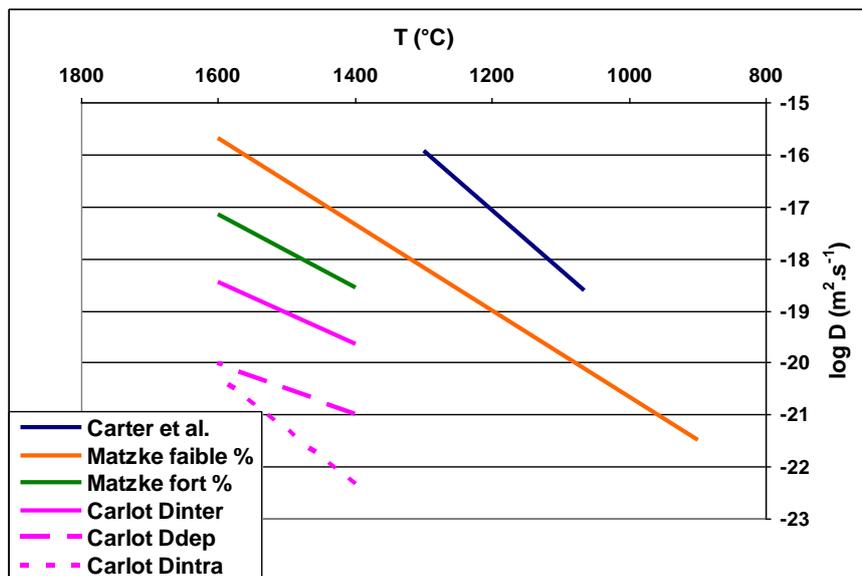
Une autre méthode pour étudier les gaz de fission dans l'UO<sub>2</sub> est l'implantation ionique. Cette méthode, qui permet d'éviter l'irradiation en pile présente plusieurs avantages : introduction d'une seule espèce d'atome, choix de l'énergie d'implantation (contrôle de la profondeur d'implantation), choix de la fluence d'implantation (contrôle de la concentration en atome implanté). Deux méthodes d'implantation peuvent être utilisées : l'implantation par recul des atomes de xénon issus de la fission de l'<sup>235</sup>U présent dans une feuille d'uranium recouvrant l'échantillon et l'implantation ionique auprès d'implanteurs d'ions. Le gros désavantage de l'implantation résulte de la faible limite d'énergie accessible (1 MeV) sur les implanteurs couramment utilisés, ce qui a pour conséquence d'introduire les traceurs en surface (~

quelques centaines de nanomètres dans le cas du dioxyde d'uranium) de manière unidirectionnelle. Ceci implique que la préparation de surface et l'évaporation de l'UO<sub>2</sub> lors des recuits pourront jouer un rôle dans les isothermes de relâchement. Ces deux paramètres doivent être soigneusement contrôlés. L'inconvénient de cette technique provient également du fait que la concentration en défauts n'est pas homogène en profondeur.

Les résultats des études marquantes de la littérature sur les coefficients de diffusion du xénon dans l'UO<sub>2</sub> par implantation sont donnés dans le [Tableau I-7](#) et le diagramme d'Arrhenius correspondant est donné en [Figure I-13](#) :

Référence	Technique	Matériau	Concentration (% at./at. UO <sub>2</sub> )	Conditions de recuit	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s)	E <sub>a</sub> (eV)	
<b>Carter et al. 1972</b>	Implantation par recul de Xe	Monocristal	3.10 <sup>-7</sup>	Vide 1065-1300°C	2,9.10 <sup>-1</sup>	4,8	
<b>Matzke 1966</b>	Implantation ionique de Xe	Fritté	7.10 <sup>-5</sup>	H <sub>2</sub> 900-1600°C	1.10 <sup>-6</sup>	3,6	
			11	H <sub>2</sub> 1400-1600°C	7.10 <sup>-6</sup>	4,45	
<b>Carlot et al. 2007</b>	Implantation ionique de Xe	Fritté	2.10 <sup>-6</sup>	Ar-5%H <sub>2</sub> 1400-1600°C	inter	3,2.10 <sup>-9</sup>	3,7
					intra	1,8.10 <sup>-3</sup>	6,5
					dep	2,3.10 <sup>-12</sup>	3,1

**Tableau I-7 : Résultats de la littérature pour D<sub>0</sub> et E<sub>a</sub> pour la diffusion du xénon dans de l'UO<sub>2</sub> implanté**



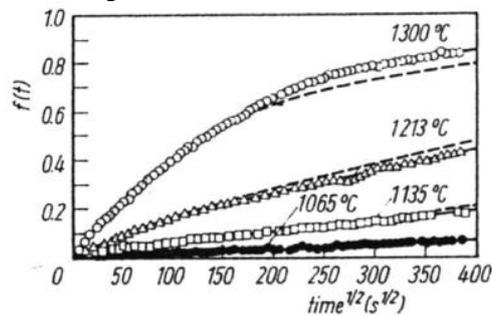
**Figure I-13 : Diagramme d'Arrhenius rassemblant les études reportées dans le [Tableau I-6](#) sur la diffusion du xénon dans UO<sub>2</sub> implanté**

Une seule étude utilisant la technique d'implantation par recul de fragments de fission existe. Elle a été réalisée par Carter *et al.* [Carter *et al.* 1972] à partir de monocristaux d'UO<sub>2</sub> appauvri, de densité 10,94 g.cm<sup>-3</sup> avec très peu d'impuretés (< 200 ppm) et de stœchiométrie proche de 2 (2,0006 à 2,001). Les échantillons sont polis puis recuits à 1300°C pendant 20 heures pour éliminer les défauts introduits par le polissage. Une feuille d'uranium métal enrichi à 90 % en <sup>235</sup>U est coincée entre les monocristaux d'UO<sub>2</sub> et des pastilles de KI. L'ensemble est irradié sous vide avec un flux de neutrons faible (10<sup>14</sup> n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) pour limiter la production de défauts. Les produits de fission sont introduits par recul dans les

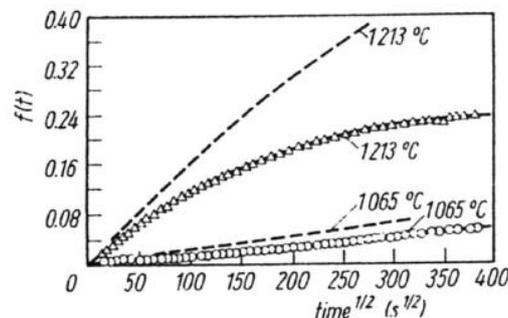
monocristaux d'UO<sub>2</sub>, la fluence atteint 3,6.10<sup>11</sup> fragments de fission par cm<sup>2</sup> ce qui correspond à une concentration moyenne en gaz sur 8 μm de 1,8.10<sup>-7</sup> % at./at. UO<sub>2</sub>. Les échantillons sont ensuite laissés sous vide pendant 10 à 12 heures pour éliminer les gaz adsorbés en surface. Le domaine de température étudié est le suivant : 1065-1300°C. Les recuits sont réalisés sous vide, précédés d'un balayage en hélium pour éliminer l'oxygène résiduel. Après chaque recuit, l'évaporation de surface est quantifiée par perte de masse de l'échantillon (0,5 μm après recuit de 40 heures à 1300°C). Les isothermes de relâchement en xénon 133, obtenus par spectrométrie γ dans cette étude sont présentés sur la [Figure I-14 A](#). On remarque sur ces isothermes l'absence de bouffée permettant aux auteurs de modéliser tout le relâchement sans introduire de terme correctif. Pour chaque température, un coefficient de diffusion a été déterminé et a permis d'établir la loi d'Arrhenius suivante :

$$D_{Xe} (m^2 .s^{-1}) = 2,88.10^{-1} (m^2 .s^{-1}) \times \exp\left(-4,78(eV) / kT\right)$$

L'effet de la concentration en gaz a été étudié à deux températures : 1065°C et 1213°C en travaillant avec une fluence plus élevée, 3.10<sup>12</sup> fragments de fissions.cm<sup>-2</sup>, ce qui correspond à une concentration moyenne sur 8 μm en atomes de gaz de 3,7.10<sup>-7</sup> % at./at. UO<sub>2</sub>. La comparaison des isothermes de relâchement pour les deux concentrations montre qu'il est moins rapide dans le cas de la forte concentration (voir [Figure I-14 B](#)). Les auteurs attribuent ce comportement à la précipitation du gaz. La concentration de gaz annoncée par Carter est en effet légèrement supérieure à la limite de précipitation annoncée par MacEwan pour l'UO<sub>2</sub> monocristallin (3.10<sup>-7</sup> % at./at. UO<sub>2</sub>) [[MacEwan & Stevens 1964](#)]. De plus, la répartition des atomes implantés par recul n'est généralement pas uniforme et peut engendrer une concentration locale à la surface supérieure à la valeur attendue.



A)



B)

**Figure I-14 : Isothermes de relâchement expérimentaux et calculés (---) du <sup>133</sup>Xe dans un monocristal d'UO<sub>2</sub> pour les concentrations A) 3.10<sup>-7</sup> % at./at. UO<sub>2</sub> et B) 7,5.10<sup>-7</sup> % at./at. UO<sub>2</sub> [[Carter et al. 1972](#)]**

Matzke [Matzke 1966] a implanté des échantillons d'UO<sub>2</sub> frittés avec l'isotope radioactif <sup>133</sup>Xe à une énergie de 40 keV. La fluence choisie a été de 8.10<sup>10</sup> at.cm<sup>-2</sup> pour travailler avec une faible teneur en gaz au maximum du profil de concentration (profondeur Rp ~ 12 nm) de 7.10<sup>-5</sup> % at./at. UO<sub>2</sub>. Des isothermes de relâchement, un coefficient de diffusion a été calculé et une loi d'Arrhenius déterminée :

$$\text{Pour } 8.10^{10} \text{ at.cm}^{-2} : D_{Xe} (m^2.s^{-1}) = 1.10^{-6} (m^2.s^{-1}) \times \exp\left(\frac{-3,6(eV)}{kT}\right)$$

Il est à noter que la concentration en gaz est plus élevée d'un ordre de grandeur que celle déterminée par MacEwan pour la précipitation. Le coefficient de diffusion obtenu est plus faible que celui des études sélectionnées sur échantillons irradiés. L'effet de la concentration a été mis en évidence en comparant des échantillons implantés 4.10<sup>13</sup> at.cm<sup>-2</sup> (Cmax ~ 3,1.10<sup>-2</sup> % at./at. UO<sub>2</sub>) et 2.10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup> (Cmax ~ 11 % at./at. UO<sub>2</sub>). Les échantillons sont ensuite recuits sous H<sub>2</sub> afin d'éviter l'oxydation de surface et le relâchement de xénon caractérisé par spectrométrie  $\gamma$ . Le coefficient de diffusion obtenu est :

$$\text{Pour } 2.10^{16} \text{ at.cm}^{-2} : D_{Xe} (m^2.s^{-1}) = 7.10^{-6} (m^2.s^{-1}) \times \exp\left(\frac{-4,45(eV)}{kT}\right)$$

Matzke met en évidence la diminution, déjà décrite dans les expériences *post-irradiations*, du relâchement avec l'augmentation de la concentration en gaz. Ce phénomène s'explique très bien par le piégeage du gaz dans les bulles qu'il met en évidence par MET sur des lames minces implantées avec la plus forte fluence et recuite entre 1200 et 1500°C.

Carlot *et al.* [Carlot *et al.* 2010] ont travaillé sur des disques d'UO<sub>2</sub> frittés, préparés à partir de pastilles, recuits à 1400°C pendant 4 h afin d'éliminer les défauts induits par le polissage. Ces disques ont été implantés à une énergie de 400 keV avec des ions <sup>133</sup>Xe à une fluence de 1,5.10<sup>10</sup> at.cm<sup>-2</sup> (2.10<sup>-6</sup> % at./at. UO<sub>2</sub>) puis recuits sous Ar-5%H<sub>2</sub> à quatre températures : 1400, 1500, 1550 et 1600°C. Un coefficient de diffusion homogène dans tout l'échantillon ne reproduisant pas l'intégralité des isothermes comportant une phase de relâchement rapide, deux types de modélisations ont été appliquées. Dans une première modélisation, l'hypothèse d'un coefficient de diffusion plus élevé aux joints de grains que dans les grains a été proposée. Les coefficients de diffusion obtenus ont permis d'aboutir aux deux lois d'Arrhenius suivantes :

$$D_{inter} (m^2.s^{-1}) = 3,2.10^{-9} (m^2.s^{-1}) \times \exp\left(\frac{-3,9(eV)}{kT}\right)$$

$$D_{intra} (m^2.s^{-1}) = 2,8.10^{-11} (m^2.s^{-1}) \times \exp\left(\frac{-6,5(eV)}{kT}\right)$$

Une seconde hypothèse de modélisation a été testée qui consiste à calculer un coefficient de diffusion en supposant que le profil d'implantation est déplacé en direction de la surface de l'échantillon. En effet, la présence de défauts avant les atomes diffusants peut accélérer leur diffusion et expliquer la bouffée observée. Carlot *et al.* ont donc considéré un déplacement du pic de 15 nm correspondant à la distance entre les défauts et les atomes après implantation. Ce déplacement induit un relâchement de 5 % des atomes de xénon, équivalent à la valeur de la bouffée observée. La loi d'Arrhenius obtenue est :

$$D_{dep} (m^2.s^{-1}) = 2.10^{-12} (m^2.s^{-1}) \times \exp\left(\frac{-3(eV)}{kT}\right)$$

Cette étude montre donc que deux types de modélisations peuvent s'accorder avec les résultats expérimentaux et qu'il faut donc motiver les choix de modélisations par des données expérimentales.

Verrall *et al.* [Verrall *et al.* 1989] ont utilisé l'implantation ionique dans le cadre d'une étude sur le relâchement du krypton dans des échantillons d'UO<sub>2</sub> frittés. Le krypton est introduit à une énergie de 40 keV (R<sub>p</sub> ~ 13 nm et  $\sigma$  ~ 9nm) à deux fluences différentes : 10<sup>12</sup> (C<sub>max</sub> ~ 9.10<sup>-4</sup> % at./at. UO<sub>2</sub>) et 10<sup>16</sup> ion.cm<sup>-2</sup> (C<sub>max</sub> ~ 9 % at./at. UO<sub>2</sub>). Les recuits sont réalisés sous Ar/H<sub>2</sub> à 1500°C et le relâchement est mesuré par spectrométrie  $\gamma$ . Seule une comparaison qualitative des relâchements obtenus pour les deux fluences est effectuée, les coefficients de diffusion n'ont pas été déterminés. Pour la dose d'implantation la plus faible, la fraction de gaz relâché varie linéairement avec la racine carrée du temps de recuit contrairement à celle obtenue sur des échantillons implantés avec une dose plus élevée. Pour la dose la plus élevée, la fraction relâchée représentée en fonction de la racine carrée du temps de recuit prend la forme d'une exponentielle croissante. La diminution du coefficient de diffusion atomique apparent avec la dose est attribuée au piégeage des atomes de gaz dans les défauts ou les bulles de gaz, qui ont pour effet de retarder leur migration comme c'est le cas dans l'étude de Matzke.

Dans ces études *post* implantation comme précédemment dans le cas d'études *post* irradiations, on met en évidence l'influence de la concentration de gaz et de l'atmosphère de recuit sur les coefficients de diffusion obtenus. Les coefficients de diffusion les plus faibles ont été obtenus à partir d'échantillons implantés en gaz aux concentrations les plus élevées (donnant lieu à du piégeage des atomes de gaz par les défauts ou par les bulles) et recuits sous atmosphère réductrice (minimisant l'oxydation de surface qui accélère la diffusion). Par ailleurs, le Kr présente un coefficient de diffusion plus élevé que le xénon, confirmant l'effet stérique abordé dans les études *post* irradiations.

Il est intéressant à présent de comparer les études *post* irradiations aux études *post* implantation.

### I.3.c. Comparaison entre études *post* irradiation et *post* implantation

Les études retenues dans l'analyse des expériences *post* irradiation réalisées sur combustibles irradiés à faible taux ont été comparées à celles effectuées sur combustibles implantés par recul ou par implantation ionique. Les droites d'Arrhenius des expériences *post* irradiation sont représentées en trait continu tandis que celles des expériences *post* implantation sont représentées en pointillés sur la [Figure I-15](#) ci-dessous :

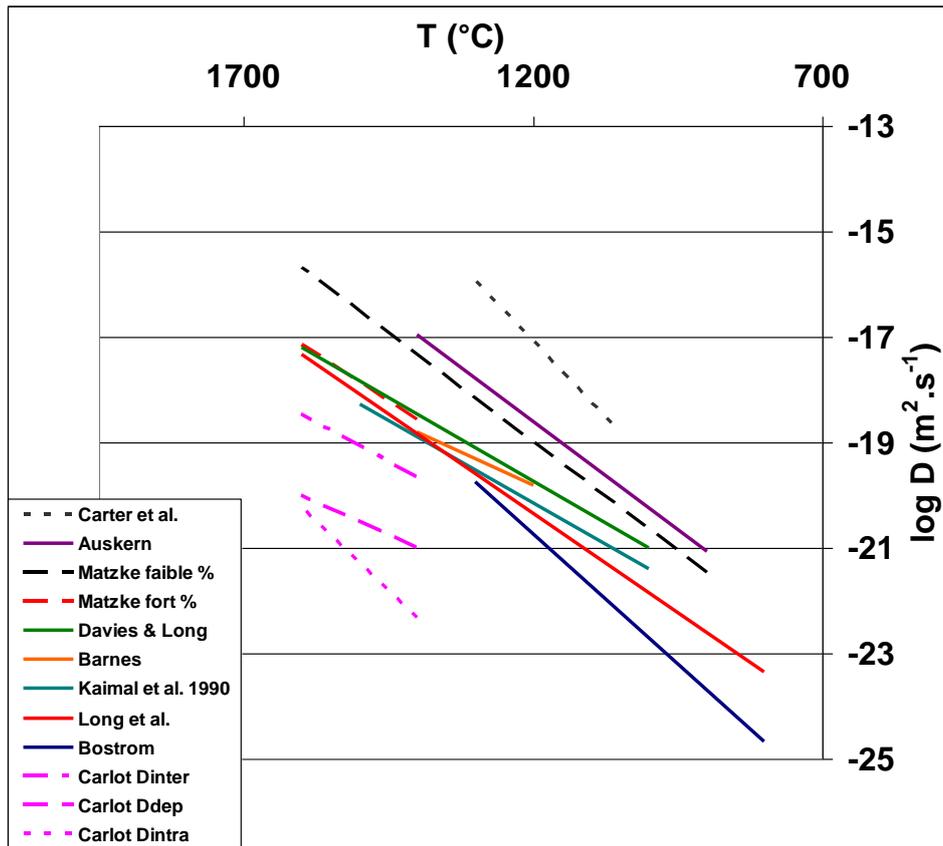


Figure I-15 : Droites d'Arrhenius des études sur combustible irradié sélectionnées et sur combustible implanté

Les échantillons implantés, par recul ou par implantation ionique, présentent des coefficients de diffusion, des facteurs pré-exponentiels et des énergies d'activation plus élevés que les échantillons irradiés. Seules les valeurs obtenues par Carlot *et al.* [Carlot *et al.* 2010] sont plus faibles. Cette différence peut s'expliquer par deux phénomènes qui ont pour effet d'augmenter le relâchement de gaz : l'évaporation de surface et l'oxydation. Dans les études sur implantés, les auteurs ont intégré l'évaporation de surface dans leur modèle et/ou omis de vérifier la stœchiométrie des échantillons après recuit. Ils surestiment donc probablement leurs coefficients de diffusion. En revanche, Carlot *et al.* ont travaillé sous atmosphère réductrice qui minimise l'oxydation et diminue le relâchement.

### I.3.d. Expériences en pile

La détermination de coefficients de diffusion à partir d'expériences en pile a été réalisée dans quelques études mais celles-ci sont peu nombreuses car très lourdes à mettre en œuvre. De plus, le relâchement de gaz est mesuré durant l'irradiation, le contrôle de la température est difficile et cette dernière peut ne pas être homogène dans l'échantillon, ce qui induit des incertitudes sur les lois d'Arrhenius obtenues.

Selon le domaine de température, les phénomènes de diffusion qui prédominent sont les suivants :

- A basse température ( $250^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$ ), la diffusion « athermique » directement liée aux mouvements des atomes dans les pointes de fission et dépendante du taux de fission ;

- Aux températures intermédiaires ( $1000^{\circ}\text{C} < T < 1400^{\circ}\text{C}$ ), la diffusion thermique accélérée par la création importante de défauts sous irradiation. Les lacunes, actrices de la diffusion, sont principalement créées par les défauts d'irradiation mais leur migration est activée par la température. Il s'agit de la diffusion thermique accélérée par l'irradiation. Elle dépend de la température et du taux de fission ;
- A haute température ( $1400^{\circ}\text{C} < T$ ), la diffusion « thermique » qui dépend de la température.

L'étude la plus marquante est celle de Turnbull *et al.* [Turnbull *et al.* 1982] sur des échantillons d' $\text{UO}_2$  monocristallins et polycristallins enrichi en  $^{235}\text{U}$  à 20%. Pendant l'irradiation, un balayage He-2%  $\text{H}_2$  entraînant les gaz relâchés a permis d'obtenir des isothermes. Les coefficients de diffusion du xénon et du krypton ont été déterminés entre  $225^{\circ}\text{C}$  et  $1400^{\circ}\text{C}$ . Deux régimes de diffusion sont mis en évidence :

- Un régime de diffusion athermique en dessous de  $700^{\circ}\text{C}$ , caractérisé par un coefficient de diffusion sous irradiation de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le xénon et de  $7 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le krypton.
- À partir de  $700^{\circ}\text{C}$ , un régime thermique accéléré par l'irradiation. Les droites d'Arrhenius des 2 gaz de fission dans ce domaine de température sont très proches, avec des  $D_0$  de  $5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et de  $2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le xénon et le krypton respectivement et des  $E_a$  de l'ordre de 1,1 eV.

Ces premiers résultats montrent un coefficient de diffusion plus élevé pour le Xe que pour le Kr, à l'inverse de toutes les observations faites précédemment. De plus, d'une manière générale les valeurs des facteurs pré-exponentiels et des énergies d'activation obtenues sont plus faibles que celles obtenues dans la littérature sur irradié et implanté. Les phénomènes étudiés étant très différents dans ces deux types d'études, cela n'est pas anormal.

De plus, des améliorations concernant les intensités gamma des différents isotopes du krypton ont permis de montrer qu'une réévaluation des coefficients était nécessaire aboutissant à des coefficients de diffusion du Xe et du Kr environ égaux.

Les résultats obtenus par Turnbull montrent la complexité de mise en place d'une étude en pile de la diffusion des gaz ainsi que les difficultés de calcul des coefficients de diffusion. Cela montre l'intérêt de réaliser des expériences à effets séparés sur matériau implanté afin d'accéder à l'évolution en température de la fraction relâchée.

## I.4. La précipitation des gaz rares dans l' $\text{UO}_2$

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie sur la diffusion, la précipitation du gaz peut jouer un rôle important sur le relâchement sous irradiation et/ou en température mais aussi sur le gonflement du combustible. Elle a fait l'objet de nombreuses études.

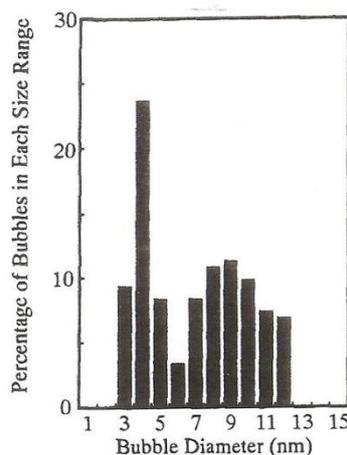
La précipitation des gaz rares dans le dioxyde d'uranium a été observée expérimentalement essentiellement au travers de caractérisations en Microscopie Electronique en Transmission (MET). Les images obtenues grâce à cette technique permettent de décrire l'évolution de populations de bulles (taille, densité) en fonction des paramètres expérimentaux tels que la température ou la concentration de gaz par exemple. Des études de ce type sont disponibles dans la littérature, comme celles portant sur la diffusion des gaz de fission, soit sur combustible irradié, soit implanté mais ces dernières sont plus rares. Dans le paragraphe qui suit sont abordés les mécanismes de nucléation et de grossissement des bulles au travers

d'études de la littérature. Les résultats obtenus ainsi que les hypothèses de mécanismes proposées sont rassemblés afin de faire un bilan des éléments en faveur d'un type de mécanisme ou d'un autre dans le cas du combustible en situation de fonctionnement nominal.

#### I.4.a. Caractéristiques des populations de bulles

##### Matériau irradié

Nogita & Une ont effectué un grand nombre de caractérisations MET de populations de bulles. Dans une de leurs études, Nogita & Une [Nogita & Une 1994] ont analysé par DRX (Diffraction des Rayons X) et par MET deux échantillons d'UO<sub>2</sub> irradiés à un burnup de 23 GWj.tU<sup>-1</sup> (équivalent à 0,23% at GF/ at UO<sub>2</sub>) de tailles de grains différentes ; 16 µm et 43 µm. Ils ont observé des bulles intragranulaires de gaz de fission de diamètre compris entre 6 et 8 nm. Le diamètre moyen de ces bulles est 6,2 nm et leur densité 6,9.10<sup>22</sup> m<sup>-3</sup> pour le combustible standard et 7,5 nm et 5,3.10<sup>22</sup> m<sup>-3</sup> pour le combustible à plus gros grain. Par la suite [Nogita & Une 1995], ils ont caractérisé la population de bulles obtenue en périphérie de pastille irradiée en moyenne à 49 GWj.tU<sup>-1</sup> (0,49 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) et localement à 100 GWj.tU<sup>-1</sup>. Le diamètre moyen des bulles est 7 nm et leur densité 5,4.10<sup>22</sup> m<sup>-3</sup>. La distribution des bulles, présentée en Figure I-16 est bimodale, ce qui est attribué, selon les auteurs à la capture de lacunes par les bulles contenant des précipités métalliques.



**Figure I-16 : Distribution des bulles en fonction de leur diamètre pour de l'UO<sub>2</sub> irradié à 0,5% at. GF/at. UO<sub>2</sub> [Nogita & Une 1995]**

Enfin, ils ont comparé deux taux de combustion, 30 GWj.tU<sup>-1</sup> (soit 0,3 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) et 49 GWj.tU<sup>-1</sup>, soit 0,49 % at. GF/at. UO<sub>2</sub> [Nogita & Une 1997], [Nogita & Une 1998]. Au taux de combustion le plus faible, la population de bulles est monomodale de diamètre moyen 1 nm en périphérie de pastille, où la température atteint 600°C. Pour le taux de combustion élevé, les bulles ont une taille de 8 nm et une densité de 4,3.10<sup>23</sup> m<sup>-3</sup>.

Kashibe *et al.* [Kashibe *et al.* 1993] ont travaillé sur des échantillons prélevés en périphérie de pastilles d'UO<sub>2</sub> ayant été irradiés en réacteur expérimental entre 6 et 83 GWj.tU<sup>-1</sup>. Les images MET obtenues sont présentées en Figure I-17 :

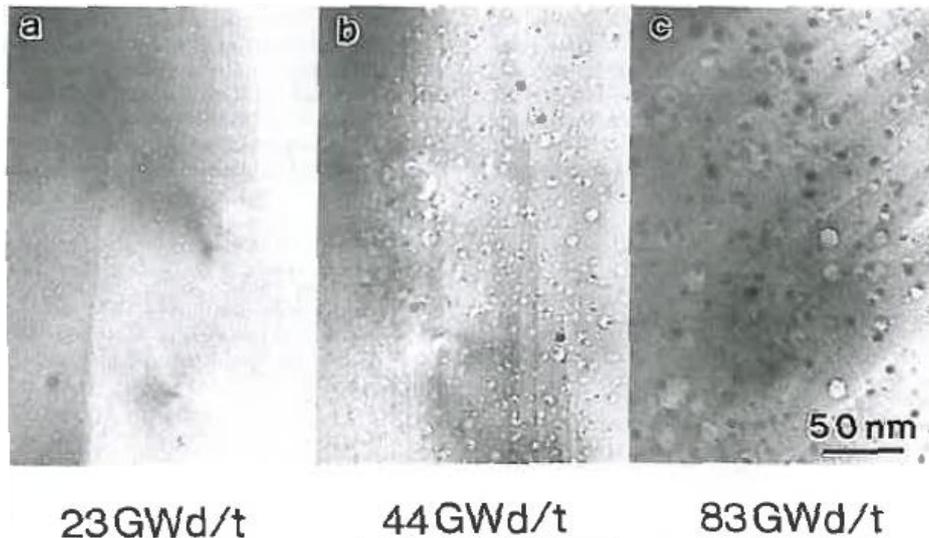


Figure I-17 : Images MET en champ clair d'échantillons d' $\text{UO}_2$  irradiés aux burnup 23, 44 et 83  $\text{GWj.tU}^{-1}$  [Kashibe *et al.* 1993]

A un burnup de 23  $\text{GWj.tU}^{-1}$ , équivalent à 0,23 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ , une population monomodale de bulles a été observée de diamètre 2,2 nm et de densité en nombre  $9.10^{23} \text{ m}^{-3}$ . A 44  $\text{GWj.tU}^{-1}$  (soit 0,44 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ), le diamètre de bulle augmente et passe à 3,9 nm tandis que la densité en nombre diminue jusqu'à  $7.10^{23} \text{ m}^{-3}$ . A partir de ce burnup, on voit également apparaître une deuxième population de bulles de diamètre plus élevé entre 20 et 30 nm. Cette population de grosses bulles se situe préférentiellement à proximité des joints de grains. Enfin, au burnup élevé 83  $\text{GWj.tU}^{-1}$  (soit 0,83 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ), la population de petites bulles a un diamètre moyen de 4,7 nm et celle de grandes bulles subsiste. La densité en nombre pour les petites bulles est de  $4.10^{23} \text{ m}^{-3}$  tandis que la densité des grosses bulles est plus faible,  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

Ray *et al.* [Ray *et al.* 1992] ont comparé, en MET, des échantillons d' $\text{UO}_2$  vierges et d'autres irradiés à un taux de combustion de 4,5 % at U fissionnés/at. U totaux (soit 0,45% at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ). L'objectif était de déterminer le comportement des produits de fission solides et gazeux sous de nombreuses conditions et leurs interactions avec la microstructure du matériau. Ainsi, il a déterminé les distributions de bulles de gaz en taille et en densité. Le matériau non irradié présente une faible densité de pores facettés intragranulaires de taille comprise entre 50 et 100 nm avec une distribution hétérogène. L'échantillon irradié présente une forte densité de petites bulles de gaz de fission liées à des précipités de produits de fission solides. La distribution en taille de ces bulles est resserrée autour du diamètre 8 nm. La distribution en densité est homogène avec une densité moyenne de  $1,2.10^{22} \text{ m}^{-3}$  en périphérie de pastille et  $1,9.10^{22} \text{ m}^{-3}$  au centre. De plus grosses bulles de diamètre compris entre 7 et 30 nm sont également présentes mais en plus faible densité et distribuées de manière hétérogène. L'auteur explique que ces bulles sont sans doute les pores présents initialement dans le combustible vierge s'étant remplis de gaz de fission.

Cornell et Turnbull [Cornell & Turnbull 1971] ont tout d'abord travaillé sur des disques de dioxyde d'uranium irradiés à 1000°C entre  $2,5.10^{20}$  et  $1,2.10^{24}$  fissions. $\text{m}^{-3}$ . Les caractérisations MET n'ont pas révélé la présence de bulles sauf près de pores où elles font 2,5 à 3 nm de diamètre. D'autres disques irradiés à 1200°C ont été caractérisés à différents taux de fission. A  $8,7.10^{22}$  fissions. $\text{m}^{-3}$ , les bulles n'ont pas pu être mises en évidence en revanche, à partir de  $1,7.10^{25}$  fissions. $\text{m}^{-3}$  (soit 0,007 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ), les premières bulles

sont observées. A  $3,2 \cdot 10^{25}$  fissions. $m^{-3}$  (soit 0,014 % at. GF/at.  $UO_2$ ), la population de bulles a été caractérisée, le diamètre moyen est de 2,5 nm et la densité  $3 \cdot 10^{23} m^{-3}$ .

En conclusion, sur combustible irradié, les caractéristiques des populations de bulles observées varient peu avec le taux de combustion. En effet, après irradiation entre 0,007 et environ 1 % at. GF/at.  $UO_2$  à une température de 600-800°C, la population de bulles, monomodale aux faibles concentrations devient bimodale aux concentrations élevées mais les diamètres prépondérants restent proches de 1-2 nm et 8 nm et la densité en nombre est toujours d'environ  $5 \cdot 10^{22} m^{-3}$ .

Les résultats concernant les populations de bulles (taille, densité) en fonction du taux de combustion sur combustible irradié sont rassemblés dans le [Tableau I-8](#).

### Matériau implanté

Sabathier *et al.* [[Sabathier et al. 2008](#)] ont mis en évidence la température de précipitation de bulles de xénon dans l' $UO_2$  en réalisant des implantations de xénon à 390 keV, (soit un parcours projeté des ions dans la matière de 70 nm) à différentes fluences. Les implantations, réalisées pour des doses allant de  $5 \cdot 10^{13}$  à  $10^{16}$  at. $cm^{-2}$  (0,007 à 1,4 % at./at.  $UO_2$ ) avec un flux de  $3,3 \cdot 10^{11}$  at. $cm^{-2} \cdot s^{-1}$ , ont été suivies d'observations réalisées à température ambiante sur un MET en ligne avec un implantateur. Pour des doses de  $2 \cdot 10^{15}$  et  $10^{16}$  at. $cm^{-2}$  soit 0,3 % et 1,4 % at./at.  $UO_2$ , des recuits thermiques isochrones réalisés *in situ* dans le porte-objet du microscope ont été effectués afin d'observer une éventuelle précipitation du xénon dans le matériau. La température des recuits allait de 300°C à 600°C avec un palier de 20 min et un incrément de température de 100°C. Pour la dose  $2 \cdot 10^{15}$  at. $cm^{-2}$ , les premières bulles nanométriques sont visibles à partir de 600°C. Pour la dose  $10^{16}$  at. $cm^{-2}$ , des bulles de  $1,7 \pm 0,3$  nm sont observées dès 400°C avec une densité de  $2,6 \cdot 10^{23} m^{-3}$ . Sabathier *et al.* ne constatent pas d'évolution notable de la taille des bulles ni de leur densité pour cette dose lorsqu'on augmente la température de recuit jusqu'à 600°C.

Evans [[Evans 1992](#)] a réalisé des implantations à différentes températures allant de l'ambiante à 800°C d'échantillons d' $UO_2$  avec des ions Kr à une dose de  $5 \cdot 10^{15}$  ions. $cm^{-2}$  et une énergie de 200 keV, soit 1 % at./at.  $UO_2$ . Les premières bulles sur les échantillons tels qu'implantés ont été observées à partir d'une température de 600°C. La densité observée dans ce cas est de  $10^{24} m^{-3}$  et la taille de bulle 1,5 nm.

Dans leur étude, Sattonnay *et al.* [[Sattonnay et al. 2006](#)] ont réalisé un couplage entre des implantations d'ions xénon sur des monocristaux d' $UO_2$  et des caractérisations MET *in situ*. Des recuits allant jusqu'à 700°C sur les échantillons ont été réalisés. Le xénon a été implanté à une énergie de 260 keV et une fluence de  $8 \cdot 10^{15} cm^{-2}$ . Au pic d'implantation du xénon, la concentration atteint 1,5 % at./at.  $UO_2$  et la profondeur d'implantation est 47 nm. Les auteurs ont observé des bulles de gaz de taille 3-5 nm et une température seuil de précipitation de 400°C.

En résumé, les bulles sont observées directement sur lames minces après recuit au-delà d'une température seuil. Le diamètre des bulles observées à l'intérieur du grain est typiquement compris entre 1 et 5 nm et leur densité est environ  $10^{23} m^{-3}$ .

Le [Tableau I-8](#) ci-dessous résume les différents résultats obtenus dans les études qui viennent d'être décrites sur combustible implanté et irradié :

Auteurs	Condition d'implantation / irradiation	Température	% at./at. UO <sub>2</sub>	Caractérisation des bulles
Nogita & Une	Grain 16 µm Grain 43 µm	600°C Pdt irradiation	0,23 %	6,2 nm 6,9.10 <sup>22</sup> m <sup>-3</sup> 7,5 nm 5,3.10 <sup>22</sup> m <sup>-3</sup>
	Périphérie de pastille	600°C Pdt irradiation	Moyenne 0,49 % Locale 1 %	7 nm 5,4.10 <sup>22</sup> m <sup>-3</sup> Bimodale
	Périphérie de pastille	600°C Pdt irradiation	0,3 %	1 nm
			0,49 %	8 nm 4,3.10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup>
Kashibe <i>et al.</i>		600°C Pdt irradiation	0,23 %	2,2 nm 9.10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup>
			0,44 %	3,9 nm 7.10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> et 20-30 nm
			0,83 %	4,7 nm 4.10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> et 20-30 nm 10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup>
Ray	Périphérie de pastille	600°C Pdt irradiation	0,45 %	8 nm 1,2.10 <sup>22</sup> m <sup>-3</sup> et 7-30 nm
	Centre de pastille	Max 1200°C Pdt irradiation		8 nm 1,9.10 <sup>22</sup> m <sup>-3</sup>
Cornell & Turnbull		1000°C Pdt irradiation	10 <sup>-7</sup> – 5.10 <sup>-4</sup> %	Pas de bulles sauf près de pores (2,5-3 nm)
			3,6.10 <sup>-5</sup> %	Pas de bulles
		1200°C Pdt irradiation	0,007 %	Apparition de bulles
			0,014 %	2,5 nm 3.10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup>
Sabathier <i>et al.</i>	Xe 390 keV 2.10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup> (Rp = 70 nm)	600°C <i>Post</i> implantation	0,3 %	Apparition de bulles ≈ 1 nm
	Xe 390 keV 10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> (Rp = 70 nm)	400°C <i>Post</i> implantation	1,4 %	Apparition de bulles 1,7±0,3 nm 2,6.10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup>
Evans	Kr 200 keV 5.10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup> (Rp = 50 nm)	600°C Pdt l'implantation	1 %	1,5 nm 10 <sup>24</sup> m <sup>-3</sup>
Sattonnay <i>et al.</i>	Xe 260 keV 8.10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup> (Rp = 47 nm)	400°C <i>Post</i> implantation	1,5 %	3 – 5 nm

**Tableau I-8 : Synthèse de caractérisations de populations de bulles sur combustible implanté et irradié disponibles dans la littérature**

Bien que les conditions soient très différentes entre implanté et irradié du fait de la présence de tous les produits de fission en réacteur, les caractéristiques des populations de bulles sont

très similaires. La comparaison de ces caractéristiques montre que la variation en taille et en densité avec la concentration en gaz dans le matériau n'est pas très importante. En effet, on se situe toujours dans une gamme de diamètre de bulle comprise entre 1 et 10 nm environ tandis que la densité est toujours de l'ordre de grandeur de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

Or, dans l'hypothèse où le mécanisme de nucléation serait homogène, nous devrions observer une augmentation significative de la densité de bulles avec la concentration de gaz. Ce n'est pas le cas, c'est pourquoi l'hypothèse d'un mécanisme de nucléation hétérogène a été proposée par différents auteurs dans la littérature. Plusieurs sites de nucléation sont envisagés : les pointes de fission, les précipités métalliques...

#### I.4.b. Etude des mécanismes de nucléation

On distingue deux types de mécanismes de nucléation :

- La nucléation homogène. Les agrégats sont issus de la rencontre d'atomes de gaz diffusants. Dans ce cas, le taux de nucléation dépend de la concentration d'atomes de gaz ainsi que de la probabilité qu'un atome de gaz rencontre un autre atome.
- La nucléation hétérogène. Les agrégats se forment sur des sites préférentiels tels que les germes de défauts, les joints de grains, les dislocations et les précipités métalliques. Le taux de nucléation dépend alors de la concentration en sites préférentiels de nucléation.

##### Pointes de fission

Plusieurs auteurs [Turnbull 1971], [Cornell *et al.* 1969], [Cornell 1971], [Baker 1977] supposent une nucléation hétérogène sur des sites générés le long des pointes de fission. Baker a travaillé sur 4 pastilles de combustible irradiées entre  $1,9 \cdot 10^{26}$  et  $3,55 \cdot 10^{26}$  fissions. $\text{m}^{-3}$  (0,08 et 0,15 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ) à des températures comprises entre 400 et 2300°C. Dans les 2 premières pastilles, la température centrale était 1360 et 1830°C. Baker a observé une forte densité de petites bulles intragranulaires alignées, comme on peut le voir sur la Figure I-18.

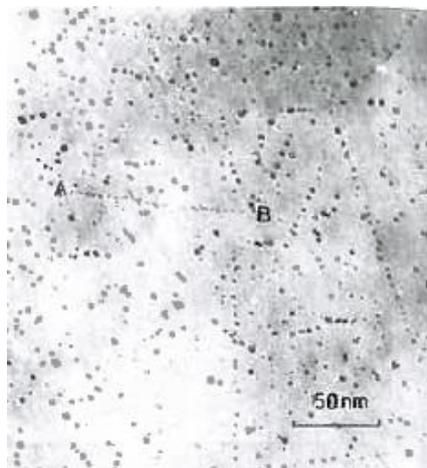


Figure I-18 : Image MET surfocalisée en champ clair d' $\text{UO}_2$  irradié à 1650°C [Baker 1977]

Cet alignement de bulles sur plusieurs dizaines de nanomètres illustre selon les auteurs un mécanisme de nucléation des bulles dans le sillage des fragments de fission où elles se développent par diffusion atomique des atomes.

Turnbull envisage également le mécanisme de nucléation hétérogène proposé par Whapham & Makin [Whapham & Makin 1962] et Blank & Amelinckx [Blank & Amelinckx 1964]. Selon ces auteurs, les fragments de fission peuvent, le long de leur parcours, générer des sites de nucléation qui sont des zones riches en lacunes. Elles tendent à se rassembler pour former des « vides » susceptibles de contenir quelques atomes de gaz et ainsi de former un noyau stable. Turnbull suppose que la concentration minimale en atomes de gaz pour pouvoir observer ce phénomène de nucléation est de l'ordre de  $10^9$  atomes.cm<sup>-3</sup> soit  $1,4 \cdot 10^{-12}$  % at./at. UO<sub>2</sub>, qu'un noyau est stable s'il est constitué au minimum de 4 atomes et que chaque fragment de fission permet la formation de 5 noyaux. Avec cette approche, le taux de nucléation dépend de la densité de fission et du nombre de noyaux créés par chaque fission.

### Précipités métalliques

D'autres auteurs proposent un mécanisme de nucléation hétérogène sur les précipités métalliques. Thomas *et al.* [Thomas *et al.* 1989] ont examiné en MET du combustible irradié en REP à 27 GWj.tU<sup>-1</sup> (équivalent à 0,27 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) à deux températures, 150 et 170°C, pour des tests d'oxydation. Ces tests ont été effectués dans un dispositif d'analyse par thermogravimétrie sous atmosphère 20% <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-80%N<sub>2</sub>. La microstructure de l'intérieur des grains d'UO<sub>2</sub> présente une distribution uniforme d'agrégats particule-bulle de diamètre compris entre 5 et 10 nm. Ces agrégats reflètent selon les auteurs la co-précipitation de produits de fission solides (Mo, Ru, Tc, Pd, Rh) dont la nature a été déterminée par EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) et gazeux durant l'irradiation. La pression dans les bulles a par la suite été estimée à environ 1 GPa.

Une fois un noyau formé, les petits agrégats peuvent capter des atomes de gaz et grossir pour former des bulles. Intéressons-nous à présent aux différents mécanismes de grossissement des bulles.

#### **I.4.c. Etude des mécanismes de grossissement de bulles**

Après nucléation, les bulles formées peuvent croître sous l'effet de la température selon deux mécanismes prépondérants proposés dans la littérature :

- La migration-coalescence. Sous l'effet d'un gradient de température, les bulles vont diffuser, se rencontrer et n'en former plus qu'une de plus grosse taille.
- La capture d'atomes de gaz et de lacunes pouvant provenir de la matrice (phénomène de croissance), de bulles plus petites (mûrissement d'Ostwald) et des dislocations (« pipe diffusion »).

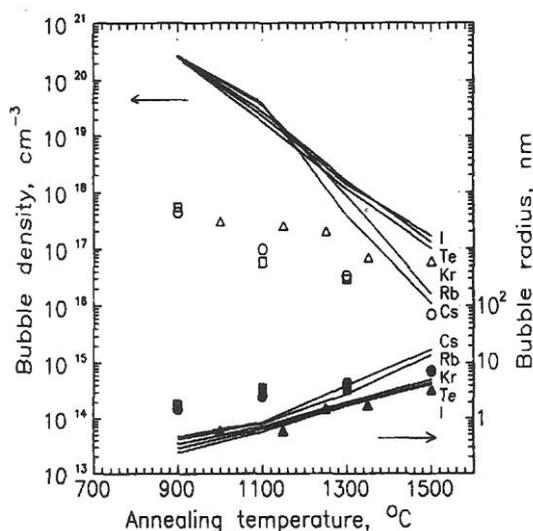
### I.4.c.i Grossissement par migration - coalescence

Dans le mécanisme de migration-coalescence, les bulles, sous l'effet d'un gradient thermique, migrent dans le matériau et se rencontrent pour finalement n'en former qu'une seule de plus grosse taille. Les bulles peuvent migrer selon un mécanisme dit de « diffusion en volume » ou « diffusion en surface » [Lösönen 2000] des atomes ou lacunes les constituant. Dans le mécanisme de diffusion en volume, un atome ou une lacune est émis par la bulle, diffuse dans le matériau et revient dans la bulle à un autre emplacement. Dans le mécanisme de diffusion en surface, l'atome ou lacune reste dans la bulle et se déplace par un mouvement collectif de l'ensemble des atomes ou lacunes de la bulle.

Plusieurs auteurs [Nichols & Ronchi 1986], [Dollins 1976], [Dollins & Ocken 1972], [Gulden 1967] ont cherché à déterminer les coefficients de diffusion de bulles de gaz de fission dans l' $\text{UO}_2$  à différentes températures. Nichols & Ronchi ont obtenu lors d'expériences de transitoires de puissance générant un fort gradient de température un coefficient de  $10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la diffusion d'une bulle de diamètre 10 nm à  $1500^\circ\text{C}$ . Cela correspond à une distance parcourue en 1 h de 6 nm. Une dispersion importante des coefficients de diffusion de bulles existe entre les différentes études. Cela s'explique par des teneurs en impuretés et produits de fission différentes qui vont interagir avec les bulles qui diffusent et les ralentir.

Chkuaseli et Matzke [Chkuaseli & Matzke 1995] ont comparé les modèles phénoménologiques à des résultats expérimentaux afin de déterminer le rôle des produits de fission volatiles dans la formation et la migration des bulles de gaz dans  $\text{UO}_2$ . Leurs expériences d'implantation ont été réalisées à température ambiante à une énergie de 40 keV et des fluences totales de  $5 \cdot 10^{15}$  (Rb, Te ou I),  $10^{16}$  (Kr, Cs ou I) et  $2 \cdot 10^{16}$  (Te) ions. $\text{cm}^{-2}$  (1,2 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ).

Dans les modèles phénoménologiques, la migration aléatoire des bulles et leur coalescence sont leurs principaux mécanismes de croissance. Sur cette base, les auteurs ont calculé des diamètres et densités de bulles en fonction de la température de recuit et ont comparé les courbes obtenues par simulation à leurs résultats expérimentaux. (Figure I-19)



**Figure I-19 : Rayons moyens et densités de bulles simulés (trait continu) et expérimentaux (cercles : Rb, carrés : I et triangles : Kr) dans  $\text{UO}_2$  après des recuits d'1h en fonction de la température [Chkuaseli & Matzke 1995]**

Aux faibles températures, les auteurs indiquent que le modèle est très éloigné des résultats expérimentaux, mais qu'aux températures les plus élevées, les deux approches concordent. Ils

en déduisent qu'aux températures supérieures à 1100°C, la migration et la coalescence des bulles sont les mécanismes prépondérants de grossissement des bulles de gaz. Compte tenu de l'écart entre les simulations et les points expérimentaux, surtout concernant les densités de bulles, il est tout de même difficile de l'affirmer avec certitude.

#### I.4.c.ii Grossissement par capture d'atomes et/ou de lacunes

Nogita & Une [Nogita & Une 1993] ont travaillé sur des échantillons nommés A et B de tailles de grains 32 µm et 12 µm et de taux d'impuretés 692 ppm et 410 ppm respectivement. L'échantillon A a été irradié à 25 GWj.tU<sup>-1</sup> à une température maximale de 780°C et l'échantillon B, 44 GWj.tU<sup>-1</sup> à 640°C (0,25 et 0,44 % at. GF/at. UO<sub>2</sub> respectivement). Une population bimodale de bulles est observée dans les deux échantillons directement après irradiation ; une population de petites bulles de diamètre 1-2 nm et une population de grosses bulles de diamètre 8 nm. La densité moyenne des bulles est environ 5.10<sup>22</sup> m<sup>-3</sup>. Les échantillons ont ensuite été recuits sous He/2%H<sub>2</sub> à 450, 650, 850, 1150, 1450 et 1800°C pendant 5 h. Aucune évolution des populations de bulles n'a été mise en évidence en-dessous de 1150°C. Après recuit à 1150°C pendant 5 h, la population de petites bulles a disparu, puis après recuit à 1450°C pendant 5 h, la population de grosses bulles commence à grossir. Après recuit à 1800°C pendant 5 h, les grosses bulles ont atteint un diamètre de 300 nm et une densité de 2.10<sup>18</sup> m<sup>-3</sup> dans l'échantillon A contre 50 nm et 10<sup>21</sup> m<sup>-3</sup> dans l'échantillon B. Les auteurs mettent ainsi en évidence un grossissement des bulles plus important dans l'échantillon A de plus gros grains et de concentration en gaz et en impuretés plus élevées.

Nogita & Une [Nogita & Une 1994], dans leur étude de l'effet de la taille des grains sur les caractéristiques des populations de bulles ont effectué des recuits à 850, 1450 et 1800°C pendant 5 h sur des échantillons irradiés au burnup de 23 GWj.tU<sup>-1</sup> (équivalent à 0,23 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>). Comme représenté sur la Figure I-20, il n'y a pas d'évolution notable en-dessous de 1450°C. En revanche, à 1800°C, le diamètre moyen des bulles augmente et passe à 82 nm pour le combustible standard (16 µm) et environ 54 nm pour le combustible à gros grain (43 µm) tandis que la densité diminue et passe à 1,5.10<sup>20</sup> m<sup>-3</sup> et 5.10<sup>20</sup> m<sup>-3</sup> pour le combustible standard et celui à gros grain respectivement.

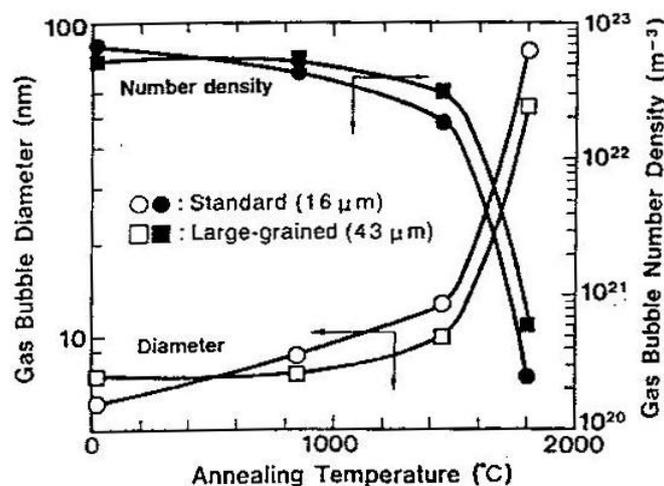


Figure I-20 : Evolution du diamètre et de la densité en nombre des bulles en fonction de la température de recuit pour 2 types de grains : standard 16 µm et gros grain 43 µm [Nogita & Une 1994]

Quelle que soit la microstructure initiale du combustible, le diamètre des bulles augmente et la densité diminue avec la température. Ce grossissement est attribué à une capture de lacunes provenant des joints de grains par les bulles. Pour toutes les températures, le combustible standard présente un diamètre de bulles plus élevé que le combustible à gros grains. Sa surface de joints de grains est 2,7 fois supérieure au combustible à gros grains, les auteurs expliquent donc cette différence par un accès aux lacunes plus facile.

Cornell [Cornell 1971] a examiné des lames minces issues de 4 pastilles d'UO<sub>2</sub> irradiées entre  $3,5 \cdot 10^{25}$  et  $4,6 \cdot 10^{26}$  fissions.m<sup>-3</sup> (soit entre 0,015 et 0,19 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) dans une gamme de températures comprise entre 700 et 1600°C au MET. L'observation de bulles n'a pu être possible que dans les zones des pastilles irradiées à une température supérieure à 800°C qui présentent toutes une densité en nombre élevée. La densité en nombre est comprise, pour les 4 pastilles, entre  $1 \cdot 10^{23}$  et  $3,8 \cdot 10^{23}$  m<sup>-3</sup> et le diamètre moyen est compris entre 1,6 et 3,1 nm. L'évolution du diamètre moyen et de la densité en fonction de la température pour les 4 pastilles est représentée sur la Figure I-21.

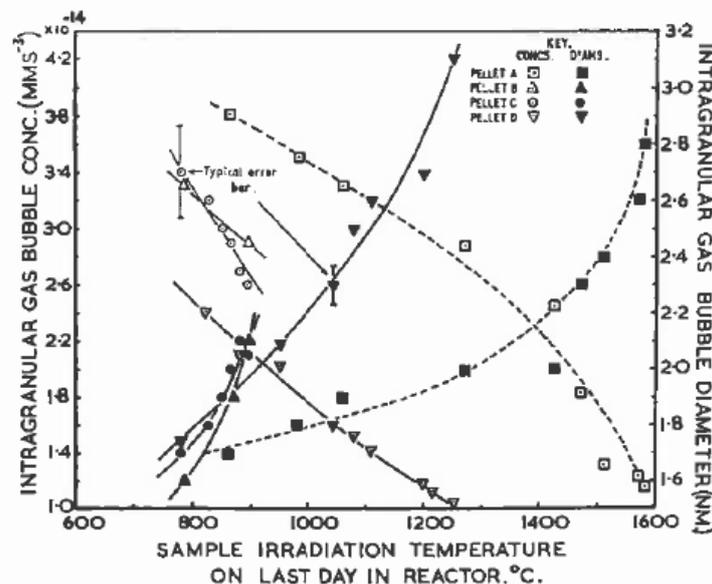


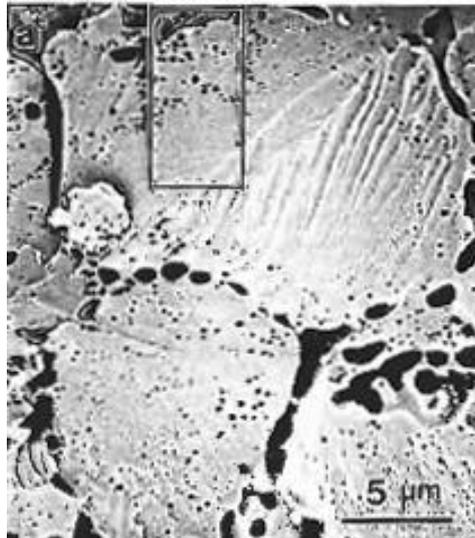
Figure I-21 : Evolution du diamètre moyen (symboles pleins) et de la densité en nombre (symboles vides) des bulles intragranulaires avec la température d'irradiation pour les 4 pastilles [Cornell 1971]

Pour les 4 pastilles, le diamètre moyen augmente et la densité diminue avec la température, comprise entre 800°C et 1600°C. Les bulles intragranulaires possèdent une taille uniforme. Les auteurs déduisent de ces résultats que les bulles grossissent par capture d'atomes mais que leur destruction par les fragments de fission remet en solution les atomes de gaz, expliquant la diminution de la densité. La fraction de gaz précipitée reste ainsi constante au cours de l'irradiation.

#### I.4.c.iii Mécanismes mixtes

Kashibe *et al.* [Kashibe *et al.* 1993] ont proposé un mécanisme de grossissement de bulles mixte afin d'expliquer les observations différentes faites à l'intérieur du grain et à proximité du joint de grain. Les échantillons ont été prélevés dans la moitié périphérique de la pastille. Dans le combustible irradié à  $23 \text{ GWj.tU}^{-1}$  (soit 0,23 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>), une population homogène de bulles de diamètre 2,2 nm et densité  $9 \cdot 10^{23}$  m<sup>-3</sup> est observée. Après recuit à 1600 ou 1800°C pendant 5 h, deux populations de bulles sont obtenues, une population de

bulles intragranulaire de diamètre 45-55 nm et une deuxième population de bulles située à proximité du joint de grain de diamètre 1  $\mu\text{m}$  après recuit à 1600°C et 3  $\mu\text{m}$  après recuit à 1800°C (Figure I-22). Globalement, le recuit a fait croître le diamètre des bulles et diminuer leur densité.



**Figure I-22 : Image MEB (Microscopie Electronique à Balayage) des différentes populations de bulles dans le grain et à proximité du joint de grain pour de l' $\text{UO}_2$  irradié  $23 \text{ GWj.tU}^{-1}$  (0,23 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ) et recuit à 1800°C durant 5 h [Kashibe et al. 1993]**

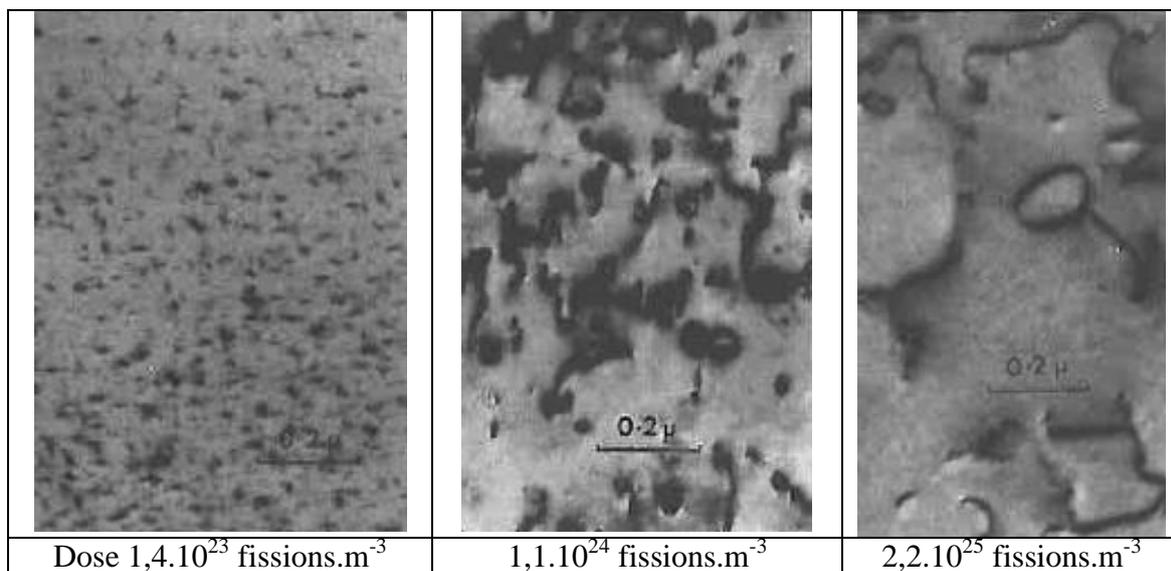
Pour expliquer ces observations, Kashibe *et al.* décrivent deux mécanismes : dans le grain, les bulles grossissent par migration et coalescence mais à proximité du joint de grain, les bulles capturent tout d'abord des lacunes afin de faire baisser leur pression interne puis un mécanisme de mûrissement d'Ostwald se met en place.

Evans [Evans 1996] a simulé ces résultats et proposé une interprétation. Son modèle considère un grain sphérique rempli de bulles sur-pressurisées. Le recuit va favoriser le transfert de lacunes thermiques du joint de grain vers la population de bulles sur-pressurisées où la concentration en lacunes est très faible. Les bulles à proximité des joints de grains vont ainsi capter des lacunes et atteindre l'équilibre thermodynamique. De plus, Evans suppose un mouvement des bulles le long du gradient de lacunes entraînant un phénomène de grossissement par migration-coalescence. Ce modèle représente très bien les résultats expérimentaux obtenus après recuits haute température ( $>1500^\circ\text{C}$ ) *post* irradiation et après transitoires de puissance. En revanche, il ne permet pas d'expliquer le grossissement de l'ensemble des bulles dans des échantillons soumis aux conditions de fonctionnement nominal dans lesquelles les températures atteintes sont moins élevées, ayant pour conséquence une mobilité moindre des lacunes.

#### **I.4.c.iv Interaction avec les dislocations**

Lors de l'irradiation, les défauts créés dans le combustible peuvent avoir un effet sur la nucléation et le grossissement des bulles. Nous avons déjà abordé le rôle possible des pointes de fission ou des précipités métalliques en tant que sites préférentiels possibles de nucléation. Les dislocations peuvent également interagir avec les bulles et avoir un impact sur leur grossissement.

Dans la littérature des observations de réseaux de dislocations ont surtout été rapportées dans le dioxyde d'uranium irradié. Whapham et Sheldon ont étudié l'évolution des défauts et des bulles de gaz de fission sous irradiation et en température dans leurs rapport et articles publiés en 1965 [Whapham & Sheldon 1965], [Whapham & Sheldon 1965b]. Des disques massifs de diamètre 2,3 mm et d'épaisseur 130  $\mu\text{m}$  ont été irradiés entre  $10^{19}$  et  $2,2 \cdot 10^{25}$  fissions. $\text{m}^{-3}$  (équivalent à  $4 \cdot 10^{-5}$  ppm et 0,01 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ) à une température comprise entre 50 et  $100^\circ\text{C}$ . Ils ont ensuite été amincis par électropolissage. De petits défauts de diamètre 2,5 nm ont été mis en évidence à partir d'une dose de  $4,3 \cdot 10^{21}$  fissions. $\text{m}^{-3}$  à une densité de  $10^{22} \text{m}^{-3}$ . Ces défauts grossissent sous irradiation jusqu'à former des boucles de dislocations de diamètre 5-40 nm à une densité de  $2 \cdot 10^{22} \text{m}^{-3}$  à la dose  $3,6 \cdot 10^{23}$  fissions. $\text{m}^{-3}$ . Ces boucles de dislocations grossissent ensuite sous irradiation jusqu'à former un réseau enchevêtré à la dose  $1,1 \cdot 10^{24}$  fissions. $\text{m}^{-3}$ . A la dose la plus élevée,  $2,2 \cdot 10^{25}$  fissions. $\text{m}^{-3}$ , les dislocations présentent une densité de  $2 \cdot 10^{13} \text{m}^{-2}$ .



**Figure I-23 : Evolution des défauts dans des disques d' $\text{UO}_2$  irradiés**  
[Whapham & Sheldon 1965]

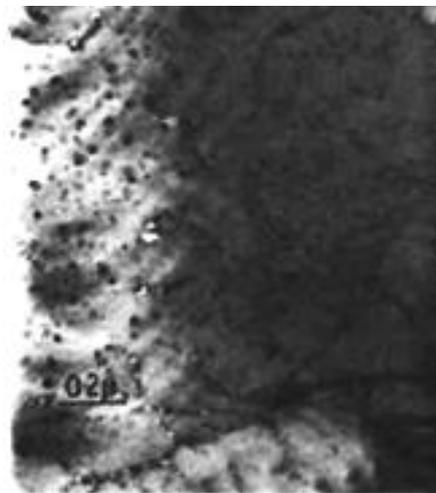
Un échantillon irradié à  $1,6 \cdot 10^{26}$  fissions. $\text{m}^{-3}$  a ensuite été recuit 1 h à  $1100^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$ . Après recuit à  $1100^\circ\text{C}$ , l'échantillon présente en plus du réseau de dislocations une population de boucles de dislocation de diamètre 50 nm. Après recuit à  $1500^\circ\text{C}$ , cette population a disparu laissant un réseau très dense de dislocations. Les défauts évoluent donc non seulement sous l'effet de l'irradiation mais aussi sous l'effet de la température. Selon les auteurs, ces réseaux de dislocations se forment et grossissent sous irradiation par évaporation de petites boucles traversées par les fragments de fission. De plus, l'accumulation de lacunes dans le matériau empêche la formation de nouvelles petites boucles.

Whapham et Sheldon ont étudié l'évolution des bulles de gaz de fission sous l'effet de la température lors de recuits *post* irradiation. Des disques massifs de diamètre 2,3 mm et d'épaisseur 130  $\mu\text{m}$  ont été irradiés à  $2,2 \cdot 10^{25}$  fissions. $\text{m}^{-3}$  (équivalent à 0,01 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ) à une température comprise entre 50 et  $100^\circ\text{C}$ . Ils ont ensuite été recuits durant 1 h sous vide pour les températures inférieures à  $1500^\circ\text{C}$  et sous argon pour les températures supérieures puis amincis par électropolissage. Après recuit à  $1100^\circ\text{C}$ , des bulles de gaz de fission sont observées de diamètre 2,5-5 nm entre les dislocations et 7,5 nm sur les dislocations. Après recuit à  $1300^\circ\text{C}$ , les bulles situées dans le volume ont grossi, leur diamètre a atteint 5 nm. Après recuit à  $1500^\circ\text{C}$ , elles sont passées à 10 nm tandis que les bulles situées sur les dislocations font entre 10 et 30 nm. Les plus grosses bulles sont situées sur les nœuds

des dislocations. Selon les auteurs, les bulles grossissent en température par capture d'atomes de gaz diffusants. Après recuit à 1800°C, des zones dénudées de bulles sont visibles aux joints de grains. Les bulles situées dans le volume font 10 nm au maximum sauf quelques rares bulles plus grosses. Les auteurs supposent que ces bulles étaient initialement situées sur des dislocations ayant disparu par recombinaison. Après recuit à 2000°C, il n'y a plus de bulles visibles dans l'échantillon. Les auteurs observent un grossissement différent entre bulles situées dans le volume et bulles situées sur les dislocations. Ces dernières grossissent plus rapidement par apport d'atomes et de lacunes accéléré.

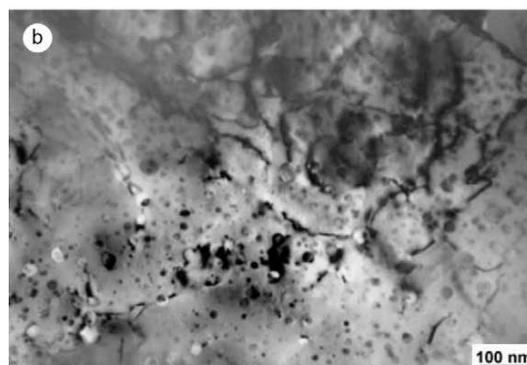
Plusieurs exemples d'observations par MET de grosses bulles situées préférentiellement sur des dislocations ont été rapportées dans le dioxyde d'uranium irradié [Cornell 1971], [Baker 1977], [Sonoda *et al.* 2002].

Dans l'étude de Cornell, le combustible a été irradié à  $4,6.10^{26}$  fissions.m<sup>-3</sup> à 1065°C (0,19 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) et recuit à 1400°C pendant 2 h. L'observation de grosses bulles sur les dislocations (Figure I-24) n'est pas réellement expliquée.



**Figure I-24 : Image MET d'UO<sub>2</sub> irradié (0,19 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) et recuit à 1400°C durant 2 h, observation de grosses bulles sur les dislocations [Cornell 1971]**

Sonoda *et al.* ont caractérisé du combustible irradié à 55 GWj.tU<sup>-1</sup> (0,55 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) à 450°C. Ils ont également observé des dislocations organisées en réseau sur lesquelles les bulles sont rassemblées.



**Figure I-25 : Image MET d'UO<sub>2</sub> irradié (0,55 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>), observation de grosses bulles sur les dislocations [Sonoda *et al.* 2002]**

Selon Sonoda *et al.*, les dislocations accumulées au cours de l'irradiation seraient des pièges pour les défauts et pour les produits de fission. L'organisation des dislocations sous forme de réseau augmenterait leur stabilité et constituerait un sous-joint de grain décoré par des bulles et précipités de produits de fission. Un mouvement des lacunes et des produits de fission à l'intérieur de ce sous-joint serait possible, entraînant un grossissement des bulles.

Certaines études de la littérature portant sur le grossissement des bulles de gaz de fission sous l'effet de la température ont montré des tailles de bulles différentes entre volume et dislocations. L'origine de cette différence n'est pas clairement identifiée. Un élément qui permettrait de répondre à certaines interrogations est l'évolution de la pression dans les bulles. En effet, si le volume occupé par la bulle reste constant, une capture d'atomes et/ou un relargage de lacunes ont pour conséquence une diminution de la distance entre atomes de gaz et ainsi une augmentation de pression. A l'inverse, un relargage d'atomes et/ou une capture de lacunes ont pour conséquence une augmentation de la distance entre atomes de gaz et ainsi une diminution de pression. Si le nombre d'atomes dans la bulle reste constant, la pression peut également diminuer par augmentation de volume. Des études portant sur l'état d'équilibre et la détermination de la pression sont décrites dans le paragraphe suivant.

#### I.4.c.v Microstructure des bulles

A notre connaissance, Baker [Baker 1977b] a été le premier à déterminer la forme globale des bulles facettées observées dans des échantillons de dioxyde d'uranium. En effet, il est difficile de déterminer la morphologie des bulles nanométriques observées sur tel qu'implanté ou tel qu'irradié. Cependant, en réalisant un recuit, Baker a pu faire grossir les bulles jusqu'à un diamètre d'environ 5 nm et déterminer leur morphologie. Les échantillons observés ont été irradiés à environ 0,08 % at. GF/at. UO<sub>2</sub> à 1500°C puis recuits à 1700°C pendant 1 h. Les bulles prennent la forme d'octaèdres composés de faces parallèles aux plans [111]. Cette forme a par la suite été confirmée par Chkuaseli & Matzke [Chkuaseli & Matzke 1993].

La majorité des études de ce type porte sur la forme des bulles de gaz rares dans les métaux. Deux formes géométriques principales ont été mises en évidence lors de recuits *post* irradiation : dans la structure hexagonale compacte (hc), comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par exemple [van Huis *et al.* 2004], des plaquettes sont observées tandis que dans la structure cubique centrée (cc) [Mitchell *et al.* 1990] ou faces centrées (cfc), comme dans V, W, Mo, Cr, Fe, Ta [Johnson & Mazey 1995] ou Si [David *et al.* 2002] par exemple les bulles de gaz rares prennent la forme de polyèdres. Ces observations indiquent une dépendance possible de la forme des bulles vis-à-vis de la structure cristallographique du matériau et une variation de la forme observée selon l'orientation du grain. Dans une étude récente, Wei *et al.* [Wei *et al.* 2010] ont caractérisé en MET la forme de bulles d'hélium dans des échantillons d'or implantés puis recuits à 400°C pendant 1 h. Les auteurs ont observé, selon les plans [100], [110] et [111], des bulles de formes carrées, parallélépipédiques et hexagonales. Ils en ont déduit que les bulles avaient une forme globale octogonale composée de facettes parallèles aux plans [111]. Comme l'or, le dioxyde d'uranium possède une structure cfc, l'observation d'une forme identique de bulle confirme donc le fait que la forme des bulles dépend de la structure cristallographique du matériau. On en déduit que dans une structure cfc, on observe une forme octogonale composée de facettes [111]. Skomurski *et al.* [Skomurski *et al.* 2006] ont récemment calculé les énergies de surface des faces [111], [110] et [100] dans UO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus par les calculs en DFT indiquent que les faces [111] sont les plus stables avec une énergie de surface de 0,461 J.m<sup>-2</sup> alors que les faces [110] et [100] ont des énergies de surface de 0,846 J.m<sup>-2</sup> et 1,194 J.m<sup>-2</sup> respectivement. Cela explique pourquoi certains auteurs comme Baker supposent que les bulles facettées sont à l'équilibre. D'autres auteurs

comme Goodhew [Goodhew 1981] affirment que les bulles facettées ne sont pas nécessairement à l'équilibre et peuvent contenir une certaine surpression d'atomes.

Expérimentalement, la pression interne des bulles est accessible via deux techniques : l' EDX (Electron Diffraction X-ray spectrometry) et la SAX (Spectroscopie d'Absorption des rayons X). Dans leurs études, Thomas [Thomas 1991] et Nogita & Une [Nogita & Une 1998], ont estimé à l'aide de mesures EDX la pression des bulles. En effet, une relation existe entre les intensités EDX mesurées (I), les densités ( $\rho$ ) et les épaisseurs (t) qui permet de remonter à la pression dans la bulle :

$$\frac{\rho_{Xe}}{\rho_{UO_2}} = k_{Xe-U} \frac{I_{Xe} t_{UO_2}}{I_U t_{Xe}}$$

Le facteur  $k_{Xe-U}$  dépend de la raie considérée, par exemple, pour la raie  $L_{\alpha}$ ,  $k_{Xe-U}$  vaut 0,524. Pour des bulles de diamètre environ 30 nm observées à un taux de combustion de 30-40 GWj.tU<sup>-1</sup> (0,3-0,4 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) à 1000°C, Thomas *et al.* ont estimé la pression à environ 1 GPa. Nogita & Une ont obtenu pour des bulles de diamètre compris entre 2 et 5 nm observées à un taux de combustion de 49-83 GWj.tU<sup>-1</sup> (0,49-0,83 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) à 600°C une pression comprise entre 2 et 20 GPa. La pression d'équilibre dans ces conditions est respectivement 150 MPa et 2 GPa à 800 MPa. Les bulles sont donc en surpression au-delà d'un diamètre de 2 nm. En comparant les résultats de Thomas *et al.* et de Nogita & Une, il semblerait que la pression diminue légèrement avec le diamètre de la bulle.

La SAX permet de sonder l'environnement local d'un élément donné. Martin *et al.* ont travaillé au seuil K du xénon (34561 eV) et ont obtenu des spectres d'absorption. On détermine le paramètre de maille via la distance entre 2 atomes de gaz, puis la pression interne est obtenue en utilisant l'équation d'état du gaz via le volume molaire.

Des expériences sur de l'UO<sub>2</sub> implanté avec 10<sup>17</sup> ions xénon de 800 keV (8 % at./at. UO<sub>2</sub>) [Martin *et al.* 2008] ont permis d'obtenir une pression interne dans les bulles de 2,8 ± 0,3 GPa. Pour des échantillons recuits 12 h à 800°C, la pression interne est de 2,0 ± 0,3 GPa. Enfin, la pression est de 0,07 ± 0,03 GPa pour un échantillon recuit 12h à 1500°C. Il semblerait donc que les bulles se dépressurisent au cours des recuits thermiques.

#### I.4.d. Bilan des études sur la précipitation

Les observations et les hypothèses de mécanismes de nucléation et de grossissement de bulles décrites dans l'ensemble des études de ce paragraphe sont rassemblées dans le [Tableau I-9](#) :

Hypothèse de mécanisme	Auteurs	% at. GF/at. UO <sub>2</sub>	Conditions	Observations
Sites de nucléation dépendants de la température	Baker	0,08-0,15	Irradié 1360-1830°C  Au-delà de 1800°C environ	Alignement de bulles : pointes de fission Grosses bulles sur les dislocations : sites de nucléation à haute T
Nucléation sur les pointes de fission	Whapham & Makin Blank & Amelinckx	1,4.10 <sup>-12</sup>		Hypothèse de noyau stable à partir de 4 atomes
Nucléation sur les précipités métalliques	Thomas <i>et al.</i>	0,27	Irradié 150-170°C	Agrégats particule-bulle 5-10 nm
Grossissement par migration-coalescence	Nichols & Ronchi Dollins, Dollins & Ocken, Gulden	0,042	Irradié 1500°C	Coefficient de diffusion de bulle variant sur plusieurs ordres de grandeur
	Chkuaseli & Matzke	1,2	Implanté	Modèle éloigné de l'expérience à T < 1100°C
Grossissement par capture de lacunes/atomes uniforme dans tout l'échantillon	Nogita & Une	0,23	Irradié Recuit 850, 1450 et 1800°C	Augmentation de diamètre et baisse de densité plus importantes pour petits grains (16 µm vs 43 µm)
		0,44	Irradié 640°C  Recuit 1150°C 5 h Recuit 1450°C 5 h Recuit 1800°C 5 h	Population bimodale 1-2 nm et 8 nm, 5.10 <sup>22</sup> m <sup>-3</sup> Disparition petites bulles Début grossissement Echantillon A (692 ppm) : 300 nm, 2.10 <sup>18</sup> m <sup>-3</sup> Echantillon B (410 ppm) : 50 nm, 10 <sup>21</sup> m <sup>-3</sup>
Grossissement par capture de lacunes/atomes accélérée aux dislocations	Whapham & Sheldon	0,01	Irradié 50-100°C Recuit 1100-2000°C 1 h	Bulles environ 2 fois plus grosses sur les dislocations
	Cornell	0,015-0,19	Irradié 700-1600°C	Augmentation de diamètre et baisse de densité : remise en solution par les fragments de fission Grosses bulles aux dislocations
	Sonoda <i>et al.</i>	0,55	Irradié 450°C	Grosses bulles aux dislocations
Grossissement par migration-coalescence dans le grain, capture de lacunes et mûrissement Ostwald près du JdG	Kashibe <i>et al.</i>  Evans	0,23	Irradié Recuit 1600 ou 1800°C 5 h	Bulles intra 50 nm vs bulles près du JdG 1-3 µm Augmentation de diamètre et baisse de densité Modélisation des résultats de Kashibe <i>et al.</i> pour T > 1500°C

**Tableau I-9 : Synthèse des observations et mécanismes proposés pour la nucléation et la croissance des bulles de gaz de fission dans UO<sub>2</sub> issus de la littérature**

## I.5. Conclusion

Lors de l'irradiation du combustible en réacteur se forment des gaz de fission soumis à différents phénomènes : la diffusion, la nucléation sous forme de bulles et leur grossissement. Afin de mieux comprendre le comportement des gaz de fission, nous avons mis en place des expériences qui nous permettent de décrire les mécanismes régissant ces phénomènes.

De nombreuses études portent sur la détermination du coefficient de diffusion de gaz rares dans le dioxyde d'uranium. Ces études sont réalisées après irradiation, implantation ou en pile et consistent à mesurer le relâchement de gaz par spectrométrie  $\gamma$  ou de masse. Ensuite, l'utilisation d'un modèle (souvent le modèle de Booth dans le cas des études *post* irradiation) permet de calculer les coefficients de diffusion aux différentes températures et d'en déduire une loi d'Arrhenius. On observe dans la littérature une grande disparité de résultats. Les principaux problèmes rencontrés lors de ces études ont été identifiés dans l'étude bibliographique de Carlot & Garcia [Carlot & Garcia 2003]. Premièrement, l' $\text{UO}_2$  étudié doit être stœchiométrique car le coefficient de diffusion de ces gaz rares est très sensible à la stœchiométrie des échantillons. Ensuite, la concentration de gaz rares introduits à l'intérieur des échantillons ne doit pas dépasser la limite de solubilité. En effet, si la concentration de gaz dans l'échantillon est supérieure à la limite de solubilité du matériau ( $3.10^{-7}$  % at./at.  $\text{UO}_2$  pour un échantillon monocristallin et  $3.10^{-6}$  % at./at.  $\text{UO}_2$  pour un échantillon polycristallin [MacEwan & Stevens 1964]), un phénomène de précipitation va avoir lieu qui aura pour effet de ralentir la diffusion par piégeage du gaz. Enfin, lorsque le modèle de Booth est utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion à partir des données expérimentales, la surface spécifique des échantillons doit être estimée ou mesurée précisément sous crainte de générer des artefacts dans les résultats.

En sélectionnant les études sur combustible irradié répondant aux 3 critères précisés plus haut, le coefficient de diffusion du Xe dans l' $\text{UO}_2$  suit la loi d'Arrhenius entre 850°C et 1600°C suivante :

$$D_{\text{Xe}}(m^2.s^{-1}) = 4.10^{-10}(m^2.s^{-1}) \exp\left(-\frac{3(eV)}{k(eV.K^{-1})T(K)}\right)$$

De la même façon, l'étude d'Auskern, a permis de déterminer entre 900°C et 1400°C la seule loi d'Arrhenius du Kr disponible dans la littérature, qui répond à l'expression suivante :

$$D_{\text{Kr}}(m^2.s^{-1}) = 4,9.10^{-8}(m^2.s^{-1}) \exp\left(-\frac{3,2(eV)}{k(eV.K^{-1})T(K)}\right)$$

Dans ce travail, l'objectif est de mettre œuvre des expériences qui respectent au mieux les critères identifiés par Carlot & Garcia [Carlot & Garcia 2003]. Afin que l'échantillon conserve sa stœchiométrie, une préparation de surface impliquant un polissage miroir et un recuit à 1400°C pendant 4 h sera réalisée. L'échantillon sera ensuite implanté en gaz à l'état de trace afin d'éviter sa précipitation. Les relâchements seront mesurés par spectrométrie de masse au cours de recuits sous ultra vide entre 1150°C et 1350°C sur le dispositif PIAGARA du CENBG. La modélisation des isothermes de relâchement du xénon et du krypton implantés à l'état de traces permettront de déterminer les lois d'Arrhenius régissant le phénomène de diffusion de ces deux éléments dans le dioxyde d'uranium. Les effets de la concentration en gaz, de la teneur en impuretés et du type d'ion seront mis en évidence et permettront d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes de diffusion des gaz rares dans le combustible.

D'après les résultats disponibles dans la littérature, le combustible irradié autour de 600°C contenant entre 0,007 et 1 % at. GF/at. UO<sub>2</sub> présente une population bimodale de bulles de diamètres 1-2 nm et 6-8 nm. La densité moyenne obtenue est environ 5.10<sup>22</sup> m<sup>-3</sup>. Les échantillons implantés entre 0,3 et 1,5 % at. GF/at. UO<sub>2</sub> contiennent des populations de bulles nanométriques et de densité environ 5.10<sup>23</sup> m<sup>-3</sup> observées après recuit à partir de 400°C. Les caractéristiques des populations de bulles obtenues sur irradié ou implanté sont comparables. De plus, ces caractéristiques évoluent peu avec la concentration de gaz. Dans l'hypothèse d'un mécanisme de nucléation homogène, la densité devrait augmenter avec la concentration de gaz. Le mécanisme de nucléation serait donc à priori un mécanisme hétérogène. Différents sites ont été envisagés dans la littérature : les pointes de fission, les précipités métalliques... mais aucun site n'a été déterminé avec certitude. Nous nous intéresserons dans ce travail au mécanisme de nucléation hétérogène sur les germes de défauts. Pour ce faire nous mènerons des expériences *in situ* d'implantation/irradiation couplées à des caractérisations MET en ligne sur la plate-forme JANNuS d'Orsay. Nous pourrons ainsi suivre à l'aide d'implantation d'ions xénon, l'évolution de la population de bulles en taille et densité en fonction de la fluence d'implantation en gaz. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'existence de cavités en l'absence d'atomes de gaz et à l'effet de la température sur ce mécanisme de nucléation hétérogène.

Les auteurs ayant effectué des recuits *post* irradiation d'échantillons d'UO<sub>2</sub> indiquent un grossissement des bulles jusqu'à 50 nm concomitant avec une diminution de la densité à environ 10<sup>21</sup> m<sup>-3</sup>. Aux températures inférieures à 1500°C, représentatives des températures du combustible en réacteur en fonctionnement nominal, un mécanisme de migration-coalescence n'est pas envisageable car les coefficients de diffusion de bulles déterminés dans la littérature sont trop faibles, en revanche, un mécanisme de capture d'atomes et/ou de lacunes semble plus favorable. Afin d'apporter de nouveaux éléments de compréhension du mécanisme de grossissement, nous mènerons des caractérisations MET *hors situ* sur des échantillons implantés dans différentes conditions et recuits entre 600°C et 1500°C. Ces caractérisations permettront de montrer l'évolution en taille et densité de la population de bulles en fonction de la température et de mettre en évidence le rôle des défauts étendus sur le grossissement des bulles. Les effets du type d'ion, de la concentration de gaz et de défauts seront mis en évidence. En parallèle, des analyses SAX à l'ESRF permettront de caractériser l'environnement local du gaz et d'en déduire l'évolution des fractions de gaz dissout et précipité en fonction de la température.

## Références (A-B)

### [Agarwala 1992]

R.P.Agarwala, Annexe 1.3: Diffusion of fission gases in uranium, in diffusion processes in nuclear materials, R.P. Agarwala Ed, North Holland, 429-434, 1992.

### [Andersson *et al.* 2011]

D.A.Andersson, B.P.Uberuaga, P.V.Nerikar, C.Unal, C.R.Stanek, U and Xe transport in  $UO_{2\pm x}$  : Density functional theory calculations, Physical Review B 84, 054105, 2011.

### [Auskern 1960]

A.B.Auskern, The diffusion of krypton-85 from uranium dioxide powder, US Report WAPD-TM-185, 1960.

### [Bailly *et al.* 1996]

Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, conception et comportement, Éd. H.Bailly, D.Ménessier, C.Prunier, CEA, Eyrolles, Série Synthèses, 1996.

### [Baker 1977]

C.Baker, The fission gas bubble distribution in uranium dioxide from high temperature irradiated SGHWR fuel pins, J. Nucl. Mater., 66, 283, 1977.

### [Baker 1977b]

C.Baker, The migration of intragranular fission gas bubbles in irradiated uranium dioxide, J. Nucl. Mater., 71, 117, 1977.

### [Baker & Killen 1987]

C.Baker, J.C.Killen, Fission gas release during *post* irradiation annealing of  $UO_2$ , Materials for nuclear reactor core applications, BNES, London, 153, 1987.

### [Ball & Grimes 1990]

R.G.J.Ball, R.W.Grimes, Diffusion of Xe in  $UO_2$ , J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86, 1257, 1990.

### [Barnes *et al.* 1961]

R.H.Barnes, M.Kangilaski, J.B.Melehan, F.A.Rough, US Report, BMI-1533, 1961.

### [Barthe *et al.* 2007]

M.-F.Barthe, H.Labrim, A.Gentils, P.Desgardin, C.Corbil, S.Esnouf, J.P.Piron, Positron annihilation characteristics in  $UO_2$ : for lattice and vacancy defects induced by electron irradiation, Phys. Stat. Sol. 4, 3627, 2007.

### [Belbéoch 1961]

B.Belbéoch, Combinaisons avec l'oxygène, système uranium-oxygène, Nouveau traité de chimie minérale, Éd. Masson et Cie, 1961.

### [Bertolus *et al.* 2010]

M. Bertolus, M. Freyss, G. Martin, B. Dorado, L.Van Brutzel, A. Chartier, R. Grimes, D. Parfitt, C. Bishop, M. Krack, F. Devynck, K. Govers, Development and assessment of atomistic modelling methods for the investigation of fuel materials under operational conditions, F-BRIDGE deliverable D221, 2010.

### [Blank & Amelinckx 1964]

H.Blank, S.Amelinckx, Z. Metalik. 55, 460, 1964.

### [Booth 1957]

A.H.Booth, A method of calculating fission gas diffusion from  $UO_2$  fuel and its application to the X-2-f loop test, AECL Report, CRDC-721, 1957.

### [Bostrom 1961]

Bostrom cité par J.Belle, Uranium dioxide : properties and applications, USAEC, 1961.

### [Browne *et al.* 1986]

E.Browne, R.B.Firestone, V.S.Shirley, Table of radioactive isotopes, 1986.

## Références (C-Da)

### [Carlot & Garcia 2003]

G.Carlot, P.Garcia, Étude bibliographique et proposition d'expériences relatives à la diffusion thermique du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium - Premiers résultats de caractérisation, NT CEA Cadarache SESC/LLCC 03-010, septembre 2003.

### [Carlot *et al.* 2010]

G.Carlot, M.Fraczkiewicz, P.Garcia, C.Sabathier, Détermination des coefficients de diffusion du xénon dans l'UO<sub>2</sub> et l'UO<sub>2</sub> dopé chrome, NT CEA Cadarache SESC/LLCC 09-022, février 2010.

### [Carter *et al.* 1972]

J.C.Carter, E.J.Driscoll, T.S.Elleman, Xenon 133 diffusion and trapping in single crystal uranium dioxide, Phys Stat Sol a, 14, 673-680, 1972.

### [Catlow 1977]

C.R.A.Catlow, Point defect and electronic properties of uranium dioxide, Proc. R. Soc. Lond. A 353, 533, 1977.

### [Catlow 1978]

C.R.A.Catlow, Fission gas diffusion in uranium dioxide, Proc. R. Soc. Lond. A 364, 473, 1978.

### [Chartier *et al.* 2010]

A.Chartier, L.Van Brutzel, M.Freyss, Atomistic study of stability of xenon nanoclusters in uranium oxide, Physical Review B 81, 174111, 2010.

### [Chkuaseli & Matzke 1993]

V.F.Chkuaseli, Hj.Matzke, Fission gas bubble behaviour in uranium dioxide, J. Nucl. Mater. 201, 92, 1993.

### [Chkuaseli & Matzke 1995]

V.F.Chkuaseli, Hj.Matzke, Volatile fission product bubble behaviour in uranium dioxide, J. Nucl. Mater. 223, 61, 1995.

### [Cornell *et al.* 1969]

R.M.Cornell, M.V.Speight, B.C.Masters, J. Nucl. Mater. 30, 170, 1969.

### [Cornell 1971]

R.M.Cornell, An electron microscope examination of matrix fission-gas bubbles in irradiated uranium dioxide, J. Nucl. Mater. 38, 319, 1971.

### [Cornell & Turnbull 1971]

R.M.Cornell, J.A.Turnbull, J. Nucl. Mater. 41, 87, 1971.

### [David *et al.* 2002]

M.L.David, A.Ratchenkova, E.Oliviero, M.F.Denanot, M.F.Beaufort, A.Declémy, C.Blanchard, N.N.Gerasimenko, J.F.Barbot, Radiation damage in He implanted silicon at high temperature using multi-energies, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 198, 1-2, 2002.

### [Davies & Long 1963]

D.Davies, G.Long, The emission of xenon-133 from lightly irradiated uranium dioxide spheroids and powders, AERE-R 4347, 1963.

## Références (Do-J)

**[Dollins 1976]**

C.C.Dollins, J. Nucl. Mater. 60, 107, 1976.

**[Dollins & Ocken 1972]**

C.C.Dollins & H.Ocken, J. Nucl. Mater. 45, 150, 1972.

**[Dorado et al. 2009]**

B.Dorado, B.Amadon, M.Freyss, M.Bertolus, Phys. Rev. B 79, 23, 235125, 2009.

**[Dorado et al. 2010]**

B.Dorado, G.Jomard, M.Freyss, M.Bertolus, Phys. Rev. B 82, 3, 035114, 2010.

**[Dorado 2010]**

B.Dorado, « Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations », Thèse : Sciences des matériaux, physique, chimie et nanosciences, Université Aix – Marseille II, 2010.

**[Evans 1992]**

J.H.Evans, “Effect of temperature on bubble precipitation in uranium dioxide implanted with krypton and xenon ions”, J. Nucl. Mater., 188, 222-225, 1992.

**[Evans et al. 1992]**

J.H.Evans, A.VanVeen, K.T.Westerduim, “A TEM and TDS study of gas release from bubbles in krypton-implanted uranium dioxide”, J. Nucl. Mater., 195, 250, 1992.

**[Evans 1996]**

J.H.Evans, The role of directed bubble diffusion to grain boundaries in *post*-irradiation fission gas release from UO<sub>2</sub>: a quantitative assessment, J. Nucl. Mater. 238, 175, 1996.

**[Felix et al. 1964]**

F.Felix, T.Largerwall, P.Schmeling, K.E.Zimen, Proc. 3<sup>rd</sup> ICPU AE Geneva 11, 363, 1964.

**[Freyss et al. 2006]**

M.Freyss, N.Vergnet, T.Petit, Ab initio modeling of the behavior of helium and xenon in actinide dioxide nuclear fuels, J. Nucl. Mater. 352, 144, 2006.

**[Frigerio & Geverini 1965]**

G.Frigerio, T.Geverini, J. Nucl. Mater. 16, 76, 1965.

**[Grimes & Catlow 1989]**

R.W.Grimes, C.R.A.Catlow, Calculations of solution energies of fission products in uranium dioxide, J. Am. Ceram. Soc. 72, 1856, 1989.

**[Gulden 1967]**

M.E.Gulden, J. Nucl. Mater. 23, 30, 1967.

**[Goodhew 1981]**

P.J.Goodhew, J.Nucl.Mater. 98, 221, 1981.

**[Hohenberg & Kohn 1964]**

P.Hohenberg, W.Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136, B864, 1964.

**[Jackson et al. 1964]**

G.Jackson, D.Davies, P.Biddle, M.Waterman, AERE-R 4714, 1964.

**[Jackson & Catlow 1985]**

R.A.Jackson, C.R.A.Catlow, Trapping and solution of fission Xe in UO<sub>2</sub>. Part 1. Single Gas Atoms and Solution From Underpressurized Bubbles, J. Nucl. Mater. 127, 161, 1985.

**[Jackson & Catlow 1985 b]**

R.A.Jackson, C.R.A.Catlow, Trapping and solution of fission Xe in UO<sub>2</sub>. Part 2. Solution from Small Overpressurized Bubbles, J. Nucl. Mater. 127, 167, 1985.

**[Johnson & Mazey 1995]**

P.B.Johnson et D.J.Mazey, J.Nucl.Mater. 218, 273, 1995.

## Références (K-Mai)

**[Kaimal *et al.* 1989]**

K.N.G.Kaimal, M.C.Naik, A.R.Paul, J. Nucl. Mater., 168, 188, 1989.

**[Kaimal *et al.* 1990]**

K.N.G.Kaimal, M.C.Naik, A.R.Paul, Effect of irradiation and dopant concentration on the migration of xenon in UO<sub>2</sub>, Metals Materials and Processes, 1, 293-300, 1990.

**[Kashibe & Une 1998]**

S.Kashibe, K.Une, Effect of additives (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO) on diffusionnal release of 133Xe from UO<sub>2</sub> fuels, J. Nucl. Mater. 254, 234, 1998.

**[Kashibe *et al.* 1993]**

S.Kashibe, K.Une, K.Nogita, Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO<sub>2</sub> fuels with burnups of 6-83 GWd/t, J. Nucl. Mater., 206, 22, 1993.

**[Kinchin & Pease 1954]**

G.H.Kinchin, R.S.Pease, The mechanism of the irradiation disordering of alloys, Journal of Nuclear Energy, 1, 200-202, 1954.

**[Kohn & Sham 1965]**

W.Kohn, L.J.Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140, A1133, 1965.

**[Lawrence 1978]**

G.T.Lawrence, A review of diffusion coefficient of fission-product rare gases in uranium dioxide, J. Nucl. Mater., 195-218, 1978.

**[Lesueur & Dunlop 1993]**

D.Lesueur & A.Dunlop, Radiat. Eff. Def. Solids 126, 163, 1993

**[Lindner & Matzke 1959]**

V.R.Lindner, Hj.Matzke, Z. Naturforschg 14a, p.582-584, 1959.

**[Long *et al.* 1963]**

G.Long, D.Davies, J.R.Findlay, US Report TID-7610, 1963.

**[Long *et al.* 1964]**

G.Long, W.P.Stanaway, D.Davies, UKAEA Memo AERE-M1251, 1964.

**[Lösönen 2000]**

P.Lösönen, On the behaviour of intragranular fission gas in UO<sub>2</sub> fuel, J. Nucl. Mater. 280, 56, 2000.

**[MacEwan & Morel 1966]**

J.R.MacEwan, P.A.Morel, Nucl. Appl. 2, p.158-170, 1966.

**[MacEwan & Stevens 1964]**

J.R.MacEwan, W.H.Stevens, J. Nucl. Mater. 11, p.77-93, 1964.

**[Maille UO<sub>2</sub> 2011]**

Dioxyde d'uranium [en ligne]. Disponible sur :

[fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde\\_d%27uranium](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde_d%27uranium) (consulté le 07.04.2011).

## Références (Mar-Mo)

**[Martin 2007]**

G.Martin, Etude et modélisation du comportement sous irradiation de l'hélium dans le dioxyde d'uranium, Thèse Université d'Orléans, 2007.

**[Martin *et al.* 2008]**

P.Martin, P.Garcia, G.Carlot, C.Sabathier, C.Valot, V.Nassif, O.Proux, J.-L.Hazemann, XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266, 1887, 2008.

**[Martin *et al.* 2009]**

G.Martin, S.Maillard, L.V.Brutzel, P.Garcia, B.Dorado, C.Valot, A molecular dynamics study of radiation induced diffusion in uranium dioxide, J. Nucl. Mater. 385, 351, 2009.

**[Martin *et al.* 2010]**

G.Martin, P.Garcia, C.Sabathier, L.V.Brutzel, B.Dorado, F.Garrido, S.Maillard, Irradiation-induced heterogeneous nucleation in uranium dioxide, Phys. Lett. A, 374, 3038, 2010.

**[Martin *et al.* 2011]**

G.Martin, P.Garcia, L.V.Brutzel, B.Dorado, S.Maillard, Effect of cascade energy on defect production in uranium dioxide, Nuclear Instruments and Methods B 269, 1727, 2011.

**[Matzke 1966]**

Hj.Matzke, Diffusion in doped UO<sub>2</sub>, Nuclear Application, 2, 131-137, 1966.

**[Matzke 1970]**

Hj. Matzke, Application of the ion bombardment technique to study the behaviour of rare gases in UO<sub>2</sub>, Lecture at the summer school on the physics of ionized gases, Yugoslavia, 354-391, 1970.

**[Matzke 1980]**

Hj.Matzke, Gas release mechanisms in UO<sub>2</sub>. A critical review, Radiation Effects 53, 219, 1980.

**[Matzke 1983]**

Hj.Matzke, Diffusion processes and surface effects in non-stoichiometric nuclear fuel oxides UO<sub>2+x</sub> and (U, Pu)O<sub>2±x</sub>, J. Nucl. Mater. 114, 121, 1983.

**[Matzke *et al.* 2000]**

Hj.Matzke, P.G.Lucuta, T.Wiss, Swift heavy ion and fission damage effects in UO<sub>2</sub>, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 920, 166, 2000.

**[Melehan *et al.* 1963]**

J.B.Melehan, R.H.Barnes, J.E.Gates, F.A.Rough, US Report BMI-1623, 1963.

**[Miekeley & Felix 1972]**

W.Miekeley, F.W.Felix, J. Nucl. Mater. 42, p.297-306, 1972.

**[Mitchell *et al.* 1990]**

D.R.G.Mitchell, S.E.Donnelly, S.R.Glanvill, P.R.Miller, C.J.Rossouw, A TEM and EDX study of cavities formed in tin by xenon implantation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 52, 160, 1990.

**[Morelon *et al.* 2003]**

N.D.Morelon, D.Ghaleb, J.M.Delays, L.Van Brutzel, Philos. Mag. 83, 1533, 2003.

## Références (Ne-So)

**[Nelson 1968]**

R.S.Nelson, J. Nucl. Mater. 25, 2, 68, 1968.

**[Nerikar *et al.* 2009]**

P.V.Nerikar, X.-Y.Liu, B.P.Uberuaga, C.R.Stanek, S.R.Phillpot, S.B.Sinnott, Thermodynamics of Fission Products in  $UO_{2\pm x}$ , J. Phys. Condens. Matter 21, 435602, 2009.

**[Nichols & Ronchi 1986]**

F.A.Nichols & C.Ronchi, Proceedings of the International Conference on the Mobility of Fission Gas Bubbles in Fission-Product Behavior in Ceramic Oxide Fuel 17, American Ceramic Society, 85, 1986.

**[Nogita & Une 1993]**

K.Nogita, K.Une, Journal of Nuclear Science and Technology 30(9), 900, 1993.

**[Nogita & Une 1994]**

K.Nogita, K.Une, Effect of grain size on microstructural change and damage recovery in  $UO_2$  fuels irradiated to 23 GWj/t, Journal of Nuclear Science and Technology 31(9), 929, 1994.

**[Nogita & Une 1995]**

K.Nogita, K.Une, J. Nucl. Mater. 226, 3, 302, 1995.

**[Nogita & Une 1997]**

K.Nogita, K.Une, High resolution TEM of high burnup  $UO_2$  fuel, J. Nucl. Mater., 250, 244, 1997.

**[Nogita & Une 1998]**

K.Nogita, K.Une, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 141, 481, 1998.

**[Norgett *et al.* 1975]**

M.J.Norgett, M.T.Robinson, I.M.Torrens, A proposed method of calculating displacement dose rates, Nuclear Engineering and Design, 33, 1, 50, 1975.

**[Parfitt & Grimes 2009]**

D.C.Parfitt, R.W.Grimes, Predicting the probability for fission gas resolution into uranium dioxide, J. Nucl. Mater. 392, 28, 2009.

**[Produits de fission 2011]**

Produits de fission **[en ligne]**. Disponible sur : [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Produits\\_de\\_fission.png?uselang=fr](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Produits_de_fission.png?uselang=fr) (consulté le 07.04.2011).

**[Ray *et al.* 1992]**

I.L.F.Ray, H.Thiele, H.J.Matzke, Transmission electron microscopy study of fission product behaviour in high burnup  $UO_2$ , J. Nucl. Mater. 188, 90, 1992.

**[Sabathier *et al.* 2008]**

C.Sabathier *et al.*, In situ TEM study of temperature-induced fission product precipitation in  $UO_2$ , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 266, 3027, 2008.

**[Sattonnay *et al.* 2006]**

G.Sattonnay, L.Vincent, F.Garrido, L.Thomé, Xenon versus helium behaviour in  $UO_2$  single crystals: A TEM investigation, J. Nucl. Mater. 355, 131, 2006.

**[Skomurski *et al.* 2006]**

F.N.Skomurski, R.C.Ewing, A.L.Rohl, J.D.Gale, U.Becker, American Mineralogist 91, 1761, 2006.

**[Sonoda *et al.* 2002]**

T.Sonoda, M.Kinoshita, I.L.F.Ray, T.Wiss, H.Thiele, D.Pellottiero, V.V.Rondinella, H.J.Matzke, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 191, 622, 2002.

**[Soullard *et al.* 1978]**

J.Soullard, A.Alamo, Radiat. Eff. 38, 113, 1978.

**[Soullard 1985]**

J.Soullard, J. Nucl. Mater. 135, 190, 1985.

## Références (St-V)

**[Stevens *et al.* 1960]**

W.H.Stevens, J.R.MacEwan, A.M.Ross, US Report-7610, 1960.

**[Susko 1961]**

F.Susko cite par J.Belle, Uranium dioxide : properties and applications, USAEC, 1961.

**[Thomas 1991]**

L.E.Thomas, dans : S.E.Donnelly, J.H.Evans (Eds.), Fundamental aspects of inert gases in solids, Plenum press, New York, 431, 1991.

**[Thomas *et al.* 1989]**

L.E.Thomas, R.E.Einziger, R.E.Woodley, Microstructural examination of oxidized spent PWR fuel by transmission electron microscopy, J. Nucl. Mater. 166, 243, 1989.

**[Toner & Scott 1961]**

D.F.Toner, J.L.Scott, Symp. on radiation effects in refractory fuels compounds, ASTM Special Tech Publication No 306, 1961.

**[Toulemonde *et al.* 2000]**

M.Toulemonde, Ch.Dufour, A.Meftah, E.Paumier, Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 166-167, 903, 2000.

**[Turnbull 1971]**

J.A.Turnbull, The distribution of intragranular fission gas bubbles in UO<sub>2</sub> during irradiation, J. Nucl. Mater. 38, 203, 1971.

**[Turnbull *et al.* 1982]**

J.A.Turnbull, C.A.Friskney, J.R.Findlay, F.A.Jonhson, A.J.Walter, J. Nucl. Mat. 107, p.168-184, 1982.

**[Une & Kashibe 1990]**

K.Une, S.Kashibe, Fission gas release during *post* irradiation annealing of BWR fuels, Journal of Nuclear Science and Technology 27, 1002, 1990.

**[Valin 1999]**

S.Valin, « Etude des mécanismes microstructuraux liés au relâchement des gaz de fission du dioxyde d'uranium irradié », Thèse : Energétique physique, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.

**[Van Brutzel & Crocombette 2009]**

L.Van Brutzel, J.P.Crocombette, Atomic scale modelling of the primary damage state of irradiated UO<sub>2</sub> matrix, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 981, 2009.

**[van Huis *et al.* 2004]**

M.A.van Huis, A.van Veen, F.Labohm, A.V.Fedorov, H.Schut, B.J.Kooi, J.Th.M.De Hosson, Nucl. Instr. And Meth. B 216, 149, 2004.

**[Verrall *et al.* 1989]**

R.A.Verall, Hj.Matzke, I.J.Hastings, I.L.F.Ray, D.H.Rose, Fission Gas Mobility in UO<sub>2</sub> Simulating a Burnup of 30 MWd/kg U, 2nd International CNS CANDU Fuel Conference, AECL Report, Chalk River, 1989.

## Références (W-Z)

**[Wei *et al.* 2010]**

Q.Weï, N.Li, K.Sun, L.M.Wang, Scripta Materiala 63, 430, 2010.

**[Whapham & Makin 1962]**

A.D.Whapham, M.J.Makin, Phil. Mag. 7, 1441, 1962.

**[Whapham & Sheldon 1965]**

A.D.Whapham, B.E.Sheldon, Radiation damage in uranium dioxide, Philosophical Magazine 12, 120, 1179, 1965.

**[Whapham & Sheldon 1965b]**

A.D.Whapham, B.E.Sheldon, Electron microscope observation of the fission-gas bubble distribution in UO<sub>2</sub>, United Kingdom Atomic Energy Authority, Research Group, Report AERE-R4970, 1965.

**[Wiss *et al.* 1997]**

T.Wiss, H.J.Matzke, C.Trautmann, M.Toulemonde, S.Klaumünzer, Radiation damage in UO<sub>2</sub> by swift heavy ions, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 122, 583, 1997.

**[Yun *et al.* 2008]**

Y.Yun, H.Kim, H.Kim, K.Park, Atomic diffusion mechanism of Xe in UO<sub>2</sub>, J. Nucl. Mater. 378, 40, 2008.

**[Yun *et al.* 2009]**

Y.Yun, O.Eriksson, P.M.Oppeneer, H.Kim, K.Park, First-principles theory for helium and xenon diffusion in uranium dioxide, J. Nucl. Mater. 385, 364, 2009.

**[Zacharie 1997]**

I.Zacharie, Thèse « Traitements thermiques de l'oxyde d'uranium irradié en réacteur à eau pressurisée, gonflement et relâchement des gaz de fission », 1997.

**[Ziegler 2008]**

J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, The Stopping and Range of Ions in Matter, 2008.

---

## **Deuxième Chapitre**

### **II. Techniques expérimentales**

---

## II.1. Introduction

Notre étude se focalise sur trois phénomènes d'intérêt pour la compréhension du comportement des gaz dans la pastille de combustible :

- L'étude de la diffusion thermique ;
- L'étude des mécanismes de nucléation ;
- L'étude des mécanismes de grossissement des bulles.

La démarche expérimentale mise en place dans ce travail repose sur la réalisation d'études à effets séparés basées sur un couplage entre des irradiations/implantations aux ions et des caractérisations fines sur Grands Instruments. En effet, la réalisation d'implantations/irradiations aux ions sur des échantillons de dioxyde d'uranium appauvri permet de simuler la présence des gaz de fission dans le combustible et d'étudier séparément les effets de différents paramètres contrôlés (le type d'ion, leur énergie et leur concentration) sur les propriétés qui nous intéressent. Les irradiations/implantations sont donc dimensionnées afin de répondre à cet objectif et en tenant en compte des contraintes dues aux techniques de caractérisations associées.

Les implantations à basse énergie (allant jusqu'à 400 keV) sont réalisées à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) et sur la plateforme JANNuS (Joint Accelerator for Nanoscience and Nuclear Simulation) du Centre de Spectrométrie Nucléaire et Spectrométrie de Masse (CSNSM) d'Orsay tandis que celles à haute énergie (4 MeV) à l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes (InESS) de Strasbourg.

L'étude de la diffusion thermique des gaz dans l' $\text{UO}_2$  repose sur des caractérisations par Spectrométrie de Désorption Thermique (ou Thermal Desorption Spectrometry, TDS) réalisées sur la plateforme PIAGARA (Plateforme Interdisciplinaire d'Analyse des GAZ Rares en Aquitaine) du CENBG (Centre d'Etudes Nucléaires Bordeaux Gradignan). Cette plateforme, dédiée à l'analyse des gaz rares, permet de mesurer le relâchement de gaz implanté à l'état de traces ( $10^7$  à  $10^{12}$  atomes) en température jusqu'à 1350°C. On accède ensuite, via une modélisation des isothermes de relâchement aux coefficients de diffusion du gaz étudié.

La plateforme JANNuS d'Orsay se compose de 3 dispositifs couplés: un implantateur (énergies de l'ordre de la centaine de keV), un accélérateur (énergies de l'ordre du MeV) et un Microscope Electronique en Transmission (MET). Cette plateforme permettant de réaliser des implantations et/ou des irradiations *in situ* dans un MET est idéale pour l'étude des mécanismes de nucléation.

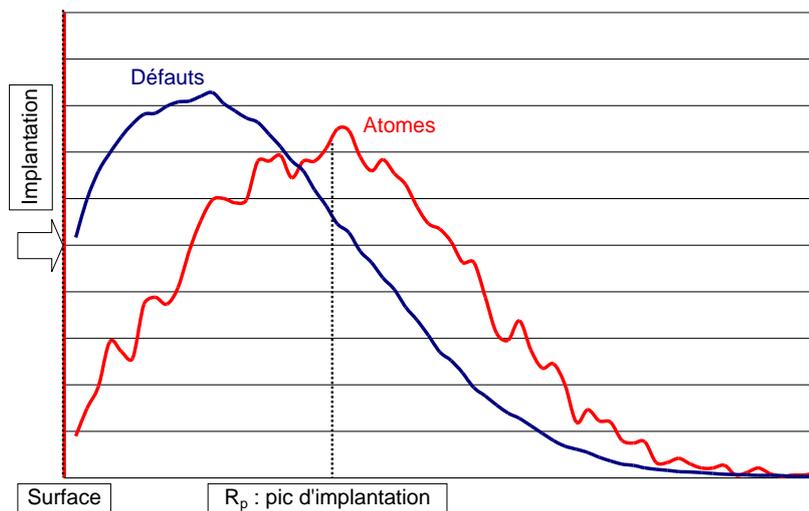
Le grossissement des bulles est mis en évidence par MET soit sur des lames minces implantées puis recuites soit sur des lames préparées par FIB (Focused Ion Beam) à partir d'échantillons massifs recuits. Les caractérisations MET sont réalisées à Cadarache et au Centre Pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses (CP2M) à Marseille. Deux dispositifs de traitement thermique sont utilisés : le porte-objet chauffant du MET et le four du Laboratoire  $\text{UO}_2$ . Leur description et comparaison est donnée en [Annexe II](#). Les observations MET sont couplées à des caractérisations réalisées par Spectroscopie d'Absorption des Rayons X, mises en œuvre sur la ligne FAME de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble. Cette technique permet de sonder

l'environnement local d'un atome (dans notre étude, le krypton) et ainsi de déterminer l'évolution de la pression des bulles et des fractions de gaz précipité et dissout en fonction de la température.

Ce chapitre est dédié à la description de la démarche expérimentale mise en œuvre dans cette thèse. Les dispositifs d'irradiation sont décrits. Les différentes techniques de préparation des échantillons sont ensuite exposées. Enfin les techniques expérimentales et les équipements associés utilisés sont présentés.

## II.2. Description des dispositifs utilisés pour les implantations/irradiations de xénon et de krypton dans le dioxyde d'uranium

Afin de simuler la création de gaz de fission dans le combustible, on a recours à l'implantation ionique. Cette méthode consiste à introduire dans l'échantillon des atomes qui génèrent sur leur passage des défauts. Les profils obtenus sont illustrés par la [Figure II-1](#) :



**Figure II-1 : Description des profils d'implantation d'atomes et de défauts dans un échantillon**

Les concentrations en atomes et en défauts sont liées et dépendent de la fluence choisie. De manière générale, on peut constater que quelque soit l'implantation utilisée, le pic des défauts induits se trouve toujours en amont de celui du pic d'implantation des atomes. Un autre paramètre est l'énergie d'implantation qui permet de faire varier  $R_p$ , profondeur du pic d'implantation des atomes et de modifier la proportion entre perte d'énergie électronique et perte d'énergie nucléaire.

Nous avons utilisé trois dispositifs pour la réalisation des implantations et irradiations :

- L'implanteur IMIO 400 (Implanteur Ionique 400 kV) de l'IPN de Lyon ;
- La plateforme JANNuS d'Orsay, composée de l'implanteur IRMA (Implanteur pour la Recherche en Métallurgie et en Astrophysique) et de l'accélérateur ARAMIS (Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique, Microanalyse et Implantation dans les Solides) couplés avec un MET ;
- L'accélérateur 4 MV de l'InESS de Strasbourg.

L'implanteur IMIO 400 de l'IPNL [IMIO 400 2011] a été utilisé pour les implantations à basse énergie (< 400 keV). Il est équipé d'une source de type Bernas Nier permettant l'utilisation d'espèces gazeuses, liquides ou solides. La quasi-totalité des éléments de la classification périodique peuvent être implantés. Les éléments chimiques à planter sont introduits à l'état vapeur dans le plasma régnant dans la source. Les atomes ou molécules sont ensuite ionisés (dans notre étude,  $\text{Xe}^{2+}$  et  $\text{Kr}^+$ ) par impact électronique dans la décharge entretenue entre l'anode et la cathode chaude qui émet des électrons par effet thermoélectronique. Après une pré-accélération de 30 kV, les isotopes sont triés par un aimant électromagnétique d'analyse. Cet aimant permet de faire le tri en masse de tous les ions positifs issus de la source, et en particulier de faire une sélection isotopique. A la sortie de l'aimant, le faisceau d'ions triés, de taille minimale 2 mm, subit une accélération dans un champ électrique permettant d'atteindre une énergie comprise entre 60 et 400 keV pour les ions monochargés, soit une tension comprise entre 60 et 400 kV. La surface implantée est ensuite ajustée grâce à un balayage horizontal et vertical.

Les implantations haute énergie (4 MeV) ont été réalisées sur l'accélérateur 4 MV de l'InESS de Strasbourg. Cet accélérateur est du type Van de Graaff simple étage et est équipé d'une source de type HF permettant de produire des ions positifs par ionisation d'un gaz. Il permet de réaliser des irradiations aux ions mais également des caractérisations par faisceau d'ions. L'accélérateur fournit des ions positifs (dans notre étude,  $\text{Kr}^+$ ) par ionisation du gaz. Le faisceau d'ions, de l'ordre du mm, est directement injecté dans le tube accélérateur de tension comprise entre 1 et 4 MV. Comme sur IMIO 400 à l'IPNL, la surface implantée est ajustée grâce à un balayage électrostatique en horizontal et en vertical.

Les implantations réalisées soit à l'IPNL, soit à l'InESS, ont été réalisées en utilisant un porte-échantillon refroidi à l'aide d'une circulation d'eau froide. En effet, une implantation haute énergie durant une longue période peut entraîner un échauffement (Annexe III) de l'échantillon non négligeable et ainsi avoir des effets sur sa microstructure. La mise en place d'un refroidissement permet de limiter l'échauffement amené par le faisceau d'implantation, la température de l'échantillon n'excédant alors pas les 100°C.

L'étude de la nucléation a été réalisée à l'aide d'implantations et/ou d'irradiations en ligne avec des caractérisations MET (Figure II-2) sur la plateforme JANNuS d'Orsay, couplage entre un implanteur (IRMA), un accélérateur (ARAMIS) et un MET.

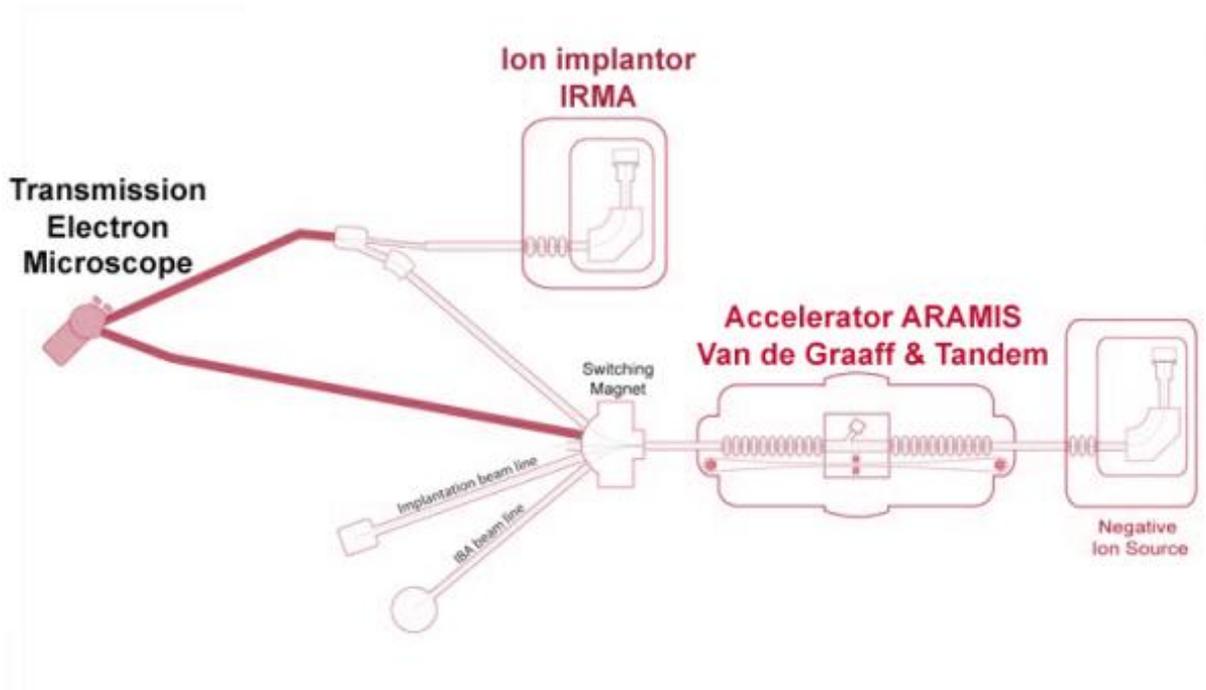


Figure II-2 : Schéma de la plate-forme JANNuS d'Orsay [JANNuS Orsay 2011]

L'implanteur IRMA [Chaumont *et al.* 1981], [Ruault *et al.* 1983], [JANNuS Orsay 2011] permet d'accélérer 80 éléments différents, sous forme de gaz, de vapeur ou de composé volatil, sous une tension comprise entre 5 et 180 kV. Les ions extraits à l'aide de la source de type Bernas-Nier subissent deux accélérations ; une première accélération est réalisée sous une différence de potentiel comprise entre 5 et 30 kV. Ensuite, les ions, préalablement sélectionnés en masse à l'aide d'un aimant sont accélérés une deuxième fois sous une différence de potentiel comprise entre 0 et 150 kV. L'énergie atteinte varie entre 5 et 150 keV pour les ions monochargés et peut atteindre 540 keV pour les ions triplement chargés (dans notre étude,  $Xe^{3+}$  d'énergie 390 keV). Le faisceau extrait est focalisé à l'aide d'un triplet quadripolaire électrostatique et, afin de réaliser une implantation homogène, le faisceau est balayé en horizontal et en vertical sur la cible grâce à un système de plaques électrostatiques.

L'accélérateur d'ions ARAMIS [Cottureau *et al.* 1989] est utilisé pour des irradiations et des implantations de plus haute énergie (de quelques centaines de keV à quelques MeV). C'est un accélérateur électrostatique d'une tension maximale de 2 MV. Les deux sources disponibles pour la production des ions permettent de travailler selon deux modes :

- **Le mode Van de Graaff** : le faisceau d'ions positifs est produit par ionisation d'un gaz à l'aide d'une source de type Penning située dans la partie centrale de l'accélérateur. Il est ensuite directement injecté dans le tube accélérateur de haute énergie. Ce mode est essentiellement utilisé pour produire des ions H et He pour des irradiations ou des caractérisations par faisceaux d'ions.
- **Le mode Tandem** : Une source de type Middleton fournit des ions négatifs par pulvérisation sous bombardement d'ions césium d'une cathode contenant l'élément à accélérer. Les ions négatifs obtenus sont injectés dans l'accélérateur à une énergie de 150 keV. Les ions sont focalisés dans la partie centrale où se trouve un tube éplucheur maintenu sous une faible pression d'azote. Les ions négatifs, par collisions atomiques

avec le gaz perdent plusieurs électrons et sortent chargés positivement (dans notre étude,  $Au^{2+}$ ). Ils subissent ensuite une deuxième accélération sous une tension maximale de 1,8 MV dans le tube haute énergie. C'est ce mode qui a été utilisé durant la thèse pour réaliser des irradiations haute énergie suivies de caractérisations MET. Ce mode est surtout utilisé pour les implantations ou irradiations de haute énergie ainsi que pour des caractérisations ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) avec des ions lourds.

Quel que soit le mode utilisé, le faisceau est focalisé par un triplet quadripolaire puis centré à l'aide de plaques électrostatiques. Les ions subissent ensuite une déflexion magnétique qui permet de les aiguiller vers la ligne d'analyse ou d'irradiation, tout en les triant selon leur état de charge. La gamme d'énergies disponibles s'étend de quelques centaines de keV à plus de 10 MeV.

Durant les implantations/irradiations, l'échantillon est placé dans le porte-objet du MET. Un angle d'incidence peut être choisi par l'expérimentateur. Pour cela, il suffit de tilter le porte-objet. Dans notre cas, l'échantillon a été placé perpendiculairement par rapport au faisceau d'implantation/irradiation, soit un angle de  $-68^\circ$  au niveau du porte-objet, afin de minimiser l'effet de pulvérisation.

### II.3. Techniques de préparation des échantillons

Les échantillons préparés proviennent de pastilles frittées de dioxyde d'uranium appauvri de deux teneurs en impuretés différentes [Fraczkiewicz 2010]. Les échantillons polycristallins notés P et monocristallins notés M présentent des caractéristiques rassemblées dans le [Tableau II-1](#). La teneur en impuretés est environ 100 fois plus élevée dans les échantillons M.

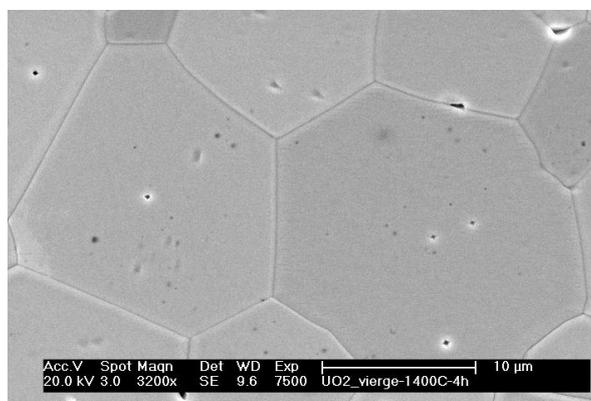
Elément	Valence en solution	P	M
Cr	+III	7	522
Fe	+III	36	1649
Gd	+III	9	
Mo	+IV	2	
Mn	+II		59
Ca	+II		1423
Ni	+II		190
V, Pd	+III		
<b>Somme (ppm)</b>		51	5516

**Tableau II-1 : Teneur en impuretés des échantillons P et M [Fraczkiewicz 2010]**

Les pastilles sont découpées afin d'obtenir différentes géométries d'échantillons définies par les techniques expérimentales. Pour les caractérisations en Spectrométrie de Désorption Thermique et Spectroscopie d'Absorption des rayons X, on emploie des demi-disques ou disques massifs d'épaisseur de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$  polis miroirs puis implantés et recuits. En revanche, pour les caractérisations en MET, on emploie de petits échantillons dont l'épaisseur n'excède pas 100 nm en bord d'échantillon appelés « lames minces ». Deux techniques de préparation ont été utilisées pour ces dernières : la technique de préparation par Tripode pour réaliser des lames minces qui seront ensuite implantées et recuites et la technique par FIB (Focused Ion Beam) afin de réaliser des lames minces dans des échantillons massifs implantés et recuits.

### II.3.a. Disques massifs

Les pastilles de diamètre 8 mm et de longueur 13 mm sont découpées à la scie à fil. Les disques obtenus sont ensuite collés à la cire sur des plots afin de subir les différentes étapes de polissage. Le polissage est réalisé tout d'abord avec des disques en carbure de silicium de différentes tailles de grains (22  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$ ) puis avec une solution diamant (1  $\mu\text{m}$ ) répartie sur un drap de polissage. Après chaque étape de polissage, les échantillons collés sur leur support sont nettoyés à l'eau distillée dans le bac à ultra-sons pendant plusieurs minutes. A la fin du polissage, les échantillons sont décollés du support puis nettoyés à l'acétone dans le bac à ultra-sons. L'épaisseur finale des échantillons est d'environ 500  $\mu\text{m}$ , contrôlée à l'aide d'un comparateur. Les disques obtenus possèdent une face polie 'miroir'. Ils sont ensuite recuits à 1400°C pendant 4 h sous atmosphère réductrice d'Ar-5% $\text{H}_2$  afin d'éliminer les défauts de polissage [Matzke & Turos 1983]. Une caractérisation métallographique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface des échantillons frittés est illustrée par la Figure II-3. La taille de grains est d'environ 8  $\mu\text{m}$ .



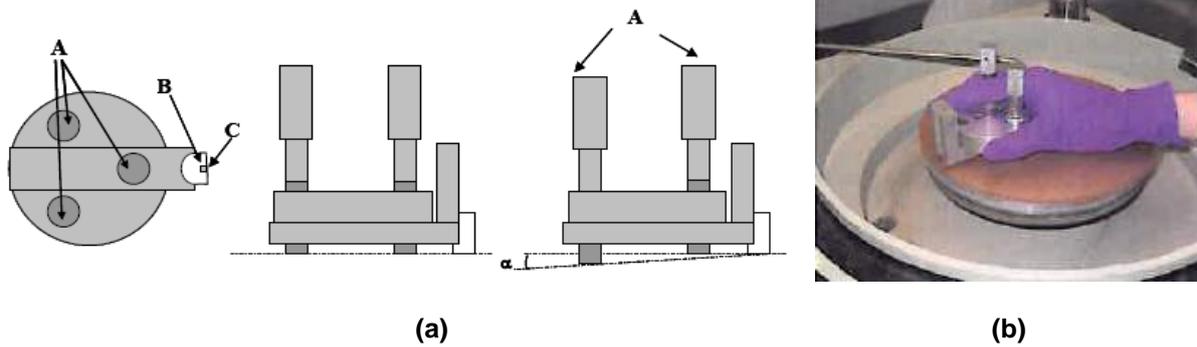
**Figure II-3 : Surface d'un disque massif à la fin des différentes étapes de préparation (découpe, polissage, recuit)**

La plupart des échantillons ont ensuite été implantés en xénon ou en krypton, recuits et utilisés pour les caractérisations de désorption thermique et de spectroscopie d'absorption X ainsi que pour prélever par la technique FIB des lames minces pour la microscopie.

D'autres échantillons préparés selon ce protocole ont été utilisés pour fabriquer des lames minces de dioxyde d'uranium vierge par la technique utilisant le tripode.

### II.3.b. Lames minces réalisées en utilisant le tripode

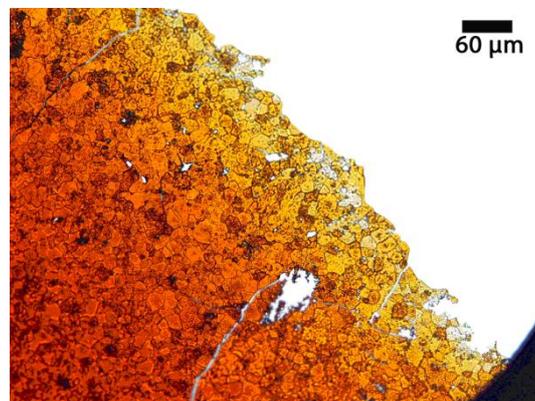
La technique de préparation utilisant le tripode a été employée pour la fabrication de lames minces à partir d'échantillons polis miroir selon le protocole décrit précédemment puis découpés en carrés de 2 mm x 2 mm à la micro-tronçonneuse. La technique par tripode permet de préparer une lame mince en formant un biseau en extrémité d'échantillon par un polissage mécanique doux. Le dispositif de préparation (Figure II-4) est constitué de deux éléments distincts : une polisseuse rotative à vitesse lente, équipée d'un plateau en verre permettant de fixer les disques d'abrasion et un tripode maintenu par l'opérateur. L'échantillon est collé à l'aide de la colle Crystalbond de la marque Brot (température de fusion 120°C et solvant acétone) sur le support en pyrex qui est inclinable grâce à trois vis micrométriques (Figure II-4).



**Figure II-4 : (a) Images de l'outil tripode vu de dessous et de profil (A : pieds réglables, B : support en verre, C : échantillon collé) ; (b) Polisseuse rotative [Sabathier & Garcia 2004]**

L'étape de polissage est effectuée à l'aide de disques abrasifs constitués de grains de diamant de granulométries décroissantes (de  $15\ \mu\text{m}$  à  $1\ \mu\text{m}$ ). Le disque abrasif de granulométrie  $15\ \mu\text{m}$  est utilisé pour passer d'une épaisseur de  $500\ \mu\text{m}$  à une centaine de microns. Durant cette étape, le tripode doit être plan. Ensuite, les vis micrométriques du tripode sont sorties de  $300\ \mu\text{m}$  afin de créer un biseau, dans ce cas l'angle formé à l'extrémité de l'échantillon est de  $0,3^\circ$ . Le disque de granulométrie  $6\ \mu\text{m}$  est utilisé afin de passer de  $100$  à  $50\ \mu\text{m}$ . Puis, le disque de granulométrie  $3\ \mu\text{m}$  sert à obtenir une épaisseur de  $10\ \mu\text{m}$  environ. Un dernier disque de granulométrie  $1\ \mu\text{m}$  est utilisé pour l'étape de finition. Le dioxyde d'uranium, très fragile, peut subir des détériorations au cours du polissage, il ne peut pas être aminci par cette technique jusqu'à la transparence, on arrête donc le polissage dès les premiers signes de détérioration du biseau. En effet, en deçà de la taille de grains du matériau ( $< 10\ \mu\text{m}$ ), les grains se déchaussent, il n'y a plus de tenue mécanique.

Dans la dernière étape, l'échantillon est décollé du support dans un bain d'acétone puis collé à l'aide d'un mélange résine-durcisseur type G1 de la marque GATAN sur une grille en molybdène à trou unique, ce type de colle permet de résister jusqu'à des températures de recuit de  $1000^\circ\text{C}$ . L'amincissement est finalisé par une attaque chimique dans une solution composée d'acide nitrique, acide acétique et acide orthophosphorique portée à  $120^\circ\text{C}$  [Manley 1968]. L'obtention de zones minces est contrôlée au microscope optique en lumière transmise par la présence de grains de couleur blanche signifiant que l'épaisseur est suffisamment mince pour être exploitable en MET (Figure II-5). Si ce n'est pas le cas, alors l'échantillon est de nouveau plongé dans la solution acide.



**Figure II-5 : Surface en biseau d'une lame mince observée au microscope optique en faisceau transmis**

Il existe aussi l'amincissement par bombardement ionique à l'aide d'un PIPS (Precision Ion Polishing System), disponible au Laboratoire UO<sub>2</sub>. Un faisceau d'ions argon de quelques keV bombarde l'échantillon avec un faible angle d'incidence (de 5 à 7°) jusqu'à l'obtention d'un trou au milieu de l'échantillon. L'avantage de cette technique est l'obtention de zones minces dans une zone prédéfinie de l'échantillon, cependant, son inconvénient est l'introduction de défauts dans l'échantillon par le faisceau argon.

Bien que la technique de préparation par tripode soit longue et fastidieuse, elle présente l'avantage de fournir des échantillons très fins en bord de biseau et exempts de défauts qui peuvent ensuite être implantés aux ions. Nous avons utilisé des lames minces préparées par cette méthode pour l'étude des mécanismes de nucléation mise en œuvre sur la plateforme JANNuS d'Orsay ainsi que pour une partie de l'étude du grossissement des bulles.

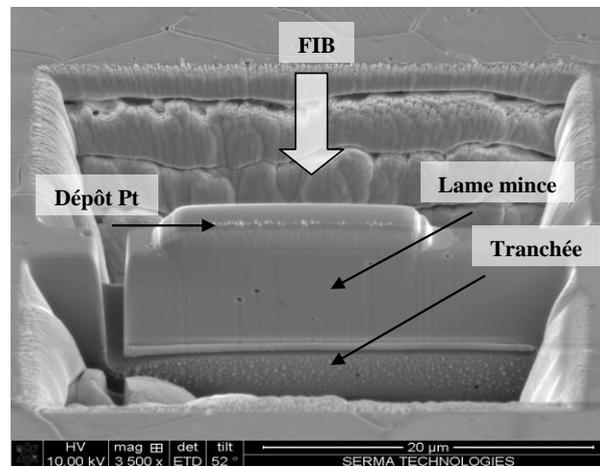
### II.3.c. Lames minces selon la technique FIB

L'épaisseur de lame finale obtenu par tripode est de l'ordre de 100 nm ce qui limite l'énergie d'implantation des gaz (par exemple 400 keV dans le cas du xénon où le parcours projeté des ions dans le matériau est de l'ordre de 70 nm). On doit donc faire appel à d'autres techniques de préparation pour étudier les éléments implantés à haute énergie. Deux techniques peuvent être envisagées : la préparation par sections transverses ou par FIB.

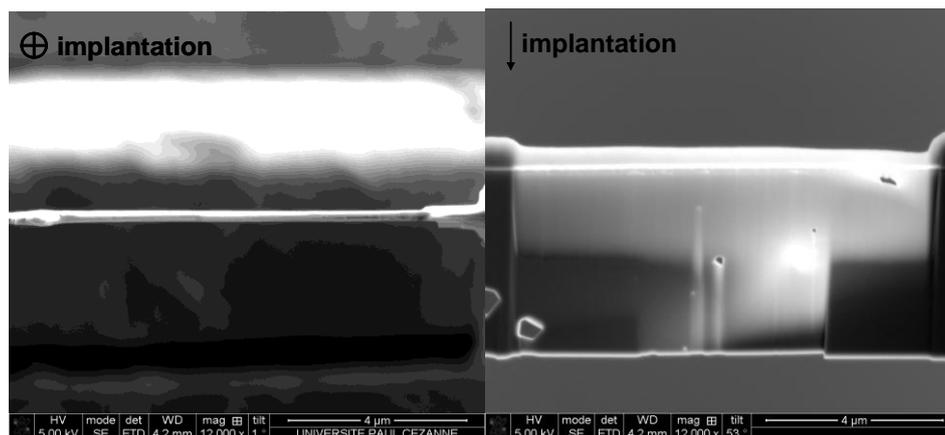
La préparation par sections transverses a été testée durant la thèse. Dans ce cas précis, deux morceaux d'échantillons implantés sont collés suivant leurs faces implantées avec de la colle G1 puis mis sous presse dans une étuve à 80°C pendant 48 h. Ensuite, le protocole de préparation de lame mince par tripode est utilisé afin d'effectuer un amincissement plan de l'échantillon. Cette technique de préparation a été testée durant la thèse mais ne s'est pas avérée fructueuse car l'obtention d'une zone mince précisément au niveau de la zone implantée est très aléatoire. Nous avons donc choisi d'utiliser la technique FIB pour préparer des lames minces à partir de disques frittés de dioxyde d'uranium implantés et recuits. La technique FIB permet d'usiner la lame mince sur toute la profondeur de la zone implantée de l'échantillon et de part et d'autre d'un joint de grain.

Les lames FIB ont été préparées au Centre pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses (CP2M) de Marseille. L'instrument utilisé est un DualBeam de type HELIOS 600 nanolab de marque FEI, constitué d'une colonne ionique montée dans un microscope électronique à balayage. Cet instrument permet d'une part, d'usiner l'échantillon à l'aide du faisceau d'ions et d'autre part, de faire une image soit électronique soit ionique pour contrôler l'usinage. Le protocole mis au point par le CP2M commence avec le collage de l'échantillon sur un support à l'aide de laque argent. Il est ensuite carboné pour un meilleur écoulement des charges et inséré dans l'enceinte du FIB. Ensuite, un dépôt métallique (Pt) sur la surface de l'échantillon d'épaisseur 1 µm est effectué sur la zone d'intérêt d'environ 15 µm x 2 µm afin de protéger la surface du matériau pendant l'amincissement. Deux grandes tranchées d'environ 18 µm x 12 µm et 5 µm de profondeur sont délimitées de chaque côté de la future lame mince (Figure II-6 (a)). Elles vont être creusées petit à petit à 30 kV et 9,3 nA pendant environ 3 min. Ensuite, la largeur des tranchées est augmentée afin de se rapprocher de la future lame, on diminue donc le courant afin de diminuer la vitesse d'abrasion et l'échauffement de la lame, ralentissant la production de défauts lors de la fabrication. Le courant passe ainsi de 9,3 nA à 6,5 nA puis 2,8 nA et finalement 0,92 nA. L'amincissement dure pour chaque courant quelques minutes. L'épaisseur de la lame est contrôlée par imagerie

électronique (Figure II-6 (b)) sur la tranche du côté non implanté. Lorsque la lame atteint moins de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, on procède à sa découpe pour une extraction interne. Les contours de la lame sont découpés à 0,92 nA et 30 kV. Seul un petit maintien est conservé afin que la lame ne tombe pas dans les tranchées. Le micromanipulateur est ensuite délicatement approché de la lame, un pansement Pt est injecté entre la lame et celui-ci. Le maintien est découpé à 0,46 nA et 30 kV et la lame sortie puis approchée de sa future grille en demi-lune. Un pansement Pt est injecté entre la lame et la grille. Le micromanipulateur est libéré par destruction du pansement le liant à la lame à 0,46 nA et 30 kV. La lame, orientée côté tranche (Figure II-6 (b)), est inclinée de plus ou moins  $1,2^\circ$  puis subit un amincissement à 30 kV et 0,46 nA puis 93 pA et finalement 48 pA jusqu'à la transparence aux électrons. Le dioxyde d'uranium ne présente pas l'avantage, comme de nombreux matériaux, de changer de contraste lorsqu'il devient transparent aux électrons. Il faut donc amincir au maximum et s'arrêter lorsque la couche protectrice commence à se détériorer. La dernière étape d'amincissement se déroule à 8 kV et 62 pA puis 5 kV et 47 pA pendant quelques minutes. Un nettoyage final est réalisé à 2 kV et 47 pA.



(a)



(b)

(c)

Figure II-6 : Images au Microscope Electronique à Balayage de la fabrication de la lame mince (a) et de la lame finale vue de dessus (b) et de profil (c)

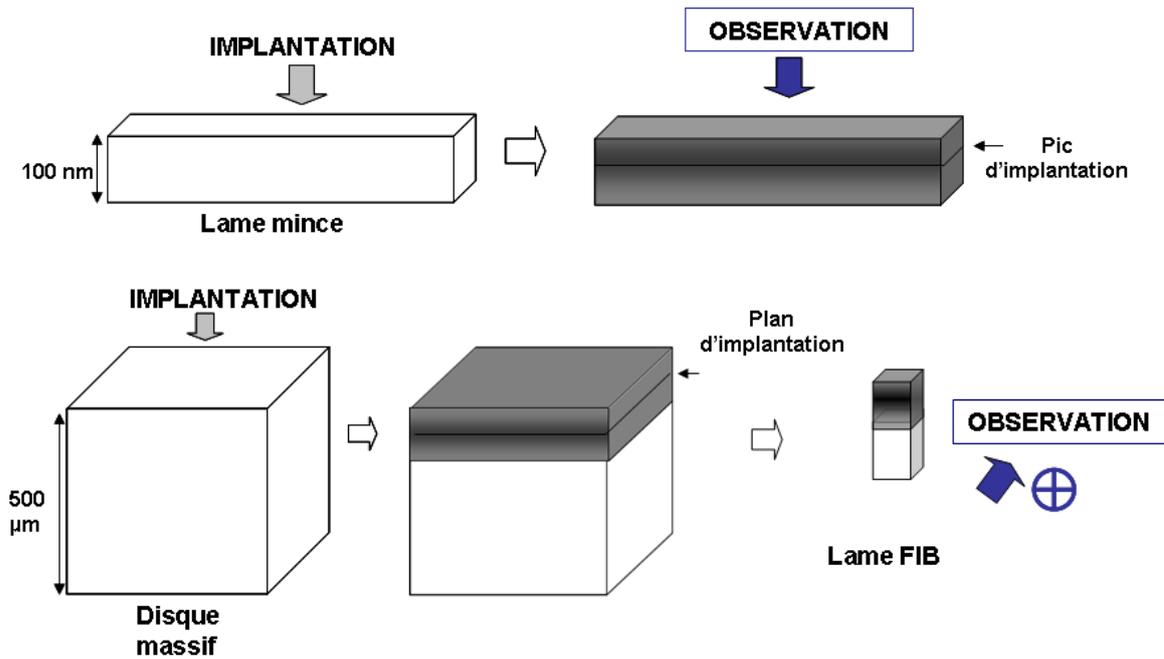
Cette technique de préparation a été mise en œuvre sur des échantillons massifs implantés et recuits afin d'étudier le mécanisme de grossissement des bulles de gaz dans le dioxyde d'uranium.

### II.3.d. Comparaison des techniques de préparation des lames minces

Comme deux techniques de préparation de lames minces différentes, le tripode et le FIB, ont été utilisées pour étudier le même mécanisme, on peut se poser la question de l'équivalence de ces techniques. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur ce sujet. Gandy *et al.* [Gandy *et al.* 2006] ont travaillé sur des monocristaux de silicium implantés à température ambiante avec des ions hélium d'énergie 10 keV à la fluence  $5,0 \pm 0,5 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  (2,7 % at./at.  $\text{UO}_2$ ). Ces monocristaux ont été recuits sous vide à 900°C pendant 30 min. Ils ont ensuite été divisés dans le but de préparer des lames minces en sections transverses observables en MET selon trois différentes techniques : le clivage à petit angle et l'amincissement par faisceau d'ions à l'aide d'un appareil Gatan DuoMill (DM) et d'un Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS). La technique de clivage à petit angle a été développée par McCaffrey [McCaffrey 1991] et consiste à amincir les échantillons selon des plans de clivage. Elle est décrite comme celle infligeant le moins de perturbations dans la microstructure de l'échantillon. Les images MET obtenues indiquent une différence nette entre la technique mécanique et celles par faisceaux d'ions. La lame mince préparée par amincissement mécanique présente de petites cavités nanométriques présentes depuis la surface jusqu'à environ 30-40 nm de profondeur tandis que celles préparées par amincissement par faisceaux d'ions possèdent une zone dénudée de cavités entre la surface et environ 10 nm.

Lors de la préparation de nos lames par FIB, la tension du faisceau dans l'étape finale est de 2 keV et l'inclinaison de quelques degrés. Nous nous situons donc à peu près dans les mêmes conditions que l'amincissement PIPS de Gandy *et al.*, il est possible qu'un phénomène d'annihilation de certains défauts par le faisceau d'ions lors de la préparation ait lieu. Cependant, le dioxyde d'uranium présente un comportement différent de celui du silicium, afin de vérifier si des artefacts de préparation comme ceux observés par Gandy *et al.* peuvent exister dans les lames minces préparées par FIB, une étude complémentaire sera présentée dans le Chapitre V.

De plus, une différence sur la direction d'observation existe entre les lames minces préparées à l'aide d'un tripode et celles par FIB (Figure II-7). En effet, les lames minces implantées puis recuites sont observées en vue plane, c'est-à-dire parallèlement à la direction d'implantation. Les lames FIB sont des sections transverses, l'observation se fait donc perpendiculairement à la direction d'implantation (Figure II-7).



**Figure II-7 : Illustration de l'orientation différente du faisceau d'observation par rapport à l'implantation entre lames minces et lames FIB issues de disques massifs implantés et recuits**

Plusieurs caractérisations MET ont donc été mises en place afin de déterminer si cette différence d'orientation peut entraîner des observations différentes. Les résultats seront présentés dans le Chapitre V.

Trois types de préparation ont donc été utilisés dans ce travail afin de répondre aux objectifs scientifiques fixés en tenant compte des contraintes induites par les techniques de caractérisation mises en œuvre. Pour les caractérisations en spectrométrie de désorption thermique (TDS) et d'absorption des rayons X (SAX), nous avons préparé des échantillons massifs polis miroir implantés. Les caractérisations effectuées en MET ont nécessité la préparation de lames minces suivant la technique tripode puis implantées ou suivant la technique FIB pour les échantillons massifs préalablement implantés.

## **II.4. Caractérisation du relâchement du gaz par Spectrométrie de Désorption Thermique**

La Spectrométrie de Désorption Thermique (TDS : Thermal Desorption Spectroscopy) mise en œuvre sur le dispositif PIAGARA (Plate-forme Interdisciplinaire d'Analyse des Gaz Rares en Aquitaine) du CENBG de Bordeaux a permis de caractériser les cinétiques de relâchement des gaz rares dans le dioxyde d'uranium.

Cette technique consiste à chauffer l'échantillon dans un four de manière à ce qu'une partie du gaz qu'il contient soit relâchée, puis à mesurer cette fraction relâchée par spectrométrie de masse. Le dispositif expérimental [Gilabert *et al.* 2011], [Lavielle *et al.* 2006], [Dubos & Martraire 2010] est composé de 4 parties (Figure II-8) : l'extraction, la purification-séparation, le système d'analyse et le système de calibration. Il est complété par un groupe de

pompage qui permet de travailler dans des conditions d'ultra vide ( $1,3 \cdot 10^{-7}$  Pa), constitué de deux types de pompes :

- Pompe turbo : Elle pompe dans le four et le volume 6 ainsi que dans celui des pipettes (A, D et E). Elle sert à évacuer le gaz lors d'une ouverture ou du dégazage du four ;
- Pompes ioniques : Elles pompent dans le four, les volumes 6, 4 et dans le volume d'analyse du spectromètre. Elles permettent de pomper le gaz relâché non analysé et maintenir le vide dans le système.

Ce dispositif offre la possibilité d'analyser les gaz rares à l'état de traces, soit  $10^7$  à quelques  $10^{12}$  atomes.

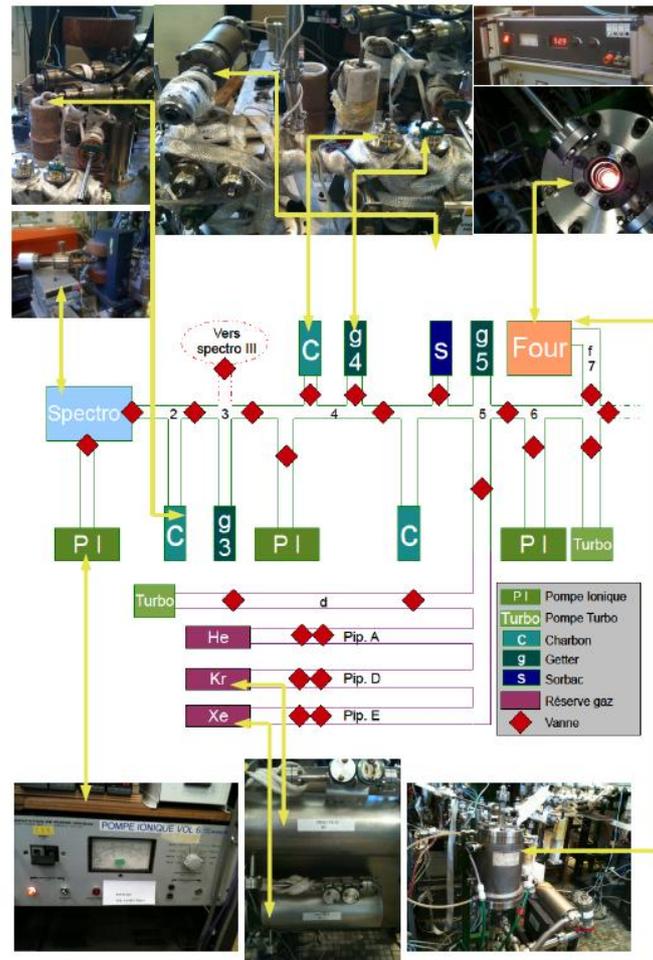


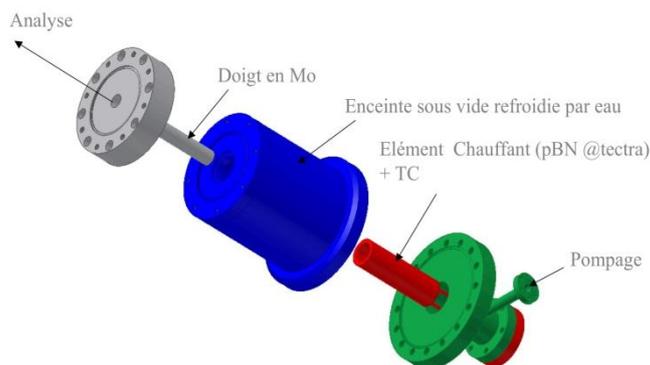
Figure II-8 : Dispositif de TDS [Dubos & Martraire 2010]

#### II.4.a. Description du four d'extraction

Afin de caractériser le relâchement de xénon et de krypton à des températures comprises entre 1000 et 1350°C, le dispositif est doté d'un four.

Le four se compose de (Figure II-9) :

- Une cellule à effusion de chez Tectra en nitrure de Bore ;
- Un doigt en Mo, ouvert sur le système d'introduction, protégé par un creuset en Mo ;
- Une double enveloppe sous pompage ionique, renfermant l'élément chauffant ;
- Une enveloppe externe permettant le refroidissement des parties fragiles du four (brides, soudures et céramiques) par circulation d'eau.



**Figure II-9 : Four d'extraction [Viaud 2009]**

Les échantillons sont tout d'abord introduits dans une zone de stockage à l'entrée du four. Le volume du four est dégazé via un chauffage aux alentours de 1350°C pendant 30 min. Après plusieurs heures sous pompage et étuvage des parties ayant subi une ouverture, un vide secondaire est atteint et l'échantillon est transféré de la zone de stockage à la zone de chauffage du four. Une préchauffe à 200°C pendant 15 min est nécessaire de façon à éliminer une contamination atmosphérique de surface. Suite à cette étape, la température souhaitée est réglée et le traitement thermique et les mesures de relâchement peuvent commencer.

#### **II.4.b. Dispositif de purification-séparation**

Dans les différents volumes, le gaz est mis en contact avec trois getters (ou pièges à gaz  $g_3$ ,  $g_4$  et  $g_5$  sur la [Figure II-8](#)) et une Sorbac (autre dispositif de piège à gaz de la marque SORB-AC, s sur la [Figure II-8](#)) qui permettent de le purifier en piégeant les gaz indésirables comme l'oxygène, l'azote, le monoxyde de carbone, la vapeur d'eau, l'hydrogène. Deux getters sont en éponges de Ti, un troisième en mélange de Ti et Pd en poudre et la Sorbac en alliage Zr-Al. Les getters fonctionnent entre 350 et 700°C tandis que la Sorbac à 450°C. Les getters présentent la caractéristique de piéger les gaz à différentes températures. Par exemple, la poudre Ti et Pd adsorbe O, N et CO vers 700°C, la vapeur d'eau aux alentours de 300-400°C et H à 400°C. Durant la phase de purification, la température des getters est diminuée progressivement par paliers de 100°C afin d'assurer le piégeage de toutes les impuretés. Après l'analyse, la température des getters est augmentée libérant ainsi les impuretés piégées qui sont ensuite évacuées par le système de pompage.

Enfin, la sorption du gaz sur charbon (c sur la [Figure II-8](#)) permet de concentrer l'ensemble du gaz dans certains volumes (volume 2, 4 ou 5). Le charbon est placé dans un bain d'azote liquide, à température inférieure à -196°C, ce qui permet de piéger le xénon et le krypton. Ensuite, en remontant la température du charbon, on désorbe tout le gaz dans le volume choisi.

#### **II.4.c. Système d'analyse : spectromètre de masse**

Le volume de gaz est ensuite analysé par spectrométrie de masse. Cette technique consiste à évaluer l'abondance de différents atomes et de leurs isotopes respectifs dans un échantillon.

Le principe est la séparation des espèces, préalablement ionisées et en phase gazeuse, selon leur rapport masse sur charge,  $\frac{M}{Z}$ .

Le système d'analyse d'un spectromètre de masse se décompose en 3 éléments distincts :

- La source d'ions : enceinte sous vide dans laquelle on va générer un faisceau d'électrons, en appliquant une différence de potentiel entre cathode (filament qui va produire les électrons) et anode (collecte des électrons produits). Ce faisceau va rencontrer le gaz à analyser. Si l'énergie cinétique des  $e^-$  dans le faisceau est suffisante (modulable par la tension "trappe" appliquée), le faisceau va arracher des électrons aux atomes du gaz et ainsi les ioniser (ions positifs). On parle d' "ionisation électronique".
- Le tube analyseur : sépare les ions en fonction de leur rapport  $\frac{M}{Z}$ , par l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à la trajectoire des ions. Via l'utilisation de la force de Lorentz et résolution de l'équation fondamentale de la dynamique, on montre que la trajectoire se courbe proportionnellement au rapport  $\frac{M}{Z}$ . Ainsi, le champ magnétique joue un rôle de sélection, et permet d'isoler les différents éléments et isotopes. En balayant différents champs magnétiques, on peut analyser l'ensemble des éléments présents avec une grande résolution.
- Le détecteur : le signal issu de la collecte des ions est amplifié puis traité par le système informatique, qui produit un spectre de masse représentant en abscisse les rapports  $\frac{M}{Z}$  et en ordonnée les intensités correspondantes obtenues en sortie du détecteur. Un exemple de spectre de masse est représenté en [Figure II-10](#) pour une pipette de Kr.

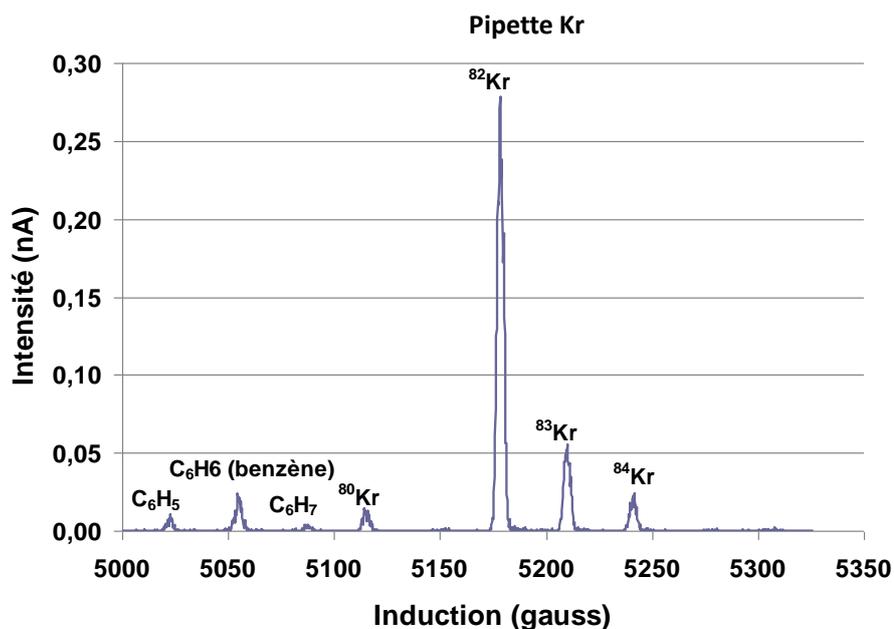


Figure II-10 : Spectre de masse obtenu pour une pipette de Kr [Gilabert 2011]

Comme on ne mesure que des rapports  $\frac{M}{Z}$ , et non pas directement les masses des ions, il y a un risque que deux ions appartenant à des espèces différentes mais présentant néanmoins le même rapport  $\frac{M}{Z}$  soient détectés simultanément. Cela ne pose pas de problème si l'on s'intéresse à des isotopes choisis judicieusement. Dans nos expériences, nous nous intéressons particulièrement aux intensités des isotopes  $^{83}\text{Kr}$  et  $^{129}\text{Xe}$  implantés dans nos échantillons. Mais afin de s'assurer de l'absence de pollution amenée par nos échantillons, nous mesurons en permanence d'autres isotopes  $^{80}\text{Kr}$ ,  $^{82}\text{Kr}$ ,  $^{84}\text{Kr}$ ,  $^{86}\text{Kr}$ ,  $^{131}\text{Xe}$  et  $^{136}\text{Xe}$ . S'ils sont présents à des intensités inhabituelles, ces isotopes pourront indiquer une contamination. Dans une pipette de Kr sont contenus les isotopes  $^{80}\text{Kr}$ ,  $^{82}\text{Kr}$ ,  $^{83}\text{Kr}$  et  $^{84}\text{Kr}$  (Figure II-10). Le pic de  $^{82}\text{Kr}$  à 300 pA correspond à  $5,8 \cdot 10^7$  atomes et la limite de détection est de 1 pA, ce qui correspond à  $2 \cdot 10^5$  atomes. Les autres pics présents aux masses 77, 78 et 79 sont par exemple des contaminations en hydrocarbures.

#### II.4.d. Mesures quantitatives

Le système de volumes et de vannes permet la détente et le fractionnement du gaz relâché. On peut ainsi effectuer des analyses :

- Soit du gaz détendu dans tous les volumes et/ou fractionné, appelé analyse de la « phase pure » ;
- Soit du gaz fractionné et mélangé avec un gaz étalon prélevé d'une pipette (Pip.A, Pip.D ou Pip.E pour l'He, le Kr ou le Xe respectivement), appelé analyse de la « phase diluée ».

##### II.4.d.i Phase pure

La mesure en phase pure indique que l'on mesure uniquement les gaz extraits de l'échantillon par chauffage, sans apport extérieur. Cela permet d'avoir une mesure directe du nombre d'atomes relâchés. Cependant pour cela, il faut une bonne estimation de la sensibilité du spectromètre. Cette dernière est réalisée après chaque mesure de phase pure par des mesures de pipettes ayant une quantité de gaz connue. La sensibilité est restée, durant nos expériences, comprise pour le Xe entre  $0,28 \cdot 10^{-17}$  et  $0,55 \cdot 10^{-17} \pm 0,015 \cdot 10^{-17} \text{ A.at}^{-1}$  et pour le Kr entre  $0,30 \cdot 10^{-17}$  et  $0,59 \cdot 10^{-17} \pm 0,015 \cdot 10^{-17} \text{ A.at}^{-1}$ . De plus, il faut veiller à ce que le nombre d'atomes de la phase pure envoyés dans le spectromètre ne soit pas trop élevé pour ne pas le saturer. On procède donc en général à des fractionnements en détendant le gaz et en stockant une partie du gaz dans les différents volumes qui sera ensuite envoyée dans le spectromètre pour analyse.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux intensités des isotopes  $^{83}\text{Kr}$  et  $^{129}\text{Xe}$  implantés dans nos échantillons. Au cours de la mesure, on obtient un spectre comme illustré en Figure II-11 dont l'intensité décroît avec le temps.

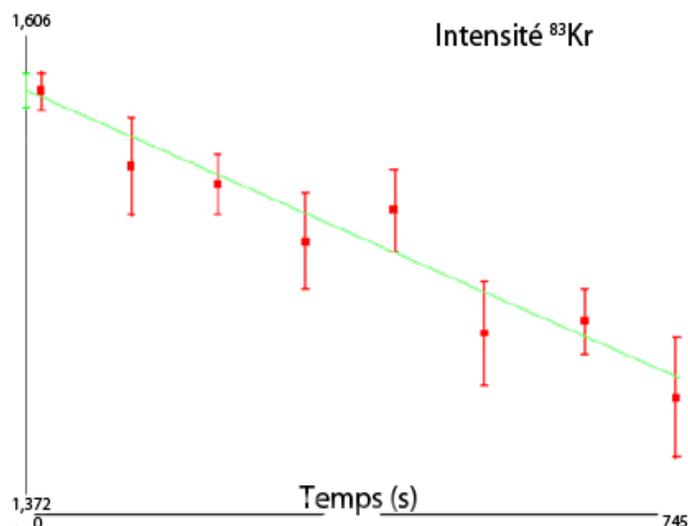


Figure II-11 : Variation du maximum du pic de <sup>83</sup>Kr en fonction du temps

En effet, les atomes de gaz peuvent être piégés dans les parois du spectromètre au fil du temps, c'est donc la valeur de l'intensité à l'origine qui compte. Cette intensité va ensuite permettre de calculer le nombre d'atomes mesurés via la formule :

$$N_a(at) = \frac{I(A)}{\text{sensibilité}(A.at^{-1})}$$

Cette formule montre que le nombre d'atomes mesurés est directement proportionnel à l'intensité et inversement proportionnel à la sensibilité du spectromètre.

#### II.4.d.ii Phase diluée

Une mesure en phase diluée consiste à mesurer non pas des intensités correspondant à chaque isotope, mais plutôt des rapports d'intensités. Le gaz relâché est préalablement stocké dans un des volumes puis mélangé avec une "pipette" prélevée dans la réserve de krypton ou de xénon. Cette pipette va agir comme un étalon, car à l'aide de contrôles réguliers, on connaît parfaitement la quantité d'atomes qu'elle contient, ainsi que les rapports isotopiques (Tableau II-2). La pipette Kr contient les isotopes <sup>80</sup>Kr, <sup>82</sup>Kr, <sup>83</sup>Kr et <sup>84</sup>Kr tandis que la pipette Xe est mono-isotopique en <sup>131</sup>Xe. Pour ce type de mesure, la quantité d'atomes dans l'échantillon doit être du même ordre de grandeur que celle de la pipette mais les rapports isotopiques doivent être différents.

<b>Rapports isotopiques Kr</b>	
Pipette D99 du 28/05/2010	
$\frac{80}{83}$	$= 0,2160 \pm 0,0053$
$\frac{82}{83}$	$= 5,0620 \pm 0,1042$
$\frac{84}{83}$	$= 0,4982 \pm 0,0266$

**Tableau II-2 : Rapports isotopiques d'une pipette de krypton**

Ainsi, dans le cadre de l'analyse de l'isotope de référence implanté dans l'échantillon mélangé aux isotopes k de la pipette, on a :

$$N_{k,dilution} = N_{k,\text{échantillon}} + N_{k,pipette} \text{ et } N_{ref,dilution} = N_{ref,\text{échantillon}} + N_{ref,pipette}$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{k,dilution}, N_{k,\text{échantillon}} \text{ et } N_{k,pipette} : \text{ nombre d'atomes de l'isotope k dans la dilution, l'échantillon et la pipette ;} \\ N_{ref,dilution}, N_{ref,\text{échantillon}} \text{ et } N_{ref,pipette} : \text{ nombre d'atomes de l'isotope de référence dans la dilution, l'échantillon et la pipette ;} \end{array} \right.$$

Par le calcul à partir de ces deux équations, on obtient finalement :

$$N_{ref,\text{échantillon}} = \left( \frac{R_{dilution} - R_{pipette}}{R_{\text{échantillon}} - R_{dilution}} \right) x N_{ref,pipette}$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{dilution} = \frac{N_{k,dilution}}{N_{ref,dilution}} : \text{ rapport isotopique dans la dilution ;} \\ R_{pipette} = \frac{N_{k,pipette}}{N_{ref,pipette}} : \text{ rapport isotopique dans la pipette ;} \\ R_{\text{échantillon}} = \frac{N_{k,\text{échantillon}}}{N_{ref,\text{échantillon}}} : \text{ rapport isotopique dans l'échantillon.} \end{array} \right.$$

Pour le krypton, l'échantillon ne contient pas d'isotope k, donc  $N_{k,\text{échantillon}} = 0$ . On obtient :

$$N_{83,\text{échantillon}} = \left( \frac{R_{pipette} - R_{dilution}}{R_{dilution}} \right) x N_{83,pipette}$$

Dans le cas du xénon,  $N_{k,\text{échantillon}} = 0$  et la pipette est mono-isotopique en  $^{131}\text{Xe}$ . Ainsi,  $N_{ref,pipette} = 0$ . On obtient :

$$N_{129,\text{échantillon}} = \frac{N_{131,pipette}}{R_{dilution}}$$

Le rapport  $R_{dilution}$  est directement mesuré par spectrométrie de masse (Figure II-12), puisqu'il équivaut au rapport des intensités de l'isotope de référence et de l'isotope k de la pipette, sans considération liée à la sensibilité.

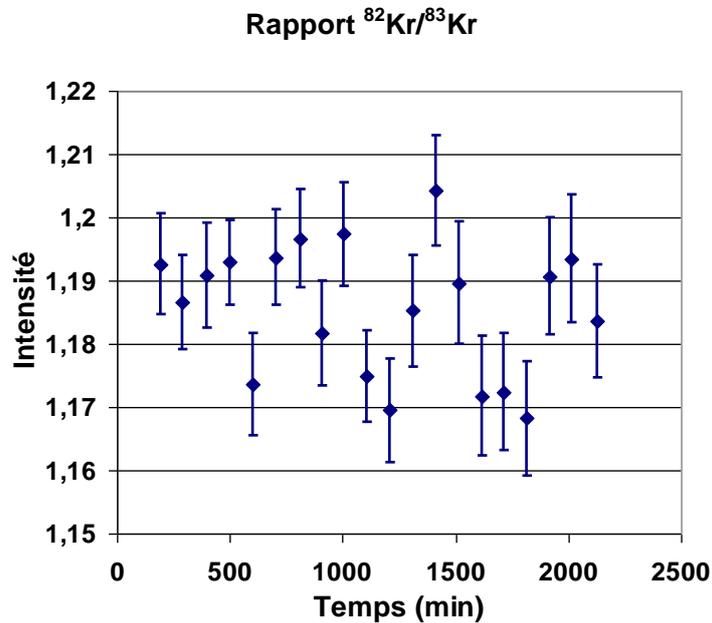


Figure II-12 : Rapport isotopique dans le mélange mesuré en fonction du temps

#### II.4.d.iii Obtention des isothermes de relâchement

Chaque prélèvement nous permet d'accéder à  $N_a$ , nombre d'atomes analysés par le spectromètre. Or, le volume de gaz analysé ne correspond pas en général au volume de gaz relâché total. Pour accéder au nombre d'atomes relâchés totaux  $N_t$ , il faut faire intervenir la fraction prélevée  $f_p$  :

$$N_t = \frac{N_a}{f_p}$$

Ensuite, pour un prélèvement  $i$  à un temps  $t$  donné, le cumul du nombre d'atomes relâchés depuis le début de l'expérience se calcule selon l'expression :

$$cumul(i) = N_t(i) + \sum_{k=1}^{i-1} N_a(k)$$

Pour calculer la fraction de gaz relâchée  $f$ , on divise ensuite ce cumul par le nombre d'atomes implantés dans l'échantillon à l'aide de l'expression suivante :

$$f = \frac{cumul}{N_{impl}} = \frac{cumul}{fluence \times S_{éch}}$$

La représentation de la fraction relâchée en fonction du temps à une température donnée est appelée isotherme de relâchement.

Les erreurs intervenant lors d'une mesure sont :

- Les erreurs sur les mesures des rapports isotopiques dans l'échantillon, la pipette et la dilution ;
- L'erreur sur la fraction prélevée, qui est reliée à l'erreur sur la mesure des volumes du système d'introduction ;
- L'erreur sur le nombre d'atomes dans la pipette ;
- L'erreur sur la fluence ;
- L'erreur sur la surface de l'échantillon.

L'erreur totale est donc la somme quadratique de toutes les erreurs. Cependant, la plus grosse erreur porte sur la fluence. On obtient une erreur de 2,5 % en phase diluée et 5 % en phase pure, plus élevée car en phase pure viennent s'ajouter les variations de sensibilité du spectromètre.

## II.5. Caractérisation de la précipitation par MET

La microscopie électronique en transmission a été utilisée dans notre étude pour la caractérisation de populations de bulles ou de cavités nanométriques afin d'identifier les mécanismes de nucléation et de grossissement.

La MET donne d'un objet mince, traversé par des électrons rapides, une image globale. La colonne du microscope est constituée d'un canon à électrons, un accélérateur, de lentilles magnétiques (2 ou 3) qui forment l'ensemble condenseur, d'une lentille objectif, d'une ou deux lentilles intermédiaires, d'une lentille de projection (projecteur) et d'une chambre d'observation et d'enregistrement de l'image ou du cliché de diffraction. Le canon à électrons se compose d'une cathode (filament), un wehnelt et une anode. C'est la cathode, chauffée par effet Joule entre 2200 et 2700°C, qui émet les électrons. L'intérieur de la colonne est sous un vide d'environ  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  Pa. Un vide plus propre et poussé est nécessaire autour du canon et aux alentours de l'échantillon, qui s'insère au milieu de la colonne.

### II.5.a. Microscopes Electroniques en Transmission

Trois microscopes électroniques en transmission ont été utilisés dans ce travail :

- Le MET du bâtiment 307 de Cadarache ;
- Le MET de la plateforme JANNuS d'Orsay couplé un accélérateur et/ou un implantateur ;
- Les MET du CP2M.

Le microscope utilisé à Cadarache est de la marque JEOL modèle 2000 FX, fonctionnant à 200 kV avec un filament en hexaborure de lanthane  $\text{LaB}_6$  et une résolution spatiale de 0,27 nm. Il est équipé d'une caméra CCD GATAN ES500W et de deux types de porte-objets. Un premier porte-objet autorise des rotations suivant 2 angles ( $\alpha$  et  $\beta$ ) allant jusqu'à 30° pour l'utilisation à température ambiante. Un second porte-objet chauffant jusqu'à 1000°C avec un four en tantale, équipé d'une résistance chauffante a été utilisé. Il autorise les rotations selon les axes  $\alpha$  jusqu'à 30° et  $\beta$  jusqu'à 30°. Ce type de porte-objet présente plusieurs avantages ; cela permet d'effectuer des recuits *in-situ* en contrôlant la température de manière précise, et sans dérive. De plus, le temps de réponse de ce type d'appareil est très rapide. Enfin, en

procédant ainsi, on limite le nombre de transports de la lame mince et ainsi les risques de casse.

Le MET dont dispose la plate-forme JANNuS d'Orsay est de marque FEI de type TECNAI G<sup>2</sup> 20 Twin d'une tension maximale d'accélération des électrons de 200 kV équipé d'un filament LaB<sub>6</sub>. Sa résolution spatiale est de 0,27 nm. Il est doté d'une caméra numérique GATAN ES500W pour les images et vidéos de larges zones et d'une caméra numérique haute résolution ORIUS 200 GATAN. Les portes-échantillons utilisés pour les implantations ou irradiations à température ambiante ou en température ( $\leq 800^{\circ}\text{C}$ ) sont prévus pour des rotations suivant 2 angles ( $\alpha$  et  $\beta$ ) allant respectivement jusqu'à  $70^{\circ}$  et  $30^{\circ}$ .

Au CP2M, il s'agit du même modèle que sur la plate-forme JANNuS d'Orsay, un TECNAI G<sup>2</sup> 20 Twin. Il fonctionne également à 200 kV et est doté du même type de filament et d'une caméra CCD 1Kx1K. Sa résolution spatiale est également de 0,27 nm. Le porte-échantillon doit être utilisé à température ambiante et est prévu soit pour des rotations suivant un angle ( $\alpha$ ) jusqu'à  $70^{\circ}$ , soit pour des rotations suivant 2 angles ( $\alpha$  et  $\beta$ ) allant jusqu'à  $40^{\circ}$  et  $25^{\circ}$  respectivement.

Le CP2M dispose également d'un microscope de marque JEOL type 2010 F fonctionnant à 200 kV, équipé d'une caméra CCD 2Kx2K et d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun FEG). Cet équipement permet d'obtenir des images d'une résolution spatiale de 0,19 nm. Ce MET permet la prise d'images en Haute Résolution. Il dispose des équipements EDX et EELS (Electron Energy Loss Spectrometry) pour les caractérisations chimiques des échantillons.

### II.5.b. Acquisition d'images et dépouillement

Pour effectuer une caractérisation d'échantillon par MET, plusieurs zones de l'échantillon sont sélectionnées afin de s'assurer de la reproductibilité, dans l'ensemble des zones minces de l'échantillon, des observations réalisées. La mise en évidence de populations de bulles se fait par le biais d'une série focale. En effet, la défocalisation de l'image permet d'observer une forme particulière de contraste appelé contraste de Fresnel [Williams & Carter 1996], [Hirsch *et al.* 1967]. Ce type de contraste est visible hors de la position focale dès lors que deux phases de densités différentes coexistent dans l'échantillon. En condition de focalisation, la bulle est invisible. En conditions de sur-focalisation, la bulle apparaît sous forme de point noir entouré d'une frange blanche tandis qu'en sous-focalisation, elle apparaît sous forme de point blanc entouré d'une frange noire (Figure II-13). Lorsque les bulles sont très petites, les franges sont moins visibles (Figure II-14). Un cliché de diffraction est associé aux images MET dans le but de déterminer l'orientation du grain observé.

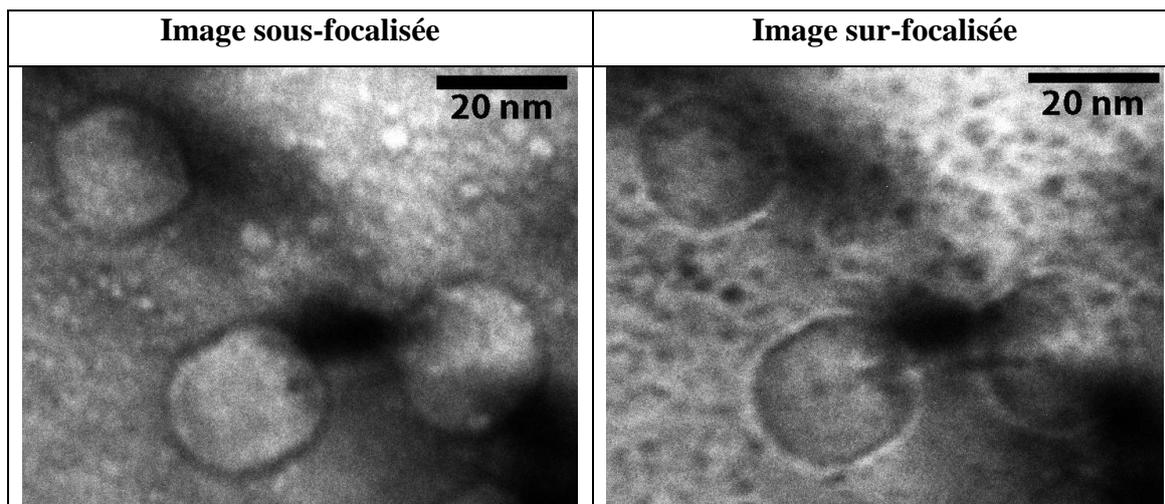


Figure II-13 : Images sous-focalisée et sur-focalisée en MET d'un échantillon implanté 0,5 % at. Xe/at. UO<sub>2</sub> et recuit à 1400°C 4 h

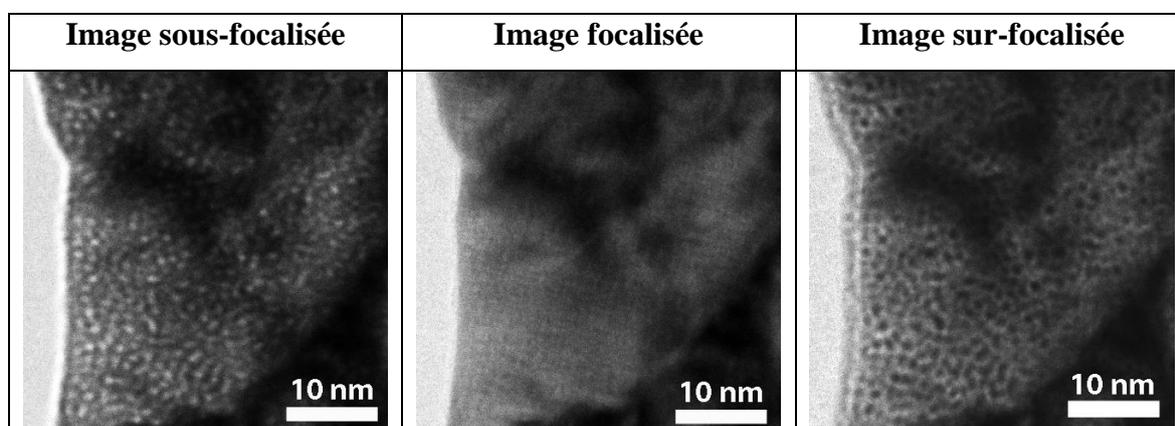


Figure II-14 : Série focale d'images MET d'un échantillon implanté 1 % at. Xe/at. UO<sub>2</sub> et recuit à 800°C 12 h

Ensuite, les images sont dépouillées à l'aide du logiciel Digital Micrograph de la société Gatan version 1.82.366. Pour faciliter le dépouillement, l'image est découpée en plusieurs carrés de surface équivalente dont la taille est choisie arbitrairement en fonction de la taille et de la densité des bulles. Puis, un repérage et un comptage du nombre de bulles dans chaque carré ainsi qu'une mesure de leur diamètre sont réalisés manuellement. L'image sur-focalisée est toujours comparée à l'image sous-focalisée. Chaque bulle est repérée par une ligne mesurant son diamètre. A la fin du dépouillement, on obtient une image telle que celle présentée en [Figure II-15 \(a\)](#) correspondant à un échantillon implanté à 1 % at. Kr/at. UO<sub>2</sub> puis recuit à 600°C pendant 12 h :

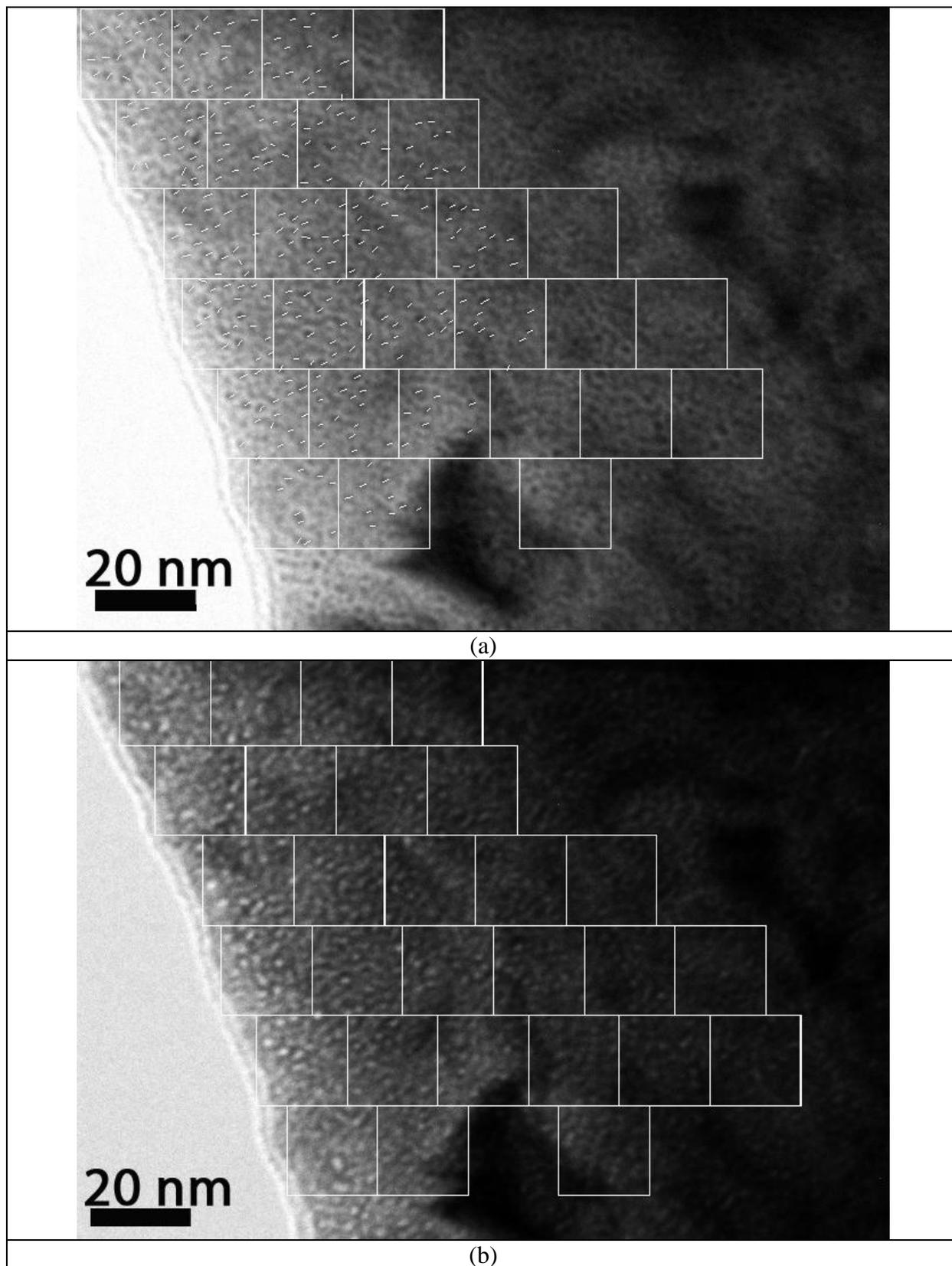


Figure II-15 : Images sur-focalisée (a) illustrant le dépouillement et sous-focalisée (b) d'un échantillon implanté 1 % at. Kr/at. UO<sub>2</sub> et recuit 600°C 12 h

L'ensemble des paramètres obtenus, nombre de carrés, diamètres de bulles, nombre de bulles par carré sont rassemblés dans un fichier. Par exemple, voici les résultats obtenus à l'aide des images précédentes en [Tableau II-3](#) :

Numéro carré	Nombre de bulles par carré	Diamètres de bulles (nm)									
1	25	1,18	1,33	1,61	1,71	1,18	1,31	1,18	1,36	1,1	1,69
		1,07	1,1	1,13	0,96	1,4	1,07	1,13	1,44	1,44	1,03
		1,6	1,22	1,55	1,44	1,29					
2	18	1,48	1,07	1,19	1,1	1,36	1,66	1,07	1,36	1,36	2,03
		1,19	1,18	1,46	1,36	1,56	1,45	1,36	1,43	1,19	1,18
3	16	1,1	1,18	1,66	1,31	1,23	1,31	1,29	1,52	1,48	1,33
		1,33	1,32	1,1	1,1	1,22	1,2				
4	21	1,29	1,32	1,07	1,1	1,62	1,6	1,36	1,23	1,46	1,33
		1,29	1,23	1,33	1,44	1,33	1,4	1,55	1,27	1,18	1,36
		1,07									
5	18	1,19	1,31	1,33	1,29	1,36	1,29	1,48	1,77	1,23	1,29
		1,02	1,19	1,44	1,02	1,18	1,25	1,13	1,1		
6	15	1,53	1,23	1,39	1,31	1,44	1,18	1,27	1,31	1,39	1,27
		1,44	1,19	1,27	1,83	1,55					
7	12	1,33	1,43	1,18	1,66	1,27	1,33	1,31	1,08	1,13	1,33
		1,27	1,08								
8	19	1,44	1,36	1,44	1,39	1,33	1,89	1,62	1,76	1,32	1,29
		1,39	1,35	1,48	1,55	1,5	1,66	1,23	1,32	1,13	
9	18	1,62	1,1	1,29	1,4	1,36	1,66	1,19	1,69	1,19	1,29
		1,62	1,32	1,57	1,27	1,29	1,25	1,18	1,2		
10	12	1,39	1,36	1,5	1,36	1,33	1,43	1,5	1,53	1,33	1,56
		1,23	1,31								
11	13	1,33	1,44	1,43	1,62	1,45	1,53	1,6	1,33	1,55	1,22
		1,33	0,96	1,23							
12	21	1,36	1,66	1,33	1,25	1,51	1,39	1,13	1,31	1,56	1,35
		1,23	1,19	1,29	1,25	1,53	1,36	1,13	1,29	1,02	1,07
		1,02									
13	20	1,5	1,27	1,44	1,62	1,44	1,66	1,39	1,19	1,66	1,29
		1,44	1,44	1,44	1,08	1,22	1,25	1,19	1,33	1,33	1,23
14	14	1,44	1,36	1,52	1,46	1,53	1,39	1,36	1,19	1,61	1,44
		1,4	1,35	1,36	1,13						
15	11	1,29	1,23	1,25	1,55	1,07	1,23	1,19	1,55	1,4	1,99
		1,29									
16	18	1,27	1,19	1,2	1,23	1,22	1,33	1,13	1,18	1,36	1,29
		1,53	1,44	1,29	1,25	1,66	1,13	1,66	1,55		
17	15	1,25	1,1	1,44	1,07	1,36	1,13	1,35	1,03	1,29	1,25
		1,4	1,55	1,1	1,27	1,18					
18	8	1,25	1,29	1,2	1,18	1,33	1,66	1,4	1,27		
19	10	1,33	1,43	1,32	1,19	1,19	1,39	1,22	1,13	1,39	1,35
20	10	1,36	1,4	1,18	1,2	1,19	1,18	1,29	1,25	1,39	1,19
Total	314										

**Tableau II-3 : Résultats de nombre de bulles par carré et diamètres de bulles obtenus pour un échantillon implanté 1 % at./at. UO<sub>2</sub> et recuit 600°C 12 h**

Cette base de données est ensuite traitée afin de déterminer le diamètre moyen, la distribution en taille et la densité en nombre de la population de bulles.

### II.5.b.i Densité en nombre

La densité en nombre,  $D$  ( $\text{m}^{-3}$ ), a été calculée à l'aide de la formule :  $D = \frac{N}{S \times i \times e}$

Avec  $\left\{ \begin{array}{l} N : \text{Nombre total de bulles caractérisées} \\ S : \text{Surface d'un carré (m}^2\text{)} \\ i : \text{Nombre de carrés} \\ e : \text{Épaisseur de la lame (m) supposée égale à 100 nm} \end{array} \right.$

Ainsi, l'incertitude sur la densité peut être déduite de la formule suivante :

$$\Delta D = D \times \left( \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta i}{i} + \frac{\Delta e}{e} \right)$$

Les principales sources d'erreur portent sur le nombre total de bulles caractérisées et sur l'épaisseur de la lame. L'expression de l'erreur sur la densité peut donc se simplifier selon :

$$\Delta D = D \times \left( \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta e}{e} \right)$$

L'erreur associée au nombre total de bulles caractérisées a été calculée à l'aide de la formule  $\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$  et  $\frac{\Delta e}{e}$  a été fixée arbitrairement à 30%. A partir d'un certain nombre de bulles caractérisées, l'erreur majoritaire devient l'épaisseur de lame. En effet, pour  $N = 12$  bulles,  $\frac{1}{\sqrt{N}} = 0,29$ .

Par exemple, pour un échantillon contenant 1 % at. Kr/at.  $\text{UO}_2$ , recuit  $600^\circ\text{C}$  12 h, nous avons dépouillé une surface totale de  $329 \text{ nm}^2$  et obtenu un nombre total de 314 bulles. Nous avons obtenu une densité de  $4,8 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . L'incertitude des mesures associée est donc de  $1,7 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

### II.5.b.ii Diamètre moyen

Le diamètre moyen,  $d$  (nm), a été calculé en faisant une moyenne des diamètres mesurés pour toutes les bulles caractérisées. L'incertitude sur le diamètre a été calculée en tenant compte à la fois de l'erreur associée au nombre total de bulles caractérisées mais aussi de l'erreur de mesure liée à la résolution de l'image et à la défocalisation. L'incertitude sur le diamètre moyen s'exprime ainsi :

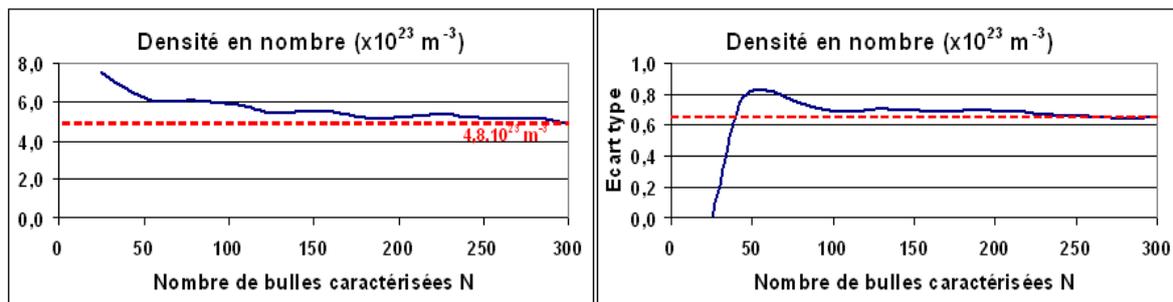
$$\Delta d = d \times \frac{\Delta N}{N} + 4 \text{ pixels}$$

L'erreur associée au nombre total de bulles caractérisées a été calculée à l'aide de la formule  $\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$  et l'erreur de mesure liée à la résolution de l'image fixée à 4 pixels. Pour l'exemple précédent, la taille d'un pixel sur l'image ayant servi au dépouillement est de 0,12 nm. Nous avons obtenu un diamètre moyen de 1,34 nm. A partir d'un certain nombre de bulles caractérisées, l'erreur majoritaire devient celle liée à la résolution de l'image. En effet,

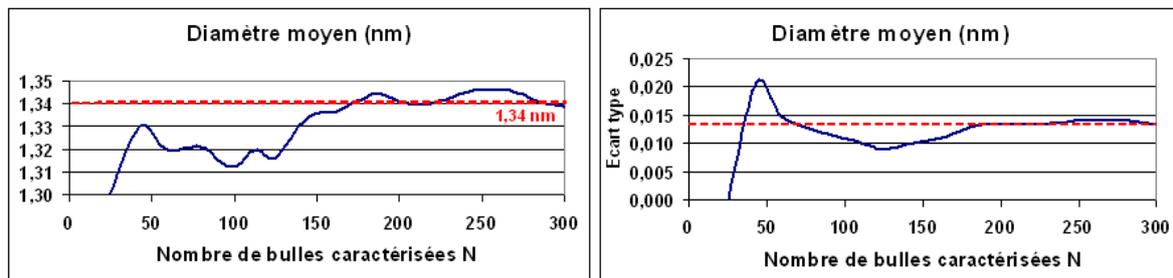
pour  $N = 8$  bulles,  $d \times \frac{1}{\sqrt{N}} = 0,47 \text{ nm}$  tandis que 4 pixels mesurent  $0,48 \text{ nm}$ . L'incertitude

obtenue dans cet exemple est de  $0,55 \text{ nm}$ , qui pour un total de 314 bulles est essentiellement dû à l'erreur liée à la résolution de l'image.

Bien que l'erreur liée au nombre total de bulles caractérisées soit rapidement minoritaire par rapport aux erreurs expérimentales, nous avons tout de même essayé de la minimiser. Pour cela, un nombre important de bulles doit être dépouillé. Nous avons déterminé à partir de quel nombre de bulles caractérisées la densité en nombre et le diamètre moyen ont atteint une valeur stable. Nous avons donc représenté la densité et le diamètre obtenus en fonction du nombre de bulles caractérisées. De plus, un écart-type a été calculé qui indique l'évolution de la dispersion des diamètres moyens et densités en fonction du nombre de bulles caractérisées croissant. Ces résultats sont représentés en [Figure II-16](#) et [Figure II-17](#) :



**Figure II-16 : Evolution de la densité et de l'écart-type associé en fonction du nombre de bulles caractérisées pour un échantillon implanté à 1 % at./at. UO<sub>2</sub> et recuit à 600°C pendant 12 h**



**Figure II-17 : Evolution du diamètre et de l'écart-type associé en fonction du nombre de bulles caractérisées pour un échantillon implanté à 1 % at./at. UO<sub>2</sub> et recuit à 600°C pendant 12 h**

Ces résultats indiquent que les valeurs de la densité et du diamètre convergent à partir d'environ 200 bulles caractérisées. Cependant, la détermination du nombre de bulles caractérisées nécessaire à l'obtention de valeurs de densité et diamètre stables se fait au cas par cas. En effet, en fonction des caractéristiques de l'échantillon (conditions d'implantation, recuit...), ce nombre de bulles peut varier. Ainsi, si dans le cas présenté un nombre de 200 bulles suffisait à obtenir des valeurs stables, il faudra plutôt 250 à 300 bulles dans d'autres cas comme pour des échantillons recuits à plus haute température présentant une population de bulles de tailles plus dispersées par exemple.

## II.6. Détermination de la pression par SAX

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique d'analyse qui permet de sonder l'environnement local (dans un rayon de 0,6 nm) d'un élément dilué dans une matrice. Elle permet en particulier d'accéder à l'état d'oxydation de l'élément, au nombre et à la nature des atomes l'entourant, ainsi qu'aux distances interatomiques correspondantes. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé cette technique pour étudier l'évolution de la pression interne des agrégats de krypton dans l' $\text{UO}_2$  avec la température de recuit. Les caractérisations ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble sur la ligne BM30B-FAME.

### II.6.a. Présentation de l'ESRF

L'ESRF (Figure II-18 (a)) est une installation produisant un rayonnement synchrotron émis par un faisceau d'électrons. Les électrons sont produits par un canon à électrons puis accélérés dans un accélérateur linéaire (LINAC, LINear ACcelerator) jusqu'à une énergie de 200 MeV. Ils sont ensuite injectés dans un accélérateur circulaire, le synchrotron (300 m de circonférence), qui les amène à une énergie finale de 6 GeV. Ils sont alors transférés dans l'anneau de stockage (844 m de circonférence) maintenu sous vide ( $10^{-7}$ - $10^{-9}$  Pa), où ils circulent à énergie constante pendant des heures. L'anneau de stockage est constitué d'une alternance de parties courbées en arc de cercle (les aimants de courbure) et de sections droites. Le principal avantage d'une source de rayonnement synchrotron est sa brillance, c'est-à-dire sa finesse et son intensité qui rend possible l'analyse d'éléments ultra-dilués dans une matrice.

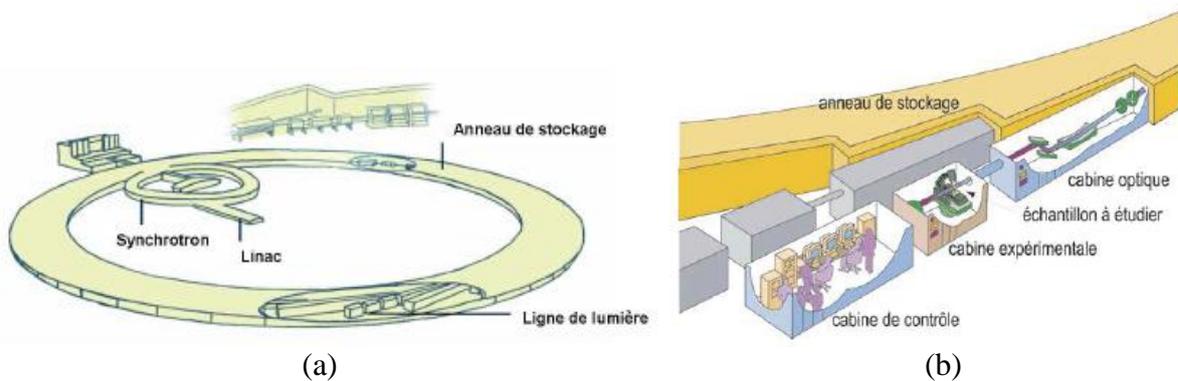


Figure II-18 : Représentation schématique de l'ESRF (a) et d'une cabine composant une ligne de lumière (b) [ESRF 2011]

Le rayonnement synchrotron de l'ESRF est extrait sur 40 lignes de lumière, placées tangentiellement à la trajectoire du faisceau d'électrons. Chaque ligne de lumière (Figure II-18 (b)) est composée :

- D'une cabine optique qui dispose de systèmes optiques permettant de modifier les caractéristiques du faisceau ;
- D'une cabine expérimentale où se trouvent les dispositifs expérimentaux, les détecteurs et des systèmes mécaniques de précision permettant le positionnement et l'orientation de l'échantillon ;
- D'une salle de contrôle qui contient les systèmes d'acquisition des données et de commande des appareils placés dans les autres cabines.

Nos caractérisations ont été réalisées sur la ligne de lumière BM30B-FAME, qui est dédiée à l'absorption des rayons X (SAX). La conception des éléments optiques de la ligne BM30B-FAME a été réalisée dans le but de maximiser le flux de photons sur l'échantillon, d'optimiser sa stabilité et de réduire le bruit.

## II.6.b. Présentation de la technique

La technique consiste à exciter un électron de cœur de l'élément sondé à l'aide d'un faisceau de photons X monochromatique (Figure II-19). L'électron éjecté de l'atome se propage vers les atomes voisins. Suivant l'orbitale qu'occupait l'électron, on parlera de seuil K, L,... Comme ces énergies sont spécifiques à une espèce atomique donnée, la mesure est sélective (dans notre étude, il s'agit de la raie K du krypton située à 14324 eV). Il est ensuite rétrodiffusé vers son atome de départ, pour revenir à son état initial. Il élimine pour cela son énergie en excès par l'émission d'un photon X. C'est cette fluorescence X, dont l'intensité est égale à l'intensité du rayonnement incident absorbé, que l'on trace en fonction de l'énergie des photons incidents.

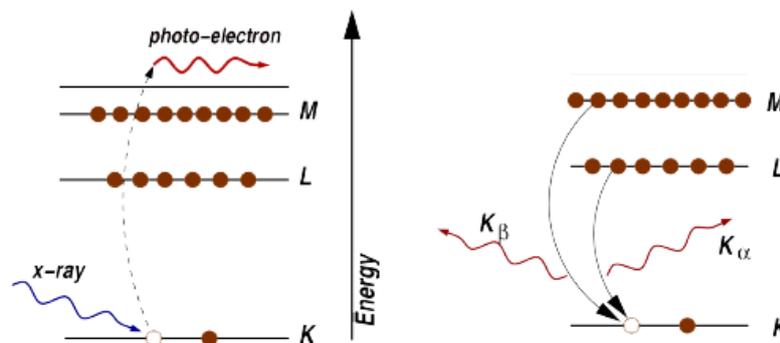


Figure II-19 : Illustration de l'excitation par un photon X et de la désexcitation d'un électron avec émission d'un photon X [Newville 2004]

On observe trois domaines distincts en fonction de l'énergie du photon incident (Figure II-20):

- En dessous du seuil d'absorption ( $E < E_0$ ), il n'y a pas d'absorption de l'élément sondé. L'énergie des photons est trop faible pour éjecter un électron de cœur de cet élément. L'absorption n'est due qu'à la matrice. C'est le domaine dit de pré-seuil.
- A proximité du seuil d'absorption ( $E_0 < E < E_0 + 50$  eV), l'absorption croît brusquement. L'absorption électronique est possible cependant le photoélectron éjecté aura une faible énergie cinétique donc une grande durée de vie. Il pourra être rétrodiffusé par les atomes lointains (diffusion simple) mais le phénomène majoritaire sera la diffusion multiple par les atomes voisins. Cette partie du spectre est appelée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et permet d'accéder à des informations telles que la symétrie locale ou le degré d'oxydation. Elle permet dans ce cas précis où le matériau possède un fort degré de symétrie de déterminer la coordinence, les distances atomiques, la nature des atomes voisins, soit l'environnement local de l'atome absorbé.
- Si les énergies sont très supérieures à  $E_0$ , le photoélectron aura une énergie cinétique plus grande donc une durée de vie moindre. On considère que le signal obtenu n'est dû qu'aux interférences entre l'onde électrique sortante et les ondes rétrodiffusées par les atomes alentours. Cette partie du spectre appelée EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) permet d'accéder à l'environnement local de l'atome absorbé.

## II.6.c. Présentation du dispositif

Le travail sur une matrice composée d'éléments lourds tels que l'uranium pose des difficultés expérimentales importantes. En particulier, la diffraction du faisceau incident par la matrice perturbe l'acquisition du signal de fluorescence, allant même jusqu'à noyer totalement ce dernier. Classiquement, le type de spectre obtenu à température ambiante est du type de celui représenté sur la Figure II-20 et noté TFY (Total Fluorescence Yield). Des pics de Bragg apparaissent qui compliquent l'exploitation des données. Afin de s'affranchir de ces signaux parasites, la ligne BM30B sur laquelle les mesures ont été effectuées est équipée d'un monochromateur qui permet de sélectionner exclusivement la raie K (12647 eV) du krypton. Le monochromateur en question est un spectromètre analyseur, qui utilise un cristal courbé orienté de façon à ce qu'il soit en condition de Bragg pour la raie de fluorescence choisie. Un schéma de principe est donné en Figure II-21, où l'angle de Bragg correspond à l'angle  $\alpha$ .

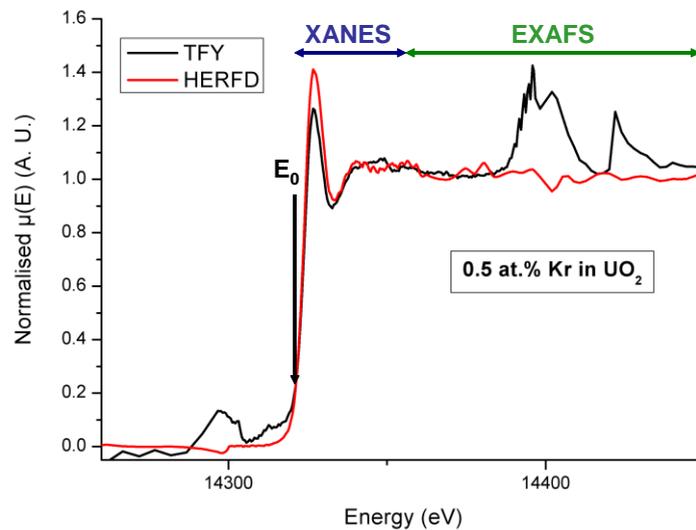


Figure II-20 : Comparaison des spectres obtenus avec et sans monochromateur au seuil K du krypton

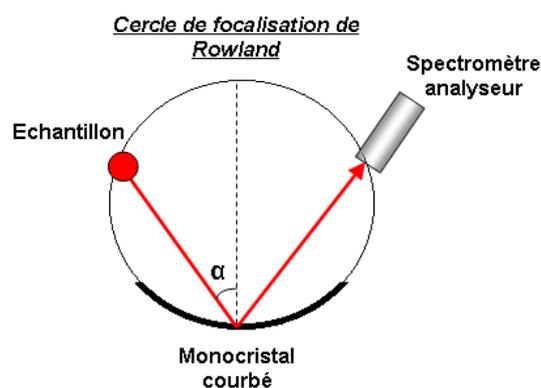


Figure II-21 : Schéma de principe d'un spectromètre analyseur suivant la géométrie du cercle de Rowland

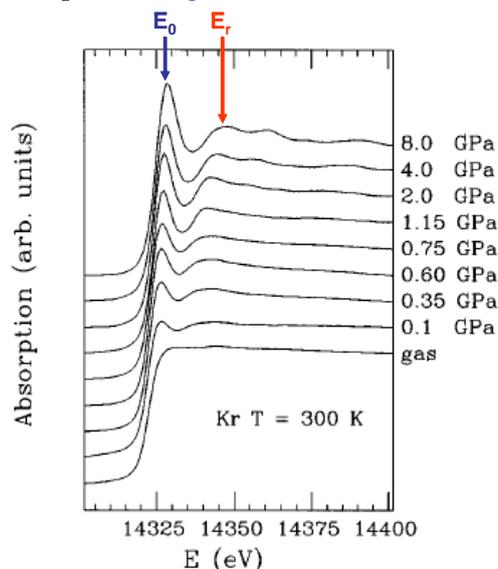
Dans le cas du krypton, le signal correspondant à la raie K a été sélectionné en utilisant cinq monocristaux de silicium possédant une orientation suivant le plan [555] de  $38,6^\circ$ . Ce dispositif permet une excellente résolution en énergie (estimée à 1 eV lors de l'expérience). Il a ainsi été possible de collecter le signal provenant uniquement de la raie de fluorescence du krypton. Les pics de Bragg sont alors inexistantes (spectre HERFD, High Energy Resolution

Fluorescence Detection sur la [Figure II-20](#)) et les parties XANES et EXAFS sont toutes deux exploitables.

Les mesures ont été réalisées à 11K à l'aide d'un cryostat afin que tout le krypton précipité contenu dans les échantillons se trouve sous forme solide et diminuer l'agitation thermique afin d'améliorer l'intensité du signal. L'intensité du signal est mesurée en nombre de coups. Pour une bonne qualité de signal, le nombre de coups mesuré doit être au moins vingt fois supérieur au bruit. Pour chaque échantillon, une vingtaine de spectres est collectée qui sera ensuite sommée pour une bonne statistique. L'acquisition d'un spectre dure environ 1 h.

#### II.6.d. Données bibliographiques sur le krypton dans l'UO<sub>2</sub>

Le krypton cristallise dans une structure cubique à faces centrées, sa température de fusion vaut 116K. A 11K, le krypton contenu dans les échantillons est sous forme solide et son paramètre de maille vaut 0,564687 nm [[Klein & Venables 1977](#)] soit une distance Kr-Kr de 0,399 nm environ. L'étude réalisée par Di Cicco *et al.* [[Di Cicco et al. 1996](#)] rassemble des spectres au seuil K du krypton collectés à température ambiante jusqu'à une pression de 29 GPa. Ces spectres sont indiqués en [Figure II-22](#) :



**Figure II-22 : Spectres EXAFS au seuil K du krypton gazeux, liquide (0,1-0,75 GPa) et solide en fonction de la pression à température ambiante [[Di Cicco et al. 1996](#)] et positions des énergies  $E_0$  et  $E_r$**

On observe à température ambiante une raie blanche intense (notée  $E_0$ , premier pic des spectres de la [Figure II-22](#)) signe que le krypton est sous forme d'agrégats pressurisés (à l'état liquide ou solide). En effet, quand le krypton est sous forme gazeuse, il n'y a pas de raie blanche comme on peut le voir sur la [Figure II-22](#). Une augmentation de la pression induit une résonance à environ une quinzaine d'eV de la raie blanche, appelée épaulement et notée  $E_r$ . Cette résonance n'est significative que lorsque la pression est supérieure à 1,15 GPa. Lorsque la pression augmente encore, la raie blanche s'élargit et la résonance se décale vers les hautes énergies.

La simulation des spectres expérimentaux permet d'obtenir la valeur de la première distance Kr-Kr ( $R_{Kr-Kr}$ ). A partir de cette distance, on déduit le paramètre de maille et finalement la pression de l'agrégat à l'aide de l'équation d'état du krypton à la température considérée, 11K

dans notre cas. A partir de mesures par diffraction X sur du krypton entre 0 et 110K pour des pressions comprises entre 0 et 2,5 GPa, Anderson & Swenson [Anderson & Swenson 1975] ont déterminé les équations d'état du krypton. Elles sont représentées à 0K et 20K sur la Figure II-23 :

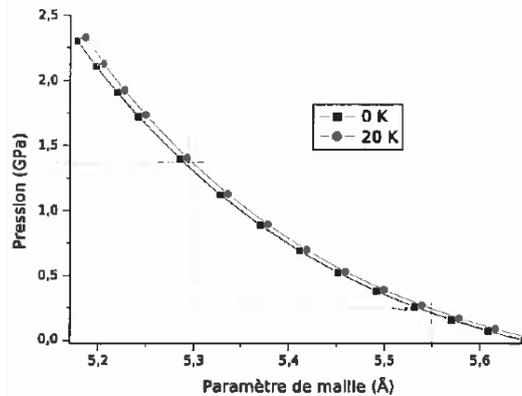


Figure II-23 : Equations d'état du krypton à 0K et 20K [Anderson & Swenson 1975]

C'est à partir de ces données bibliographiques et de simulations des spectres expérimentaux à l'aide du programme FDMNES [Joly 2001] que sera déterminée dans la suite de ce manuscrit la pression interne des bulles dans les échantillons analysés.

## II.6.e. Méthode de simulation

### II.6.e.i Présentation du programme FDMNES et des éléments simulés

Le programme FDMNES [Joly 2001] a été utilisé pour l'ensemble des simulations. Il permet de calculer des spectres à partir d'une grille de paramètres puis de les comparer à des spectres expérimentaux à l'aide du logiciel ATHENA [Ravel & Newville 2005].

Les spectres simulés font intervenir différents éléments :

- Des éléments simples visant à simuler le gaz dissout qui sont des atomes de krypton entourés d'uranium ou d'oxygène ;
- Des éléments complexes visant à simuler le gaz précipité qui sont des molécules de Kr.

Dans un premier temps nous utilisons le programme ARTEMIS, associé au logiciel ATHENA qui permet à partir du paramètre de maille et du groupe d'espace de la structure cfc de l'UO<sub>2</sub> ou du Kr de déterminer les positions des différents atomes Kr, U et O entourant l'atome de krypton central. Par exemple, un agrégat d'atomes de krypton se compose donc d'un atome central entouré d'autres atomes répartis en sphères (Figure II-24).

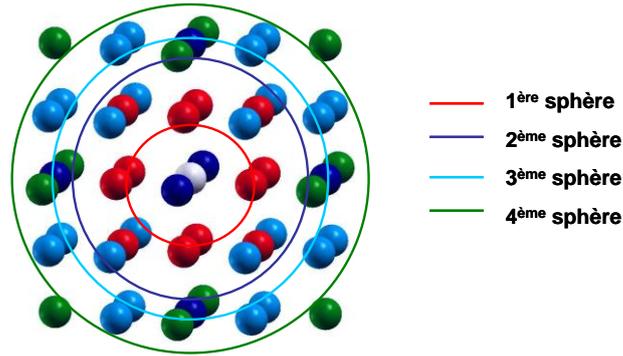


Figure II-24 : Représentation 3D d'un agrégat de krypton composé de 4 sphères entourant l'atome central [Xcrysden 2011]

Le nombre de sphères entourant l'atome central détermine la taille de l'agrégat. La correspondance entre le nombre de sphères et le diamètre de l'agrégat est donnée en [Tableau II-4](#) dans le cas d'une distance Kr-Kr de 0,357 nm :

Numéro de la sphère	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nombre d'atomes de la sphère	12	6	24	12	24	8	48	6	4	8	4	12
Diamètre de l'agrégat (nm)	0,71	1,01	1,24	1,43	1,60	1,75	1,89	2,02	2,14	2,26	2,37	2,47

Tableau II-10 : Correspondance entre le nombre de sphères et le diamètre de l'agrégat

Les coordonnées des atomes déterminées par ARTEMIS sont ensuite rentrées dans le fichier d'entrée du programme FDMNES permettant de simuler les spectres XANES. La [Figure II-25](#) présente le fichier d'entrée pour un agrégat d'atomes de krypton composé de 1 sphère entourant le krypton central, soit un diamètre de 0,71 nm.

```

Filout
xanout/Kr-agregat.txt
Range
-20. 0.5 -10 0.5 30.
Radius
4.5
Molecule
1.00 1.00 1.00 90. 90. 90. =a, b, c, alfa, beta, gamma
36 0.00000 0.00000 0.00000
36 2.52500 2.52500 0.00000
36 -2.52500 2.52500 0.00000
36 2.52500 -2.52500 0.00000
36 -2.52500 -2.52500 0.00000
36 2.52500 0.00000 2.52500
36 -2.52500 0.00000 2.52500
36 0.00000 2.52500 2.52500
36 0.00000 -2.52500 2.52500
36 2.52500 0.00000 -2.52500
36 -2.52500 0.00000 -2.52500
36 0.00000 2.52500 -2.52500
36 0.00000 -2.52500 -2.52500
End

```

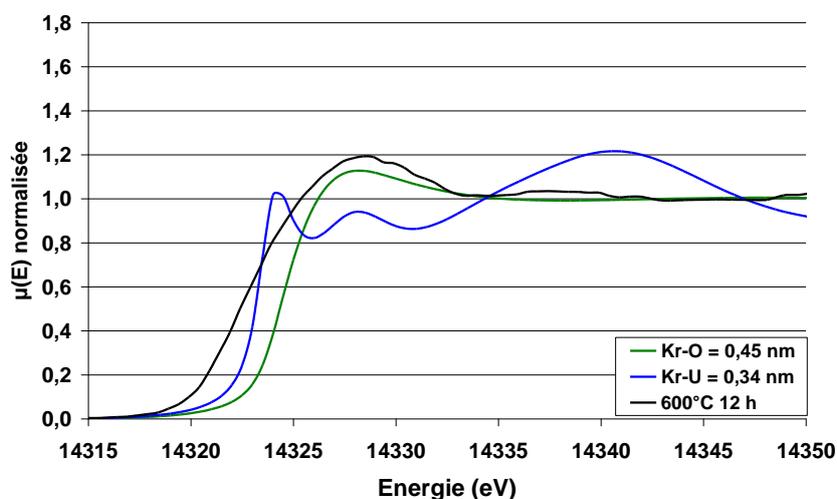
**Figure II-25 : Exemple de fichier d'entrée pour une simulation d'une molécule de Kr à l'aide du programme FDMNES pour une distance Kr-Kr égale à 0,357 nm**

Les paramètres de simulation que nous pouvons faire varier sont :

- Pour les atomes de krypton entourés d'uranium ou d'oxygène, les distances Kr-U et Kr-O ;
- Pour les molécules de Kr, la distance Kr-Kr et le diamètre de l'agrégat.

### II.6.e.ii Influence des paramètres d'entrée de la simulation

La [Figure II-26](#) illustre les spectres obtenus pour un atome de krypton entouré d'uranium et un atome de krypton entouré d'oxygène (distance Kr-U = 0,34 nm et Kr-O = 0,45 nm), comparés au spectre expérimental obtenu pour un échantillon implanté à 1 % at. Kr/at. UO<sub>2</sub> puis recuit à 600°C pendant 12 h :



**Figure II-26 : Spectres XANES simulés pour différents environnements d'un atome Kr, comparés au spectre expérimental d'un échantillon implanté à 1 % at. Kr/at. UO<sub>2</sub> puis recuit à 600°C pendant 12 h**

L'environnement joue beaucoup sur le spectre XANES obtenu. Lorsque l'atome de krypton est entouré d'uranium, la raie blanche est peu intense et on observe un épaulement marqué. Lorsque l'atome de krypton est entouré d'oxygène, la raie blanche est plus intense contrairement à l'épaulement.

La Figure II-27 illustre les spectres simulés pour plusieurs diamètres d'agrégats (avec Kr-Kr = 0,357 nm) :

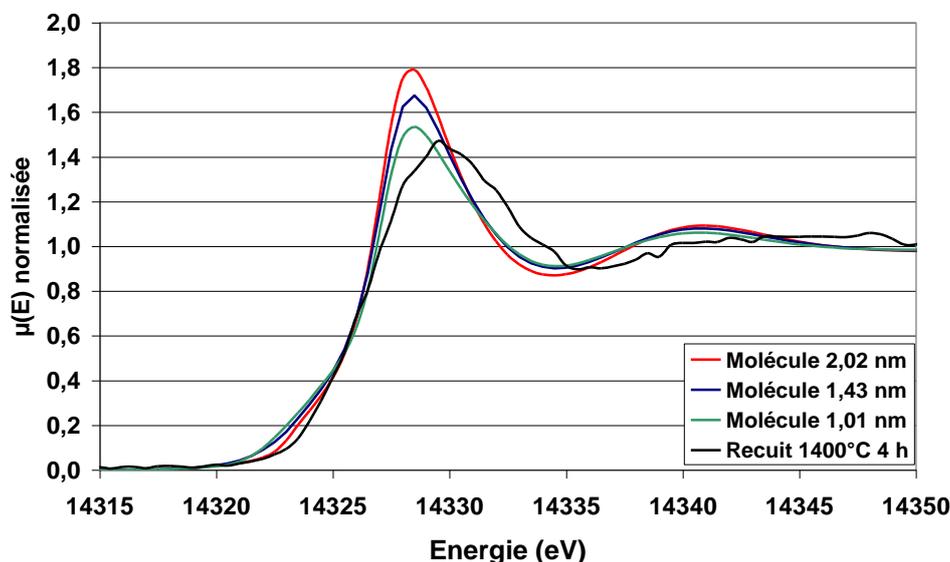


Figure II-27 : Spectres XANES obtenus pour les diamètres d'agrégats 1,01 nm (2 sphères), 1,43 nm (4 sphères) et 2,02 nm (8 sphères)

Augmenter le diamètre d'un agrégat a pour effet d'intensifier la raie blanche et également l'épaulement. Aucun déplacement de la raie blanche ou de l'épaulement n'est observé.

La simulation de spectre expérimental consiste donc à affiner les paramètres que sont le diamètre d'agrégat, le paramètre de maille (distance Kr-Kr) et l'environnement (distance Kr-U ou Kr-O) et à déterminer la bonne proportion des différentes contributions des éléments afin de reproduire au mieux le spectre expérimental.

## II.7. Conclusion

Dans cette étude du comportement des gaz de fission dans l' $\text{UO}_2$ , la démarche consiste à mettre en œuvre des expériences à effets séparés basées sur un couplage entre implantations et/ou irradiations aux ions avec des caractérisations fines sur Grands Instruments.

Les implantations/irradiations sont réalisées sur trois dispositifs différents : l'IPN de Lyon, la plateforme JANNuS d'Orsay et l'InESS de Strasbourg. Ces trois dispositifs nous permettent d'effectuer des implantations/irradiations de différents ions dans des gammes d'énergie et de fluence variant sur plusieurs ordres de grandeur. Une étude paramétrique conséquente est donc mise en œuvre dans cette thèse afin d'apporter de nouveaux éléments de compréhension de trois mécanismes : la diffusion, la nucléation et le grossissement de bulles.

Les différentes techniques de caractérisations employées nécessitent des équipements spécifiques, spécialement adaptés à l'étude des mécanismes abordés dans ce travail. Le dispositif PIAGARA du CENBG, dédié à l'étude des gaz rares à l'état de trace ( $10^7$  à  $10^{12}$  atomes) jusqu'à  $1350^\circ\text{C}$  sous ultra-vide ( $1,3 \cdot 10^{-7}$  Pa), est utilisé afin de caractériser les isothermes de relâchement et de déterminer des coefficients de diffusion des gaz dans l' $\text{UO}_2$ . Le couplage entre implantations/irradiations et MET possible sur la plateforme JANNuS d'Orsay permet le suivi *in situ* de l'évolution de populations de bulles ou cavités sous irradiation et en température. Notre étude des mécanismes de nucléation est réalisée à l'aide d'expériences sur ce dispositif. Enfin, les caractérisations MET menées à Cadarache ou au CP2M nous donnent des informations sur le mécanisme de grossissement des bulles par l'étude de l'influence de nombreux paramètres (concentration en gaz, concentration en défauts, microstructure, teneur en impuretés...) sur les populations de bulles obtenues après recuits. En parallèle, la SAX réalisée à l'ESRF nous apporte des informations sur l'environnement local du krypton et permet d'accéder à une description fine des bulles de gaz rares.

## Références

### [Anderson & Swenson 1975]

M.S.Anderson et C.A.Swenson, Experimental equations of state for the rare gas solids, Journal of the Physics and Chemistry of Solids 36, 145, 1975.

### [Chaumont *et al.* 1981]

J.Chaumont, F.Lalu, M.Salomé, A.M.Lamoise, H.Bernas, A medium energy facility for variable temperature implantation and analysis, Nucl. Instr. And Meth. B 9, 344, 1981.

### [Cottureau *et al.* 1989]

E.Cottureau, J.Camplan, J.Chaumont, R.Meunier, ARAMIS : an Accelerator for Research on Astrophysics, Microanalysis and Implantation in Solids, Mat. Sci. Eng. B 2, 1119, 1989.

### [Di Cicco *et al.* 1996]

A.DiCicco, A.Filipponi, J.P.Itié, A.Polian, High-pressure EXAFS measurements of solid and liquid Kr, Physical Review B 54, 13, 9086, 1996.

### [Dubos & Martraire 2010]

S.Dubos, D.Martraire, Etude du relâchement de gaz rares (Xe, Kr) dans le dioxyde d'uranium par spectrométrie de masse, Stage de Master I – Physique – Parcours Recherche, 2010.

### [ESRF 2011]

Visite guidée de l'ESRF de Grenoble, [en ligne]. Disponible sur : <http://www.esrf.eu/AboutUs/GuidedTour> (consulté le 15.09.2011).

### [Fraczkiewicz 2010]

M.Fraczkiewicz, Dopage au chrome du dioxyde d'uranium : modifications physiques induites, Thèse Institut Polytechnique de Grenoble, 2010.

### [Gandy *et al.* 2006]

A.S.Gandy, S.E.Donnely, M.-F.Beaufort, V.M.Vishnyakov, J.-F.Barbot, The effect of ion-beam specimen preparation techniques on vacancy-type defects in silicon, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 242, 610, 2006.

### [Gilabert 2011]

E.Gilabert, Communication personnelle, 2011.

### [Gilabert *et al.* 2011]

E.Gilabert, B.Lavielle, P.Garcia, G.Carlot, M.-F.Barthe, P.Desgardin, Noble gas diffusion studies by Thermal Desorption mass Spectrometry in materials for the nuclear industry, 8<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Materials, 2011.

### [Hirsch *et al.* 1967]

P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley, M.J.Whelan, Electron microscopy of thin crystals, New York Plenum Press, London Butterworths, 1967.

### [IMIO 400 2011]

Implanteur IMIO 400 de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon [en ligne]. Disponible sur : <http://www.ipnl.in2p3.fr/spip.php?article212&lang=fr> (consulté le 20.06.2011).

### [JANNuS Orsay 2011]

Plate-forme JANNuS d'Orsay [en ligne]. Disponible sur : <http://jannus.in2p3.fr/spip.php?rubrique14> (consulté le 20.06.2011).

### [Joly 2001]

Y.Joly, X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation, Phys. Rev. B 63, 125120, 2001.

### [Klein & Venables 1977]

M.L.Klein et J.A.Venables, Rare gas solid, Academic press, London – New York – San Francisco, 1977.

### [Lavielle *et al.* 2006]

B.Lavielle, E.Gilabert, B.Thomas, V.Lavastre, New RIS-TOF facility for measuring very small Kr and Xe gas samples, Goldschmidt Conference, 2011.

### [McCaffrey 1991]

J.P.McCaffrey, Small-angle cleavage of semiconductors for transmission electron microscopy, Ultramicroscopy 38, 149, 1991.

**[Manley 1968]**

A.J. Manley, Transmission electron microscopy of irradiated UO<sub>2</sub> fuel pellets, J. Nucl. Mat. 27, 216, 1968.

**[Matzke & Turos 1983]**

Hj.Matzke, A.Turos, Surface damage in UO<sub>2</sub> due to mechanical polishing and ion bombardment, J. Nucl. Mater. 114, 349, 1983.

**[Newville 2004]**

M.Newville, Fundamentals of XAFS, 2004.

**[Dubos & Martraire 2010]**

S.Dubos, D.Martraire, Etude du relâchement de gaz rares (Xe, Kr) dans le dioxyde d'uranium par spectrométrie de masse, Stage de Master I – Physique – Parcours Recherche, 2010.

**[Ravel & Newville 2005]**

B.Ravel & M.Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, Journal of synchrotron radiation 12 (4), 154, 2005.

**[Ruault *et al.* 1983]**

M.O.Ruault, J.Chaumont, H.Bernas, Transmission electron microscopy study of ion implantation induced Si amorphization, Nucl. Instr. Meth. B 209/210, 351, 1983.

**[Sabathier & Garcia 2004]**

C.Sabathier & P.Garcia, Préparation de lames minces d'UO<sub>2</sub> polycristallin pour la caractérisation par microscopie électronique en transmission, Note Technique SESC/LLCC 04-013, 2004.

**[Viaud 2009]**

C.Viaud, Etude du comportement thermique de l'hélium dans le liner molybdène du réacteur GFR, Thèse de doctorat de Physique, Université Claude Bernard Lyon I, 2009.

**[Williams & Carter 1996]**

D.B.Williams, C.B.Carter, Transmission Electron Microscopy, Springer, 1996.

**[Xcrysden 2011]**

Xcrysden, X-window CRYstalline Structures and DENsities, logiciel de représentation 3D de structures cristallines, [en ligne]. Disponible sur : <http://www.xcrysden.org/Download.html> (consulté le 14.09.2011).



---

## **Troisième Chapitre**

### **III. Diffusion**

---

### III.1.Introduction

La diffusion du xénon dans le dioxyde d'uranium a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature, dont les résultats sont rassemblés dans plusieurs synthèses [Carlot & Garcia 2003], [Lawrence 1978], [Matzke 1980]. Les coefficients de diffusion obtenus varient sur plusieurs ordres de grandeur. Concernant la diffusion du krypton, les études sont très rares. Par conséquent, les mécanismes de diffusion de ces gaz sont encore plutôt mal connus. Dans ce chapitre sont décrits les résultats expérimentaux portant sur l'étude de la diffusion thermique du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium. Des expériences de TDS (Thermal Desorption Spectrometry) entre 1150 et 1350°C sont mises en oeuvre au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan sur des échantillons implantés en gaz à l'état de trace. L'effet de la concentration en gaz est étudié ainsi que l'effet de la teneur en impuretés. Une modélisation des isothermes de relâchement est ensuite réalisée dans le but de déterminer les lois d'Arrhenius régissant la diffusion du xénon et du krypton. Ces résultats apportent de nouvelles données de base concernant la diffusion du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium ainsi que des éléments de compréhension sur les mécanismes mis en jeu dans ce phénomène.

### III.2.Conditions expérimentales

Les implantations en xénon et en krypton pour l'étude de la diffusion thermique ont été réalisées à l'IPN de Lyon sur l'implanteur IMIO présenté au chapitre II. Les conditions d'implantations sont décrites ci-dessous :

- Nous avons choisi une énergie d'implantation permettant d'introduire le gaz près de la surface afin de garantir une quantité de gaz relâchée détectable en TDS. Des énergies de 250 keV pour le krypton et 400 keV pour le xénon ont été choisies car elles permettent d'obtenir un pic d'implantation des ions situé à une profondeur de 70 nm pour les deux types d'ions.
- De plus les implantations ont été réalisées à des concentrations les plus faibles possibles afin d'éviter une précipitation du xénon et du krypton. Le flux minimum accessible est de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Une impulsion d'une demie seconde à une seconde permet d'accéder à une fluence minimale. La fluence réalisée est  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> pour le krypton et  $9.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> pour le xénon.

Cependant l'erreur sur la durée d'une telle impulsion est importante, c'est pourquoi une mesure précise de la fluence est indispensable. Cette dernière a été effectuée à l'aide de mesures TDS d'étalons métalliques (Al, Cu et Zn) implantés simultanément avec les échantillons d'UO<sub>2</sub>. Ils ont ensuite été recuits dans le dispositif de TDS au-delà de leur température de fusion (Al : 660°C, Cu : 1083°C et Zn : 420°C) afin que la totalité des gaz implantés soient vaporisés puis analysés. La fraction extraite, correspondant au rapport du nombre d'atomes réels dans l'échantillon et du nombre d'atomes attendus, est indiquée sur la [Figure III-1](#).

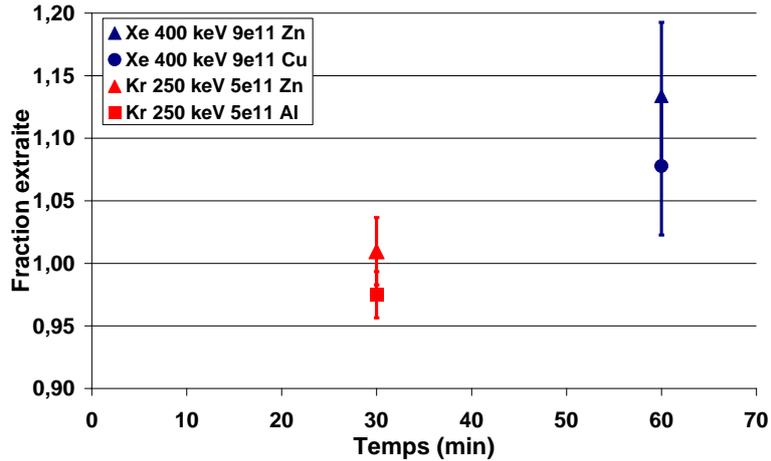


Figure III-1 : Fractions extraites lors des recuits de fusion des étalons Al, Cu et Zn

Les résultats indiquent une fraction extraite comprise entre 0,97 et 1,01 dans le cas de l'implantation d'ions krypton d'énergie 250 keV à la fluence  $5 \cdot 10^{11} \text{ at.cm}^{-2}$ , la fluence implantée est donc exacte compte tenu des incertitudes. En revanche, pour la fluence  $9 \cdot 10^{11} \text{ at.cm}^{-2}$ , attendue pour les implantations d'ions Xe, la fraction extraite est comprise entre 1,08 et 1,13. Nous allons donc considérer que la fluence réelle implantée est de  $10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$ .

Les simulations SRIM [Ziegler 2008] des profils d'implantation pour le xénon et le krypton sont présentées sur la Figure III-2 :

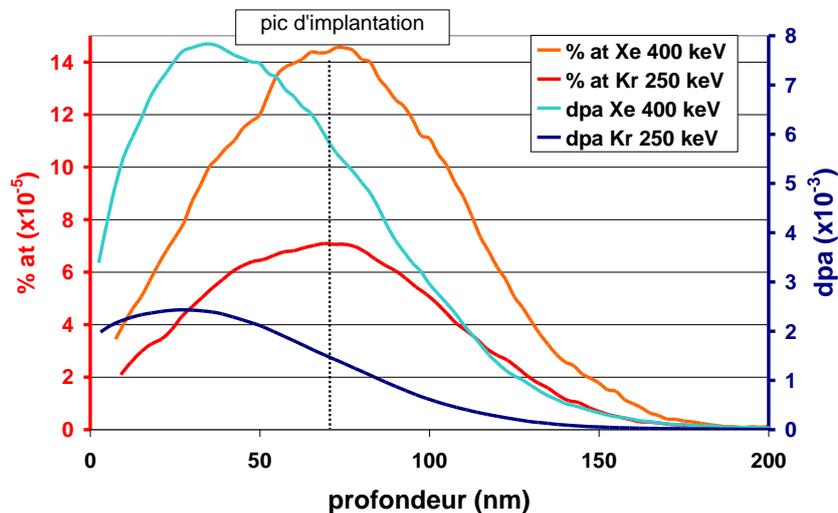


Figure III-2 : Profils d'implantation et de défauts (dpa) d'ions Xe d'énergie 400 keV et Kr d'énergie 250 keV aux fluences respectives  $10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$  et  $5 \cdot 10^{11} \text{ at.cm}^{-2}$

Les conditions d'implantations choisies ont permis d'introduire le gaz à une profondeur de 70 nm et à des concentrations maximales de  $1,4 \cdot 10^{-4} \% \text{ at./at. UO}_2$  pour le xénon et  $7 \cdot 10^{-5} \% \text{ at./at. UO}_2$  pour le krypton. Les échantillons présentent dans les deux cas une concentration au pic d'implantation inférieure à la limite seuil de nucléation de  $8 \cdot 10^{-4} \% \text{ at./at. UO}_2$  mise en évidence par MET dans le chapitre IV.

Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration du gaz sur la diffusion thermique, des échantillons ont également été implantés avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>, soit 1 % at./at. UO<sub>2</sub>.

Enfin, l'effet de la teneur en impuretés a été étudié grâce à des échantillons monocristallins (notés M) implantés avec des ions Xe d'énergie 400 keV à la fluence  $9.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> présentant une teneur en impuretés 100 fois plus élevée (voir Chapitre II p.71) que les échantillons polycristallins (notés P) utilisés dans cette étude.

Les différentes conditions d'implantation ainsi que les températures des recuits effectués lors des mesures TDS sont résumés dans le [Tableau III-1](#) :

Ion	Echantillon	Energie (keV)	Fluence (at.cm <sup>-2</sup> )	% at. GF/at. UO <sub>2</sub> au pic d'implantation	Température de recuit (°C)
Xe <sup>2+</sup>	M	400	$10^{12}$	$1,4.10^{-4}$	1350
Xe <sup>2+</sup>	P	400	$10^{12}$	$1,4.10^{-4}$	1150-1350
Kr <sup>2+</sup>	P	250	$5.10^{11}$	$7.10^{-5}$	1150-1350
Kr <sup>2+</sup>	P	250	$7.10^{15}$	1	1350

**Tableau III-1 : Conditions d'implantations et de recuits des disques pour l'étude de la diffusion du Xe et du Kr dans UO<sub>2</sub>**

### III.3.Résultats obtenus par TDS : Isothermes de relâchement

Lors des recuits effectués, nous nous sommes intéressés à l'effet de différents paramètres :

- Le type de gaz rare en étudiant les isothermes de relâchement du xénon et du krypton implantés à l'état de traces ( $10^{12}$  et  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> respectivement) à des températures comprises entre 1150 et 1350°C ;
- La teneur en impuretés à 1350°C en comparant les relâchements du xénon implanté à l'état de trace dans un échantillon P et un échantillon M contenant une teneur en impuretés 100 fois plus importante ;
- La concentration de gaz en étudiant le relâchement krypton implanté à une fluence de  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et en le comparant à celui obtenu pour la fluence de  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>.

#### III.3.a. Étude du relâchement du xénon et du krypton implantés à l'état de traces

Pour déterminer une loi d'Arrhenius de la diffusion du xénon et du krypton dans l'UO<sub>2</sub>, il est nécessaire de déterminer plusieurs coefficients de diffusion obtenus à différentes températures. Nous avons donc mesuré le relâchement du xénon implanté à une énergie de 400 keV et une fluence de  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> et du krypton implanté à une énergie de 250 keV et une fluence de  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> à 4 températures : 1150, 1250, 1300 et 1350°C. Les isothermes obtenues sont présentées en [Figure III-3](#) et [III-4](#) respectivement.

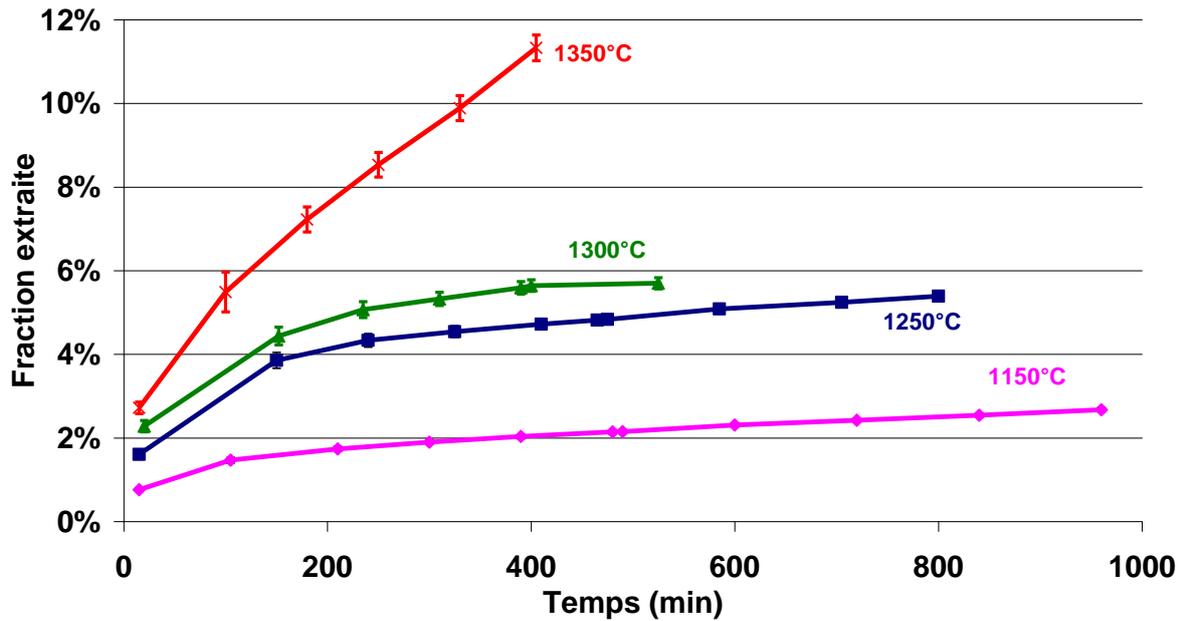


Figure III-3 : Isothermes de relâchement obtenues sur des disques d'UO<sub>2</sub> implantés avec des ions Xe d'énergie 400 keV à la fluence 10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup> et recuits entre 1150 et 1350°C

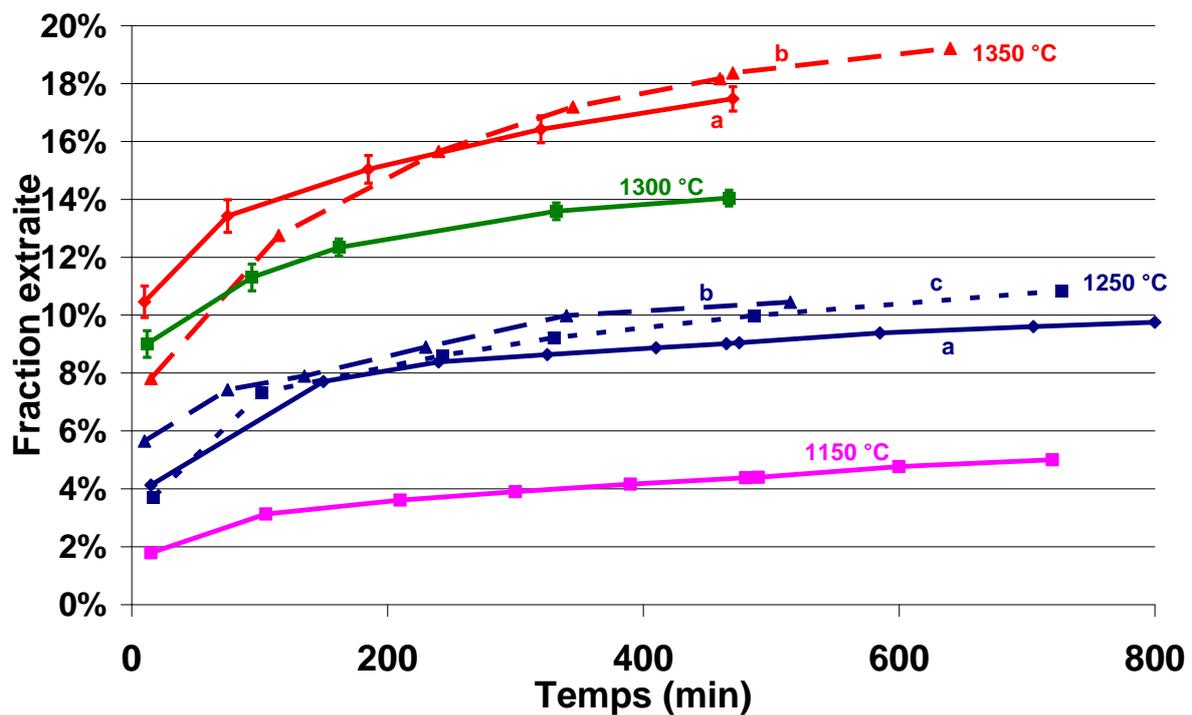


Figure III-4 : Isothermes de relâchement obtenues sur des disques d'UO<sub>2</sub> implantés avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence 5.10<sup>11</sup> at.cm<sup>-2</sup> et recuits entre 1150 et 1350°C

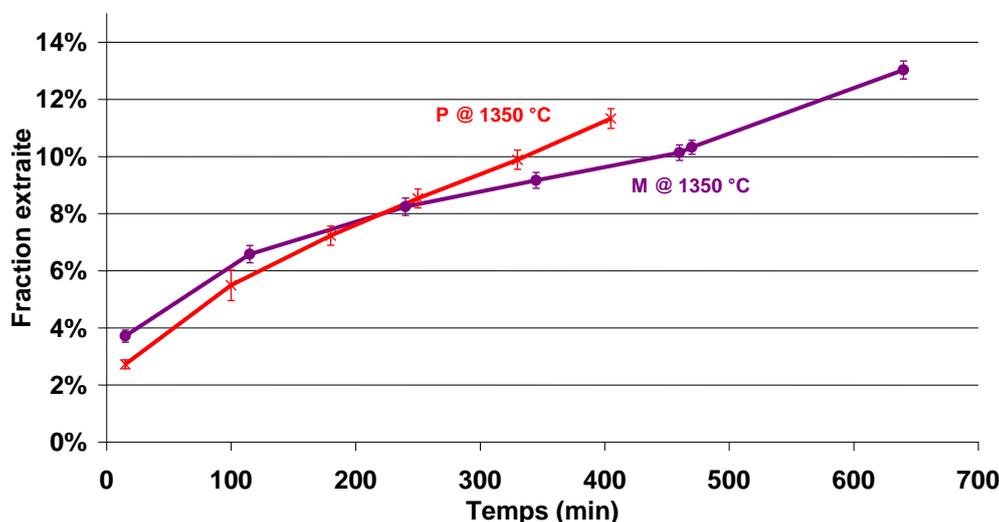
A 1250°C et 1350°C pour le krypton, plusieurs mesures ont été réalisées (notées a, b et c) qui montrent un accord plutôt bon entre les isothermes obtenues. Les isothermes de relâchement du krypton notées b à 1250°C, à 1300°C et notée a à 1350°C ont été obtenues en 2009 puis les autres isothermes en 2010. Les premiers points de relâchement des isothermes obtenues en 2009 présentent des fractions relâchées plus élevées que pour les isothermes obtenues en 2010

aux mêmes températures. Entre 2009 et 2010, un changement de dispositif de chauffage a été effectué ayant pour conséquence une variation de la vitesse de montée en température. Pour une consigne fixée à 850°C, la vitesse entre le début de montée en température et l'établissement du régime permanent, est passée de 72.2 °C.min<sup>-1</sup> en 2009 à 32,4 °C.min<sup>-1</sup> en 2010. Cette variation peut expliquer les différences observées.

D'une manière générale pour les deux gaz, le relâchement augmente avec la température. De plus, on observe deux phases de relâchement, une phase rapide de relâchement (bouffée) et une phase plus lente. Au bout de 400 min, la fraction relâchée de xénon vaut à 1150, 1250, 1300 et 1350°C respectivement 2,3 %, 5,3 %, 6,3 % et 12,7 % tandis que pour le krypton, les fractions correspondantes sont 4,3 %, 8,8 %, 13,8 % et 17 %. La fraction relâchée lors du premier prélèvement augmente avec la température pour le krypton et passe de 1,8 % à environ 10 % entre 1150 et 1350°C. En revanche, pour le xénon, cette fraction évolue peu avec la température et passe de 0,8 % à 3,7 % entre 1150 et 1350°C. Cette comparaison du xénon et du krypton indique un relâchement plus rapide du krypton. Pour les deux gaz, le relâchement est lent car à la plus haute température réalisée, 1350°C, moins du quart du gaz implanté est relâché au bout de 800 min, soit plus de 13 h.

### III.3.b. Effet de la teneur en impuretés

L'effet de la teneur en impuretés a été étudié en comparant les isothermes de relâchement obtenues à 1350°C sur des échantillons M et P, de teneurs en impuretés différentes, implantés avec des ions Xe d'énergie 400 keV à la fluence 10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup>. Le relâchement obtenu dans le cas d'échantillons M plus riches en impuretés est identique à celui obtenu sur l'échantillon P. Les isothermes sont présentées en [Figure III-5](#) :



**Figure III-5 : Isothermes de relâchement obtenues sur des disques d'UO<sub>2</sub> implantés avec des ions Xe d'énergie 400 keV à la fluence 10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup> et recuits à 1350°C : effet de la teneur en impuretés**

Nous n'observons donc à première vue pas d'effet de la teneur en impuretés sur le phénomène de diffusion thermique pour ces échantillons.

### III.3.c. Effet de la concentration en gaz

L'effet de la concentration a été étudié à l'aide de recuits à 1350°C d'échantillons implantés avec des ions Kr d'énergie 250 keV aux fluences  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Ces fluences correspondent à des concentrations de gaz au pic d'implantation de  $7.10^{-5}$  et 1 % at./at. UO<sub>2</sub> respectivement. Le relâchement obtenu dans les deux cas a été comparé. Les isothermes sont présentées en Figure III-6 :

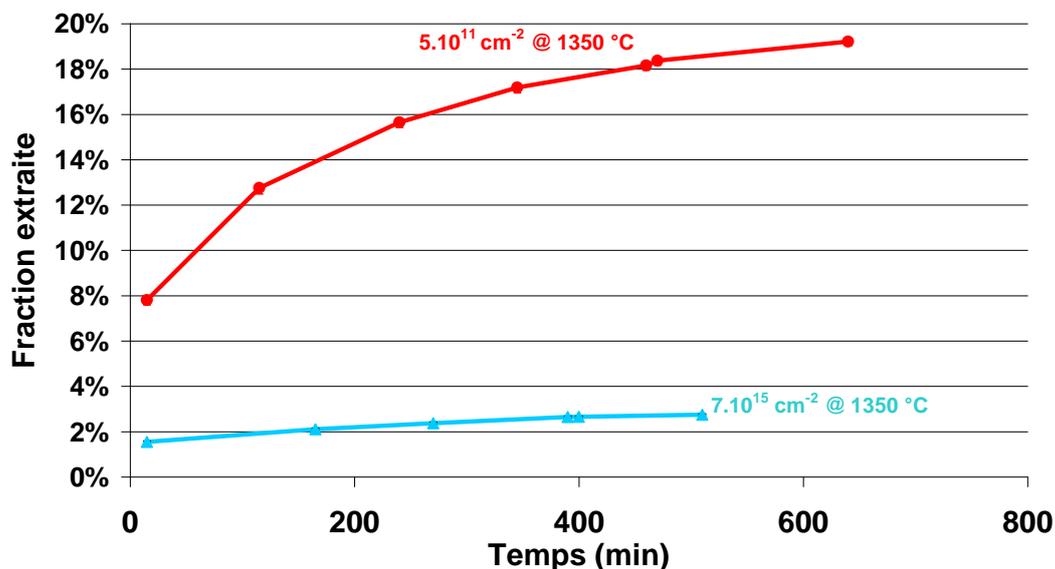


Figure III-6 : Isothermes de relâchement obtenues sur des disques d'UO<sub>2</sub> implantés avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $5.10^{11}$  et  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et recuits à 1350°C : effet de la concentration

La fraction relâchée obtenue pour la fluence  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> est beaucoup plus élevée que celle pour la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. En effet, dès la première mesure, soit au bout de 15 min, la fraction relâchée pour la fluence  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>, vaut 10,5 % alors qu'elle vaut seulement 1,5 % pour la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Après 400 min de recuit à 1350°C, la fraction relâchée dans le premier cas atteint environ 17 % alors qu'elle vaut seulement 2,5 % pour la fluence élevée soit environ 7 fois moins. Une différence nette est donc observée sur le premier point de relâchement mais aussi sur la pente des isothermes.

Les caractérisations MET de l'échantillon implanté à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> ont permis de mettre en évidence la présence de bulles de densité  $24,5 \pm 8,8.10^{23}$  m<sup>-3</sup> et de diamètre moyen  $0,4 \pm 0,3$  nm (Figure III-7 (a)). Après recuit à 1400°C pendant 4 h dans le four du Laboratoire UO<sub>2</sub>, la densité a baissé mais reste élevée à  $3,6 \pm 1,3.10^{23}$  m<sup>-3</sup> tandis que le diamètre moyen des bulles a augmenté à  $1,8 \pm 0,6$  nm avec pour les grosses bulles un diamètre atteignant 12 nm au maximum (Figure III-7 (b)). Une étude de l'évolution de la population de bulles en température sera présentée dans le Chapitre V.

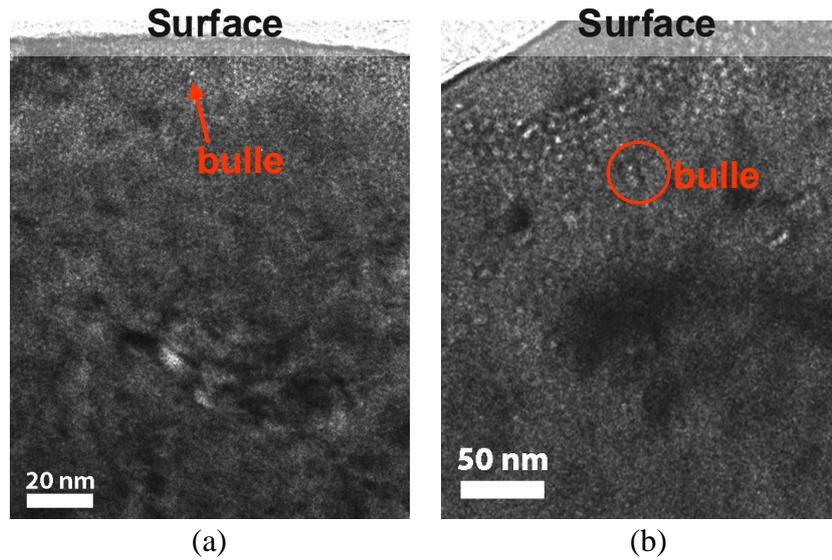


Figure III-7 : Images MET sous-focalisées de l'échantillon implanté avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> tel qu'implanté (a) puis recuit à 1400°C 4 h (b) et à la fluence  $5 \cdot 10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuit à 1400°C 4 h (c)

### III.4. Modélisation des isothermes

#### III.4.a. Modèle utilisé

Comme cela a été décrit dans le Chapitre I (paragraphe I.3), plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour modéliser la totalité de l'isotherme de relâchement et ainsi reproduire la bouffée. Elles font intervenir une oxydation de surface ou une diffusion accélérée aux joints de grains. Le modèle utilisé dans cette étude est décrit dans ce paragraphe, son choix se justifiera dans le paragraphe III.6.

L'évolution de la fraction relâchée de xénon et krypton au cours de différents recuits a pu être simulée en utilisant la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)$$

Avec  $\left\{ \begin{array}{l} x : \text{profondeur dans l'échantillon (nm)} \\ t : \text{temps de recuit (s)} \\ C(x,t) : \text{concentration de gaz} \\ D(x) : \text{coefficient de diffusion (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \end{array} \right.$

Les conditions initiales sont données par les profils de xénon et de krypton avant recuit simulés par SRIM,  $C(x,0)$ .

Les conditions aux limites sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} C(0,t) = 0 \\ C(\infty,t) = 0 \end{array} \right.$$

Les isothermes de relâchement présentent deux phases : une première phase de relâchement rapide appelée « bouffée » et une seconde phase de relâchement plus lente. Nous avons donc choisi de faire varier le coefficient de diffusion  $D(x)$  en fonction de la profondeur d'échantillon : un coefficient de surface élevé, noté  $D_s$ , sur une profondeur notée  $R$  et un coefficient de volume, noté  $D_v$ , plus faible pour une profondeur supérieure à  $R$ . Le coefficient de surface vise à modéliser la phase initiale de relâchement rapide tandis que le coefficient de volume vise à modéliser la phase lente.

Le coefficient de diffusion  $D(x)$  s'exprime selon la formule suivante :

$$D(x) = (D_s - D_v)f_d(x) + D_v$$

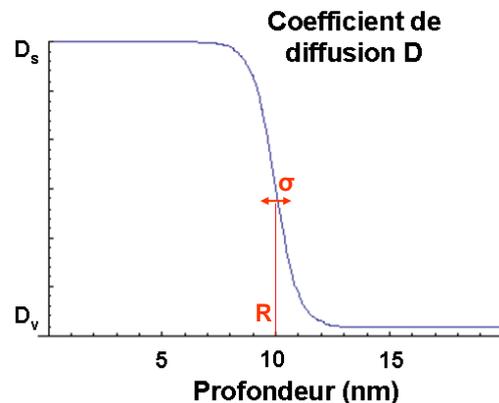
Avec :

$$\begin{cases} D_s : \text{coefficient de diffusion de surface (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)} \\ D_v : \text{coefficient de diffusion de volume (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)} \\ f_d(x) = \frac{1}{2} \text{Tanh} \left[ -\frac{x-R}{\sigma} \right] + 0,5 \end{cases}$$

Avec :

$$\begin{cases} R : \text{profondeur de transition entre les coefficients de diffusion } D_s \text{ et } D_v \text{ (nm)} \\ \sigma : \text{largeur de transition entre les coefficients de diffusion } D_s \text{ et } D_v \text{ (fixée à 1 nm)} \end{cases}$$

La variation du coefficient de diffusion en fonction de la profondeur dans l'échantillon est représentée sur la [Figure III-8](#) :



**Figure III-8 : Variation du coefficient de diffusion  $D$  en fonction de la profondeur dans l'échantillon**

Les différents paramètres à optimiser sont donc  $D_s$ , le coefficient de diffusion de surface,  $D_v$ , le coefficient de diffusion de volume et  $R$ , la profondeur de transition entre les coefficients de diffusion. La résolution de l'équation permet, à partir d'un profil de concentration initial, d'obtenir le profil de concentration au temps  $t$ . La [Figure III-9](#) illustre les profils obtenus pour l'échantillon implanté avec des ions xénon à la fluence  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> avant recuit (profil initial) et après recuit à 1350°C pendant environ 7 h (profil final).

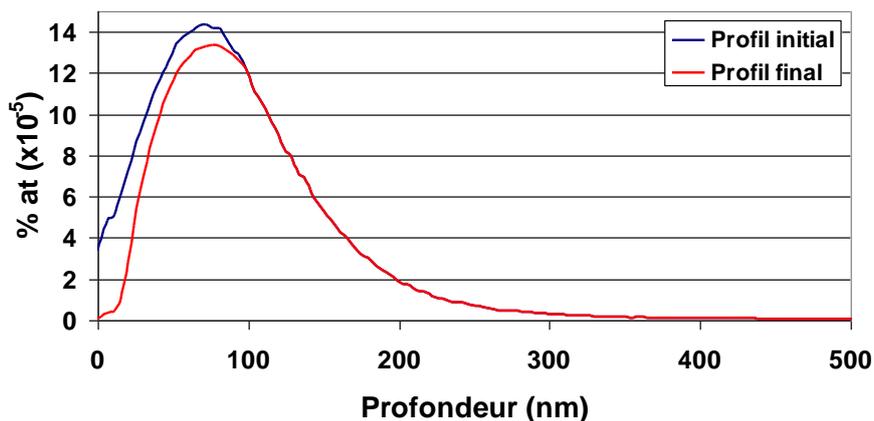


Figure III-9 : Comparaison du profil initial et du profil final de concentration pour un échantillon implanté avec des ions Xe d'énergie 400 keV à la fluence  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> et recuit à 1350°C pendant 7 h

La courbe de relâchement simulée  $f_{simul}(t)$  en pourcentages de la quantité de xénon initialement implantée est calculée en comparant les intégrales suivant  $x$  de la concentration de xénon initiale  $C(x,0)$  et des solutions  $C(x,t)$  calculées pour différents temps  $t$  selon la relation :

$$f_{simul}(t) = 100 \times \left( 1 - \frac{\int_{x=0}^{x_{\infty}} C(x,t) dx}{\int_{x=0}^{x_{\infty}} C(x,0) dx} \right)$$

### III.4.b. Influence des paramètres du modèle sur l'isotherme de relâchement simulée

Afin d'illustrer l'influence des différents paramètres du modèle sur l'isotherme de relâchement simulée, nous avons réalisé des simulations en faisant varier un des paramètres, les autres paramètres étant fixés aux valeurs optimisées. L'isotherme obtenue à 1250°C sur l'échantillon implanté avec des ions xénon d'énergie 400 keV à la fluence  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> a été utilisée pour cette illustration. Les paramètres d'entrée correspondant aux simulations présentées sont rassemblés dans le [Tableau III-2](#) :

Profondeur de transition R (nm)	Coefficient de diffusion de surface $D_s$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Coefficient de diffusion de volume $D_v$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Effet mis en évidence
10	$2.10^{-20}$	$9.10^{-22}$	Coefficient $D_s$
	$4.10^{-20}$		
	$6.10^{-20}$		
5	$4.10^{-20}$	$9.10^{-22}$	Profondeur R
10			
15			
10	$4.10^{-20}$	$7.10^{-22}$	Coefficient $D_v$
		$9.10^{-22}$	
		$11.10^{-22}$	

Tableau III-2 : Paramètres d'entrée des simulations illustrant leur effet sur l'isotherme simulée

### III.4.b.i Profondeur de transition

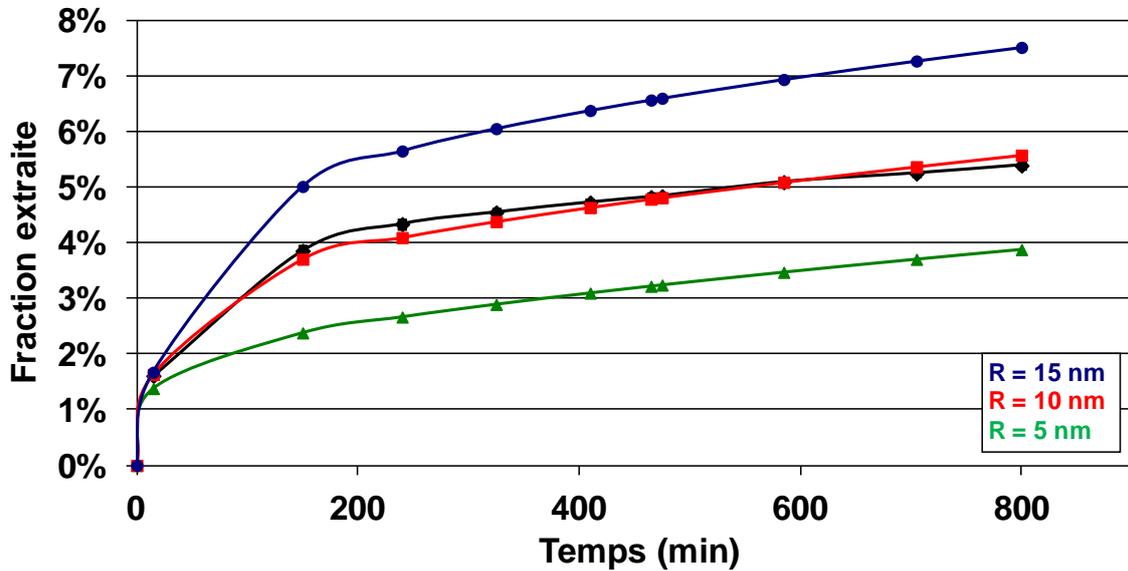


Figure III-10 : Simulations obtenues pour  $D_s = 4.10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $D_v = 9.10^{-22} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et R variable dans le cas du xénon recuit à 1250°C

La Figure III-10 illustre l'effet de la profondeur de transition R sur l'isotherme simulée. Ce paramètre influence l'ensemble de l'isotherme. Plus R est élevé, plus les fractions relâchées sont élevées. Ce paramètre modifie l'allure générale de l'isotherme obtenue. Pour cet exemple, le meilleur accord entre simulation et expérience est obtenu pour R égal à 10 nm.

### III.4.b.ii Coefficient de diffusion de surface

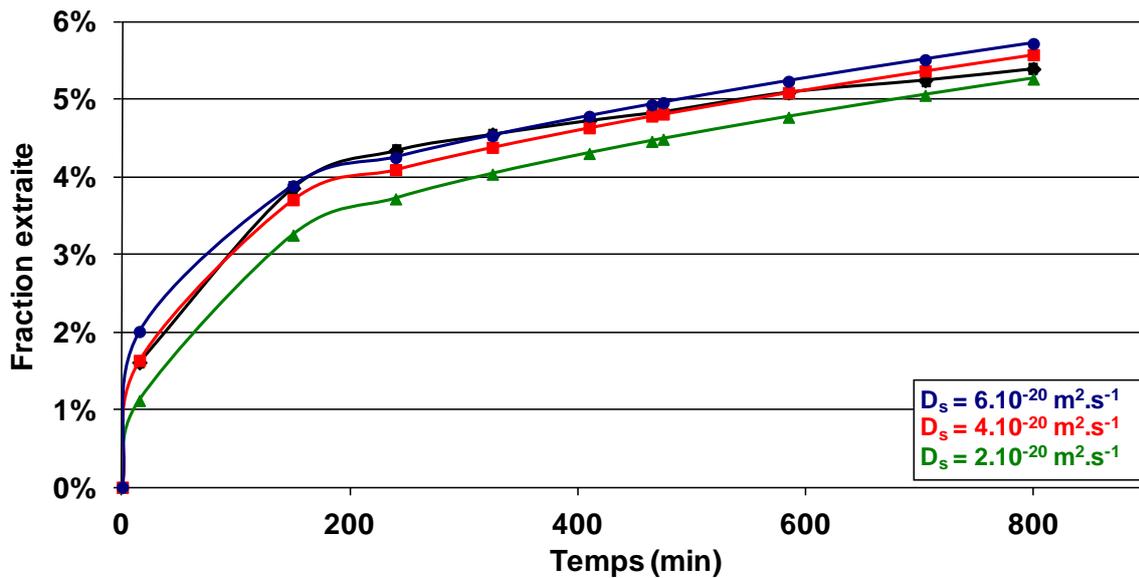


Figure III-11 : Simulations obtenues pour R = 10 nm,  $D_v = 9.10^{-22} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $D_s$  variable dans le cas du xénon recuit à 1250°C

La Figure III-11 illustre l'effet du coefficient de diffusion de surface sur l'isotherme simulée. Cet effet est principalement visible au niveau du premier point de relâchement. Plus le coefficient de diffusion de surface est élevé, plus la fraction relâchée au premier point est élevée. L'allure de l'isotherme après ce premier point est assez similaire pour les trois valeurs de coefficients de diffusion de surface testées avec des fractions relâchées toujours plus élevées pour le coefficient de diffusion de surface le plus élevé. Pour cet exemple, le meilleur accord au premier point de relâchement est obtenu pour un coefficient  $D_s$  égal à  $4.10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

### III.4.b.iii Coefficient de diffusion de volume

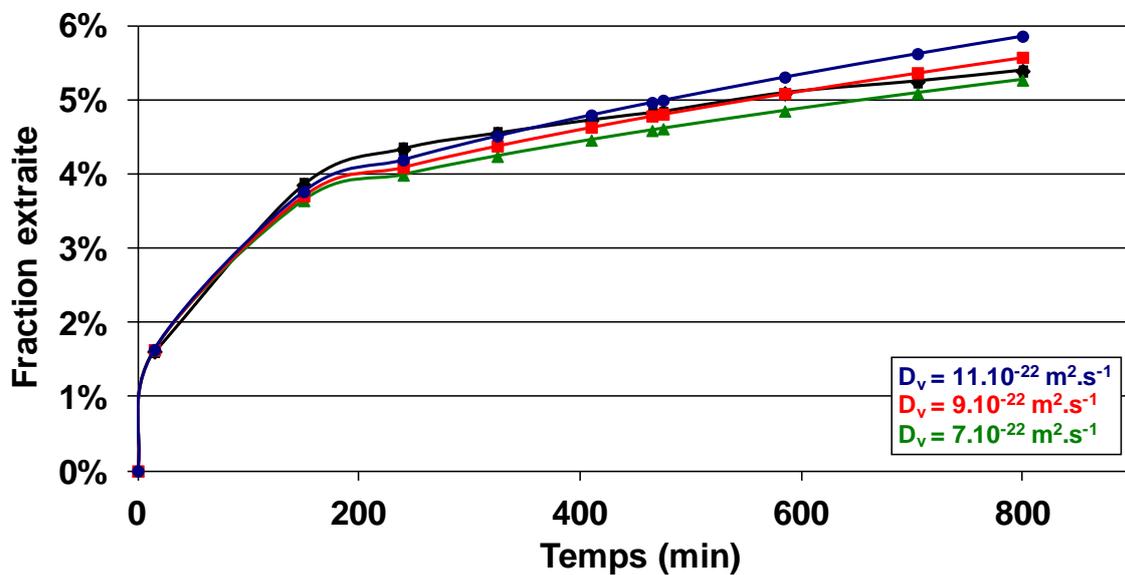


Figure III-12 : Simulations obtenues pour  $R = 10 \text{ nm}$ ,  $D_s = 4.10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $D_v$  variable dans le cas du xénon recuit à  $1250^\circ\text{C}$

Sur la Figure III-12 sont représentées les isothermes simulées obtenues pour différentes valeurs du coefficient de diffusion de volume. L'impact de ce paramètre est d'autant plus marqué que le temps de recuit est élevé. Il n'a pas d'influence sur les premiers points de relâchement mais concernant les autres points, plus ce coefficient est élevé, plus la fraction relâchée est élevée. Dans cet exemple, la valeur optimale du coefficient de diffusion de volume est  $9.10^{-22} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Les effets des différents paramètres d'entrée sur l'isotherme simulée sont variés :

- La profondeur de transition  $R$  impacte la globalité de l'isotherme ;
- Le coefficient de diffusion de surface  $D_s$  joue principalement sur le premier point de relâchement ;
- Le coefficient de diffusion de volume  $D_v$  a un effet marqué sur les points obtenus après de longs temps de recuit.

### III.4.c. Procédure d'optimisation des paramètres : R, D<sub>s</sub>, D<sub>v</sub>

Le jeu de paramètres retenu est obtenu par minimisation de la différence  $\chi^2$  calculée par la relation :

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (f_{\text{exp}} - f_{\text{simul}})^2}$$

Avec  $\left\{ \begin{array}{l} f_{\text{exp}} : \text{fraction relâchée expérimentale} \\ f_{\text{simul}} : \text{fraction relâchée simulée} \\ N : \text{nombre de mesures} \end{array} \right.$

A l'aide de la représentation graphique des isothermes de relâchement expérimentales et simulées mais aussi du calcul de l'erreur obtenue, nous avons ainsi déterminé les valeurs optimales des coefficients de diffusion de surface, de volume ainsi que la profondeur de transition par ajustement de ces derniers. Les incertitudes sur les coefficients de diffusion de volume sont telles que la valeur du  $\chi^2$  obtenue avec le jeu de paramètres est inférieure à la valeur du moindre carré des erreurs expérimentales. Les incertitudes sur les coefficients de diffusion de surface n'ont pas été déterminées.

## III.5. Résultats : coefficients de diffusion obtenus

### III.5.a. Etude du xénon et du krypton implantés à l'état de traces

Les résultats des modélisations sont rassemblés dans le [Tableau III-3](#) suivant :

Ion	Température (°C)	R (nm)	Coefficient de diffusion de surface (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Coefficient de diffusion de volume (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>Xe</b> 10 <sup>12</sup> at.cm <sup>-2</sup>	1150	5	10 <sup>-20</sup>	1,8 ± 0,1.10 <sup>-22</sup>
	1250	10	4.10 <sup>-20</sup>	9,2 ± 0,5.10 <sup>-22</sup>
	1300	12,5	5.10 <sup>-20</sup>	9,9 ± 1,5.10 <sup>-22</sup>
	1350	15	9.10 <sup>-20</sup>	7,1 ± 0,6.10 <sup>-21</sup>
<b>Kr</b> 5.10 <sup>11</sup> at.cm <sup>-2</sup>	1150	10	5.10 <sup>-20</sup>	6,6 ± 0,1.10 <sup>-22</sup>
	1250 a	20	2.10 <sup>-19</sup>	5,0 ± 0,6.10 <sup>-22</sup>
	1250 b	20	5.10 <sup>-19</sup>	1,1 ± 0,1.10 <sup>-21</sup>
	1250 c	20	2.10 <sup>-19</sup>	1,0 ± 0,1.10 <sup>-21</sup>
	1300	25	10 <sup>-18</sup>	1,8 ± 0,6.10 <sup>-21</sup>
	1350 a	30	10 <sup>-18</sup>	2,0 ± 0,3.10 <sup>-21</sup>
1350 b	30	10 <sup>-19</sup>	3,0 ± 0,1.10 <sup>-21</sup>	

**Tableau III-3 : Coefficients de diffusion obtenus à l'aide des simulations pour le xénon implanté à 10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup> et le krypton à 5.10<sup>11</sup> at.cm<sup>-2</sup>**

Les points expérimentaux sont comparés aux isothermes simulées dans les [Figure III-13](#) et [Figure III-14](#) :

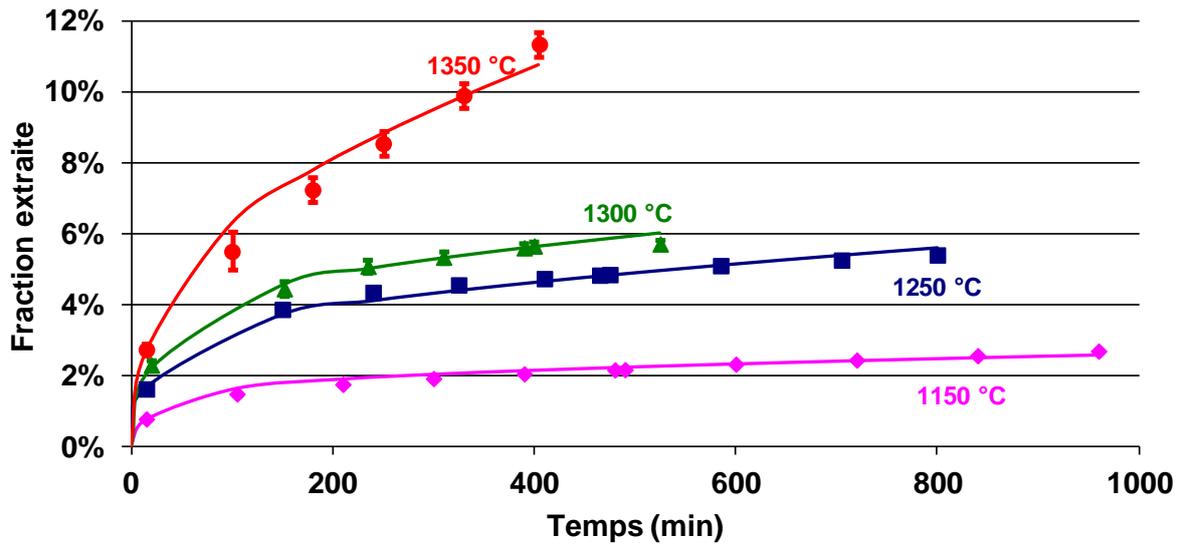


Figure III-13 : Comparaison des points expérimentaux avec les isothermes simulées dans le cas du xénon

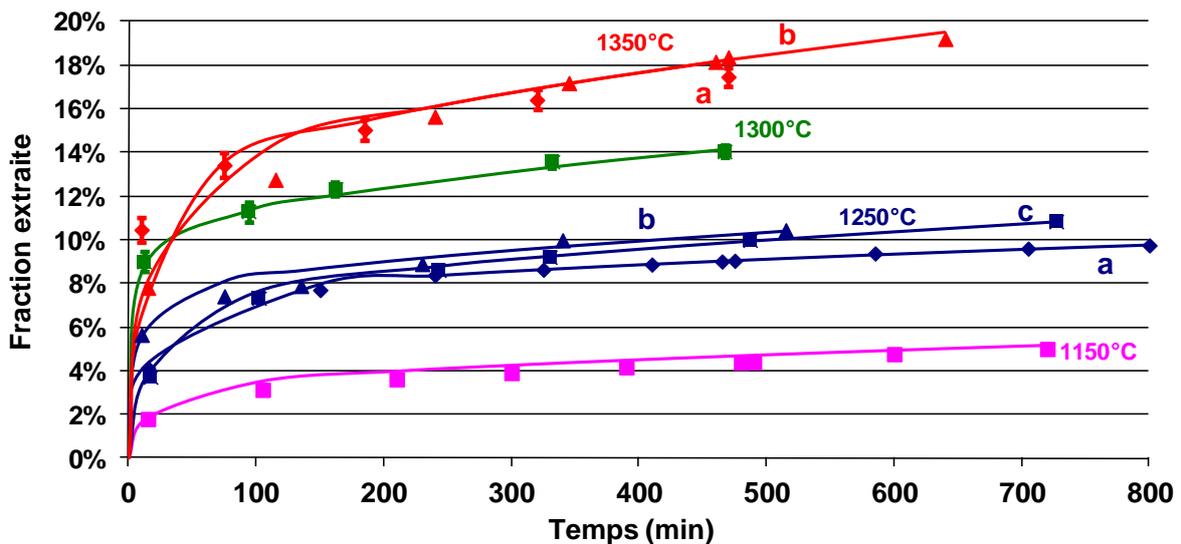


Figure III-14 : Comparaison des points expérimentaux avec les isothermes simulées dans le cas du krypton

Les coefficients de diffusion augmentent avec la température, par exemple, le coefficient de diffusion de volume du xénon passe de  $1,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $1150^\circ\text{C}$  à  $9,9 \pm 1,5 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $1300^\circ\text{C}$ . Pour le krypton, le coefficient de diffusion de volume passe de  $6,6 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $1150^\circ\text{C}$  à  $1,8 \pm 0,6 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $1300^\circ\text{C}$ .

### III.5.b. Étude de l'effet de la concentration sur la diffusion du krypton

Une modélisation des isothermes obtenues à  $1350^\circ\text{C}$  pour l'échantillon implanté avec des ions krypton à forte fluence ( $7 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) a été effectuée. Dans un premier temps, le même modèle que celui utilisé pour la faible fluence ( $5 \cdot 10^{11} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) a été appliqué. Dans un second

temps, la présence de bulles ayant été mise en évidence par MET pour cette fluence dans l'échantillon tel qu'implanté, une modélisation faisant intervenir une fraction de gaz piégé  $frac_p$  et une fraction de gaz diffusant a été effectuée. Dans ce cas, la concentration initiale de gaz  $C(x,0)$  est remplacée par une concentration de gaz diffusant  $C_{diffusant}(x,0)$  :

$$C_{diffusant}(x,0) = C(x,0) \times \frac{100 - frac_p}{100}$$

L'accord avec l'isotherme expérimental a été obtenu pour 85 % de piégeage. Les points expérimentaux et les isothermes simulées pour les deux fluences et deux types de modèles sont représentés sur la Figure III-15 :

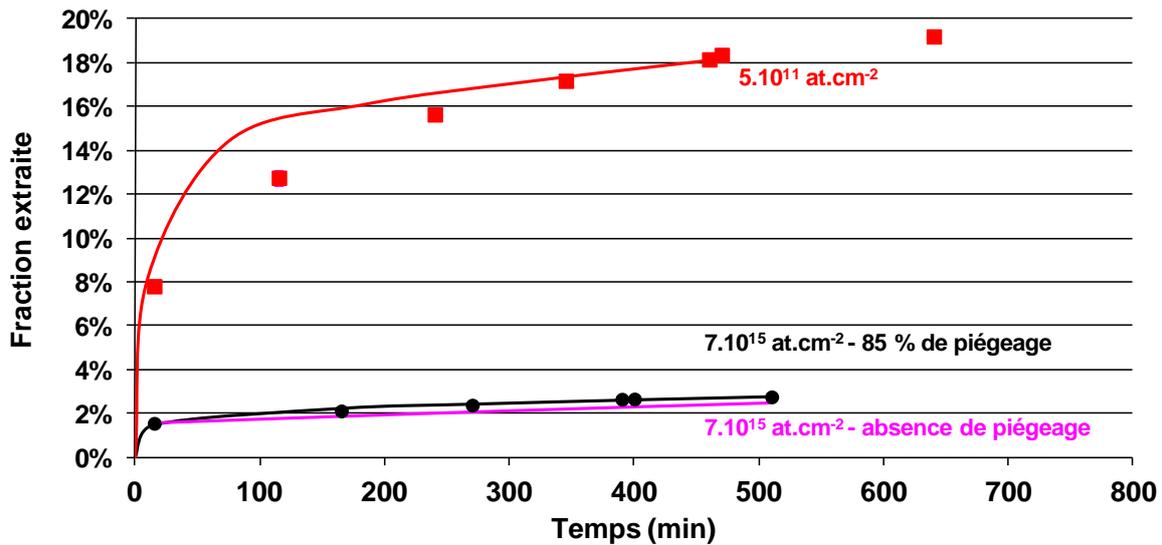


Figure III-15 : Comparaison des points expérimentaux avec les isothermes simulées dans le cas du krypton implanté à  $5.10^{11}$  et  $7.10^{15}$   $at.cm^{-2}$

Les jeux de paramètres obtenus sont rassemblés dans le Tableau III-4 :

Fluence ( $at.cm^{-2}$ )	Modèle	R (nm)	Coefficient de diffusion de surface ( $m^2.s^{-1}$ )	Coefficient de diffusion de volume ( $m^2.s^{-1}$ )
$5.10^{11} at.cm^{-2}$	Absence de piégeage	30	$10^{-19}$	$3,0 \pm 0,1.10^{-21}$
$7.10^{15} at.cm^{-2}$	Absence de piégeage	30	$3.10^{-21}$	$1,0 \pm 0,5.10^{-22}$
	85 % de piégeage	28	$8.10^{-19}$	$3,5.10^{-21}$

Tableau III-4 : Coefficients de diffusion obtenus à l'aide des simulations pour le krypton implanté à  $5.10^{11}$  et  $7.10^{15}$   $at.cm^{-2}$

En l'absence de piégeage introduit dans le modèle, nous avons obtenu un coefficient de volume de  $1,0 \pm 0,5.10^{-22} m^2.s^{-1}$  et un coefficient de surface de  $3.10^{-21} m^2.s^{-1}$  pour la fluence  $7.10^{15} at.cm^{-2}$ . Le coefficient de volume vaut  $3,0 \pm 0,1.10^{-21} m^2.s^{-1}$  et le coefficient de surface  $10^{-19} m^2.s^{-1}$  pour la fluence  $5.10^{11} at.cm^{-2}$ . Les coefficients de diffusion obtenus pour la forte fluence sont inférieurs à ceux obtenus pour la faible fluence de deux ordres de grandeur en surface et d'un ordre de grandeur dans le volume. La diffusion apparente est plus lente dans l'échantillon implanté à forte fluence, ce qui conforte l'hypothèse d'un piégeage.

La simulation faisant intervenir 85 % de piégeage dans l'échantillon implanté à forte fluence a permis d'obtenir des coefficients de diffusion de volume du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour l'échantillon implanté à faible fluence. L'origine du facteur 8 obtenu entre les coefficients de diffusion de surface n'a pas pu être déterminée.

### III.5.c. Etude de l'effet des impuretés sur la diffusion du Xe

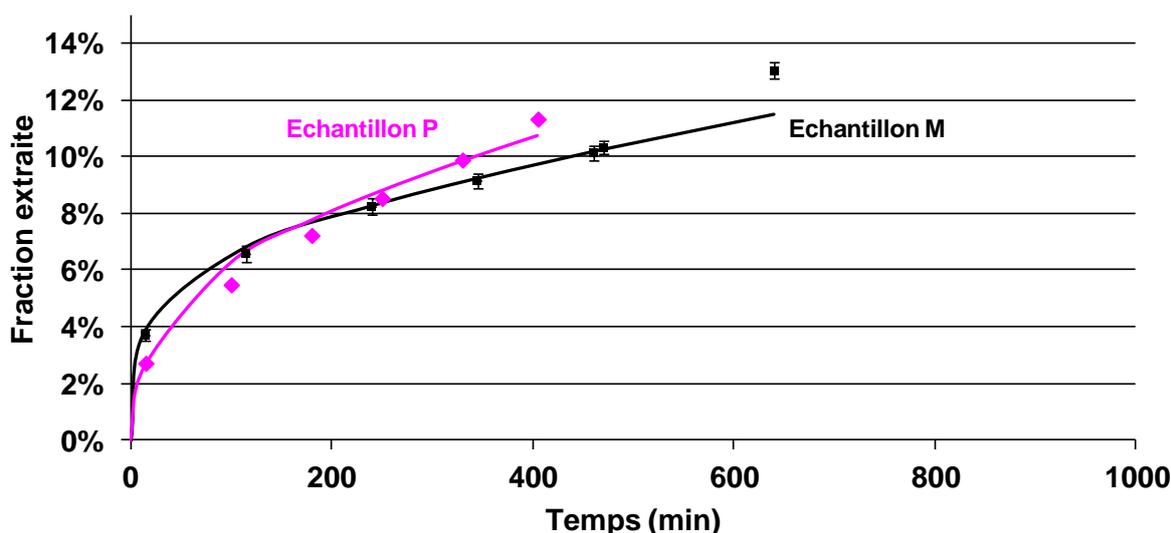


Figure III-16 : Comparaison des points expérimentaux avec l'isotherme simulée dans le cas du xénon implanté dans un échantillon M et P

La modélisation de la diffusion du xénon dans un échantillon monocristallin M contenant une teneur importante en impuretés (5516 ppm) a été effectuée à partir de recuits à 1350°C (Figure III-16). Nous avons obtenu un coefficient de volume de  $4,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et un coefficient de surface de  $2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans l'échantillon polycristallin P contenant une teneur en impuretés plus faible (51 ppm), nous avons obtenu à cette température un coefficient de volume de  $7,1 \pm 0,6 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et un coefficient de surface de  $9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces coefficients sont très proches, l'absence de différence observée sur les isothermes se confirme au niveau des coefficients de diffusion. Nous n'observons donc pas d'effet de la présence d'impuretés sur la diffusion des atomes.

### III.5.d. Loi d'Arrhenius pour la diffusion thermique du xénon et du krypton dans l'UO<sub>2</sub>

A partir des coefficients de diffusion déterminés sur les échantillons implantés à l'état de traces, il est possible d'établir une loi d'Arrhenius régissant le phénomène de diffusion du

$$\text{type : } D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right)$$

$$\text{Avec } \begin{cases} D : \text{Coefficient de diffusion (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \\ D_0 : \text{Facteur pré-exponentiel (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \\ E_a : \text{Energie d'activation (eV)} \\ k : \text{constante de Boltzmann, égale à } 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} \\ T : \text{température (K)} \end{cases}$$

La représentation graphique de  $\ln D$  en fonction de  $10^4/T$  permet d'accéder au facteur pré-exponentiel et à l'énergie d'activation (Figure III-17). Les facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation déduits de la Figure III-17 sont rassemblés dans le Tableau III-5.

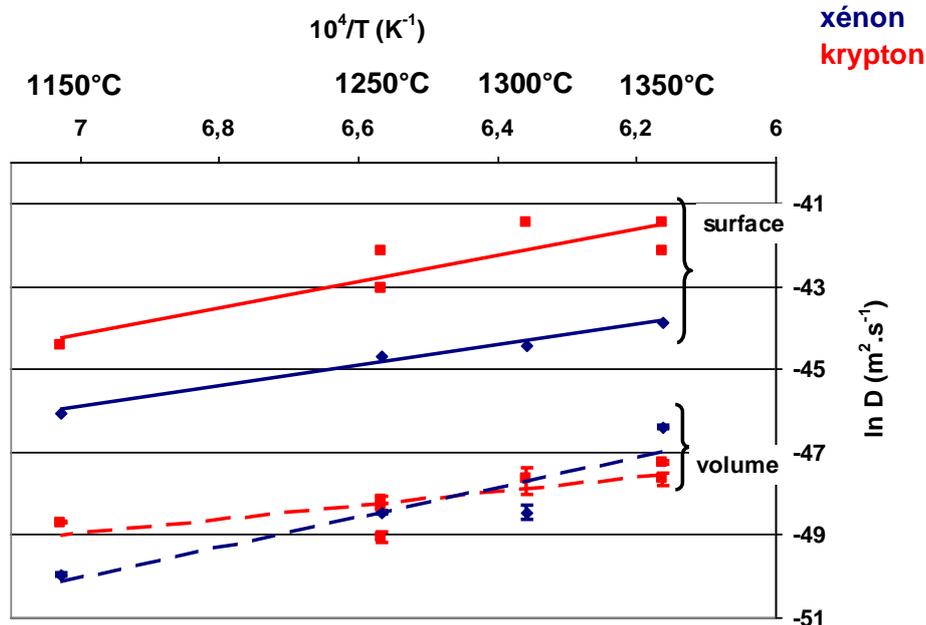


Figure III-17 : Détermination du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation pour le xénon et le krypton

Ion	Coefficient	Facteur pré-exponentiel ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Energie d'activation (eV)
<b>Xénon</b> $10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$	volume	$2,0 \cdot 10^{-11}$	3,1
	surface	$3,9 \cdot 10^{-13}$	2,1
<b>Krypton</b> $5 \cdot 10^{11} \text{ at.cm}^{-2}$	volume	$6,7 \cdot 10^{-17}$	1,4
	surface	$2,7 \cdot 10^{-10}$	2,7

Tableau III-5 : Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activations obtenus pour le xénon implanté à  $10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$  et le krypton à  $5 \cdot 10^{11} \text{ at.cm}^{-2}$

Les lois d'Arrhenius déduites de ces résultats sont les suivantes :

Xénon : dans le volume,  $D = 2,0 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{3,1}{kT}\right)$  et en surface,  $D = 3,9 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{2,1}{kT}\right)$

Krypton : dans le volume,  $D = 6,7 \cdot 10^{-17} \exp\left(-\frac{1,4}{kT}\right)$  et en surface,  $D = 2,7 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{2,7}{kT}\right)$

### III.6. Discussion des résultats

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la diffusion du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium. Les disques massifs implantés en surface avec des ions xénon ou krypton ont été recuits sous vide entre 1150 et 1350°C. Les isothermes obtenues, qui présentent deux cinétiques : une phase de relâchement rapide nommée bouffée et une phase plus lente ont été

modélisées sur la base de la deuxième loi de Fick avec deux coefficients de diffusion. Un premier coefficient, nommé « de surface » vise à modéliser le relâchement rapide tandis que le deuxième coefficient « de volume » vise à modéliser le relâchement lent. La signification physique de ces deux coefficients est abordée dans ce paragraphe sur la base d'une comparaison des lois d'Arrhenius obtenues pour le xénon et le krypton dans cette étude avec celles de la littérature.

### III.6.a. Relâchement rapide : régime de bouffée

#### III.6.a.i Origines possibles

Dans la littérature, le relâchement du gaz lors de recuits *post irradiation* ou *post implantation* présente une première phase rapide, appelée bouffée. Les auteurs proposent plusieurs origines à cette bouffée :

- Un relâchement intergranulaire accéléré ;
- Une oxydation de surface.

#### Relâchement intergranulaire

Carlot *et al.* [Carlot *et al.* 2010] ont étudié le relâchement du xénon lors de recuits *post implantation*. La modélisation des isothermes de relâchement a été effectuée à l'aide de deux coefficients de diffusion : l'un à l'intérieur des grains et l'autre plus élevé au voisinage des joints de grains. La bouffée trouve son origine dans un relâchement rapide au voisinage des joints de grains.

Dans notre étude, le pic d'implantation du gaz se situe à 70 nm tandis que les grains font en moyenne 8  $\mu\text{m}$  dans les échantillons polycristallins, l'influence des joints de grains est donc minime. L'absence d'effet des joints de grains a par ailleurs été démontrée lors de la comparaison des échantillons P et M.

#### Préparation et oxydation de surface

Selon Matzke [Matzke 1983] et Stevens *et al.* [Stevens *et al.* 1960], cette bouffée trouve son origine dans l'oxydation de surface des échantillons. En effet, Stevens *et al.* ont montré l'influence de l'oxydation de surface à l'aide de recuits *post irradiation* de poudres pré-oxydées à 600°C à différentes pressions partielles d'oxygène. Le relâchement rapide de xénon observé en début d'isotherme augmente avec la teneur en oxygène de la pré-oxydation. Matzke a montré qu'il était possible de minimiser cette bouffée en polissant et recuisant les échantillons. Ainsi, la préparation et le stockage des échantillons sont des étapes qui influencent la phase de relâchement rapide des gaz.

Les résultats XANES au seuil K de l'oxygène (543,1 eV) obtenus par Martin *et al.* [Martin *et al.* 2004] sur des disques massifs de dioxyde d'uranium de même nature que ceux utilisés dans notre étude ont permis de démontrer une oxydation de surface. Martin *et al.* ont comparé le spectre XANES obtenu pour un échantillon vierge à ceux issus de calculs de structures électroniques par la méthode LMTO dans l'approximation LSDA+U [Jollet *et al.* 1997]. Cela a permis de déterminer l'origine d'une intense résonance observée à 531,2 eV, inexistante dans le cas d' $\text{UO}_2$  stoechiométrique. Cette résonance est due à la présence d'oxygène situé dans des sites octaédriques de la structure cubique faces centrées de

l'UO<sub>2</sub>. Cela constitue la première étape de l'oxydation de l'UO<sub>2</sub> et montre qu'à température ambiante, une oxydation de surface des échantillons a lieu.

Peu d'auteurs se sont intéressés à l'oxydation du dioxyde d'uranium à température ambiante, c'est pourquoi l'épaisseur oxydée dans nos échantillons a été estimée par extrapolation des données obtenues par Ruello *et al.* [Ruello *et al.* 2004]. A l'aide de mesures expérimentales de conductivité électrique du dioxyde d'uranium présentant un écart à la stoechiométrie  $x$  compris entre 0 et 0,17 dans une gamme de température de 700 à 1400°C, les auteurs ont déduit des valeurs des coefficients de diffusion chimique de l'oxygène  $\tilde{D}$  variant avec la température. Comme nous supposons une sur-stoechiométrie faible de nos échantillons, nous avons utilisé l'expression du coefficient de diffusion chimique de l'oxygène en fonction de la

température  $\tilde{D}(cm^2.s^{-1}) = 1,5.10^{-3} \exp\left(\frac{-0,9}{kT(K)}\right)$  obtenue par cette étude pour  $x \leq 0,03$ .

L'épaisseur oxydée  $\Delta z$ , s'exprime selon la formule  $\Delta z = \sqrt{\tilde{D}t}$ . Ainsi, un échantillon stocké à température ambiante pendant 1 mois présenterait, en faisant l'hypothèse que cette extrapolation est valable, une épaisseur oxydée d'environ 30 nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que le paramètre R, ce paramètre serait donc lié avec la profondeur oxydée des échantillons.

Le relâchement rapide mis en évidence dans nos expériences trouverait donc son origine dans une oxydation de surface. Comme cela a été décrit dans le Chapitre II, les échantillons sont des disques massifs préparés par polissage mécanique puis recuits à 1400°C 4 h afin de garantir un bon état de surface et une stoechiométrie de 2,00 avant l'implantation. Entre l'implantation et le recuit, ils sont stockés plusieurs mois à température ambiante et pression atmosphérique, ce qui entraîne certainement une légère oxydation de surface. Dans nos simulations ce paramètre varie avec la température alors que l'oxydation en surface de nos échantillons est identique et il est plus élevé pour le krypton que pour le xénon. Cette observation est certainement liée au fait que cet effet d'oxydation de surface est d'autant plus visible dans des conditions (température, type d'élément) où la cinétique de diffusion est élevée.

### III.6.a.ii Comparaison des lois d'Arrhenius avec la littérature

Les résultats obtenus pour la diffusion en surface seront comparés :

- Aux résultats de la littérature issus d'échantillons sur-stoechiométriques compte tenu de l'origine probable de la bouffée dans nos échantillons ;
- Aux études réalisées sur des échantillons stoechiométriques modélisant le relâchement pour des temps courts de recuit, c'est-à-dire modélisant la bouffée comme un régime diffusionnel. Bien que la stoechiométrie soit contrôlée préalablement aux expériences de recuit il est fort probable que les échantillons soient légèrement oxydés en surface comme dans notre étude.

#### Diffusion du xénon

La modélisation des isothermes de relâchement du xénon implanté à l'état de trace a permis de déterminer la loi d'Arrhenius suivante entre 1150 et 1350°C en surface :

$$\text{Xénon : } D = 3,9.10^{-13} \exp\left(-\frac{2,1}{kT}\right)$$

La représentation graphique de la loi d'Arrhenius obtenue dans cette étude et de celles issues de la littérature obtenues dans des conditions expérimentales proches est donnée en Figure III-18. Les études *post irradiations* sont représentées en trait continu et celles *post implantations* en traits pointillés.

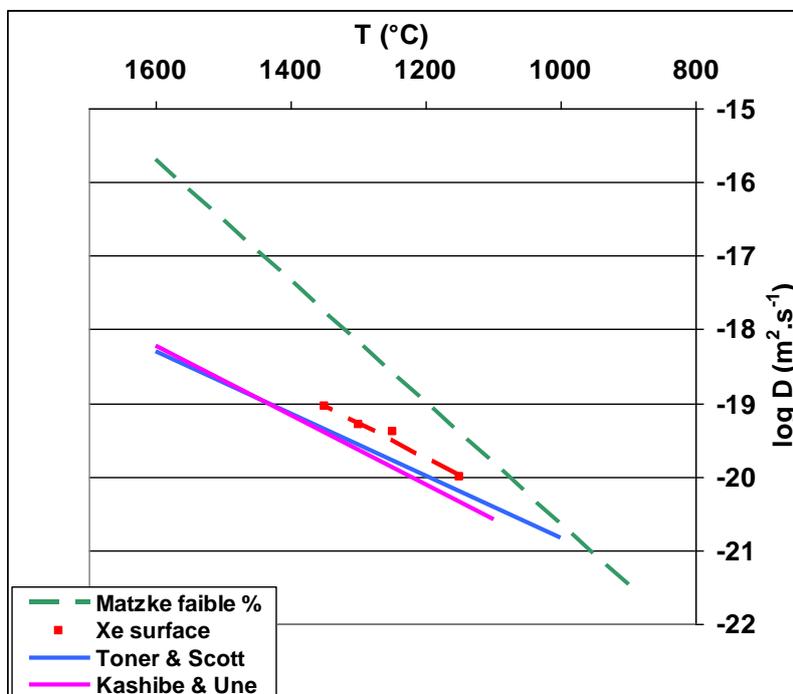


Figure III-18 : Comparaison des droites d'Arrhenius de la diffusion du xénon en surface de cette étude avec celles de la littérature

Kashibe & Une [Kashibe & Une 1998] ont étudié la diffusion du xénon dans le dioxyde d'uranium. Les échantillons, irradiés à  $10^{23}$  fissions.m<sup>-3</sup> ( $4.10^{-5}$  % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) ont ensuite été recuits sous He-5% H<sub>2</sub> entre 1100 et 1600°C par paliers de 100°C de durée 1 h. Bien que cette étude porte sur des échantillons stoechiométriques, le relâchement a été mesuré lors de recuits isochrones de courte durée. Les auteurs simulent donc le relâchement rapide comme un régime diffusionnel, c'est pourquoi il est intéressant de comparer leurs résultats à ceux de notre étude. La loi d'Arrhenius obtenue est la suivante :

$$D = 1,7.10^{-12} \exp\left(-\frac{2,4}{kT}\right)$$

Matzke [Matzke 1966] a travaillé sur des échantillons implantés en xénon à une énergie de 40 keV et une fluence de  $8.10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> correspondant à une concentration de  $7.10^{-5}$  % at. GF/at. UO<sub>2</sub> au pic d'implantation. Le xénon est implanté à 13 nm de la surface et subit fortement les effets de l'oxydation. La simulation du relâchement dans des échantillons dont la stoechiométrie n'a pas été déterminée, recuits entre 800 et 1600°C sous H<sub>2</sub>, a permis d'obtenir la loi d'Arrhenius suivante :

$$D = 10^{-6} \exp\left(-\frac{3,6}{kT}\right)$$

Toner & Scott [Toner & Scott 1961] ont étudié la diffusion du xénon dans des échantillons de stoechiométrie comprise entre 2,002 et 2,011, irradiés à  $1,9.10^{22}$  fissions.m<sup>-3</sup> ( $7,9.10^{-6}$  % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) puis recuits entre 1000 et 1600°C. La loi d'Arrhenius suivante a été déduite :

$$D = 1,2 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{2,0}{kT}\right).$$

Les résultats de la littérature présentés dans cette partie ont été obtenus pour des concentrations de gaz plus faibles que dans notre étude ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ). L'effet de la concentration en gaz et en défauts sur la diffusion du xénon dans le dioxyde d'uranium a été mis en évidence dans les études de Kaimal *et al.* Dans leur étude de 1989 [Kaimal *et al.* 1989], le combustible a subi une irradiation à un taux de fission de  $10^{24}$  fissions. $\text{m}^{-3}$  ( $4,2 \cdot 10^{-4}$  % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ). Kaimal *et al.* ont obtenu deux lois d'Arrhenius différentes selon le domaine de température :

$$\text{Entre } 1000 \text{ et } 1230^\circ\text{C} : D = 2,9 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{2,9}{kT}\right)$$

$$\text{Entre } 1300 \text{ et } 1550^\circ\text{C} : D = 1,3 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{3,3}{kT}\right)$$

Dans leur deuxième étude [Kaimal *et al.* 1990], les échantillons ont été irradiés à un taux de fission égal à  $6 \cdot 10^{20}$  fissions. $\text{m}^{-3}$  ( $2,5 \cdot 10^{-7}$  % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ). Les auteurs ont déterminé la loi d'Arrhenius suivante pour la diffusion du xénon entre 1000 et 1500°C :

$$D = 4,9 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{2,8}{kT}\right)$$

La comparaison des lois d'Arrhenius indique une diffusion des atomes moindre dans un échantillon contenant une forte concentration de gaz et de défauts. Cela vient d'un phénomène de piégeage des atomes par les défauts présents en plus grande concentration. Les droites d'Arrhenius de la littérature représentées sur la Figure III-18 devraient donc toutes se situer au-dessus de celle issue de notre étude. Cela se vérifie pour l'étude de Matzke, mais l'énergie d'activation obtenue est très élevée par rapport à celles des autres études. L'échantillon étant implanté très proche de la surface, l'effet d'une évaporation est particulièrement important surtout aux températures élevées, expliquant une valeur si élevée de l'énergie d'activation. Les droites d'Arrhenius tirées des études de Kashibe & Une et Toner & Scott se situent en revanche en-dessous de la nôtre. Cela semble indiquer une sur-stoechiométrie plus importante de nos échantillons.

### Diffusion du krypton

L'étude de la diffusion du krypton entre 1150 et 1350°C nous a permis de déterminer la loi d'Arrhenius suivante en surface :

$$D = 2,7 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{2,7}{kT}\right).$$

Les études portant sur la diffusion du krypton dans l' $\text{UO}_2$  sont très rares dans la littérature. Seuls, à notre connaissance, Lindner & Matzke [Lindner & Matzke 1959] ont étudié l'effet de la stoechiométrie sur la diffusion du krypton. Cette étude a été réalisée à partir de poudres de dioxyde d'uranium irradiées à  $10^{22}$  fissions. $\text{m}^{-3}$  ( $7,9 \cdot 10^{-6}$  % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ) puis recuites entre 800 et 1600°C. Les lois d'Arrhenius obtenues sont :

$$\text{Pour une stoechiométrie de } 2,00 : D = 2 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{2,0}{kT}\right)$$

$$\text{Pour une stoechiométrie de } 2,12 : D = 10^{-10} \exp\left(-\frac{2,1}{kT}\right).$$

Auskern [Auskern 1960] a travaillé sur des échantillons frittés de stoechiométrie 2,002 irradiés jusqu'à  $3.10^{21}$  fissions.m<sup>-3</sup> ( $1,25.10^{-6}$  % at. GF/at. UO<sub>2</sub>). Les recuits sous vide ont permis d'obtenir la loi d'Arrhenius suivante :

$$D = 4,9.10^{-8} \exp\left(-\frac{3,2}{kT}\right).$$

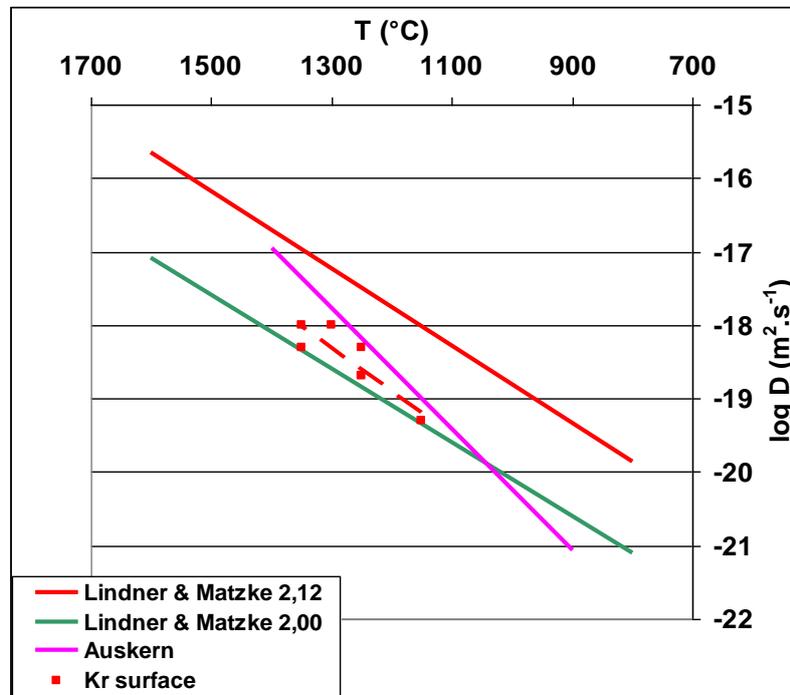


Figure III-19 : Comparaison des droites d'Arrhenius de cette étude obtenue en surface pour le krypton et de celle sur matériau irradié de Lindner & Matzke et Auskern

La droite d'Arrhenius (Figure III-19) déterminée dans notre étude est en accord avec celle obtenue par Lindner & Matzke pour une stoechiométrie de 2,00 et se situe en dessous de celle déterminée par les mêmes auteurs pour une stoechiométrie de 2,12. Le contrôle de la stoechiométrie dans des échantillons sous forme de poudres est délicat car l'oxydation de tels échantillons est plus rapide que dans le cas d'échantillons frittés. La stoechiométrie des poudres est certainement sous estimée ce qui expliquerait que nous soyons proches de ces résultats.

La loi d'Arrhenius déterminée par Auskern présente un facteur pré-exponentiel et une énergie d'activation supérieurs à notre étude. Cette étude a été réalisée sous la même atmosphère que la nôtre mais à une concentration inférieure de deux ordres de grandeur. Un piégeage des atomes serait possible dans notre étude même en surface, expliquant les différences observées. Ce paramètre va être discuté plus particulièrement dans le cas du relâchement lent dans le paragraphe suivant.

### III.6.b. Relâchement lent : régime diffusionnel

Nous avons obtenu les lois d'Arrhenius suivantes pour la diffusion du xénon et du krypton dans le volume :

$$\text{Xénon : } D = 2,0.10^{-11} \exp\left(-\frac{3,1}{kT}\right)$$

$$\text{Krypton : } D = 6,7.10^{-17} \exp\left(-\frac{1,4}{kT}\right)$$

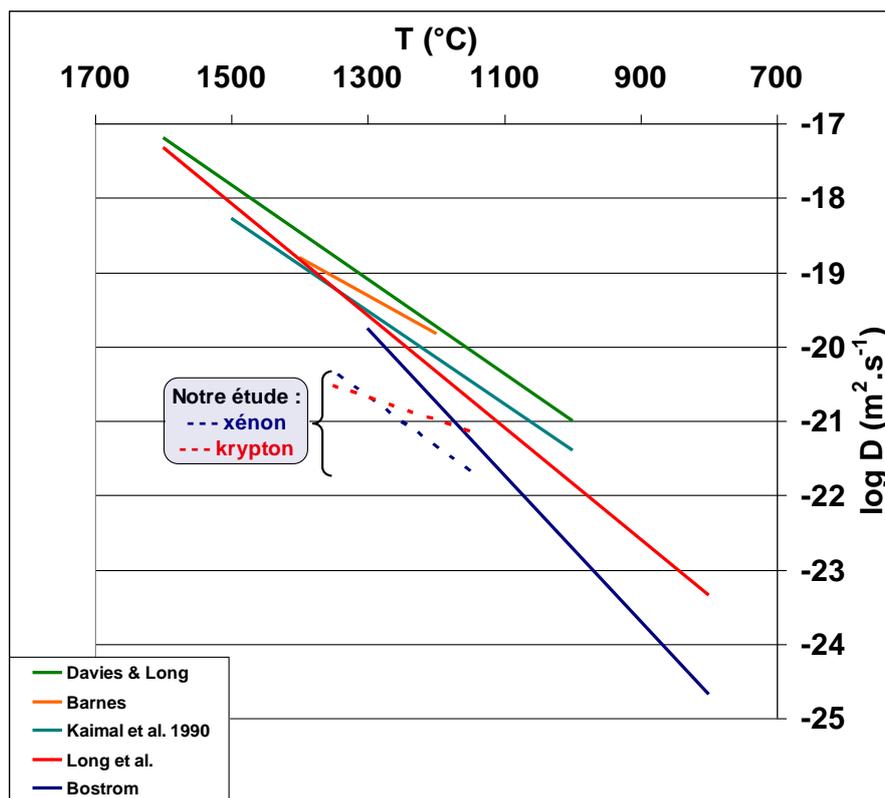
Il existe très peu d'études de la diffusion du krypton dans la littérature et les auteurs ne fournissent pas toujours toutes les conditions expérimentales. Leur fiabilité n'étant pas certaine, nous n'effectuerons pas de comparaison de la loi d'Arrhénius obtenue pour la diffusion du krypton dans le volume avec la littérature.

### Comparaison des coefficients de diffusion du xénon

Nous allons en revanche comparer la loi obtenue pour le xénon à celles de la littérature présentées au Chapitre I issues d'études *post* irradiation respectant les trois critères définis par Carlot & Garcia [Carlot & Garcia 2003] :

- Taux de combustion <  $2.10^{22}$  fissions.m<sup>-3</sup> ( $7.10^{-6}$  % at./at. UO<sub>2</sub>) ;
- Recuit sous atmosphère réductrice ou contrôle de la stoechiométrie < 2,005 ;
- Mesure de la surface spécifique.

La comparaison des différentes droites d'Arrhenius est illustrée par la Figure III-20 :



**Figure III-20 : Comparaison des droites d'Arrhénius de cette étude obtenues dans le volume et de celles de la littérature sur matériau irradié**

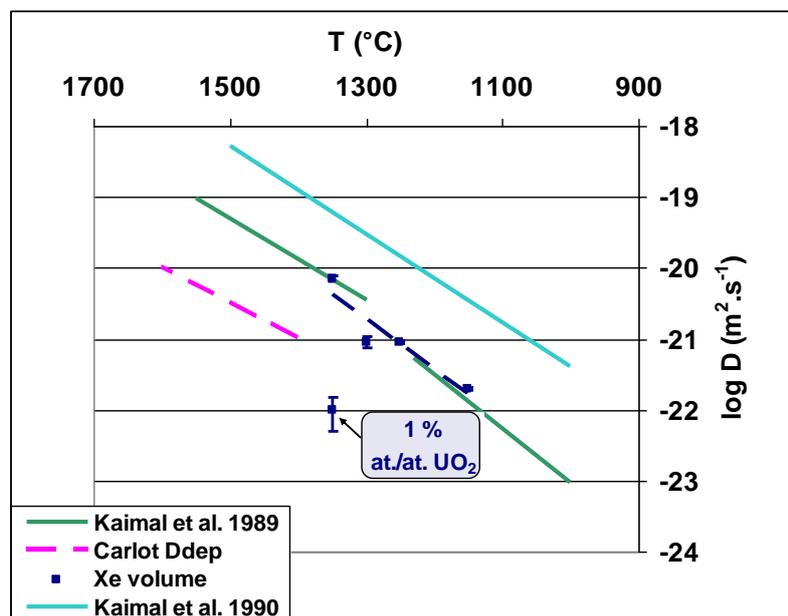
Les droites d'Arrhenius déterminées par Bostrom [Bostrom 1961], Barnes *et al.* [Barnes *et al.* 1961], Davies & Long [Davies & Long 1963], Long *et al.* [Long *et al.* 1964] et Kaimal *et al.* [Kaimal *et al.* 1990] se situent au-dessus de celle déterminée dans notre étude. Les coefficients de diffusion obtenus à l'aide de ces lois sont donc supérieurs à ceux de notre étude. Les conditions expérimentales ainsi que les facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation obtenus pour cette sélection d'études sont indiqués dans le Tableau III-6 :

Auteur	Domaine de T (°C)	Matériel étudié	Dose (fissions.m <sup>-3</sup> )	Atmosphère de recuit	Rapport O/U	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (eV)
[Bostrom 1961]	800 - 1300	UO <sub>2</sub> fritté	2.10 <sup>21</sup>	5% H <sub>2</sub> 95% He	-	6,6.10 <sup>-10</sup>	3,3
[Barnes <i>et al.</i> 1961]	1200 - 1400	UO <sub>2</sub> fritté	1,8.10 <sup>21</sup>	He	2,004	5,4.10 <sup>-12</sup>	2,5
[Davies & Long 1963]	1000 - 1600	UO <sub>2</sub> fritté Poudre d'UO <sub>2</sub>	1,9.10 <sup>22</sup>	H <sub>2</sub>	-	7,6.10 <sup>-10</sup>	3
[Long <i>et al.</i> 1964]	800 - 1600	Poudre d'UO <sub>2</sub>	8.10 <sup>21</sup>	H <sub>2</sub>	2,0	5,6.10 <sup>-10</sup>	3
[Kaimal <i>et al.</i> 1990]	1000 - 1500	UO <sub>2</sub> fritté	6.10 <sup>20</sup>	He	2,0	4,9.10 <sup>-11</sup>	2,8

**Tableau III-6 : Conditions expérimentales et lois d'Arrhénus des 5 études de la diffusion du Xe dans UO<sub>2</sub> sur combustible irradié sélectionnées d'après 3 critères**

Les énergies d'activation déterminées dans ces études sont en accord avec l'énergie d'activation de notre étude de la diffusion du xénon dans le volume. En revanche, les facteurs pré-exponentiels diffèrent. La concentration de gaz dans ces études est faible, inférieure à 7.10<sup>-6</sup> % at. GF/at. UO<sub>2</sub>, ce qui garantit l'étude de la diffusion intrinsèque du gaz. Dans notre étude, la concentration en xénon est supérieure (1,4.10<sup>-4</sup> % at. GF/at. UO<sub>2</sub>) de plusieurs ordres de grandeur. Cette différence de concentration peut expliquer la différence observée.

**Effet de la concentration en xénon sur les coefficients de diffusion du xénon**

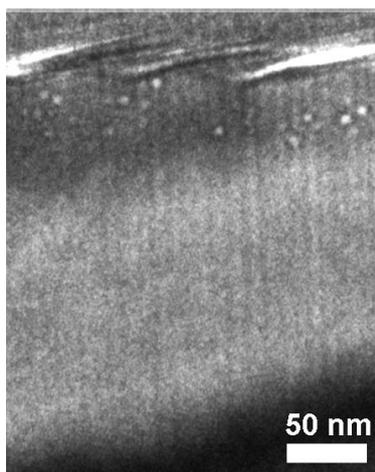


**Figure III-21 : Comparaison des droites d'Arrhenius de cette étude obtenue pour la diffusion du xénon dans le volume et de celles sur matériau implanté de Carlot *et al.* et irradié de Kaimal *et al.***

La concentration de gaz dans la première étude de Kaimal *et al.* est du même ordre de grandeur (environ trois fois supérieure) que celle de notre étude. Comme cela est illustré sur la Figure III-21, nos résultats sont en accord avec ceux de Kaimal *et al.*. Un phénomène de piégeage intervient certainement dans notre étude bien que les échantillons aient été implantés avec des concentrations très faibles.

Afin de vérifier la présence de bulles dans nos échantillons, nous avons réalisé des caractérisations MET sur un échantillon implanté avec des ions krypton à la fluence  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuit à 1400°C pendant 4 h. Nous mettons en évidence des bulles réparties entre la surface de l'échantillon et une profondeur d'environ 50 nm (Figure III-22). D'une manière générale, les bulles observées présentent un diamètre d'environ 5 nm mais les plus grosses atteignent 10 nm environ. Cela confirme qu'un piégeage du gaz intervient dans ces échantillons implantés en gaz à l'état de traces.

### Surface



**Figure III-22 : Image MET sous-focalisée de l'échantillon implanté avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuit à 1400°C 4 h**

Dans l'étude de Carlot *et al.* [Carlot *et al.* 2010] la modélisation des isothermes de relâchement de l'isotope 133 du xénon repose sur l'hypothèse d'un déplacement du pic d'implantation de 15 nm dû à la présence de défauts entre la surface et le pic d'implantation. Cette hypothèse de modélisation est quasi équivalente à considérer une profondeur de 15 nm sur laquelle le gaz diffuse rapidement. Les coefficients de diffusion obtenus par Carlot *et al.* peuvent être comparés à ceux que nous avons déterminés dans le volume de l'échantillon. La loi d'Arrhénius de l'étude de Carlot *et al.* est la suivante :

$$D = 2,3.10^{-12} \exp\left(-\frac{3,1}{kT}\right).$$

Notre énergie d'activation est en accord par contre notre droite d'Arrhenius se situe au-dessus de celle de cette étude. L'implantation d'ions xénon est couplée à une implantation parasite en <sup>133</sup>Cs créée par la désintégration du <sup>133</sup>Xe dans la source de l'implanteur. Ceci conduit à une concentration en éléments (Xe et Cs) dans l'échantillon de  $2,8.10^{-4}$  % at./at. UO<sub>2</sub>. La concentration en éléments (Xe et Cs) et en défauts est donc plus élevée dans cette étude que dans la nôtre d'un facteur 2 environ. Cette différence permet d'expliquer pourquoi la droite d'Arrhenius se situe en-dessous de la nôtre.

Plus la concentration est élevée, plus le piégeage des atomes est important. Kaimal *et al.* ont montré que ce phénomène présente cependant une saturation. A partir d'un taux de fission de  $2,54.10^{24}$  fissions.m<sup>-3</sup> ( $1,1.10^{-3}$  % at./at. UO<sub>2</sub>), le coefficient de diffusion reste constant à  $1,7.10^{-22}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 1200°C (Figure III-23). Nous avons également rapporté sur cette figure les coefficients de diffusion déterminés à 1350°C pour :

- L'échantillon implanté en xénon à  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> ( $1,4.10^{-4}$  % at./at. UO<sub>2</sub>) ;

- L'étude de Carlot *et al.* pour un échantillon implanté en xénon 133 et en césium à  $2.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> ( $2.8.10^{-4}$  at./at. UO<sub>2</sub>) ;
- L'échantillon implanté en krypton à  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> ( $7.10^{-5}$  % at./at. UO<sub>2</sub>) ;
- L'échantillon implanté en krypton à  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> (1 % at./at. UO<sub>2</sub>) sans considérer de fraction de gaz piégée initialement.

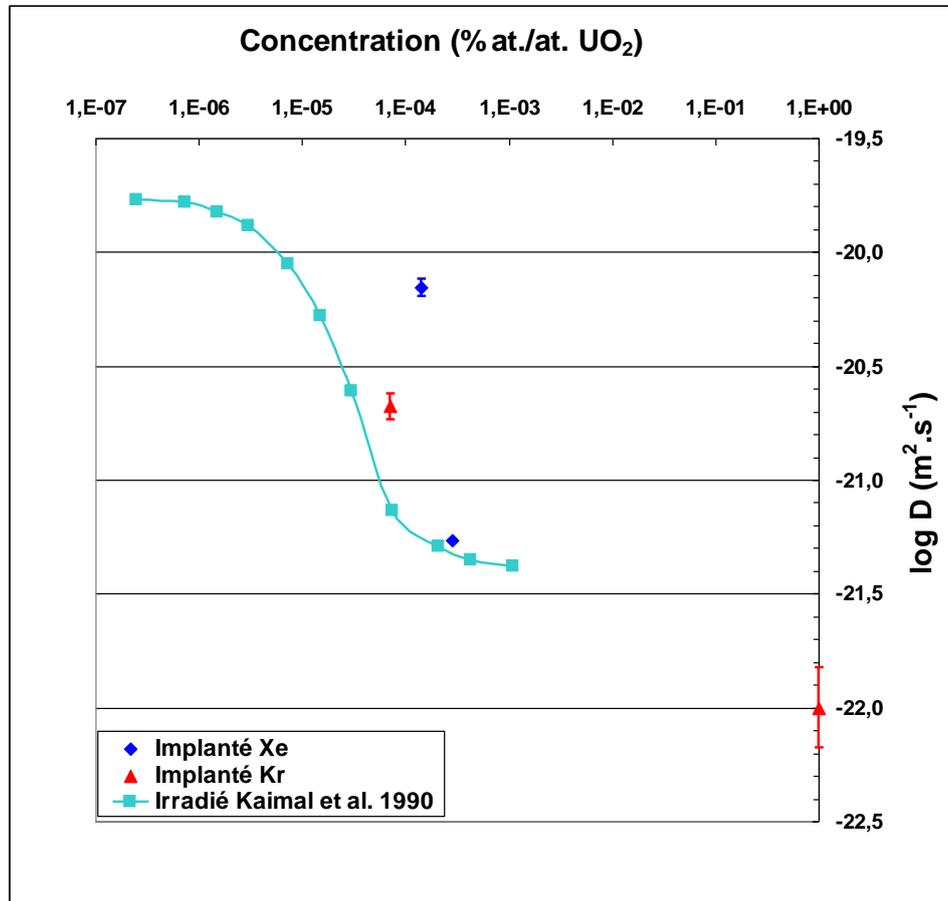


Figure III-23 : Evolution des coefficients de diffusion en fonction de la concentration de gaz à 1350°C dans des échantillons implantés (cette étude, [Carlot *et al.* 2010]) et 1200°C dans des échantillons irradiés [Kaimal *et al.* 1990]

Sur échantillons implantés, la saturation semble intervenir pour des concentrations en gaz plus importantes que dans l'étude de Kaimal *et al.* sur combustibles irradiés. Nous pensons que la saturation de la densité de défauts pourrait être à l'origine de cette saturation du coefficient de diffusion. Les défauts générés au moment de l'implantation ou l'irradiation vont piéger une partie des atomes dès l'implantation ayant pour effet de diminuer le coefficient de diffusion. Les résultats obtenus sur l'échantillon implanté en krypton à  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> démontre ce phénomène. En effet, le coefficient de diffusion apparent sans considérer une fraction de gaz piégée est de  $1,0 \pm 0,5.10^{-22}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. En prenant une fraction de 85 % du gaz piégé nous retrouvons le coefficient de diffusion obtenu dans le cas d'une implantation à  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup>. La présence dans le combustible irradié de tous les produits de fission entraîne une concentration de défauts plus élevée que dans le combustible implanté à la même concentration de gaz. La saturation apparaît donc plus tôt.

### III.6.c. Mécanismes de diffusion proposés

Nous avons essayé de proposer un mécanisme pour la diffusion du xénon dans le volume grâce au couplage des résultats expérimentaux décrits ci-dessus avec ceux de la modélisation à l'échelle atomique. En ce qui concerne le krypton, les données concernant les sites préférentiels d'incorporation indiquent une incorporation préférentielle dans la lacune uranium par contre l'énergie de diffusion n'a pas été évaluée.

#### Diffusion du xénon

Ainsi que nous l'avons décrit dans le paragraphe I.2.b.v, Andersson *et al.* [Andersson *et al.* 2011] obtiennent une énergie d'activation pour la diffusion du xénon comprise entre 5,43 et 6,04 eV dans l'UO<sub>2</sub> stoechiométrique. Cette énergie paraît assez éloignée des 3,1 eV que nous avons obtenus expérimentalement (voir paragraphe III.5.d) et la différence non compatible avec la précision des calculs effectués.

Si nous supposons que dans nos conditions d'implantation une quantité suffisante de lacunes uranium est présente dans nos échantillons, nous pouvons considérer en poursuivant le raisonnement d'Andersson *et al.* que l'expression de l'énergie d'activation à la diffusion du xénon ne fait plus intervenir l'énergie de formation de la lacune uranium. Cette énergie d'activation devient alors comprise entre 2,74 et 3,03 eV, ce qui est très proche de la valeur mesurée de 3,1 eV. De plus, la diminution de l'énergie d'activation calculée en régime surstoechiométrique est cohérente avec les observations expérimentales obtenues en surface de nos échantillons. Cet accord est encourageant et pourrait indiquer que le mécanisme considéré par Andersson *et al.* de diffusion assistée par l'agrégation d'une lacune uranium supplémentaire au site d'incorporation du xénon, le défaut de schottky, est le mécanisme principal de diffusion.

### III.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la diffusion thermique du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium. Pour cela, des disques massifs ont été implantés en surface avec des ions xénon et krypton à l'état de traces. Des mesures du gaz relâché, entre 1150 et 1350°C, par spectrométrie de masse ont permis d'obtenir les isothermes de relâchement. Le relâchement présente deux phases : une phase de relâchement rapide dit de « bouffée » et une phase de relâchement lent. Une modélisation des isothermes a été effectuée sur la base d'une loi de Fick à deux coefficients de diffusion dits « de surface » et « de volume ».

La comparaison des coefficients de diffusion de surface avec ceux de la littérature montre que le régime de bouffée observé peut être attribué à une légère oxydation de surface de nos échantillons. Cette oxydation n'a pas été caractérisée dans ce travail mais des résultats antérieurs obtenus en XANES [Martin *et al.* 2004] sur le même type d'échantillons confirment ce phénomène.

Cette étude a permis d'établir les lois d'Arrhenius régissant le phénomène de diffusion du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium :

$$\text{Xénon : } D = 2,0 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{3,1}{kT}\right)$$

$$\text{Krypton : } D = 6,7 \cdot 10^{-17} \exp\left(-\frac{1,4}{kT}\right)$$

Contrairement au krypton pour lequel il n'existe pas de données fiables à notre connaissance, la littérature sur le xénon est foisonnante et donne des résultats très dispersés. L'énergie d'activation de la diffusion du xénon trouvée dans notre étude est de l'ordre de 3 eV. Cette valeur est en accord avec celle déduite des études de la littérature sélectionnées selon trois critères (la stoechiométrie, la concentration de gaz et la mesure de la surface spécifique) fixés par Carlot *et al.*

La confrontation de nos résultats avec ceux issus de calculs de structure électronique nous oriente vers un mécanisme de diffusion du xénon assisté par la diffusion de la lacune uranium. La diminution de l'énergie d'activation observée dans notre étude avec l'augmentation de la stoechiométrie tend à confirmer ce mécanisme.

La comparaison des valeurs de coefficients de diffusion du xénon avec ceux de cette sélection montre que la concentration de gaz est un facteur important pour la diffusion du gaz. En effet, nous avons déterminé des coefficients de diffusion plus faibles que ceux sélectionnés afin de décrire le phénomène de diffusion intrinsèque du xénon. Dans nos expériences, nous avons implanté nos échantillons à la plus basse fluence réalisable soit  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> (Xe) et  $5.10^{11}$  at.cm<sup>-2</sup> (Kr). Bien que ces dernières soient très faibles, nous avons mis en évidence par MET des bulles dans l'échantillon implanté en krypton et recuit à 1400°C pendant 4 h. Un phénomène de piégeage intervient donc dans nos expériences. Ce phénomène est d'autant plus visible pour l'échantillon implanté en krypton à forte fluence ( $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>). En effet le coefficient de diffusion apparent sans considérer de fraction de gaz piégé est un ordre de grandeur en dessous de celui déterminé dans l'échantillon implanté à l'état de traces. L'utilisation de ce coefficient de diffusion dans un modèle faisant intervenir une fraction de gaz piégée nous a permis d'évaluer cette dernière à 85 % dans l'échantillon implanté à forte fluence. Bien que nous ayons peu de données, l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la concentration de gaz sur matériau implanté semble montrer une saturation pour une concentration en gaz plus importante que sur combustibles irradiés. Si cette saturation du coefficient de diffusion est liée à une saturation de la quantité de pièges, il est raisonnable de penser que cette dernière sera plus élevée dans un combustible irradié. Le chapitre suivant portant sur les mécanismes de nucléation permettra d'étayer cette conclusion.

## Références

- [Andersson *et al.* 2011]**  
D.A.Andersson, B.P.Uberuaga, P.V.Nerikar, C.Unal, C.R.Stanek, U and Xe transport in  $UO_{2\pm x}$  : Density functional theory calculations, Physical Review B 84, 054105, 2011.
- [Auskern 1960]**  
A.B.Auskern, The diffusion of krypton-85 from uranium dioxide powder, US Report WAPD-TM-185, 1960.
- [Carlot *et al.* 2010]**  
G.Carlot, M.Fraczkiewicz, P.Garcia, C.Sabathier, Détermination des coefficients de diffusion du xénon dans l' $UO_2$  et l' $UO_2$  dopé chrome, NT CEA Cadarache SESC/LLCC 09-022, février 2010.
- [Chartier *et al.* 2010]**  
A.Chartier, L.Van Brutzel, M.Freys, Atomistic study of stability of xenon nanoclusters in uranium oxide, Physical Review B 81, 174111, 2010.
- [Dorado 2010]**  
B.Dorado, « Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations », Thèse : Sciences des matériaux, physique, chimie et nanosciences, Université Aix – Marseille II, 2010.
- [Jollet *et al.* 1997]**  
F.Jollet, T.Petit, N.Thromat, A.Pasturel, M.Gautier-Soyer, J. Phys. : Condens. Matter 11, 7185, 1997.
- [Kaimal *et al.* 1989]**  
K.N.G.Kaimal, M.C.Naik, A.R.Paul, J. Nucl. Mater., 168, 188, 1989.
- [Kaimal *et al.* 1990]**  
K.N.G.Kaimal, M.C.Naik, A.R.Paul, Effect of irradiation and dopant concentration on the migration of xenon in  $UO_2$ , Metals Materials and Processes, 1, 293, 1990.
- [Kashibe & Une 1998]**  
S.Kashibe, K.Une, Effect of additives ( $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ) on diffusional release of  $^{133}Xe$  from  $UO_2$  fuels, J. Nucl. Mater. 254, 234, 1998.
- [Lindner & Matzke 1959]**  
R.Lindner & Hj.Matzke, Z.Nat. 14a., 1074, 1959.
- [MacEwan & Stevens 1964]**  
J.R.MacEwan, W.H.Stevens, J. Nucl. Mater. 11, p.77, 1964.
- [Martin 2007]**  
G.Martin, Etude et modélisation du comportement sous irradiation de l'hélium dans le dioxyde d'uranium, Thèse Université d'Orléans, 2007.
- [Martin *et al.* 2004]**  
P.Martin, M.Ripert, G.Carlot, P.Parent, C.Laffon, A study of molybdenum behaviour in  $UO_2$  by X-ray absorption spectroscopy, J. Nucl. Mater. 326, 132, 2004.
- [Matzke 1966]**  
Hj.Matzke, Diffusion in doped  $UO_2$ , Nuclear Application, 2, 131, 1966.
- [Matzke 1983]**  
Hj.Matzke, Diffusion processes and surface effects in non-stoichiometric nuclear fuel oxides  $UO_{2+x}$  and  $(U, Pu)O_{2\pm x}$ , J. Nucl. Mater. 114, 121, 1983.
- [Miekeley & Felix 1972]**  
W.Miekeley, F.W.Felix, J. Nucl. Mater. 42, p.297-306, 1972.
- [Perron 1968]**  
P.O.Perron, Thermodynamics of non-stoichiometric uranium dioxide, AECL Report 3072, 1968.
- [Ruello *et al.* 2004]**  
P.Ruello, G.Chirlesan, G.Petot-Ervas, C.Petot, L.Desgranges, Chemical diffusion in uranium dioxide – influence of defect interactions, J. Nucl. Mater. 325, 202, 2004.

**[Stevens *et al.* 1960]**

W.H.Stevens, J.R.MacEwan, A.M.Ross, The diffusion behaviour of fission xenon in uranium dioxide, US Report 7610, 7-22, 1960.

**[Toner & Scott 1961]**

D.F.Toner, J.L.Scott, Symp. On radiation effects in refractory fuels compounds, ASTM Special Tech Publication No 306, 1961.

**[Zacharie 1997]**

I.Zacharie, Thèse « Traitements thermiques de l'oxyde d'uranium irradié en réacteur à eau pressurisée, gonflement et relâchement des gaz de fission », 1997.

**[Ziegler 2008]**

J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, The Stopping and Range of Ions in Matter, 2008.

---

## **Quatrième Chapitre**

### **IV. Mécanismes de nucléation**

---

## IV.1.Introduction

Les mécanismes possibles de nucléation de bulles de gaz de fission dans l'UO<sub>2</sub> ont été présentés dans le Chapitre I, il s'agit de la nucléation homogène et de la nucléation hétérogène. Les études expérimentales sur combustibles irradiés entre 600 et 800°C [Nogita & Une 1993], [Nogita & Une 1994], [Nogita & Une 1995], [Nogita & Une 1997], [Nogita & Une 1998], [Kashibe *et al.* 1993], [Ray *et al.* 1992], [Cornell & Turnbull 1971] décrivent pour des concentrations de gaz de fission comprises entre 0,007 et 0,83 % at., des populations de bulles ayant une densité variant entre  $1,2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$  et  $9 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  soit une moyenne d'environ  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Sur des échantillons implantés avec des gaz de fission [Sabathier *et al.* 2008], [Evans 1992], [Sattonnay *et al.* 2006] à des concentrations comprises entre 0,007 et 1,5 % at. puis recuits à 400°C, les auteurs mettent en évidence une densité de bulles de  $5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  en moyenne. Les caractéristiques des populations de bulles obtenues sur irradié ou implanté varient peu en densité malgré des concentrations en gaz variant sur plusieurs ordres de grandeur. Ceci tend à suggérer que le mécanisme de nucléation est de type hétérogène. Cependant les sites de nucléation hétérogène n'ont pas été définis clairement. Les résultats expérimentaux de Sabathier *et al.* [Sabathier *et al.* 2011] indiquent une influence de l'énergie du pka sur la nucléation de bulles. En dynamique moléculaire classique, Abadie [Abadie 2010] a montré la formation d'agrégats lacunaires de taille nanométrique à partir d'une énergie de pka de 1 keV à 400°C. Ces résultats tendent à montrer l'existence d'un mécanisme de nucléation hétérogène sur les germes de défauts.

Afin de caractériser les premiers stades de nucléation de bulles de gaz et d'identifier la nature des sites de nucléation, nous adopterons une démarche permettant d'étudier séparément les différents paramètres expérimentaux que sont la présence d'atomes étrangers, la concentration en défauts et la température. La plateforme JANNuS du CSNSM d'Orsay (voir Chapitre II) permet de mettre en œuvre ce type d'expérience en utilisant soit l'implanteur d'ions IRMA soit l'accélérateur ARAMIS tous deux couplés à un microscope électronique en transmission. Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats et leurs interprétations concernant l'évolution en taille et en densité d'une population de bulles/cavités en fonction de la fluence d'implantation/irradiation (seuil d'apparition des bulles, saturation en densité) à deux températures, 600°C et température ambiante (en présence ou non de phénomènes thermiques).

## IV.2.Démarche et conditions expérimentales

Les lames minces utilisées dans cette étude ont été préparées à partir de disques d'UO<sub>2</sub> polycristallin amincis à l'aide d'un tripode au Laboratoire UO<sub>2</sub> de Cadarache (voir Chapitre II).

Elles ont ensuite été implantées ou irradiées *in situ* dans le MET de la plateforme JANNuS à l'aide d'un faisceau d'ions délivrés par l'implanteur d'ions IRMA ou l'accélérateur ARAMIS (voir Chapitre II). Deux types d'expériences ont été mises en œuvre :

- Une première campagne a été consacrée à l'étude de la nucléation de bulles de gaz avec pour objectif la détermination de la concentration seuil de nucléation et la caractérisation de l'évolution de la taille et de la densité en nombre de la population de bulles en fonction de la fluence d'implantation donc de la concentration en gaz. Pour cette campagne d'expériences, des implantations d'ions Xe<sup>3+</sup> d'énergie 390 keV à

600°C dans une gamme de fluences comprise entre  $3.10^{12}$  et  $7.10^{14}$   $\text{at.cm}^{-2}$  ( $4.10^{-4}$  et 0,1 % at./at.  $\text{UO}_2$  au maximum du pic d'implantation) ont été réalisées sur l'implanteur IRMA. Cette énergie permet d'implanter la majorité des ions Xe dans l'échantillon d'épaisseur supposée de 100 nm.

- La deuxième campagne d'expériences était dédiée à l'étude de la stabilité des cavités en l'absence d'atomes insolubles et en fonction de la température. Pour cela, des irradiations  $\text{Au}^{2+}$  d'énergie 4 MeV ont été réalisées grâce à l'accélérateur ARAMIS en mode tandem. Ce faisceau d'irradiation permet de générer le même ordre de grandeur de défauts que les implantations Xe à la même fluence mais sans introduire d'atomes dans la lame mince. Les irradiations ont été réalisées à l'aide de l'accélérateur ARAMIS (en mode tandem). L'effet de la température pour les irradiations Au a été mis en évidence par une comparaison des résultats obtenus à 600°C et à température ambiante. De la même façon que pour le Xe, une caractérisation de l'évolution de la taille et de la densité des cavités en fonction de la fluence a été réalisée.

Les différentes conditions d'implantation/irradiation sont rassemblées dans le [Tableau IV-1](#). Les concentrations en atomes et les dpa, déplacements par atome illustrant la concentration en défauts, indiqués correspondent aux valeurs maximales atteintes. La comparaison des profils d'implantation et de défauts, obtenus à l'aide du logiciel SRIM [[Ziegler 2008](#)] est donnée en [Figure IV-1](#) pour les deux conditions.

Ion	Energie	Flux ( $\text{at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	Fluence ( $\text{at.cm}^{-2}$ )	Rp	% at./at. $\text{UO}_2$	Dpa	Température de l'implantation /irradiation
$\text{Xe}^{3+}$	390 keV	$5.10^{11}$	$3.10^{12}$ à $7.10^{14}$	70 nm	$4.10^{-4}$ à 0,1	$2,4.10^{-2}$ à 5,5	600°C
$\text{Au}^{2+}$	4 MeV	$5.10^{11}$	$3.10^{12}$ à $3.10^{15}$	400 nm	$10^{-5}$ à $10^{-2}$	$2,4.10^{-2}$ à 24	600°C
$\text{Au}^{2+}$	4 MeV	$5.10^{11}$	$1,3.10^{12}$ à $2.10^{14}$	400 nm	$5.10^{-6}$ à $10^{-3}$	$10^{-2}$ à 1,6	Ambiante

Tableau IV-11 : Conditions d'implantations/irradiations sur la plate-forme JANNuS

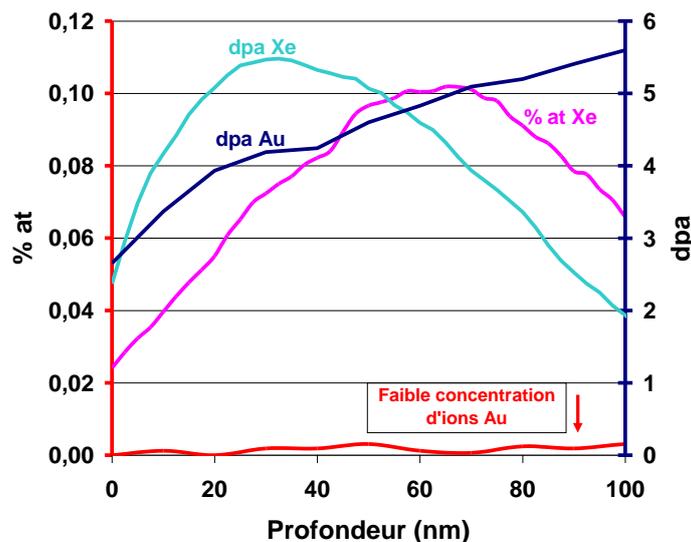


Figure IV-1 : Profils d'implantation et de défauts d'ions Xe d'énergie 390 keV et Au d'énergie 4 MeV pour une fluence de  $7.10^{14}$   $\text{at.cm}^{-2}$

Cette figure montre que l'on produit le même ordre de grandeur de concentration de défauts avec des ions  $\text{Au}^{2+}$  d'énergie 4 MeV et des ions  $\text{Xe}^{3+}$  de 390 keV, soit environ 5 dpa mais une très faible concentration d'atomes Au est implantée dans l'échantillon. En effet, même à fluence élevée,  $7.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ , la concentration maximale n'excède pas  $3.10^{-3} \% \text{ at. Au/at. UO}_2$  dans l'échantillon alors qu'on atteint 0,1 % at. Xe/at.  $\text{UO}_2$ . Les implantations ont été réalisées avec un flux de  $5.10^{11} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , flux minimum accessible limitant ainsi l'échauffement dû au faisceau (voir calculs d'échauffement en [Annexe III](#)).

### IV.3. Etude de la nucléation de bulles à 600°C

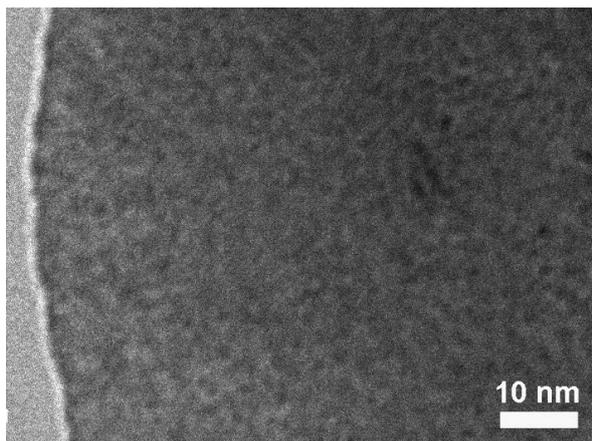
Une lame mince d' $\text{UO}_2$  a été implantée à 600°C en ligne dans le microscope avec des ions  $\text{Xe}^{3+}$  d'énergie 390 keV délivrés par l'implanteur IRMA. Une gamme de fluence allant de  $3.10^{12}$  à  $7.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$  a été explorée permettant de faire varier la concentration de gaz de  $4.10^{-4}$  à 0,1 % at. Xe/at.  $\text{UO}_2$  (correspondant à des dpa au maximum de la distribution des ions allant de  $2,4.10^{-2}$  à 5,5). Nous avons ainsi procédé à 13 implantations successives, qui cumulées ont permis d'atteindre les fluences de  $3.10^{12}$ ,  $6.10^{12}$ ,  $10^{13}$ ,  $1,3.10^{13}$ ,  $1,7.10^{13}$ ,  $3.10^{13}$ ,  $4.10^{13}$ ,  $4,5.10^{13}$ ,  $5.10^{13}$ ,  $6.10^{13}$ ,  $8.10^{13}$ ,  $2.10^{14}$  et  $7.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ .

Avant la première implantation, plusieurs zones minces (6 zones environ) ont été sélectionnées car au cours des implantations successives, il se peut que des zones puissent se casser sous l'impact du faisceau d'ions ou/et de la température. Après chaque implantation à 600°C, des images en champ clair ainsi que les diffractions associées ont été enregistrées à température ambiante. Pour chaque fluence, les zones minces précédemment sélectionnées ont été observées en MET afin de s'assurer que les phénomènes observés se retrouvent uniformément dans tout l'échantillon. Aux fluences faibles ( $3.10^{12}$ ,  $6.10^{12}$ ,  $10^{13}$ ), les images MET ont été prises sans problème de dérive. A partir de la fluence  $1,3.10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$ , la dérive trop importante de l'échantillon sous le faisceau d'électrons du MET nous a contraints à déposer une couche de carbone d'une dizaine de nanomètres en surface de notre échantillon ayant pour effet d'écouler les charges dues au faisceau d'analyse.

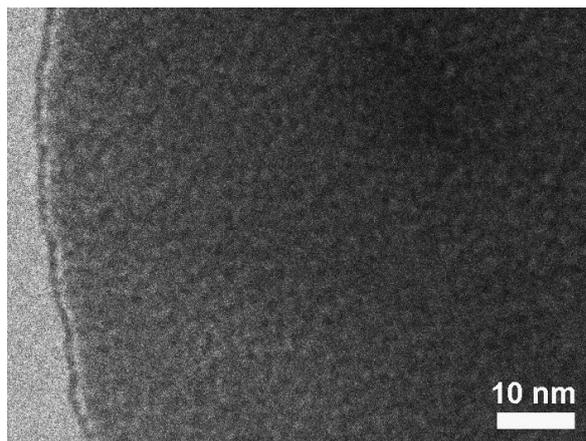
Le traitement des images MET a ensuite été réalisé sur une même zone de l'échantillon (zone 1) située en surface et a permis de déterminer l'évolution de la taille moyenne des bulles, de leur distribution en taille et de leur densité en nombre avec la fluence d'implantation. Une seconde zone (zone 2) a également été traitée pour quatre fluences différentes ( $10^{13}$ ,  $5.10^{13}$ ,  $2.10^{14}$  et  $7.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ ) afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

#### IV.3.a. Images MET obtenues

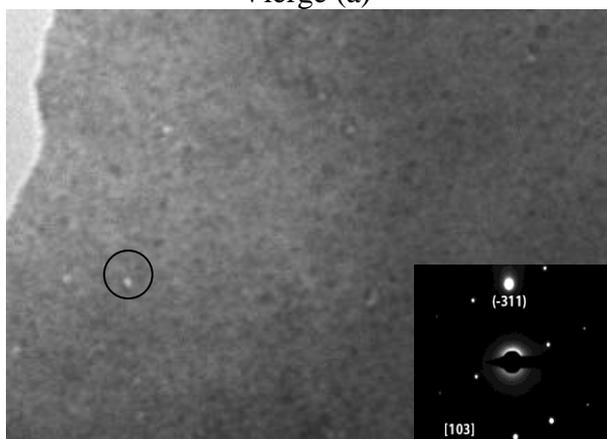
Les images sous-focalisées et sur-focalisées obtenues dans la zone 1 pour l'échantillon vierge puis pour les fluences  $6.10^{12}$ ,  $3.10^{13}$ ,  $6.10^{13}$ ,  $2.10^{14}$  et  $7.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$  sont données en [Figure IV-2](#). Elles ont été obtenues dans des conditions où le faisceau d'électrons était parallèle à un axe [103] comme illustré par le cliché de diffraction donné en [Figure IV-2](#). A la fluence la plus faible,  $3.10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$ , il nous a été impossible de mettre en évidence la présence de bulles. Les images MET obtenues dans la zone 2 pour les fluences  $10^{13}$ ,  $5.10^{13}$ ,  $2.10^{14}$  et  $7.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$  sont rassemblées en [Figure IV-3](#).



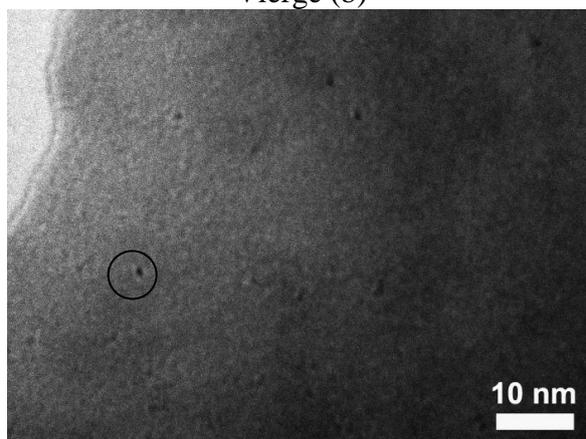
Vierge (a)



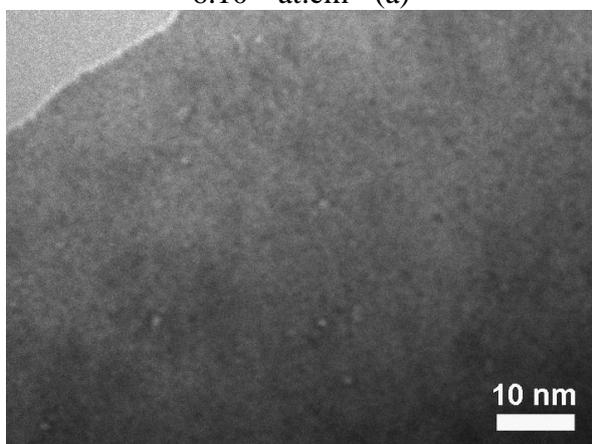
Vierge (b)



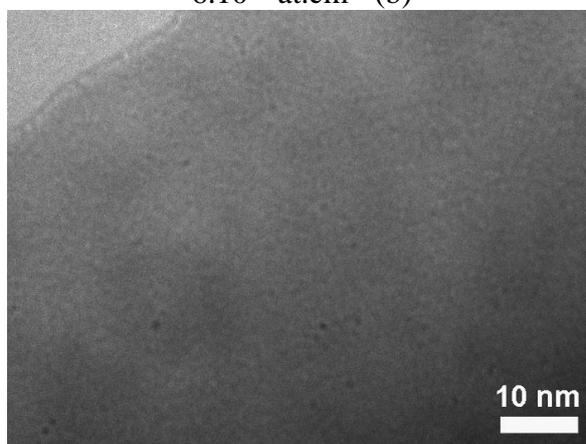
$6.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> (a)



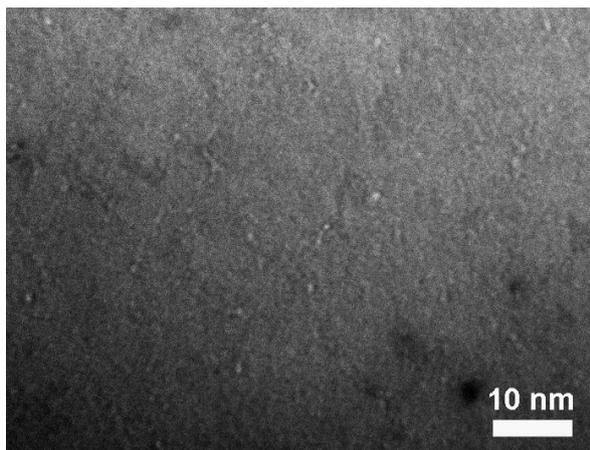
$6.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> (b)



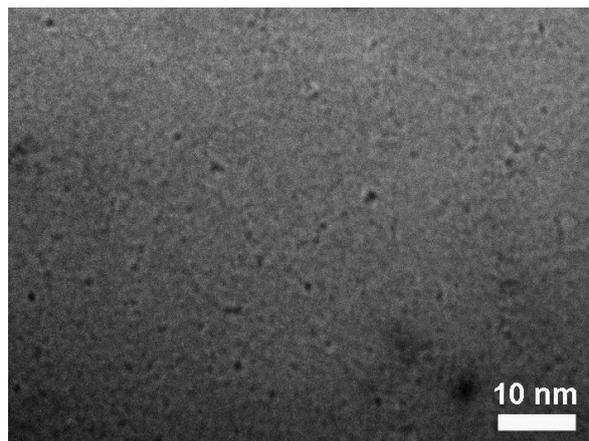
$10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (a)



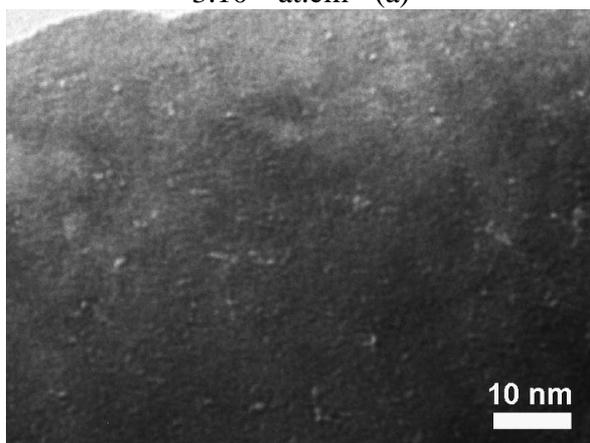
$10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (b)



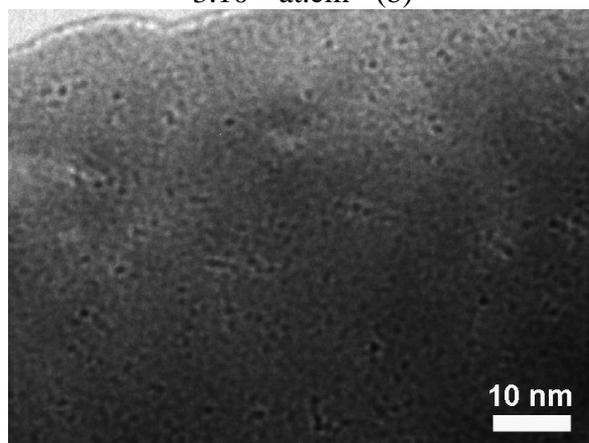
$3.10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (a)



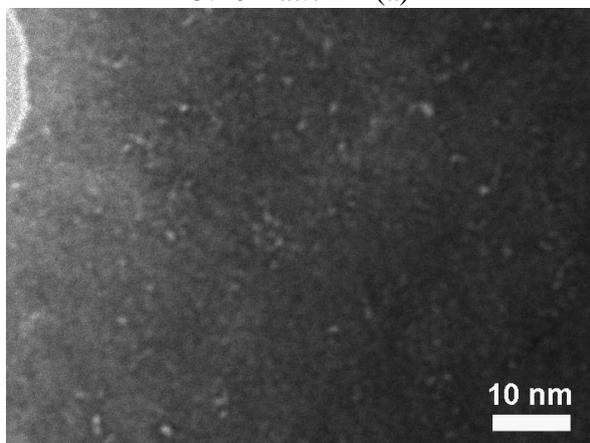
$3.10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (b)



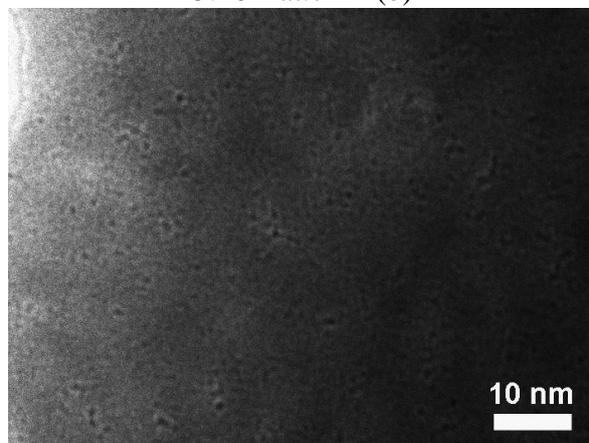
$5.10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (a)



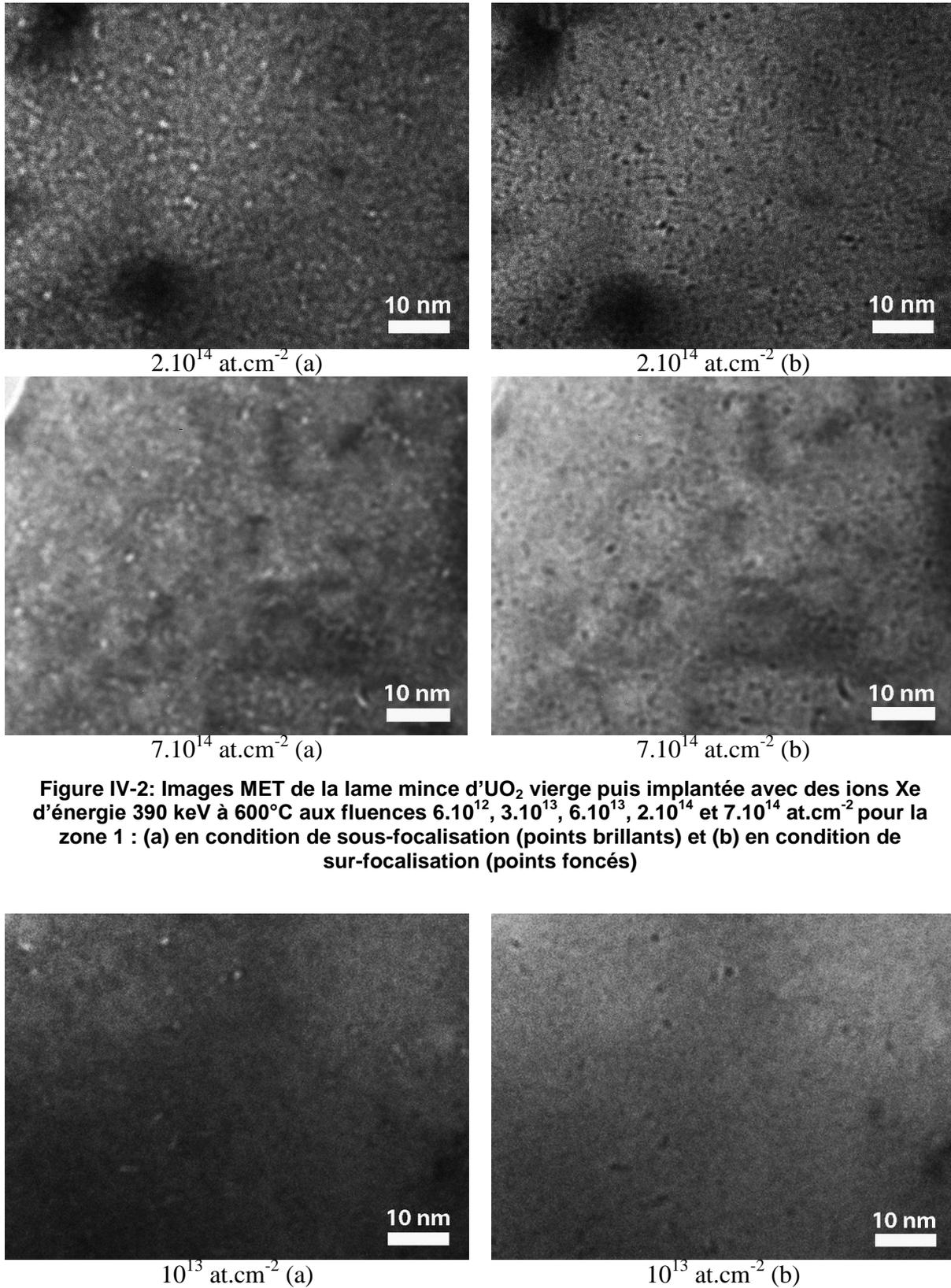
$5.10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (b)

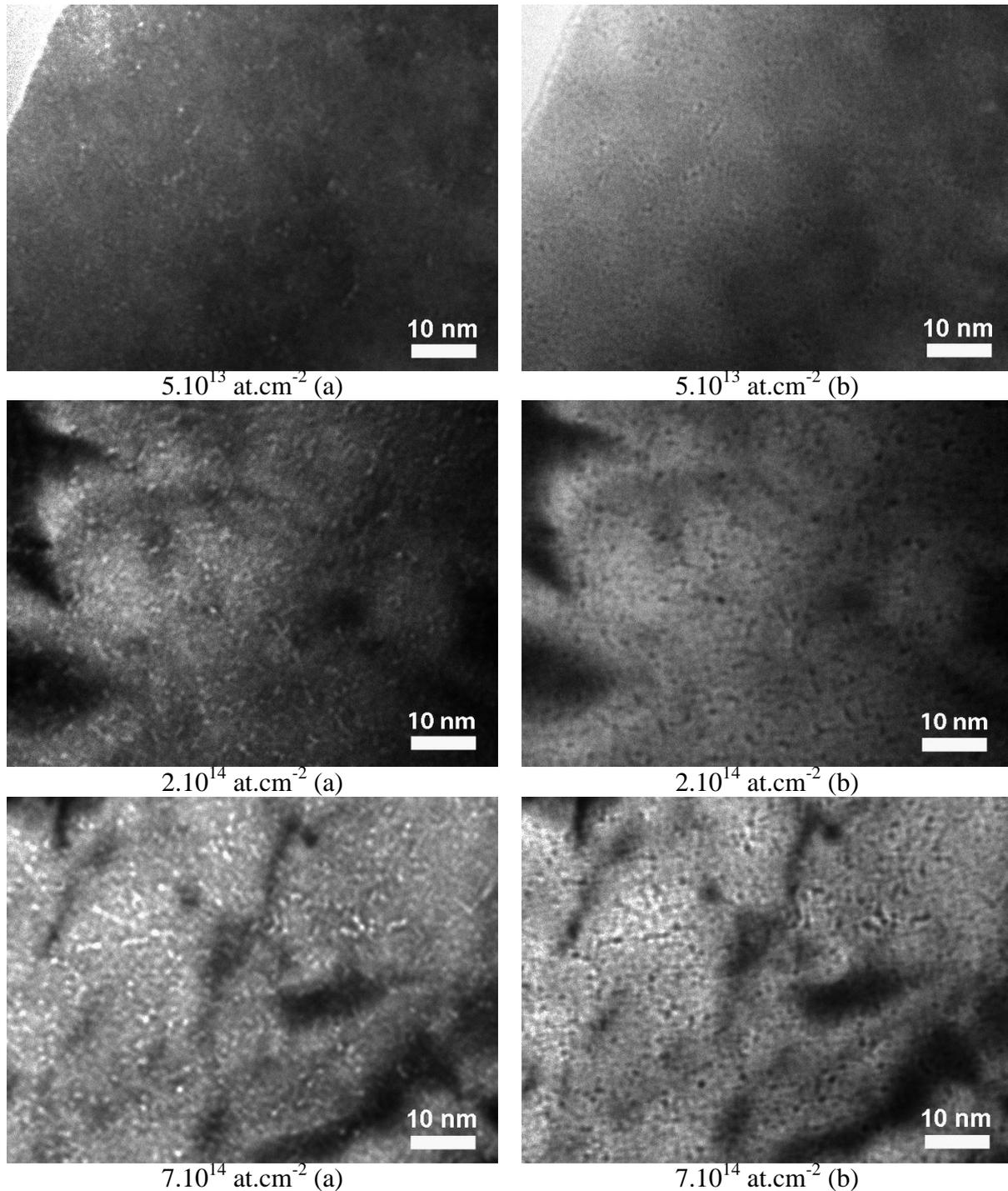


$6.10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (a)



$6.10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (b)





**Figure IV-3: Images MET de la lame mince d'UO<sub>2</sub> implantée avec des ions Xe d'énergie 390 keV à 600°C aux fluences 10<sup>13</sup>, 5.10<sup>13</sup>, 2.10<sup>14</sup> et 7.10<sup>14</sup> at.cm<sup>-2</sup> pour la zone 2 : (a) en condition de sous-focalisation (points brillants) et (b) en condition de sur-focalisation (points foncés)**

Pour chaque fluence à partir de 6.10<sup>12</sup> at.cm<sup>-2</sup> le diamètre moyen, la distribution en taille et la densité en nombre de la population de bulles ont été déterminés.

### IV.3.b. Caractéristiques de la population de bulles pour chaque fluence

La méthodologie de dépouillement et de calcul des incertitudes décrite dans le Chapitre II a été appliquée. Les valeurs de diamètres moyens et de densités obtenues pour chaque fluence dans la zone 1 sont rassemblées dans le [Tableau IV-2](#). Les résultats obtenus dans la zone 2 sont indiqués entre parenthèses. Pour chaque fluence, la densité a été calculée en faisant l'hypothèse d'une épaisseur de lame de 100 nm. Le calcul de l'incertitude sur le diamètre moyen fait intervenir une taille de pixel comprise dans ce chapitre entre 0,034 et 0,11 nm.

Fluence (at.cm <sup>-2</sup> )	Diamètre moyen (nm)		Densité en nombre (.10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> )	
	Valeur	Incertainitude	Valeur	Incertainitude
6.10 <sup>12</sup>	0,87	0,42	0,20	0,11
1.10 <sup>13</sup>	0,88 (0,93)	0,26 (0,54)	0,46 (0,44)	0,22 (0,21)
1,3.10 <sup>13</sup>	0,90	0,37	0,63	0,29
1,7.10 <sup>13</sup>	0,83	0,34	0,75	0,33
3.10 <sup>13</sup>	0,70	0,27	1,79	0,67
4.10 <sup>13</sup>	0,78	0,16	3,18	1,17
4,5.10 <sup>13</sup>	0,69	0,12	4,49	1,69
5.10 <sup>13</sup>	0,69 (0,68)	0,17 (0,28)	2,33 (3,63)	0,84 (1,40)
6.10 <sup>13</sup>	1,03	0,28	2,16	0,79
8.10 <sup>13</sup>	0,88	0,17	3,69	1,27
2.10 <sup>14</sup>	0,84 (0,88)	0,19 (0,28)	4,40 (4,65)	1,46 (1,72)
7.10 <sup>14</sup>	1,04 (0,84)	0,23 (0,28)	3,30 (5,04)	1,10 (1,88)

**Tableau IV-2: Diamètre moyen et densité en nombre de la population de bulles en fonction de la fluence (zone 2 entre parenthèses)**

### IV.3.c. Evolution de la taille des bulles

Les évolutions du diamètre moyen en fonction de la fluence d'implantation sur les deux zones étudiées sont présentées sur la [Figure IV-4](#). Les résultats obtenus en zone 1 montrent que le diamètre moyen des bulles est relativement constant en fonction de la fluence compte tenu de la barre d'erreur. La valeur moyenne est  $0,85 \pm 0,42$  nm. La comparaison des deux zones indique une bonne reproductibilité des résultats.

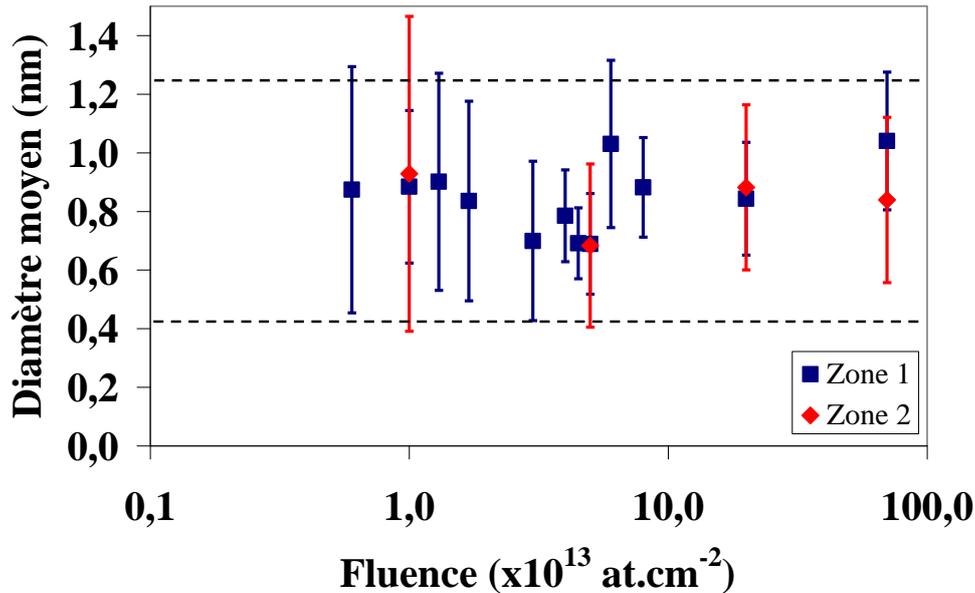


Figure IV-4: Evolution du diamètre moyen des bulles pour des implantations de fluences comprises entre  $6.10^{12}$  et  $7.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>

La Figure IV-5 représente la répartition en taille des bulles pour les fluences  $6.10^{12}$ ,  $6.10^{13}$  et  $7.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>. D'une manière générale pour l'ensemble des fluences, la distribution est bien modélisée par une distribution gaussienne sauf pour la fluence  $7.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>. A la fluence la plus élevée, la population de bulles semble être bimodale dans la zone 1. En effet, la population de bulles est divisée en deux tailles prépondérantes : 0,9-1,0 nm et 1,1-1,2 nm. Cependant, les incertitudes sur les diamètres moyens sont élevées et cette bimodalité n'a pas été observée dans la zone 2. Les paramètres des répartitions gaussiennes sont donnés dans le Tableau IV-3, ceux correspondants à la zone 2 sont entre parenthèses. Ces paramètres indiquent que la distribution en taille n'évolue pas de manière significative avec la fluence. De plus, les centres et les largeurs de gaussiennes obtenus pour la fluence  $7.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>,  $0,92 \pm 0,13$  nm et  $1,15 \pm 0,15$  nm confirment le caractère non significatif de la bimodalité observée.

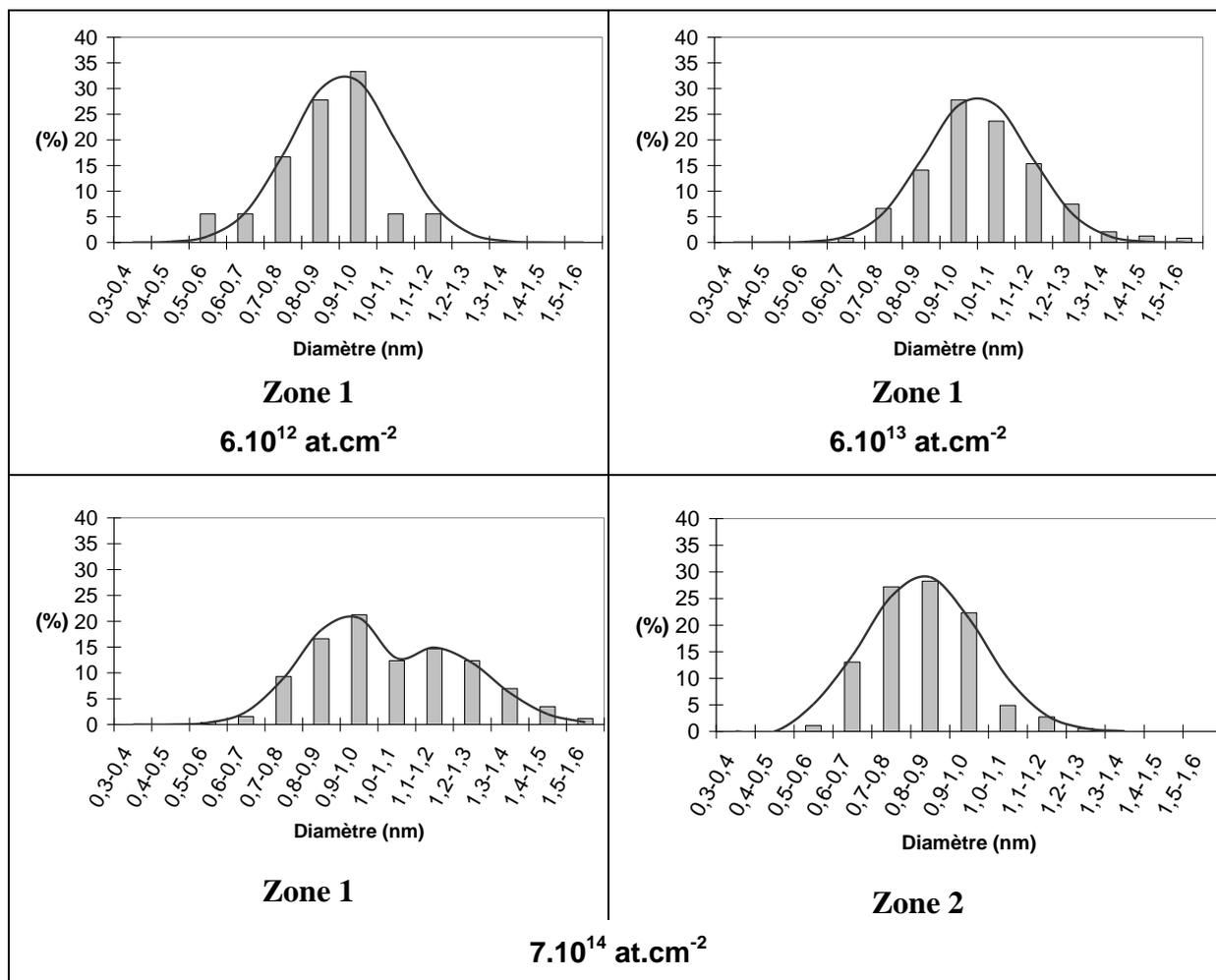


Figure IV-5: Répartition en taille des bulles de Xe pour les fluences  $6.10^{12}$ ,  $6.10^{13}$  et  $7.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>

Formule	$y = \frac{A}{\sigma_{theo} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_c}{\sigma_{theo}}\right)^2\right)$		
Fluence (at.cm <sup>-2</sup> )	$x_c$ : centre (nm)	$\sigma_{theo}$ : largeur (nm)	A : aire (%.nm)
$6.10^{12}$	0,91	0,14	11,5
$1.10^{13}$	0,83 (1,00)	0,15 (0,19)	10,2 (15,0)
$1,3.10^{13}$	0,89	0,11	9,2
$1,7.10^{13}$	0,82	0,10	10,0
$3.10^{13}$	0,70	0,12	9,0
$4.10^{13}$	0,78	0,11	10,0
$4,5.10^{13}$	0,67	0,11	10,3
$5.10^{13}$	0,67 (0,66)	0,12 (0,08)	10,3 (9,5)
$6.10^{13}$	1,00	0,14	10,0
$8.10^{13}$	0,87	0,14	9,9
$2.10^{14}$	0,78 (0,90)	0,11 (0,12)	9,6 (10,5)
$7.10^{14}$	0,92	0,13	6,9
	1,15 (0,83)	0,15 (0,15)	5,6 (11,0)

Tableau IV-3: Paramètres des distributions gaussiennes de la taille des bulles

### IV.3.d. Evolution de la densité

La Figure IV-6 représente l'évolution de la densité en fonction de la fluence, obtenue à partir des valeurs rapportées précédemment dans le Tableau IV-2. Les points expérimentaux montrent une augmentation de la densité de bulles avec la fluence jusqu'à  $2.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>. En effet, la densité varie de  $2,0 \pm 1,1. 10^{22}$  m<sup>-3</sup> pour la fluence  $6.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> à  $4,40 \pm 1,46.10^{23}$  m<sup>-3</sup> pour la fluence de  $2.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>. A partir de cette fluence, la densité sature. Nous avons ajusté les points expérimentaux à l'aide de l'expression suivante :  $D = D_{sat}[1 - \exp(-a.\phi)]$  où  $D$  est la densité (m<sup>-3</sup>),  $\phi$  est la fluence (at.cm<sup>-2</sup>) et  $a$  une section efficace. La densité à la saturation  $D_{sat}$  est de l'ordre de  $3,9 \pm 0,5.10^{23}$  m<sup>-3</sup> et la section efficace  $a$  est de l'ordre de  $2,4 \pm 0,8.10^{-14}$  cm<sup>2</sup>.

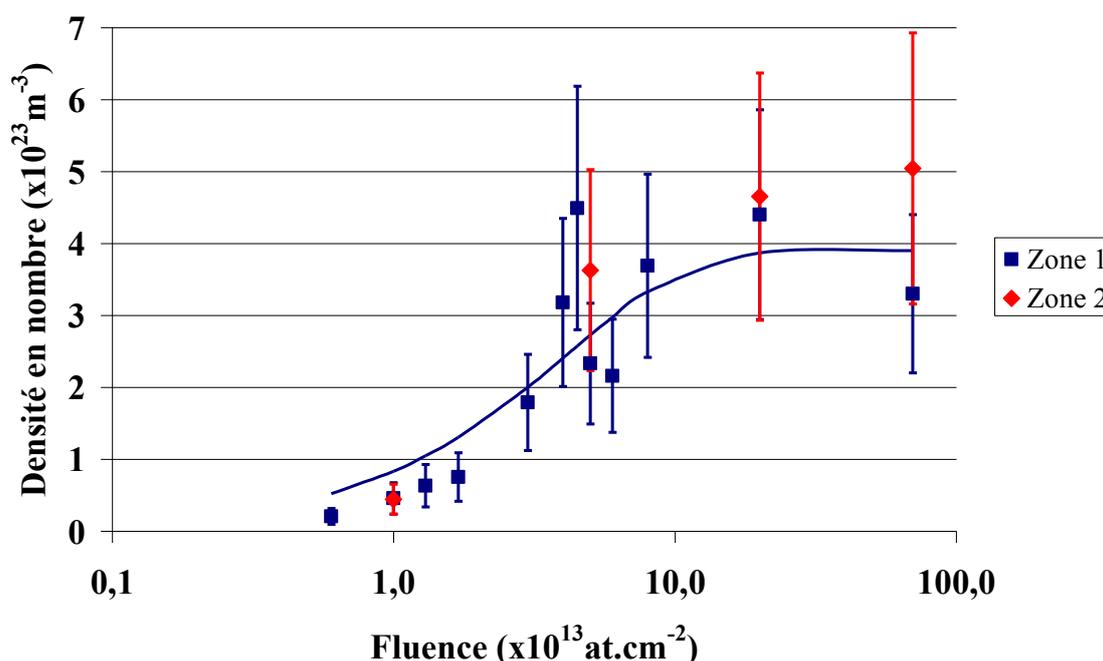


Figure IV-6: Evolution de la densité avec la fluence allant de  $3.10^{12}$  à  $7.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>

Cette première campagne d'expériences réalisée avec des implantations d'ions Xe<sup>3+</sup> d'énergie 390 keV à 600°C a permis de déterminer une fluence seuil de nucléation à partir de laquelle les bulles de gaz sont observables ; elle est de l'ordre de  $6.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. La densité en nombre de bulles augmente ensuite avec la fluence jusqu'à atteindre une saturation. Le diamètre moyen reste en revanche constant avec l'augmentation de la fluence.

### IV.4. Etude de la nucléation de cavités à 600°C

Une lame mince d'UO<sub>2</sub> a été implantée à 600°C en ligne dans le microscope avec des ions Au<sup>2+</sup> d'énergie 4 MeV délivrés par l'accélérateur ARAMIS. Une gamme de fluences allant de  $3.10^{12}$  à  $3.10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> a été explorée afin d'effectuer une comparaison avec l'étude du Xe<sup>3+</sup> d'énergie 390 keV présentée précédemment. Dans l'épaisseur de la lame mince, la concentration maximale de défauts varie de  $2,4.10^{-2}$  à 24 dpa mais la concentration maximale d'atomes Au n'excède pas  $10^{-2}$  % at./at. UO<sub>2</sub> à la fluence la plus élevée. Nous avons procédé à 11 irradiations successives, qui cumulées ont permis d'atteindre les fluences  $3.10^{12}$ ,  $8,5.10^{12}$ ,  $1,35.10^{13}$ ,  $1,75.10^{13}$ ,  $3.10^{13}$ ,  $5.10^{13}$ ,  $8.10^{13}$ ,  $1,5.10^{14}$ ,  $5.10^{14}$ ,  $1.10^{15}$  et  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.

A 600°C lors des irradiations avec des ions Au, les cavités n'ont pas été mises en évidence même à forte fluence. Les images obtenues pour l'échantillon vierge et aux fluences  $5.10^{13}$  et  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> sont données en Figure IV-7. Les contrastes noir-blanc mis en évidence sont soit des défauts, soient des zones amorphes. Le dioxyde d'uranium ne s'amorphisant pas [Matzke 1996], [Matzke & Whitton 1966], il s'agit donc de défauts qui vont évoluer en boucles de dislocations.

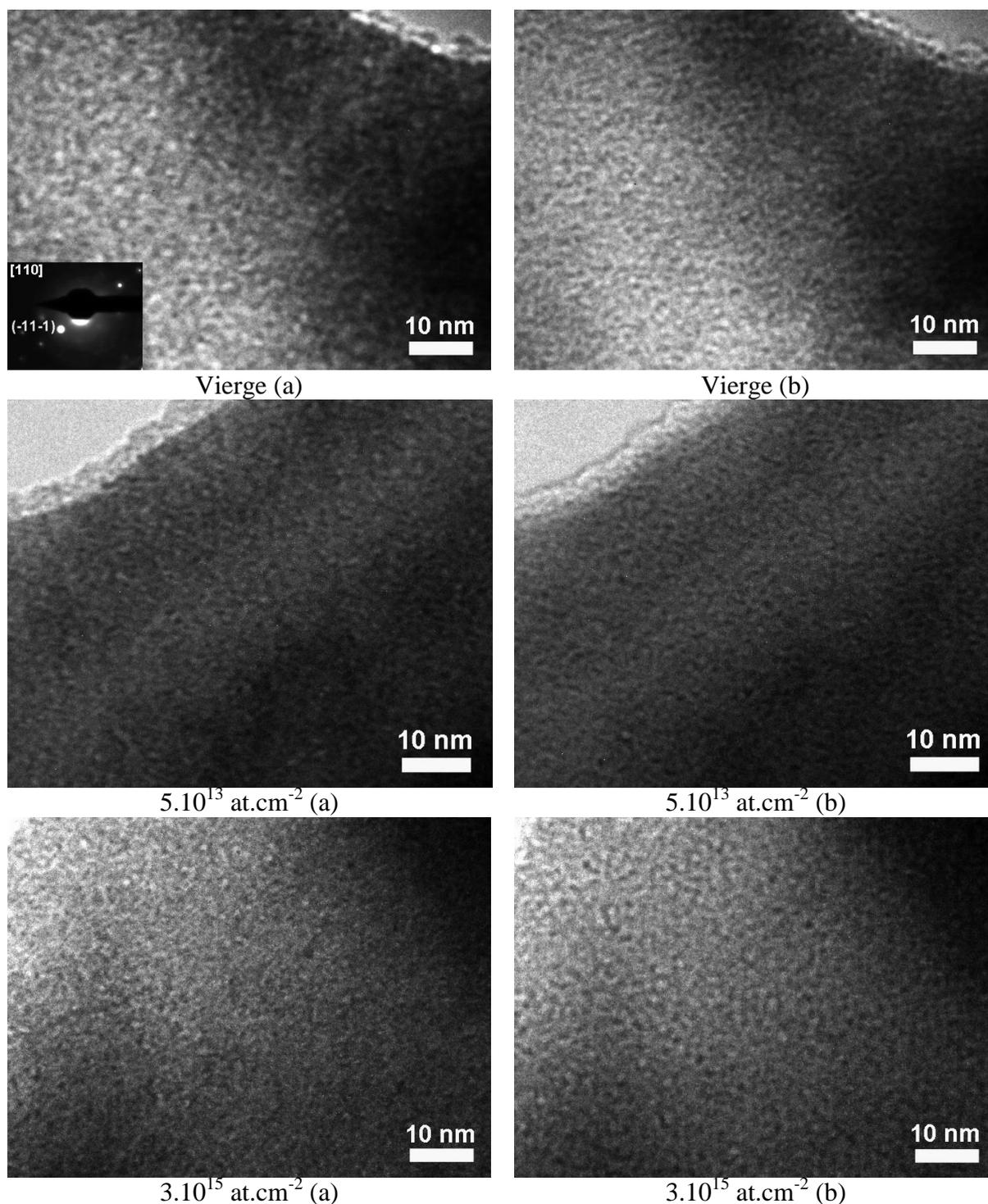


Figure IV-7 : Images MET de la lame mince d'UO<sub>2</sub> vierge puis irradiée avec des ions Au d'énergie 4 MeV à 600°C aux fluences  $5.10^{13}$  et  $3.10^{15}$  : (a) en condition de sous-focalisation et (b) en condition de sur-focalisation

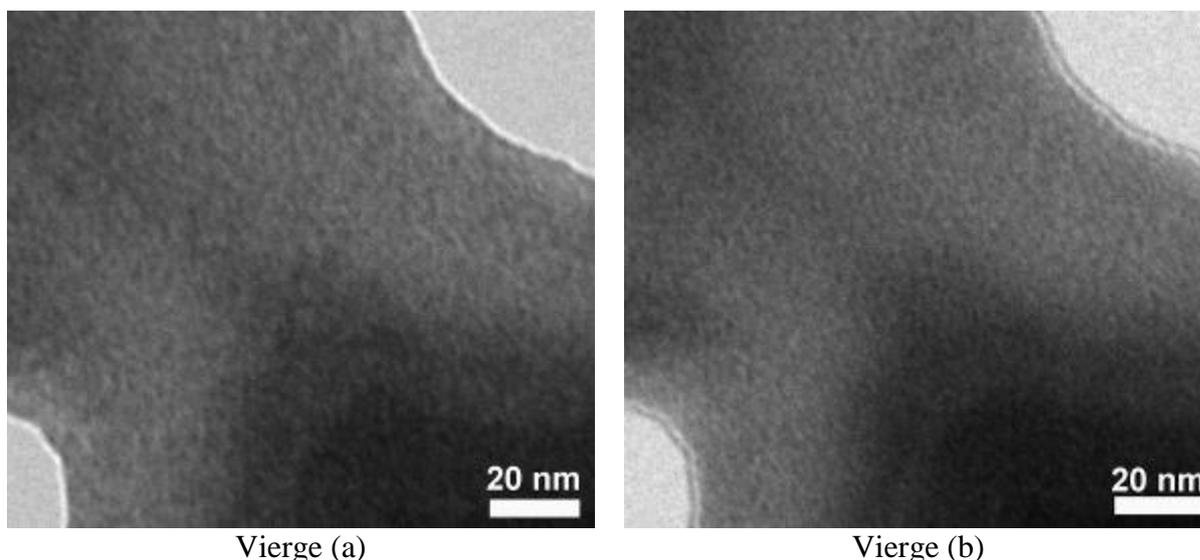
Ces irradiations Au d'énergie 4 MeV à 600°C couplées à des caractérisations MET n'ont pas permis de mettre en évidence la nucléation de cavités. A 600°C, il n'y a donc pas de cavités stables induites par l'irradiation. Afin de déterminer l'effet de la température sur la stabilité des cavités en l'absence d'atomes insolubles, une étude similaire a été réalisée à température ambiante.

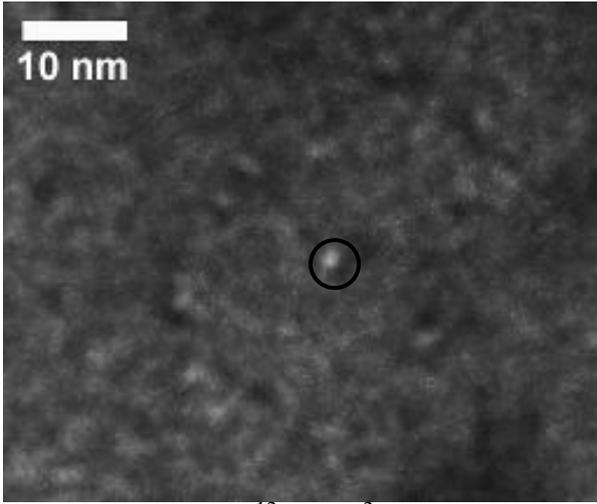
## IV.5. Etude de la nucléation de cavités à température ambiante

Une lame mince d'UO<sub>2</sub> a été irradiée à température ambiante en ligne dans le microscope avec des ions Au<sup>2+</sup> d'énergie 4 MeV. Une gamme de fluence allant de  $1,3 \cdot 10^{12}$  à  $2 \cdot 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> a été explorée. La concentration en défauts varie de  $10^{-2}$  à 1,6 dpa mais la concentration maximale d'atomes Au n'excède pas  $10^{-3}$  % at./at. UO<sub>2</sub> à la fluence la plus élevée. Nous avons ainsi procédé à 11 irradiations successives, qui cumulées ont permis d'atteindre les fluences  $1,3 \cdot 10^{12}$ ,  $5,7 \cdot 10^{12}$ ,  $7,6 \cdot 10^{12}$ ,  $1,3 \cdot 10^{13}$ ,  $1,7 \cdot 10^{13}$ ,  $2,2 \cdot 10^{13}$ ,  $3,9 \cdot 10^{13}$ ,  $5,7 \cdot 10^{13}$ ,  $7,6 \cdot 10^{13}$ ,  $10^{14}$  et  $2 \cdot 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>.

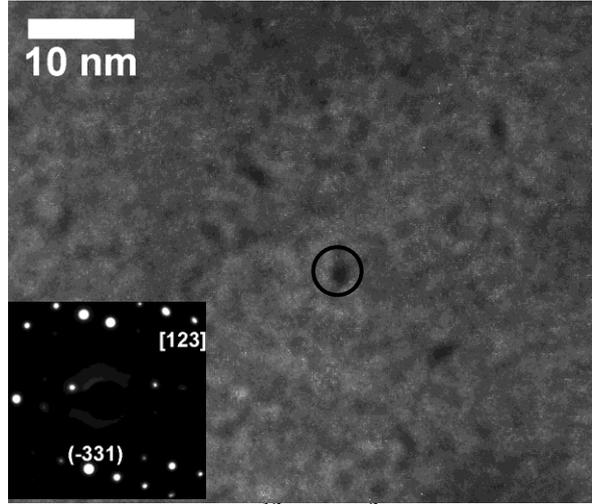
### IV.5.a. Images MET obtenues

Les images sous-focalisées et sur-focalisées obtenues pour l'échantillon vierge puis pour les fluences  $5,7 \cdot 10^{12}$ ,  $3,9 \cdot 10^{13}$ ,  $5,7 \cdot 10^{13}$  et  $2 \cdot 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> sont données en Figure IV-8. A la fluence la plus faible,  $1,3 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>, il nous a été impossible de mettre en évidence la présence de cavités. A partir de  $5,7 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>, la population de cavités a été caractérisée pour chaque fluence grâce à une analyse des images MET obtenues dans des conditions où le faisceau d'électrons était parallèle à un axe [123] comme illustré par le cliché de diffraction donné en Figure IV-8.

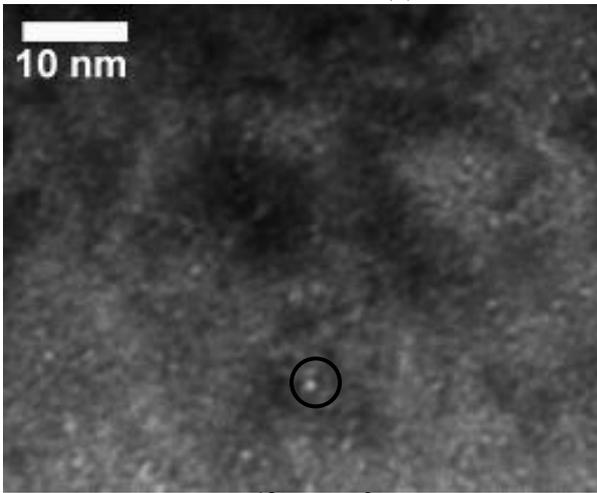




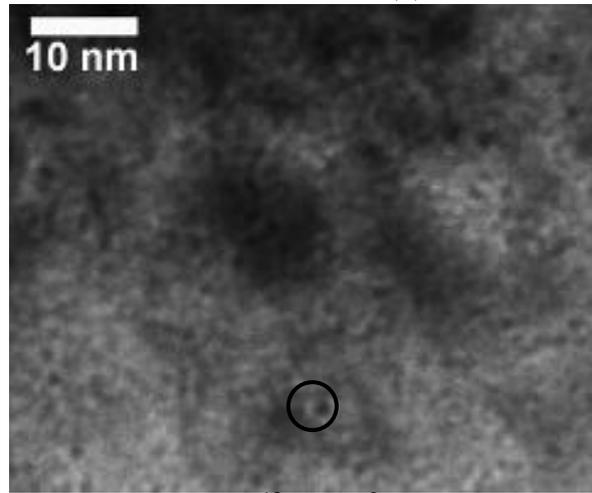
$5,7 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> (a)



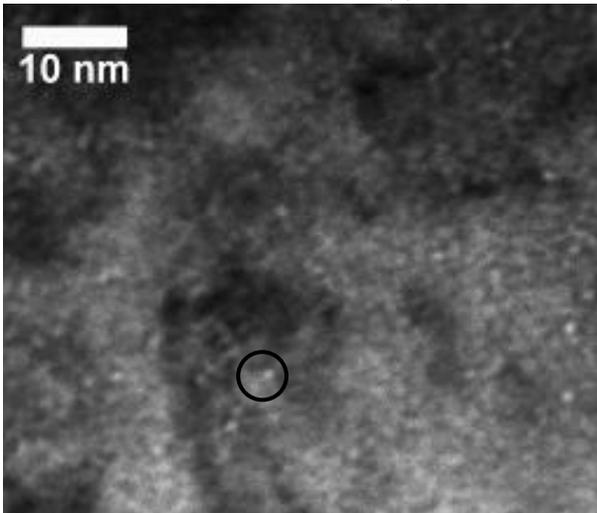
$5,7 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> (b)



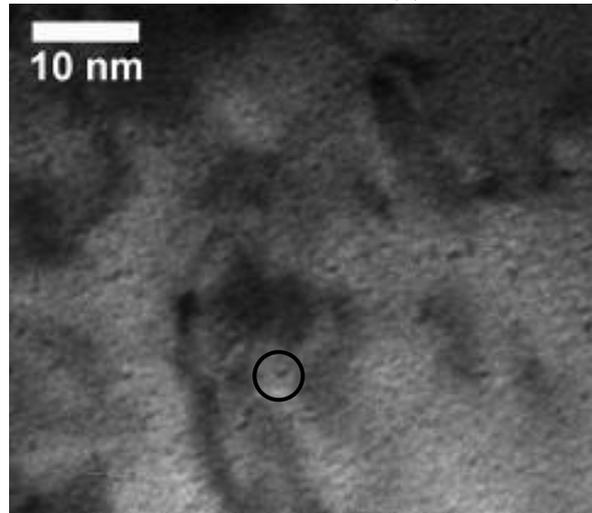
$3,9 \cdot 10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (a)



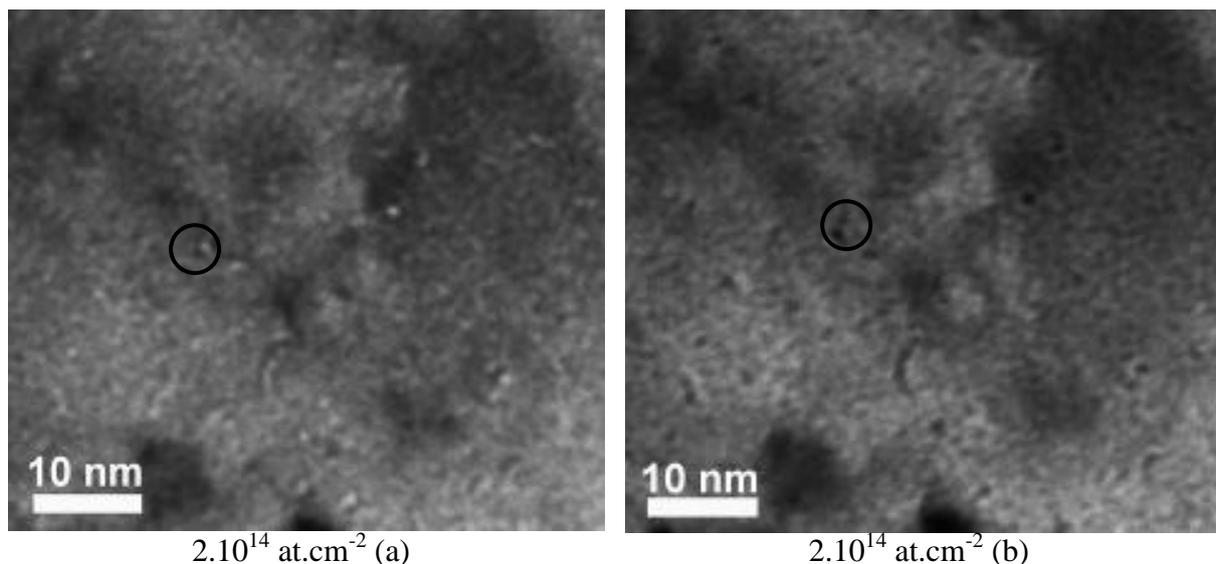
$3,9 \cdot 10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (b)



$5,7 \cdot 10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (a)



$5,7 \cdot 10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup> (b)



**Figure IV-8: Images MET de la lame mince d'UO<sub>2</sub> vierge puis irradiée avec des ions Au d'énergie 4 MeV à température ambiante aux fluences  $5,7.10^{12}$ ,  $3,9.10^{13}$ ,  $5,7.10^{13}$  et  $2.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ : (a) en condition de sous-focalisation: points brillants et (b) en condition de sur-focalisation: points foncés**

Pour chaque fluence à partir de  $5,7.10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$  le diamètre moyen, la distribution en taille et la densité de la population de cavités ont été déterminés.

#### IV.5.b. Caractéristiques de la population de cavités pour chaque fluence

La méthodologie de dépouillement et de calcul des incertitudes décrite dans le Chapitre II a été appliquée. Les valeurs de diamètres moyens et de densités obtenues pour chaque fluence sont rassemblées dans le [Tableau IV-4](#).

Fluence ( $\text{at.cm}^{-2}$ )	Diamètre moyen (nm)		Densité en nombre ( $\cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	
	Valeur	Incertitude	Valeur	Incertitude
$5,7.10^{12}$	1,11	0,36	0,23	0,10
$7,6.10^{12}$	1,04	0,28	0,72	0,32
$1,3.10^{13}$	0,80	0,20	0,91	0,38
$1,7.10^{13}$	0,76	0,18	1,68	0,66
$2,2.10^{13}$	0,86	0,16	2,65	0,99
$3,9.10^{13}$	0,89	0,17	2,95	1,09
$5,7.10^{13}$	0,75	0,15	4,74	1,73
$7,6.10^{13}$	0,98	0,18	3,16	1,19
$10^{14}$	0,94	0,16	4,50	1,64
$2.10^{14}$	0,91	0,16	4,42	1,60

**Tableau IV-4: Diamètre moyen et densité en nombre de la population de cavités en fonction de la fluence**

#### IV.5.c. Evolution de la taille des cavités

Les points expérimentaux obtenus lors des irradiations Au sont représentés en rose sur la Figure IV-9 et ceux des précédentes implantations Xe sont représentés en bleu. Les résultats montrent que le diamètre moyen des cavités est relativement constant en fonction de la fluence compte tenu de la barre d'erreur. La valeur moyenne est  $0,90 \pm 0,40$  nm pour l'irradiation Au à comparer à  $0,85 \pm 0,42$  nm pour l'implantation Xe.

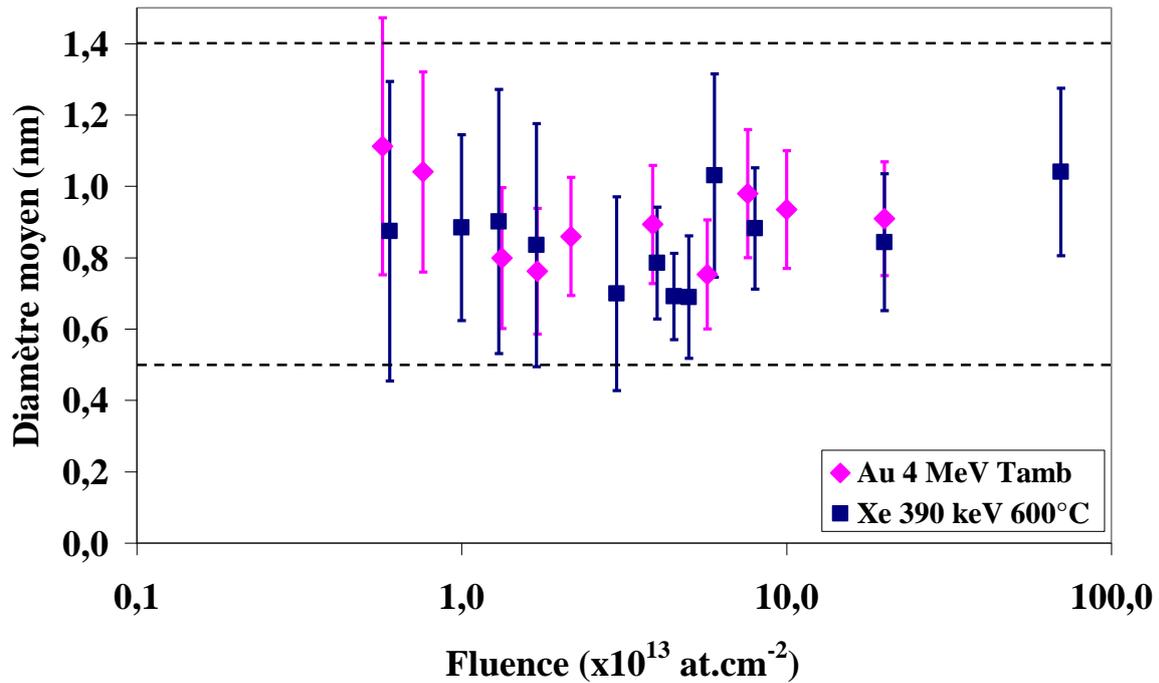


Figure IV-9: Evolution du diamètre moyen des bulles/cavités pour des implantations Xe et irradiations Au de fluences comprises entre  $5,7 \cdot 10^{12}$  et  $7 \cdot 10^{14}$  at.cm $^{-2}$

La Figure IV-10 représente la répartition en taille des cavités pour les fluences  $5,7 \cdot 10^{12}$ ,  $3,9 \cdot 10^{13}$ ,  $5,7 \cdot 10^{13}$  et  $2 \cdot 10^{14}$  at.cm $^{-2}$ . D'une manière générale pour l'ensemble des fluences, il s'agit d'une distribution gaussienne. Les paramètres des répartitions gaussiennes sont donnés dans le Tableau IV-5.

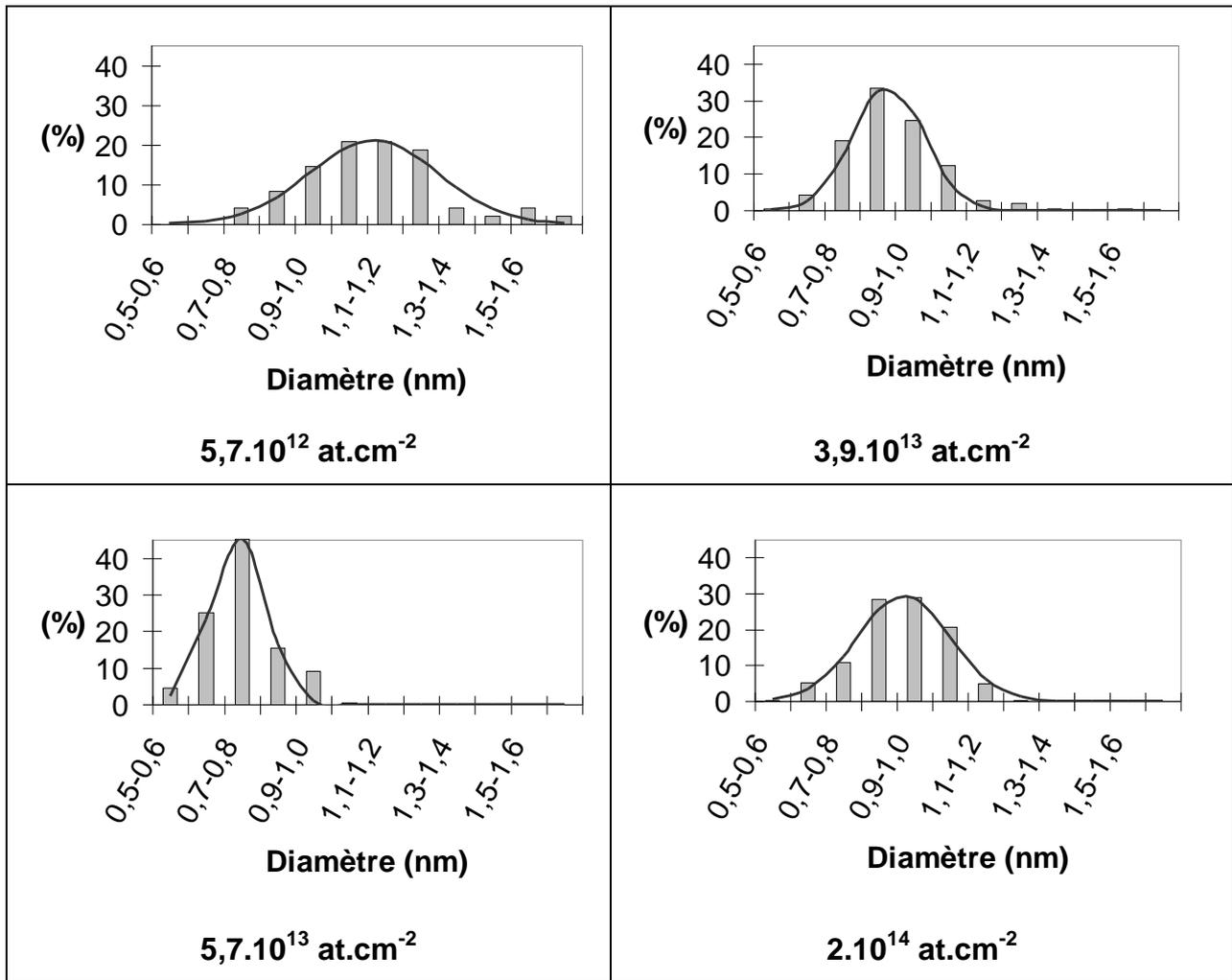


Figure IV-10: Répartition en taille des cavités pour les fluences  $5,7.10^{12}$ ,  $3,9.10^{13}$ ,  $5,7.10^{13}$  et  $2.10^{14}$   $\text{at.cm}^{-2}$

Formule	$y = \frac{A}{\sigma_{theo} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - x_c}{\sigma_{theo}}\right)^2\right)$		
Fluence ( $\text{at.cm}^{-2}$ )	$x_c$ : centre (nm)	$\sigma_{theo}$ : largeur (nm)	A : aire (%.nm)
$5,7.10^{12}$	1,12	0,18	9,50
$7,6.10^{12}$	1,05	0,20	11,0
$1,3.10^{13}$	0,75	0,09	8,20
$1,7.10^{13}$	0,75	0,10	7,70
$2,2.10^{13}$	0,85	0,09	8,00
$3,9.10^{13}$	0,88	0,10	8,50
$5,7.10^{13}$	0,74	0,08	8,80
$7,6.10^{13}$	0,98	0,12	8,70
$10^{14}$	0,92	0,12	8,70
$2.10^{14}$	0,92	0,13	9,60

Tableau IV-5: Paramètres des distributions gaussiennes de la taille des cavités

#### IV.5.d. Evolution de la densité

Pour chaque fluence, la densité a été calculée en faisant l'hypothèse d'une épaisseur de lame de 100 nm. Les résultats sont rapportés dans le [Tableau IV-4](#). La [Figure IV-11](#) représente l'évolution de la densité en fonction de la fluence pour l'irradiation  $\text{Au}^{2+}$  comparée à celle obtenue au cours de l'implantation  $\text{Xe}^{3+}$ . Les points expérimentaux montrent une augmentation de la densité de cavités avec la fluence jusqu'à  $2.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ . En effet, la densité varie de  $2,3 \pm 1,0. 10^{22} \text{ m}^{-3}$  pour la fluence  $5,7.10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$  à  $4,42 \pm 1,60.10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour la fluence de  $2.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ . A partir de cette fluence, la densité de cavités sature. Nous avons décrit les points expérimentaux à l'aide de la même expression que pour les implantations Xe :  $D = D_{\text{sat}}[1 - \exp(-a.\phi)]$  où  $D$  est la densité ( $\text{m}^{-3}$ ),  $\phi$  est la fluence ( $\text{at.cm}^{-2}$ ) et  $a$  une section efficace. La densité de cavités à la saturation  $D_{\text{sat}}$  est de l'ordre de  $4,5 \pm 0,4.10^{23} \text{ m}^{-3}$  et le paramètre section  $a$  est de l'ordre de  $2,9 \pm 1,4.10^{-14} \text{ cm}^2$ .

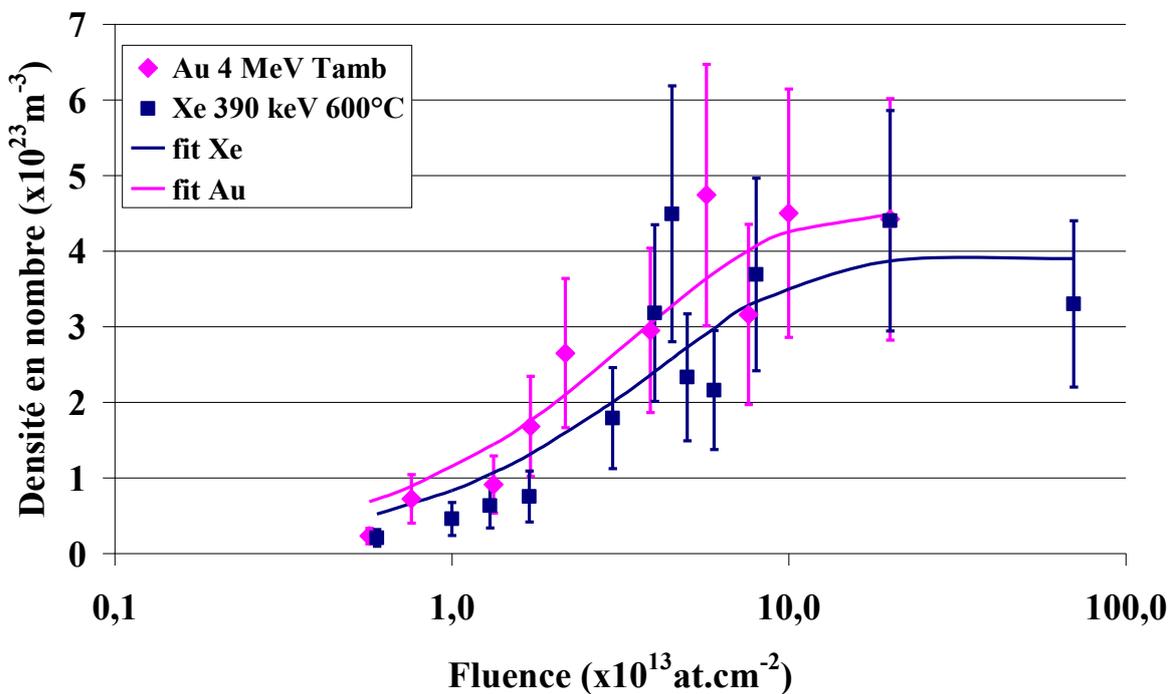


Figure IV-11: Evolution de la densité en nombre des cavités/bulles avec la fluence allant de  $3.10^{12}$  à  $7.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$

Ces irradiations  $\text{Au}^{2+}$  d'énergie 4 MeV à température ambiante couplées à des caractérisations en MET ont permis de mettre en évidence la présence de cavités. Nous avons également déterminé la concentration seuil de nucléation des cavités ainsi que l'évolution de la densité et du diamètre moyen des cavités, similaire à celle observée pour les bulles de Xe. Les résultats indiquent un lien fort entre la formation des agrégats lacunaires et la nucléation des bulles de gaz de fission qui va être discuté dans la suite de ce chapitre.

#### IV.6. Discussion des résultats

Les résultats obtenus dans ces deux campagnes d'expérience montrent que :

- Pour les implantations  $\text{Xe}^{3+}$  à 390 keV à  $600^\circ\text{C}$ , les premières bulles ont été mises en évidence à partir d'une fluence de  $6.10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$  correspondant à

$8.10^{-4}$  % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ . Avec la fluence, la densité de bulles augmente puis finit par saturer à  $3,9.10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Le plafond de densité est atteint pour une fluence de  $2.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$  correspondant à une concentration de gaz de 0,03 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$  et un endommagement de 1,6 dpa. Une section efficace de  $2,4.10^{-14} \text{ cm}^2$  a été déterminée. Le diamètre moyen des bulles reste constant à  $0,85 \pm 0,42 \text{ nm}$ .

- Les irradiations  $\text{Au}^{2+}$  à 4 MeV et à  $600^\circ\text{C}$  pour une gamme de fluence allant de  $3.10^{12}$  à  $3.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  équivalente à  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  % at./at.  $\text{UO}_2$  maximum dans la lame mince n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de cavités comme ce fût le cas précédemment.
- Pour les irradiations  $\text{Au}^{2+}$  à 4 MeV à température ambiante, des cavités ont été observées à partir d'une fluence de  $5,7.10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$ , puis l'évolution de leur densité est identique à celle des bulles de xénon avec une section efficace de  $2,9.10^{14} \text{ cm}^2$ . Une augmentation de la densité est observée jusqu'à saturation à la fluence  $2.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$  (1,6 dpa) à  $4,5.10^{23} \text{ m}^{-3}$ . La taille des cavités reste constante à environ  $0,90 \pm 0,40 \text{ nm}$ .

Dans cette partie nous allons discuter de trois points en nous appuyant sur des résultats de la littérature:

- La nucléation des bulles de gaz ;
- La stabilité des germes de défauts en température ;
- L'origine de la saturation de la densité des bulles et cavités.

#### IV.6.a. Conditions d'observation des bulles ou cavités

Les résultats obtenus sur des échantillons irradiés en  $\text{Au}^{2+}$  (4 MeV - température ambiante) montrent que les cavités peuvent se former dans le dioxyde d'uranium sans la présence d'un élément insoluble. Nous avons évalué le nombre d'atomes d'au par cavité en faisant l'hypothèse que tous les atomes au implantés dans la lame mince, soit 1,5 % des atomes accélérés, sont contenus dans les cavités, le nombre d'atomes d'au par cavité. Jusqu'à la fluence la plus élevée ( $2.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ ), moins d'un atome d'au est présent par cavité. Cette faible concentration en atomes insolubles ne pourrait donc pas jouer un rôle dans la nucléation des cavités.

Sabathier *et al.* [Sabathier *et al.* 2008], [Sabathier *et al.* 2011] ont étudié l'impact de l'énergie du pka (primary knock-on atom) sur la nucléation de bulles en caractérisant par MET des échantillons d' $\text{UO}_2$  implantés avec des ions  $\text{He}^+$  de 7 keV,  $\text{He}^+$  de 500 keV (1 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ) et  $\text{Xe}^{3+}$  de 390 keV (environ 2 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$ ) puis recuits. Le pka est le premier atome choqué du sous-réseau uranium ou oxygène par l'ion incident. En faisant varier l'énergie du pka, on fait varier la taille des cascades générées et ainsi la quantité et la nature des défauts créés. Lors d'irradiations ou d'implantations, l'échantillon est soumis à un spectre d'énergie des pka. Le principe de calcul ainsi que les spectres obtenus à l'aide du logiciel Coll elastic version 1.0.2 [Coll 2011] pour les différentes conditions d'implantations et d'irradiations décrites dans ce paragraphe sont présentées en [Annexe IV](#). Les spectres obtenus représentent l'énergie transmise aux atomes du sous-réseau uranium dans notre cas. L'énergie médiane appelée  $T_{1/2}$ , est l'énergie à laquelle 50 % des déplacements atomiques sont créés par des pka d'énergie inférieure à  $T_{1/2}$ . C'est un indicateur raisonnable de la taille moyenne des cascades de déplacements. Pour comparer les différentes implantations et irradiations expérimentales, nous comparerons donc les valeurs d'énergies  $T_{1/2}$ . Le paramètre  $T_{1/2}$  vaut respectivement 92 eV, 1 keV et 51 keV pour des implantations d'ions He d'énergie 7 keV et 500 keV et des ions Xe de 390 keV dans l'étude de Sabathier *et al.* (voir [Annexe IV](#)

pour les calculs). Dans l'échantillon implanté en Xe, les bulles sont visibles après recuit à 400°C pendant 20 min. Elles le sont également dans celui implanté en He de 500 keV, après recuit à 900°C pendant 35 min alors que les bulles n'ont pas pu être mise en évidence dans l'implanté He 7 keV recuit jusqu'à 750°C 1 h. Les conditions expérimentales et les résultats sont résumés dans le [Tableau IV-6](#) :

<b>Implantation</b>	He 7 keV	He 500 keV	Xe 390 keV
<b>T<sub>1/2</sub> (eV)</b>	92	1000	51000
<b>Observation</b>	Pas de bulles à l'ambiante comme après recuit 750°C 1 h	Bulles après recuit 900°C 35 min	Bulles après recuit 400°C 20 min

**Tableau IV-6 : Conditions d'observation de bulles dans l'étude de Sabathier *et al.* [Sabathier *et al.* 2011]**

Cette étude montre que pour une valeur de T<sub>1/2</sub> de 92 eV, les bulles de gaz ne sont pas visibles alors qu'elles le sont pour des valeurs de T<sub>1/2</sub> de 1 keV et 51 keV. L'énergie du pka a donc une influence sur l'observation de bulles. Des calculs de dynamique moléculaire classique effectués par Martin *et al.* [Martin *et al.* 2010] montrent que la superposition de cascades créées à partir de pka de 10 keV à 400°C forme une zone fondue qui se recristallise en formant au centre de la cascade des agrégats lacunaires et des boucles de dislocations d'interstitiels en périphérie de cascade. Ces agrégats lacunaires atteignent un diamètre de l'ordre du nanomètre à partir de 10 cascades superposées de 10 keV. L'impact de l'énergie du pka sur la formation de ces agrégats a été étudié pour des énergies comprises entre 100 eV et 10 keV [Abadie 2010]. La fonte partielle du matériau et la formation directe d'agrégats de lacunes sont observées pour des pka uranium d'énergie supérieure ou égale à 1 keV. Cette énergie est donc un seuil qui conditionne la formation de sites de nucléation hétérogène pour les bulles. Ce résultat est en accord avec l'absence de bulles de gaz dans les expériences de Sabathier *et al.* pour les implantations en hélium à une énergie de 7 keV correspondant à T<sub>1/2</sub> = 92 eV.

Nous avons ajusté les courbes de type  $D = D_{sat} [1 - \exp(-a\phi)]$  à nos points expérimentaux obtenus sur l'évolution de la densité en nombre de bulles/cavités en fonction de la fluence et obtenu des sections efficaces, *a*, égales à :

- $a_{Xe} = 2,4 \pm 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$  ;
- $a_{Au} = 2,9 \pm 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ .

Ces paramètres peuvent être comparés aux résultats obtenus en dynamique moléculaire classique via le volume désordonné calculé par la superposition des cascades de déplacements. Les résultats de Martin *et al.* [Martin *et al.* 2010b], [Martin *et al.* 2011] montrent que le volume désordonné à l'issue d'une cascade de déplacement initiée par un pka d'énergie E<sub>0</sub> inférieure à 80 keV peut être calculé suivant la formule suivante :  $V(\text{nm}^3) = 6,8E_0^{1,5} (\text{keV})$ . Dans les travaux de Van Brutzel *et al.* [Van Brutzel *et al.* 2006], l'étude montre qu'un pka d'énergie 80 keV donne naissance à plusieurs sous-cascades indépendantes, identiques aux cascades générées par un pka de E<sub>0</sub> = 20 keV, séparées les unes des autres d'une distance de 10 nm. Dans notre étude, les paramètres T<sub>1/2</sub> valent 51 keV et

440 keV pour des implantations Xe d'énergie de 390 keV et des irradiations Au d'énergie 4 MeV respectivement. Pour calculer le volume désordonné obtenu à la suite d'implantations/irradiations de Xe d'énergie 390 keV et d'Au de 4 MeV qui présentent des  $T_{1/2}$  supérieurs à 20 keV, nous devons prendre en compte la fragmentation des cascades en sous-cascades. Le nombre de sous-cascades est égal à  $T_{1/2}/E_0$  cascades de 20 keV comme l'ont montré Van Brutzel *et al.* [Van Brutzel *et al.* 2006], avec  $T_{1/2}$  l'énergie transférée par l'ion incident au sous-réseau qui crée 50 % des déplacements d'atomes, et  $E_0$  l'énergie d'une sous-cascade de 20 keV. L'ion incident perd son énergie dans le matériau par interactions nucléaire et électronique. Dans notre cas, seule l'énergie perdue lors des interactions nucléaires entre le projectile et la cible (notée  $E_{nucl}$ ) peut initier des cascades. Le nombre total de cascades est donc le rapport entre  $E_{nucl}$  et le  $T_{1/2}$  de l'ion considéré. Il est alors possible d'estimer le volume désordonné pour les ions Au et Xe d'énergie 4 MeV et 390 keV respectivement, en prenant simplement  $N$  fois le volume désordonné généré par un pka de 20 keV. Le facteur  $N$  est proportionnel au rapport de l'énergie  $E_{nucl}$  de l'ion considéré qui correspond à l'énergie perdue dans la lame par interactions nucléaires sur  $E_0$  l'énergie d'un pka de 20 keV, soit :

$$V(nm^3) = \frac{E_{nucl}}{T_{1/2}} \frac{T_{1/2}}{E_0} 6,8E_0^{1,5} (keV) = \frac{E_{nucl}}{E_0} 6,8E_0^{1,5} (keV) .$$

Dans le cadre des implantations avec des ions Xe d'énergie 390 keV, la totalité de l'énergie, 390 keV, est dissipée dans l'échantillon lors des implantations mais la part d'énergie perdue sous forme d'interactions nucléaires vaut 337 keV. Le volume désordonné vaut donc  $10250 \text{ nm}^3$ . Pour les irradiations Au d'énergie 4 MeV, le projectile perd au total 1 MeV dans la lame mince ( $e = 100 \text{ nm}$ ) et la contribution nucléaire sur cette énergie perdue dans la lame vaut  $E_{nucl} = 638 \text{ keV}$ . Le volume désordonné vaut par conséquent  $19400 \text{ nm}^3$ . En considérant une épaisseur d'échantillon de 100 nm, la section efficace apparente vaut alors respectivement :

- $a'_{Xe} = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$  ;
- $a'_{Au} = 1,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ .

Dans les calculs de dynamique moléculaire classique, les sections efficaces de nucléation doivent être corrigées par un terme d'efficacité lié à la superposition des cascades de déplacements. En effet, en dynamique moléculaire classique, un agrégat lacunaire de taille nanométrique n'est formé qu'au bout de la superposition de 10 cascades environ. La section efficace apparente doit donc être corrigée d'un facteur d'efficacité de 10 %, ce qui conduit à une section efficace réelle de nucléation d'agrégats de taille de 1 nm de  $1,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$  et  $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ . La section efficace trouvée est soumise à l'incertitude liée à l'épaisseur de la lame que l'on estime à 30%, soit  $1,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$  et  $1,9 \pm 0,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ . La section efficace de nucléation déterminée expérimentalement est inférieure à celle obtenue à partir des résultats de dynamique moléculaire d'un facteur dix environ. Cette différence peut s'expliquer par le fait que dans les simulations en dynamique moléculaire, la recombinaison des défauts est faible, ce qui conduit à des volumes désordonnés supérieurs.

#### IV.6.b. Stabilité des germes de défauts en température

L'absence de cavités dans les échantillons irradiés en  $\text{Au}^{2+}$  à une énergie de 4 MeV à  $600^\circ\text{C}$  montre que les cavités créées pour les mêmes conditions d'irradiation à température ambiante ne sont pas stables en température. Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'à  $600^\circ\text{C}$ , la réorganisation des défauts est opérante.

Ce résultat expérimental est contradictoire avec les résultats donnés en dynamique moléculaire classique où les cavités sont créées par la superposition de cascades de 10 keV à 400°C. Or, les cascades simulées ne sont séparées dans le temps que de 20 ps. Ceci indique que la recombinaison des défauts a lieu à une échelle de temps supérieure à celle effectuée en dynamique moléculaire classique, soit supérieure à 20 ps.

Lors des implantations en  $\text{Xe}^{3+}$  à 390keV à 600°C, les premières bulles ont été observées à une fluence de  $6.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>. La densité de bulles est alors de  $2,0 \pm 1,1.10^{22}$  m<sup>-3</sup>, ce qui revient à une moyenne de 22 atomes par bulle, concentration suffisante pour la stabiliser. Cela indique que la présence d'un élément insoluble est un paramètre indispensable à la stabilisation des cavités en température.

#### IV.6.c. Evolution de la densité de bulles et de cavités avec la fluence

Il est intéressant de comparer notre étude avec les résultats obtenus sur des combustibles irradiés en dépit du fait que les conditions d'irradiation neutronique sont sensiblement différentes de celles de l'implantation ionique.

Cornell et Turnbull [Cornell & Turnbull 1971] ont montré l'apparition de bulles sur combustible irradié à 1200°C, à partir d'un taux de fission de  $1,7.10^{25}$  fissions.m<sup>-3</sup> soit environ  $7.10^{-3}$  % at. GF/at. UO<sub>2</sub>. Dans notre étude, les bulles ont été mises en évidence à partir d'une fluence de  $6.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> correspondant à  $8.10^{-4}$  % at. GF/at. UO<sub>2</sub>. La concentration seuil d'apparition des bulles dans notre cas est donc plus basse que dans l'étude de Cornell et Turnbull mais cette différence peut s'expliquer par une température plus basse dans notre étude, donnant lieu à moins de recombinaisons. Notre étude montre que la densité de bulles augmente pour atteindre une saturation ( $3,9.10^{23}$  bulles.m<sup>-3</sup>) à partir d'une fluence de  $2.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> correspondant à une concentration de gaz de 0,03 % at. GF/at. UO<sub>2</sub> et un endommagement de 1,6 dpa. Excepté dans l'étude de Cornell et Turnbull [Cornell & Turnbull 1971], les observations de bulles trouvées dans la littérature ont toutes été obtenues sur du combustible irradié ou implanté contenant une concentration de gaz de fission élevée (supérieure à 0,23 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>), supérieure à la concentration de saturation déterminée dans notre étude. Les densités de bulles obtenues dans notre étude sont en accord avec celles de la littérature qui se situent autour de  $10^{23}$  m<sup>-3</sup>. [Nogita & Une 1993], [Nogita & Une 1994], [Nogita & Une 1995], [Nogita & Une 1997], [Nogita & Une 1998], [Kashibe *et al.* 1993], [Ray *et al.* 1992], [Cornell & Turnbull 1971], [Sabathier *et al.* 2008], [Evans 1992], [Sattonnay *et al.* 2006] (Voir Tableau I-7 Chapitre I).

La remise en solution du xénon par la destruction de bulles par les fragments de fission est évoquée dans la littérature pour expliquer l'observation de la saturation de densité. L'étude de Nelson [Nelson 1968] indique une énergie de remise en solution de 300 eV. Or, les études théoriques récentes en potentiels empiriques [Parfitt & Grimes 2009] ont montré que l'énergie de remise en solution d'un atome de xénon au travers d'une surface [111] était de 130 eV en considérant une probabilité de 50%. De plus, Schwen *et al.* [Schwen *et al.* 2009] ont simulé un matériau contenant une distribution homogène de bulles de xénon et démontré une probabilité de remise en solution très faible des atomes contenus dans les bulles. Enfin, dans notre étude, la saturation de la densité est observée dans un régime d'interactions principalement nucléaires. Ces résultats apportent des informations supplémentaires concernant les mécanismes de nucléation dans l'UO<sub>2</sub>, notamment sur la saturation de la

densité de bulles qui peut être obtenue dans un régime nucléaire et pas uniquement par une remise en solution des bulles sous irradiations comme mentionné dans la littérature par beaucoup d'auteurs sur combustibles irradiés.

## IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés d'une part à caractériser l'évolution d'une population de bulles de xénon dans  $\text{UO}_2$  en fonction de la fluence d'implantation et d'autre part à identifier le mécanisme de nucléation. Pour cela, nous avons mis en place des expériences paramétriques d'implantations ou d'irradiations couplées à des caractérisations MET *in situ* sur la plateforme JANNuS d'Orsay.

Les observations MET des échantillons implantés en xénon à une énergie de 390 keV à 600°C nous ont permis de suivre en ligne l'apparition de bulles de xénon à 600°C et leur évolution en fonction de la fluence. Les bulles ont été observées à partir d'une fluence de  $6 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> ( $8 \cdot 10^{-4}$  % at. GF/at.  $\text{UO}_2$  et  $5 \cdot 10^{-2}$  dpa). Avec la fluence, la densité de bulles augmente jusqu'à une saturation à  $3,9 \cdot 10^{23}$  m<sup>-3</sup> atteinte à une fluence de  $2 \cdot 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> (0,03 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$  et 1,6 dpa). Le diamètre moyen des bulles est constant, de l'ordre de  $0,85 \pm 0,42$  nm et la distribution en taille des bulles est monomodale.

- Cette étude montre que l'apparition des bulles ainsi que la saturation de la concentration en bulles apparaît à faible concentration de gaz.
- Les valeurs des grandeurs physiques de la population de bulles à saturation sont en accord avec celles publiées dans la littérature déduites d'observations MET sur les combustibles irradiés et implantés aux ions. En effet, dans ces études les densités en nombre de bulles nanométriques se situent entre  $2 \cdot 10^{23}$  m<sup>-3</sup> et  $9 \cdot 10^{23}$  m<sup>-3</sup>.

Du fait de cette faible variation des densités en nombre de bulles sur une large plage de taux de combustion et de concentration en gaz, le mécanisme de nucléation envisagé serait de type hétérogène. Les résultats expérimentaux de Sabathier *et al.* indiquent une influence de l'énergie du pka sur la nucléation de bulles de gaz. De plus, Abadie a montré en dynamique moléculaire classique la formation d'agrégats lacunaires de taille nanométrique à partir d'une énergie de pka de 1 keV à 400°C. Ces résultats nous ont poussés à démontrer expérimentalement la présence de germes de défauts et leurs évolutions sous irradiation. Nous avons donc réalisé des irradiations  $\text{Au}^{2+}$  d'énergie 4 MeV à 600°C et à température ambiante. Ce faisceau d'irradiation présente l'avantage d'une part de générer le même ordre de grandeur de défauts que les implantations Xe à 390 keV sans introduire d'atomes insolubles dans la lame mince. Pour l'irradiation à 600°C, aucune cavité n'est mise en évidence sur la gamme de fluence étudiée. Par contre, nous avons montré pour l'irradiation à température ambiante, la présence de cavités à partir d'une fluence de  $5,7 \cdot 10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup> et une évolution de leur densité identique à celle des bulles de xénon. La densité de cavités sature à la fluence de  $2 \cdot 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> (1,6 dpa) à une valeur de  $4,5 \cdot 10^{23}$  m<sup>-3</sup>. La taille des cavités reste constante à environ  $0,9 \pm 0,40$  nm et est du même ordre de grandeur que la taille des bulles dans le cas de l'implantation xénon.

- Ces résultats montrent que les cavités peuvent se former dans le dioxyde d'uranium sans la présence d'un élément insoluble à température ambiante mais qu'elles sont instables à 600°C, probablement par une réorganisation des défauts à cette température.

- Les évolutions identiques des densités de bulles et de cavités pour l'implantation en xénon à 390keV à 600°C et pour l'irradiation en or à 4 MeV à température ambiante confirment le caractère hétérogène de la nucléation.

La faible variation des densités de bulles sur une large plage de taux de combustion est expliquée dans la littérature par un phénomène de remise en solution par destruction des bulles lors d'interactions électroniques avec les fragments de fission. Les résultats obtenus dans notre étude montrent que l'évolution au cours de l'irradiation des germes de défauts, contrôlant la nucléation des bulles de gaz, peut également être à l'origine de cette saturation.

## Références

### [Abadie 2010]

C.Abadie, Etude en simulation des mécanismes d'endommagement sous irradiation dans le dioxyde d'uranium, Rapport de stage de Master, 2010.

### [Coll 2011]

Logiciel Coll elastic version 1.0.2, S.Bouffard, CEA-CNRS-ISMRA.

### [Cornell & Turnbull 1971]

R.M.Cornell, J.A.Turnbull, The nucleation of bubbles and re-solution effects in uranium dioxide irradiated at elevated temperatures, J. Nucl. Mater. 41, 87, 1971.

### [Evans 1992]

J.H.Evans, Effect of temperature on bubble precipitation in uranium dioxide implanted with krypton and xenon ions, J. Nucl. Mater. 188, 222-225, 1992.

### [Kashibe *et al.* 1993]

S.Kashibe, K.Une, K.Nogita, Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO<sub>2</sub> fuels with burnups of 6-83 GWd/t, J. Nucl. Mater., 206, 22, 1993.

### [Martin *et al.* 2010]

G.Martin *et al.*, Irradiation-induced heterogeneous nucleation in uranium dioxide, Physics Letters A 374, 30, 3038, 2010.

### [Martin *et al.* 2010b]

G.Martin *et al.*, Etude par dynamique moléculaire classique de l'endommagement du dioxyde d'uranium sous irradiation, Note technique SESC/LLCC, 2010.

### [Martin *et al.* 2011]

G.Martin, P.Garcia, L.V.Brutzel, B.Dorado, S.Maillard, Effect of cascade energy on defect production in uranium dioxide, Nuclear Instruments and Methods B 269, 1727, 2011.

### [Matzke 1996]

Hj.Matzke, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 65, 30, 1996.

### [Matzke & Whitton 1966]

Hj.Matzke & J.L.Whitton, Can. J. Phys. 44, 995, 1966.

### [Nelson 1968]

R.S.Nelson, The influence of irradiation on the nucleation of gas bubbles in reactor fuels, J. Nucl. Mater. 25, 2, 227, 1968.

### [Nogita & Une 1993]

K.Nogita, K.Une, Thermal recovery of radiation defects and microstructural change in irradiated UO<sub>2</sub> fuels, Journal of Nuclear Science and Technology 30, 9, 900, 1993.

### [Nogita & Une 1994]

K.Nogita, K.Une, Effect of grain size on microstructural change and damage recovery in UO<sub>2</sub> fuels irradiated to 23 GWj/t, Journal of Nuclear Science and Technology 31(9), 929, 1994.

### [Nogita & Une 1995]

K.Nogita, K.Une, Irradiation-induced recrystallization in high burnup UO<sub>2</sub> fuel, J. Nucl. Mater. 226, 302, 1995.

### [Nogita & Une 1997]

K.Nogita, K.Une, High resolution TEM of high burnup UO<sub>2</sub> fuel, J. Nucl. Mater., 250, 244, 1997.

### [Nogita & Une 1998]

K.Nogita, K.Une, High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup UO<sub>2</sub> fuels, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 141, 481, 1998.

### [Parfitt & Grimes 2009]

D.C.Parfitt, R.W.Grimes, Predicting the probability for fission gas resolution into uranium dioxide, J. Nucl. Mater. 392, 28, 2009.

### [Ray *et al.* 1992]

I.L.F.Ray, H.Thiele, Hj.Matzke, Transmission electron microscopy study of fission product behaviour in high burnup UO<sub>2</sub>, J. Nucl. Mater. 188, 90, 1992.

**[Sabathier *et al.* 2008]**

C.Sabathier *et al.*, In situ TEM study of temperature-induced fission product precipitation in UO<sub>2</sub>, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 266, 3027, 2008.

**[Sabathier *et al.* 2011]**

C.Sabathier *et al.*, Communication personnelle, 2011.

**[Sattonnay *et al.* 2006]**

G.Sattonnay, L.Vincent, F.Garrido, L.Thomé, Xenon versus helium behaviour in UO<sub>2</sub> single crystals: A TEM investigation, J. Nucl. Mater. 355, 131, 2006.

**[Schwen *et al.* 2009]**

D.Schwen, M.Huang, P.Bellon, R.S.Averback, Molecular dynamics simulation of intragranular Xe bubble re-resolution in UO<sub>2</sub>, J. Nucl. Mater. 392, 35, 2009.

**[Van Brutzel *et al.* 2006]**

L.Van Brutzel, M.Rarivomanantsoa, D.Ghaleb, Displacement cascade initiated with the realistic energy of the recoil nucleus in UO<sub>2</sub> matrix by molecular dynamics simulation, J. Nucl. Mater. 354, 28, 2006.

**[Ziegler 2008]**

J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, The Stopping and Range of Ions in Matter, version SRIM-2008.01, 2008.



---

## **Cinquième Chapitre**

### **V. Mécanismes de grossissement de bulles**

---

## V.1. Introduction

Le dernier objectif de cette étude est d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur les mécanismes de grossissement en température des bulles de gaz rare dans le dioxyde d'uranium. Comme cela a été décrit dans le Chapitre I, plusieurs mécanismes ont été envisagés dans la littérature : la migration-coalescence de bulles [Lösönen 2000], [Dollins 1976], [Dollins & Ocken 1972], [Gulden 1967] et la capture d'atomes et/ou de lacunes [Nogita & Une 1993], [Cornell 1971]. Ces atomes et/ou lacunes peuvent provenir soit de la matrice, donnant lieu à un mécanisme de grossissement par croissance soit des plus petites bulles, donnant lieu à un mécanisme de mûrissement d'Ostwald.

Le grossissement de bulles a surtout été étudié dans la littérature à l'aide de recuits *post irradiation* ayant pour effet une augmentation du diamètre des bulles à environ 50 nm concomitante avec une diminution de la densité à environ  $10^{21} \text{ m}^{-3}$  (voir Chapitre I). L'inconvénient de ces expériences est l'évolution simultanée de différents paramètres (température, concentration de gaz et de défauts, interaction entre produits de fission) qui rend l'interprétation des résultats délicate.

Pour cette étude, des expériences à effets séparés sur des échantillons d' $\text{UO}_2$  implantés et recuits entre 600 et 1500°C sont mises en place. Ensuite, des caractérisations MET permettent de montrer l'évolution en taille et densité de la population de bulles mais aussi celle de la microstructure en fonction de la température. Cette étude paramétrique met ainsi en évidence l'influence sur les populations de bulles du type de gaz, de la concentration en gaz et en défauts. L'effet de la technique de préparation de lames minces est également étudié par une comparaison des observations MET réalisées sur lames tripodes implantées puis recuites à celles réalisées sur des lames FIB préparées à partir d'échantillons massifs implantés puis recuits dans les mêmes conditions. Enfin, le couplage de caractérisations MET et d'analyses SAX (Spectroscopie d'Absorption des rayons X) à l'ESRF permet de déterminer l'environnement local des atomes de gaz et d'en déduire l'évolution de la pression interne des bulles et des proportions de gaz précipité et dissout en fonction de la température.

## V.2. Caractérisations MET sur lames tripodes implantées

Les résultats expérimentaux obtenus par caractérisations MET sur lames minces préparées à l'aide d'un tripode sont présentés dans cette partie. Les lames minces ont ensuite été implantées à basse énergie (< 400 keV) et recuites. Deux dispositifs de recuit ont été utilisés : un four métallique permettant d'atteindre des températures élevées jusqu'à 1800°C et un porte-échantillon chauffant pour les recuits de courte durée jusqu'à 1000°C. La reproductibilité des caractéristiques des populations de bulles obtenues suite à des recuits effectués dans ces deux dispositifs a été vérifiée (voir [Annexe II](#)).

Dans cette partie, les caractéristiques des populations de bulles (taille et densité en nombre), déterminées à partir des images MET selon la méthode développée dans le Chapitre II, ont été étudiées en fonction des paramètres suivants:

- La température ;
- Le type d'ion (Xe ou Kr) ;
- Le temps de recuit ;
- La concentration en gaz et en défauts ;
- La teneur en impuretés des échantillons vierges.

Nous nous sommes également intéressés aux évolutions microstructurales des échantillons implantés en fonction de la température

## V.2.a. Effet du type d'ion : comparaison xénon/krypton

L'effet du type d'ion a été étudié sur des lames minces implantées avec des ions Kr d'énergie 250 keV et des ions Xe d'énergie 400 keV. Ces énergies ont été choisies afin d'implanter les ions à la même profondeur, 70 nm environ au pic d'implantation (Figure V-1 [Ziegler 2008]). Avec une fluence identique pour les deux ions de  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>, la concentration de gaz est de 1 % at./at. UO<sub>2</sub>.

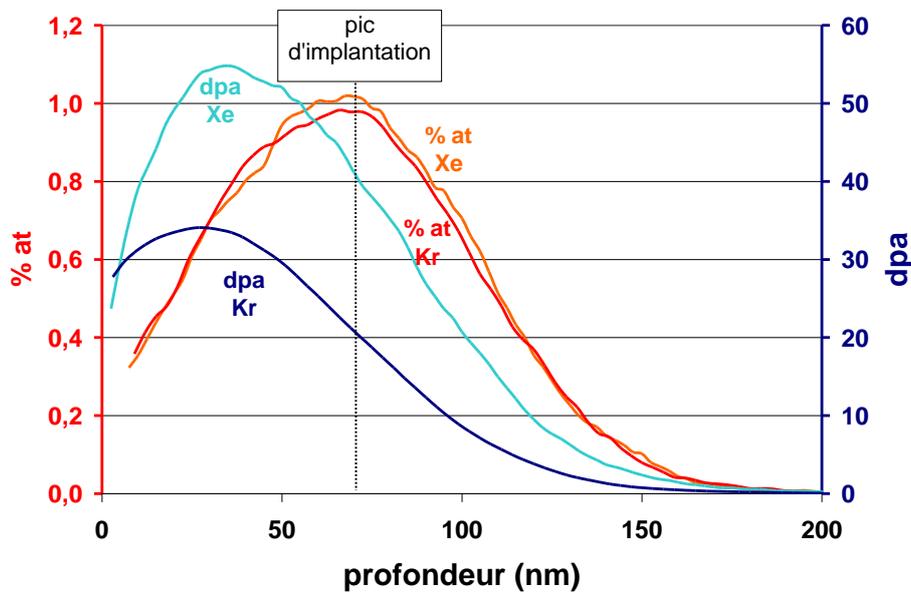


Figure V-1 : Profils d'implantation et de défauts (dpa) d'ions Xe d'énergie 400 keV et Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>

Les caractéristiques des populations de bulles pour tel qu'implanté ont été obtenues une semaine après l'implantation puis des recuits ont été effectués dans le four du Laboratoire UO<sub>2</sub> sous Ar-5% H<sub>2</sub> à différentes températures : 600°C, 800°C et 1000°C pendant 12 h, 1400°C pendant 4 h et 1500°C pendant 2 h. Sur les images MET obtenues, le grossissement des bulles est clairement mis en évidence comme en Figure V-2 et Figure V-3 pour le krypton et en Figure V-4 et Figure V-5 pour le xénon :

Kr 250 keV

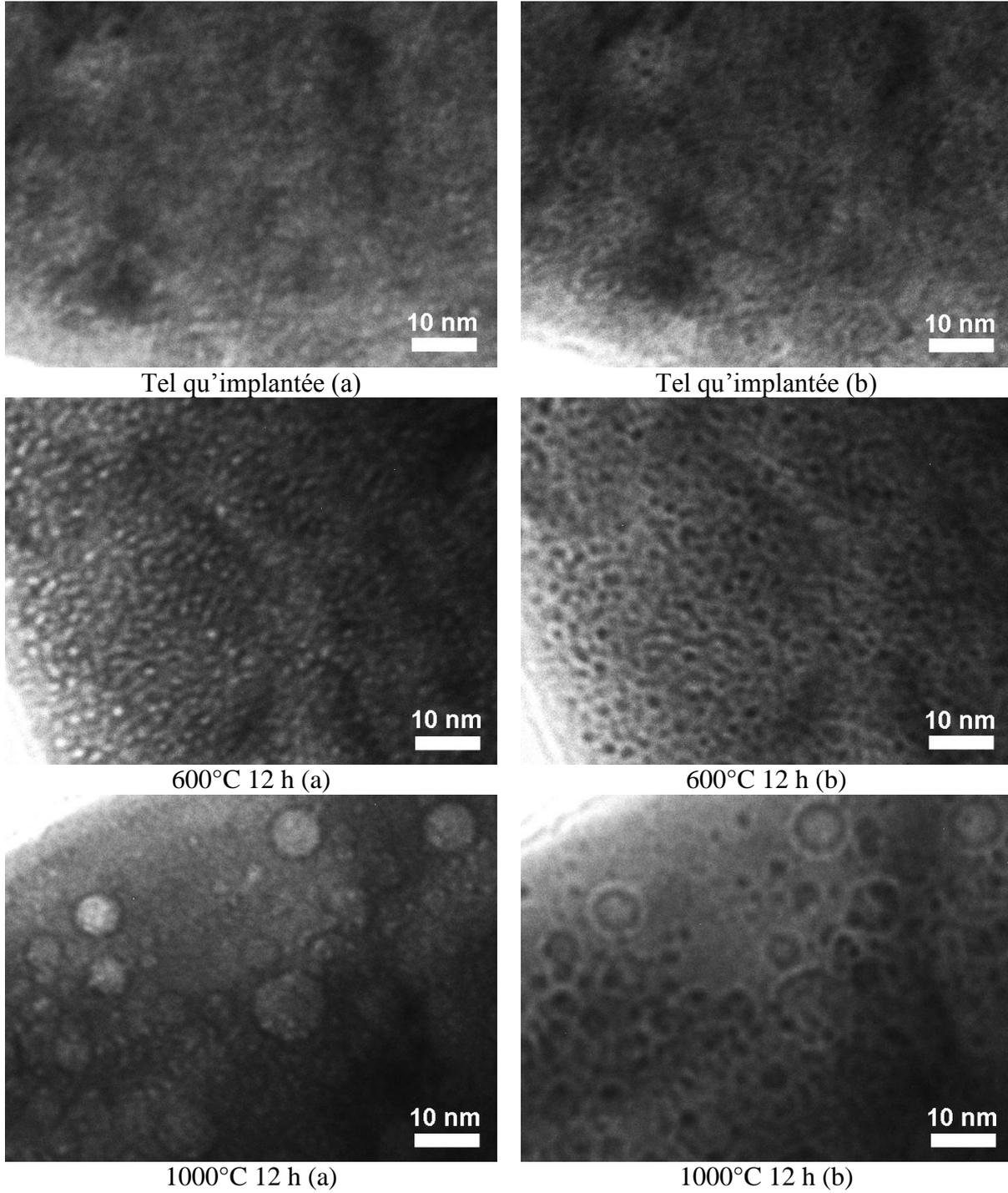


Figure V-2 : Images MET (a) sous-focalisée et (b) sur-focalisée des lames minces implantées avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> tel qu'implantée et recuites à 600°C et 1000°C 12 h

Kr 250 keV

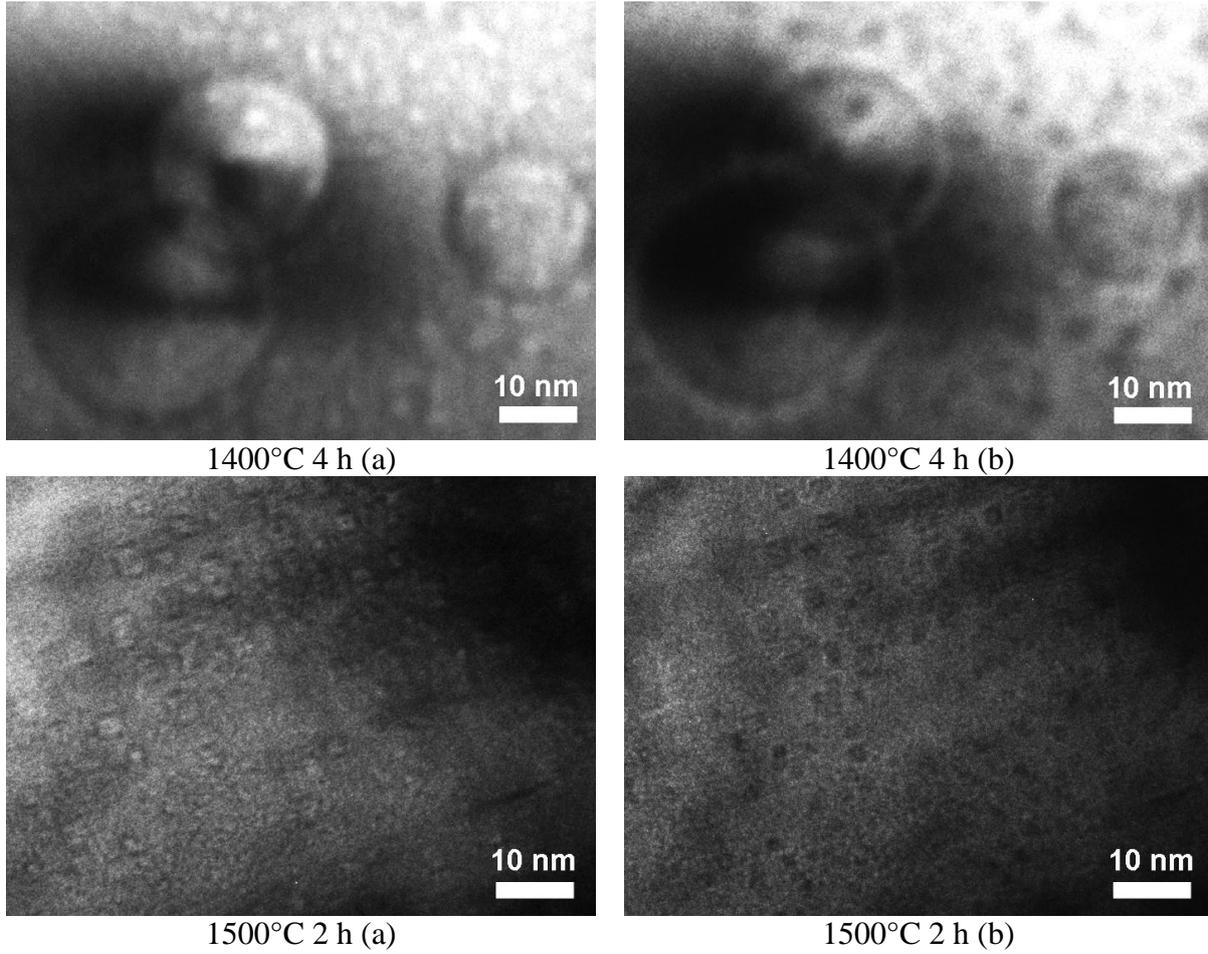
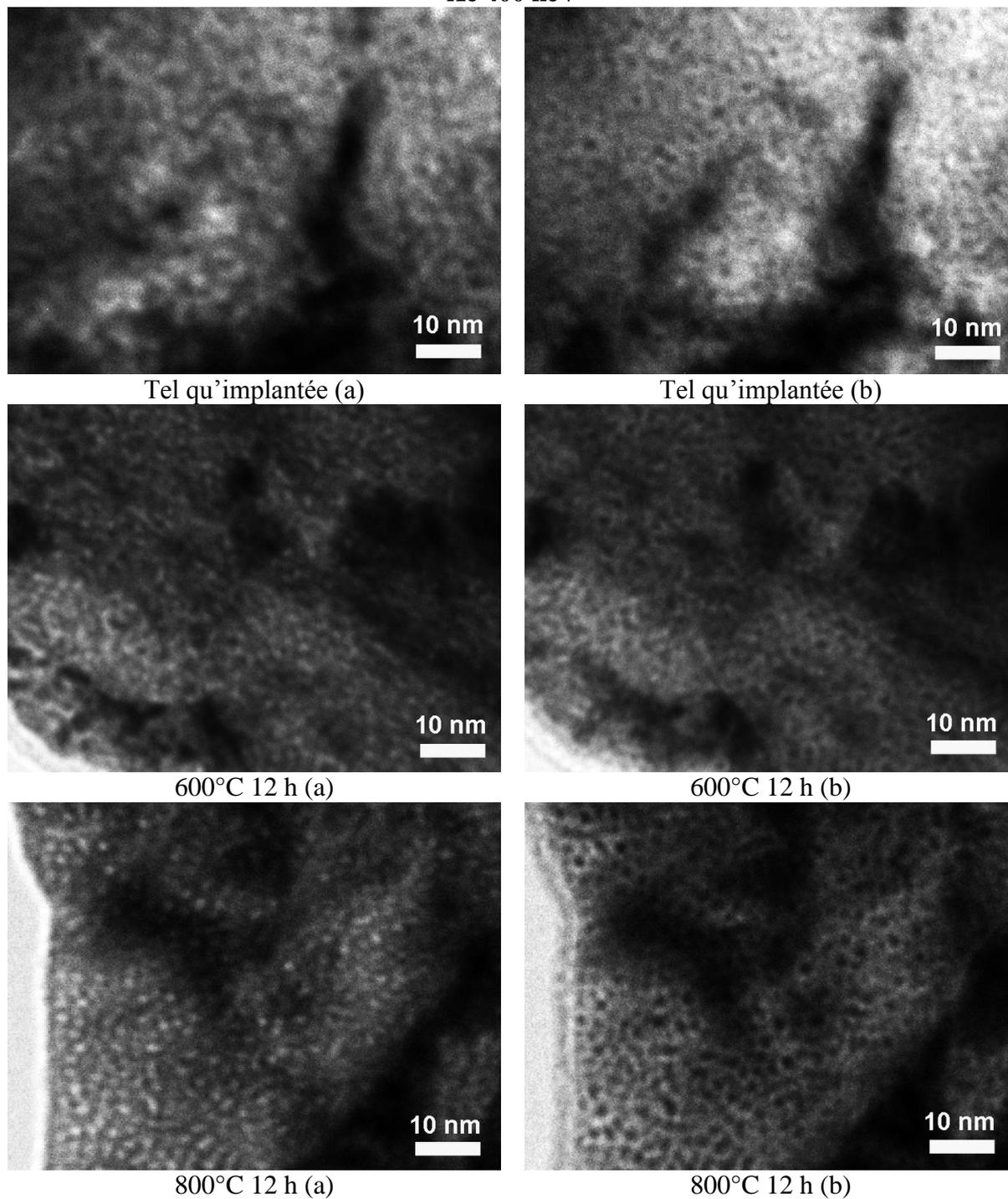


Figure V-3 : Images MET (a) sous-focalisée et (b) sur-focalisée des lames minces implantées avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuites à 1400°C 4 h et 1500°C 2 h

**Xe 400 keV**



**Figure V-4 : Images MET (a) sous-focalisée et (b) sur-focalisée des lames minces implantées avec des ions Xe d'énergie 400 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> tel qu'implantée et recuites à 600°C et 800°C 12 h**

Xe 400 keV

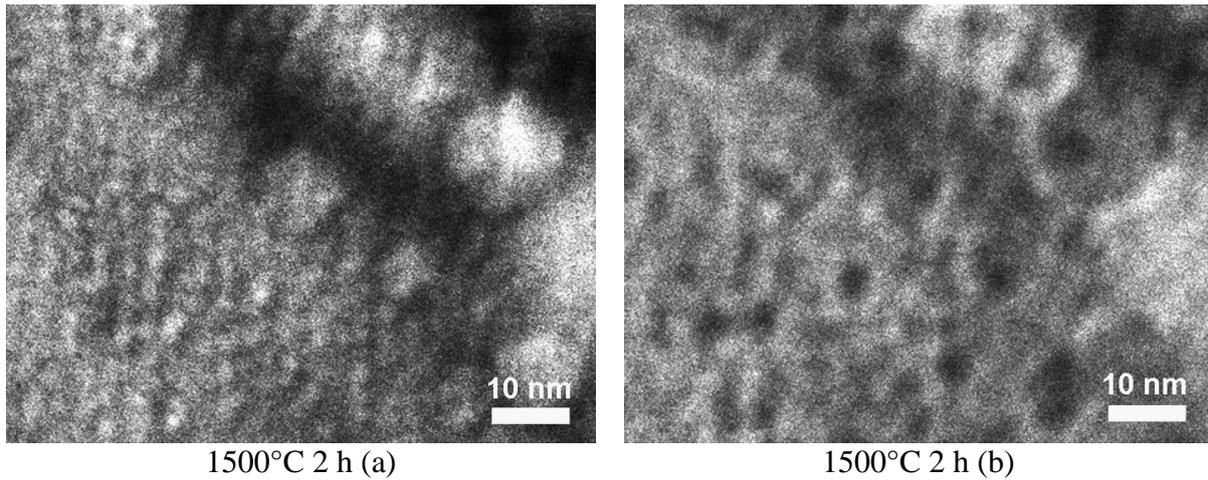


Figure V-5 : Images MET (a) sous-focalisée et (b) sur-focalisée de la lame mince implantée avec des ions Xe d'énergie 400 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> recuite à 1500°C 2 h

L'évolution du diamètre moyen et de la densité en nombre est présentée en Figure V-6 et les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau V-1 :

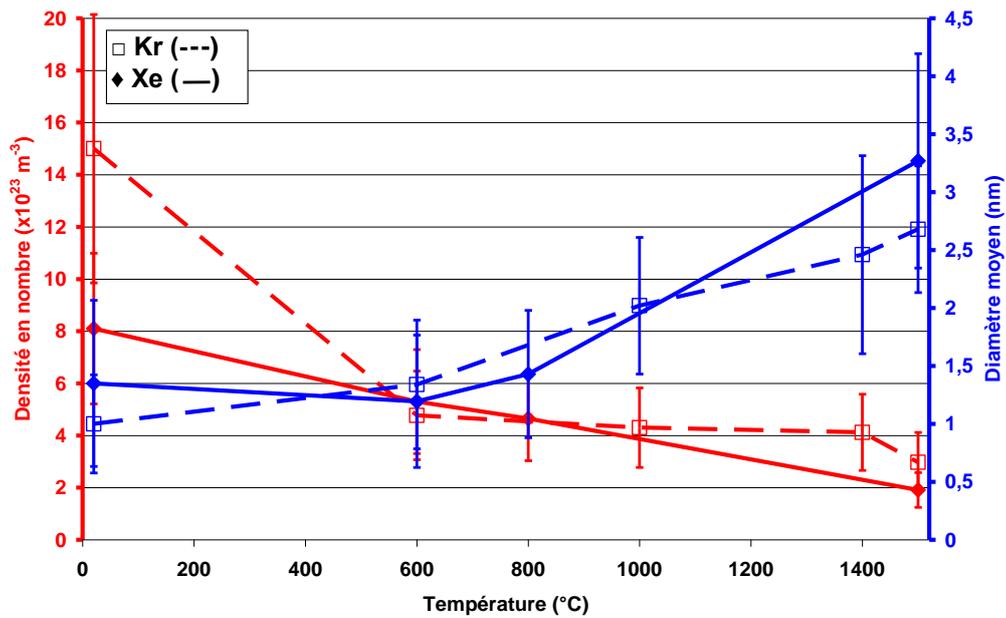


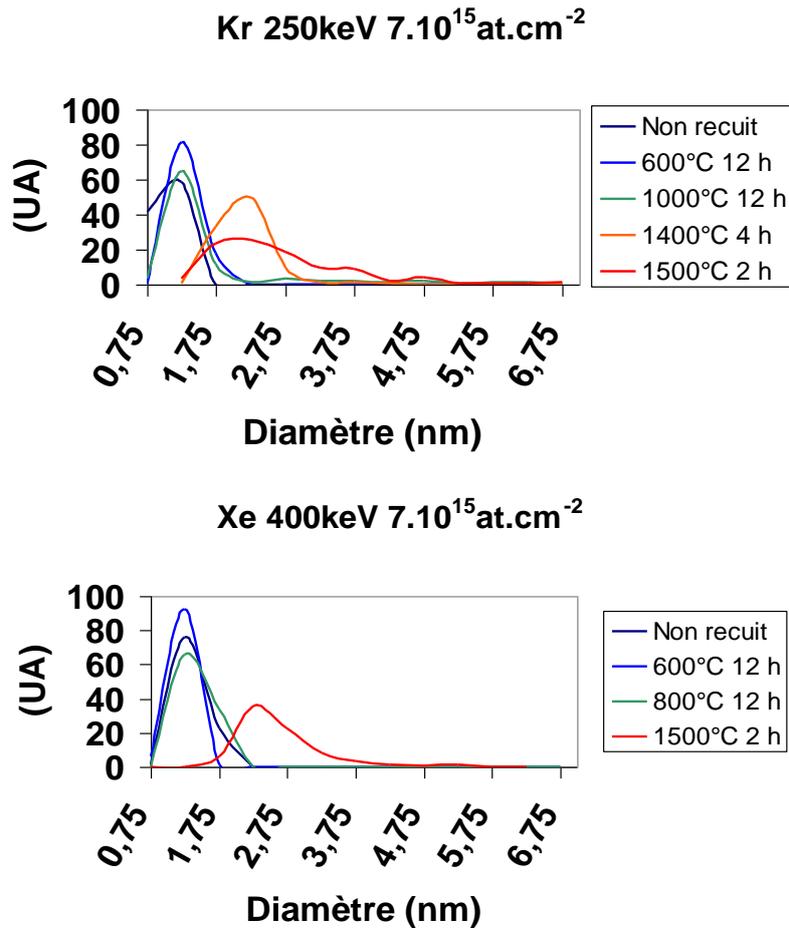
Figure V-6 : Evolution du diamètre moyen et de la densité de bulles en fonction de la température pour des lames minces implantées en Xe 400 keV et en Kr 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>

Ion	Température	Diamètre (nm)	±	Densité ( $\times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	±
Xe	Non recuit	1,3	0,7	8,1	2,9
	600°C 12 h	1,2	0,6	5,3	0,2
	800°C 12 h	1,4	0,5	4,6	1,6
	1500°C 2 h	3,3	0,9	1,9	0,7
Kr	Non recuit	1,0	0,4	15,0	5,1
	600°C 12 h	1,3	0,5	4,8	1,7
	1000°C 12 h	2,0	0,6	4,3	1,5
	1400°C 4 h	2,5	0,8	4,1	1,5
	1500°C 2 h	2,7	0,5	3,0	1,1

**Tableau V-1 : Caractéristiques des populations de bulles obtenues dans les lames minces implantées en Xe 400 keV et en Kr 250 keV à la fluence  $7.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  et recuites**

Ces résultats mettent en évidence un grossissement des bulles avec la température. En effet, entre tel qu'implanté et recuit à 1500°C pendant 2 h, le diamètre moyen des bulles passe de  $1,3 \pm 0,7 \text{ nm}$  à  $3,3 \pm 0,9 \text{ nm}$  pour le xénon et de  $1,0 \pm 0,4 \text{ nm}$  à  $2,7 \pm 0,5 \text{ nm}$  pour le krypton. Les densités en nombre diminuent et passent de  $8,1 \pm 2,9.10^{23} \text{ m}^{-3}$  à  $1,9 \pm 0,7.10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour le xénon et de  $15,0 \pm 5,1.10^{23} \text{ m}^{-3}$  à  $3,0 \pm 1,1.10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour le krypton. Par ailleurs, les populations de bulles obtenues par implantation d'ions xénon et krypton suivent la même évolution en température. Seule une légère différence entre xénon et krypton est observée sur les densités en nombre des échantillons tels qu'implantés. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les échantillons tels qu'implantés contiennent plus de contraintes que les échantillons recuits. Ces contraintes sont visibles sur les images MET sous forme de zone plus sombres et rendent le dépouillement plus difficile.

Le grossissement des bulles est également mis en évidence à l'aide de l'évolution en température des distributions en taille (Figure V-7) :



**Figure V-7 : Evolution des distributions en taille observées dans les lames minces implantées avec des ions Kr d'énergie 250 keV ou Xe d'énergie 400 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuites à différentes températures**

La [Figure V-7](#) indique une évolution des distributions en taille avec la température de recuit. En effet, d'une distribution centrée sur un diamètre d'environ 1 nm dans les échantillons tels qu'implantés, on passe à une distribution légèrement plus étalée après recuit à 1000°C pendant 12 h. Après recuit à 1500°C pendant 2 h, non seulement la distribution s'étale mais on observe également un déplacement du pic vers un diamètre d'environ 2 nm, illustrant un grossissement des bulles nanométriques initiales.

Il faut noter que l'échantillon implanté avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuit à 1500°C pendant 2 h présente une population de bulles légèrement différente des autres échantillons (voir [Figure V-3](#)). En effet, l'échantillon implanté avec des ions Xe puis recuit à 1500°C pendant 2 h présente des diamètres variant de 1,5 à 27,9 nm, alors que le diamètre des bulles dans l'échantillon implanté avec des ions Kr recuit dans les mêmes conditions ne varie que de 1,3 à 6,7 nm. La fraction de grosses bulles de diamètre supérieur à 7 nm dans les autres échantillons étant inférieure à 5 % elle contribue très peu à la valeur du diamètre moyen. Ce qui explique que les diamètres moyens soient cohérents entre eux malgré des images montrant de très grosses bulles dans certains cas.

## V.2.b. Effet du temps de recuit

Pour étudier l'effet du temps de recuit, nous avons comparé les populations de bulles obtenues dans des lames minces implantées avec des ions krypton d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> (soit 1 % at./at. UO<sub>2</sub>) puis recuites dans le four du Laboratoire UO<sub>2</sub> sous Ar-5% H<sub>2</sub> à 600, 800 et 1000°C pendant 30 min ou 12 h. Les caractéristiques des populations de bulles obtenues sont illustrées par la Figure V-8 et rassemblées dans le Tableau V-2. Une légère différence de densités est observée entre les deux temps de recuit à 600°C et 1000°C mais elle ne semble pas significative. Les diamètres moyens évoluent peu en fonction du temps de recuit compte tenu des incertitudes expérimentales.

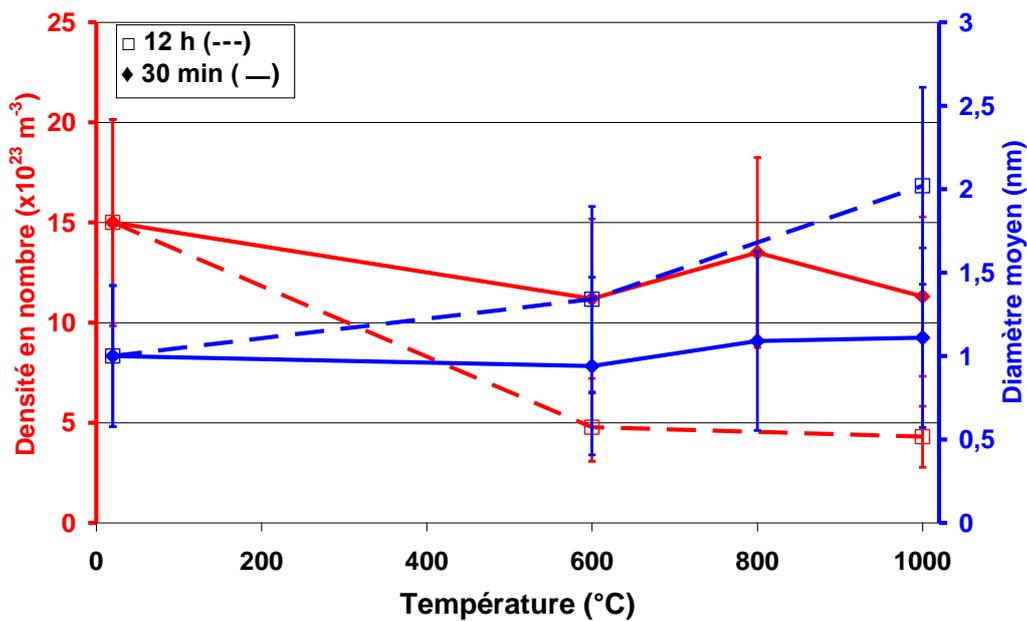


Figure V-8 : Evolution du diamètre moyen et de la densité de bulles en fonction de la température pour des lames minces implantées avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> : effet du temps de recuit

Durée de recuit	Température	Diamètre (nm)	±	Densité ( $\times 10^{23}$ m <sup>-3</sup> )	±
Non recuit	***	1,0	0,4	15,0	5,1
30 min	600°C	0,9	0,5	11,2	4,0
	800°C	1,1	0,5	13,5	4,7
	1000°C	1,1	0,5	11,3	4,0
12 h	600°C	1,3	0,5	4,8	1,7
	1000°C	2,0	0,6	4,3	1,5

Tableau V-2 : Caractéristiques des populations de bulles obtenues dans les lames minces implantées avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et recuites : effet du temps de recuit

Par contre, si l'on compare les distributions en tailles obtenues pour les deux temps de recuit à 1000°C (Figure V-9), on remarque un étalement de la distribution pour le recuit de 12 h. En effet, la proportion de bulles de diamètre supérieur à 2 nm représente 20 % de la totalité des bulles tandis qu'elle est nulle dans le cas du recuit de 30 min.

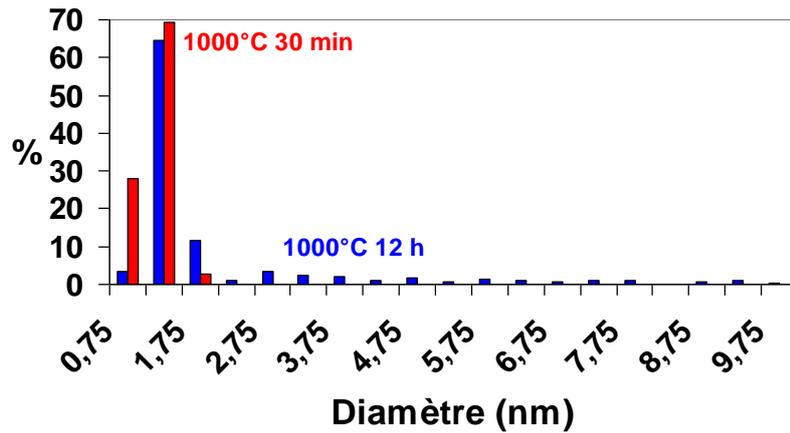


Figure V-9 : Evolution des distributions en taille observées dans les lames minces implantées avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuites à 1000°C pendant 30 min ou 12 h

### V.2.c. Effet de la concentration de gaz

Pour étudier l'effet de la concentration de gaz nous avons implanté des lames minces en xénon à 400 keV à deux fluences  $3,5.10^{15}$  et  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>, correspondant à des concentrations de gaz au pic d'implantation de 0,5 et 1 % at./at. UO<sub>2</sub>.

Après caractérisation MET de la population de bulles dans les lames minces telles qu'implantées, celles-ci ont ensuite été recuites *in situ* dans le porte-objet chauffant sous vide secondaire à 600, 800 et 1000°C pendant 30 min. Les évolutions du diamètre moyen et de la densité en nombre obtenues sont présentées en Figure V-10 et les résultats dans le Tableau V-3.

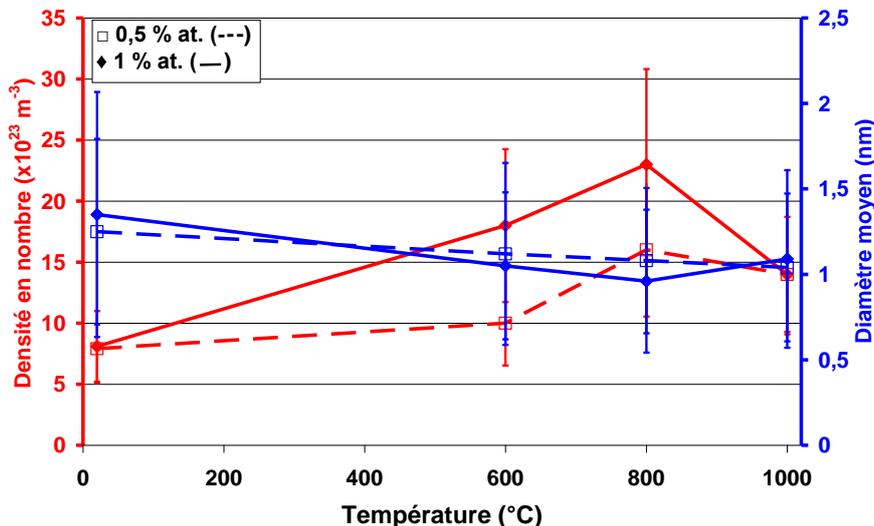
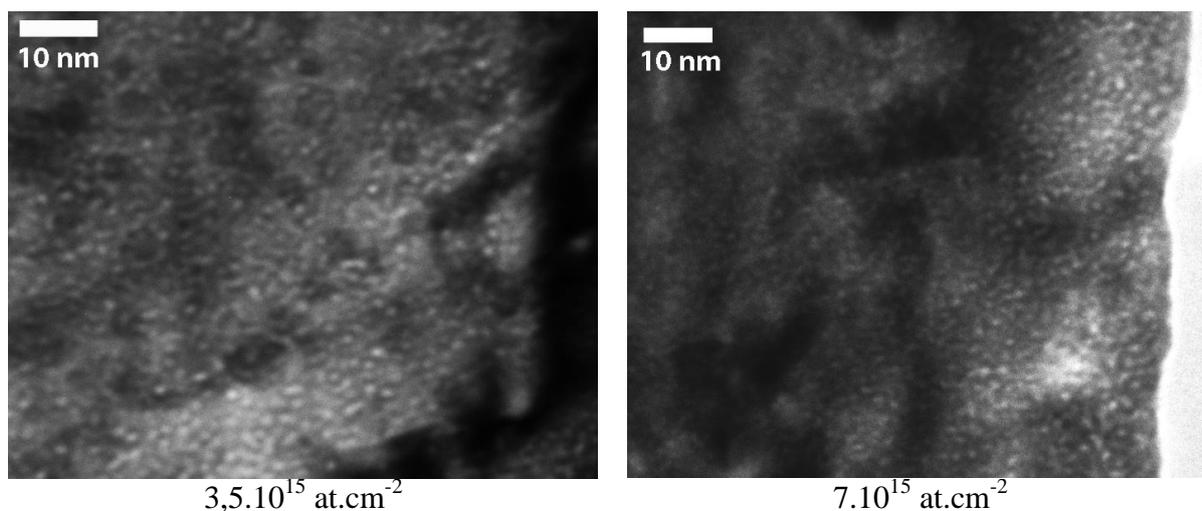


Figure V-10 : Evolution du diamètre moyen et de la densité de bulles en fonction de la température pour des lames minces implantées avec des ions Xe 400 keV  $3,5.10^{15}$  et  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> : effet de la concentration de gaz

Fluence (at.cm <sup>-2</sup> )	Température	Diamètre (nm)	±	Densité (x10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> )	±
3,5.10 <sup>15</sup>	Non recuit	1,2	0,5	7,9	2,8
	600°C 30 min	1,1	0,5	10,0	3,5
	800°C 30 min	1,1	0,4	16,0	5,5
	1000°C 30 min	1,0	0,4	14,0	4,9
7.10 <sup>15</sup>	Non recuit	1,3	0,7	8,1	2,9
	600°C 30 min	1,0	0,4	18,0	6,3
	800°C 30 min	1,0	0,4	23,0	7,8
	1000°C 30 min	1,1	0,5	14,0	4,7

**Tableau V-3 : Caractéristiques des populations de bulles obtenues dans les lames minces implantées avec des ions Xe d'énergie 400 keV : effet de la concentration de gaz**

On remarque que compte tenu des incertitudes, on ne met pas en évidence d'évolution du diamètre moyen et de la densité de bulles pour les deux fluences considérées. Les deux échantillons présentent des valeurs de diamètres moyens et de densités pour l'ensemble des températures étudiées très similaires avec par exemple après recuit à 1000°C pendant 30 min des diamètres moyens de  $1,0 \pm 0,4$  nm et  $1,1 \pm 0,5$  nm pour les fluences  $3,5 \cdot 10^{15}$  et  $7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> respectivement. Concernant les densités, les valeurs sont  $14,0 \pm 4,9 \cdot 10^{23}$  m<sup>-3</sup> et  $14,0 \pm 4,7 \cdot 10^{23}$  m<sup>-3</sup> respectivement. Les images MET présentées en [Figure V-11](#) illustrent cette similarité.



**Figure V-11 : Images MET sous-focalisées des lames minces implantées avec des ions Xe d'énergie 400 keV aux fluences  $3,5 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et recuites à 1000°C 30 min dans le porte-objet**

#### V.2.d. Effet de la teneur en impuretés

L'effet de la teneur en impuretés a été étudié en comparant les populations de bulles caractérisées sur des lames minces préparées à partir d'échantillons M avec celles obtenues sur les échantillons P, de teneur en impuretés environ 100 fois inférieure. Les lames minces ont été implantées et recuites selon les conditions suivantes :

- Avec des ions Xe d'énergie 400 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> (1 % at./at. UO<sub>2</sub>) puis recuites *in situ* sous vide secondaire dans le porte-objet du MET à 600, 800 et 1000°C pendant 30 min.
- Avec des ions Xe d'énergie 400 keV à la fluence  $3,5.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> (0,5 % at./at. UO<sub>2</sub>) puis recuites sous Ar-5% H<sub>2</sub> à 1400°C pendant 4 h.

Les images MET des échantillons recuits à 1000°C présentées en Figure V-12 nous laissent à penser que pour l'échantillon M les diamètres moyens sont plus élevés et les densités sont plus faibles que pour l'échantillon P.

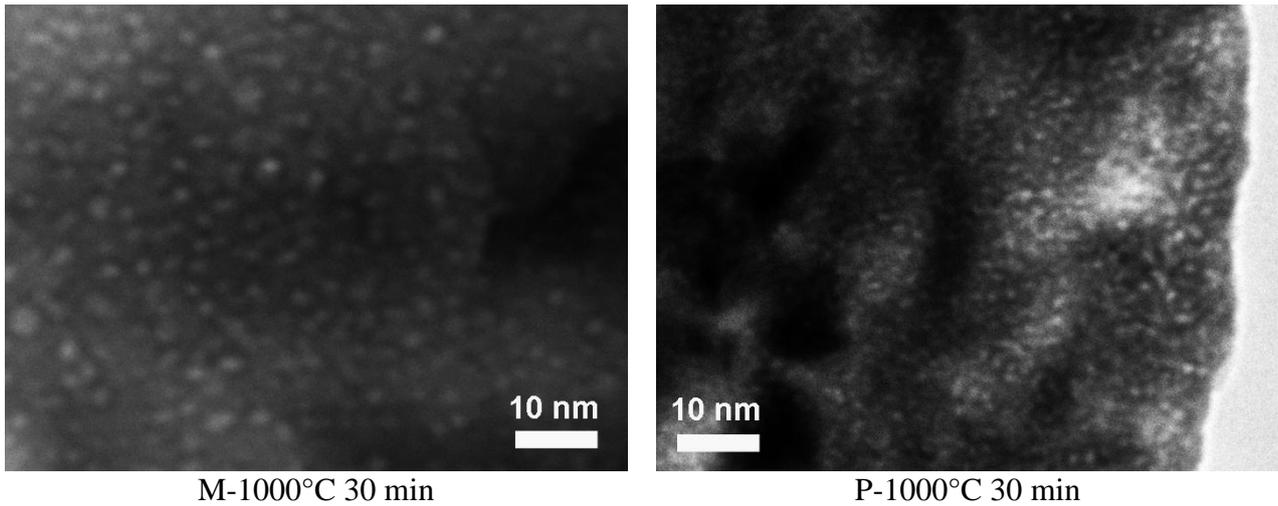


Figure V-12 : Images MET sous-focalisées des échantillons M et P implantés  $7.10^{15}$  Xe.cm<sup>-2</sup> à 400 keV et recuits 1000° C 30 min dans le porte-objet

L'évolution du diamètre moyen et de la densité en nombre des bulles est présentée en Figure V-13 et les valeurs sont présentées dans le Tableau V-4.

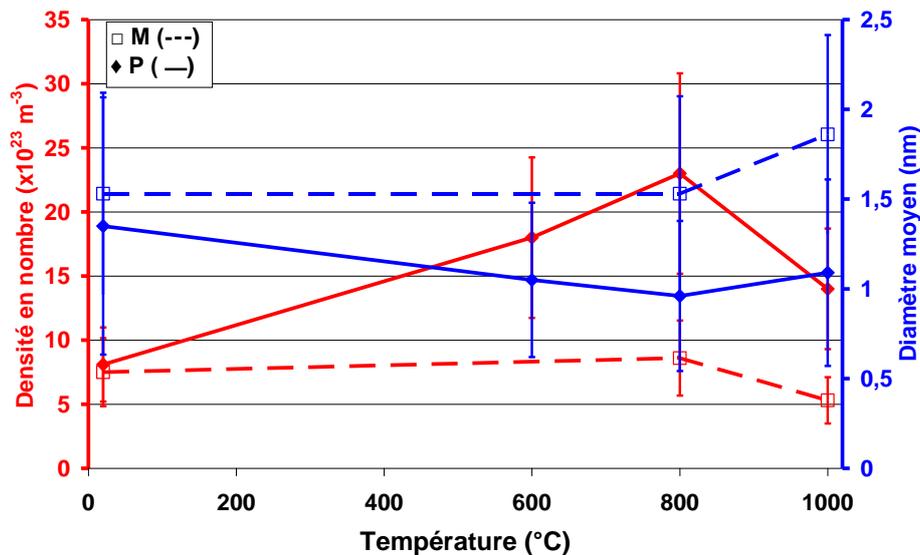
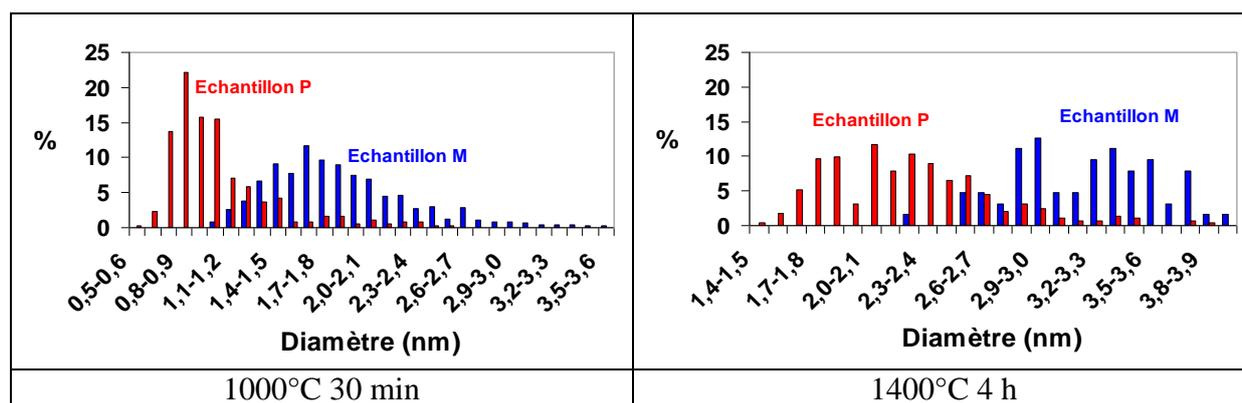


Figure V-13 : Evolution du diamètre moyen et de la densité de bulles en fonction de la température pour des lames minces implantées avec des ions Xe d'énergie 400 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> : effet de la teneur en impuretés

Echantillon	Température	Diamètre (nm)	±	Densité ( $\times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	±
M ( $7.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ )	Non recuit	1,5	0,6	7,5	2,7
	800°C 30 min	1,5	0,5	8,6	2,9
	1000°C 30 min	1,9	0,5	5,3	1,8
M ( $3,5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ )	1400°C 4h	5,6	3,2	0,2	0,8
P ( $7.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ )	Non recuit	1,3	0,7	8,1	2,9
	600°C 30 min	1,0	0,4	18,0	6,3
	800°C 30 min	1,0	0,4	23,0	7,8
	1000°C 30 min	1,1	0,5	14,0	4,7
P ( $3,5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ )	1400°C 4h	3,0	1,4	0,8	0,3

**Tableau V-4 : Caractéristiques des populations de bulles obtenues dans les lames minces implantées avec des ions Xe d'énergie 400 keV : effet de la teneur en impuretés**

Après recuit, les densités semblent plus élevées dans les échantillons P que dans les échantillons M. En ce qui concerne le diamètre moyen, compte tenu des incertitudes, les valeurs obtenues ne montrent pas de différence significative. Par exemple, après un recuit à 1000°C pendant 30 min, le diamètre moyen est de  $1,1 \pm 0,5$  nm dans l'échantillon P tandis que dans l'échantillon M, il vaut  $1,9 \pm 0,5$  nm. Lorsqu'on compare les distributions en taille après recuit, il semble cependant exister une différence de taille de bulle. Comme illustré par la Figure V-14 (a), la distribution de bulles observée après recuit à 1000°C pendant 30 min dans l'échantillon P est centrée sur 0,8-0,9 nm, les diamètres de bulles dont la proportion est supérieure à 1 % s'étendent de 0,6 à 1,5 nm. Au-delà de 1,5 nm, la proportion de bulles est négligeable. Pour l'échantillon M, la distribution est centrée sur un diamètre plus élevé, 1,7-1,8 nm, et les diamètres de bulles dont la proportion est supérieure à 1 % s'étendent de 1,1 à 2,8 nm. Au-delà de 2,8 nm, la proportion de bulles est négligeable. L'écart observé à cette température est encore plus marqué à 1400°C (voir Figure V-14 (b)) puisque les distributions en taille sont centrées à environ 2,0-2,1 et 3,2-3,3 nm respectivement pour les échantillons P et M.



**Figure V-14 : Distributions en taille obtenues pour les échantillons M et P implantés en xénon à 1 % at./at.  $\text{UO}_2$  puis recuits à 1000°C pendant 30 min et à 0,5 % at./at.  $\text{UO}_2$  puis recuits à 1400°C pendant 4h**

### V.2.e. Evolution microstructurale

Nous nous sommes également intéressés à la microstructure de nos échantillons après recuit et notamment à la localisation des bulles de tailles importantes. La [Figure V-15](#) et la [Figure V-16](#) illustrent l'évolution de cette microstructure avec la température pour le krypton et pour le xénon respectivement.

Après un recuit à 800°C pendant 12 h, des défauts étendus (dislocations, boucles de dislocation) sont observés dans les lames minces. Les bulles, de taille nanométrique, sont réparties de manière homogène dans tout l'échantillon. Après recuit à 1400°C pendant 4 h et 1500°C pendant 2 h, un réseau de dislocations se forme. Les bulles de plus gros diamètre (jusqu'à 30 nm environ) se situent de manière préférentielle sur ce réseau tandis que les petites bulles sont situées à l'intérieur de ce réseau.

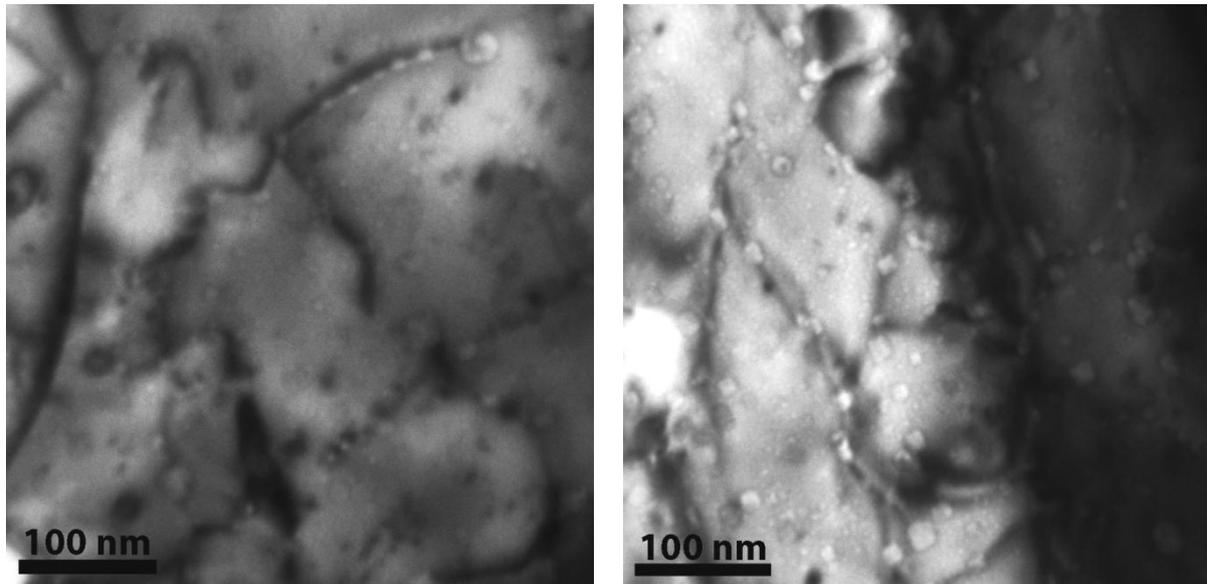
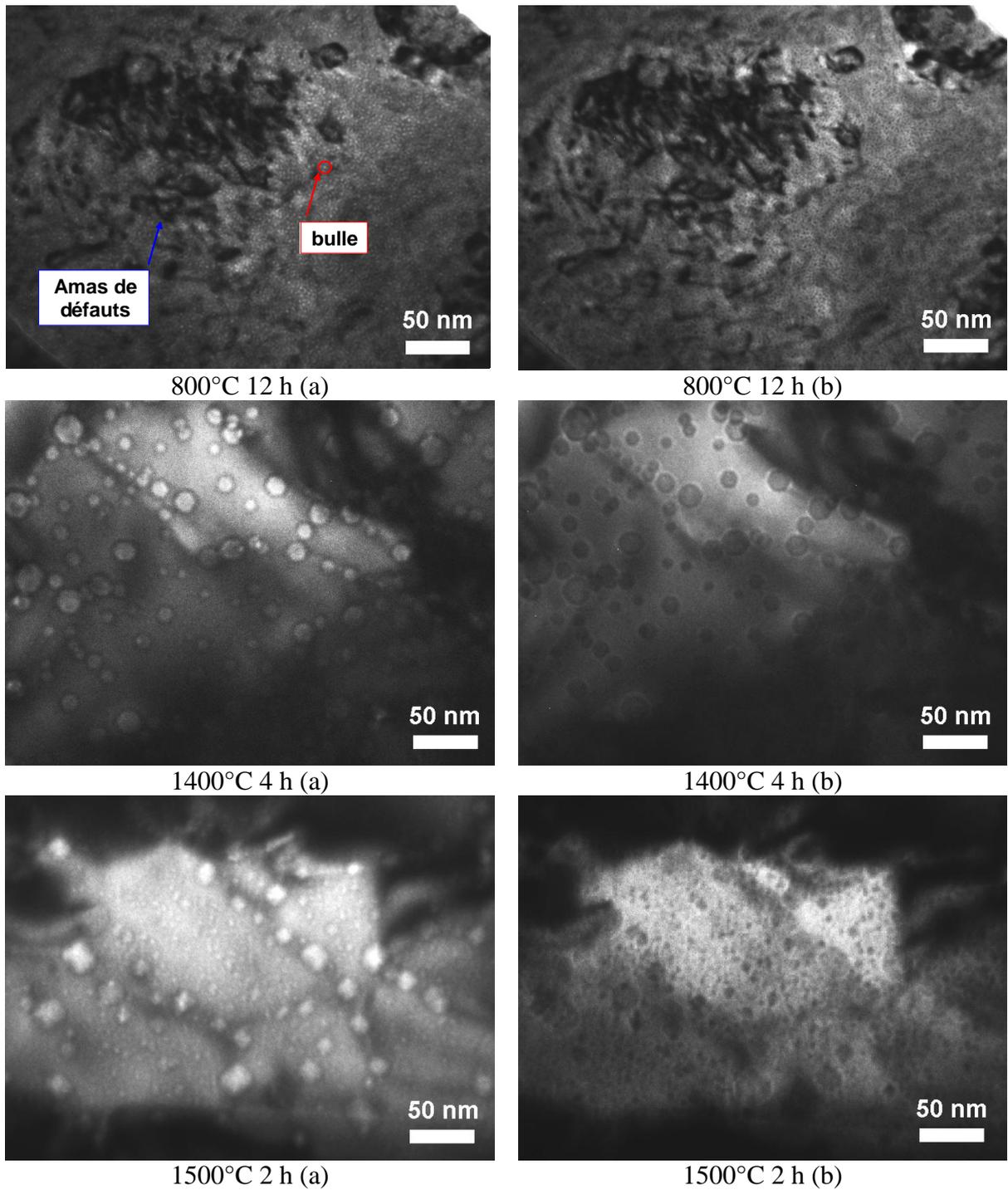


Figure V-15 : Images MET sous-focalisées de deux zones de la lame mince implantée avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuite à 1400°C 4 h



**Figure V-16 : Images MET (a) sous-focalisée et (b) sur-focalisée des lames minces implantées avec des ions Xe d'énergie 400 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuites à différentes températures**

### V.3. Caractérisations MET sur lames FIB : étude des paramètres influençant le grossissement des bulles

Les résultats expérimentaux obtenus par caractérisations MET sur lames minces préparées par FIB sont présentés dans cette partie. Les lames sont préparées par amincissement de disques massifs préalablement implantés et recuits comme décrit dans le Chapitre II. Cette préparation en section transverse permet d'avoir des zones transparentes aux électrons depuis la surface de l'échantillon jusqu'à la profondeur d'implantation des ions même pour des énergies d'implantations de l'ordre du MeV. De plus, les zones amincies sont choisies afin d'observer à la fois un grain et un joint de grain. Dans cette partie, les populations de bulles (taille et densité en nombre) ont été étudiées afin de montrer l'effet de deux paramètres:

- L'effet de la concentration en gaz ;
- L'effet de la concentration en défauts.

#### V.3.a. Effet de la concentration de gaz

L'effet de la concentration a été mis en évidence à l'aide d'implantations d'ions Kr d'énergie 4 MeV à deux différentes fluences. Les échantillons massifs ont ensuite été recuits, sous Ar-5% H<sub>2</sub> à 1400°C pendant 4 h puis des lames minces préparées par FIB. Les fluences comparées,  $3.10^{16}$  et  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, correspondent à des concentrations de gaz au pic d'implantation de 0,5 et 1 % at./at. UO<sub>2</sub>. Les profils de concentration de gaz et de défauts obtenus pour cette énergie sont illustrés en Figure V-17 [Ziegler 2008].

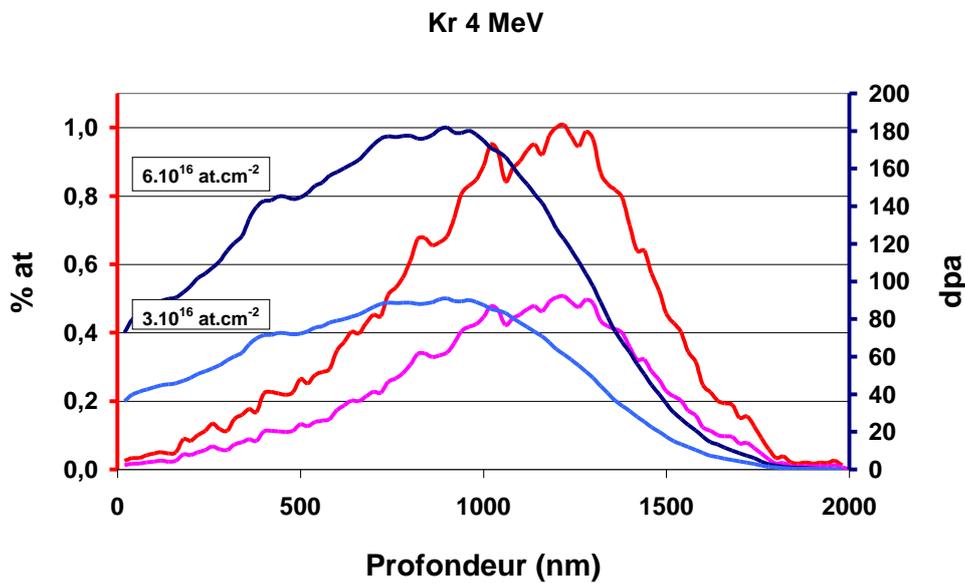
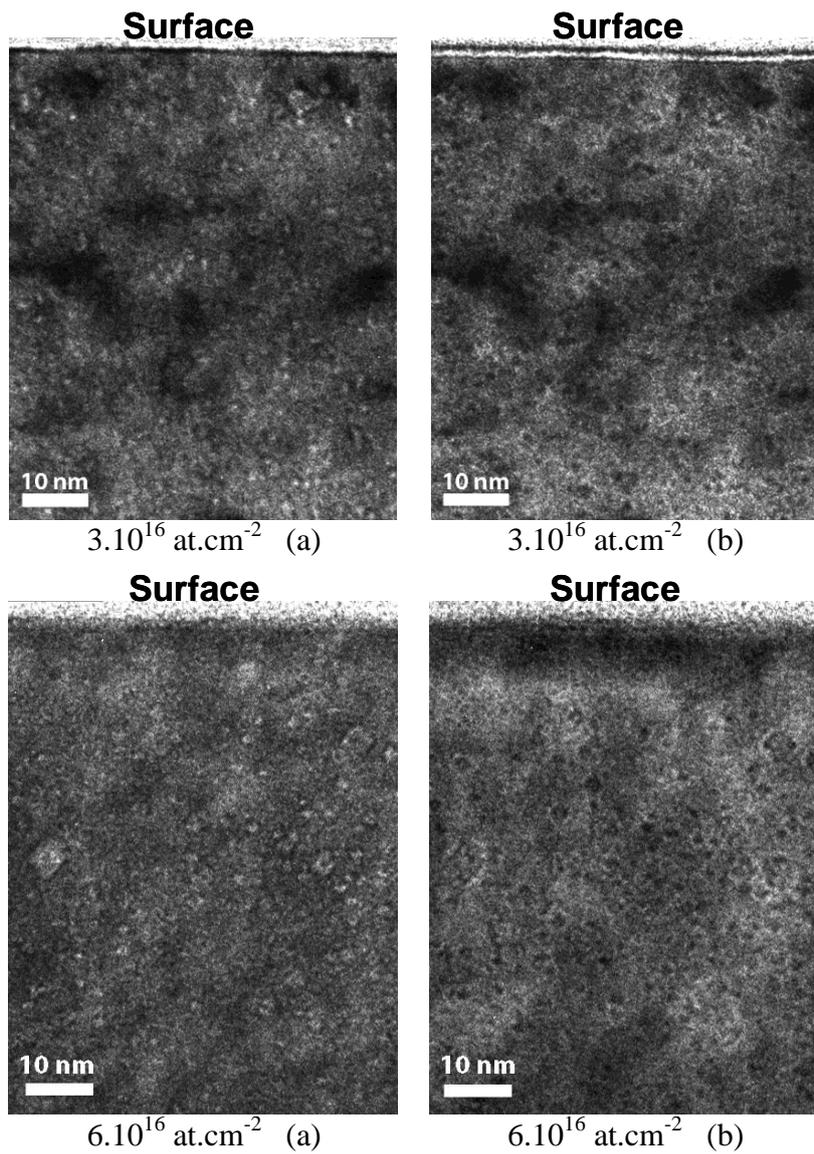
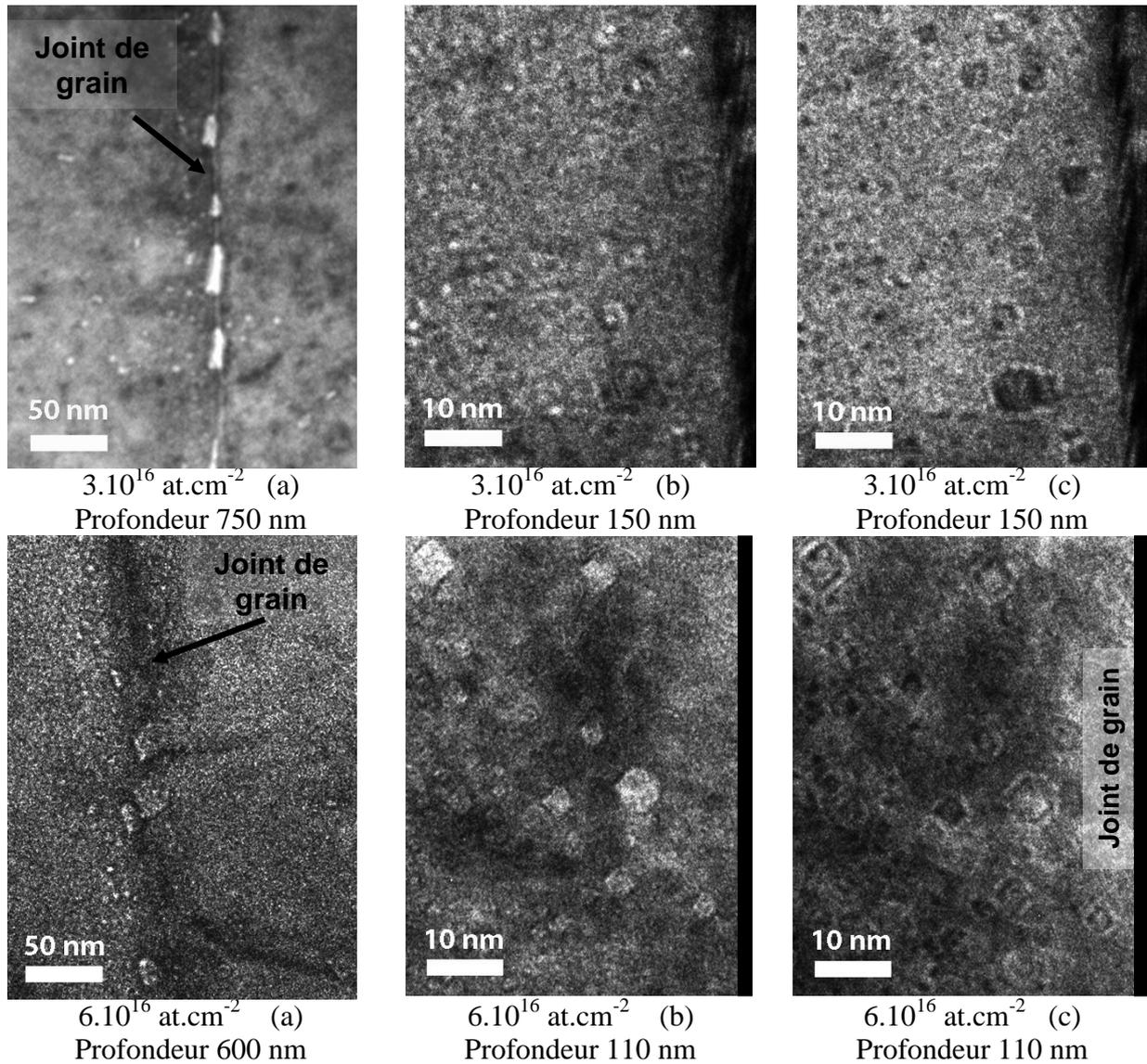


Figure V-17 : Profils d'implantation et de défauts (dpa) d'ions Kr d'énergie 4 MeV aux fluences  $3.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>

Les Figure V-18 et Figure V-19 présentent respectivement les images MET obtenues en surface de lame FIB et au joint de grain.

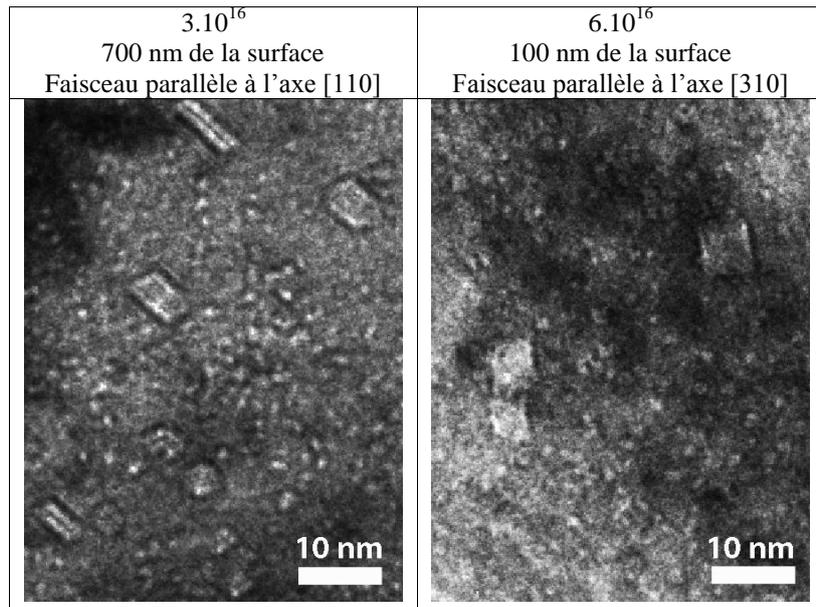


**Figure V-18 : Images MET (a) sous-focalisée et (b) sur-focalisée des lames FIB implantées avec des ions Kr d'énergie 4 MeV puis recuites à 1400°C 4 h : surface des échantillons**



**Figure V-19 : Images MET (a) faible grossissement, (b) fort grossissement sous-focalisées et (c) fort grossissement sur-focalisées des lames FIB implantées avec des ions Kr d'énergie 4 MeV puis recuites à 1400°C 4 h : joints de grains**

Pour l'étude de l'effet de la concentration de gaz sur le grossissement des bulles, le dépouillement a été effectué à des profondeurs de 700 et 100 nm pour les fluences  $3.10^{16}$  et  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> respectivement. Cela permet de se placer dans des conditions identiques de concentration de défauts (80 dpa en moyenne) mais à des concentrations de gaz différentes indiquées dans le [Tableau V-5](#). Les images MET correspondantes sont présentées en [Figure V-20](#). Il est important de noter la présence de bulles de taille importante en surface des échantillons massifs.



**Figure V-20 : Images MET sous-focalisées ayant servi au dépouillement des lames minces implantées avec des ions Kr d'énergie 4 MeV puis recuites à 1400°C**

Le dépouillement des images a permis de déterminer les diamètres moyens et densités en nombre présentés dans le [Tableau V-5](#). Ces résultats n'indiquent pas de variation notable à la fois du diamètre moyen et de la densité en nombre avec la concentration de gaz.

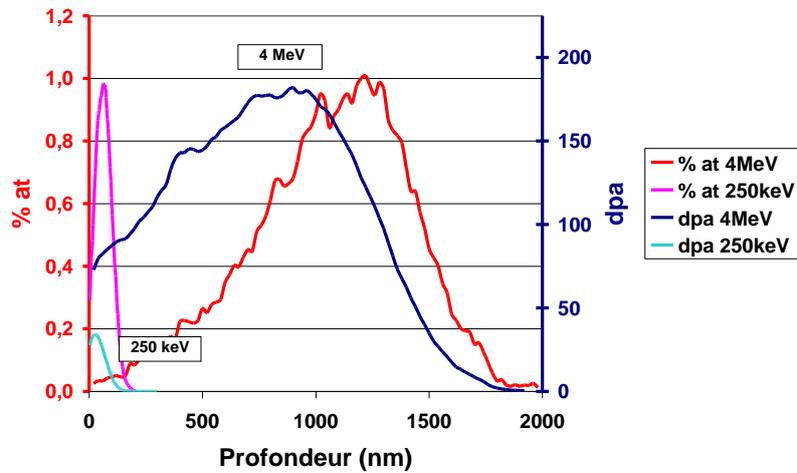
Fluence ( $\text{at.cm}^{-2}$ )	Profondeur dépouillée (nm)	% at GF / at $\text{UO}_2$ moyen	Diamètre (nm)	$\pm$	Densité ( $\times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	$\pm$
$3.10^{16}$	625-775	0,19	1,3	0,6	7,0	2,4
$6.10^{16}$	25-175	0,03	1,7	0,7	6,6	2,3

**Tableau V-5 : Caractéristiques des populations de bulles obtenues dans disques massifs après implantation d'ions Kr d'énergie 4 MeV aux fluences  $3.10^{16}$  et  $6.10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  et recuit à 1400°C**

### V.3.b. Effet de la concentration en défauts

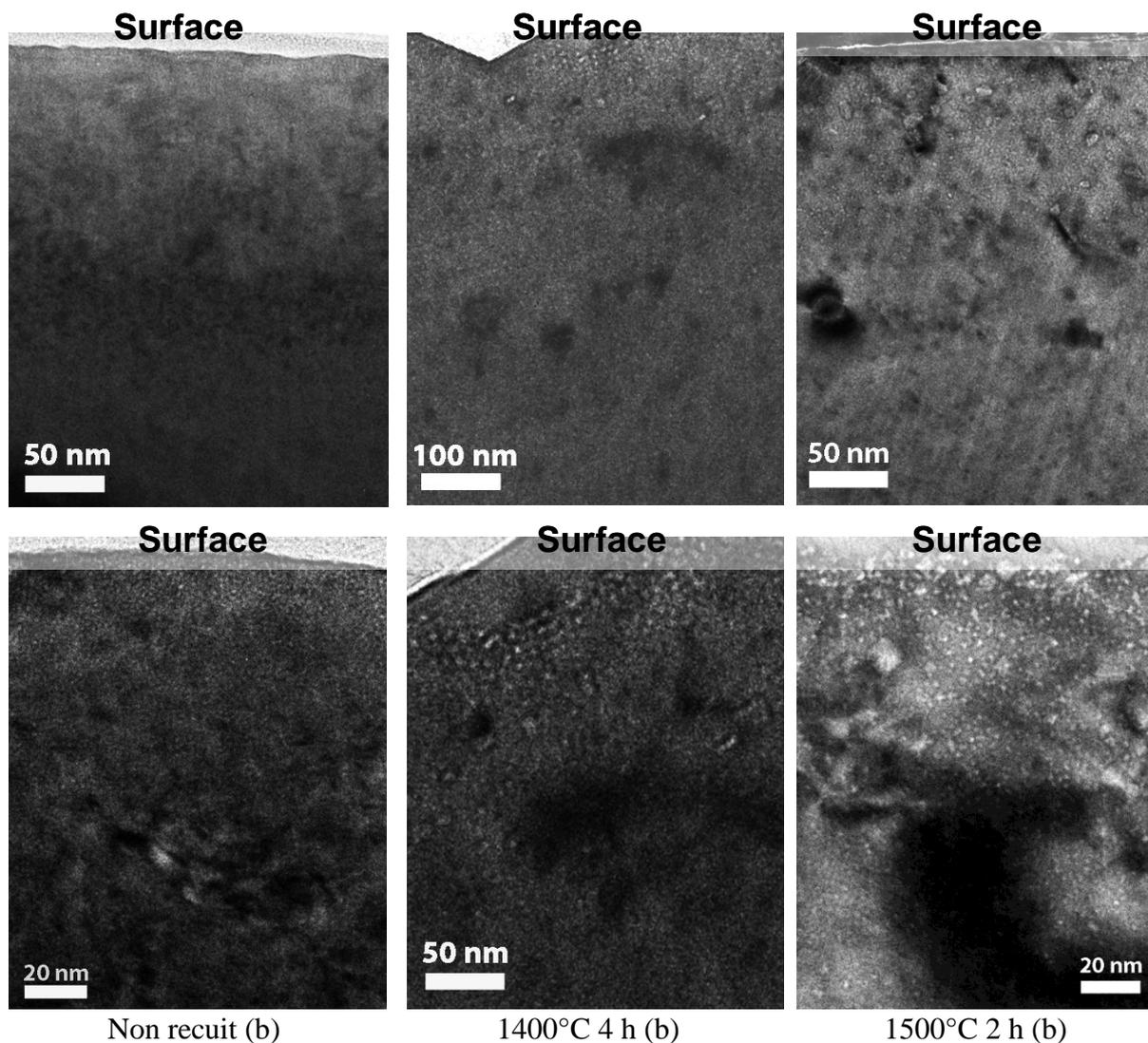
Dans cette étude, nous avons fait varier l'énergie d'implantation afin de faire varier la concentration et la profondeur des défauts. Pour une concentration de 1 % at./at.  $\text{UO}_2$  d'ions Kr au pic d'implantation, une énergie de 250 keV associée à une fluence de  $7.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  ainsi qu'une énergie de 4 MeV associée à une fluence de  $6.10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  ont été choisies. Les simulations des profils de concentrations et de défauts sont données en [Figure V-21 \[Ziegler 2008\]](#). Ces implantations permettent de travailler à une concentration au pic d'implantation d'environ 1 % at./at.  $\text{UO}_2$ . Par contre, les pics de défauts situés à des profondeurs de 70 nm et 1  $\mu\text{m}$  atteignent 34 dpa et 180 dpa pour les implantations réalisées respectivement à 250 keV et 4 MeV. Les dépouillements n'ont pas toujours été effectués aux mêmes profondeurs, cependant, comme l'indique le [Tableau V-6](#), les défauts dans les échantillons implantés à une énergie de 4 MeV sont toujours supérieurs d'un facteur 3 environ par rapport à ceux dans les échantillons implantés à 250 keV. La concentration de gaz varie

également avec la profondeur, or, comme cela a été démontré dans le paragraphe précédent, elle n'a pas d'influence sur le grossissement.



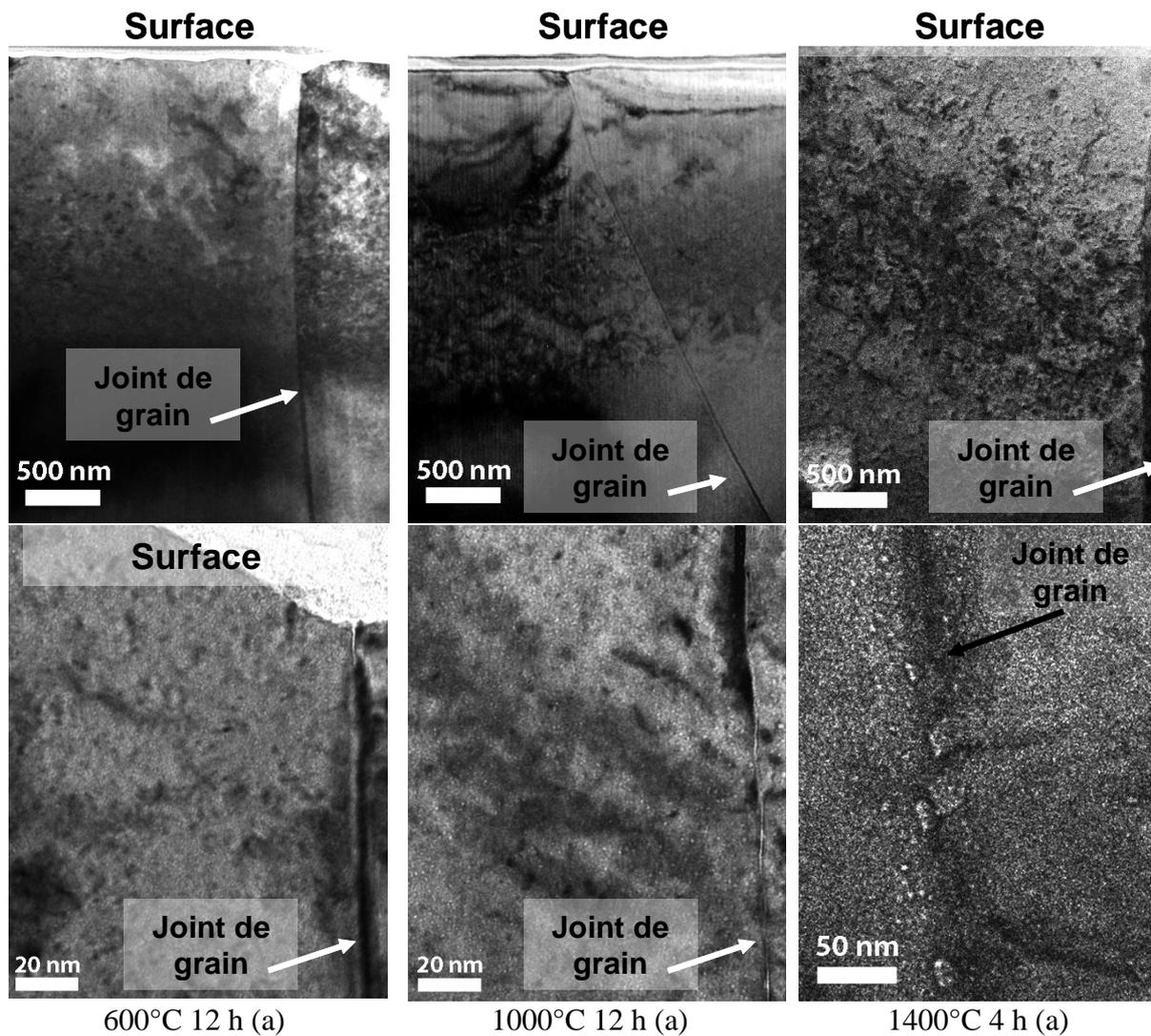
**Figure V-21 : Profils d'implantation et de défauts (dpa) d'ions Kr d'énergie 250 keV et 4 MeV aux fluences  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>**

A la faible énergie, 250 keV, les disques massifs ont été caractérisés en MET tels qu'implantés et après recuits à 1400°C pendant 4 h et 1500°C 2 h. A haute énergie, 4 MeV, ils ont été caractérisés uniquement après recuits à 600°C 12 h, 1000°C 12 h et 1400°C 4 h. Les recuits ont été réalisés sous Ar-5% H<sub>2</sub>. Les images MET illustrant les populations de bulles obtenues sont données en [Figure V-22](#) et [Figure V-23](#).



**Figure V-22 : Images MET sous-focalisées des lames FIB implantées avec des ions Kr d'énergie 250 keV à  $7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuites**

Pour les implantations à 250 keV, les bulles et défauts sont présents dans l'échantillon entre la surface et une profondeur de 150 nm environ. Les grosses bulles sont réparties de manière aléatoire à proximité de la surface ou sur les quelques petites dislocations présentes. Nous avons observé quelques grosses bulles sur les joints de grains ou à proximité de ceux-ci.



**Figure V-23 : Images MET sous-focalisées des lames FIB implantées avec des ions Kr d'énergie 4 MeV à  $6 \cdot 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuites**

Pour les implantations à 4 MeV, les bulles et défauts sont présents entre la surface et une profondeur de 2  $\mu\text{m}$  environ, profondeur maximale d'implantation des atomes. Les grosses bulles sont réparties de manière aléatoire à proximité de la surface, sur les quelques petites dislocations présentes, sur les joints de grains ou à proximité de ceux-ci.

Les évolutions du diamètre moyen et de la densité en nombre obtenues pour les deux conditions d'implantation sont présentées en [Figure V-24](#) et les caractéristiques des populations de bulles rassemblées dans le [Tableau V-6](#) :

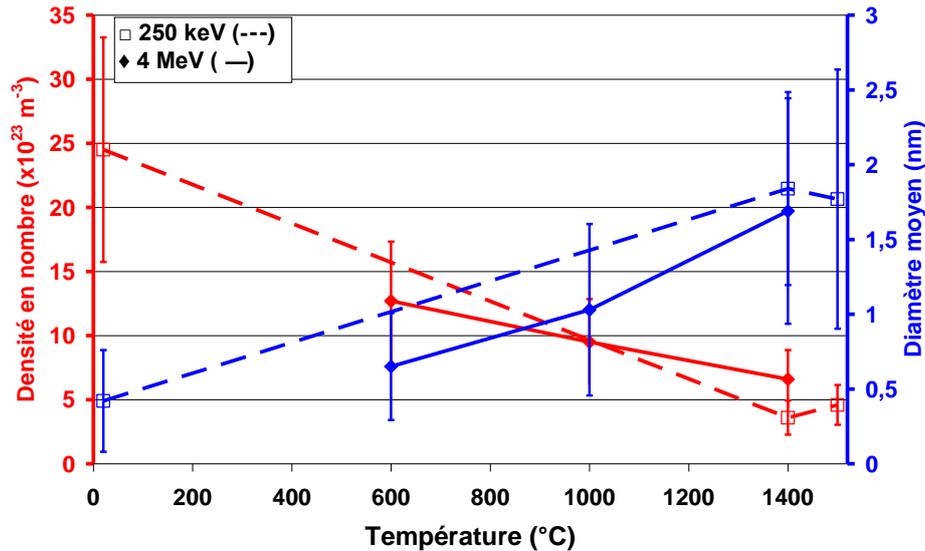


Figure V-24 : Evolution des densités en nombre et des diamètres moyens dans des lames FIB prélevées dans des disques massifs implantés avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> ou 4 MeV à la fluence  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuits à différentes températures

Energie	Température	Profondeur du dépouillement	% at GF / at UO <sub>2</sub> moyen	Dpa moyen	Diamètre (nm)	±	Densité (x10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> )	±
250 keV	Non recuit	0 à 50 nm	0,56	30	0,4	0,3	24,5	8,8
	1400°C 4 h	50 à 150 nm	0,64	15	1,8	0,6	3,6	1,3
	1500°C 2 h	0 à 150 nm	0,61	20	1,8	0,9	4,6	1,5
4 MeV	600°C 12 h	0 à 70 nm	0,02	70	0,6	0,3	12,7	4,6
	1000°C 12 h	100 à 150 nm	0,04	90	1,0	0,6	9,5	3,3
	1400°C 4 h	25 à 175 nm	0,03	80	1,7	0,7	6,6	2,3

Tableau V-6 : Caractéristiques des populations de bulles obtenues dans des lames FIB prélevées dans des disques massifs implantés avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> ou 4 MeV à la fluence  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> puis recuits à différentes températures

Pour les deux énergies, un grossissement des bulles sous l'effet de la température est mis en évidence. Le diamètre moyen passe, entre tel qu'implanté et recuit à 1500°C 2 h de  $0,4 \pm 0,3$  nm à  $1,8 \pm 0,9$  nm pour la faible énergie. Pour la haute énergie, le diamètre moyen passe de  $0,6 \pm 0,3$  nm à  $1,7 \pm 0,7$  nm entre les recuits réalisés à 600°C 12 h et à 1400°C 4 h. Cependant, en comparant les diamètres obtenus aux températures identiques, nous n'observons pas de différence entre les deux énergies. En effet, après recuit à 1400°C pendant 4 h, les diamètres moyens valent  $1,8 \pm 0,6$  nm et  $1,7 \pm 0,7$  nm pour 250 keV et 4 MeV respectivement. Compte tenu des incertitudes les densités en nombre de bulles sont identiques pour les deux types d'implantations engendrant des concentrations en défauts différentes.

## V.4. Influence de la préparation des lames minces sur les populations de bulles et la microstructure

Les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus sur des lames minces préparées de deux manières différentes, par tripode et par FIB. Pour les lames tripodes, l'amincissement des disques massifs est réalisé puis les lames sont implantées et recuites. Pour les lames FIB, les disques massifs sont implantés et recuits puis l'amincissement constitue la dernière étape de préparation. Nous avons donc confronté les résultats obtenus sur ces deux types de lames minces concernant les évolutions des populations de bulles et de la microstructure en fonction de la température de recuit.

### V.4.a. Caractéristiques des populations de bulles

Des implantations avec des ions krypton d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> ont été effectuées sur des lames minces tripodes et sur des échantillons massifs. Les deux types d'échantillons ont été ensuite recuits sous Ar-5%H<sub>2</sub> à 1400°C durant 4 h et 1500°C durant 2 h. Les lames FIB ont été prélevées des disques massifs implantés puis recuits. Les populations de bulles obtenues ont été caractérisées par MET. Les résultats sont rassemblés dans le [Tableau V-7](#) et illustrés par la [Figure V-25](#).

Kr 250 keV $7.10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup>					
Type de lames minces	Recuits effectués	Densité en nombre ( $\cdot 10^{23}$ m <sup>-3</sup> )		Diamètre moyen (nm)	
		Valeur	±	Valeur	±
Tripode	Non recuit	15,0	5,1	1,0	0,4
	1400°C 4 h	4,1	1,3	2,5	0,6
	1500°C 2 h	3,0	1,1	2,7	0,5
FIB	Non recuit	24,5	8,8	0,4	0,3
	1400°C 4 h	3,6	1,5	1,8	0,6
	1500°C 2 h	4,6	1,5	1,8	0,9

**Tableau V-7 : Caractéristiques des populations de bulles dans des lames minces ou dans des lames FIB après implantation d'ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et recuits**

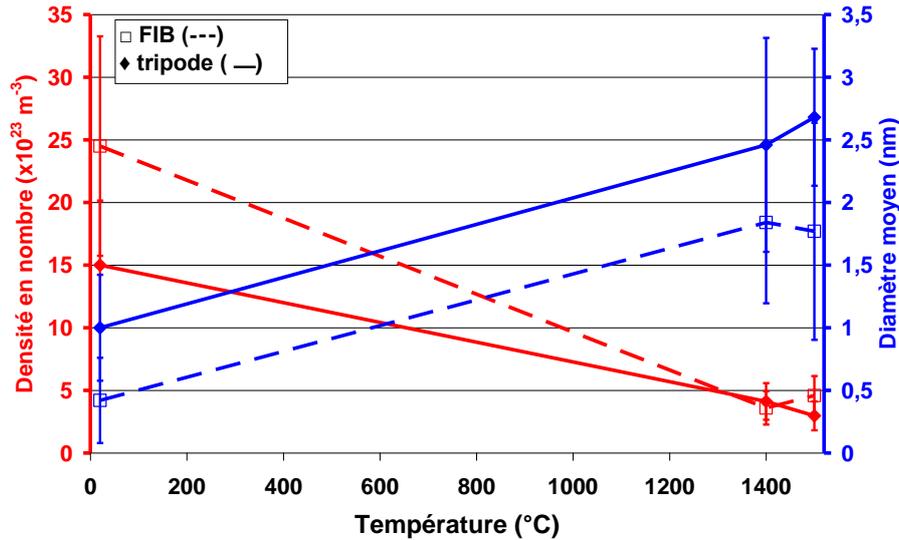
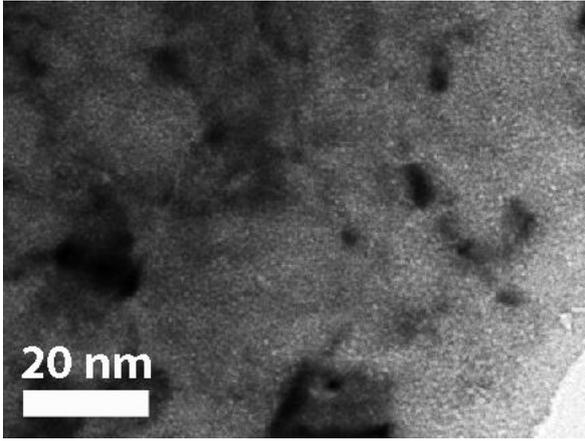


Figure V-25 : Evolution des caractéristiques des populations de bulles dans des lames minces et des disques implantés  $7.10^{15} \text{ Kr.cm}^{-2}$  à 250 keV en fonction de la température de recuit

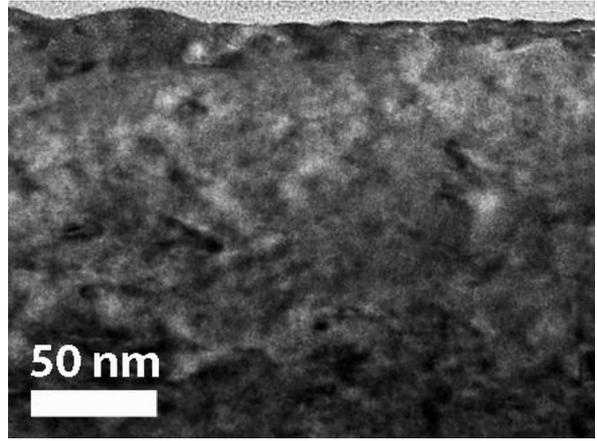
On observe un diamètre moyen de  $1,0 \pm 0,4 \text{ nm}$  dans la lame tripode avant recuit tandis qu'on obtient  $0,4 \pm 0,3 \text{ nm}$  dans la lame FIB. La densité en nombre dans la lame tripode vaut  $15,0 \pm 5,1.10^{23} \text{ m}^{-3}$  alors que la valeur obtenue dans la lame FIB est de  $24,5 \pm 8,8.10^{23} \text{ m}^{-3}$  avant recuit. Après recuit à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 4 h, les valeurs respectives des densités sont  $4,1 \pm 1,3.10^{23} \text{ m}^{-3}$  et  $3,6 \pm 1,5.10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Compte tenu des incertitudes associées aux diamètres et aux densités de bulles, il n'y a pas de différence sur la population de bulles obtenue dans une lame mince préparée par tripode puis implantée et recuite par rapport à une lame mince préparée par FIB à partir d'un disque massif implanté et recuit.

#### V.4.b. Evolution microstructurale

Cependant, une différence importante concerne l'évolution en température de la microstructure des échantillons. Ces résultats sont décrits dans la partie suivante. Il n'y a pas de différence importante entre les échantillons tels qu'implantés (Figure V-26). Cependant, dans les lames tripodes implantées et recuites à haute température ( $> 1400^\circ\text{C}$ ), on observe systématiquement un réseau de dislocations sur lequel se situent préférentiellement les grosses bulles. Cela est illustré par la Figure V-27 (a) et la Figure V-28 (a). En revanche, dans les lames FIB, la microstructure est différente (Figure V-27 (b) et Figure V-28 (b)). Les boucles de dislocations sont beaucoup plus rares, plus petites et ne forment pas de réseau. Les grosses bulles ne se situent donc pas préférentiellement sur un réseau de dislocations mais sur les quelques rares dislocations présentes dans l'échantillon, au joint de grain et à proximité de celui-ci. Cette différence de microstructure entre lame tripode et lame FIB a été mise en évidence dans l'ensemble des échantillons implantés et recuits.

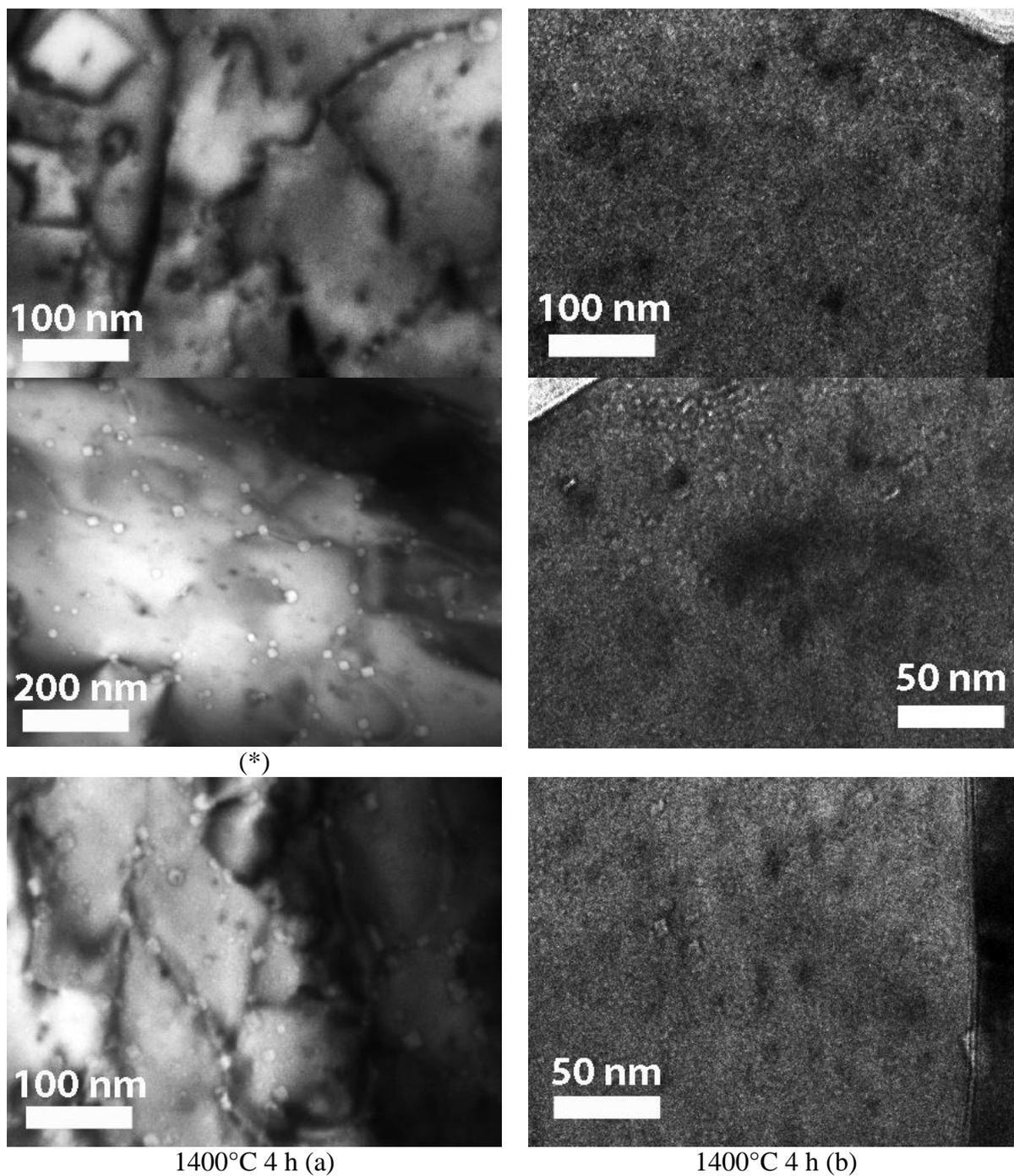


Non recuit (a)

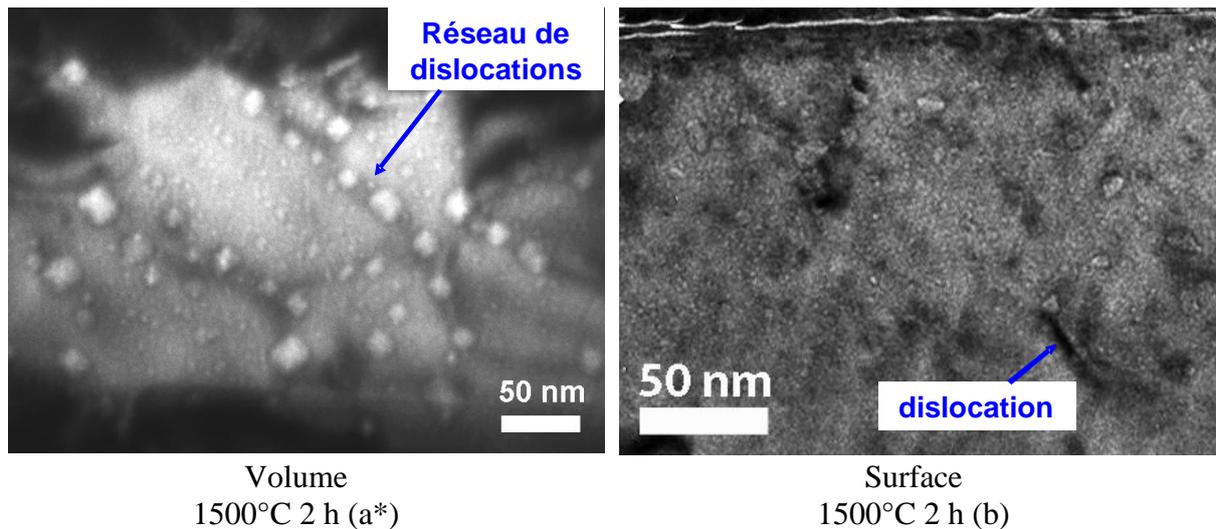


Non recuit (b)

**Figure V-26 : Images MET sous-focalisées d'échantillons implantés avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> (a) lame tripode et (b) lame FIB**



**Figure V-27 : Images MET sous-focalisées d'échantillons implantés avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  (a) lame tripode et (b) lame FIB (l'échantillon noté \* est implanté à la fluence  $3,5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ ) recuits à 1400°C 4 h**



**Figure V-28 : Images MET sous-focalisées d'échantillons implantés avec des ions Kr d'énergie 250 keV à la fluence  $7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> (a) lame tripode et (b) lame FIB (l'échantillon noté a\* est implanté avec des ions Xe) recuits à 1500°C 2 h**

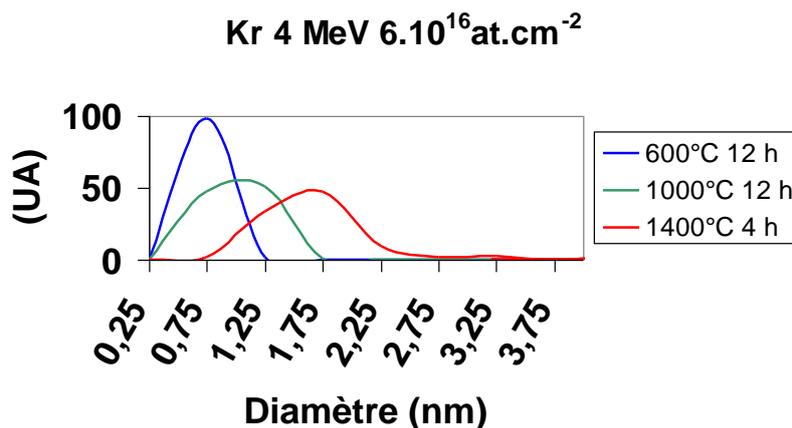
## V.5. Caractérisation fine des bulles

Des expériences ont été réalisées de SAX sur la ligne BM30 de l'ESRF de Grenoble sur des échantillons de dioxyde d'uranium implantés avec des ions krypton d'énergie 4 MeV à la fluence  $6 \cdot 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>. Les échantillons ont été recuits à 600°C 12 h, 1000°C 12 h et 1400°C 4 h. Les mesures ont été effectuées au seuil K du krypton (14324 eV) en utilisant un cryostat He liquide permettant de maintenir les échantillons à une température de 11K. Ceci, afin de diminuer l'agitation thermique des atomes et que les agrégats de krypton soient sous forme solide. Cette technique d'analyse nous a permis de sonder l'environnement local des atomes de krypton et ainsi d'estimer la pression interne. Au préalable, des caractérisations par MET classique et haute résolution de lames FIB prélevées dans ces échantillons ont été réalisées.

### V.5.a. Caractérisations MET des échantillons : évolution en température des distributions en taille

Les résultats sur les caractéristiques des populations de bulles (diamètre moyen et densité) obtenus en microscopie classique ont été présentés précédemment dans le paragraphe V.3.b. Le grossissement des bulles sous l'effet de la température est mis en évidence dans ces échantillons. Le diamètre moyen passe de  $0,6 \pm 0,3$  nm dans l'échantillon recuit à 600°C pendant 12 h à  $1,7 \pm 0,7$  nm après recuit à 1400°C 4 h. De plus, la distribution en taille (Figure V-29) s'étale. Le diamètre des bulles n'excède pas 1,25 nm dans l'échantillon recuit à 600°C pendant 12 h et 1,75 nm après recuit à 1000°C pendant 12 h. En revanche pour l'échantillon recuit à 1400°C pendant 4 h, les bulles de diamètre compris entre 2 et 10 nm représentent 16 % de la distribution.

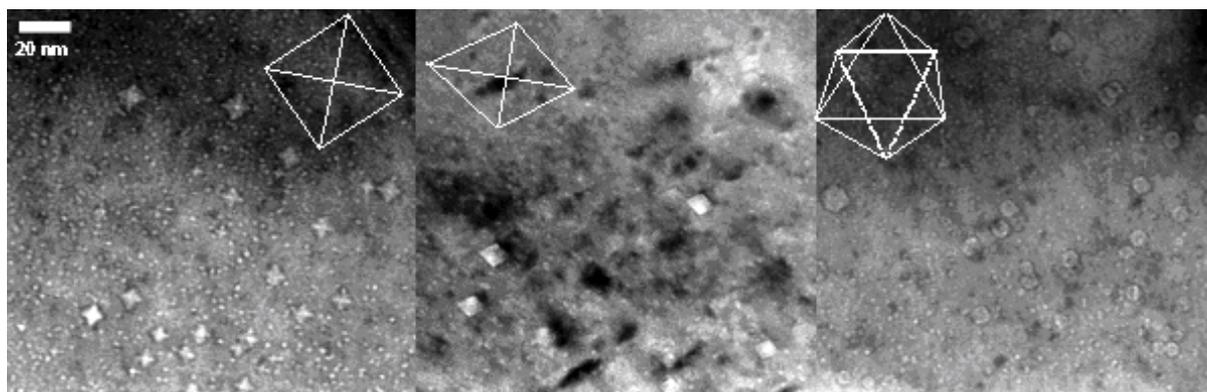
Les conditions de simulation des spectres XANES obtenus sur ces échantillons s'appuieront sur ces distributions en taille.



**Figure V-29 : Evolution en température des distributions en taille observées dans les échantillons implantés avec des ions Kr d'énergie 4 MeV à la fluence  $6.10^{16} \text{at.cm}^{-2}$**

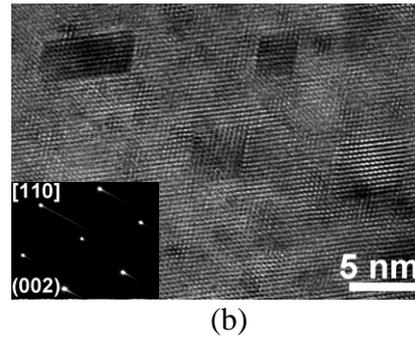
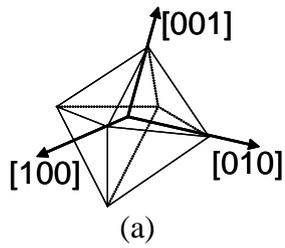
### V.5.b. Forme des bulles

Des images MET sous-focalisées sous différentes orientations de grains, pour des tailles de bulles voisines de la dizaine de nanomètres sont présentées sur la [Figure V-30](#). Les grains observés sont orientés selon les directions [100], [110] et [111].



**Figure V-30 : Images MET sous-focalisées de la lame FIB issue du disque massif implanté avec des ions Kr d'énergie 4 MeV à la fluence  $6.10^{16} \text{at.cm}^{-2}$  et recuit  $1400^\circ\text{C}$  4 h selon les orientations [100], [110] et [111]**

Nous observons différentes formes de bulles selon l'orientation du grain. Lorsque le faisceau est parallèle à l'axe [100], les bulles apparaissent sous la forme de carrés, [110] sous la forme de parallélépipèdes et [111] sous la forme d'hexagones. A partir de ces différentes formes associées à des orientations de grains particulières, il est ensuite possible de déterminer la forme complète des bulles en trois dimensions. Comme cela est illustré par le schéma de la [Figure V-31 \(a\)](#) suivante, les bulles ont une forme octogonale composée de facettes correspondant à des plans [111]. A partir d'images en MET haute résolution selon l'axe [110] ([Figure V-31 \(b\)](#)), nous avons mis en évidence des plans atomiques mais les mesures des distances inter-planaires ont montré qu'il s'agissait de celles du dioxyde d'uranium.



**Figure V-31 : Schéma illustrant la forme octogonale des bulles (a) et image MET Haute Résolution des bulles de forme parallélépipédique selon l'axe [110] (b)**

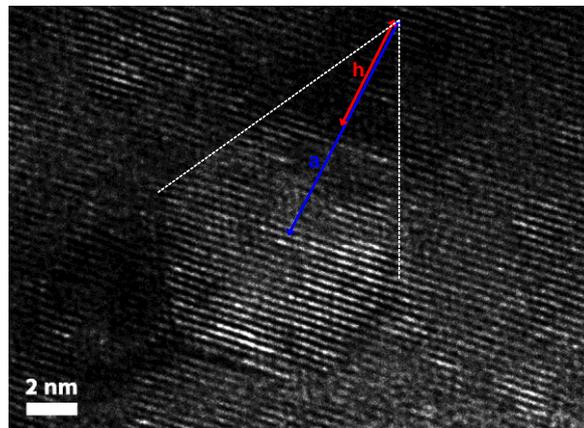
La pression d'équilibre des bulles facettées en faisant l'hypothèse qu'elles sont remplies de gaz peut être calculée à partir d'images MET haute résolution orientées selon l'axe [111] sur lesquelles elles apparaissent sous forme hexagonale à l'aide de la formule suivante, déterminée par Allen *et al.* [Allen *et al.* 2002] :

$$P = 2 \times \frac{\sqrt{3}(1 - 3x^2)\gamma^{111} + 3x^2\gamma^{200}}{a(1 - x^3)}$$

Avec :  $\left\{ \begin{array}{l} P : \text{Pression (Pa)} \\ \gamma^{111} : \text{Energie de surface du plan [111]} (0,461 \text{ J.m}^{-2}) \text{ [Skomurski et al. 2002]} \\ \gamma^{200} : \text{Energie de surface du plan [200]} (1,194 \text{ J.m}^{-2}) \text{ [Skomurski et al. 2002]} \end{array} \right.$

Les paramètres  $a$  et  $h$  dépendent de la taille de la bulle tandis que le paramètre  $x$  est égal à  $\frac{h}{a}$ .

Leur détermination est illustrée par la Figure V-32 :

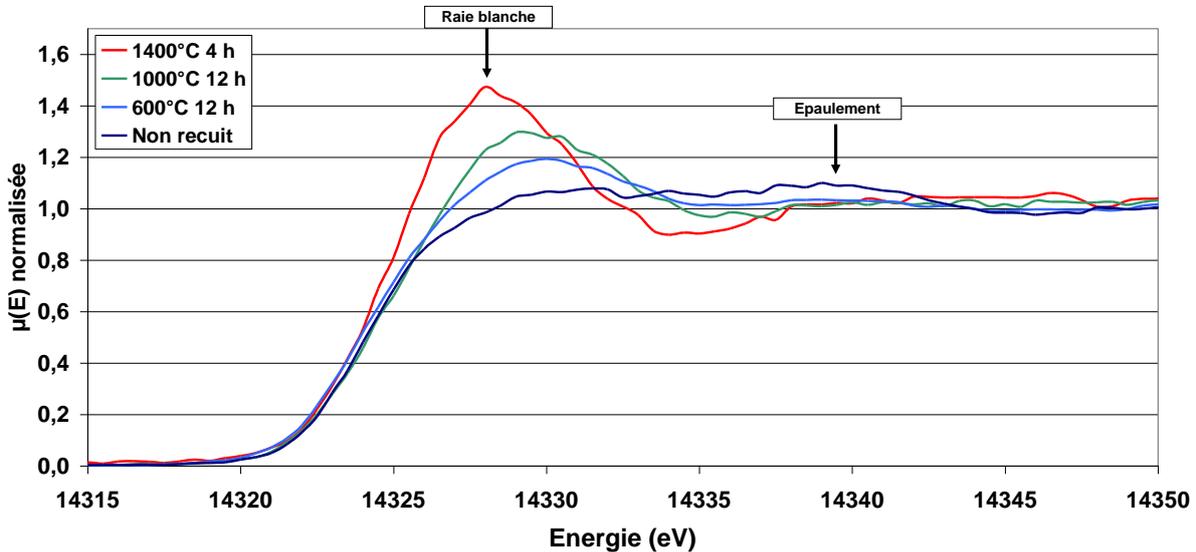


**Figure V-32 : Illustration des paramètres  $a$  et  $x$  sur l'image MET Haute Résolution d'une bulle facettée selon l'axe [111]**

La formule déterminée par Allen, appliquée à l'image obtenue en MET haute résolution présentée sur la Figure V-32 d'une bulle de paramètre  $a$  égal à 9 nm et  $h$  égal à 4,5 a permis d'obtenir une pression d'équilibre de 0,3 GPa.

## V.5.c. Caractérisations SAX des échantillons

Compte-rendu du faible signal observé, la collecte de spectres EXAFS a été impossible. Nous avons donc focalisé l'exploitation des spectres sur la partie XANES. Sur la [Figure V-33](#) sont représentés les spectres expérimentaux obtenus.



**Figure V-33 : Spectres expérimentaux des échantillons implantés avec des ions Kr d'énergie 4 MeV à la fluence  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>**

L'échantillon tel qu'implanté ne présente pas de raie blanche mais un épaulement assez marqué à ~14340 eV. Plus la température de recuit augmente, plus la raie blanche s'intensifie, s'affine et se déplace vers les basses énergies et en parallèle, l'épaulement disparaît.

### V.5.c.i Eléments de la simulation des spectres XANES

Afin de définir les éléments d'entrée de la modélisation des spectres expérimentaux à l'aide du logiciel FDMNES [Joly 2001], nous avons choisi comme exemple le spectre obtenu sur l'échantillon recuit à 600°C 12 h car il présente toutes les caractéristiques retrouvées dans les différents spectres expérimentaux obtenus pour l'échantillon tel qu'implanté et pour ceux recuits aux températures plus élevées.

Les spectres expérimentaux ont été modélisés à l'aide d'une combinaison des trois environnements locaux susceptibles d'être présent :

- Atome krypton entouré d'uranium (Kr-U) ;
- Atome krypton entouré d'oxygène (Kr-O) ;
- Agrégats de krypton de taille et de pression variables. Les simulations ont été effectuées avec des agrégats composés de 1, 2, 4 et 8 sphères (notés 1S, 2S, 4S et 8S) en prenant comme hypothèse que le krypton cristallise dans la maille cubique à faces centrées. Le nombre de sphères entourant l'atome central et la distance Kr-Kr déterminent le diamètre de l'agrégat. Cela correspond pour une distance Kr-Kr égale à 0,357 nm à des diamètres de 0,71, 1,01, 1,43 et 2,02 nm. Compte-tenu des caractéristiques de la technique, la taille maximale des agrégats considérées est de 8S, au delà aucune information sur la taille des agrégats ne peut être obtenue par XANES.

La [Figure V-34](#) illustre l'influence des différents éléments simulés permettant de reproduire le spectre expérimental obtenu pour l'échantillon implanté et recuit à 600°C pendant 12 h.

L'élément agrégat vise à reproduire la raie blanche, tandis que les éléments « Kr entouré U » et « Kr entouré O » vont permettre de reproduire l'épaule. Lors des simulations, l'énergie comprise entre la raie blanche et l'épaule doit également être en accord avec celle du spectre expérimental. Afin de se rapprocher du spectre expérimental, nous avons donc ajusté les paramètres suivants : paramètre de maille des agrégats (distance Kr-Kr) et distances Kr-U et Kr-O ainsi que la proportion de chaque élément présent.

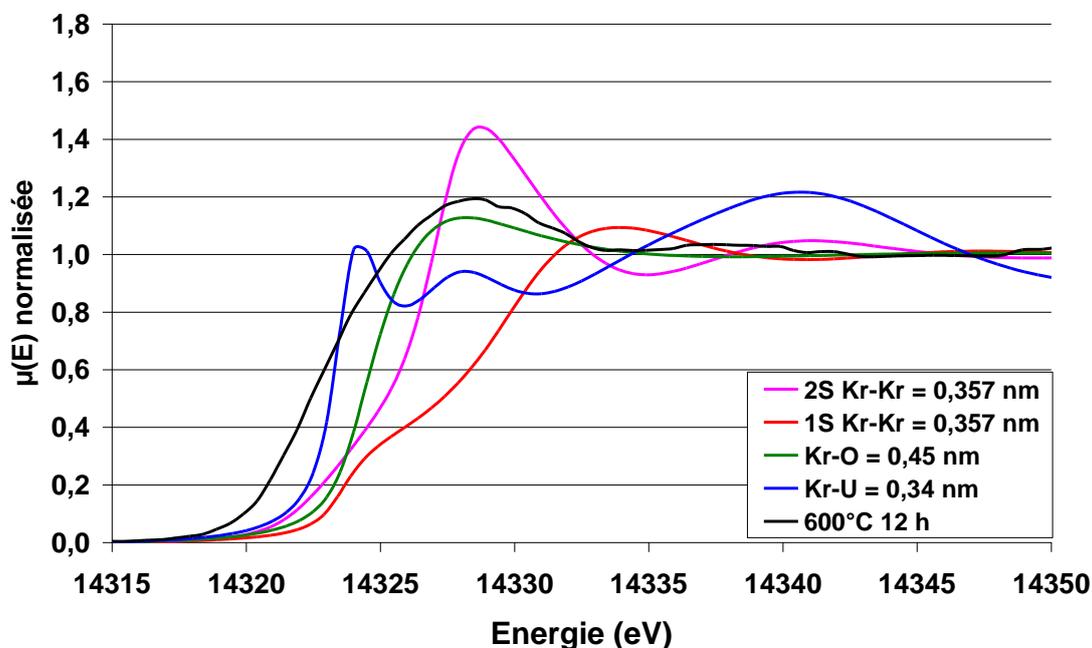


Figure V-34 : Spectres XANES obtenus pour différents éléments entrant dans la modélisation du spectre de l'échantillon recuit à 600°C 12 h

#### V.5.c.ii Simulations du spectre XANES recuit à 600°C 12 h

Le principe des simulations sera illustré par le cas de l'échantillon recuit à 600°C pendant 12 h. Les simulations ont été effectuées à partir des 6 éléments cités précédemment avec Kr-U = 0,34 nm, Kr-O = 0,45 nm et Kr-Kr = 0,357 nm. Puis, chaque distance a été ajustée séparément afin de déterminer sa valeur optimale par minimisation du paramètre R-factor dans le logiciel Athena [Ravel & Newville 2005]. Ce paramètre est calculé selon la formule suivante :

$$R - factor = \frac{\sum (expérience - simulation)^2}{\sum expérience^2}$$

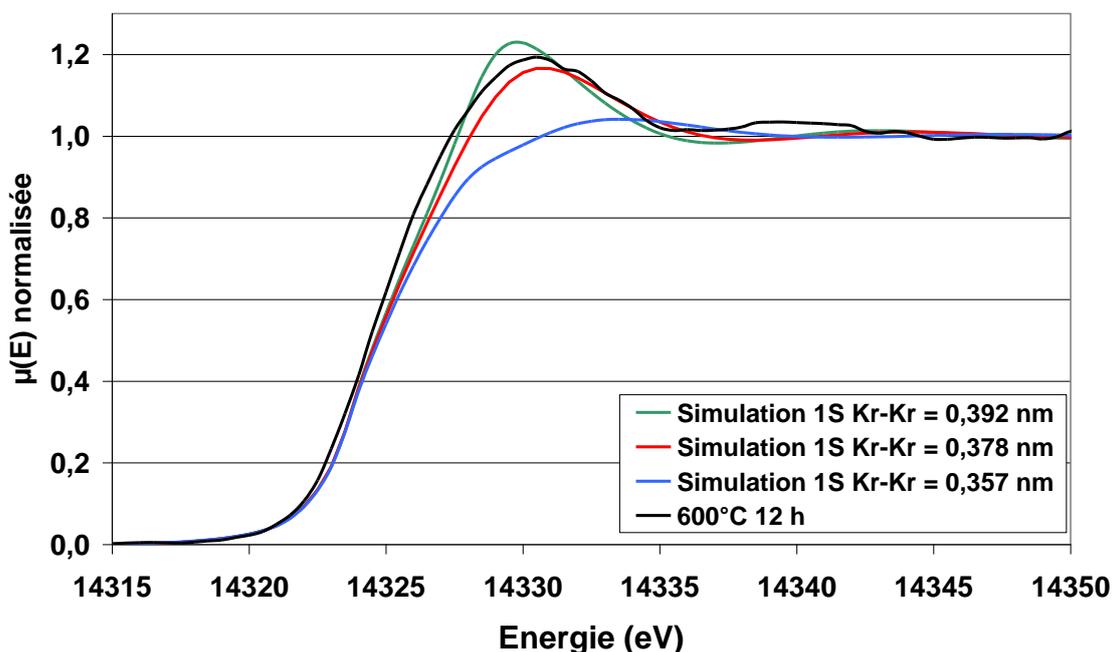
Dans un premier temps nous avons optimisé la distance Kr-Kr des agrégats afin de reproduire au mieux la raie blanche. Ensuite nous avons travaillé sur la reproduction de l'épaule en jouant sur les distances Kr-O et Kr-U. La valeur optimale de chaque distance a été déterminée par dichotomie.

Les simulations présentées pour l'échantillon recuit à 600°C pendant 12 h font intervenir les éléments suivants :

- Atome Kr entouré U ;
- Atome Kr entouré O ;
- Agrégat composé d'une sphère autour de l'atome Kr central ;
- Agrégat composé de 2 sphères autour de l'atome Kr central.

### Optimisation de la distance Kr-Kr de l'agrégat

L'apport d'agrégat dans la modélisation vise à reproduire la raie blanche. Les valeurs des distances Kr-Kr des différents agrégats, et donc les paramètres de maille nous renseignent sur la pression des agrégats. La [Figure V-35](#) illustre les simulations obtenues pour différentes distances Kr-Kr d'un agrégat 1S. L'augmentation de cette distance entraîne une intensification, un affinement et un déplacement vers les basses énergies de la raie blanche.



**Figure V-35 : Comparaison des spectres simulés pour différentes distances Kr-Kr d'agrégats 1S avec le spectre XANES obtenu sur l'échantillon recuit à 600°C pendant 12 h**

Le meilleur accord avec le spectre expérimental est obtenu pour une distance Kr-Kr de 0,378 nm. En effet, l'intensité de la raie blanche et sa position coïncident avec celles du spectre expérimental. Le même type de simulation a été effectué dans le cas d'un agrégat 2S. Une distance Kr-Kr de 0,328 nm a été obtenue.

### Optimisation de la distance Kr-U de l'élément « Kr entouré U »:

Il faut également ajuster la distance Kr-U pour l'élément « Kr entouré U ». La [Figure V-36](#) illustre la comparaison des simulations obtenues pour différentes valeurs de cette distance avec le spectre expérimental. La variation de la distance Kr-U a peu d'effet sur le spectre simulé. Augmenter la distance Kr-U augmente légèrement l'intensité de la raie blanche. La distance Kr-U optimisée vaut 0,38 nm.

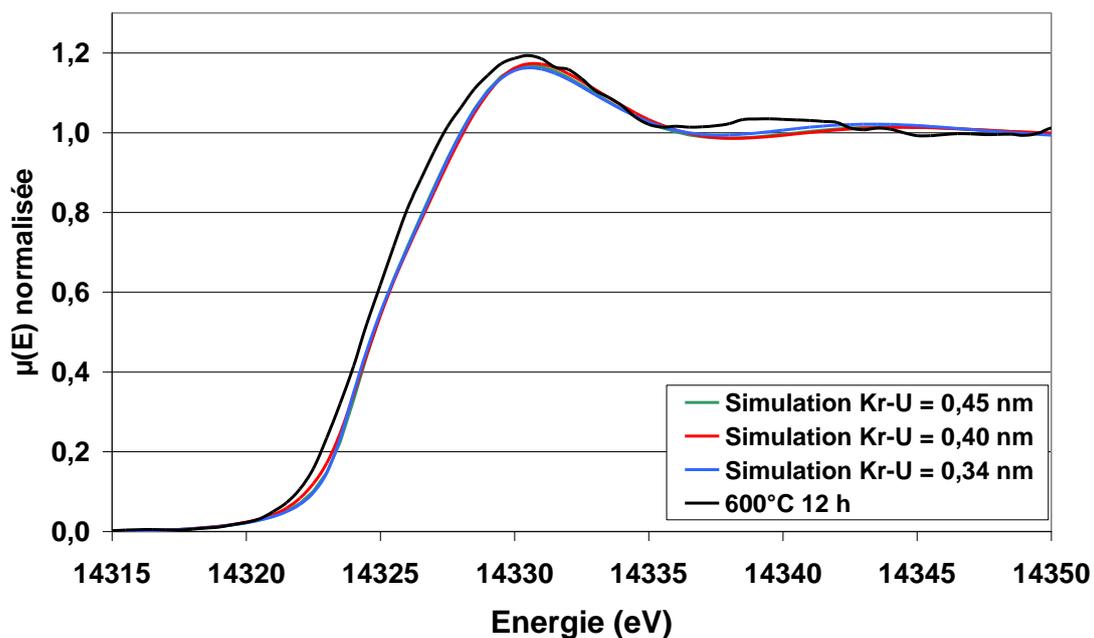


Figure V-36 : Comparaison des spectres simulés pour différentes distances Kr-U avec le spectre XANES obtenu sur l'échantillon recuit à 600°C pendant 12 h

Optimisation de la distance Kr-O de l'élément « Kr entouré O »:

Enfin, nous avons fait varier la distance Kr-O de 0,42 à 0,47 nm. Les spectres simulés obtenus pour différentes valeurs de cette distance sont indiqués en Figure V-37 :

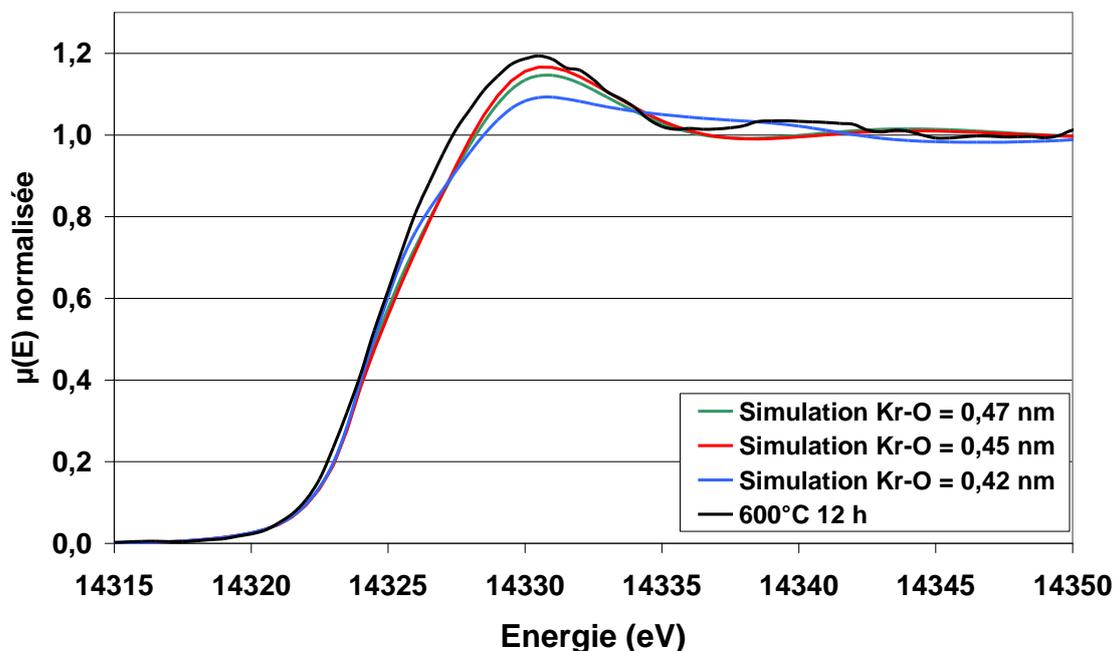


Figure V-37 : Comparaison des spectres simulés pour différentes distances Kr-O avec le spectre XANES obtenu sur l'échantillon recuit à 600°C pendant 12 h

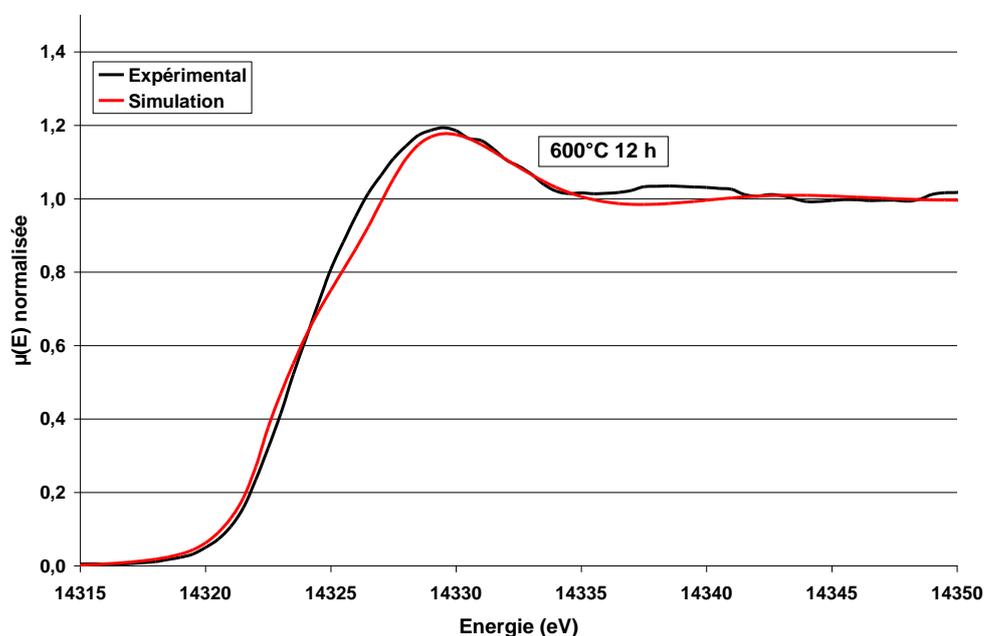
Lorsqu'on augmente la distance Kr-O, la raie blanche s'intensifie puis sature et diminue. L'intensité de l'épaule diminue et il se décale vers les hautes énergies. La valeur de la distance Kr-O reproduisant au mieux le spectre expérimental vaut 0,45 nm.

### **Bilan**

Le spectre expérimental a donc été modélisé (Figure V-38) à l'aide d'une combinaison des éléments suivants :

- 5 % d'atome krypton entouré d'uranium situé à 0,38 nm ;
- 40 % d'atome krypton entouré d'oxygène situé 0,45 nm ;
- 45 % d'agrégat composé d'une sphère d'atomes Kr et de distance Kr-Kr de 0,378 nm ;
- 10 % d'agrégat composé de 2 sphères d'atomes Kr et de distance Kr-Kr de 0,328 nm.

Les proportions entre les différents éléments sont obtenues par minimisation du paramètre R-factor, égal dans ce cas à 0,000460.



**Figure V-38 : Comparaison du spectre simulé avec le spectre XANES obtenu sur l'échantillon implanté et recuit à 600°C pendant 12 h**

### **V.5.c.iii Bilan des simulations des spectres XANES**

La même méthodologie que pour l'échantillon recuit à 600°C 12 h a été appliquée aux échantillons tel qu'implanté et recuits à 1000°C 12 h et 1400°C 4 h. Pour l'échantillon tel qu'implanté, l'intensité de la raie blanche diminue, elle s'élargit et se décale vers les hautes énergies. Les échantillons recuits au-dessus de 600°C présentent une raie blanche plus intense qui se déplace vers les basses énergies.

Les conditions de simulation sont rassemblées dans le [Tableau V-8](#) :

	Non recuit	600°C 12 h	1000°C 12 h	1400°C 4 h
<b>Atome Kr entouré U</b>	15 % 0,34 nm	5 % 0,38 nm	***	***
<b>Atome Kr entouré O</b>	40 % 0,42 nm	40 % 0,45 nm	40 % 0,45 nm	30 % 0,45 nm
<b>Agrégat 1S</b>	45 % Kr-Kr 0,378 nm Diamètre 0,8 ± 0,3 nm	45 % 0,378 nm 0,8 ± 0,3 nm	***	***
<b>Agrégat 2S</b>	***	10 % Kr-Kr 0,328 nm Diamètre 0,9 ± 0,4 nm	***	***
<b>Agrégat 4S</b>	***	***	45 % Kr-Kr 0,321 nm Diamètre 1,3 ± 0,6 nm	***
<b>Agrégat 8S</b>	***	***	15 % Kr-Kr 0,353 nm Diamètre 2,0 ± 0,6 nm	70 % 0,339 nm 1,9 ± 0,6 nm

**Tableau V-8 : Eléments de simulation des différents spectres**

Les simulations pour les échantillons tel qu'implanté, recuits à 1000°C pendant 12 h et 1400°C pendant 4 h obtenues sont présentées en [Figure V-39](#). Elles montrent un bon accord pour l'ensemble des recuits. La position de la raie blanche et de l'épaule ainsi que leurs intensités sont plutôt bien reproduites.

Les proportions des éléments entrant dans les simulations des spectres expérimentaux évoluent avec la température. Dans l'échantillon tel qu'implanté, il s'agit d'atome Kr entouré U, d'atome Kr entouré O et d'agrégat composé d'une sphère d'atomes de krypton entourant le Kr central. Après recuit à 600°C pendant 12 h, la proportion d'atome Kr entouré U diminue au profit de l'agrégat 2 sphères. Après recuit à 1000°C pendant 12 h, il n'y a plus d'atome Kr entouré U au profit des agrégats 4 sphères et 8 sphères. Enfin, l'échantillon recuit à 1400°C pendant 4 h ne présente plus que des atomes Kr entourés O et des agrégats 8 sphères. La distance Kr-Kr des agrégats 1 sphère reste constante à 0,378 nm. Celle des agrégats 8 sphères passe de 0,353 à 0,339 nm après recuit à 1400°C pendant 4 h. Les distances Kr-O et Kr-U évoluent également et passent de 0,42 et 0,34 nm respectivement à 0,45 et 0,38 nm après recuit à 600°C pendant 12 h.

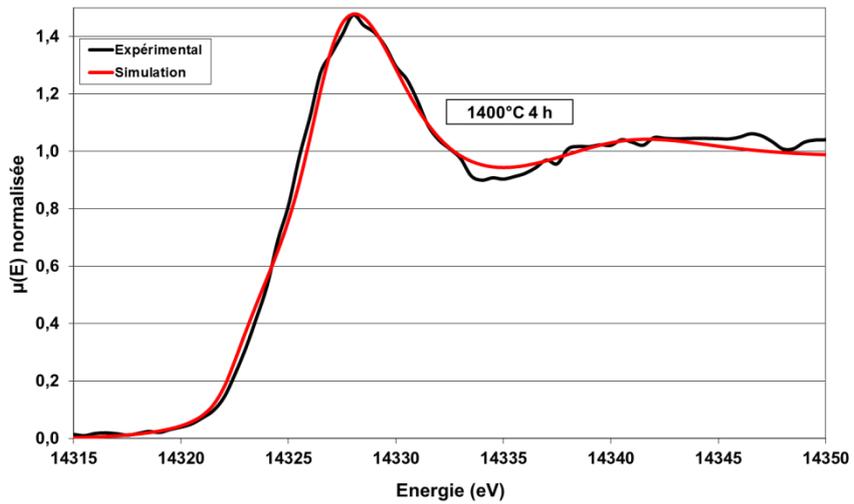
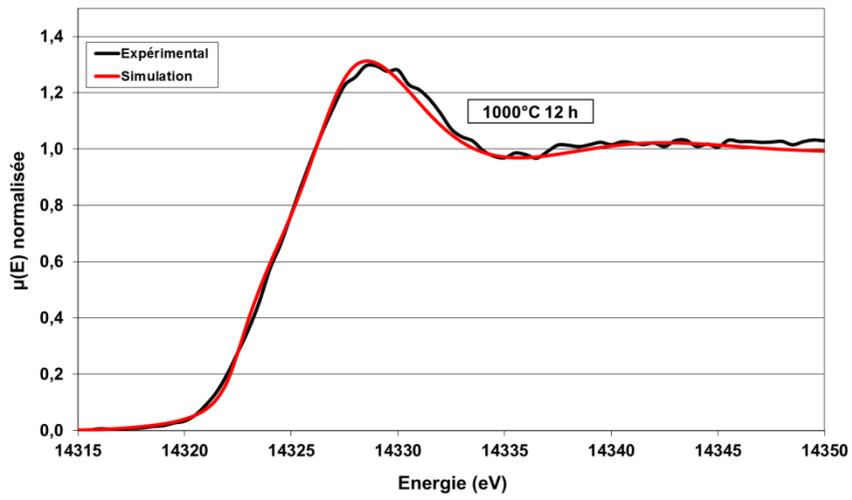
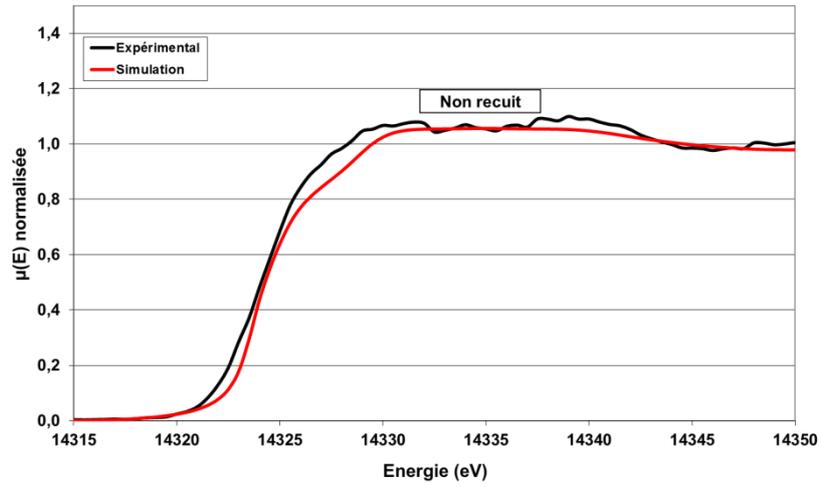
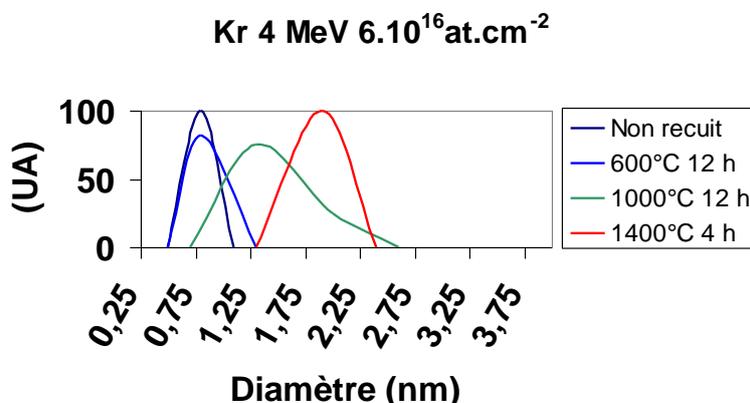


Figure V-39 : Comparaison entre spectres expérimentaux et simulations

Pour chaque température, les différents type d'agrégats entrant dans la simulation et leurs distances Kr-Kr associées nous ont permis de calculer leurs diamètres, indiqués dans le [Tableau V-8](#). A l'aide de ces résultats, l'évolution des distributions en taille obtenue en XANES avec la température a pu être déterminée ([Figure V-40](#)) :



**Figure V-40 : Evolution en température des distributions en taille observées dans les échantillons implantés avec des ions Kr d'énergie 4 MeV à la fluence  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>**

Dans l'échantillon non recuit, la distribution est centrée sur un diamètre de  $0,8 \pm 0,3$  nm. Avec la température, la distribution se décale vers des diamètres plus élevés. Après recuit à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 12 h, elle est centrée sur un diamètre de  $1,0 \pm 0,6$  nm puis après recuit à  $1400^{\circ}\text{C}$  pendant 4 h, sur un diamètre de  $1,9 \pm 0,6$  nm. Pour les trois températures, cela est en accord avec les distributions obtenues par caractérisations MET présentées sur la [Figure V-29](#).

#### **V.5.d. Evolution des fractions de gaz dissout et précipité et de la pression interne des bulles en température**

Ces résultats nous permettent d'accéder aux données suivantes :

- Evolution des fractions de gaz précipité et dissout en température ;
- Evolution de la pression interne des bulles en température.

##### **Evolution des fractions de gaz précipité et dissout**

Pour simuler le gaz dissout, nous avons fait intervenir deux environnements pour l'atome de krypton ; l'uranium et l'oxygène et pour le gaz précipité, les agrégats. La fraction totale de gaz dissout dans l'échantillon tel qu'implanté est égale à 55 %. Au cours des recuits, cette fraction diminue avec peu à peu disparition des atomes de krypton entourés d'uranium ([Figure V-41](#)). Après recuit à  $1400^{\circ}\text{C}$  pendant 4 h, cette fraction est égale à 30 %, il reste donc une quantité non négligeable de gaz dissout dans la matrice. Les distances Kr-O et Kr-U évoluent en température et passent de 0,42 et 0,34 nm respectivement à 0,45 et 0,38 nm après recuit à  $600^{\circ}\text{C}$  pendant 12 h. Ces distances après recuit peuvent être comparées respectivement aux distances U-O (deuxième voisin égale à 0,454 nm) et U-U (0,386 nm) du réseau  $\text{UO}_2$ . Cela semble indiquer que le krypton se place en substitution de l'uranium.

En parallèle, la fraction de gaz précipité ainsi que la taille des agrégats augmentent avec la température.

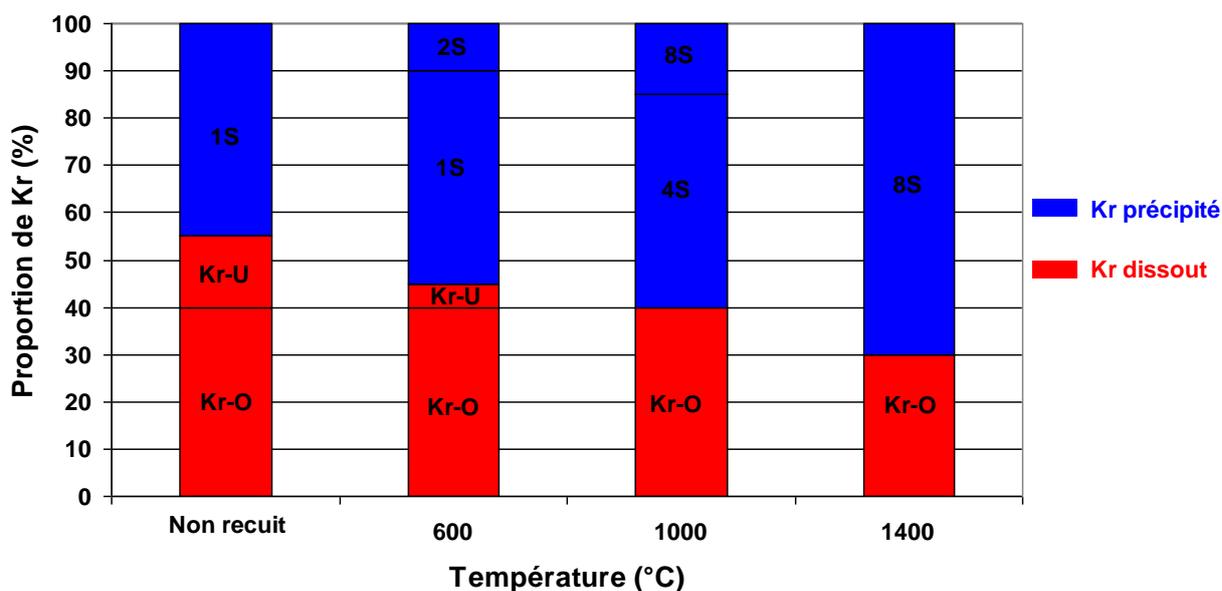


Figure V-41 : Evolution de la proportion de krypton précipité et dissout en fonction de la température de recuit (1S : 1 sphère Kr autour du Kr central)

### Evolution de la pression interne

Pour les différents agrégats, la distance Kr-Kr a été déterminée. Compte tenu de l'erreur expérimentale liée au rapport signal sur bruit, l'incertitude sur ces distances a été calculée. Pour cela, le décalage en énergie de la dérivée première par rapport à sa gaussienne pour chaque spectre expérimental a été rapporté à celui obtenu lors de variations de la distance Kr-Kr simulée. A partir de l'équation d'état à 0K du krypton obtenue par Anderson & Swenson [Anderson & Swenson 1975] (Figure II-23), la pression interne a été estimée ainsi que son incertitude associée. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau V-9 ainsi que les pressions d'équilibre calculées en considérant des bulles facettées et une énergie de surface moyenne de  $0,834 \text{ J.m}^{-2}$  [Skomurski *et al.* 2006], [Martin *et al.* 2004].

Echantillon	Non recuit	600°C 12 h		1000°C 12 h		1400°C 4 h
Type de molécule	1S	1S	2S	4S	8S	8S
Diamètre (nm) XANES MET	$0,8 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,6$	$2,0 \pm 0,6$	$1,9 \pm 0,6$
		$0,6 \pm 0,3$		$1,0 \pm 0,6$		$1,7 \pm 0,7$
Kr-Kr (nm)	0,378	0,378	0,328	0,321	0,353	0,339
Pression estimée (GPa)	$1,1 \pm 0,9$	$1,1 \pm 0,9$	$> 4,1 \pm 0,3$	$> 4,1 \pm 1,6$	$4,1 \pm 1,3$	$> 4,1 \pm 1,2$
Pression d'équilibre (GPa)	5,7	5,7	5,1	3,5	2,4	2,3

Tableau V-9 : Pressions internes des agrégats entrant dans les différentes simulations (1S : 1 sphère Kr autour du Kr central)

La pression interne des agrégats présents dans l'échantillon tel qu'implanté vaut  $1,1 \pm 0,9$  GPa. La pression d'équilibre pour une bulle de diamètre 0,8 nm vaut 5,7 GPa. Les petites bulles sont donc sous-pressurisées. Pour la molécule 8 sphères, la distance Kr-Kr passe de 0,353 après recuit de 1000°C 12 h à 0,339 nm après recuit à 1400°C pendant 4 h. Une distance Kr-Kr de 0,353 nm correspond à une pression de  $4,1 \pm 1,3$  GPa. La distance obtenue après recuit est faible, tout comme la distance Kr-Kr de 0,321 nm obtenue pour les molécules 2 et 4 sphères. Ces valeurs se situent hors du domaine d'étude d'Anderson & Swenson, c'est pourquoi nous ne pouvons en déduire qu'une valeur de pression minimale de 4,1 GPa. Avec la température, les agrégats de diamètre 0,8 nm sous-pressurisées initialement évoluent vers de plus gros agrégats de diamètre de l'ordre de 2 nm proches de l'équilibre thermodynamique compte tenu des incertitudes sur leur pression interne.

## V.6. Discussion des résultats

Les caractérisations MET réalisées sur échantillons implantés et recuits ont permis de mettre en évidence le grossissement des bulles de xénon et de krypton sous l'effet de la température. Différents paramètres ont été étudiés : l'effet de la teneur en impuretés, le type de gaz (xénon ou krypton), la concentration en gaz, la concentration en défauts. En parallèle des caractérisations de l'environnement local du krypton ont permis de suivre l'évolution de la fraction de gaz dissoute et précipitée et d'estimer une pression des bulles de gaz. L'ensemble de ces résultats apporte de nouvelles informations sur les mécanismes possibles de grossissement des bulles de gaz de fission dans le dioxyde d'uranium qui vont être discutés dans ce paragraphe.

### V.6.a. Evolution de la population de bulles en fonction de la température

Le grossissement des bulles sous l'effet de la température a été mis en évidence à l'aide d'échantillons implantés et recuits puis caractérisés en MET. Entre tel qu'implanté et recuit à 1500°C pendant 2 h, le diamètre moyen des bulles passe de  $1,3 \pm 0,7$  nm à  $3,3 \pm 0,9$  nm pour le xénon et de  $1,0 \pm 0,4$  nm à  $2,7 \pm 0,5$  nm pour le krypton. Les densités en nombre diminuent et passent de  $8,1 \pm 2,9 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  à  $1,9 \pm 0,7 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour le xénon et de  $15,0 \pm 5,1 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  à  $3,0 \pm 1,1 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour le krypton. Par ailleurs, les populations de bulles obtenues par implantation d'ions xénon et krypton suivent la même évolution en température. Les diamètres moyens et des densités ne semblent pas évoluer en fonction du temps de recuits (1000°C pendant 30 min ou 12 h) mais l'observation d'un étalement de la distribution suggère un début de grossissement.

Dans la littérature, les études portant sur le grossissement de bulles de gaz de fission en température ont principalement été réalisées sur combustible irradié. L'étude de Cornell [Cornell 1971] est intéressante car elle montre l'évolution de la population de bulles entre 700 et 1600°C d'une pastille d'UO<sub>2</sub> irradiée à  $2,6 \cdot 10^{26}$  fissions.m<sup>-3</sup> (soit environ 0,1 % at. GF/at. UO<sub>2</sub>). L'observation de bulles n'a pu être possible que dans les zones irradiées à une température supérieure à 800°C qui présentent toutes une densité comprise entre  $1 \cdot 10^{23}$  et  $2,6 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  et un diamètre moyen compris entre 1,7 et 2,7 nm. Sur la Figure V-42 sont représentés les résultats de notre étude sur le xénon et le krypton ainsi que les résultats obtenus par Cornell. Les évolutions de la population de bulles sont comparables, le diamètre moyen augmente et la densité semble diminuer avec la température.

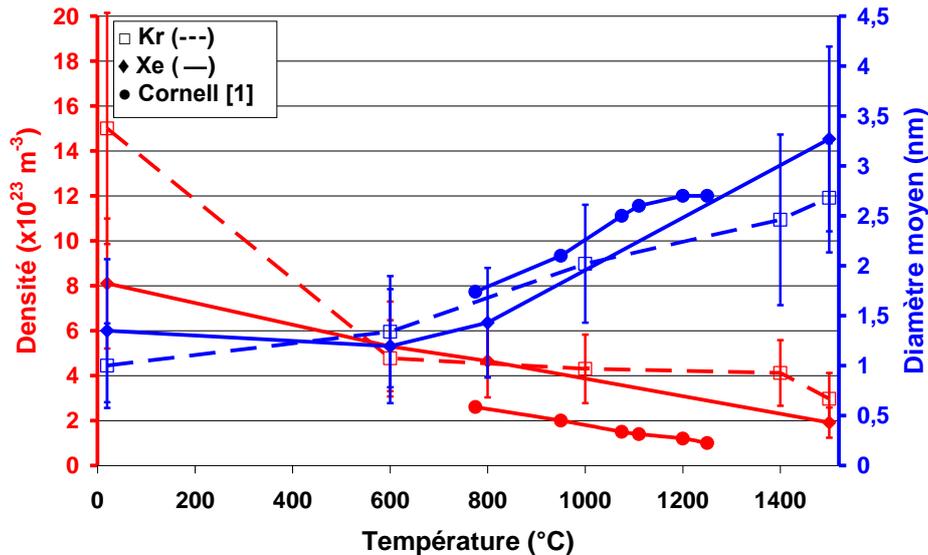


Figure V-42 : Evolution du diamètre moyen et de la densité de bulles en fonction de la température pour des lames minces implantées avec des ions Xe d'énergie 400 keV et Kr 250 keV à la fluence  $7.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  : comparaison avec l'étude de Cornell sur irradié contenant 0,1 % at. GF/at.  $\text{UO}_2$  [Cornell 1971]

Cornell interprète ses résultats par un grossissement des bulles par capture d'atomes qui sont en parallèle remis en solution par destruction des bulles par les fragments de fission, expliquant ainsi la diminution de la densité. Dans notre étude, un écart important de densité est observé entre xénon et krypton pour les échantillons tels qu'implantés. Les images MET sur échantillon tel qu'implanté sont difficilement exploitables compte tenu des contraintes induites dans l'échantillon par l'implantation et les valeurs de densités obtenues sur de tels échantillons sont certainement entachées d'une erreur que nous n'avons pas considérée. Si nous prenons comme point de référence les échantillons recuits à  $600^\circ\text{C}$ , la baisse de densité observée sur les échantillons recuits à  $1500^\circ\text{C}$  est négligeable au vu des barres d'erreur.

### Effet du type d'ion, de la concentration en gaz et en défauts sur la densité

Il est tout d'abord important de noter comme cela a été présenté précédemment que le type d'ions (xénon ou krypton) n'a pas d'effet sur le grossissement des bulles en température.

L'étude de l'effet de la concentration de gaz ne montre aucune différence sur les évolutions de populations de bulles. Cela a été réalisé dans différentes conditions :

- Sur des lames minces implantées avec des ions xénon d'énergie 400 keV aux fluences  $3,5.10^{15}$  et  $7.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  (0,5 et 1 % at./at.  $\text{UO}_2$ ) et recuites jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30 min ;
- Dans des disques massifs implantés avec des ions krypton d'énergie 4 MeV aux fluences  $3.10^{16}$  et  $6.10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ , soit 0,5 et 1 % at./at.  $\text{UO}_2$  au pic d'implantation et recuits à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 4 h. Les zones dépouillées ne se situent pas à la concentration maximale de gaz mais concernent des teneurs moyennes en gaz très faibles : 0,19 et 0,03 % at./at.  $\text{UO}_2$ .

Enfin, l'étude de l'effet de la concentration de défauts ne montre pas non plus d'impact sur les tailles et densités de bulles. Elle a été menée en comparant les populations de bulles dans des lames FIB prélevées dans des disques massifs implantés soit à 250 keV et  $7.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  soit à

4 MeV et  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>. Les zones dépouillées, situées à des profondeurs différentes, présentent des concentrations en défauts comprises entre 15 et 30 dpa dans le premier cas et entre 70 et 90 dpa dans le deuxième.

Ces trois résultats nous montrent tout d'abord que quelque soit le type d'ion, la concentration en gaz et en défauts, les caractéristiques des populations de bulles sont équivalentes dans nos expériences. Dans le chapitre précédent portant sur les mécanismes de nucléation, nous avons démontré d'une part que la densité de bulles dans les échantillons est directement reliée à la densité de germes de défauts créée et d'autre part que cette densité de germes et de bulles augmente avec la fluence d'irradiation pour saturer à partir de  $2.10^{14}$  Xe.cm<sup>-2</sup> à environ  $4.10^{23}$  m<sup>-3</sup>. Cette fluence correspond à une concentration en gaz et en défauts de 0,03 % at./at. UO<sub>2</sub> et 1,6 dpa. Dans notre étude de l'effet des paramètres (type d'ions, concentration en gaz et en défauts) sur le grossissement, les concentrations en gaz et en défauts induites par les conditions d'implantations sont plus élevées que dans l'étude des mécanismes de nucléation. La saturation est donc atteinte, ce qui explique l'absence de différence au niveau des densités de bulles obtenues. Ces résultats confortent l'existence d'une saturation de la densité pour les fortes fluences car les valeurs obtenues se situent entre  $5 \pm 2.10^{23}$  et  $18 \pm 6.10^{23}$  m<sup>-3</sup>. Il est important de noter que les densités n'évoluent pas en température et qu'elles sont conditionnées par la quantité de germes créés par l'implantation. Ceci confirme le mécanisme de nucléation hétérogène sur les défauts balistiques étudié dans le chapitre précédent.

### **Evolution des distributions en tailles des bulles**

Sous l'effet de la température, les diamètres moyens de bulles augmentent ce qui traduit une évolution des distributions en taille des populations de bulles. Par exemple, dans les échantillons implantés avec des ions krypton d'énergie 4 MeV à la fluence  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> (1 % at./at. UO<sub>2</sub>), on passe d'une distribution centrée sur un diamètre de  $0,6 \pm 0,3$  nm dans l'échantillon recuit à 600°C pendant 12 h à une distribution plus étalée centrée sur un diamètre moyen de  $1,7 \pm 0,7$  nm après recuit à 1400°C 4 h. Le diamètre des bulles n'excède pas 1,25 nm dans l'échantillon recuit à 600°C pendant 12 h. En revanche pour l'échantillon recuit à 1400°C pendant 4 h, les bulles de diamètre compris entre 2 et 10 nm représentent 16 % de la distribution.

Nous avons montré que les densités de bulles, contrôlées par la quantité de germes de défauts, n'évoluent pas avec la température. Les répartitions en taille des bulles nous indiquent que les bulles initiales de tailles nanométriques grossissent avec la température et que des bulles de tailles importantes apparaissent dans nos échantillons bien qu'elles soient en faible proportion. Ces résultats nous confortent dans l'idée que le grossissement des bulles est dû à la capture soit de gaz dissout dans le matériau soit de lacunes. Nous allons discuter dans la suite de ces deux mécanismes qui sont prépondérants suivant la taille des bulles.

### **V.6.b. Grossissement par capture d'atomes**

Plusieurs éléments expérimentaux nous confortent à penser que le grossissement des bulles se fait par capture d'atomes. Notamment, les résultats XANES obtenus sur des échantillons implantés avec des ions krypton d'énergie 4 MeV à la fluence  $6.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> (1 % at./at. UO<sub>2</sub>) montrent qu'en fonction de la température :

- Les agrégats grossissent : par exemple, les petits agrégats initialement présents de diamètre 0,7 nm évoluent vers des diamètres de 1,9 nm à 1400°C ;
- La proportion de krypton dissout diminue au profit de la proportion de krypton précipité dans des bulles ;
- La pression augmente. En effet, la population de petits agrégats sous-pressurisés ( $1,1 \pm 0,9$  GPa) présente dans l'échantillon tel qu'implanté évolue vers de plus gros agrégats proches de l'équilibre thermodynamique ( $4,1 \pm 1,3$  GPa).

Une telle évolution ne peut s'expliquer que par la diffusion des atomes de krypton dissout qui peuvent être capturés par les agrégats. Pour passer des agrégats 1S sous-pressurisés aux agrégats 8S, la capture d'une centaine d'atomes est nécessaire. D'après le coefficient de diffusion déterminé dans le Chapitre III, un recuit de 4 h à 1400°C entraîne la diffusion des atomes de krypton sur une distance de 7,6 nm. L'échantillon tel qu'implanté contenant environ  $1.10^{26}$  at.m<sup>-3</sup> dissout, les atomes qui diffusent dans l'environnement d'un petit agrégat sont environ 180, quantité suffisante pour expliquer l'évolution observée.

### V.6.c. Grossissement par capture de lacunes

Comme nous l'avons précisé dans la présentation des résultats, la taille maximale des agrégats considérés par cette technique est de 8S. La contribution des agrégats de taille supérieure est donc prise en compte dans la simulation des spectres XANES par les agrégats de taille 8S. Les caractérisations MET de l'échantillon recuit à 1400°C, nous montrent la présence de bulles de diamètre compris entre 2 et 10 nm représentant 16 % de la population de bulles. La teneur en gaz contenu dans ces bulles en considérant qu'elles ont une pression de 4 GPa, représente  $3,4.10^{26}$  at.m<sup>-3</sup>. Cette quantité est supérieure à celle du gaz introduit par implantation initialement et ceci est contradictoire avec la simulation du spectre XANES qui indique la présence de Kr dissout. Nous pensons donc que ces bulles de tailles supérieures à 2 nm ne contribuent pas au signal XANES, qu'elles contiennent très peu de gaz et grossissent par capture de lacunes.

De plus nous avons montré dans cet échantillon (voir [Figure V-20](#)) que des bulles de 10 nm sont présentes sur les 100 premiers nanomètres de l'échantillon. Si nous considérons qu'elles sont à une pression de 0,3 GPa, évaluées à partir des images HRTEM, la quantité de gaz occlus devrait être de l'ordre de 15000 atomes. Nous avons évalué la quantité de gaz disponible pouvant diffuser et être capturée afin de faire évoluer les bulles d'une taille nanométrique vers une taille de la dizaine de nanomètres. La quantité de gaz moyenne sur les 100 premiers nanomètres est de  $2.5.10^{25}$  at.m<sup>-3</sup>, une sphère de rayon de 12,6 nm (rayon de la bulle + distance de diffusion) ne contient donc que 210 atomes. Nous avons fait la même estimation pour la concentration maximale de gaz, seulement 3000 atomes sont disponibles. Ceci confirme que les bulles de diamètre supérieur à 2 nm ne contiennent que très peu de gaz.

Dans les lames tripodes recuites à haute température on observe systématiquement un réseau de dislocations sur lequel se situent préférentiellement les grosses bulles. Dans les lames FIB, les boucles de dislocations sont beaucoup plus rares, plus petites et ne forment pas de réseau. Les grosses bulles quant à elles se situent sur les quelques rares dislocations présentes dans l'échantillon, au voisinage de la surface, au joint de grain et à proximité de celui-ci. Cette différence de microstructure entre lame tripode et lame FIB a été mise en évidence dans l'ensemble des échantillons implantés et recuits. Nous manquons aujourd'hui d'éléments expliquant cette différence. En revanche, ces résultats nous montrent que les dislocations ainsi que les joints de grains jouent un rôle important sur le grossissement des bulles.

On trouve dans la littérature sur combustible irradié des résultats intéressants concernant la description des bulles de gaz et de la microstructure associées.

Whapham et Sheldon ont étudié l'évolution des défauts et des bulles de gaz de fission sous irradiation et en température [Whapham & Sheldon 1965], [Whapham & Sheldon 1965b]. Des disques massifs irradiés à  $1,6 \cdot 10^{26}$  fissions.m<sup>-3</sup> ont été recuits 1 h à 1100°C et 1500°C. Après recuit à 1100°C, l'échantillon présente un réseau de dislocations et une population de boucles de dislocation de diamètre 50 nm. Après recuit à 1500°C, cette population a disparu laissant un réseau très dense de dislocations. Selon les auteurs, l'accumulation de lacunes dans le matériau après irradiation empêche la formation de nouvelles petites boucles. Les défauts interstitiels sont soit annihilés par les lacunes soit participent au grossissement du réseau de dislocations. Après recuit à 1100°C, des bulles de gaz de fission sont observées de diamètre 2,5-5 nm entre les dislocations et 7,5 nm sur les dislocations. Après recuit à 1300°C, les bulles situées dans le volume ont grossi, leur diamètre a atteint 5 nm. Après recuit à 1500°C, elles sont passées à 10 nm tandis que les bulles situées sur les dislocations font entre 10 et 30 nm. Les plus grosses bulles sont situées sur les nœuds des dislocations. Pour expliquer ces observations, ces auteurs évoquent un phénomène communément appelé « pipe diffusion » accélérant la diffusion des atomes de gaz au niveau des dislocations et entraînant un grossissement important des bulles situées sur ces dernières. De telles observations de grossissement accéléré des bulles sur les dislocations ont également été rapportées dans des disques massifs irradiés par Cornell [Cornell 1971], Baker [Baker 1977] et Sonoda *et al.* [Sonoda *et al.* 2002].

De grosses bulles situées à proximité des joints de grains ont également été observées dans la littérature sur dioxyde d'uranium irradié comme par exemple dans l'article de Kashibe *et al.* [Kashibe *et al.* 1993]. Une modélisation de ces résultats a été proposée par Evans [Evans 1996]. Dans ce modèle, un gradient de lacunes existant entre les bulles surpressurisées présentes dans le grain et les joints de grains entraîne une diffusion des lacunes. Cela conduit à un grossissement des bulles présentes près des joints de grains par capture de lacunes.

Nos observations semblent montrer que les grosses bulles situées préférentiellement sur le réseau de dislocations dans les lames tripode grossissent par capture de lacunes soumises à une diffusion accélérée par un phénomène de « pipe diffusion » aux dislocations. Les bulles situées près de la surface, au voisinage et sur les joints de grains grossissent également par apport de lacunes provenant de ces surfaces libres qui jouent le rôle de source de lacune.

#### V.6.d. Effet des impuretés sur les évolutions des populations de bulles

Nous avons comparé des lames tripodes présentant des teneurs en impuretés différentes (511 ppm pour l'échantillon P et 5516 ppm pour l'échantillon M) implantées avec des ions xénon d'énergie 400 keV à la fluence  $7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> soit 1 % at./at. UO<sub>2</sub>. Compte tenu des incertitudes, la différence entre les diamètres obtenus dans les deux échantillons n'est pas significative. En revanche, les densités sont plus faibles et les distributions en taille plus étalées dans les échantillons M après recuits. Bien qu'éloignée de nos conditions expérimentales, l'étude de Nogita et Une [Nogita & Une 1993] est intéressante car elle montre une croissance des bulles à 1850°C plus importante pour des échantillons contenant un taux d'impuretés le plus élevé. En effet, les grosses bulles atteignent un diamètre de 300 nm et une densité de  $2 \cdot 10^{18}$  m<sup>-3</sup> dans l'échantillon contenant 692 ppm d'impuretés alors qu'elles ont un

diamètre de 50 nm et une densité de  $10^{21} \text{ m}^{-3}$  dans l'échantillon contenant 410 ppm d'impuretés. Les résultats obtenus au Chapitre III concernant la diffusion du xénon montrent que les coefficients de diffusion dans les matériaux M et P sont identiques. Un grossissement des bulles par capture des impuretés mobiles pourrait expliquer cette différence.

## V.7. Conclusion

Au travers d'expériences d'implantations suivies de recuits dans des lames minces ou disques massifs, nous avons pu mettre en évidence le grossissement des bulles de gaz de fission en fonction de la température dans le dioxyde d'uranium. Différents paramètres ont été étudiés : l'effet de la teneur en impuretés, le type de gaz (xénon ou krypton) et la concentration en gaz et en défauts.

Les caractéristiques des populations de bulles sur les échantillons tel qu'implantés sont équivalentes pour les différents paramètres étudiés. Ce résultat conforte l'existence d'une saturation de la densité de bulles pour les fortes fluences d'implantation et le mécanisme de nucléation hétérogène sur les germes de défaut balistique démontré au Chapitre IV.

Les observations MET en fonction des températures de recuit montrent une densité de bulles constante et une augmentation de diamètre moyen. Ces observations indiquent que le grossissement des bulles par migration et coalescence est écarté des mécanismes à envisager dans nos études. Le grossissement semble lié à la diffusion et au piégeage des atomes et des lacunes par les bulles. L'étude paramétrique mise en oeuvre a permis de déterminer les mécanismes de grossissement des bulles prépondérants selon leur taille :

- Les caractérisations XANES donnant des informations sur les agrégats de petite taille indiquent un grossissement en température (600°C à 1400°C) avec une évolution de diamètre 0,7 à 1,9 nm et une augmentation de pression de 1 à 4 GPa. Cela démontre que les petits agrégats sont alimentés par les atomes dissous afin de se rapprocher de la pression d'équilibre.
- Les caractérisations MET des évolutions des distributions en taille montrent tout d'abord que les bulles initialement présentes grossissent légèrement, ce qui est accord avec les résultats XANES. De plus ces distributions mettent en évidence qu'une population de bulles de grosses tailles apparaît à 1400°C. Ces dernières ne constituent qu'une faible fraction de la population de bulles et les observations montrent qu'elles se situent sur un réseau enchevêtré de dislocations et au voisinage des joints de grains et de la surface. La forme de ces bulles a été déterminée par HRTEM, elles sont de forme octogonale et facettées selon les plans [111]. L'estimation de la quantité d'atomes de gaz nécessaire pour que les petites bulles de taille nanométrique évoluent vers des bulles de grande taille (10 nm) à la pression d'équilibre nous montre que ce mécanisme n'est pas prépondérant. Ceci nous laisse penser que ces bulles ne contiennent que très peu de gaz et qu'elles grossissent par un apport de lacunes diffusant rapidement aux niveaux des défauts étendus que sont les dislocations et les joints de grains.

## Références

**[Anderson & Swenson 1975]**

M.S.Anderson et C.A.Swenson, Experimental equations of state for the rare gas solids, *Journal of the Physics and Chemistry of Solids* 36, 145, 1975.

**[Allen *et al.* 2002]**

C.W.Allen, R.C.Birtcher, U.Dahmen, K.Furuya, M.Song, S.E.Donnelly, What Xe nanocrystals in Al can teach us in materials science, *Material Research Society Symposium Proceedings*, 703, 463, 2002.

**[Baker 1977]**

C.Baker, The fission gas bubble distribution in uranium dioxide from high temperature irradiated SGHWR fuel pins, *J. Nucl. Mater.*, 66, 283, 1977.

**[Chkuaseli & Matzke 1993]**

V.F.Chkuaseli, Hj.Matzke, Fission gas bubble behaviour in uranium dioxide, *J. Nucl. Mater.* 201, 92, 1993.

**[Cornell 1971]**

R.M.Cornell, An electron microscope examination of matrix fission-gas bubbles in irradiated uranium dioxide, *J. Nucl. Mater.* 38, 319, 1971.

**[Dollins 1976]**

C.C.Dollins, On fission gas swelling below ~ 1200°C, *J. Nucl. Mater.* 60, 107, 1976.

**[Dollins & Ocken 1972]**

C.C.Dollins & H.Ocken, Re-resolution effects and fission gas swelling in UO<sub>2</sub>, *J. Nucl. Mater.* 45, 150, 1972.

**[Evans 1996]**

J.H.Evans, The role of directed bubble diffusion to grain boundaries in post-irradiation fission gas release from UO<sub>2</sub>: a quantitative assessment, *J. Nucl. Mater.* 238, 175, 1996.

**[Gulden 1967]**

M.E.Gulden, Migration of gas bubbles in irradiated uranium dioxide, *J. Nucl. Mater.* 23, 30, 1967.

**[Joly 2001]**

Y.Joly, X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation, *Phys. Rev. B* 63, 125120, 2001.

**[Lösönen 2000]**

P.Lösönen, On the behaviour of intragranular fission gas in UO<sub>2</sub> fuel, *J. Nucl. Mater.* 280, 56, 2000.

**[Martin *et al.* 2004]**

P.Martin, P.Garcia, G.Carlot, M.Ripert, C.Sabathier, Note Technique SESC/LLCC 01-021, Caractérisation par spectroscopie d'absorption des rayons X du xenon dans l'UO<sub>2</sub> – Premiers résultats, 2004.

**[Martin *et al.* 2008]**

P.Martin, P.Garcia, G.Carlot, C.Sabathier, C.Valot, V.Nassif, O.Proux, J.-L.Hazemann, XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226, 1887, 2008.

**[Nogita & Une 1993]**

K.Nogita, K.Une, Thermal recovery of radiation defects and microstructural change in irradiated UO<sub>2</sub> fuels, *Journal of Nuclear Science and Technology* 30 (9), 900, 1993.

**[Ravel & Newville 2005]**

B.Ravel & M.Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of synchrotron radiation* 12 (4), 154, 2005.

**[Skomurski *et al.* 2006]**

F.N.Skomurski, R.C.Ewing, A.L.Rohl, J.D.Gale, U.Becker, Quantum mechanical *versus* empirical potential modelling of uranium dioxide (UO<sub>2</sub>) surfaces : (111), (110), and (100), *American Mineralogist* 91, 1761, 2006.

**[Sonoda *et al.* 2002]**

T.Sonoda, M.Kinoshita, I.L.F.Ray, T.Wiss, H.Thiele, D.Pellottiero, V.V.Randinella, H.J.Matzke, Transmission electron microscopy observation on irradiation-induced microstructural evolution in high burn-up UO<sub>2</sub> disk fuels, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 191, 622, 2002.

**[Whapham & Sheldon 1965]**

A.D.Whapham, B.E.Sheldon, Radiation damage in uranium dioxide, Philosophical Magazine 12, 120, 1179, 1965.

**[Whapham & Sheldon 1965b]**

A.D.Whapham, B.E.Sheldon, Electron microscope observation of the fission-gas bubble distribution in UO<sub>2</sub>, United Kingdom Atomic Energy Authority, Research Group, Report AERE-R4970, 1965.

**[Ziegler 2008]**

J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, The Stopping and Range of Ions in Matter, 2008.

## Conclusion générale

---

Lors de l'irradiation en réacteur du combustible nucléaire, la réaction de fission génère des produits de plusieurs natures : solides, gaz, volatils. Les gaz de fission, majoritairement xénon et krypton, ont un comportement complexe faisant intervenir différents mécanismes : la diffusion des atomes de gaz, leur nucléation sous forme de bulles et leur grossissement. La littérature, faisant apparaître de nombreuses interrogations sur ces mécanismes, l'amélioration de leur compréhension est essentielle pour décrire le comportement des gaz rares dans le combustible et a constitué l'objectif principal de cette thèse. Pour cela, des études à effets séparés ont été mises en place sur la base d'un couplage d'irradiation/implantation aux ions avec des techniques de caractérisations fines (MET, TDS, SAX).

Les échantillons, sous forme de disques massifs ou de lames minces de dioxyde d'uranium vierges, ont été implantés sur différents dispositifs : l'IPN de Lyon, l'InESS de Strasbourg et la plate-forme JANNuS d'Orsay. Cela a permis de faire varier les conditions d'implantation (ion, énergie, fluence) et de température dans une large gamme et ainsi d'étudier différents paramètres (type d'ion, concentrations en gaz et en défauts) sur les mécanismes étudiés.

Le premier volet de cette étude a porté sur les mécanismes de diffusion des gaz de fission, xénon et krypton, implantés à l'état de traces (respectivement  $1,4 \cdot 10^{-4}$  et  $7 \cdot 10^{-5}$  % at./at.  $\text{UO}_2$ ) dans des échantillons massifs de dioxyde d'uranium. Nous avons réalisé des expériences de relâchement des gaz sur la plate-forme PIAGARA du CENBG. Les recuits effectués à des températures comprises entre 1150 et 1350°C ont permis d'obtenir des isothermes de relâchement. Une modélisation basée sur la deuxième loi de Fick faisant intervenir deux zones de diffusion, l'une en surface et l'autre dans le volume a été développée. La diffusion en surface a permis de reproduire le régime de bouffée et la comparaison des coefficients de diffusion obtenus avec ceux de la littérature montre que ce régime peut être attribué à une légère oxydation de surface de nos échantillons. Les **coefficients de diffusion** obtenus dans le **volume**, reproduisant le régime diffusionnel ont permis de déterminer **les lois d'Arrhenius pour la diffusion du xénon et du krypton dans l' $\text{UO}_2$**  :

$$\text{Xénon : } D(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 2,0 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{3,1}{kT}\right)$$

$$\text{Krypton : } D(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 6,7 \cdot 10^{-17} \exp\left(-\frac{1,4}{kT}\right)$$

Les valeurs de nos **coefficients de diffusion du xénon** sont plus faibles que ceux issus de la littérature pour décrire le phénomène de diffusion intrinsèque du xénon [Carlot & Garcia 2003]. Nous avons expliqué cette différence par un phénomène de piégeage intervenant dans nos échantillons que nous avons modélisé dans le cas d'une implantation à forte concentration. L'énergie d'activation de la diffusion du xénon de 3 eV trouvée dans notre étude est en accord avec celles de la littérature. Elle est également en accord avec celle déterminée par calcul *ab initio* [Andersson et al. 2011] qui considère un mécanisme de diffusion assistée par l'agrégation d'une lacune uranium supplémentaire au site d'incorporation du xénon, le défaut de Schottky.

Pour le **krypton**, l'énergie d'activation déduite dans cette étude constitue une référence, des données fiables n'existant pas à notre connaissance dans la littérature. Il est communément admis dans la littérature que le mécanisme de diffusion est similaire pour les deux gaz.

Cependant, la différence des énergies d'activation du xénon et du krypton trouvées dans notre étude semblent montrer qu'ils sont soumis à des mécanismes différents.

Le deuxième volet de cette étude a été consacré aux mécanismes de nucléation de bulles de gaz rares dans le dioxyde d'uranium. Pour ce faire, des expériences d'implantations/irradiations de lames minces de dioxyde d'uranium vierge couplées à des caractérisations en MET *in situ* sur la plate-forme JANNuS d'Orsay ont été mises en place. Les implantations d'ions xénon d'énergie 390 keV à 600°C réalisées ont permis de montrer **l'évolution de la densité de bulles en fonction de la fluence**, ce qui n'avait jamais été réalisé jusqu'à présent, que ce soit sur du combustible irradié ou implanté. Ces expériences ont permis de mettre en évidence une fluence seuil d'apparition des bulles par MET, située à  $6.10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>, équivalente à une concentration au pic d'implantation de  $8.10^{-4}$  % at./at. UO<sub>2</sub>. Avec la fluence, le diamètre moyen des bulles reste constant à  $0,85 \pm 0,42$  nm. En revanche, leur densité augmente jusqu'à une saturation à  $3,9.10^{23}$  m<sup>-3</sup> atteinte à une fluence de  $2.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> (0,03 % at./at. UO<sub>2</sub>). Ces résultats montrent **l'apparition des bulles et la saturation de leur densité très tôt dans le processus d'irradiation**.

Afin de démontrer le rôle des défauts dans ce phénomène de nucléation, des irradiations avec des ions or d'énergie 4 MeV, générant le même ordre de grandeur de défauts que les implantations d'ions xénon précédentes, ont été réalisées. Les cavités n'ont pas été observées à 600°C du fait de la réorganisation probable des défauts. En revanche, elles l'ont été à température ambiante et suivent la même évolution avec la fluence que les bulles de xénon. Ce résultat est en accord avec les simulations de cascades de déplacements effectuées en dynamique moléculaire classique qui indiquent qu'au-delà d'un pka de 1 keV, les tailles des cascades sont suffisantes pour former des cavités nanométriques. Nos expériences d'irradiation et d'implantation, réalisées au-dessus de ce seuil, indiquent que la nucléation des gaz rares est directement liée aux défauts créés par l'irradiation. **Ceci démontre que le mécanisme de nucléation est de type hétérogène sur les germes de défauts balistiques.**

Enfin, le troisième volet de cette étude a porté sur l'identification des mécanismes de grossissement des bulles en température. L'influence de nombreux paramètres a été étudiée via les conditions d'implantation : le type d'ion, l'énergie, la concentration de gaz et de défauts mais aussi via les conditions de préparation : la teneur en impuretés, le temps de recuit et la présence de défauts étendus (dislocations, joints de grains). Pour ce faire, deux techniques de préparation (tripode et FIB), deux dispositifs de recuit (porte-objet chauffant du MET et four du Laboratoire UO<sub>2</sub> de Cadarache) et deux techniques de caractérisation (MET et SAX) ont été mises en oeuvre. Les caractérisations MET des échantillons ont permis d'accéder aux caractéristiques des populations de bulles : diamètre moyen, densité et distribution en taille tandis que les caractérisations SAX ont permis de suivre l'évolution des proportions entre gaz dissout et précipité et d'estimer la pression interne des bulles.

Les caractéristiques des populations de bulles sur les échantillons tel qu'implantés sont équivalentes pour les différents paramètres étudiés. Ce résultat conforte l'existence d'une saturation de la densité de bulles pour les fortes fluences d'implantation et que le mécanisme de nucléation est de type hétérogène sur les germes de défaut balistique. Quelque soit la température de recuit réalisée, la densité de bulles reste constante. En revanche, la taille de celles-ci augmente avec la **température, la teneur en impuretés et la présence de défauts étendus**. Ce grossissement est donc lié à la diffusion et au piégeage des atomes et des lacunes par les bulles.

Les petites bulles sont réparties de manière uniforme dans les échantillons, en revanche, les grosses bulles sont observées à proximité de défauts étendus. Dans les lames tripodes, au-delà de 1400°C, les grosses bulles se situent sur un réseau enchevêtré de dislocations, tandis que

dans les lames FIB, qui ne présentent que très peu de dislocations, qui plus est de petite taille, les grosses bulles sont localisées à proximité des joints de grains. **Les défauts étendus jouent donc un rôle essentiel dans le mécanisme de grossissement des bulles.**

Le couplage de la MET et de la SAX donnant une caractérisation fine des bulles en distributions de tailles, en densité et en pression nous a permis de montrer que :

- **les petites bulles** (de tailles nanométriques), grossissent par **un mécanisme préférentiel par capture d'atomes** ;
- **les grosses bulles** (de la dizaine de nanomètres), grossissent par **un mécanisme préférentiel par capture de lacunes** (confirmé par les résultats MET haute résolution). Le grossissement est favorisé à proximité des défauts étendus, joints de grains et réseau de dislocations, siège d'un phénomène de diffusion accélérée des lacunes appelé « **pipe diffusion** ».

Ce travail de thèse a donc permis de démontrer que les bulles de gaz se forment très tôt sous irradiation par un mécanisme de nucléation hétérogène sur les germes de défauts balistiques. De plus, la densité des germes et donc des bulles sature rapidement à une valeur de  $10^{23}$ - $10^{24}$  m<sup>-3</sup>. Sous l'effet de la température, les atomes de gaz dissous sont soit relâchés, soit piégés dans les bulles. Cette capture d'atomes de gaz par les petites bulles a pour conséquence une augmentation de leur pression et un léger grossissement. En parallèle, des boucles de dislocation se forment sous irradiation et évoluent avec la température vers un réseau enchevêtré de dislocations. Les bulles de gaz se situant sur ce réseau vont quant à elles grossir via un mécanisme de « pipe diffusion » accélérant la diffusion des lacunes. Cela conduit à la formation de bulles de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les bulles se situant près des joints de grains sont soumises à la même cinétique de grossissement du fait d'un gradient de lacunes entre l'intérieur du grain et le joint de grains.

Certaines pistes concernant ces trois phénomènes restent cependant à explorer afin de compléter ce travail et de conforter nos conclusions.

Tout d'abord, nous pourrions poursuivre l'étude de la diffusion thermique du xénon et du krypton en **minimisant encore la concentration de gaz et de défauts** par des implantations à de faibles fluences associées à de hautes énergies ou par infusion du gaz pour s'affranchir de l'effet des défauts. Une étude de la **diffusion des gaz rares en fonction de la stœchiométrie** pourrait également être réalisée. La comparaison des coefficients de diffusion obtenus pour des échantillons de différentes stœchiométries permettrait de conforter le mécanisme de diffusion assisté par la lacune uranium pour le xénon et d'identifier celui du krypton. Nous avons montré dans la modélisation du relâchement de gaz à forte concentration qu'une importante partie du gaz était piégée tandis que la partie restante diffusait sans interagir avec les bulles. Un travail complémentaire doit être mené afin de mettre en évidence **le piégeage du gaz par des bulles en fonction de leur pression**. Nous pourrions pour ce faire, mettre en œuvre une démarche expérimentale couplant l'implantation ionique en xénon à très faible concentration et la TDS sur des échantillons contenant une population de bulles de krypton préalablement caractérisée en MET et en SAX.

Pour déterminer **la nature des premiers défauts formés sous irradiation**, la technique de Spectroscopie d'Annihilation des Positons (PAS) pourrait être employée car elle permet de sonder les défauts lacunaires de taille inférieure à ceux détectables en MET. L'hypothèse de **recombinaison des défauts** à 600°C évoquée dans le cadre des mécanismes de nucléation pour expliquer l'instabilité des cavités nécessiterait d'être vérifiée. La formation de bulles lors d'implantations d'ions générant en moyenne des pka inférieurs à 1 keV suivies d'irradiations Au à 600°C indiquerait que les germes peuvent capter les atomes de gaz au moment de leur

formation sans qu'ait lieu une recombinaison. La recombinaison n'aurait donc lieu qu'en l'absence d'atomes insolubles. Des expériences sur du combustible dopé à différentes concentrations et avec différents types d'impuretés permettraient également de répondre. En effet, les dopants pourraient jouer le même rôle de stabilisants des cavités que les ions générant des pka moyens inférieurs à 1 keV. De même, **la fluence de saturation de la densité de bulles** pourrait être étudiée selon deux axes : par des implantations à forte fluence, une confirmation de la valeur de la fluence à saturation pourrait être obtenue et l'effet de la température sur cette valeur pourrait également être étudié.

Dans l'étude des mécanismes de grossissement des bulles de gaz en température, la détermination de la nature des défauts ainsi que de leurs **cinétiques de formation** serait intéressante à mettre en œuvre afin de montrer leur évolution en température et leur interaction avec les bulles. Enfin, la **mise en évidence *in situ* du grossissement des bulles de gaz** pourrait être effectuée afin de montrer leurs interactions entre elles et avec les défauts étendus. Cela pourrait être réalisé sur un MET équipé d'un porte-objet chauffant permettant des recuits haute température et longue durée.

L'ensemble des données de base obtenues dans ce travail pourrait être comparé à de nouveaux calculs atomistiques, notamment en dynamique moléculaire classique, car il est important de compléter la description des mécanismes à l'échelle atomique. La phénoménologie pourrait être ensuite intégrée dans des modèles aux échelles supérieures, notamment dans des modèles de dynamique d'amas afin d'améliorer la compréhension du comportement des gaz rares dans le dioxyde d'uranium. Ceci s'inscrit dans une démarche multi-échelle mise en œuvre au laboratoire dont l'objectif *in fine* est de renforcer le caractère prédictif des modèles de comportement physico-chimique avec une meilleure prise en compte des mécanismes élémentaires.

## Annexe I : Présentation des réacteurs à eau pressurisée

En France, 82% de l'électricité est produite grâce à l'énergie nucléaire. Tous les réacteurs nucléaires, représentés sur la [Figure I-1](#), sont des Réacteurs à Eau Pressurisée (R.E.P.), 34 délivrent une puissance de 900 MWe, 20 une puissance de 1300 MWe et 4 une puissance de 1450 MWe [[Edf 2010](#)]. L'irradiation maximale (moyenne par assemblage) est aujourd'hui de 52 GWj/t pour les gestions les plus récentes alors que l'on était à 33 GWj/t dans les années 80. Cet accroissement important a été obtenu principalement grâce à :

- Une meilleure connaissance (associée à la compréhension et à la modélisation) du comportement du combustible en irradiation apportée par la R&D et le retour d'expérience du combustible standard ou expérimental irradié en cœur REP, permettant un dimensionnement optimisé ;
- Des progrès sur les combustibles eux-mêmes (matériau de gainage, pastille, importance de la microstructure de la céramique combustible...).

Actuellement, le taux de combustion est limité par la tenue de la gaine. Avec l'objectif d'atteindre des taux de combustion dépassant 70 GWj/t dans la prochaine décennie, un certain nombre de développements et/ou confirmations sont nécessaires. Ces développements portent sur de nombreux phénomènes souvent couplés et notamment sur le comportement des gaz de fission.

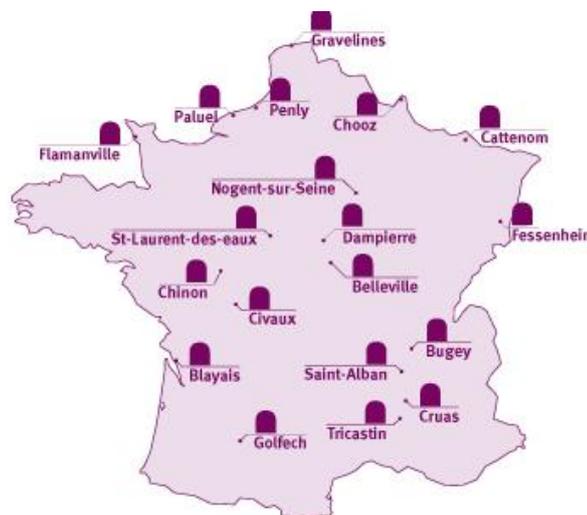


Figure I-1 : Parc nucléaire français en 2009 [[Edf 2010](#)]

### Principe de fonctionnement

Un REP, schématisé sur la [Figure I-2](#) [[Radioactivité 2010](#)], comprend essentiellement :

- Un cœur à base de combustible, qui contient les éléments lourds fissiles notamment l'uranium 235 introduit à un taux d'enrichissement entre 3 et 5%. Les principaux atomes fissiles sont l'uranium 233, l'uranium 235, le plutonium 239 et le plutonium 241 [[Bailly et al. 1996](#)]. Les nucléides fissiles, sous l'impact d'un

neutron, fissionnent en libérant de l'énergie et en créant deux à trois neutrons ainsi que des produits de fissions. Les neutrons ainsi créés permettent de fissionner à nouveau des nucléides fissiles. C'est cette réaction que l'on nomme « réaction en chaîne ».

- Un modérateur jouant le rôle de ralentisseur de neutrons afin de favoriser les fissions. Les neutrons de fission sont ralentis par des collisions successives sur les noyaux du modérateur. Il s'agit de capturer le moins de neutrons possibles lors de la série de collisions : le modérateur doit être « transparent ».
- Un caloporteur permettant d'évacuer la chaleur produite au sein du combustible par la réaction en chaîne. En fonctionnement nominal, la température du cœur n'excède pas 1200°C.

Dans un REP, l'eau sert de fluide caloporteur et de modérateur. Pour un REP de 900 MWe, cette eau circule à une pression élevée de 155 bars (la température d'ébullition correspondant à cette pression est de 350°C), permettant ainsi de travailler avec des températures élevées d'entrée (286°C) et de sortie d'eau (323°C) afin d'obtenir un meilleur rendement. Cette eau est confinée dans un circuit fermé appelé le circuit primaire. L'eau du circuit primaire va chauffer l'eau contenue dans un autre circuit, le circuit secondaire, à travers des échangeurs de chaleur appelés générateurs de vapeur. Cette vapeur en se détendant fait tourner la turbine qui entraîne l'alternateur, lequel produit l'électricité. La vapeur sortie de la turbine est ensuite refroidie et transformée en eau dans le condenseur et renvoyée dans le générateur de vapeur. Le refroidissement du condenseur se réalise à l'aide de l'eau d'un troisième circuit. Cette eau « tertiaire », qui a elle-même besoin d'être refroidie, est envoyée dans de grandes tours de réfrigération (une par réacteur). Ces grandes tours, dont s'échappe de la vapeur d'eau, sont la partie la plus visible d'une centrale nucléaire. Afin de compenser l'évaporation dans les tours, un appoint d'eau est nécessaire. Les centrales nucléaires sont implantées au voisinage de la mer ou de fleuves dont l'eau, en raison des barrières de protection, n'est pas en contact avec les matières radioactives.

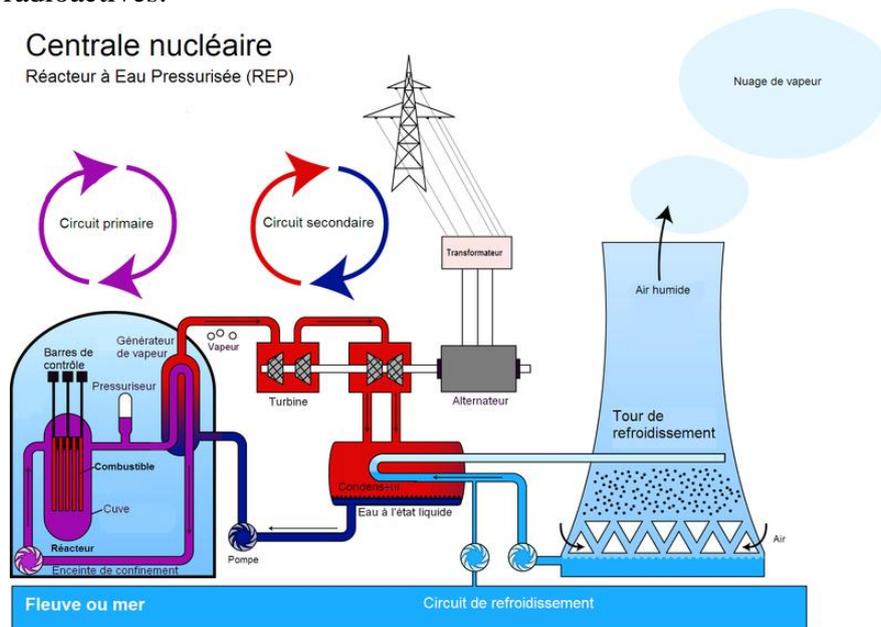


Figure I-2 : Principe de fonctionnement d'un REP [Academic 2011]

# Description du cœur des REP

## L'assemblage

Le cœur d'un REP de 900 MWe, par exemple, est constitué de 157 assemblages comprenant chacun 17x17 crayons de combustible maintenus en réseau carré (de section 21,4x21,4 cm<sup>2</sup>) par 8 grilles comme on peut le voir sur la [Figure I-3 \[Landmann 2010\]](#). Les tubes guides sont destinés à recevoir les barres de contrôle, constituées de matériaux absorbants de neutrons comme par exemple le bore sous forme B<sub>4</sub>C. Ces barres permettent de piloter le réacteur en étant mobiles dans le cœur du réacteur : elles peuvent être remontées ou extraites en fonction du nombre de neutrons à absorber. De plus, en cas d'incident, la chute de ces barres au sein du combustible stoppe presque instantanément la réaction en chaîne. A la fin de chaque cycle de fonctionnement, qui dure environ 300 jours, la disposition des assemblages est modifiée et ils sont rechargés par tiers ou par quart. L'avancement du cycle d'irradiation est évalué par le taux de combustion (MWj.tU<sup>-1</sup>) qui correspond à l'énergie générée par une tonne de combustible métal.

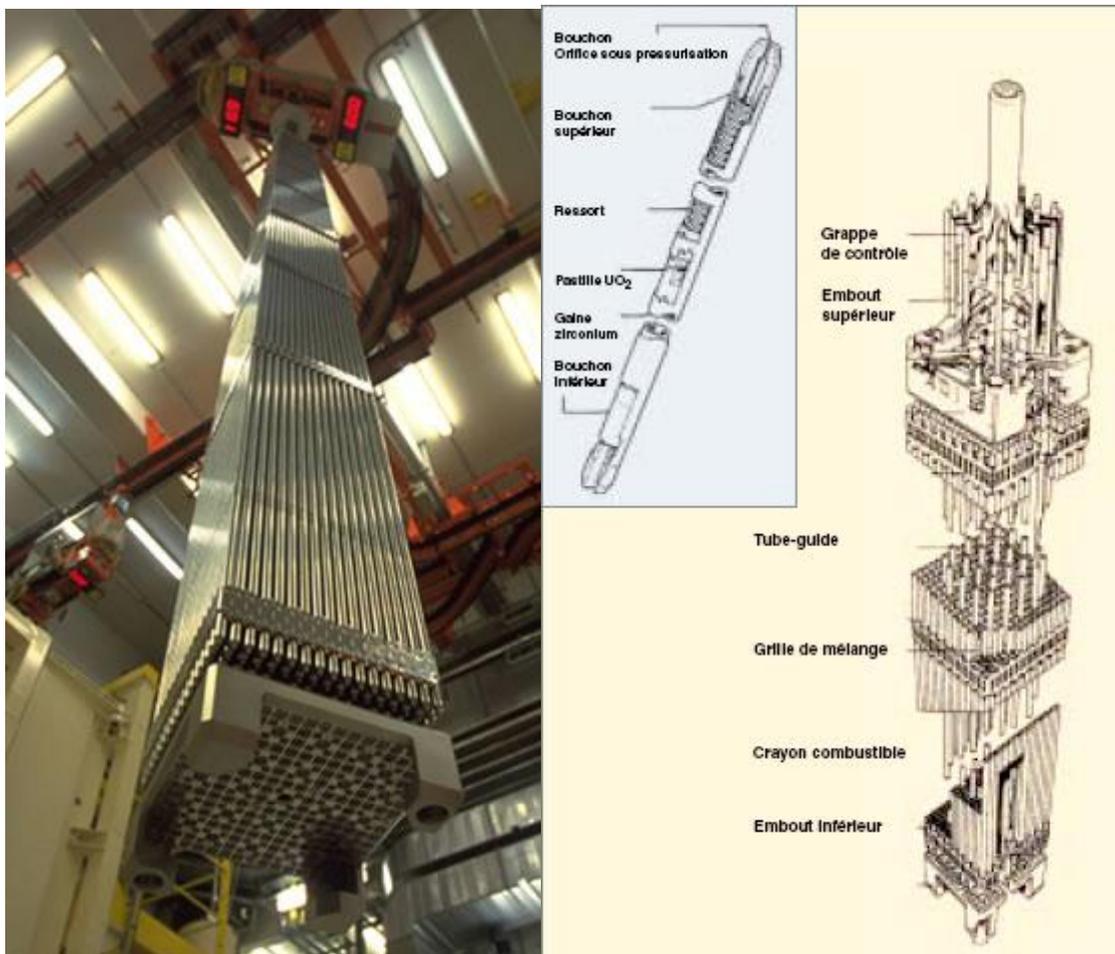


Figure I-3 : Assemblage combustible d'un REP [\[Landmann 2010\]](#)

## Le crayon combustible

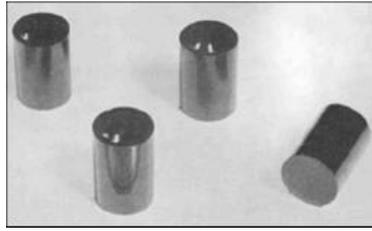


Figure I-4 : Pastilles de combustible  $UO_2$  [Pastille 2011]

Le crayon combustible, d'une longueur d'environ 4m, est constitué d'un empilement de pastilles combustible, comme présenté en [Figure I-4](#), dans une gaine métallique destinée à confiner les produits de fission, à assurer le maintien mécanique des pastilles, et à évacuer vers le fluide caloporteur la chaleur produite par les réactions nucléaires. Les pastilles de combustible ( $h = 13$  mm et  $d = 8$  mm) sont des pastilles frittées de dioxyde d'uranium  $UO_2$  ou d'un oxyde mixte d'uranium et plutonium  $(U,Pu)O_2$  [Landmann 2010].

Le matériau de gainage est un alliage de zirconium, choisi pour sa transparence aux neutrons, ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion. L'alliage le plus couramment utilisé jusqu'à ce jour en REP a été le Zircaloy-4, mais il est actuellement remplacé par de nouveaux alliages à base de zirconium – niobium, aussi appelés M5, plus résistants à la corrosion.

Outre l'empilement des pastilles et le tube de gainage, le crayon est constitué de deux bouchons d'extrémités soudés, d'une chambre d'expansion (ou plenum) pour les gaz de fission relâchés et d'un ressort, dans cette chambre d'expansion, qui maintient en place la colonne combustible. Le crayon est rempli d'hélium sous une pression de l'ordre de 25 bars, de façon à compenser, en partie, la pression externe dans le circuit primaire (155 bars en REP). A titre d'exemple, après 5 cycles annuels d'irradiation, la pression interne à froid du crayon augmente d'environ 60 à 80%, et le relâchement gazeux participe pour environ 45% à cette augmentation de pression (les 55% restants étant dus à la diminution du volume libre dû au gonflement du combustible qui se produit durant les 3 premiers cycles d'irradiation) [Bailly *et al.* 1996].

## Annexe II : Comparaison des dispositifs de recuit des échantillons

---

Les échantillons ont été recuits dans deux types de dispositifs : le porte-objet chauffant du MET et le four du Laboratoire UO<sub>2</sub>, tous deux situés à Cadarache. Le porte-objet du MET présente l'avantage de permettre une étude *in situ* en contrôlant la température de manière précise, et sans dérive. De plus, le temps de réponse de ce type d'appareil est très rapide. La montée en température se fait à une vitesse d'environ 100°C.min<sup>-1</sup> tandis que la descente à environ 15°C.min<sup>-1</sup>. Enfin, la même zone d'un échantillon peut être suivie entre différents recuits. Cependant, un échantillon de type lame mince est obligatoire et il est déconseillé d'effectuer des recuits à des températures supérieures à 1000°C de manière prolongée. En effet, le système de chauffage pourrait être endommagé.

Nous avons également effectué des recuits dans le four du Laboratoire UO<sub>2</sub>. L'avantage de ce four est la possibilité d'effectuer des recuits sous atmosphère réductrice Ar-H<sub>2</sub> (5%), qui évite l'oxydation du matériau et les températures élevées (jusqu'à 1500°C) accessibles pour de longues durées (jusqu'à 12 h dans notre étude). Cependant, les temps de montée et descente en température sont plus longs que dans le porte-objet, 16,6 °C.min<sup>-1</sup>. Le recuit de lames minces comme de disques massifs est possible, cependant, la mise en place et la sortie des lames minces du four sont des étapes qui mettent en danger leur intégrité.

Nous avons voulu comparer les populations de bulles obtenues à l'issue de recuits thermiques identiques, l'un effectué dans le four du Laboratoire UO<sub>2</sub> et l'autre dans le porte-objet du MET. Nous avons utilisé des lames minces d'UO<sub>2</sub> implantées en ions Kr à une énergie de 250 keV et une fluence de  $7.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Elles ont été recuites soit dans le porte-objet, soit dans le four à 600 °C, 800 °C et 1000 °C pendant 30 min.

### Comparaison qualitative

Sur la [Figure II-1](#) sont données les images MET obtenues en conditions de sous-focalisation (les bulles apparaissent sous forme de points blancs) (a) dans le cas du porte-objet et (b) dans le cas du four.

Pour les trois températures, les images MET obtenues à l'issue de recuits thermiques dans le four du Laboratoire UO<sub>2</sub> et dans le porte-objet du MET sont très similaires.

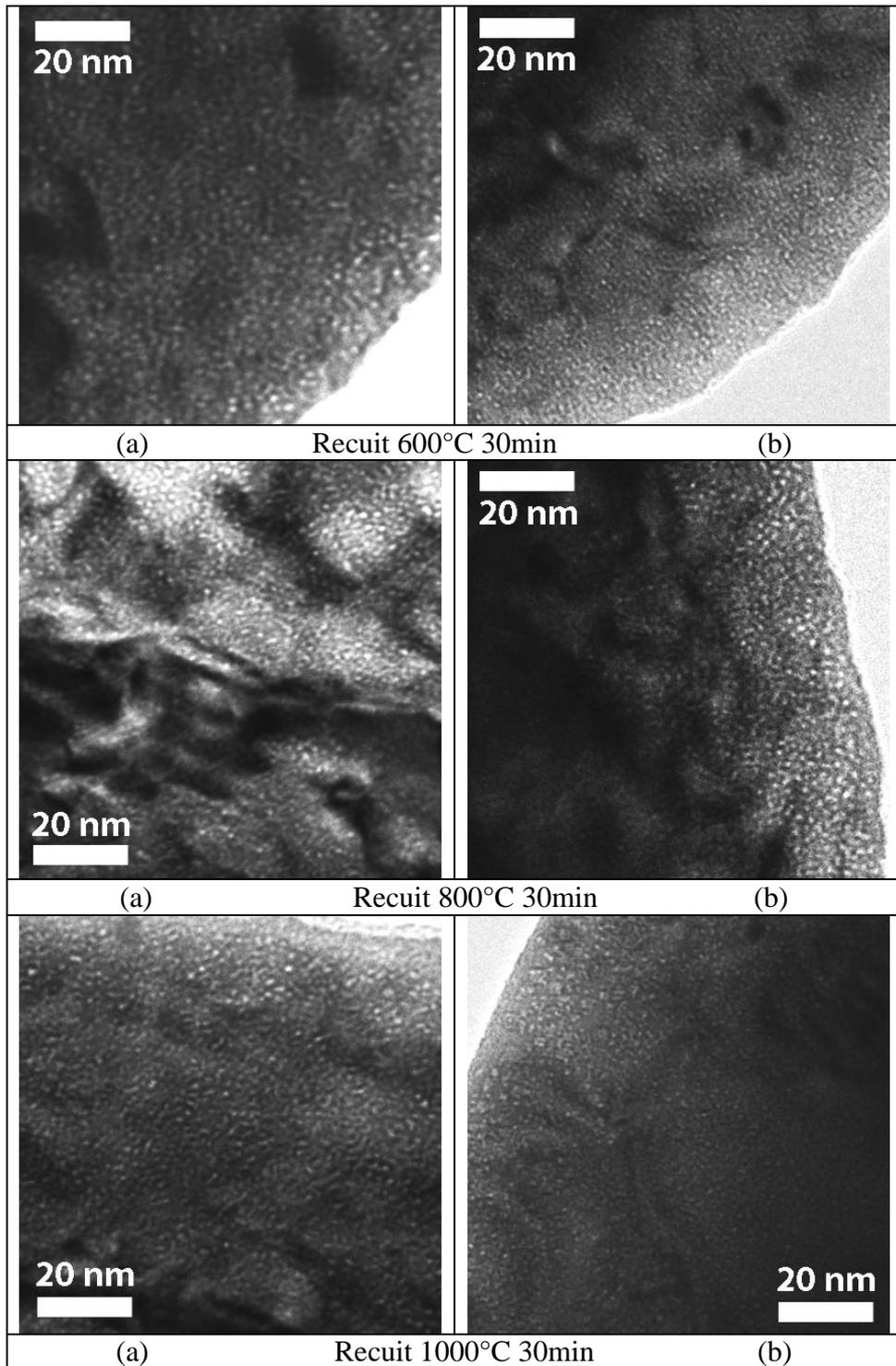


Figure II-1 : Images MET de lames minces implantées  $7.10^{15} \text{Kr.cm}^{-2}$  à 250 keV et recuites à 600°C, 800°C et 1000°C 30 min (a) dans le porte-objet et (b) dans le four

## Comparaison quantitative

Le dépouillement des images à l'aide du logiciel Digital Micrograph a permis d'obtenir les caractéristiques des populations de bulles : diamètre moyen et densité en nombre. Ces résultats sont rassemblés dans le [Tableau II-1](#).

Recuits effectués		Densité en nombre (.10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> )		Diamètre moyen (nm)	
		Valeur	Incertitude	Valeur	Incertitude
600°C 30min	Porte-objet	14,0	4,9	1,0	0,5
	Four	11,2	4,0	0,9	0,5
800°C 30min	Porte-objet	20,0	6,7	1,0	0,5
	Four	13,5	4,7	1,1	0,5
1000°C 30min	Porte-objet	15,0	5,2	1,1	0,5
	Four	11,3	4,0	1,1	0,5

Tableau II-1 : Caractéristiques des populations de bulles dans des lames minces implantées  $7.10^{15} \text{Kr.cm}^{-2}$  à 250 keV et recuites dans le porte-objet ou dans le four

La Figure II-2 suivante illustre ces résultats :

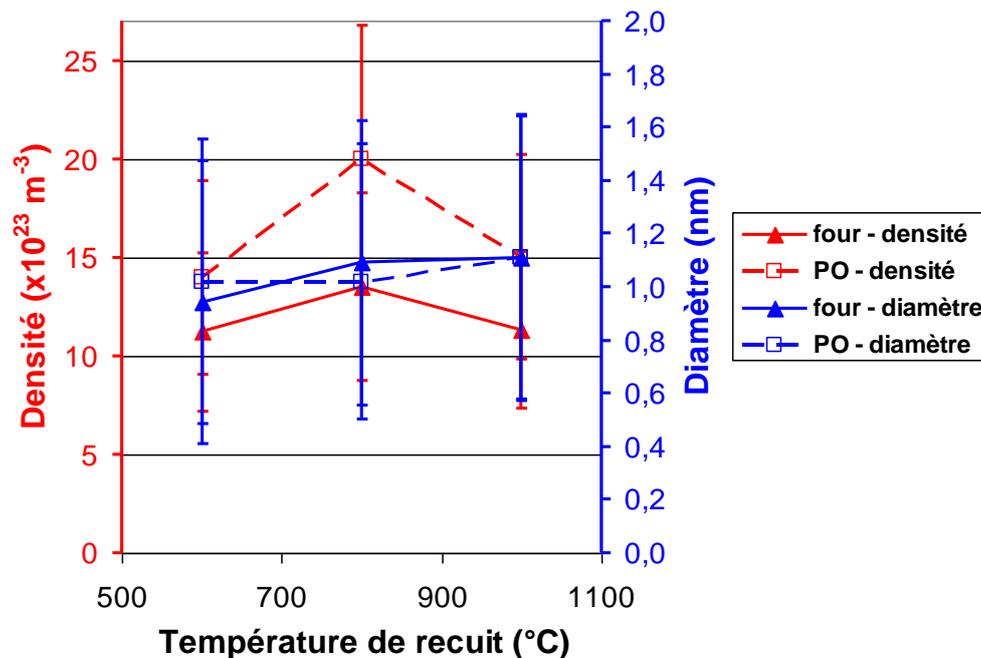


Figure II-2 : Caractéristiques des populations de bulles dans des lames minces implantées  $7.10^{15} \text{Kr.cm}^{-2}$  à 250 keV et recuites dans le porte-objet ou dans le four

Les résultats obtenus montrent des diamètres moyens (traits continus) entre porte-objet et four très proches pour les 3 recuits avec une différence n'excédant jamais 0,1 nm, ce qui est très acceptable car inférieur aux incertitudes. Concernant les densités en nombre (pointillés), la différence est plus marquée pouvant aller jusqu'à  $6,5.10^{23} \text{ m}^{-3}$  après recuit à 800 °C pendant 30 min, cela reste compris dans les incertitudes.

Cette comparaison nous indique que les populations de bulles obtenues après recuit dans le porte-objet ou dans le four sont très proches en termes de diamètre moyen et de densité en nombre, on peut donc effectuer des comparaisons entre recuits effectués dans ces 2 types d'équipements.



## Annexe III : Calcul de l'échauffement sous faisceau d'ions lors d'implantations

Dans cette thèse, les différents mécanismes étudiés ont nécessité des implantations et irradiations par faisceau d'ions dans les conditions décrites par le [Tableau III-1](#) :

Ion	Energie	Flux (at.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Courant	Surface (cm <sup>2</sup> )	Fluence (at.cm <sup>-2</sup> )	Rp	% at. GF/at. UO <sub>2</sub>	dpa	Lieu		
Xe <sup>2+</sup>	400 keV	1,1.10 <sup>12</sup>	11 μA	28,06	5.10 <sup>11</sup>	70 nm	7.10 <sup>-5</sup>	2,5.10 <sup>-3</sup>	IPN Lyon		
Kr <sup>2+</sup>	250 keV	1,1.10 <sup>12</sup>	9,5 μA	28,06	5.10 <sup>11</sup>	70 nm	7.10 <sup>-5</sup>	4.10 <sup>-3</sup>	IPN Lyon		
Xe <sup>3+</sup>	390 keV	5.10 <sup>11</sup>	55 nA	0,25	3.10 <sup>12</sup> à 7.10 <sup>14</sup>	70 nm	4.10 <sup>-4</sup> à 0,1	2,4.10 <sup>-2</sup> à 5,5	JANNuS Orsay		
Au <sup>2+</sup>	4 MeV	5.10 <sup>11</sup>	50 nA	0,30	Environ 3.10 <sup>12</sup> à 7.10 <sup>14</sup>	400 nm	< 3.10 <sup>-3</sup>	2,4.10 <sup>-2</sup> à 5,5	JANNuS Orsay		
Xe <sup>2+</sup>	400 keV	1,1.10 <sup>12</sup>	11 μA	28,06	3,5.10 <sup>15</sup>	70 nm	0,5	27	IPN Lyon		
Xe <sup>2+</sup>	400 keV	1,1.10 <sup>12</sup>	11 μA	28,06	7.10 <sup>15</sup>	70 nm	1	55	IPN Lyon		
Kr <sup>2+</sup>	250 keV	1,1.10 <sup>12</sup>	10 μA	28,06	7.10 <sup>15</sup>	70 nm	1	27	IPN Lyon		
Kr <sup>+</sup>	4 MeV	1,9.10 <sup>12</sup>	1,2 μA	4	1.10 <sup>16</sup>	1,2 μm	0,15	30	InESS Strasbourg		
					3.10 <sup>16</sup>					0,5	90
					6.10 <sup>16</sup>					1	180

**Tableau III-1 : Bilan des différentes conditions d'implantations**

Dans nos études, et plus particulièrement dans le cas du mécanisme de grossissement, l'un des paramètres très important est la température. Pour vérifier que l'échauffement des échantillons dû à l'implantation n'est pas trop important, ce qui pourrait fausser les interprétations de grossissement de bulles, nous l'avons estimé à l'aide d'un bilan thermique. La puissance accumulée dans l'échantillon est égale à la différence entre la puissance générée par le faisceau sur l'échantillon et la puissance évacuée par l'échantillon. Ainsi, le bilan énergétique global peut s'écrire :

$$P_{\text{générée}} - P_{\text{évacuée}} = \rho s e C_p \frac{dT}{dt}$$

Avec  $\left\{ \begin{array}{l} \rho : \text{Masse volumique de l'UO}_2 \text{ (10,74 g.cm}^{-3}\text{)} \\ s : \text{surface de l'échantillon (m}^2\text{)} \\ e : \text{Epaisseur de la lame (m)} \\ C_p : \text{Capacité calorifique de l'UO}_2 \text{ (0,2355 J.g}^{-1}\text{)} \\ T : \text{Température (}^\circ\text{C)} \\ t : \text{Temps (s)} \end{array} \right.$

La puissance générée peut s'exprimer selon :

$$P_{\text{générée}} = \frac{Ps}{S} = \frac{UIs}{S}$$

Avec  $\left\{ \begin{array}{l} P : \text{Puissance créée par l'implantation (W) égale à la tension } U \text{ (V) multipliée par} \\ \text{l'intensité } I \text{ (A)} \\ S : \text{Surface totale balayée par le faisceau (m}^2\text{)} \end{array} \right.$

La puissance évacuée, supposée essentiellement par transfert radiatif, s'exprime selon :

$$P_{\text{évacuée}} = 2s\varepsilon\sigma T^4$$

Avec  $\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon : \text{Emissivité de l'UO}_2 \text{ (0,79 [Bailly } et \text{ al. 1996])} \\ \sigma : \text{Constante de Stefan-Boltzmann (5,67.10}^{-8} \text{ W.m}^{-2}\text{.K}^{-4}\text{)} \end{array} \right.$

On obtient ainsi l'équation suivante :

$$\frac{UIs}{S} - 2s\varepsilon\sigma T^4 = \rho seCp \frac{dT}{dt}$$

La résolution de cette équation est compliquée, nous avons donc cherché à la simplifier en faisant l'hypothèse du régime permanent. Dans ce cas,  $dT/dt = 0$  et l'équation devient :

$$\frac{UIs}{S} - 2s\varepsilon\sigma T^4 = 0 \Rightarrow T_u = \left( \frac{UI}{2\varepsilon S\sigma} \right)^{1/4}, \text{ la température atteinte sera notée } T_u.$$

Pour vérifier la validité de l'hypothèse du régime permanent, nous avons adimensionnalisé l'équation de bilan thermique en introduisant  $T_u$  :

$$\frac{UIs}{S} - 2s\varepsilon\sigma \left( \frac{T}{T_u} \right)^4 T_u^4 = \rho seCp T_u \frac{dT/T_u}{dt}$$

$$\Rightarrow 1 - \left( \frac{T}{T_u} \right)^4 = \frac{S\rho seCp}{UIs} T_u \frac{dT/T_u}{dt}$$

On pose  $\tau = T_u \frac{S\rho seCp}{UI}$ , ainsi l'équation devient :

$$1 - \left( \frac{T}{T_u} \right)^4 = \frac{dT/T_u}{dt/\tau}$$

Cela revient à résoudre :  $1 - (T')^4 = \frac{dT'}{dt'}$  avec  $T' = T/T_u$  et  $t' = t/\tau$ .

L'intégration de la fonction à l'aide du logiciel Mathematica 8.0.0.0. a montré que le régime permanent est rapidement atteint. Par exemple, dans le cas d'implantations xénon d'énergie 400 keV réalisées à l'IPN de Lyon, le régime permanent est atteint au bout de quelques minutes. On peut donc faire cette hypothèse afin de déterminer la température atteinte par les échantillons en fin d'implantation ou irradiation.

Considérons le cas d'implantations réalisées à l'IPNL et à l'InESS sur disques massifs et sur la plate-forme JANNuS sur lames minces, les températures obtenues sont :

Ion	Energie	Flux (at.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Courant	Surface S (cm <sup>2</sup> )	Surface s (cm <sup>2</sup> )	Durée (s)	% at. GF/at. UO <sub>2</sub>	dpa	Température (°C)
Xe <sup>2+</sup>	400 keV	1,1.10 <sup>12</sup>	11 μA	28,06	0,5	7000	1	55	33
Kr <sup>+</sup>	4 MeV	1,9.10 <sup>12</sup>	1,2 μA	4	0,5	31580	1	180	332
Xe <sup>3+</sup>	390 keV	5.10 <sup>11</sup>	55 nA	0,25	0,04	1400	0,1	5,5	Pas d'échauffement
Au <sup>2+</sup>	4 MeV	5.10 <sup>11</sup>	50 nA	0,3	0,04	1400	3.10 <sup>-3</sup>	5,5	198

**Tableau III-2 : Température des disques massifs et lames minces en fin d'implantation**

Les températures atteintes par les disques massifs par échauffement dû à l'implantation sont élevées. Afin de minimiser l'échauffement, certains dispositifs sont ainsi équipés d'un système de refroidissement par circulation d'eau qui limite la température atteinte à environ 80°C. Le même calcul effectué dans le cas des lames minces implantées sur la plate-forme JANNuS donne une température négative, ce qui indique qu'il n'y a pas d'échauffement.

## Annexe IV : Principe de calcul d'un spectre de pka

Un spectre de pka, Primary Knock-on Atom, représente la distribution en énergie  $P(E,T)$  des pka, atomes cibles avec lesquels le projectile est entré en collision élastique.

$$P(E,T) = \frac{1}{N} \int_{T_d}^T \frac{d\sigma(E,\zeta)}{d\zeta} d\zeta \quad \text{avec } N \text{ le nombre total de primaires, } N = \int_{T_d}^{T_{\max}} \frac{d\sigma(E,\zeta)}{d\zeta} d\zeta,$$

$\frac{d\sigma(E,T)}{dT}$  la section efficace différentielle de déplacement,  $\zeta$ , l'énergie du primaire,  $T_d$  l'énergie seuil de déplacement et  $T_{\max}$  l'énergie maximale transmise au pka par une particule d'énergie  $E$ .  $T_{\max}$  se calcule selon l'expression :  $T_{\max} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E$  avec  $m_1$  et  $m_2$ , masses atomiques du projectile et de l'atome cible.

Pour les interactions de type coulombiennes :

$$\frac{d\sigma(E,T)}{dT} dT = \frac{\pi m_1 (Z_1 Z_2 e^2)^2}{m_2 E} \frac{dT}{T^2} \quad \text{et } P(E,T) = \frac{T/E_d - 1}{T/E_d - T/T_{\max}}$$

Pour les interactions de type sphères dures :

$$\frac{d\sigma(E,T)}{dT} dT = A \frac{dT}{E} \quad \text{et } P(E,T) = \frac{T - E_d}{T_{\max} - E_d}$$

L'interaction de type coulombienne rend bien compte du cas des irradiations aux électrons et aux ions tandis l'approximation des sphères dures est utilisée pour les irradiations aux neutrons.

Dans l'étude des effets d'irradiation, on s'intéresse également aux cascades de déplacement. On trace alors  $W(E,T)$  qui représente la proportion de déplacements créés dans des cascades créées par des primaires d'énergie inférieure à une énergie  $T$  en fonction de l'énergie transmise.

$$W(E,T) = \frac{1}{N(E)} \int_{E_d}^T n(\zeta) \frac{d\sigma(E,\zeta)}{d\zeta} d\zeta \quad \text{avec } n(\zeta) \text{ le nombre de déplacements créé par un}$$

$$\text{primaire d'énergie } \zeta \text{ et } N(E) = \int_{E_d}^{T_{\max}} n(\zeta) \frac{d\sigma(E,\zeta)}{d\zeta} d\zeta.$$

Si les interactions électroniques autres que celles entre le projectile lui-même et les atomes de la cible sont négligées,  $n(T)$  est proportionnel à  $T$ . Dans ce cas,  $W(E,T)$  peut être calculé analytiquement pour des interactions coulombienne ou de type sphères dures.

Pour les interactions de type coulombiennes :

$$W(E,T) = \frac{\int_{E_d}^T \zeta \frac{d\zeta}{\zeta^2}}{\int_{E_d}^{T_{\max}} \zeta \frac{d\zeta}{\zeta^2}} = \frac{\ln T - \ln E_d}{\ln T_{\max} - \ln E_d}$$

Pour les interactions de type sphères dures :

$$W(E,T) = \frac{\int_{E_d}^T A\zeta \frac{d\zeta}{E}}{\int_{E_d}^{T_{\max}} A\zeta \frac{d\zeta}{E}} = \frac{T^2 - E_d^2}{T_{\max}^2 - E_d^2}$$

Dans le manuscrit, la discussion présentée au Chapitre IV fait référence à plusieurs implantations et irradiations. Les spectres  $W(E,T)$  ont été calculés à l'aide du logiciel Coll elastic version 1.0.2 [Coll 2011]. La moitié des déplacements créés dans des cascades sont générés à partir de pka d'énergie inférieure ou égale à  $T_{1/2}$ , nous nous sommes donc appuyés sur ce paramètre pour comparer les différentes implantations et irradiations. L'ion incident perd son énergie par interactions nucléaires et électroniques le long de son parcours dans l'échantillon. Pour des implantations, toute l'énergie de l'ion incident est dissipée dans l'échantillon, qui subit donc une gamme de pka allant de l'énergie de l'ion incident à une énergie nulle. Pour des irradiations, seule une partie de l'énergie de l'ion incident est dissipée dans l'échantillon. Afin d'effectuer une comparaison entre implantations et irradiations, nous allons donc comparer les spectres  $W(E,T)$  obtenus pour une énergie de pka moyenne entre les énergies maximale et minimale dissipées dans l'échantillon.

Dans le cas de lames tripodes, les implantations ont pour conséquence une énergie maximale égale à l'énergie de l'ion incident tandis que l'énergie minimale vaut zéro. Pour les irradiations, l'énergie maximale est égale à l'énergie de l'ion incident, en revanche, l'énergie minimale doit être calculée à partir des pertes d'énergies électronique et nucléaire à l'intérieur de la lame mince d'épaisseur 100 nm. La Figure IV-1 indique l'évolution des pertes d'énergie en fonction de la profondeur dans le cas des interactions électronique et nucléaire lors d'une irradiation Au d'énergie 4 MeV.

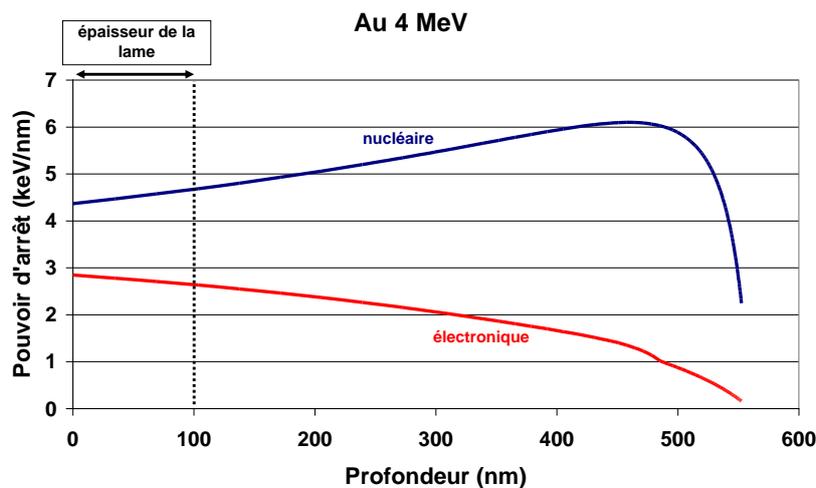


Figure IV-1 : Pertes d'énergies électronique et nucléaire lors d'irradiations avec des ions Au d'énergie 4 MeV

Entre 0 et 100 nm, les ions Au perdent environ  $4,5 \text{ keV.nm}^{-1}$  par interaction nucléaire et  $2,75 \text{ keV.nm}^{-1}$  par interaction électronique. En intégrant l'énergie totale perdue entre 0 et 100 nm, cela conduit à une perte d'énergie dans la lame mince de 1 MeV. L'échantillon subit donc une gamme de pka d'énergie comprise entre 3 et 4 MeV.

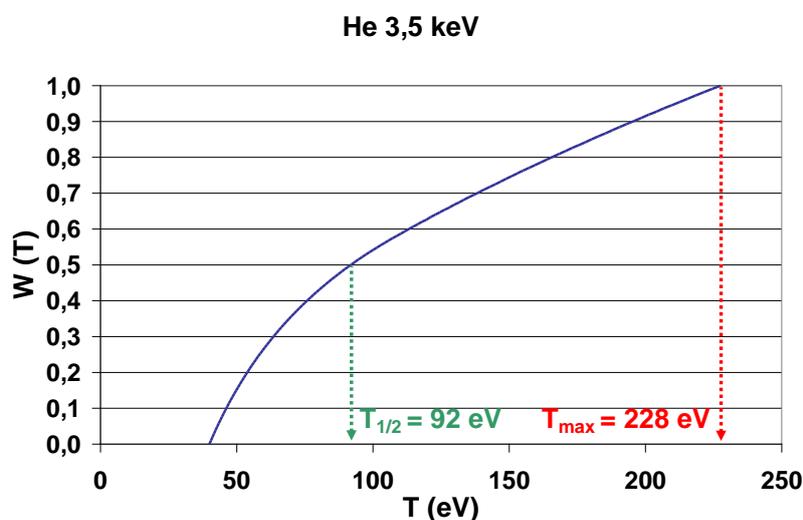
Dans le cas de sections transverses, comme c'est le cas pour He, aux énergies considérées, toute l'énergie est perdue dans la lame.

Les énergies moyennes considérées dans le calcul des spectres  $W(E,T)$  sont indiquées dans le [Tableau IV-1](#) :

Conditions	Implantation He	Implantation He	Implantation Xe	Irradiation Au
Energie minimale (keV)	0	0	0	3000
Energie maximale (keV)	7	500	390	4000
Energie moyenne (keV)	3,5	250	195	3500

**Tableau IV-1 : Energies moyennes entrant dans le calcul des spectres  $W(E,T)$**

Sur les [Figure IV-2](#), [Figure IV-3](#), [Figure IV-4](#) et [Figure IV-5](#) sont représentés les spectres  $W(E,T)$  obtenus pour les trois implantations et l'irradiation décrites dans le [Tableau IV-1](#) :



**Figure IV-2 : Distribution cumulée en énergie des pka lors d'une implantation d'ions  $\text{He}^+$  d'énergie 3,5 keV dans l' $\text{UO}_2$**

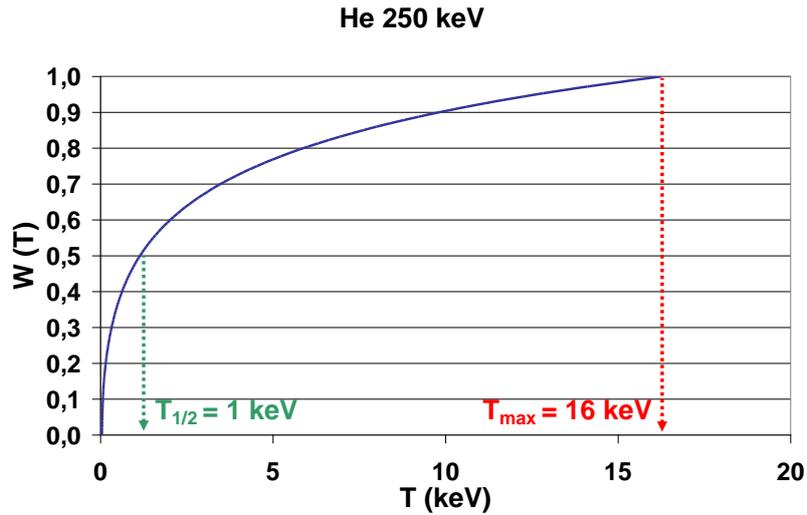


Figure IV-3 : Distribution cumulée en énergie des pka lors d'une implantation d'ions He<sup>+</sup> d'énergie 250 keV dans l'UO<sub>2</sub>

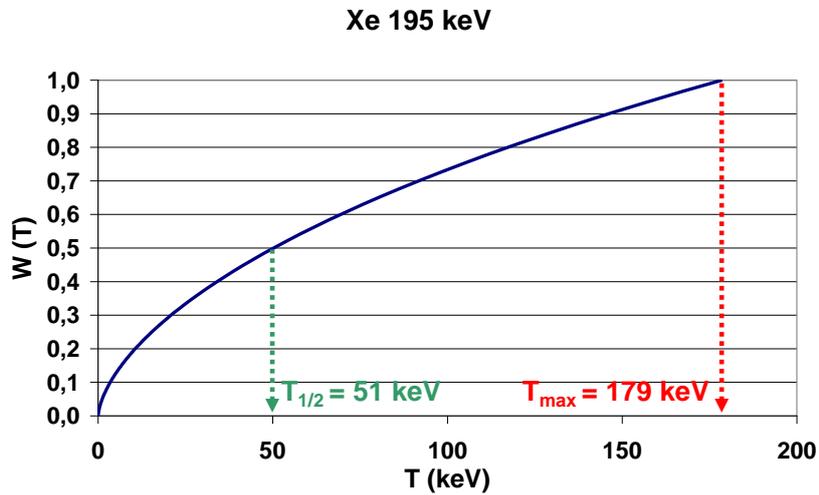


Figure IV-4 : Spectre de pka obtenu pour une implantation d'ions Xe<sup>3+</sup> d'énergie 195 keV dans l'UO<sub>2</sub>

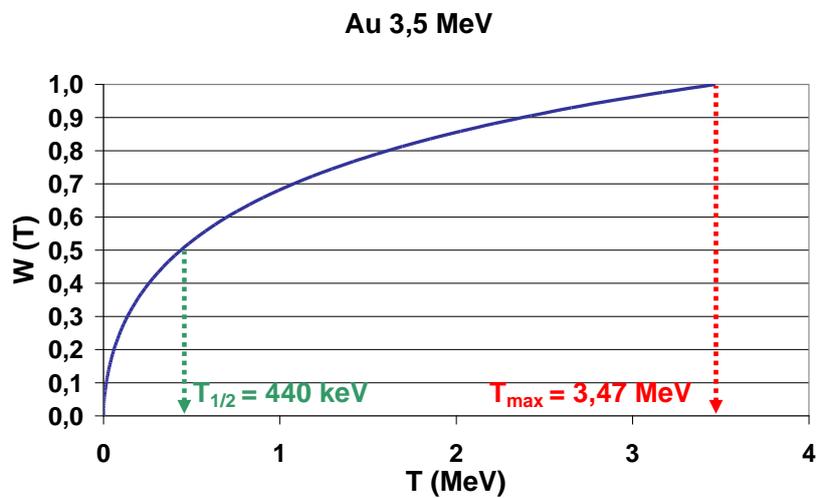


Figure IV-5 : Spectre de pka obtenu pour des ions Au<sup>2+</sup> d'énergie 3,5 MeV dans l'UO<sub>2</sub>

Les valeurs de  $T_{1/2}$  ainsi obtenues sont rassemblées dans le [Tableau IV-2](#) :

<b>Conditions</b>	Implantation He	Implantation He	Implantation Xe	Irradiation Au
<b>Energie moyenne (keV)</b>	3,5	250	195	3500
<b><math>T_{1/2}</math> (keV)</b>	0,092	1	51	440

**Tableau IV-2 : Valeurs de  $T_{1/2}$  des différentes implantations et irradiation**

Nous obtenons ainsi pour les implantations d'ions He d'énergie 7 keV et 500 keV les valeurs respectives de  $T_{1/2}$ , 92 eV et 1 keV. Pour l'implantation d'ions Xe d'énergie 390 keV, nous obtenons un  $T_{1/2}$  égal à 51 keV et enfin, l'irradiation Au conduit à une valeur de 440 keV.

## Annexe V : Caractéristiques des échantillons du Chapitre V

Microstructure	Energie	Fluence (at.cm <sup>-2</sup> )	% at GF / at UO <sub>2</sub>		Dpa		Equipement	Format	Recuit	Diamètre (nm)	±	Densité (x10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> )		±	Nom
			Pic	Dep	Pic	Dep									
Xe <sup>2+</sup> Polycristal	400 keV	3,5.10 <sup>15</sup>	0,5	27	Porte-objet	Lame mince	Non recuit	600°C 30 min	1,2	0,5	7,9	2,8	P2E3 B P2E3 A		
								800°C 30 min	1,1	0,5	10,0	3,5			
								1000°C 30 min	1,1	0,4	16,0	5,5			
								1400°C 4 h	1,0	0,4	14,0	4,9			
Xe <sup>2+</sup> Monocristal	400 keV	7.10 <sup>15</sup>	1	55	Porte-objet	Lame mince	Non recuit	800°C 30 min	1,5	0,6	7,5	2,7	Echt 7		
								1000°C 30 min	1,5	0,5	8,6	2,9			
		3,5.10 <sup>15</sup>	0,5	27	Four	Lame mince	1400°C 4 h	1,9	0,5	5,3	1,8	P2E4			
								5,6	3,2	0,2	0,8				
Kr <sup>+</sup> Polycristal	250 keV	7.10 <sup>15</sup>	1	34	Four	Lame mince	Non recuit	600°C 30 min	1,0	0,4	15,0	5,1	P3E1 LM14 P3E1 P3E2 LM14 P3E1 P3E2 LM14 P3E1 P3E2		
								800°C 30 min	0,9	0,5	11,2	4,0			
								1000°C 30 min	1,1	0,5	13,5	4,7			
								600°C 12h	1,1	0,5	11,3	4,0			
								1000°C 12h	1,3	0,5	4,8	1,7			
								1400°C 4 h	2,0	0,6	4,3	1,5			
								1500°C 2 h	2,5	0,8	4,1	1,5			
								Disque	1500°C 2 h	2,7	0,5	3,0		1,1	
									Non recuit	0,4	0,3	24,5		8,8	
									1400°C 4 h	1,8	0,6	3,6		1,3	
1500°C 2 h	1,8	0,9	4,6	1,5											
Xe <sup>2+</sup> Polycristal	400 keV	7.10 <sup>15</sup>	1	55	Porte-objet	Lame mince	Non recuit	600°C 30 min	1,3	0,7	8,1	2,9	Echt C LM1 LM2		
								800°C 30 min	1,0	0,4	18,0	6,3			
								1000°C 30 min	1,0	0,4	23,0	7,8			
								Four	Lame mince	1000°C 30 min	1,1	0,5		14,0	4,7
										600°C 12 h	1,2	0,6		5,3	2,0
										800°C 12 h	1,4	0,5		4,6	1,6
										1500°C 2 h	3,3	0,9		1,9	0,7
Kr <sup>+</sup> Polycristal	4 MeV	1.10 <sup>16</sup>	0,15	0,06	30	30	Four	Disque	1400°C 2 h	1,5	0,9	3,3	1,2		
Kr <sup>+</sup> Polycristal	4 MeV	3.10 <sup>16</sup>	0,5	0,19	90	80	Four	Disque	1400°C 4 h	1,3	0,6	7,0	2,4		
Kr <sup>+</sup> Polycristal	4 MeV	6.10 <sup>16</sup>	1	0,02	180	70	Four	Disque	600°C 12 h	0,6	0,3	12,7	4,6		
									1000°C 12 h	1,0	0,6	9,5	3,3		
									1400°C 4 h	1,7	0,7	6,6	2,3		

## Annexe VI : Mesures de relâchements du Chapitre III

	Microstructure	Energie	Fluence (at.cm <sup>-2</sup> )	Température (°C)	Temps (min)	Fraction extraite	±					
<b>Xe<sup>2+</sup></b>	Polycristal	400 keV	9.10 <sup>11</sup>	1150	15	0,0076	0,0004					
					105	0,0147	0,0006					
					210	0,0174	0,0006					
					300	0,0190	0,0005					
					390	0,0203	0,0005					
					480	0,0214	0,0005					
					490	0,0215	0,0004					
					600	0,0231	0,0004					
					720	0,0242	0,0004					
					840	0,0254	0,0005					
					960	0,0267	0,0005					
					1250	15	0,0161	0,0008				
						150	0,0385	0,0017				
						240	0,0433	0,0015				
						325	0,0454	0,0012				
				410		0,0472	0,0011					
				465		0,0482	0,0011					
				475		0,0483	0,0010					
				585		0,0509	0,0010					
				705		0,0524	0,0011					
				1300	800	0,0539	0,0011					
					20	0,0228	0,0012					
					152	0,0443	0,0019					
					235	0,0507	0,0017					
					310	0,0532	0,0014					
					390	0,0559	0,0013					
					400	0,0564	0,0012					
					525	0,0570	0,0012					
					1350	15	0,0272	0,0014				
				100		0,0549	0,0048					
				180		0,0723	0,0030					
				250		0,0853	0,0030					
				330		0,0988	0,0030					
405	0,1133	0,0031										
<b>Xe<sup>2+</sup></b>	Monocristal	400 keV	9.10 <sup>11</sup>	1350		15	0,0371	0,0019				
						115	0,0658	0,0027				
						240	0,0824	0,0027				
					345	0,0916	0,0025					
					460	0,1013	0,0024					
					470	0,1032	0,0022					
					640	0,1303	0,0028					
					<b>Kr<sup>+</sup></b>	Polycristal	250 keV	7.10 <sup>15</sup>	1350	15	0,0154	0,0004
										165	0,0211	0,0005
270	0,0237	0,0004										
390	0,0264	0,0004										
400	0,0265	0,0003										
510	0,0275	0,0003										
<b>Kr<sup>+</sup></b>	Polycristal	400 keV	5.10 <sup>11</sup>	1150						15	0,018	0,0005
					105	0,031	0,0006					
					210	0,036	0,0006					
					300	0,039	0,0005					
					390	0,042	0,0005					
					480	0,044	0,0005					
					490	0,044	0,0004					

					600	0,048	0,0005
					720	0,050	0,0005
				1250 (a)	15	0,041	0,0011
					150	0,077	0,0017
					240	0,084	0,0014
					325	0,086	0,0012
					410	0,089	0,0011
					465	0,090	0,0010
					475	0,090	0,0010
					585	0,094	0,0010
					705	0,096	0,0013
					800	0,098	0,0010
				1250 (b)	10	0,057	0,0029
					75	0,074	0,0030
					135	0,079	0,0027
					230	0,089	0,0026
					340	0,100	0,0027
					515	0,104	0,0025
				1250 (c)	17	0,037	0,0009
					102	0,073	0,0016
					243	0,086	0,0014
					330	0,092	0,0012
					487	0,100	0,0012
					727	0,108	0,0012
				1300	12	0,090	0,0050
					94	0,113	0,0050
					162	0,123	0,0030
					332	0,136	0,0030
					467	0,140	0,0030
				1350 (a)	10	0,105	0,0054
					75	0,134	0,0057
					185	0,150	0,0048
					320	0,164	0,0046
					470	0,175	0,0042
				1350 (b)	15	0,078	0,0021
					115	0,128	0,0027
					240	0,157	0,0023
					345	0,172	0,0024
					460	0,182	0,0021
					470	0,184	0,0019
					640	0,192	0,0019

## Références

**[Academic 2011]**

Réacteur à Eau sous Pression, [en ligne], Disponible sur : <http://fr.academic.ru/dic.nsf/frwiki/1466431> (consulté le 07.04.2011).

**[Andersson *et al.* 2011]**

D.A.Andersson, B.P.Uberuaga, P.V.Nerikar, C.Unal, C.R.Stanek, U and Xe transport in  $UO_{2\pm x}$  : Density functional theory calculations, Physical Review B 84, 054105, 2011.

**[Bailly *et al.* 1996]**

Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, conception et comportement, Éd. H.Bailly, D.Ménessier, C.Prunier, CEA, Eyrolles, Série Synthèses, 1996.

**[Carlot & Garcia 2003]**

G.Carlot, P.Garcia, Étude bibliographique et proposition d'expériences relatives à la diffusion thermique du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium - Premiers résultats de caractérisation, NT CEA Cadarache SESC/LLCC 03-010, septembre 2003.

**[Coll 2011]**

Logiciel Coll elastic version 1.0.2, S.Bouffard, CEA-CNRS-ISMRA.

**[Edf 2010]**

Edf, Les différents types de centrales nucléaires [en ligne], Disponible sur : <http://energies.edf.com/edf-fr-accueil/la-production-d-electricite-edf/-nucleaire/les-centrales-nucleaires-120223.html> (consulté le 17.03.2011).

**[Landmann 2010]**

P. Landmann, Le cycle du combustible [en ligne]. Disponible sur : [http://nucleaire.cea.fr/fr/parc\\_actuel/cycle\\_combustible.htm](http://nucleaire.cea.fr/fr/parc_actuel/cycle_combustible.htm) (consulté le 17.03.2011).

**[Pastille 2011]**

Frittage, [en ligne]. Disponible sur : [www.techniques-ingenieur.fr/glossaire/frittage](http://www.techniques-ingenieur.fr/glossaire/frittage) (consulté le 07.04.2011).

**[Radioactivite 2010]**

Fonctionnement des REP [en ligne]. Disponible sur : <http://www.laradioactivite.com/fr/site/pages/fonctionnementdesrep.htm> (consulté le 17.03.2011).



## **Etude du comportement des gaz rares dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles**

Lors de l'irradiation en réacteur du combustible, sont générés des gaz de fission, principalement xénon et krypton, soumis à plusieurs phénomènes : la diffusion et la précipitation. Ces différents phénomènes peuvent avoir des conséquences néfastes sur les propriétés physico-chimiques du combustible et sur son comportement en réacteur. L'objectif de ce travail est d'améliorer la compréhension du comportement des gaz de fission en identifiant les mécanismes régissant les phénomènes de diffusion, de nucléation et de grossissement de bulles. Pour ce faire, des études à effets séparés ont été mises en place couplant des irradiations/implantations aux ions à des caractérisations fines sur Grands Instruments. L'influence de plusieurs paramètres tels que le type de gaz, sa concentration et la température a été mise en évidence. L'interprétation des mesures de relâchement réalisées par Spectrométrie de Désorption Thermique au CENBG de Bordeaux, a permis de déterminer des coefficients de diffusion du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium. Un mécanisme de nucléation hétérogène sur les germes de défauts a été démontré à l'aide d'expériences sur la plate-forme JANNuS d'Orsay couplant un implanteur, un accélérateur et un Microscope Electronique en Transmission (MET). Enfin, des caractérisations par MET et par spectroscopie d'absorption X d'échantillons implantés en gaz et recuits ont mis en évidence le grossissement des bulles par capture d'atomes de gaz et de lacunes.

~~~~~

## **Study of rare gases behavior in uranium dioxide: diffusion and bubble nucleation and growth mechanisms**

During in-reactor irradiation of the nuclear fuel, fission gases, mainly xenon and krypton, are generated that are subject to several phenomena: diffusion and precipitation. These phenomena can have adverse consequences on the fuel physical and chemical properties and its in-reactor behavior. The purpose of this work is to better understand the behavior of fission gases by identifying diffusion, bubble nucleation and growth mechanisms. To do this, studies involving separate effects have been established coupling ion irradiations/implantations with fine characterizations on Large Scale Facilities. The influence of several parameters such as gas type, concentration and temperature has been identified separately. Interpretation of the Thermal Desorption Spectrometry (TDS) measurements has enabled us to determine xenon and krypton diffusion coefficients in uranium dioxide. A heterogeneous nucleation mechanism on defects was determined by means of experiments on the JANNuS platform in Orsay that consists of a coupling of an implantor, an accelerator and a Transmission Electron Microscope (TEM). Finally, TEM and X-ray Absorption Spectroscopy characterizations of implanted and annealed samples put in relieve a bubble growth mechanism by atoms and vacancies capture.

~~~~~

**Mots-clés :** Dioxyde d'uranium, gaz rares, diffusion (physique), ion-implantation, nucléation, microscopie électronique en transmission

**Discipline :** Milieux denses, matériaux et composants

~~~~~

Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible  
CEA, DEN, DEC, Centre de Cadarache  
13108 Saint-Paul-lez-Durance