



# Migration d'éléments volatils ou semi-volatils dans les céramiques nucléaires

Yves Pipon

## ► To cite this version:

Yves Pipon. Migration d'éléments volatils ou semi-volatils dans les céramiques nucléaires. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lyon, 2020. tel-03106696

**HAL Id: tel-03106696**

**<https://theses.hal.science/tel-03106696>**

Submitted on 12 Jan 2021

**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.

N° 038 2020

Année 2020

# HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

UNIVERSITE DE LYON

IP2I / groupe ACE

Discipline / Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée et soutenue par : Yves PIPON

Le : 09/12/2020

## Migration d'éléments volatils ou semi-volatils dans les céramiques nucléaires

### COMPOSITION DU JURY :

#### Rapporteurs

Mr MAITRE Alexandre, *Professeur des Universités (Université de Limoges)*

Mme MONNET Isabelle, *Ingénieure de Recherche HDR (CEA Caen)*

Mr VAN UFFELEN Paul, *Officier Scientifique au JRC (Karlsruhe)*

#### Examineurs

Mr GARRIDO Frederico, *Professeur des Universités (Université Paris-Saclay)*

Mme MONCOFFRE Nathalie, *Directrice de Recherche au CNRS (Villeurbanne)*

Mme PILLONNET Anne, *Professeur des Universités (Université Lyon-1), **présidente du jury***

*A Cécile, Mathieu et Sarah. Ce manuscrit est autant pour moi que pour vous. Finalement et même si j'ai encore du mal à l'appliquer, Jean Guitten avait raison quand il disait :*

*« Ne tolère ni de demi-travail ni de demi-repos. Donne-toi tout entier ou détends-toi absolument »*

# Table des matières

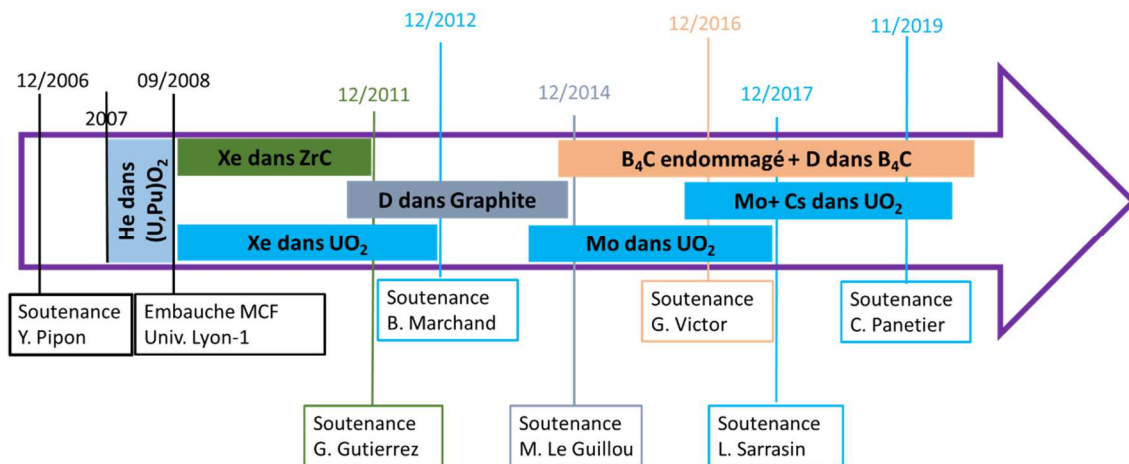
|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction générale.....                                                                                                        | 5  |
| Chapitre 1 - Problématiques associées aux matériaux étudiés .....                                                                 | 8  |
| 1 Vieillissement des céramiques utilisées dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) .....                                        | 8  |
| 1.1 Vieillissement du combustible nucléaire en REP en conditions normales ou accidentelles .....                                  | 9  |
| 1.2 Vieillissement et gestion des absorbants neutroniques utilisés en REP .....                                                   | 11 |
| 2 Gestion d'éléments des assemblages de combustible des réacteurs passés et présents en tant que déchets.....                     | 12 |
| 2.1 Problématique liée au stockage / entreposage direct du combustible usé des REP .....                                          | 12 |
| 2.2 Gestion du graphite irradié issu des centrales nucléaires de 1 <sup>ère</sup> génération.....                                 | 13 |
| 3 Le vieillissement des céramiques dans les réacteurs à fission de génération IV .....                                            | 14 |
| 3.1 Vieillissement du carbure de bore comme absorbant neutronique des RNR-Na.....                                                 | 15 |
| 3.2 Vieillissement du carbure de zirconium envisagé comme gaine du combustible dans les RNR-G .....                               | 16 |
| 4 Résumé des enjeux scientifiques.....                                                                                            | 17 |
| Chapitre 2 - Notions sur la diffusion dans un solide et focus sur la diffusion apparente dans UO <sub>2</sub> .....               | 18 |
| 1 Diffusion atomique dans un solide parfait.....                                                                                  | 18 |
| 1.1 Activation thermique de la diffusion selon un mécanisme lacunaire ou interstitiel .....                                       | 19 |
| 1.2 Coefficient de diffusion atomique .....                                                                                       | 20 |
| 1.3 Apport des simulations à l'échelle atomique.....                                                                              | 21 |
| 2 Approche phénoménologique de la diffusion.....                                                                                  | 28 |
| 2.1 L'équation de base du transport de matière.....                                                                               | 28 |
| 2.2 Le flux dispersif : les deux premières lois de Fick .....                                                                     | 29 |
| 2.3 Généralisation de l'équation de transport.....                                                                                | 30 |
| 3 Diffusion apparente .....                                                                                                       | 31 |
| 3.1 Diffusion atomique pure ( $D_{at}$ ) .....                                                                                    | 32 |
| 3.2 Diffusion atomique liée aux défauts ( $D_{trap}$ ) .....                                                                      | 32 |
| 3.3 Diffusion atomique liée aux défauts ( $D_{trap, in pile}$ ) sous irradiation .....                                            | 33 |
| 3.4 Diffusion effective liée aux bulles de gaz ( $D_{eff}$ ) .....                                                                | 33 |
| 3.5 Diffusion des bulles de gaz ( $D_{bulles}$ ).....                                                                             | 33 |
| 3.6 Modélisation du coefficient de diffusion apparent en fonction des conditions réacteurs .....                                  | 34 |
| 4 Spécificités de mes recherches pour la détermination des coefficients de diffusion.....                                         | 34 |
| Chapitre 3 - Méthodologie des études menées.....                                                                                  | 36 |
| 1. Préparation des échantillons .....                                                                                             | 36 |
| 2. Modifications structurales et chimiques .....                                                                                  | 37 |
| 2.1 Polissage des échantillons et guérison des défauts induits .....                                                              | 37 |
| 2.2 Implantation ionique des échantillons .....                                                                                   | 39 |
| 2.3 Simulation de l'irradiation en réacteur par des faisceaux d'ions.....                                                         | 43 |
| 3. Profilométrie des éléments implantés dans les échantillons.....                                                                | 46 |
| 3.1 Utilisation de la spectrométrie Rutherford (RBS) pour la détermination des profils de concentration .....                     | 46 |
| 3.2 Utilisation des réactions nucléaires (NRA) pour la détermination des profils de concentration .....                           | 47 |
| 3.3 Utilisation de la sonde ionique ou spectrométrie de masse secondaire (SIMS) .....                                             | 47 |
| 4. Conclusion.....                                                                                                                | 49 |
| Chapitre 4 – Diffusion des éléments légers : hélium dans UO <sub>2</sub> ainsi que deutérium dans ZrC et B <sub>4</sub> C .....   | 51 |
| 1. Impact des défauts dans le combustible nucléaire sur la migration d'hélium implanté .....                                      | 51 |
| 1.1 Evolution des profils de concentration d'hélium dans le combustible UO <sub>2</sub> – <i>extraits de la littérature</i> ..... | 51 |
| 1.2 Evolution des profils de concentration de l'hélium dans (U,Pu)O <sub>2</sub> après recuits thermiques .....                   | 52 |
| 1.3 Extraction des coefficients de diffusion et discussion sur les mécanismes associés .....                                      | 54 |
| 2. Comportement du deutérium implanté dans des matrices graphite ou de carbure de bore .....                                      | 57 |
| 2.1 Migration du deutérium dans le graphite.....                                                                                  | 58 |
| 2.2 Migration du deutérium dans B <sub>4</sub> C.....                                                                             | 61 |

|                                                                                              |                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.3                                                                                          | Synthèse des résultats et discussion sur les mécanismes associés à la migration du deutérium.....                  | 66  |
| 3                                                                                            | Conclusions et perspectives.....                                                                                   | 71  |
| Chapitre 5 - Comportement des produits de fission volatils ou semi-volatils Mo, Cs et Xe ... |                                                                                                                    | 73  |
| 1                                                                                            | Précipitation sous forme solide ou gazeuse.....                                                                    | 73  |
| 1.1                                                                                          | Piégeage de produits de fission sous forme de précipités métalliques – <i>cas du molybdène</i> .....               | 73  |
| 1.2                                                                                          | Piégeage de produits de fission sous forme de bulles – <i>cas du xénon</i> .....                                   | 75  |
| 1.3                                                                                          | Conclusion .....                                                                                                   | 77  |
| 2.                                                                                           | Mécanismes de nucléation et de croissance des précipités sous l'effet de la température .....                      | 77  |
| 2.1                                                                                          | Nucléation des bulles du xénon.....                                                                                | 77  |
| 2.2                                                                                          | Croissance / coalescence des bulles .....                                                                          | 80  |
| 2.3                                                                                          | Conclusion .....                                                                                                   | 81  |
| 3.                                                                                           | Remise en solution des atomes constitutifs du précipité dans la matrice solide .....                               | 82  |
| 3.1                                                                                          | Remise en solution thermique .....                                                                                 | 82  |
| 3.2                                                                                          | Remise en solution induite par irradiation.....                                                                    | 85  |
| 3.3                                                                                          | Conclusion .....                                                                                                   | 87  |
| 4.                                                                                           | Phénomènes de co-précipitation – <i>cas de Mo &amp; Cs</i> .....                                                   | 88  |
| 5.                                                                                           | Rôle de l'oxygène sur la diffusion du Mo dans UO <sub>2</sub> et du Xe dans ZrC .....                              | 90  |
| 5.1                                                                                          | Influence du potentiel oxygène dans la matrice UO <sub>2+x</sub> sur le comportement du Mo.....                    | 91  |
| 5.2                                                                                          | Influence de la concentration d'oxygène sur la migration du xénon dans une matrice d'oxycarbure de zirconium ..... | 92  |
| 5.3                                                                                          | Conclusion .....                                                                                                   | 93  |
| Chapitre 6- <i>Projets de recherche</i> .....                                                |                                                                                                                    | 94  |
| 1.                                                                                           | Diffusion d'hétéroatomes associés à des défauts : <i>utilisation des simulations à l'échelle atomique</i> .....    | 94  |
| 2.                                                                                           | Etude des interactions entre éléments chimiques dans le carbure de bore .....                                      | 96  |
| Conclusion générale .....                                                                    |                                                                                                                    | 98  |
| Bibliographie .....                                                                          |                                                                                                                    | 100 |
| ANNEXE 1 : Evaluation de l'endommagement suite à des collisions balistiques .....            |                                                                                                                    | 104 |
| ANNEXE 2 : modèle iTS (inelastic Thermal Spike) .....                                        |                                                                                                                    | 107 |
| Table des illustrations.....                                                                 |                                                                                                                    | 110 |
| Table des tableaux .....                                                                     |                                                                                                                    | 113 |



# Introduction générale

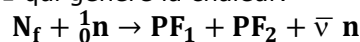
Ce manuscrit présente la synthèse de mes activités de recherches abordées lors de mon post-doc au CEA, commissariat aux énergies atomiques et aux énergies alternatives (réalisé entre 2007 et 2008) et depuis mon embauche en tant que maître de conférences à l'Université de Lyon (septembre 2008). La frise chronologique, Figure 1, permet de situer les périodes des projets auxquels j'ai directement participé. Ces projets sont centrés autour de matériaux utilisés dans l'industrie nucléaire et du comportement d'un (ou plusieurs) élément(s) d'intérêt dans ces matrices. La Figure 1 indique également, à titre indicatif, les doctorants que j'ai pu co-encadrer avec les dates de soutenances associées.



**Figure 1-** Time line des projets de recherche auxquels j'ai participé depuis la soutenance de ma thèse en 2006 jusqu'à l'écriture de ce manuscrit, en 2020.

Il est facile de se rendre compte que le matériau que j'ai le plus étudié est le combustible ( $\text{UO}_2$  ou  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ ) des réacteurs nucléaires actuels. Ce matériau constitue un véritable fil rouge depuis ma thèse (portant sur la diffusion du chlore dans  $\text{UO}_2$ ) débutée en 2003 jusqu'à aujourd'hui. Pour autant, j'ai également acquis une expérience importante dans les matériaux carbonés (graphite et carbures) utilisés dans des réacteurs nucléaires maintenant à l'arrêt ou bien envisagés dans des réacteurs nucléaires dans un futur plus ou moins lointain.

L'étude du comportement de ces matériaux est conditionnée à la technologie du réacteur considéré. S'il n'est pas question ici de détailler les organes d'un réacteur nucléaire, il me paraît opportun de rappeler le principe de fonctionnement d'un réacteur à fission. De la même manière qu'une centrale thermique, une centrale nucléaire civile transforme la chaleur produite en électricité. Dans le cœur des centrales nucléaires de production d'électricité (CNPE) actuelles, c'est la fission du combustible décrite par l'Équation 1 qui génère la chaleur.



**Équation 1-** Equation de fission

Avec :

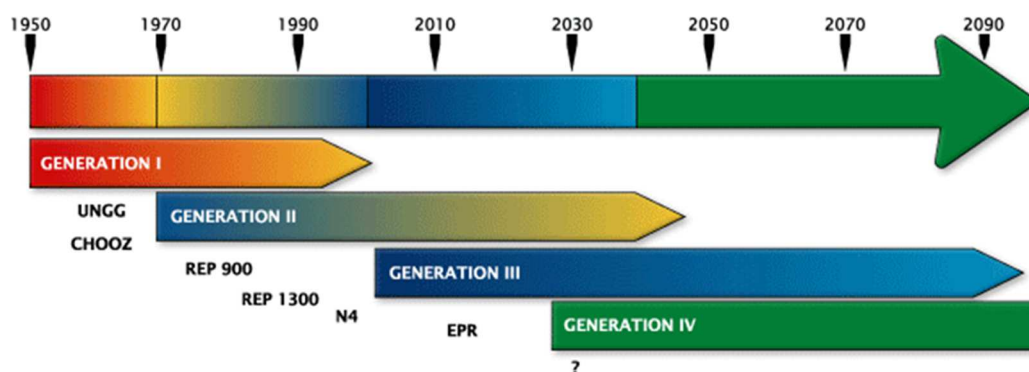
- $N_f$  : noyau fissile. Les principaux sont l'uranium 233, l'uranium 235, le plutonium 239 et le plutonium 241.
- $\bar{\nu}$  : nombre moyen (entre 2 et 3 selon  $N_f$ ) de neutrons libérés lors de la fission et qui permettent d'entretenir la réaction au sein des réacteurs.
- $PF_1$  et  $PF_2$  : produits de fission.

L'énergie totale libérée par la fission d'un noyau «  $N_f$  » est de  $3,2 \times 10^{-11}$  J, soit environ 200 MeV. La majeure partie de cette énergie est cédée sous forme d'énergie cinétique à chacun des deux produits de fission (PF) créés. Ces PF vont alors modifier voire dégrader les propriétés du combustible et je me suis intéressé, lors de mes recherches, au comportement de plusieurs d'entre eux (Mo, Cs et Xe).

La perte d'énergie due au ralentissement des PF provoque l'échauffement du combustible. Suivant la valeur de la conductivité thermique du combustible utilisé, cette chaleur est évacuée plus ou moins rapidement vers le fluide caloporteur circulant entre les gaines contenant le combustible. Le caloporteur chauffé quitte le cœur du réacteur pour circuler dans un générateur de vapeur dans

lequel il transmet la chaleur à un fluide qui sera vaporisé. Ce processus est actuellement décrit par un cycle de Rankine qui est un cycle thermodynamique comprenant deux isobares et deux adiabatiques. Le changement d'état génère des variations importantes d'enthalpie, ce qui permet de transformer de grandes quantités de chaleur en travail nécessaire pour faire tourner une turbine couplée à un alternateur qui produira l'électricité.

La description ci-dessus, volontairement générale, ne préfigure pas des différentes technologies de conception des réacteurs nucléaires qui ont existé, ou qui existent. La Figure 2 présente une frise chronologique des quatre générations de réacteurs qui se sont succédées (ou qui sont appelées à se succéder), en France.



**Figure 2-** Frise chronologique (de 1950 à 2090) des différentes générations de réacteurs nucléaires en France.

La 1<sup>ère</sup> génération de réacteurs, en France, était majoritairement constituée de réacteurs de technologie « Uranium Naturel Graphite Gaz » (UNGG). Ces réacteurs, comme leur nom l'indique, utilisaient l'uranium métal comme combustible, le graphite comme modérateur neutronique et le gaz carbonique comme caloporteur. Ils ont produit de l'électricité entre 1956 et 1994 à hauteur de 2 MWe à 550 MWe suivant le réacteur. Les matériaux de cœur de ces réacteurs sont maintenant considérés comme des déchets radioactifs qu'il faut stocker en accord avec la durée de vie des isotopes radioactifs constitutifs de ces déchets. Dans ce cadre, j'ai collaboré aux recherches destinées à modéliser le comportement du tritium contenu dans le graphite irradié pour évaluer principalement les risques de contamination des opérateurs chargés du démantèlement ainsi que des sites de stockage.

Le réacteur CHOOZ-A fut le premier « Réacteur à Eau sous Pression » (REP) français utilisant le dioxyde d'uranium comme combustible et l'eau comme caloporteur et modérateur neutronique. Il a été mis en service en 1967 pour une puissance de 300 MWe et a constitué la transition entre les deux premières générations de réacteurs en France. Les REP actuels, de deuxième génération, ont été mis en service entre 1970 et 2000. Ces réacteurs fournissent actuellement un peu moins des trois-quarts de l'électricité française avec des puissances qui s'étagent entre 900 et 1450 MWe (REP 900, REP 1300 et les N4). La troisième génération a été conçue après l'accident de Tchernobyl (1986) avec une sûreté renforcée et une protection accrue contre les agressions externes. Il s'agit néanmoins de la même technologie que celle employée pour les réacteurs de deuxième génération. En France, la construction de l'EPR (*European Pressurized Reactor*), sur le site de Flamanville, a commencé en 2007 pour une mise en service prévue en 2022 et une puissance théorique de 1600 MWe. J'ai été amené à étudier le comportement du combustible nucléaire ainsi que celui du carbure de bore employé comme élément d'arrêt d'urgence des centrales actuelles en cas d'emballlement de la réaction de fission.

Enfin, la quatrième génération de réacteurs constituera peut-être le futur de la fission nucléaire pour la production d'électricité. Depuis 1999, plusieurs pays se sont réunis pour établir le cahier des charges de technologies innovantes. Six technologies ont ainsi émergé : (a) les réacteurs à très haute température (RTHT), (b) les réacteurs à sels fondus (RSF), (c) les réacteurs supercritiques refroidis à l'eau, (d) les réacteurs rapides à caloporteur gaz (RNR-G), (e) les réacteurs rapides à caloporteur sodium (RNR-Na) et, (f) les réacteurs rapides à caloporteur plomb (RNR-Pb). J'ai participé à plusieurs études portant sur l'utilisation du carbure de bore comme modérateur neutronique dans ces réacteurs ainsi que du carbure de zirconium en tant que gaine de combustible potentielle.

Chaque technologie de réacteur utilise des matériaux différents soumis à des conditions de température, de pression, ... différentes qui vont altérer les propriétés de ces matériaux notamment

ceux situés dans le cœur qui sont les plus exposés à l'irradiation. Une partie des enjeux, dans l'ingénierie nucléaire, consiste à étudier le vieillissement des matériaux pour prédire leur durée de vie et leurs performances que ce soit en conditions normales de fonctionnement ou bien dans des situations exceptionnelles comme lors d'un accident. Sur de grandes échelles de temps, il est également possible de prédire l'intégrité de la structure de matériaux, contenant de la radioactivité, stockés directement en tant que déchets. Or, l'environnement du matériau et l'évolution de ce dernier au cours du temps sont difficiles à connaître étant conditionnés par de nombreux facteurs souvent liés entre eux (pression, température, irradiation, interactions avec d'autres matériaux, ...), et ce, pendant de longues périodes (plusieurs dizaines d'années pour la vie d'un réacteur ou plusieurs dizaines de milliers d'années pour le stockage d'un matériau ayant été irradié en réacteur). L'évaluation des performances se fait donc d'abord de manière globale grâce aux retours d'expériences et aux données accumulées depuis maintenant près de soixante ans. Il est alors possible d'affiner la compréhension des comportements des matériaux en ajoutant des équations physiques qui modélisent les différents comportements de manière toujours plus pointue. Cela permet *in fine* de développer des codes de performances qui permettent de prévoir le vieillissement de chaque matériau. Ces codes sont créés par les industriels ou acteurs majeurs du nucléaire. On pourra ainsi citer les codes de simulation ALCYONE (développé par le CEA) ou COPERNIC (développé par AREVA NP) qui permettent de calculer l'évolution du comportement thermomécanique et physicochimique des crayons de combustible. Il existe aussi le système de logiciels ASTEC (développé par l'IRSN, institut de radioprotection et de sûreté nucléaire) qui permet de simuler l'ensemble des phénomènes intervenant au cours d'un accident de fusion du cœur d'un REP jusqu'au rejet éventuel d'éléments radioactifs -ce qu'on appelle le "terme source"- à l'extérieur de l'enclume de confinement. Ces codes ont besoin d'être validés ; ce qui est généralement fait par des essais dits intégraux qui sont des expériences grandeur nature dans des réacteurs expérimentaux.

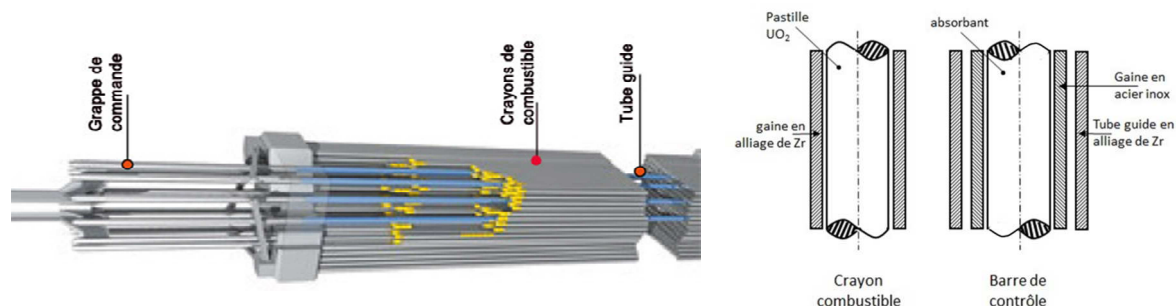
Ce type d'expériences onéreuses ne permet pas d'appréhender pleinement l'impact de chacun des paramètres d'étude. Ainsi, des expériences en laboratoire, comme celles que nous menons actuellement dans le groupe ACE à l'IP2I, permettent de répondre à certaines questions fondamentales qui intéressent également des industriels notamment pour justifier des paramètres utilisés comme données d'entrée dans les codes de performance. Cette volonté de compréhension fine des phénomènes a d'ailleurs été accrue au fil du temps et particulièrement après l'accident nucléaire à Fukushima (2011) qui a encore fait monter d'un cran les exigences de sûreté nucléaire. Mes recherches sont donc liées à ce contexte et visent à utiliser une approche fondamentale pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors du vieillissement de matériaux évoqués qui sont quasi exclusivement (à l'exception du graphite) des céramiques nucléaires. Ce type de matériaux ni métallique, ni organique nécessite de hautes températures lors de leur élaboration. Ils sont notamment utilisés pour leurs bonnes propriétés mécaniques (grande résistance, forte dureté, résistance élevée à l'usure, ...) qui peuvent néanmoins être altérées par des défauts structuraux ou une modification de la composition chimique. Ces altérations sont fréquentes dans l'environnement nucléaire dans lequel les matériaux sont placés. L'évolution de ces matériaux joue également sur la diffusion des radioéléments que nous cherchons à modéliser : c'est tout l'enjeu de mes recherches que je vais aborder dans ce manuscrit.

# Chapitre 1 - Problématiques associées aux matériaux étudiés

Ce chapitre situe les problématiques associées aux études auxquelles j'ai participé en précisant l'environnement (température, atmosphère) dans lequel les matériaux se situent. Trois grandes problématiques seront ainsi abordées dans ce chapitre : (i) le vieillissement des céramiques employés dans les réacteurs français actuels ; (ii) la gestion des matériaux ne servant plus en réacteur et étant considéré comme un déchet et, (iii) les performances des céramiques pour les réacteurs de IV<sup>ème</sup> génération.

## 1 Vieillissement des céramiques utilisées dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP)

La France compte actuellement 57 réacteurs en fonctionnement répartis en 19 centrales sur tout le territoire. Ces réacteurs ont été construits en trois phases technologiques successives, appelés paliers, qui diffèrent principalement par la gestion du combustible<sup>1</sup>, des matériaux de structure et des moyens mis en place relatifs à la sûreté/sécurité. De 1977 à 1987, les paliers appelés CPY (CP0, CP1 et CP2), susceptibles de produire 900 MWe, ont d'abord été construits. De 1984 à 1992, les paliers appelés P4 et P4' (1300 MWe) ont été ajoutés. Enfin, les paliers de type N4 (1450 MWe) ont été reliés au réseau entre 1996 et 1999. Ce sont tous des réacteurs dits de deuxième génération basés sur l'utilisation de l'eau sous pression (155 bars) agissant à la fois comme modérateur neutronique<sup>2</sup> et comme fluide caloporteur. Les deux seules céramiques existantes sont situées dans des gaines en alliage métallique qui constituent l'assemblage combustible comme présenté en Figure 3.



**Figure 3-** Schéma d'un assemblage combustible (figure de gauche) tiré de la médiathèque du site web irsn.fr et coupe des crayons de combustible et de barres de contrôle utilisés dans l'assemblage (figure de droite)

Le combustible se présente sous forme de pastilles cylindriques d'environ 8 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur empilées dans des gaines en alliage de zirconium (généralement du Zircaloy-4<sup>3</sup>) qui constituent les crayons de combustible. Du jeu est laissé entre la gaine et les pastilles, ainsi qu'aux extrémités du crayon. Ce dernier est rempli d'hélium sous une pression de l'ordre de 25 bars de manière à compenser un peu la pression externe. Le combustible reste dans le cœur du réacteur pour une durée totale de 3 à 4,5 ans avant d'être déchargé par tiers ou par quart au bout d'un cycle d'irradiation<sup>4</sup>.

La deuxième céramique utilisée dans les REP, à partir des paliers P4, est le carbure de bore en tant qu'absorbant neutronique. Il est associé à un alliage ternaire métallique AIC (Argent-Indium-Cadmium) pour plus de manœuvrabilité dans le contrôle de la réactivité du cœur du réacteur. Dans

<sup>1</sup> La gestion du combustible comprend la nature du combustible utilisé (UOX, MOX), l'enrichissement en isotope fissile, la durée d'un cycle d'irradiation et le temps maximum autorisé en réacteur avant déchargement

<sup>2</sup> Les neutrons issus de la réaction de fission ont plusieurs MeV d'énergie et doivent être thermalisés (~0,025 eV) par l'eau avant de pouvoir être de nouveau utilisés dans la réaction de fission (technologie REP)

<sup>3</sup> Le zircaloy-4 est un alliage composé de zirconium (98,23 % en masse), d'étain (1,45 %), de chrome (0,10 %), de fer (0,21 %)

<sup>4</sup> Un cycle d'irradiation dure 12 mois ou 18 mois selon le réacteur concerné

les paliers CPY, seul l'AIC est utilisé en tant qu'absorbant neutronique. Lorsqu'ils sont associés, l'AIC et le carbure de bore sont placés dans des gaines en acier situées dans les tubes guides qui assurent le maintien de la structure de l'assemblage. L'AIC est placé en bas des barres de contrôle alors que le carbure de bore se trouve dans sa partie haute le cantonnant à un constituant des grappes d'arrêt du réacteur.

## 1.1 Vieillessement du combustible nucléaire en REP en conditions normales ou accidentelles

Le combustible majoritairement utilisé dans les REP est le dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$ . Il s'agit d'une céramique réfractaire possédant un point de fusion élevé (3120 K) et une conductivité thermique de  $7,6 \text{ W (m K)}^{-1}$  à température ambiante qui décroît à  $2 \text{ W (m K)}^{-1}$  à 2000 K. Cette faible conductivité thermique est responsable d'un gradient thermique important à l'intérieur des pastilles dont l'amplitude dépend de l'historique d'irradiation du combustible. Généralement, l'historique d'irradiation est associé au taux d'épuisement du combustible fissile aussi appelé en anglais « burnup » (BU)<sup>5</sup>. La Figure 4 présente un exemple de distribution de température en fonction de la position radiale dans la pastille de combustible pour un BU nul (début de vie de réacteur), un BU intermédiaire et un BU correspondant à la fin de vie de combustible ( $60 \text{ GW j t}^{-1}$ ). On voit que le cœur de la pastille présente une température comprise entre 750 et 1100°C alors que la température en bord de pastille (avant le jeu) se situe entre 350 et 450°C.

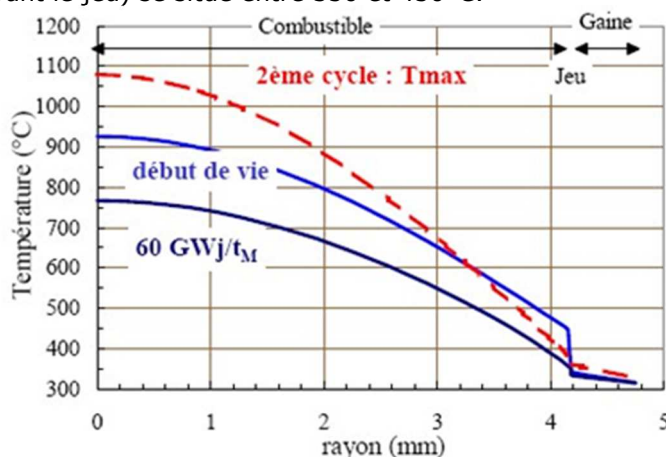


Figure 4- Distribution radiale de la température dans un combustible  $\text{UO}_2$  en début de vie, au 2<sup>ème</sup> cycle d'irradiation et en fin d'irradiation d'après le code METEOR [DEHAUDT-2000].

Pendant les cycles d'irradiation neutronique, le combustible accumule une grande quantité de défauts et subit des changements de composition élémentaire notamment avec l'apparition de PF. La concentration des différents éléments créés dépend du BU considéré, du rendement de fission en masse ainsi que des désintégrations liées aux radio-isotopes à vie courte. A titre indicatif, le Tableau 1 permet de se rendre compte des PF majoritairement présents (fraction supérieure à 3 %) dans un combustible  $\text{UO}_2$  enrichi initialement à 3,7 % en  $^{235}\text{U}$  pour un BU de  $10,5 \text{ GW j tM}^{-1}$  [VALIN-1999].

**Tableau 1-** fraction des produits de fission (en pourcentage des produits de fission générées) calculée à l'aide du logiciel CATACOMB pour un combustible  $\text{UO}_2$  enrichi initialement à 3,7 % pour un BU de  $10,5 \text{ GW j tM}^{-1}$  [VALIN-1999]. En rouge, les éléments qui vont nous intéresser dans la suite de ce manuscrit.

| Elément      | Sr  | Zr   | Mo   | Ru  | Xe   | Cs  | Ba  | Ce  | Nd  |
|--------------|-----|------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| Fraction (%) | 4,6 | 14,7 | 10,6 | 7,4 | 13,4 | 7,2 | 3,6 | 8,0 | 8,0 |

A leur création, les PF possèdent une énergie cinétique importante (de l'ordre de 100 MeV selon la masse du fragment créé), puis ralentissent en créant majoritairement des ionisations des atomes de la matrice en début de parcours puis une majorité de défauts par chocs balistiques en fin de parcours.

<sup>5</sup> Le BU détermine la puissance délivrée par tonne de métal lourd (uranium pour  $\text{UO}_2$ ) et est donnée en  $\text{GW j tM}^{-1}$

### **1.1.1 Problématique du relâchement des gaz de fission (RGF) en réacteur**

Suivant le palier et la gestion envisagée, le combustible (UOX ou MOX) est enrichi<sup>6</sup> en isotope fissile ( $^{235}\text{U}$  ;  $^{239}\text{Pu}$ ) à différentes teneurs. Dans les années 1980, l'enrichissement était limité à 3 %. En 2007, la limite du taux d'enrichissement a été fixée à 4,2 % pour l'uranium fissile (enrichissement maximal autorisé pour le combustible UOX des paliers CP0 et N4) et 8,65 % en teneur initiale de plutonium pour le combustible MOX inséré dans les paliers CPY. Depuis 2009, la gestion GALICE autorise un enrichissement en uranium à hauteur de 4,5 % pour les paliers P4 et P'4. C'est cette teneur initiale qui détermine majoritairement le BU maximal en CNPE. Plus cette valeur est importante et plus la rentabilité de l'exploitant est grande. A l'origine, les réacteurs d'EDF ont été conçus pour un BU, en moyenne assemblage, de  $33 \text{ GW.j.t}^{-1}$ . Cette limite a été sans cesse rehaussée jusqu'à atteindre  $52 \text{ GW.j.t}^{-1}$  en 1999. La limite pratique du BU pour un combustible UOX se situe aujourd'hui aux alentours de  $60 \text{ GW.j.t}^{-1}$ .

Les PF correspondant à des éléments nobles du tableau périodique (principalement krypton et xénon) sont appelés gaz de fission. Ces gaz de fission sont les acteurs majeurs de la pression interne de la gaine lorsqu'ils sont relâchés dans le jeu existant entre les pastilles de combustible et la gaine de combustible. A titre d'exemple, si 100 % des gaz de fission était relâché, la pression à l'intérieur du crayon excéderait les 500 bars ! L'enjeu industriel qui en découle est donc de comprendre les mécanismes de migration des gaz de fission dans le combustible pour prévoir le relâchement correspondant en conditions normales ou accidentelles de fonctionnement réacteur, si possible pour de forts BU ( $> 60 \text{ GW.j.t}^{-1}$ ).

C'est dans ce contexte que nous avons été amené à étudier le comportement du Xe dans des échantillons d' $\text{UO}_2$  appauvris en  $^{235}\text{U}$  à hauteur de 0,2 % at. environ Ce travail a été réalisé dans le cadre de la thèse de Benoît Marchand (2009-2012) qui a été financée par Framatome (ex-AREVA NP) et que j'ai codirigée avec Nathalie Moncoffre.

### **1.1.2 Relâchement des produits de fission lors de situations accidentelles**

Il existe plusieurs scénarios possibles d'accidents de réacteur qui ont été définis en premier lieu par le rapport Rasmussen<sup>7</sup> en 1975. Les pires scénarios conduisent au relâchement des PF dans l'atmosphère et donc à une dissémination de la radioactivité. Les principaux PF relâchés sont les gaz de fission (xénon principalement), divers radionucléides de courte demi-vie (iode principalement) et le césium. A titre d'exemple, le radionucléide avec la plus longue demi-vie qui a été détecté dans l'environnement après l'accident de Fukushima Daichi (2011) est le césium-137 avec une contamination excédant 600 000 Bq au mètre carré sur une surface de 600 km<sup>2</sup> autour de la centrale [CHAMPION-2013]. Depuis l'accident de Fukushima en 2011, la problématique de la sûreté nucléaire est devenue un enjeu mondial. Les différentes instances en charge de ces thématiques se doivent de posséder des codes de performances qui leur permettent de simuler les différents accidents possibles et d'anticiper les conséquences radiologiques. Pour alimenter ces codes, de nombreuses données d'entrée physico-chimiques sur le comportement du combustible et des différents PF sont nécessaires. Ces données sont majoritairement issues d'essais intégraux qui permettent de recréer et de monitorer un type particulier d'accident. Par exemple, six essais PHEBUS ont été conduits entre 1993 et 2007. Ils ont permis d'étudier les étapes survenant lors d'un accident de fusion du cœur et de formation du corium. Les essais VERCORS (pour "Vérification Expérimentale du Relâchement d'un Cœur de Réacteur lors d'un accident sévère) puis VERDON ont permis de quantifier le relâchement des différents PF pour différentes conditions de température (jusqu'à la fusion du combustible pour certains essais) et d'atmosphère ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , présence d'eau vapeur, ...) ainsi que différents types de combustible. Pour autant, il est important de consolider ces données d'entrée soit par des simulations computationnelles, soit par des expériences en laboratoire qui permettent de définir précisément des paramètres d'intérêt et de découpler les effets non voulus qui interviennent en réacteur. Les éléments tels que le molybdène, qui sont sensibles à l'environnement local et qui peuvent modifier le relâchement des autres PF, sont ainsi difficiles à modéliser et requièrent des études spécifiques.

C'est dans ce cadre que nous avons entamé une collaboration avec l'IRSN pour l'étude du Mo, du Cs et des deux éléments ensemble dans  $\text{UO}_2$ . Cela s'est traduit par les thèses de Lola Sarrasin (2014-2017) et de Clémentine Panetier (2016-2019) dirigées par Nathalie Moncoffre et que j'ai co-encadrées avec Clotilde Gaillard.

---

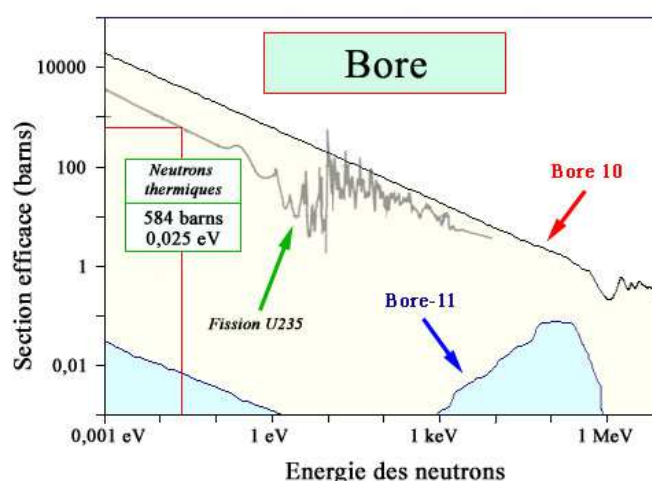
<sup>6</sup> La teneur en  $^{235}\text{U}$  dans l'uranium naturel est de 0,7 % at. ; ce qui est insuffisant pour maintenir la réaction en chaîne de fission dans les REP

<sup>7</sup> Nuclear Regulatory Commission, «Reactor Safety Study», «WASH 1400», NUREG-75/014, October 1975

## 1.2 Vieillessement et gestion des absorbants neutroniques utilisés en REP

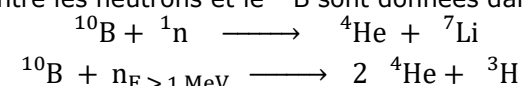
Le carbure de bore est une céramique qui a une température de fusion de 2720 K. Sa conductivité, bien que meilleure de celle du combustible, reste relativement faible. Sa valeur est de  $30 \text{ W (m K)}^{-1}$  à température ambiante et décroît à  $10 \text{ W (m K)}^{-1}$  à 2000 K. La température, en fonctionnement normal, n'excède pas les 400°C ce qui fait que le gradient thermique est plutôt restreint.

Pour son utilisation en réacteur, le carbure de bore est enrichi en  $^{10}\text{B}$ <sup>8</sup> car cet isotope a une section efficace de capture neutronique beaucoup plus élevée que le  $^{11}\text{B}$ , surtout pour les neutrons thermiques utilisés dans les REP, comme on peut le voir sur la Figure 5.



**Figure 5-** Section efficace d'absorption neutronique pour les isotopes du bore ( $^{10}\text{B}$  et  $^{11}\text{B}$ ) comparativement avec la section efficace de fission de l' $^{235}\text{U}$

Les réactions qui ont lieu entre les neutrons et le  $^{10}\text{B}$  sont données dans l'Équation 2.



**Équation 2-** Réactions entre le  $^{10}\text{B}$  et les neutrons

La microstructure du carbure de bore évolue en incorporant des dommages créés par les neutrons ainsi que de l'hélium, du lithium et du tritium. L'hélium est le produit de réaction majoritaire. Il est présent sous la forme de bulles de haute pression à cause des faibles températures régnant en fonctionnement normal. Ces bulles peuvent provoquer le gonflement du matériau voire sa fissuration. La capture neutronique s'effectuant majoritairement en périphérie de pastille, les fissures apparaissent à cet endroit accélérant l'effritement de la surface à cause du caractère fragile de la céramique.

Le tritium est un isotope radioactif à vie courte ( $\sim 12$  ans) qui peut être particulièrement gênant lors de la maintenance des crayons d'absorbants ou lors de leur déchargement par rapport à la radioprotection des travailleurs surtout en cas de dégradation avancée du matériau.

Je me suis intéressé au comportement du tritium dans le carbure de bore entre 2016 et 2019 dans ce cadre-là mais également et surtout dans le cadre de l'utilisation du carbure de bore dans les réacteurs de génération IV que je présenterai plus loin dans ce chapitre (partie 3.1).

<sup>8</sup> Le  $^{10}\text{B}$  est présent naturellement dans le bore à hauteur de 20 %.

## 2 Gestion d'éléments des assemblages de combustible des réacteurs passés et présents en tant que déchets

L'inconvénient majeur de la production d'énergie nucléaire est la génération de déchets radioactifs qui peuvent avoir des durées de vie millénaires et au-delà qu'il faut gérer. Après son utilisation première (en centrale ou autre), un matériau se retrouve à l'état de déchet lorsqu'il incorpore au moins un radionucléide dont l'activité dépasse la réglementation en vigueur. Un classement du déchet est réalisé en fonction de son activité et de la durée de vie des radionucléides qui le composent. En France, l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADioactifs (ANDRA) a créé six catégories de déchets radioactifs qui sont :

- (1) Vie très courte (VTC) soit une période inférieure à 100 jours ;
- (2) Très faible activité (TFA) soit une activité de l'ordre de 100 Bq ;
- (3) Faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) pour une période inférieure à 31 ans et une activité qui ne dépasse pas l'ordre de grandeur du million de Bq;
- (4) Faible activité à vie longue (FA-VL) correspondant à une période supérieure à 31 ans,
- (5) Moyenne activité à vie longue (MA-VL) pour des déchets ayant une période supérieure à 31 ans et une activité de l'ordre de grandeur du million de Bq,
- (6) Haute activité (HA).

Une fois que le déchet est trié et catalogué, il est conditionné dans un colis spécifique puis envoyé vers un exutoire pour être stocké ou entreposé<sup>9</sup> tel qu'indiqué dans le Tableau 2.

**Tableau 2-** Gestion des différents déchets radioactifs en France

| Catégories                        | Déchets dits à vie très courte (VTC) | Déchets à vie courte (VC)                                                             | Déchets à vie longue (VL)                                         |
|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>Très faible activité (TFA)</b> | Gestion par décroissance radioactive | Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage) |                                                                   |
| <b>Faible activité (FA)</b>       |                                      | Stockage de surface (centres de l'Aube et de la Manche)                               | Stockage à faible profondeur ( <i>lieu à l'étude</i> )            |
| <b>Moyenne activité (MA)</b>      |                                      |                                                                                       | Stockage géologique profond ( <i>projet Cigéo</i> <sup>10</sup> ) |
| <b>Haute activité (HA)</b>        |                                      |                                                                                       | Stockage géologique profond ( <i>projet Cigéo</i> )               |
|                                   | Non applicable                       | Stockage géologique profond ( <i>projet Cigéo</i> )                                   |                                                                   |

Il est donc important de prévoir sur de très grandes échelles de temps si l'intégrité du colis va rester intacte ou risque de rompre libérant ainsi la radioactivité résiduelle.

### 2.1 Problématique liée au stockage / entreposage direct du combustible utilisé des REP

La France est actuellement l'un des rares pays à traiter le combustible utilisé des réacteurs à eau légère (1700 tonnes contre un total de 2700 tonnes dans le monde, en 2017). Ce traitement vise à séparer les éléments potentiellement réutilisables tels que l'uranium et le plutonium des PF et certains actinides mineurs via des procédés chimiques tels que le procédé PUREX (pour « *Plutonium and Uranium Refining by Extraction* »). Ainsi, les déchets catalogués HA et VL sont vitrifiés dans un verre nucléaire qui sera à son tour conditionné dans un colis de déchets. Cependant, il s'agit d'un procédé coûteux et il devient de plus en plus envisageable que la France change de stratégie pour entreposer directement le combustible utilisé des REP comme le font, par exemple, les USA. Dans ce cas de figure, le combustible utilisé constitue la première barrière de confinement des PF. Ce combustible contient des actinides (uranium, plutonium, curium, américium, neptunium) avec des

<sup>9</sup> A la différence d'un centre de stockage, les lieux d'entreposage de déchets radioactifs ne sont pas conçus pour assurer des fonctions de sûreté à très long terme mais pour une durée déterminée.

<sup>10</sup> Centre Industriel de stockage GEOlogique, destiné à stocker les HA-VL en couche géologique profonde (entre 300 m et 500 m)

isotopes à vie courte qui se désintègrent majoritairement en émettant des particules alpha ainsi que des rayonnements gamma lors de la désexcitation des noyaux fils. L'intégrité du combustible est alors menacée par les défauts générés par ces rayonnements ainsi que par l'incorporation de l'hélium en quantité croissante avec le temps de stockage / entreposage.

Lors de mon post-doc en 2007-2008 partagé entre le CEA Marcoule et le CEA Saclay, j'ai pu travailler sur des matrices d'UO<sub>2</sub> dopées en plutonium, appelées GIGONDAS, élaborées avec un procédé proche de celui utilisé pour les MOX. Cette étude avait été initiée par Danièle Roudil (Ingénieur CEA) pour avoir des informations sur le comportement de l'hélium dans le combustible nucléaire dans le cadre du programme PRECCI [POINSSOT-2003]. Ces échantillons ont été conservés pendant 22 années intégrant, pendant ce laps de temps, de l'hélium radiogénique. Ils ont donc constitué d'excellents objets d'étude pour l'impact de l'auto-irradiation alpha sur la diffusion de l'hélium et pour ainsi évaluer l'intégrité du combustible en condition de stockage direct.

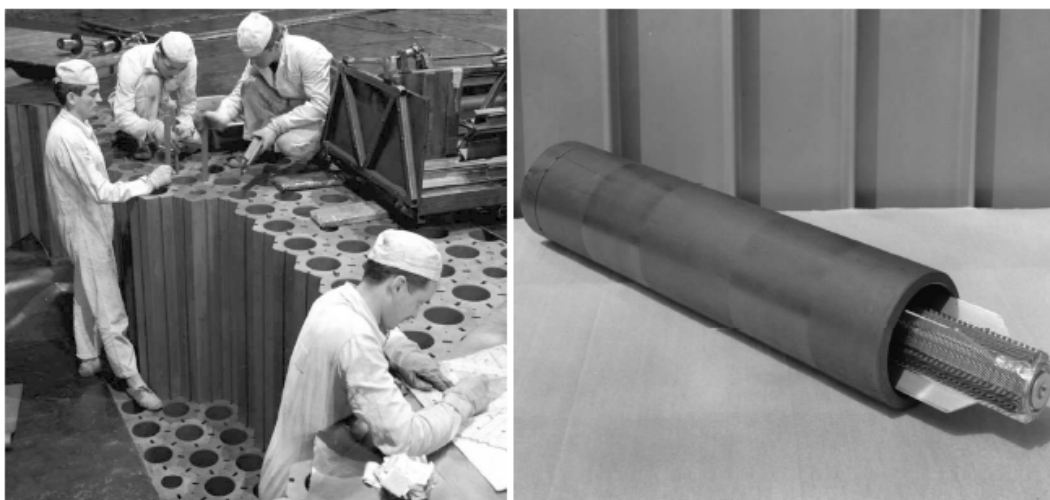
## 2.2 Gestion du graphite irradié issu des centrales nucléaires de 1<sup>ère</sup> génération

Avant les REP, l'énergie nucléaire française était produite par des réacteurs de première génération, les réacteurs de technologie UNGG. Ces réacteurs utilisaient, comme combustible, l'uranium métal sans enrichissement. Cela implique *de facto* l'utilisation d'un modérateur neutronique. Le graphite a été choisi pour ce rôle car il possède deux propriétés particulièrement intéressantes : (i) une section de capture neutronique thermique très faible ( $3 \times 10^{-3}$  barns) ce qui est important vu la faible teneur en isotopes fissiles dans le combustible, (ii) un pouvoir de modération neutronique important puisque moins de 100 collisions sont nécessaires pour abaisser l'énergie des neutrons de 2 MeV à 1 eV. Pour des raisons de compatibilité chimique, le caloporteur choisi était un gaz constitué majoritairement de CO<sub>2</sub>. Trois réacteurs expérimentaux (G1 à G3) puis six réacteurs purement électrogènes ont été construits, sous l'impulsion conjointe du CEA et d'EDF. L'entreprise EDF héritera seule de la gestion des réacteurs civils électrogènes à partir de 1966. Le Tableau 3 résume quelques points sur les réacteurs de cette filière construits en France.

**Tableau 3-** Quelques caractéristiques des réacteurs français UNGG

| Exploitant<br>Site      | CEA<br>Marcoule   |                   |                   | EDF            |                |                |                |                |                |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                         | G1                | G2                | G3                | CHA1           | CHA2           | CHA3           | SLA1           | SLA2           | BUE1           |
| Dates<br>d'exploitation | 1956<br>-<br>1968 | 1958<br>-<br>1980 | 1959<br>-<br>1984 | 1963 -<br>1973 | 1965 -<br>1985 | 1966 -<br>1990 | 1969 -<br>1990 | 1971 -<br>1992 | 1972 -<br>1994 |
| Puissance<br>(MWe)      | 2                 | 38                | 38                | 70             | 210            | 365            | 480            | 515            | 540            |
| Température<br>(°C)     | 30 -<br>230       | 140 -<br>400      | 140 -<br>400      | 150 -<br>360   | 190 -<br>390   | 240 -<br>410   | 230 -<br>430   | 240 -<br>440   | 220 -<br>450   |

Le design choisi pour la filière française UNGG n'a cessé de changer et d'évoluer au fil des différents réacteurs. Sans entrer dans le détail, le cœur du réacteur est composé d'uranium sous forme de barreaux cylindriques métalliques gainés par du magnésium avec une structure en ailettes pour améliorer le refroidissement. Ceux-ci sont placés dans des canaux (ou chemises) cylindriques en graphite aménagés dans un empilement de briques hexagonales également en graphite. A partir de SLA2, une barre de graphite appelée "âme", reposant sur une selle en graphite maintenue et centrée à l'intérieur de la chemise par des fils en inox, confère au combustible une résistance aux contraintes de compression. A partir de BUE1, en raison de la montée en puissance (et donc en température) de la filière, les éléments combustibles deviennent annulaires et refroidis sur deux faces. La Figure 6 présente ces différents éléments.



**Figure 6-** Eléments graphite dans les UNGG : Briques hexagonales (figure à gauche) et chemise contenant le combustible (figure de droite) insérées dans les briques

Cette filière UNGG a été abandonnée en 1969, principalement par manque de compétitivité par rapport aux réacteurs à eau sous pression développés à la même époque aux Etats-Unis et à cause de leur coût d'entretien. Le dernier réacteur UNGG, Bugey-1, a cessé d'être exploité en 1994. EDF a décidé en 2001, suite à une recommandation de l'ASN, d'engager le démantèlement total de l'ensemble de ses réacteurs UNGG à l'arrêt. Les opérations de démantèlement et de gestion des déchets générés sont réalisées de manière à anticiper les différents scénarios de contamination des futurs sites d'entreposage et/ou de stockage. La plupart des matériaux issus du démantèlement, considérés comme déchets à vie courte ont un exutoire. Cependant, il reste des interrogations sur les radionucléides contenus dans le graphite ayant été irradié en réacteur. La masse totale de graphite irradié est d'environ 35 000 tonnes, ce qui revient à considérer autant de déchets. Or, ce graphite contient plusieurs radionucléides pénalisant parmi lesquelles : (i) le Cl-36 (300 000 ans de période) issu du chlore contenu dans le graphite en impureté, (ii) le C-14 (30 000 ans de période) issu de l'activation du C-13 et de l'azote adsorbé en surface, (iii) et le tritium. Ces radionucléides obligent à considérer le graphite comme un déchet à vie longue. Les enjeux économiques sont d'importance et de nombreux programmes de recherche ont été menés pour étudier le comportement des radionucléides majoritaires dans ce matériau et pour élaborer des méthodes de décontamination. Cela s'est réalisé à travers des groupements de recherche français (GT graphite en collaboration avec EDF, ANDRA et CEA) ou des programmes de recherche européen (CARBOWASTE<sup>11</sup>, CAST<sup>12</sup>) auxquels le groupe ACE a participé de manière active sous l'impulsion de Nelly Toulhoat et de Nathalie Moncoffre (au total, 5 thèses auront été effectuées dans notre groupe de recherche sur cette thématique de la gestion du graphite irradié).

Dans le cadre de la thèse de Maël Le Guillou (2011-2014), je me suis intéressé au comportement du deutérium dans le graphite. Le deutérium a été utilisé pour simuler le comportement du tritium que nous ne pouvions pas manipuler. Cette thèse a été financée par l'ANDRA et avait pour objectif de caractériser le relâchement du tritium hors des graphites nucléaires qui sont actuellement entreposés avant de trouver un exutoire. Deux types de matrices ont été étudiés pendant cette thèse : le graphite nucléaire issu d'une CNPE (SLA2) ainsi qu'un graphite modèle : Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) hautement cristallin.

### 3 Le vieillissement des céramiques dans les réacteurs à fission de génération IV

A cause des déchets radioactifs générés par le démantèlement et par les centrales nucléaires actuelles, ainsi que dans un souci d'amélioration notamment de la sûreté, les pays concernés se sont

<sup>11</sup> Projet européen (FP7) sur la gestion du graphite irradié entre 2008 et 2013 ([www.carbowaste.eu](http://www.carbowaste.eu))

<sup>12</sup> Projet européen (FP7) sur le comportement du <sup>14</sup>C dans différentes matrices dont le graphite entre 2013 et 2018 ([www.projectcast.eu](http://www.projectcast.eu))

réunis dans les années 2000 pour former le forum international GEN IV. Il s'agit d'un regroupement de 13 pays dont l'intérêt commun se situe au niveau de la recherche et du développement de technologies de la prochaine génération de réacteurs nucléaires (la génération IV). Parmi six prototypes sélectionnés dans ce forum, la France a positionné sa recherche sur quatre d'entre eux :

- (i) les réacteurs rapides à caloporteur sodium liquide (RNR-Na),
- (ii) les réacteurs rapides à caloporteur gaz (RNR-G),
- (iii) les réacteurs à très haute température (RHT) et,
- (iv) les réacteurs à sels fondus (RSF).

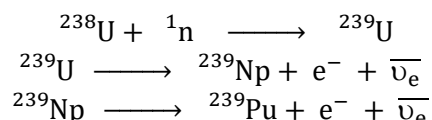
L'un des objectifs est d'identifier les matériaux les plus performants pour chaque composant (combustible, gaine de combustible, absorbant, ...) dans les environnements spécifiques à chacun des designs de réacteur. Un point important à noter est l'utilisation de températures plus élevées que dans les REP et de milieux parfois très corrosifs. Ces environnements sont assez peu propices aux alliages métalliques et justifient pleinement d'envisager un usage plus intensif des céramiques.

### 3.1 Vieillessement du carbure de bore comme absorbant neutronique des RNR-Na

La recherche, en France, s'est rapidement focalisée sur les RNR-Na. En effet, le pays bénéficie d'un retour sur expérience conséquent de cette technologie à travers le prototype RAPSODIE (RAPIDE SODIum) qui a divergé en 1967, du réacteur de démonstration PHENIX ayant fonctionné entre 1973 et 2009 et du controversé prototype industriel SUPERPHENIX ayant été exploité entre 1986 et 1997. L'utilisation des neutrons rapides a pour avantage de donner la possibilité de gérer l'utilisation du combustible nucléaire de différentes manières (en différents modes).

Le premier mode possible est le mode iso-générateur, également utilisé en REP (et le seul possible). Après la fission, un neutron est utilisé pour maintenir la réaction en chaîne via un isotope fissile ( $^{235}\text{U}$  ou  $^{239}\text{Pu}$ ). L'épuisement en isotope fissile, au bout de 4 à 5 ans pour les REP, oblige le déchargement du combustible puis son traitement et/ou son stockage.

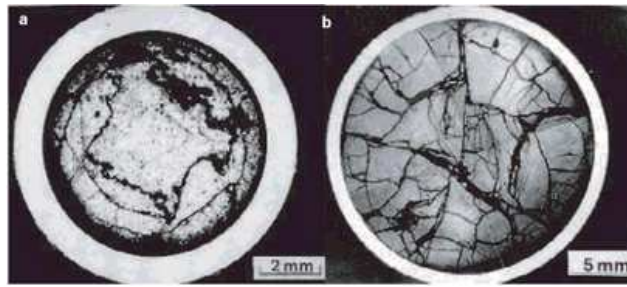
Le deuxième mode possible, spécifique aux RNR, est la surgénération. Cette fois, après la fission, un neutron est utilisé pour maintenir la réaction en chaîne (comme pour le mode iso-générateur), et un autre neutron est utilisé pour convertir un noyau fertile en noyau fissile. Ainsi, on produit plus d'isotopes fissiles que ce qui est consommé. Ce mode est viable actuellement uniquement grâce à la fission du  $^{239}\text{Pu}$  par des neutrons rapides et par la transmutation du  $^{238}\text{U}$  en  $^{239}\text{Pu}$  via l'Équation 3.



Équation 3- Equations de transmutation du  $^{238}\text{U}$  en  $^{239}\text{Pu}$

Enfin, le troisième mode possible est la sous-génération. Dans ce mode, un seul neutron va être utilisé pour faire fissionner le  $^{239}\text{Pu}$ . Cela a pour conséquences de faire diminuer l'inventaire en plutonium fissile.

Ces trois modes sont complémentaires de l'utilisation des REP actuels puisqu'ils peuvent diminuer le stock en plutonium fissile ou bien alimenter les REP en isotopes fissiles. Le contrôle de la réactivité, et donc de la gestion d'un des trois modes, s'est effectuée par le carbure de bore placé dans les barres de contrôle de PHENIX et SUPERPHENIX. En effet, la température, en fonctionnement normal, se situe entre 500 et 800°C voire 1200°C pour certains points chauds. Cette température est trop haute pour l'alliage AIC dont la température de fusion est de 800°C. Le carbure de bore est donc le seul matériau envisageable à l'heure actuelle pour les RNR-Na. Ces températures associées à la mauvaise conductivité thermique du carbure de bore provoquent un gradient thermique assez important contrairement aux conditions dans un REP. Ce gradient, associé au gonflement dû à l'hélium piégé sous forme de bulles, provoque de nombreuses fissurations du matériau. La Figure 7 présente une coupe des crayons absorbants avec du carbure de bore irradié soit avec des neutrons thermiques, soit avec des neutrons rapides.



**Figure 7-** Coupe des crayons absorbant contenant du carbure de bore irradié avec des neutrons thermiques comme en REP (a) et avec des neutrons rapides dans le réacteur Phénix (b).

La Figure 7 montre les fissures en périphérie de pastille pour le carbure de bore irradié en spectre thermique et des fissures importantes, plutôt radiales pour le carbure de bore irradié en spectre rapide. Ce vieillissement du carbure de bore sous irradiation limite son utilisation. Lorsque la France avait envisagé de lancer, à l'horizon 2025, un prototype nommé ASTRID (« Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration »), l'un des enjeux était donc d'étudier la durée de vie du carbure de bore dans ces nouvelles conditions d'irradiation et de température, mais également le comportement du tritium dont la quantité créée est nettement plus importante que dans les REP (cf. Équation 2).

C'est pour ces problématiques que nous avons étudié le vieillissement du carbure de bore sous irradiation avec la thèse de G. Victor (2013-2016) dirigé par Nathalie Moncoffre et que j'ai co-encadré avec Nicolas Béerdt. Puis, dans un second temps, j'ai étudié le comportement du deutérium (simulant le tritium) dans le carbure de bore. Ces études se sont effectuées dans le cadre du projet structurant MATABS (programme interdisciplinaire NEEDS) qui réunissait plusieurs laboratoires (LSI de polytechnique, IRCER de l'Université de Limoges, SRMP du CEA Saclay, ...) autour de ces problématiques.

### 3.2 Vieillissement du carbure de zirconium envisagé comme gaine du combustible dans les RNR-G

La technologie des RNR a été rapidement présentée dans la partie 3.1. La spécificité des RNR-G est d'utiliser un gaz (l'hélium) comme caloporteur. Cela permet une température de fonctionnement plus élevée et donc un rendement plus important. La température en sortie de cœur serait ainsi de 850°C. Un autre avantage à l'utilisation de l'hélium est qu'il est transparent, facilitant énormément les opérations de maintenance et d'inspection (au contraire du sodium liquide qui est opaque, par exemple). Durant l'exploitation des RNR-G, les matériaux situés dans le cœur du réacteur devront être résistants à des températures nominales de 1375°C pour le combustible et 920°C pour les matériaux de gainage, ainsi qu'à des températures de 1600 à 2000°C dans les cas accidentels [CARRE-2010]. L'utilisation de céramiques réfractaires est particulièrement conseillée à ces températures importantes. Plusieurs types de céramiques ont été à l'étude : des nitrures métalliques (TiN, ZrN) mais également des carbures métalliques avec en tête le SiC mais également le TiC et le ZrC. L'inconvénient majeur des céramiques est leur fragilité due notamment à une faible ténacité (3 à 9 fois inférieure aux alliages métalliques). C'est pour cette raison que leur utilisation sous forme monolithique est peu probable et que des alternatives telles que l'utilisation de liner métalliques ou de composites fibrés est encore à l'étude. Dans tous les cas, il faut envisager les capacités de rétention de ces matériaux vis-à-vis des PF gazeux susceptibles de venir s'implanter dans les gaines de combustible.

Dans le cadre de la thèse de Gaëlle Gutierrez (2008-2011), nous nous sommes intéressés au comportement du xénon (gaz de fission produit en grande quantité) dans le carbure de zirconium.

## 4 Résumé des enjeux scientifiques

Le point commun de mes recherches sur ces matériaux réside en l'étude du comportement diffusif d'un ou plusieurs éléments au sein de matériaux quasi exclusivement céramiques. Ces éléments sont des éléments volatils tels les gaz de fission (Xe), les gaz créés (He) lors de l'auto-irradiation alpha ou des éléments légers tels que le tritium. D'autres éléments, comme le Mo, sont dits semi-volatils étant donné qu'ils peuvent devenir volatils selon les conditions environnantes.

Ces recherches se veulent représentatives de conditions normales ou accidentelles en réacteur, au moins en terme de concentration des éléments et de température. Néanmoins, l'enjeu n'est pas de reproduire ces conditions réacteurs qui intègrent de nombreux paramètres, complexifiant les mécanismes de migration et de vieillissement du matériau considéré. Il s'agit, au contraire, de réaliser des études à effets séparés en faisant varier un ou deux paramètres pour évaluer leur impact. L'objectif est donc de mener des études fondamentales sur les mécanismes de diffusion de ces éléments mais sans perdre de vue les conditions dans lesquelles se situe le matériau dans la « vraie vie ». Même si la plupart des concepts théoriques de base ont été établis depuis plusieurs années, mes recherches visent à approfondir les deux axes suivants :

- la compréhension des différents mécanismes de migration d'un radioélément ;
- la compréhension des mécanismes d'endommagement, sous irradiation et en température, des céramiques.

J'ai choisi d'aborder la rédaction de ce manuscrit sous le prisme de l'aspect fondamental des mécanismes de migration de différents éléments volatils ou semi-volatils dans des céramiques nucléaires. Ainsi, plutôt que de présenter les différents projets auxquels j'ai participé par ordre chronologique, j'ai choisi de regrouper les différentes études qui pouvaient l'être afin d'enrichir la discussion. Je comparerai ainsi le comportement d'un même élément dans différents matériaux, ou bien la diffusion de différents éléments dans une même matrice.

La suite de ce manuscrit présente les bases de la diffusion et notamment de la diffusion à l'échelle atomique que j'ai abordée par l'intermédiaire de travaux de modélisation que je présenterai. Ensuite, un chapitre sera dédié à la méthodologie expérimentale. Cette partie est importante pour comprendre la stratégie mise en place pour étudier les mécanismes de diffusion. Elle diffère selon l'élément, le matériau et les conditions à simuler et présente donc, à chaque fois, des avantages et des inconvénients qui seront indiqués. De plus, cette partie permet de se rendre compte des différentes améliorations techniques auxquelles j'ai participé. Les résultats ont ensuite été séparés en deux chapitres qui permettent de mettre en valeur différents aspects de la diffusion. Enfin, un sixième et dernier chapitre évoquera les thèmes de recherche que j'aimerais mettre en place dans les années à venir.

## Chapitre 2 - Notions sur la diffusion dans un solide et focus sur la diffusion apparente dans $UO_2$

Nous avons précédemment vu que l'objectif global de mes recherches était d'évaluer le comportement d'éléments volatils ou semi-volatils dans différentes céramiques nucléaires, et ce pour différentes conditions de températures, d'atmosphère, ... Cette évaluation se fait, généralement, par l'obtention du coefficient de diffusion du radionucléide étudié dans la matrice d'intérêt.

Le coefficient de diffusion atomique est souvent une donnée d'entrée des codes de performances utilisé pour prédire le comportement des radionucléides. Cependant, cette donnée est généralement compliquée à mesurer expérimentalement. De ce point de vue, les modélisations à l'échelle atomique ont un rôle prépondérant à jouer. C'est ce que je vais m'attacher à décrire dans la première partie de ce chapitre en présentant un peu de théorie générale sur la diffusion atomique et illustrée par les méthodes de simulations atomistiques que j'ai pu utiliser lors de mes recherches.

D'un point de vue expérimental, il convient de parler de diffusion apparente. En effet, il existe de nombreux phénomènes pouvant influencer la diffusion. Le coefficient de diffusion apparent peut être vu comme une combinaison de coefficients de diffusion spécifiques. Les deuxième et troisième parties de ce chapitre, pouvant être vues comme un bref état de l'art, sont conçues pour poser les bases de ce qui sera utilisé dans les chapitres résultats (chapitres 4 et 5).

### 1 Diffusion atomique dans un solide parfait

Considérons le cas simple d'un monocristal (pas de joint de grains) sans porosité, ni défauts étendus (pas de dislocations par exemple). La diffusion d'un atome se produit par sauts successifs d'un site initial contenant l'atome considéré vers un site libre. La position initiale de l'atome, ainsi que le site vers lequel il effectuera son saut, sont multiples et différents selon la structure du cristal. Le chemin complet que suit l'atome, de saut en saut, constitue ce qu'on nomme un mécanisme de diffusion. Nous allons commencer par distinguer deux mécanismes simples pour illustrer nos propos : (i) le mécanisme interstitiel et, (ii) le mécanisme lacunaire. La Figure 8 illustre ces deux mécanismes.



**Figure 8-** Mécanisme de diffusion d'un atome -en rouge- via une lacune (figure de gauche) et via des sites interstitiels (figure de droite). Les flèches noires représentent le déplacement de l'atome diffusant

Tout d'abord, intuitivement, on remarque sur la Figure 8 que le mécanisme interstitiel va être favorisé pour des atomes de petite taille. Ensuite, on voit que l'atome diffusant peut avoir le choix entre plusieurs sites libres. Pour le mécanisme lacunaire, plus il y aura de lacunes à proximité de l'atome diffusant, plus le nombre de sauts possibles sera important. Pour tous les mécanismes de diffusion, lors de son mouvement vers le site libre, l'atome diffusant doit écarter les atomes adjacents à sa trajectoire. Pour réussir son déplacement, son énergie devra donc être supérieure à une barrière énergétique globale qui contient l'énergie requise pour déplacer tous les atomes impliqués dans le mouvement. La probabilité de diffusion atomique va donc être proportionnelle à cette barrière énergétique de migration et à la quantité de sites disponibles pour les sauts.

## 1.1 Activation thermique de la diffusion selon un mécanisme lacunaire ou interstitiel

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la température du milieu dans lequel est placé la céramique nucléaire peut être élevée (jusqu'à 2000°C pour des conditions accidentelles de fonctionnement en réacteur). Pour un cristal parfait à l'équilibre, des défauts ponctuels tels que des lacunes peuvent être créées uniquement grâce à l'agitation thermique. Ainsi, le nombre de lacunes «  $n_V$  » va être régi par l'Équation 4 dérivée de la loi statistique de Maxwell-Boltzmann.

$$n_V = N \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{k_B T}\right)$$

**Équation 4-** Equation du nombre de lacunes en fonction de la température dans un cristal

Avec :  $N$ , le nombre de nœuds du réseau cristallin (donc nombre de sites disponibles identifiées comme étant des lacunes)  
 $\Delta G_f$ , l'enthalpie libre de formation d'une lacune  
 $k_B$ , la constante de Boltzmann  
 $T$ , température du cristal

Dans cette équation, la probabilité de formation d'une lacune est décrite par le terme  $\exp\left(-\frac{\Delta G_f}{k_B T}\right)$ . Le signe de l'enthalpie libre «  $\Delta G_f$  » permet de savoir si la création de la lacune est spontanée (signe négatif) ou s'il faut un apport d'énergie thermique pour la créer (signe positif).

Si une lacune est créée à sa proximité, l'atome diffusant aura une certaine probabilité de la rejoindre qui va dépendre de la température «  $T$  » du système et de la fréquence de saut (fréquence d'attaque). La formulation de la fréquence de sauts réussis «  $\nu_V$  » est donnée dans l'Équation 5.

$$\nu_V = \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right)$$

**Équation 5-** Probabilité de franchir la barrière d'activation à la migration lacunaire

Avec :  $\nu$ , la fréquence d'attaque de l'atome vers la lacune déjà créée  
 $\Delta G_a$ , l'enthalpie libre d'activation de la migration qui correspond à la barrière énergétique à franchir lors du déplacement de l'atome considéré

Au final, le mécanisme complet de diffusion lacunaire, pour un solide parfait, comprend la probabilité de formation d'une lacune et la probabilité de migration vers cette lacune. La fréquence de saut de l'atome diffusant de son site vers une lacune non existante est donc le produit des probabilités définies précédemment et formulée dans l'Équation 6.

$$\Gamma_V = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{k_B T}\right) = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_a + \Delta G_f}{k_B T}\right)$$

**Équation 6-** Fréquence de migration d'un atome dans un solide parfait vers une lacune

L'enthalpie libre est bien rigoureusement la quantité physique à utiliser puisqu'en plus du système {lacune – atome}, il faut considérer des interactions avec le « milieu extérieur » (déplacement des atomes voisins lors de la diffusion ou lors de la création du défaut). Cependant, ce n'est pas une quantité évidente à manipuler, surtout dans les solides. On la remplace généralement par une combinaison de l'enthalpie et de l'entropie du système (Équation 7).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

**Équation 7-** Loi thermodynamique de l'enthalpie libre

Ainsi, l'Équation 6 devient l'Équation 8. Les termes entropiques, souvent difficiles à calculer<sup>13</sup> voire inconnus, peuvent ainsi être cachés dans un facteur pré-exponentiel.

<sup>13</sup> L'entropie est constituée de deux termes : l'entropie de configuration liée au nombre de configurations possibles du défaut dans la matrice considérée et l'entropie de formation associée aux changements des modes de vibration du réseau lors de la création du défaut.

$$\Gamma_V = (\Gamma_V)_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_a + \Delta H_f}{k_B T}\right) = (\Gamma_V)_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right)$$

**Équation 8-** Fréquence de migration d'un hétéroatome vers une lacune

Avec :  $(\Gamma_V)_0$ , terme contenant l'entropie du système ainsi que la fréquence d'attaque pour un mécanisme lacunaire. Ce terme vaut :  $v \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_a + \Delta S_f}{k_B}\right)$  et s'exprime généralement en THz.

$\Delta H_m$ , l'enthalpie de migration de l'atome considéré vers la lacune cible

En ce qui concerne le mécanisme interstitiel, le même raisonnement peut être appliqué à la différence près que les sites interstitiels sont déjà disponibles. Le terme «  $\Delta G_f$  » est donc nul, ce qui implique que l'enthalpie de migration de l'atome considéré est égale à l'enthalpie d'activation. Il n'est pas rare de voir utilisé, de manière abusive, l'un ou l'autre indifféremment.

Il est important de voir que la fréquence d'attaque, telle que définie ci-dessus, est une grandeur locale, qui ne permet pas de se rendre compte du déplacement macroscopique d'un atome dans le solide. Pour utiliser le formalisme évoqué ci-dessus tout en étudiant un tel déplacement macroscopique, il faut introduire la notion de trajectoire et de distance. La nouvelle quantité créée est une grandeur que l'on peut alors comparer à des expériences et qui est appelée coefficient de diffusion.

## 1.2 Coefficient de diffusion atomique

Il est possible de définir un coefficient de diffusion d'une particule via une approche statistique en se basant sur les travaux d'Einstein pour le déplacement Brownien d'une particule dans un fluide. Cette particule possède un mouvement aléatoire jusqu'à ce qu'elle subisse une collision avec une autre particule du milieu. On définit donc un libre parcours «  $l$  » de la particule entre deux collisions et une durée correspondante «  $\tau$  ». Si on considère un système à 3 dimensions, alors il est possible de démontrer l'Équation 9 qui permet de calculer un coefficient de diffusion «  $D$  » d'une particule dans un fluide.

$$D = \frac{1}{6} \frac{l^2}{\tau}$$

**Équation 9-** Coefficient de diffusion d'une particule dans un fluide d'après la démonstration d'Einstein

Il est évident que les grandeurs de libre parcours et de durée entre deux collisions dans un fluide ne sont pas vraiment adaptées au cas de la diffusion dans un solide. Par analogie, on remplacera ces termes respectivement par un parcours quadratique moyen «  $\langle r^2 \rangle$  » de l'atome considéré et par la durée «  $t$  » de ce parcours. Nous obtenons ainsi l'Équation 10.

$$D = \frac{1}{6} \frac{\langle r^2 \rangle}{t}$$

**Équation 10-** Coefficient de diffusion d'un atome dans un solide d'après la relation d'Einstein

La relation précédente n'introduit pas de terme énergétique ou probabiliste mais repose sur un résultat moyen valable uniquement pour une expérience précise sans être transposable à d'autres conditions.

Pour extrapoler un coefficient de diffusion à une autre température, on lie le coefficient de diffusion à la température par l'équation que l'on nomme équation d'Arrhenius (Équation 11).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$$

**Équation 11-** Relation d'Arrhenius

Avec :  $D_0$ , terme contenant l'entropie du système (généralement en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

$E_m$ , l'énergie de migration de l'atome considéré (généralement en eV) correspondant au terme «  $\Delta H_m$  » dans la partie 1.1

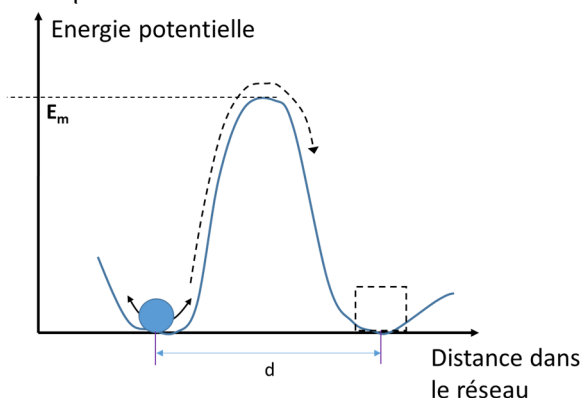
Dans cette équation, le terme pré-exponentiel «  $D_0$  » est souvent inconnu et traduit l'impact de l'environnement local de l'atome diffusant. Il contient notamment la concentration de défauts et

traduit donc la fréquence d'attaque de l'atome diffusant vers ces défauts situés à une certaine distance «  $d$  » de l'atome diffusant. On peut donc définir ce terme «  $D_0$  », par rapport aux relations vues dans la partie 1.1 de ce chapitre. Nous obtenons ainsi l'Équation 12.

$$D_0 = (\Gamma)_0 d^2$$

**Équation 12-** Coefficient de diffusion d'un hétéroatome dans un solide

La Figure 9 permet de résumer mes propos pour un mécanisme simple comme le mécanisme lacunaire. L'atome est initialement dans un puits de potentiel (site en substitution d'un atome du réseau, par exemple). S'il est capable de franchir la barrière d'énergie «  $E_m$  » qu'il attaque avec une fréquence «  $(\Gamma)_0$  », alors il est possible de lui associer un coefficient de diffusion «  $D$  ».



**Figure 9-** Illustration de la migration d'un atome vers une lacune.

### 1.3 Apport des simulations à l'échelle atomique

D'une manière générale, l'enthalpie de migration va traduire un mécanisme bien particulier mettant en jeu un type de défaut. Il est donc tentant de vouloir calculer les coefficients de diffusion « théoriques », aux températures d'intérêt grâce à des simulations atomistiques.

Les calculs *ab initio* type DFT<sup>14</sup> sont particulièrement adaptés pour déterminer les termes énergétiques tels que les enthalpies de formation de défaut et les enthalpies d'activation de migration. Il est d'ailleurs à noter que nous allons, par la suite, indifférencier l'enthalpie et l'énergie. En effet, la grandeur déterminée dans ce type de calculs est bien l'énergie fondamentale «  $E_0$  » du système. Or, on sait que cette grandeur est liée à l'enthalpie du système avec une pression «  $p$  » et un volume «  $V$  » par l'Équation 13.

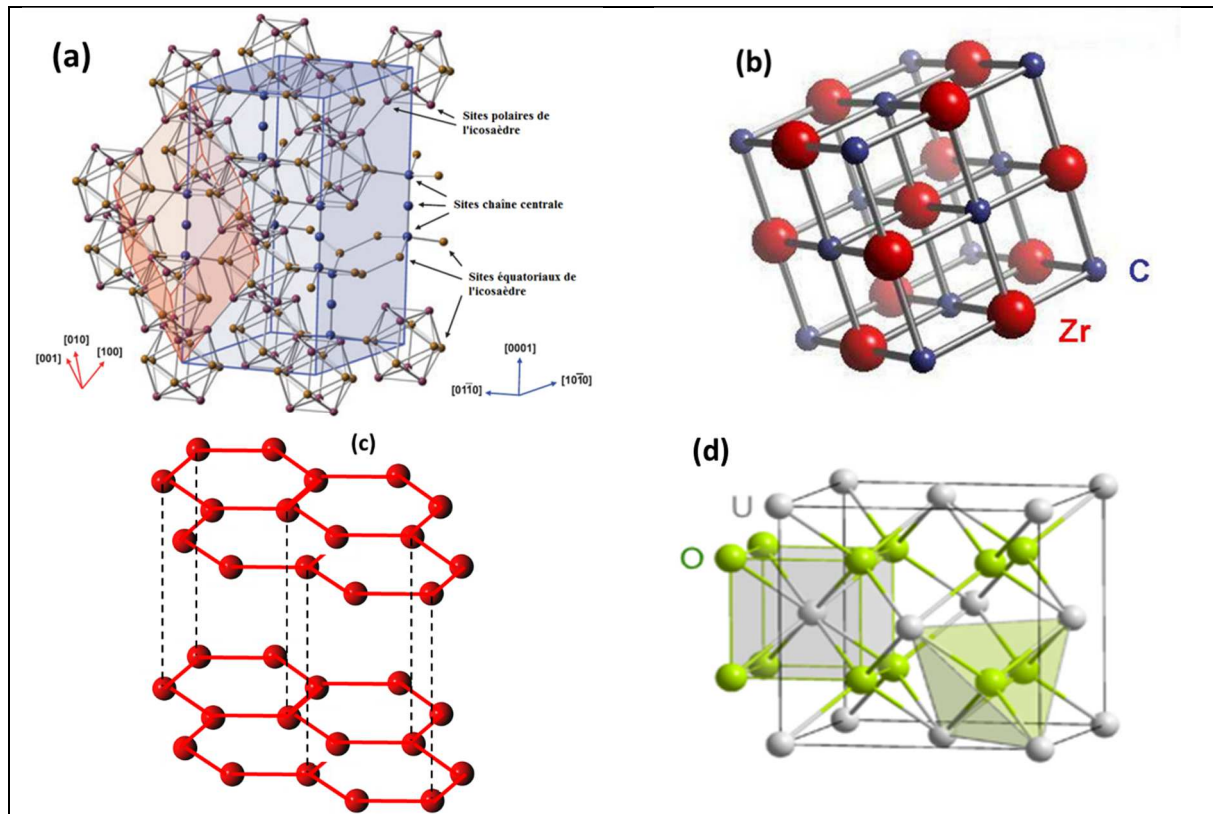
$$H = E_0 + p.V$$

**Équation 13-** Equation thermodynamique liant l'enthalpie et l'énergie d'un système

Comme les calculs effectués se font généralement avec un volume relaxé, la pression est nulle (ou quasi nulle), ce qui implique que :  $H \sim E_0$ .

L'inconvénient majeur est qu'il s'agit d'une méthode statique (sans température, donc sans mouvement thermique des atomes) pour laquelle il convient de choisir, *a priori*, le mécanisme de migration en se basant préalablement sur la cristallographie du système. La Figure 10 présente les différents systèmes que j'ai étudiés et choisis de vous présenter. Les matériaux  $\text{UO}_2$  et  $\text{ZrC}$  cristallisent tous deux dans un système cubique à faces centrées (CFC) de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Le graphite cristallise dans un système hexagonal et le carbure de bore a une structure complexe puisque pouvant être vue selon un arrangement rhomboédrique ou hexagonal avec comme motif principal des icosaèdres liés entre eux par des chaînes linéaires.

<sup>14</sup> DFT pour Density Functional Theory (ou théorie de la fonctionnelle de densité en français). Il s'agit d'une méthode de calculs quantiques permettant l'étude de la structure électronique d'un système.



**Figure 10-** Structures du carbure de bore (a) ; du carbure de zirconium (b) ; du graphite (c) ; du dioxyde d'uranium (d).

L'énergie de formation des défauts ponctuels (tels que les lacunes et les interstitiels) sera donc différente suivant le système étudié ; ce qui peut impliquer des mécanismes de migration différents qui seront potentiellement plus complexes que ceux vus en début de chapitre. On peut ainsi avoir une diffusion impliquant une paire constituée d'un défaut ponctuel intrinsèque au cristal et un hétéro-atome. On peut également imaginer des mécanismes plus complexes avec des amas de défauts ponctuels. La stratégie est donc souvent de faire un « screening » de l'énergie de formation des défauts et de l'énergie d'incorporation de l'atome diffusant dans ces différents défauts. On privilégiera alors les mécanismes de diffusion impliquant les défauts pour lesquels l'énergie d'incorporation de l'atome d'intérêt est la plus faible.

### **1.3.1 Exemple du calcul de l'énergie d'incorporation du xénon dans différentes céramiques ainsi que du calcul de l'énergie de formation des défauts**

Pour illustrer les propos ci-dessus, j'ai choisi de présenter le travail effectué lors de la thèse de R. Bès (soutenue en 2012). Je l'ai encadré pour ses travaux portant sur des calculs *ab initio* en DFT. Les résultats de ces calculs, réalisés avec le logiciel VASP [HAFNER-2008] ont été publiés dans [BES-2013].

**First-principles study of rare gas incorporation in titanium nitride**R. Bès,<sup>1,\*</sup> Y. Pipon,<sup>1,†</sup> N. Millard-Pinard,<sup>1</sup> S. Gavarini,<sup>1</sup> and M. Freyss<sup>2</sup><sup>1</sup>Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR5822, IPNL, F-69622 Lyon, France<sup>2</sup>CEA, DEN, DEC/SESC/LLCC, Centre de Cadarache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance, France

(Received 31 July 2012; published 8 January 2013)

First-principles calculations have been carried out to study the incorporation of rare gas atoms, with a focus on xenon, in titanium nitride. The density functional theory–generalized gradient approximation method has been used to calculate the formation energy of several point defects (vacancies, interstitials, divacancies, Frenkel pairs) and then the incorporation energies of rare gases in these defects. The main results show that nitrogen vacancies are the most probable defects as well as the Schottky defects. Incorporation energy calculations suggest that the most favorable Xe host sites involve vacancies as the Schottky defect with vacancies located on the edge of the cubic lattice.

DOI: [10.1103/PhysRevB.87.024104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.024104)

PACS number(s): 61.72.J–, 61.72.Bb, 61.72.S–, 81.05.Je

René Bès travaillait sur le matériau TiN pendant que j'étudiais, en parallèle, le matériau ZrC. Dans les deux cas, nous étudions le comportement du xénon. J'ai formé René Bès aux calculs *ab initio* et nous avons entrepris des calculs de simulation atomistique pour comprendre dans quels défauts le xénon était le plus susceptible d'être incorporé et s'il y avait des différences par rapport à des matrices dont la structure cristallographique était similaire (CFC), à savoir TiN, ZrC, UC et UN. L'équation maîtresse pour calculer l'énergie d'incorporation du xénon dans un défaut  $E_{\text{inc}}(\text{Xe})$  est indiquée dans l'Équation 14 :

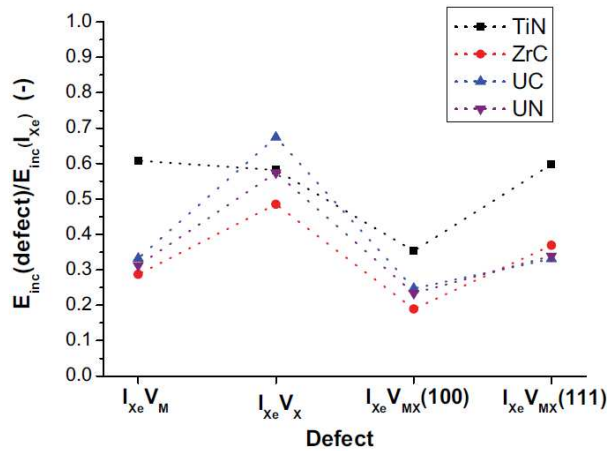
$$E_{\text{inc}}(\text{Xe}) = E(\text{matrice} + \text{défaut} + \text{Xe}) - E(\text{matrice} + \text{défaut}) - E_{\text{ref}}(\text{Xe})$$

**Équation 14** - Equation pour calculer l'énergie d'incorporation du xénon dans un défaut

**Avec :**  $E(\text{matrice} + \text{défaut} + \text{Xe})$  et  $E(\text{matrice} + \text{défaut})$ , les énergies correspondant respectivement à un système parfait contenant le défaut cible plus un atome de xénon et, à un système parfait contenant le défaut à la même position que le système précédent (sans l'atome de xénon).

$E_{\text{ref}}(\text{Xe})$ , l'énergie de référence d'un atome de xénon choisi comme étant isolé dans le vide

Comme sites préférentiels d'incorporation du xénon, nous avons choisi de considérer des défauts lacunaires, à savoir la lacune cationique ( $V_M$ ), la lacune anionique ( $V_X$ ) et les défauts de Schottky appelés aussi bilacunes ( $V_M + V_X$ ) situés soit sur une même arête du cube (100) soit sur la diagonale du cube (111). Afin de comparer les différents résultats sur les différentes matrices, nous avons normalisé l'énergie d'incorporation obtenue par rapport à l'énergie d'incorporation du xénon en position interstitielle de chaque matériau. Les résultats sont présentés sur la Figure 11.



**Figure 11**- Energies d'incorporation du xénon dans différents défauts ( $V_M$ ,  $V_X$  et  $V_{MX}$ ) pour différentes matrices ayant une structure cristalline cubique face centrée. L'énergie est normalisée par l'énergie du xénon en position interstitielle. Figure tirée de [BES-2013].

La comparaison des résultats de la figure ci-dessus présente les mêmes tendances quel que soit le matériau étudié pointant ainsi l'influence de la structure cristallographique. Principalement pour des raisons stériques, le xénon est préférentiellement incorporé dans des défauts de grand volume et est le plus stable dans un Schottky (100). En considérant les valeurs absolues, les énergies d'incorporation sont élevées : plus de 8 eV pour incorporer un atome de xénon dans un Schottky (100) de TiN. Il s'agit d'une indication claire de la faible solubilité du xénon dans ces matrices traduisant ainsi une précipitation sous forme de bulle (ce qui est d'ailleurs observé expérimentalement).

A part pour la structure TiN, l'incorporation préférentielle du xénon dans un défaut contenant une lacune cationique semble indiquer que la migration du xénon se fera via un mécanisme lacunaire impliquant soit une lacune cationique simple, soit une bi-lacune. L'objectif est alors de déterminer l'énergie de migration du xénon constitué de l'énergie d'activation et de l'énergie de formation du défaut considéré. L'énergie de formation d'un défaut X possédant une charge «  $q$  », notée «  $E_f(X)$  », peut se calculer suivant l'Équation 15 [FREYSOLDT-2014].

$$E_f(X^q) = E_{\text{tot}}(X^q) - E_{\text{tot}}(\text{bulk}) - \sum_i n_i \cdot \mu_i + q(E_{\text{VBM}} + \mu_e) + E_{\text{corr}}$$

**Équation 15-** Equation pour le calcul de l'énergie de formation d'un défaut X de charge q.

Avec :

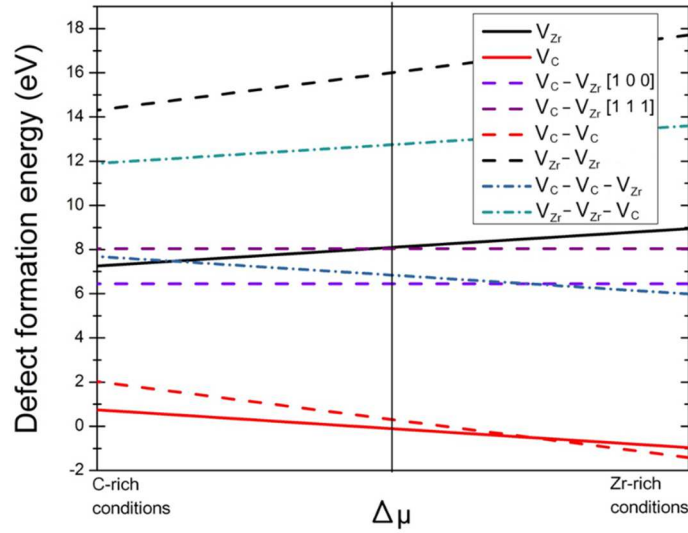
- $E_{\text{tot}}(X^q)$ , l'énergie totale du système contenant le défaut considéré
- $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$ , l'énergie totale du système sans défaut
- $N_i \mu_i$  est l'énergie de référence des  $n_i$  atomes  $i$  ajoutés au système
- $(E_{\text{VBM}} + \mu_e)$  représente le potentiel chimique des électrons impliqués dans le défaut chargé
- $E_{\text{corr}}$ , terme comprenant différentes corrections

Il existe plusieurs difficultés dans cette équation. La première est liée à la problématique des défauts chargés. Dans ce cas-là, les propriétés électroniques du système sont mises en jeu et le gap énergétique doit être calculé de manière précise. La deuxième difficulté réside en la détermination des potentiels chimiques de référence. En effet, il s'agit de calculs qui nécessitent d'émettre, en amont, une hypothèse sur l'état de référence de l'atome considéré. Par exemple, si on prend le système ZrC, il faut choisir l'état de référence du carbone comme étant soit le graphite, soit le diamant. D'autre part, les potentiels chimiques de référence ne peuvent pas être indépendants et il est nécessaire d'appliquer des limitations comme indiqué par Zhang et Northup [ZHANG-1991]. En effet, le potentiel chimique du Zr, «  $\mu_{\text{Zr}}$  » (respectivement du C, «  $\mu_{\text{C}}$  ») ne peut pas dépasser le potentiel chimique du Zr (respectivement du C) dans son état de référence  $\mu_{\text{Zr}}(\text{bulk})$  (respectivement  $\mu_{\text{C}}(\text{bulk})$ ). On définit donc une variation de potentiel chimique  $\Delta\mu$  tel qu'indiqué dans l'Équation 16.

$$\Delta\mu = \mu_{\text{Zr}} - \mu_{\text{Zr}}(\text{bulk}) \quad \text{ou} \quad \Delta\mu = \mu_{\text{C}} - \mu_{\text{C}}(\text{bulk})$$

**Équation 16-** Différence de potentiel chimique

Ainsi, d'après l'Équation 16, si le système ZrC est riche en Zr, alors  $\Delta\mu$  tendra vers une valeur nulle. Au contraire, si le système ZrC est riche en C, alors  $\Delta\mu$  tendra vers l'énergie de cohésion du cristal. Cela signifie donc que l'énergie de formation du défaut considéré varie entre deux valeurs extrêmes selon que l'on considère un système riche en Zr ou riche en C. La Figure 12 présente l'énergie de formation de plusieurs types de défauts dans ZrC suivant la méthodologie décrite ci-dessus.

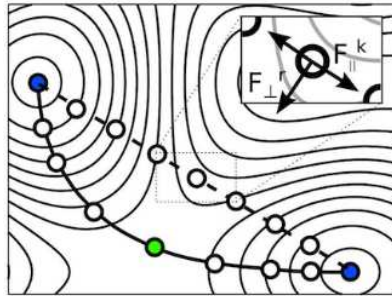


**Figure 12-** Energie de formation de plusieurs types de défauts (mono-lacunes de Zr ou de C, bi-lacunes de C, de Zr ou mixtes et association de 3 lacunes)

En analysant la Figure 12, on identifie rapidement que la mono-lacune de carbone et la bi-lacune de carbone sont, de très loin, les défauts possédant l'énergie la plus faible. Pour des conditions riches en Zr, l'énergie est négative indiquant une facilité de création de ce type de défaut en accord avec la littérature [LI-03].

### 1.3.2 Exemple d'application avec le calcul de l'énergie d'activation du Cs dans $UO_2$ et du coefficient de diffusion associé

Le calcul de l'énergie d'activation est également possible en DFT via une méthodologie appelée *Nudged Elastic Band* (NEB) [JONSSON-1998]. Cette méthode est illustrée sur la Figure 13.



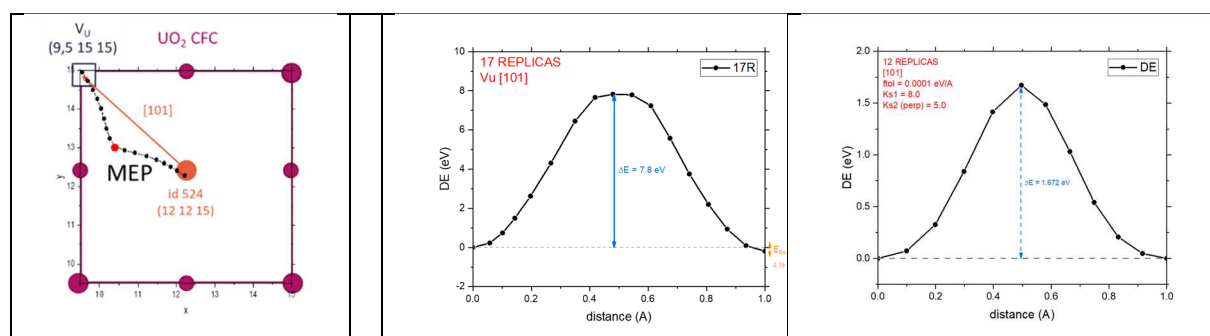
**Figure 13-** Schématisation du principe de la NEB avec les sites initiaux et finaux représentés par les points colorés en bleu et le point col en vert.

On définit un état initial et un état final (points colorés en bleu sur la Figure 13) ainsi qu'une chaîne de répliques (ou images) reliés entre eux par des ressorts (en pointillés sur la Figure 13) de manière à ce que le tout forme une représentation discrète d'un chemin linéaire entre le site initial et final. La méthode consiste à relaxer chaque réplique en minimisant les forces associées. Le chemin optimum se dessine alors (en traits plein sur la Figure 13). Ce chemin est généralement appelé MEP (*Minimum Energy Pathway*) et on définit un (ou plusieurs) point(s) col à franchir (en vert sur la Figure 13). L'énergie d'activation de migration du site initial vers le site final est donc définie comme étant la différence d'énergie entre l'énergie du site initial et celle du point col.

Cependant, ce genre de calcul en DFT est assez coûteux en terme de temps de calcul puisqu'une très grande précision est demandée. D'autre part, avec ce type de calculs *ab initio*, il n'est pas possible d'accéder au terme  $(\Gamma)_0$  et donc au terme  $D_0$  nécessaire pour déterminer le coefficient de diffusion  $D$  qui nous intéresse.

Une stratégie alternative est l'utilisation de la dynamique moléculaire (DM) avec des potentiels empiriques (ou semi-empiriques) qui sont moins gourmands en ressources informatiques. L'avantage

de cette méthodologie est d'utiliser un nombre d'atomes conséquent (100 000 atomes de manière courante pour des systèmes simples) et ainsi incorporer plusieurs défauts (de même nature ou de nature différente) et/ou hétéroatomes. L'inconvénient majeur est la non transférabilité de ces potentiels d'un système vers un autre. S'ils n'existent pas, leur création peut prendre jusqu'à 3 ans de mise au point (une thèse !) et s'ils existent, il faut s'assurer qu'ils sont bien adaptés au système étudié. Lors de la thèse de Clémentine Panetier, nous avons utilisé des potentiels de paires semi-empiriques pour accéder à la migration du césium dans  $\text{UO}_2$ . Ces potentiels de Grimes sont de type Buckingham dans le modèle « rigid ion » et la description des coefficients régissant les interactions  $\text{U}^{4+}\text{-U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}\text{-O}^{2-}$ ,  $\text{Cs}^+\text{-O}^{2-}$ ,  $\text{Cs}^+\text{-U}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}\text{-O}^{2-}$  est donnée dans [GRIMES-1991]. Des calculs, en statique moléculaire, ont été effectués avec la méthodologie CI-NEB (*Climbing Image* - NEB) [HENKELMAN-2000] pour déterminer l'énergie d'activation correspondant à différents chemins de migration pour l'uranium et pour le césium dans  $\text{UO}_2$ . Cette méthodologie est une variante de la méthodologie NEB décrite plus haut qui diffère un peu sur la manière de déterminer le MEP. La Figure 14 présente ainsi l'énergie d'activation pour franchir la barrière de migration d'un atome d'uranium et d'un atome de césium vers une lacune d'uranium.



**Figure 14-** Représentation schématique du MEP pour le déplacement d'un atome vers une lacune d'uranium située vers la direction [101] (a) ; et barrière énergétique correspondant au MEP pour l'atome d'uranium (b) et pour l'atome de césium (c) dans  $\text{UO}_2$

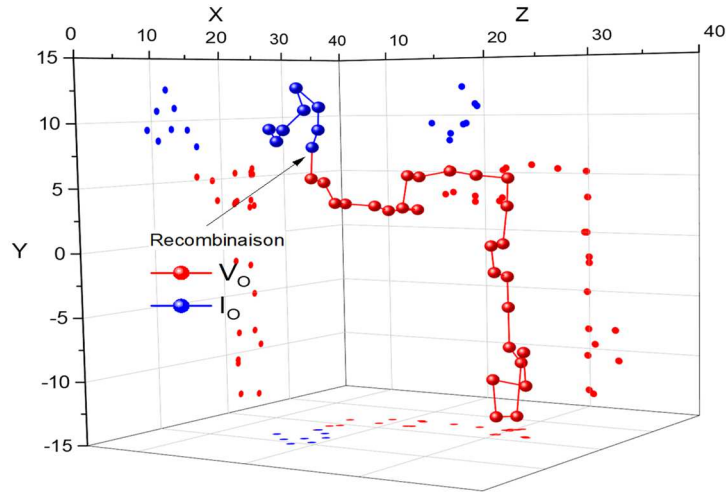
L'énergie d'activation de l'atome d'uranium est de 7,8 eV contre 1,7 eV pour l'atome de césium pour le même chemin [101] vers une lacune d'uranium. Il est donc évident que, pour le même environnement, le coefficient de diffusion du césium sera beaucoup plus élevé que celui de l'uranium. Cependant, il s'agit là de calculs statiques. L'intérêt des potentiels semi-empiriques réside dans leur utilisation en dynamique moléculaire (DM). Suivant l'ensemble thermodynamique visé, il sera alors possible d'étudier la diffusion des atomes du système à une température cible. Pendant le temps de la simulation, si les atomes bougent, différentes méthodologies peuvent alors permettre le calcul du coefficient de diffusion. La méthodologie que nous avons choisie requiert le calcul du MSD (Mean Square Displacement) qui est implémenté dans la plupart des codes comme LAMMPS [PLIMPTON-1995] et qui est présenté dans l'Équation 17.

$$\text{MSD}(t) = \langle r^2(t) \rangle = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$$

**Équation 17-** Equation du Mean Square Displacement (MSD)

Avec :  $r_i(t)$ , la position de l'atome « i » au temps « t »

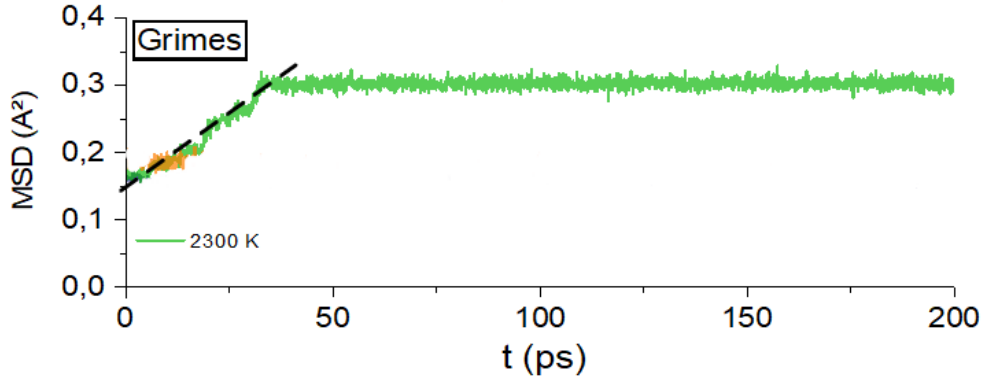
A titre d'illustration, je vais présenter des calculs réalisés pendant la thèse de C. Panetier permettant de suivre la diffusion de l'oxygène dans  $\text{UO}_2$ . Nous avons créé une paire de Frenkel dissociée d'oxygène (un interstitiel d'oxygène localisé loin de sa lacune) dans un système  $\text{UO}_2$  contenant 1500 atomes. Nous avons ensuite soumis le système à une température de 2300 K dans l'ensemble thermodynamique NVE (ensemble micro-canonique) pour suivre la recombinaison de la paire de Frenkel. Le chemin parcouru par la lacune (en rouge) et celui parcouru par l'interstitiel (en bleu) d'oxygène sont représentés sur la Figure 15.



**Figure 15-** Trajectoire d'une lacune d'oxygène ( $V_O$ ) et d'un interstitiel d'oxygène ( $I_O$ ) cherchant à se recombinaison. Les autres atomes du système  $UO_2$  ont été enlevés pour plus de clarté. Visualisation faite sur OVITO [STUKOWSKI-2010]

Il est à noter que le parcours de la lacune (ou de l'interstitiel), sur la Figure 15, ne concerne pas le même atome. Par exemple, l'interstitiel d'oxygène va pousser hors de son site un autre atome d'oxygène qui va, lui-même, devenir un interstitiel et ainsi de suite jusqu'à la recombinaison de la paire de Frenkel.

La Figure 16 présente l'évolution du MSD en fonction du temps de simulation. Comme la recombinaison intervient à 34 ps, il n'y a plus de diffusion au-delà de ce temps et le MSD devient constant.



**Figure 16-** Evolution du MSD de l'oxygène dans un système  $UO_2$  contenant une paire de Frenkel dissociée et dont la trajectoire est décrite sur la Figure 15.

La pente de la droite permet alors de calculer le coefficient de diffusion de l'oxygène d'après l'Équation 17 vue précédemment. Ce coefficient de diffusion est de l'ordre de  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  indiquant ainsi une diffusion rapide dans le réseau.

Nous avons également suivi cette démarche pour la diffusion du césium mais nous n'avons observé que des aller-retours de l'atome de césium vers la lacune d'uranium puis vers son site de départ. Ces résultats sont en accord avec les énergies de migration calculées en statique moléculaire par NEB. En effet, si l'énergie de migration du césium est faible (1,7 eV) facilitant des sauts de césium, l'énergie de migration de l'uranium (7,8 eV) est tellement élevée qu'aucun mouvement d'atome d'uranium ne peut s'effectuer durant le temps de notre simulation en DM. Cela traduit bien que, pour un échantillon d' $UO_2$  peu endommagé, la migration de l'atome d'uranium constitue le facteur limitant à la diffusion du césium (et de la plupart des produits de fission).

### 1.3.3 Résumé sur l'apport des simulations atomistiques pour l'étude de la diffusion atomique dans les solides

Les simulations à l'échelle atomique telles que les calculs *ab initio* (DFT) et l'utilisation de potentiels semi-empiriques, notamment pour l'utilisation de la dynamique moléculaire permettant donc d'obtenir des données cruciales pour la compréhension des mécanismes de diffusion.

Par DFT ou par statique moléculaire, et, moyennant la définition manuelle d'un chemin de migration, il est notamment possible de calculer la barrière énergétique de migration correspondante. Il est également possible de déterminer l'énergie de formation de défauts ponctuels. Ce sont des données importantes mais qui ne présagent pas de la concentration des défauts ou du mécanisme de diffusion d'un hétéro-atome à température ambiante et surtout à haute température dans une céramique nucléaire.

En cela, l'utilisation de la dynamique moléculaire est attractive puisqu'elle permet de travailler à une température cible et de suivre la diffusion des différents atomes (ou des différents défauts) dans des systèmes d'assez grand volume. Cependant, l'obtention de coefficients de diffusion n'est pas toujours aisée et se limite surtout à des atomes (ou défauts) pouvant diffuser rapidement ; c'est-à-dire pour un temps caractéristique maximum de l'ordre de la nanoseconde. Nous avons vu, comme exemple, l'oxygène dont le coefficient de diffusion dans  $\text{UO}_2$  est de l'ordre de  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à une température de 2300 K. Pour la plupart des atomes qui nous intéressent (comme le césium), le coefficient de diffusion attendu à ces températures est plus faible d'environ 4 à 6 ordres de grandeurs. Cela rend impossible l'obtention de tels coefficients de diffusion avec des méthodes de DM « classique ».

## 2 Approche phénoménologique de la diffusion

S'il est difficile d'obtenir des coefficients de diffusion atomique par le calcul, il est possible d'aborder le problème autrement, en établissant notamment un autre formalisme qui permette de les déterminer. Les équations de Fick sont les plus connus des lois de transport de matière. Il s'agit de lois macroscopiques établies par analogie avec des phénomènes similaires tels que la conduction thermique. Ces équations permettent de tenir compte du mouvement collectif des atomes et seront donc plus facilement transposables aux données expérimentales.

### 2.1 L'équation de base du transport de matière

Le cas le plus général est présenté sur la Figure 17. On définit un volume « V » dans lequel la matière se réarrange d'une certaine manière au cours du temps. Ce volume est soumis à un flux d'entrée  $J_1$  et à un flux de sortie  $J_2$ . Les deux flux sont unidirectionnels et traversent une section « A ».

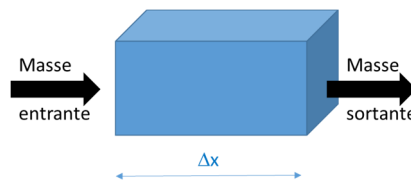


Figure 17- Schéma de base du transport de matière dans un volume « V ».

Le flux de sortie  $J_2$  est donc conditionné au changement spatial de flux dans le volume considéré comme indiqué dans l'Équation 18.

$$J_2 = J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x$$

Équation 18- Définition du flux de sortie ( $J_2$ ) en fonction du flux d'entrée ( $J_1$ ) et de la variation de flux dans le volume V considéré

De plus, le réarrangement de matière dans le volume  $V$  au cours du temps, pendant un intervalle temporel  $\Delta t$ , se fait sous l'impulsion des flux d'entrée et de sortie. La formulation mathématique est donnée dans l'Équation 19.

$$V \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = A J_1 - A J_2$$

**Équation 19-** Expression du réarrangement spatial des atomes en fonction des flux d'entrée et de sortie traversant une section  $A$  d'un volume  $V$ .

En combinant l'Équation 19 avec l'Équation 18 et en remarquant que la quantité  $\{V / A\}$  est en réalité  $\Delta x$ , on obtient l'Équation 20 qui est l'équation de base du transport de matière unidirectionnel.

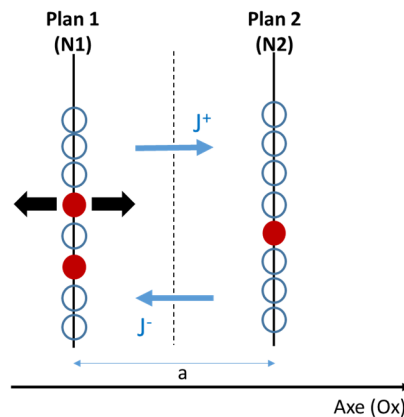
$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

**Équation 20-** Loi de base pour le transport de matière

Cette équation générale de transport est valable pour la diffusion des particules, de la chaleur, ... Toute la question est donc maintenant de connaître la nature du flux dans le volume considéré.

## 2.2 Le flux dispersif : les deux premières lois de Fick

En ce qui concerne la dispersion de matière dans un solide, plusieurs hétéroatomes sont placés dans un solide monoatomique répartis sur deux plans séparés par une distance «  $a$  ». Ces plans contiennent un nombre différent d'hétéroatomes ( $N_1$  pour le plan 1 et  $N_2$  pour le plan 2). Nous nous restreignons à un problème à une dimension, ce qui fait que l'hétéroatome n'a que deux possibilités pour migrer comme on peut le voir sur la Figure 18 avec les flèches noires.



**Figure 18-** Schématisation de la diffusion à 1D d'hétéroatomes (en rouge) présents en quantités différentes sur deux plans cristallins.

Deux flux contraires «  $J^+$  » et «  $J^-$  », équiprobables, s'établissent proportionnels à la fréquence de saut «  $\Gamma$  » des hétéroatomes sur l'axe (Ox) vers l'un des sites libres des plans adjacents. Cela se traduit mathématiquement par l'Équation 21.

$$J^+ = \frac{\Gamma N_1}{2} \quad \text{et} \quad J^- = \frac{\Gamma N_2}{2}$$

**Équation 21-** Flux des hétéroatomes dans le sens positif de l'axe (Ox) ou dans le sens contraire.

Si on considère que les sauts, du plan 1 vers le plan 2 ou inversement, ne sont pas instantanés, alors la répartition entre les plans se fait selon une concentration linéique donnée dans l'Équation 22.

$$C_1 = \frac{N_1}{a} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{N_2}{a}$$

**Équation 22-** Concentration linéique des hétéroatomes.

Le flux total « J » des hétéroatomes sera égal à la somme algébrique des différents flux. En combinant l'Équation 21 avec l'Équation 22, et en considérant un gradient de concentration chimique sur la distance « a » tel que  $\frac{\partial C}{\partial x} = \left(\frac{C_2 - C_1}{a}\right)$ , nous obtenons l'Équation 23.

$$J = \Gamma a \frac{(C_1 - C_2)}{2} = -\frac{\Gamma a^2}{2} \frac{\partial C}{\partial x}$$

**Équation 23-** Flux total dispersif pour des hétéroatomes dans un solide

La quantité  $\frac{\Gamma a^2}{2}$  représente le coefficient de diffusion « D » des hétéroatomes dans le volume V pour un problème à une dimension. On peut d'ailleurs noter, qu'à trois dimensions, on retrouve le formalisme d'Einstein. On obtient ainsi la première loi de Fick (Équation 24).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

**Équation 24-** Première loi de Fick

Lorsqu'on utilise le flux défini par la première loi de Fick dans l'équation de base du transport, on obtient la deuxième loi de Fick (Équation 25).

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

**Équation 25-** Deuxième loi de Fick

Dès qu'une espèce chimique considérée possède un gradient de concentration dans un solide donné, alors il est possible d'utiliser cette équation pour déterminer son coefficient de diffusion. Certaines solutions analytiques seront détaillées dans l'un des chapitres résultats (chapitre 4). Cependant, il est déjà important de noter que certains de nos systèmes seront plus simples à analyser juste par leurs symétries de réseau. Par exemple, le carbure de zirconium et le dioxyde d'uranium cristallisent dans un système cubique. A priori, chaque direction est équivalente et il est donc possible de se ramener à un problème de migration à une dimension. A l'inverse, le graphite et le carbure de bore cristallisent dans un système hexagonal dont les axes « a » et « c » ne sont pas équivalents. En toute rigueur, il faudrait distinguer la diffusion sur chaque axe.

## 2.3 Généralisation de l'équation de transport

Il est possible d'additionner des flux différents traduisant plusieurs mécanismes de transport. On obtient ainsi une équation générale de transport par rapport à différents flux (Équation 26).

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (J_{\text{disp}} + J_x + \dots)$$

**Équation 26-** Equation de transport avec différents flux non connus

Le flux dispersif étant le plus courant, on part généralement de la deuxième loi de Fick que l'on complète par d'autres flux de matière. Nous allons considérer deux cas : celui du flux advectif et celui d'une non conservation de matière dans le volume V.

### 2.3.1 Le flux advectif (transport unidirectionnel)

Nous considérons toujours un problème à une dimension. Cette fois, le flux ne pourra prendre qu'un seul sens. Si on reprend la même démarche que pour le flux dispersif, alors le flux total se définit simplement avec  $J^+$  ou  $J^-$ . Nous choisissons arbitrairement  $J^+$ , soit le sens positif de l'axe (Ox). On obtient le flux advectif pour un hétéroatome dans un solide de volume V (Équation 27).

$$J = a \Gamma C$$

**Équation 27-** Expression du flux advectif pour un hétéroatome dans un solide

Lorsqu'on remplace ce flux dans l'équation de base du transport, et en posant un terme de vitesse tel que :  $u = aI$  ; alors on obtient l'Équation 28.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} [u(x) \cdot C(x, t)]$$

**Équation 28-** Loi de transport selon un flux advectif

On remarque que ce mode de migration concerne un transport unidirectionnel dans un seul sens pour tous les hétéroatomes. Ce genre de migration n'est possible que sous l'effet d'une source extérieure qui « attire » de la même manière tous les atomes.

### 2.3.2 La non conservation de matière (relâchement)

Toutes les hypothèses, jusqu'ici, ont été faites pour une conservation de la matière dans le volume V considéré. Or, il est possible d'introduire un terme de perte (-k) qui traduit justement cette non conservation de la matière. Il s'agira donc d'un flux de matière sortant défini par l'Équation 29.

$$J = -k \cdot C$$

**Équation 29-** Expression du flux lors d'une perte de matière dans le volume V

De la même manière que précédemment, on remplace le flux dans l'Équation 20 pour obtenir la loi de transport lors d'une perte de matière (Équation 30).

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} [-k \cdot C(x, t)]$$

**Équation 30-** Loi de transport selon un flux de perte de matière

### 2.3.3 Généralisation de l'équation de transport

Si on considère que tous les flux peuvent survenir en même temps, alors en prenant l'équation 30, nous obtenons l'équation générale de transport (Équation 31)

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(x) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} [u(x) \cdot C(x, t)] + \frac{\partial}{\partial x} [k \cdot C(x, t)]$$

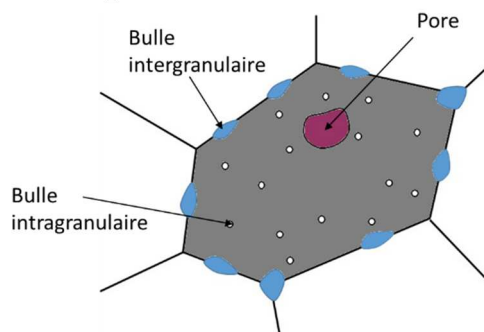
**Équation 31-** Loi générale de transport pour un flux dispersif – advectif sans conservation de matière

Il est évidemment possible de complexifier encore l'équation générale du transport en ajoutant un terme de flux de sédimentation par exemple ou des termes de création de matière. Dans mes recherches, je me suis majoritairement intéressé à l'évolution du gradient de concentration chimique d'une espèce, et donc au coefficient de diffusion. Cependant, plusieurs facteurs sont parfois corrélés au gradient de concentration chimique et influencent donc directement le coefficient de diffusion. On parle alors de coefficient de diffusion apparent pour englober tous ces phénomènes.

## 3 Diffusion apparente

Dans nos travaux, nous nous intéressons à des matériaux polycristallins pouvant contenir des défauts étendus tels que des joints de grains, des dislocations, des porosités, ... Ces défauts peuvent agir soit comme des accélérateurs de diffusion, soit comme des pièges pour l'espèce chimique diffusante. D'autre part, l'élément lui-même -selon les conditions environnantes (température, pression, ...)- peut changer de nature et modifier ainsi sa mobilité. Matzke a réalisé une approche analytique en détaillant les différents phénomènes affectant le gradient de concentration chimique [MATZKE-1980] lorsqu'il étudiait le relâchement des gaz nobles dans le combustible en réacteur et que je vais utiliser ici. Nous avons vu, dans le premier chapitre, l'importance du RGF notamment en conditions normales de fonctionnement de réacteur. Cette thématique a donc été intensivement étudiée et constitue une base solide pour nous intéresser aux différents mécanismes de diffusion affectant les éléments volatils dans les céramiques de manière générale et dans UO<sub>2</sub> en particulier.

Un grain de combustible contenant le gaz de fission sous différentes formes est représenté sur la Figure 19 reprise d'après [BLAIR-2008].



**Figure 19-** Grain de combustible contenant du gaz de fission sous plusieurs formes (atomique, bulles)

Selon la température et les défauts en présence, les gaz de fission se retrouvent piégés sous forme de bulles, soit à l'intérieur du grain (bulle intragranulaire), soit aux joints de grains (bulle intergranulaire). Les différents types de mécanismes affectant la diffusion sont donnés dans la suite de ce paragraphe.

### 3.1 Diffusion atomique pure ( $D_{at}$ )

La diffusion atomique correspond à la diffusion d'un atome tel que décrit dans la première partie de ce chapitre. Les défauts éventuellement mis en jeu lors de la diffusion sont uniquement activés thermiquement. Si l'on se réfère à la Figure 19, les atomes sont dissous dans les grains et vont diffuser vers des surfaces libres (porosité, joint de grain, surface, ...). Si on compare ce cas à des conditions opérationnelles, ce mécanisme peut survenir pour du « fresh fuel » (combustible en début de cycle d'irradiation) avec des concentrations très faibles de l'espèce considérée permettant de se situer en-dessous du seuil de solubilité.

Cette catégorie de diffusion est compliquée à reproduire en laboratoire et c'est pour cela que les méthodes de simulations atomistiques sont particulièrement attractives. Expérimentalement, il faut introduire l'espèce en concentration très faible. Si on prend l'exemple de l'étude de la diffusion de l'iode dans  $UO_2$ , il faut que la concentration soit de l'ordre de 0,1 ppm atomique ([HOCKING-2001] et [SAIDY-2008]). Evidemment, il faut également des techniques permettant de sonder de si faibles concentrations. En cela, comme on le verra dans le chapitre 3, la sonde ionique est plutôt adaptée pour l'analyse d'éléments s'ionisant facilement comme les halogènes (et donc l'iode).

### 3.2 Diffusion atomique liée aux défauts ( $D_{trap}$ )

Les défauts considérés dans un matériau, pour ce mécanisme, sont typiquement créés lors d'une irradiation préalable. On considère ensuite uniquement l'impact de la température pour la diffusion dans un second temps. Les atomes diffusants vont se lier aux nombreux défauts en présence. Ils peuvent être piégés dans ces défauts et devenir immobiles ou bien créer une nouvelle entité diffusante {défaut+atome} grâce à la température. La concentration atomique, la proportion de défauts et la température sont les trois paramètres clés de ce mécanisme qui vont gouverner la compétition entre précipitation et diffusion.

Cette catégorie est l'une des plus étudiée d'une manière générale. Il est possible d'irradier un matériau en réacteur ou avec des accélérateurs de particules pour créer des défauts et introduire l'espèce étudiée en concentration contrôlée. Ensuite, ce matériau est soumis à un traitement thermique pour activer la diffusion.

### 3.3 Diffusion atomique liée aux défauts ( $D_{\text{trap, in pile}}$ ) sous irradiation

On considère, dans cette partie, que le grain d'un matériau est soumis de manière continue à une irradiation. Cela a pour conséquence immédiate d'avoir un flux continu de création de défauts. En toute rigueur, il faudrait donc (comme pour le mécanisme précédent) définir un système d'équations à dérivées partielles (EDP) prenant en compte un coefficient de diffusion liant défaut et atomes. Si on considère un mécanisme lacunaire, alors une paire {lacune-atome} (notée {V-A}) diffusante sera créée. La diffusion serait alors gouvernée par l'Équation 32 (en considérant les coefficients de diffusion indépendants de la profondeur  $x$ ).

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_V}{\partial t} &= D_V \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + k \cdot C_V \\ \frac{\partial C_A}{\partial t} &= D_{\text{trap}} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}\end{aligned}$$

**Équation 32-** Système d'équations de la diffusion d'une paire lacune-atome

Avec :  $D_{\text{trap}} = D_{AV} C_V \left( 1 + \frac{C_A}{C_V} \frac{\partial C_V}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial C_A} \right)$   
 $C_A$ , la concentration atomique de l'espèce considérée  
 $C_V$  et  $D_V$ , la concentration en lacunes et le coefficient de diffusion associé

Dans cette équation, le terme «  $+k \cdot C_V$  » représente le terme de création de lacunes dans le système considéré.

Cette catégorie de diffusion est compliquée à suivre expérimentalement ne serait-ce que pour avoir accès à un irradiateur pendant un temps suffisamment long afin de faire diffuser l'espèce considérée. D'autre part, d'autres phénomènes liés à la nature et à la vitesse des ions incidents ainsi qu'à leurs types d'interactions dans le matériau lors de leur ralentissement peuvent interférer.

### 3.4 Diffusion effective liée aux bulles de gaz ( $D_{\text{eff}}$ )

Généralement, un coefficient de diffusion effectif est défini pour modéliser la compétition entre le processus de remise en solution<sup>15</sup> et celui de piégeage par des bulles. L'un des premiers modèles appliqué au xénon dans  $\text{UO}_2$  est celui de Speight (cf. Équation 33).

$$D_{\text{eff}} = \frac{D \cdot b}{(b + g)}$$

**Équation 33-** Equation de Speight pour la diffusion effective du xénon dans  $\text{UO}_2$

Avec :  $D$ , coefficient de diffusion atomique du xénon dans  $\text{UO}_2$   
 $b$ , taux de remise en solution du xénon  
 $g$ , taux de piégeage du xénon dans les bulles

Cette équation est difficile à mettre en œuvre car les termes «  $g$  » et surtout «  $b$  » sont compliqués à obtenir expérimentalement. Evidemment, la microscopie électronique à transmission (MET) est particulièrement adaptée pour suivre l'évolution de bulles.

### 3.5 Diffusion des bulles de gaz ( $D_{\text{bulles}}$ )

Cette catégorie repose sur la migration de bulles en tant qu'entité propre suivant une trajectoire brownienne ou influencée par un gradient (par exemple de température). Les deux mécanismes majeurs sont la diffusion en surface et celle en volume. La diffusion en volume est indépendante de la taille de la bulle alors que la vitesse de diffusion en surface est proportionnelle à l'inverse du rayon de la bulle. Catlow et Wood [CATLOW-1976] ont réuni le résultat de plusieurs expériences dans  $\text{UO}_2$  qui montrent les deux mécanismes. Ils en concluent que ces mécanismes sont tous deux dépendants (dans  $\text{UO}_2$ ) de la diffusion des lacunes d'uranium et que la diffusion en surface est quasiment toujours prépondérante sur la diffusion en volume.

<sup>15</sup> La remise en solution est un phénomène qui consiste au départ d'un atome à partir d'une bulle (ou d'un précipité de manière générale) pour s'incorporer dans la matrice « hôte ».

### 3.6 Modélisation du coefficient de diffusion apparent en fonction des conditions réacteurs

En réacteur, le coefficient de diffusion apparent «  $D_{app}$  » dépend majoritairement de la température et du flux d'irradiation ; ce qui a poussé Killeen et Turnbull [KILLEEN-1984] à proposer la formulation de l'Équation 34.

$$D_{app} = D_{ther} + D_{ather} + D_{mixte}$$

**Équation 34-** Modélisation du coefficient de diffusion apparent en condition réacteur selon Killeen et Turnbull [KILLEEN-1984]

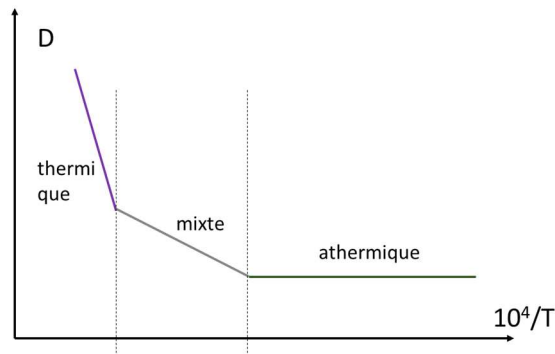
Avec :

$D_{ther}$ , le coefficient de diffusion thermique qui ne dépend que de la température comme vu dans l'équation d'Arrhenius (équation x)

$D_{ather}$ , le coefficient de diffusion athermique qui ne dépend que du flux d'irradiation (la diffusion se fait uniquement par chocs balistiques), de telle sorte que :  $D_{ather} = a \cdot \dot{F}$  avec  $a$  une constante

$D_{mixte}$ , le coefficient de diffusion mixte qui correspond à une diffusion assistée par irradiation. L'irradiation crée les lacunes qui permettent à l'élément de diffuser grâce à la température. Ce terme est modélisé de différentes manières.

D'après cette équation, les trois régimes sont indépendants et vont avoir une prépondérance différente en fonction de la température. Par exemple, comme on peut le voir sur la Figure 20, le régime athermique est prédominant à basse température.



**Figure 20-** Schéma présentant les régimes de prépondérance du coefficient de diffusion thermique, mixte et athermique en fonction de l'inverse de la température

L'avantage de cette formulation est de ne pas faire apparaître la concentration en défauts qui est souvent une inconnue dans la plupart des expériences. Il est à noter qu'il est quasiment impossible d'accéder la diffusion purement athermique en conditions laboratoires de par la faible valeur du coefficient de diffusion qui nécessite donc un temps d'irradiation et/ou un flux important difficilement accessibles.

## 4 Spécificités de mes recherches pour la détermination des coefficients de diffusion

En réacteur, le combustible est soumis à plusieurs facteurs (température, irradiation, oxydation, ...) susceptibles d'accélérer la migration de divers éléments tels que les produits de fission. Ces facteurs multiples impliquent qu'il est donc difficile de décorrélérer l'influence de tel ou tel paramètre et d'appliquer les lois physiques de manière indépendante. Il est donc d'usage d'utiliser le terme coefficient de diffusion « apparent » pour parler de la diffusion d'une espèce. Tout l'intérêt des expériences en laboratoire ou des calculs atomistiques est donc d'étudier séparément chaque cas en faisant varier le moins de paramètres possibles. Mais même ainsi, il n'est pas aisé de trouver les techniques (expérimentales ou théoriques) adaptées selon l'espèce et le matériau étudiés.

L'une des méthodes expérimentales les plus courantes pour la détermination d'un coefficient de diffusion se base sur le modèle de Booth [BOOTH-1957]. Cette méthode consiste à mesurer le relâchement de l'espèce étudiée hors du matériau puis de faire l'hypothèse qu'il intervient après la

diffusion apparente de l'espèce. L'équation maîtresse se base sur l'hypothèse de grains sphériques et lie alors la fraction de gaz relâchée « f » et le coefficient de diffusion « D » (dont l'unité est en s<sup>-1</sup>) tel qu'indiqué dans l'Équation 35.

$$f\left(\frac{t}{\tau}\right) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{n^2 \pi^2 t}{\tau}\right]$$

**Équation 35-** Equation de Booth

Avec : le terme  $\frac{t}{\tau}$  qui est la variable adimensionnée de la fonction « f » et qui est exprimée comme étant :  
 $\frac{t}{\tau} = \frac{D \cdot t}{a^2}$ , a étant le rayon d'un grain

La résolution de cette équation se fait généralement en considérant deux cas qui permettent de faire des simplifications comme montrées sur les Équation 36.

$$\begin{aligned} \text{Si } \frac{t}{\tau} \gg 0,1, \quad f &\rightarrow 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 t}{\tau}\right] \\ \text{Si } \frac{t}{\tau} < \frac{1}{\pi^2}, \quad f &\rightarrow \sqrt{\frac{36t}{\pi\tau}} - 3 \frac{t}{\tau} \end{aligned}$$

**Équation 36-** Approximations de l'équation de Booth

Cette méthodologie comporte plusieurs inconvénients parmi lesquels celui de considérer une population homogène de grains sphériques ; ce qui n'est jamais le cas surtout dans le combustible nucléaire dont les tailles et les formes peuvent différer de manière importante.

La démarche que je privilégie consiste à :

- suivre expérimentalement l'évolution du gradient de concentration de manière directe. Contrairement au modèle de Booth, l'accès à la distribution chimique permet d'utiliser l'équation de Fick avec les différentes alternatives vues précédemment selon le cas considéré et en déduire ainsi un coefficient de diffusion ;
- utiliser la modélisation à l'échelle atomique pour expliquer les mécanismes de diffusion en se basant sur les données expérimentales.

Les expériences constituent une part importante de ma recherche et je vais donc développer, dans la suite, la méthodologie expérimentale mise en place et les principaux résultats expérimentaux. En quelques mots, une distribution gaussienne est créée grâce à l'introduction de l'élément d'intérêt dans un matériau par implantation ionique. Ce gradient de concentration chimique sera modifié lors de recuits thermiques ou d'irradiations de l'échantillon. La mesure de la distribution chimique et de son évolution se fait majoritairement par les faisceaux d'ions dans mes recherches. Une fois ces distributions mesurées, un modèle de diffusion est appliqué pour en déduire des coefficients de diffusion en fonction de la température. Cela permet ainsi de déterminer l'énergie d'activation (grâce à la loi d'Arrhenius) qui fait souvent le lien avec la modélisation à l'échelle atomique. Ce jeu de comparaison entre les modélisations et l'expérience permet (dans l'idéal) d'établir différents modèles de diffusion.

## Chapitre 3 - Méthodologie des études menées

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales auxquelles j'ai été directement confronté ainsi que la préparation des échantillons qui conditionne toute étude paramétrique. L'approche expérimentale, des différents projets auxquels j'ai participé, se divise en trois parties comme présenté sur la Figure 21. Les principaux instituts / laboratoires partenaires qui participent ou qui ont participé aux travaux sont indiqués dans chaque partie où interviennent leurs compétences.

La démarche générale se résume de la manière suivante. Tout commence par un échantillon vierge (noté état « 0 ») qui est caractérisé le plus complètement possible (taille des grains, stœchiométrie, ...). Ensuite, l'élément d'intérêt est introduit dans l'échantillon par implantation ionique (c'est l'état initial noté « i »). Puis, l'échantillon est soumis à des traitements (stress) qui sont majoritairement des recuits thermiques (entre 300 et 2000°C selon l'étude) ou bien ponctuellement des irradiations. On obtient ainsi l'état final (noté « f »). L'échantillon est alors de nouveau caractérisé pour suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques du matériau ainsi que l'évolution de la distribution de l'élément implanté.

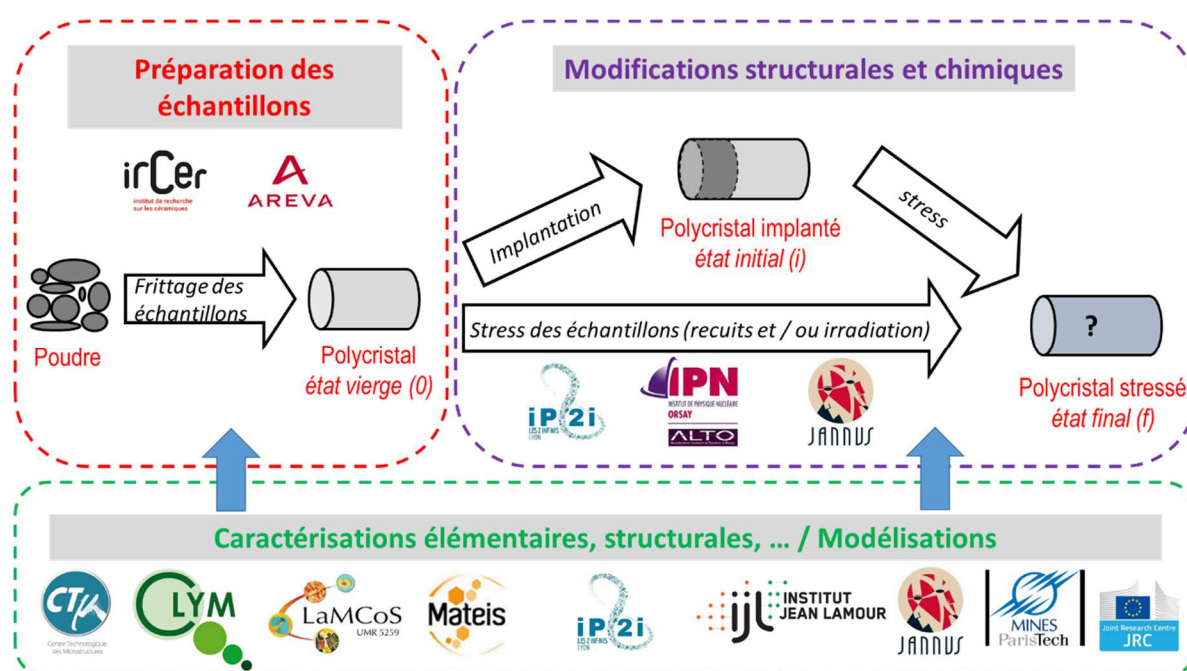


Figure 21- Représentation schématique de la méthodologie mise en place pour l'étude des différents projets.

### 1. Préparation des échantillons

La première partie consiste en la préparation des matériaux d'étude. Ces derniers sont nommés échantillons vierges puisqu'ils n'ont subis aucun traitement ; c'est l'état « 0 ». Les paramètres qu'il convient de contrôler (tant que possible) et de connaître sont, *a minima* : la distribution en taille des grains, la porosité et la concentration des différents éléments chimiques constitutifs du matériau. Le groupe ACE de l'IP2I Lyon n'ayant pas de compétences dans la mise en forme des échantillons, cette étape est prise en charge par un laboratoire extérieur ou bien les échantillons sont directement achetés. Nous collaborons particulièrement avec l'IRCER (Institut de Recherche sur les CERamiques) à Limoges puisque leurs chercheurs sont notamment spécialisés dans l'élaboration et la mise en forme des carbures. Ce sont eux qui nous ont fournis en carbure de bore ( $B_4C$ ) et en carbure de zirconium ( $ZrC$ ). Pour nos études portant sur le combustible  $UO_2$ , nous avons fait appel à FRAMATOME (ex-AREVA NP) pour obtenir des polycristaux similaires à ceux utilisés en CNPE. Cependant, pour nos études (pour des questions de radioprotection) la teneur en U-235 est appauvrie entre 0,2 et 0,3 %. Enfin, nous avons utilisé deux types d'échantillons pour les études sur le graphite : (i) du HOPG Grade SPI-1 obtenu chez SPI 4 Supplies via Neyco SA, (ii) ainsi que des échantillons de graphite nucléaire (non actif) provenant du réacteur SLA2.

## 2. Modifications structurales et chimiques

La seconde partie consiste à induire des modifications structurales et/ou chimiques dans les échantillons que ce soit au cours de leur préparation (polissage ; implantation ionique ; guérison des défauts de polissage) ou de leur mise sous stress (traitement thermique et/ou irradiation).

### 2.1 Polissage des échantillons et guérison des défauts induits

Avant tout, il convient de polir une des surfaces des échantillons puisque la plupart des caractérisations sont des analyses de surface qui requièrent une surface plane. Le polissage est généralement effectué à l'IP2I sauf dans le cas des céramiques contenant de l'uranium et du plutonium. Pour éviter toute mise en suspension de matière radioactive dans l'air, le polissage est réalisé sous boîte à gants (pour les échantillons  $\text{UO}_2$ ) voire en cellule blindée (pour les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium notamment les GIGONDAS). N'étant pas équipés à l'IP2I, nous avons sous-traité cette étape à la société PrimeVerre à Montpellier pour les échantillons d' $\text{UO}_2$  et aux techniciens sur l'installation ATALANTE (CEA Marcoule) pour les GIGONDAS. Le polissage étant une action mécanique, de nombreux défauts sont induits sous la surface des échantillons. Il s'agit principalement de défauts étendus tels que des boucles de dislocations si l'on se réfère, par exemple, aux travaux de Grim sur le carbure de silicium [GRIM-2006].

Il est alors important de guérir ces défauts qui sont autant d'artefacts pouvant biaiser une étude de diffusion. Pour cela, des traitements thermiques sont appliqués aux échantillons à l'IP2I grâce à différents fours qui sont présentés sur la Figure 22.

Le Pekly et le Nabertherm sont des fours tubulaires en alumine. L'échantillon est inséré directement dans le tube en alumine pour le Nabertherm ou bien dans un tube en quartz lui-même inséré dans le tube en alumine pour le Pekly.

Pour le four à induction, l'échantillon est positionné au milieu de deux spires produisant un champ électromagnétique intense. Si l'échantillon est un bon conducteur électrique, les courants de Foucault induits dans l'échantillon génèrent directement le chauffage par effet Joule. S'il ne l'est pas, l'échantillon est placé sur un porte-échantillon qui, lui, est un bon conducteur électrique (comme le tungstène) pour être chauffé par conduction thermique. Le tube en quartz n'étant pas en contact direct avec un élément conducteur, il ne sera donc pas chauffé (ou très peu) au cours des recuits. Il s'agit d'un point important puisque le quartz commence à se desquamer à partir de  $1200^\circ\text{C}$ .



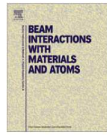
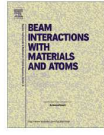
**Figure 22-** Photos de trois des fours tubulaires de la salle des fours de l'IP2I. A gauche, le Pekly ; au milieu, le four à induction ; et à droite, le Nabertherm.

Tous ces fours peuvent fonctionner sous vide grâce à des pompes turbo-moléculaire et/ou primaires, ou bien avec une atmosphère gazeuse telle que l'Argon ou bien le Varigon qui est mélange entre l'argon et un certain pourcentage d'hydrogène (généralement, nous avons utilisé 2 % ou 5 % d' $\text{H}_2$ ). Le Tableau 4 résume les différentes propriétés de ces fours. A noter que le Nabertherm est équipé de pièges à humidité et à oxygène pour éviter toute oxydation non désirée lors des recuits à haute température ( $1600^\circ\text{C}$ ). Ce dispositif a été mis en place au cours de la thèse de Benoît Marchand avec l'aide de Raphaël Fillol.

**Tableau 4- Propriétés des fours utilisés à l'IP2I**

|                         | <b>Limite en vide<br/>(pression résiduelle)</b> | <b>Atmosphère gazeuse</b>                            | <b>Gamme de<br/>température</b>                   |
|-------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>Pekly</b>            | $> 10^{-8}$ mbars                               | Possible via une micro-fuite mais en faible quantité | 300 – 1200 °C                                     |
| <b>Nabertherm</b>       | $> 10^{-3}$ mbars                               | Ar, Varigon, He, ...                                 | 300 – 1700 °C                                     |
| <b>Four à induction</b> | $> 10^{-8}$ mbars                               | Possible via une micro-fuite mais en faible quantité | 800 à plus de 2000°C<br>(dépend de l'échantillon) |

Tous les échantillons subissent un premier recuit de dégazage à 1000°C pendant environ 10 heures sous vide secondaire dans le Pekly afin de désorber les différentes impuretés présentes en surface. Ensuite, un protocole spécifique à chaque échantillon a été mis en place pour guérir les défauts créés par le polissage. Afin de vérifier l'efficacité du protocole, nous avons collaboré avec Nikolay Djourellov à l'INRNE (Sofia, Bulgarie) pour réaliser des analyses par spectroscopie d'annihilation de positons (SAP). Cette technique permet de sonder les défauts lacunaires de différents volumes dans le matériau. Le protocole a finalement été validé pour le carbure de zirconium [DJOURELOV-2011], pour le dioxyde d'uranium [DJOURELOV-2013] et pour le carbure de bore [VICTOR-2015].

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| <p>Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 269 (2011) 2709–2714</p> <div>  <div> <p>Contents lists available at <a href="#">SciVerse ScienceDirect</a></p> <p><b>Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B</b></p> <p>journal homepage: <a href="http://www.elsevier.com/locate/nimb">www.elsevier.com/locate/nimb</a></p> </div>  </div> <p><b>Xe-implanted zirconium oxycarbide studied by variable energy positron beam</b></p> <p>N. Djourellov<sup>a,*</sup>, G. Gutierrez<sup>b</sup>, H. Marinov<sup>a</sup>, E. Popov<sup>a</sup>, N. Toulhoat<sup>b,c</sup>, N. Moncoffre<sup>b</sup>, Y. Pipon<sup>b,d</sup>, P. Nédélec<sup>b</sup></p>                                                                                                                |  |
| <p>Journal of Nuclear Materials 443 (2013) 562–569</p> <div>  <div> <p>Contents lists available at <a href="#">ScienceDirect</a></p> <p><b>Journal of Nuclear Materials</b></p> <p>journal homepage: <a href="http://www.elsevier.com/locate/jnucmat">www.elsevier.com/locate/jnucmat</a></p> </div>  </div> <p><b>Study of temperature and radiation induced microstructural changes in Xe-implanted UO<sub>2</sub> by TEM, STEM, SIMS and positron spectroscopy</b></p> <p>Nikolay Djourellov<sup>a,*</sup>, Benoît Marchand<sup>b,c</sup>, Hristo Marinov<sup>a</sup>, Nathalie Moncoffre<sup>b</sup>, Yves Pipon<sup>b,d</sup>, Nicolas Bérerd<sup>b,d</sup>, Patrick Nédélec<sup>b</sup>, Louis Raimbault<sup>e</sup>, Thierry Epicier<sup>b,f</sup></p>                           |  |
| <p>Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 365 (2015) 30–34</p> <div>  <div> <p>Contents lists available at <a href="#">ScienceDirect</a></p> <p><b>Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B</b></p> <p>journal homepage: <a href="http://www.elsevier.com/locate/nimb">www.elsevier.com/locate/nimb</a></p> </div>  </div> <p><b>Structural modifications induced by ion irradiation and temperature in boron carbide B<sub>4</sub>C</b></p> <p>G. Victor<sup>a,*</sup>, Y. Pipon<sup>a,b</sup>, N. Bérerd<sup>a,b</sup>, N. Toulhoat<sup>a,c</sup>, N. Moncoffre<sup>a</sup>, N. Djourellov<sup>d,e</sup>, S. Miro<sup>f</sup>, J. Baillet<sup>a</sup>, N. Pradeilles<sup>g</sup>, O. Rapaud<sup>g</sup>, A. Maître<sup>g</sup>, D. Gosset<sup>h</sup></p> |  |

## 2.2 Implantation ionique des échantillons

Une fois les défauts de polissage guéris, un accélérateur électrostatique est utilisé pour implanter des ions dans l'échantillon cible à une profondeur qui est fonction de l'énergie de ces ions (en keV). La quantité d'ions implantée, appelée fluence (généralement en ions.cm<sup>-2</sup>), est l'intégrale sur le temps du courant ionique par rapport à la surface exposée au faisceau d'irradiation.

La plupart des implantations de nos études a été réalisée sur l'implanteur IMIO400 de l'IP2I par Angela Perrat-Mabillon puis, après son départ à la retraite, par Anthony Duranti. Il s'agit d'un accélérateur de tension nominale 400 kV équipé d'une source de type Bernas-Nier permettant l'utilisation d'espèces gazeuses, liquides ou solides. Grâce à cette source, quasiment tous les éléments de la classification périodique peuvent être implantés. L'énergie maximale d'implantation est directement proportionnelle à la tension nominale et à la charge de l'ion.

Les échantillons GIGONDAS, de par leur nature très radioactive, ont été implantés en hélium-3 sur CASIMIR [RAEPSAET-2009] qui est la ligne chaude du LEEL (CEA Saclay) abritant un accélérateur de tension nominale 3,75 MV.

Le Tableau 5 résume les conditions (énergie et fluence) des différentes implantations effectuées lors des études que j'ai menées et qui nous intéressent dans ce manuscrit.

**Tableau 5-** Conditions d'implantation (énergie et fluence visée) des différents isotopes introduits dans les matrices présentées dans ce manuscrit

|                       | He-3                                              | Xe-136                                                                                 | H-2                                                           | Cs-133                                                                                 | Mo-95                                                                                    |
|-----------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>UOx ou MOx</b>     | 2,9 MeV<br>5×10 <sup>15</sup> at cm <sup>-2</sup> | 800 keV<br>10 <sup>15</sup> et 10 <sup>16</sup> at cm <sup>-2</sup>                    | -                                                             | 800 keV<br>10 <sup>14</sup> ; 10 <sup>15</sup> et 10 <sup>16</sup> at cm <sup>-2</sup> | 400 keV<br>10 <sup>15</sup> ; 10 <sup>16</sup> et 5×10 <sup>16</sup> at cm <sup>-2</sup> |
| <b>B<sub>4</sub>C</b> | -                                                 | -                                                                                      | 90 keV<br>5×10 <sup>14</sup> à 5×10 <sup>16</sup>             | -                                                                                      | -                                                                                        |
| <b>ZrC</b>            | -                                                 | 800 keV<br>10 <sup>15</sup> ; 10 <sup>16</sup> et 10 <sup>17</sup> at cm <sup>-2</sup> | -                                                             | -                                                                                      | -                                                                                        |
| <b>Graphite</b>       | -                                                 | -                                                                                      | 70 ; 200 et 390 keV<br>5×10 <sup>16</sup> at cm <sup>-2</sup> | -                                                                                      | -                                                                                        |

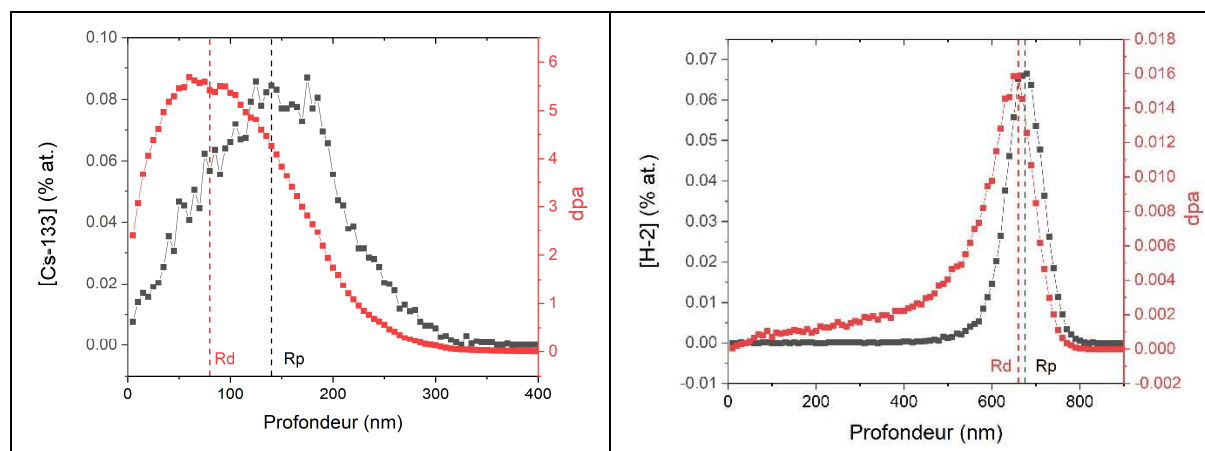
### 2.2.1 Modélisation des implantations ioniques

L'implantation d'un isotope dans un solide résulte en une distribution en concentration quasi gaussienne. Le code le plus utilisé pour ces applications est, sans conteste, le logiciel SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [ZIEGLER-2010]. Ce code permet de calculer la distribution en ions implantés dans un matériau. Trois paramètres vont nous intéresser pour caractériser cette distribution : (i) le parcours projeté (Rp), (ii) la concentration maximale à cette profondeur et, (iii) l'écart-type de la distribution. Le succès de ce code réside surtout en sa capacité à évaluer -de manière simplifiée- l'endommagement du matériau en calculant une distribution d'atomes déplacés de leurs sites aussi appelé dpa (de l'anglais *displacements per atom*). Cette quantification de l'endommagement, même approximative, est fondamentale pour la compréhension des mécanismes opérant lors de l'irradiation des matériaux (dont l'implantation ionique fait partie) ainsi que pour les études de diffusion de manière générale. Même si ce n'est pas l'objet de ce manuscrit, la problématique de quantification de l'endommagement est un problème important qui reste d'actualité comme le montre l'étude de Nordlund [NORDLUND-2018]. L'annexe 1 présente les méthodes pour évaluer l'endommagement balistique et les différentes méthodes liées au calcul des dpa. Dans toutes les études présentées ici, nous avons utilisé le code SRIM pour calculer l'endommagement de nos matériaux créés par l'implantation ionique en mode « *full cascade* ». Le Tableau 6 reprend les données importantes entrées dans le code SRIM pour nos différents matériaux.

**Tableau 6-** Paramètres d'entrée dans SRIM pour les différents matériaux utilisés dans ce manuscrit.

|                                            | UO <sub>2</sub>                                 | B <sub>4</sub> C | ZrC        | Graphite   |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------|------------|------------|
| <b>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b> | 10,7                                            | 2,55             | 6,7        | 2,2        |
| <b>Energie de déplacement (eV)</b>         | 40 eV pour U<br>20 eV pour O<br>[SOULLARD-1985] | Par défaut       | Par défaut | Par défaut |

Le graphe de la Figure 23 présente, à titre d'exemple, la distribution calculée par SRIM du césium-133 (800 keV) dans  $\text{UO}_2$  et du deutérium (90 keV) dans  $\text{B}_4\text{C}$ . Ces distributions ainsi que celle des défauts associés sont présentées pour une fluence de  $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ .



**Figure 23-** Distribution, calculée par SRIM, de la concentration de Cs-133 dans  $\text{UO}_2$  (figure de gauche) et de celle du deutérium dans  $\text{B}_4\text{C}$  (figure de droite) ainsi que des défauts associés. Fluence :  $10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$

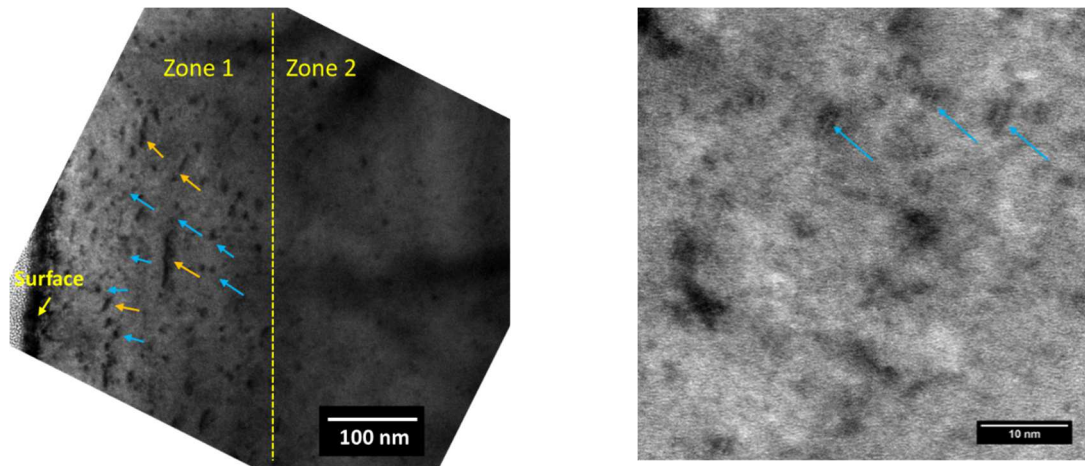
La concentration atomique est directement proportionnelle à la fluence et peu impactée par la nature de l'ion implanté comme on peut le voir sur la Figure 23 : 0,08 % at. au Rp (140 nm) pour le césium et 0,066 % at. au Rp (660 nm) pour le deutérium (H-2).

Par contre, la quantité de dpa est fortement impactée par la nature de l'ion implantée avec  $\sim 6$  dpa au Rd pour le Cs (au maximum de la distribution des défauts) contre 375 fois moins pour le deutérium au Rd. Cela s'explique par le transfert d'énergie qui est très faible dans le cas d'un ion incident léger limitant ainsi le déplacement des PKA et réduisant les cascades de collisions. L'ion léger ira ainsi s'implanter plus profondément. Les ions légers (H, He voire Li) vont donc générer un endommagement très différent des ions lourds (Mo, Cs, et Xe) pour un même matériau.

### 2.2.2 Nature des défauts créés lors de l'implantation ionique

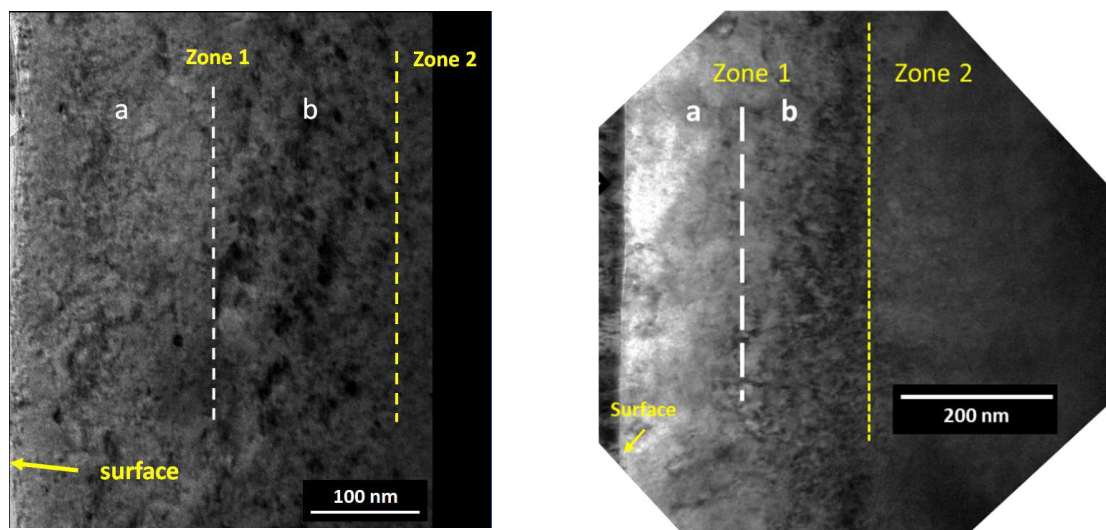
Les défauts ponctuels créés lors de l'implantation ionique sont principalement des paires de Frenkel (association d'une lacune cationique ou anionique avec l'interstitiel correspondant) qui peuvent se recombinaison si la distance de séparation des défauts (lacune / interstitiel) n'est pas assez importante. Avec l'augmentation de leur concentration, ces défauts ponctuels forment des amas de défauts voire des défauts étendus tels que des boucles de dislocations voire des lignes de dislocations. Ce type de défauts dépend de la structure considérée. Si la concentration en défauts augmente encore, il devient possible d'amorphiser le matériau. Il est cependant à noter qu'il existe des matériaux, tels que  $\text{UO}_2$ , qui ne s'amorphisent pas.

A titre d'exemple, la suite présente des clichés MET réalisés au JRC Karlsruhe lors de la thèse de C. Panetier. La Figure 24 illustre ainsi les défauts dans un échantillon d' $\text{UO}_2$  implanté en Cs-133 à une relative faible fluence ( $2 \times 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ , soit une concentration d'environ 150 ppm atomique au maximum). On y voit l'apparition de boucles de dislocation pointées par les flèches bleues ainsi qu'une minorité de lignes de dislocations (pointées par les flèches jaunes) dont la taille peut aller jusqu'à 70 nm. La zone 1, qui contient les défauts (250 nm), correspond à peu près à la distribution de Cs implanté calculée par SRIM. La zone 2 correspond à la zone vierge (les défauts résiduels observés sont dus à la préparation par FIB des lames minces).



**Figure 24-** Clichés MET d'un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en Cs-133 (fluence de  $2 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>) pour deux grossissements.

L'augmentation de la fluence d'implantation génère une augmentation de la densité des défauts étendus jusqu'à avoir un réseau enchevêtré. La Figure 25 présente les clichés MET sur un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en Cs-133 à la fluence de  $10^{15}$  et de  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Les deux zones précédentes ont été placées sur ces figures. On aperçoit que la zone 1 peut maintenant être scindée en deux parties avec la partie 1.b qui montre le réseau enchevêtré de dislocations.



**Figure 25-** Clichés MET d'échantillons d'UO<sub>2</sub> implanté en Cs-133 à une fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> et de  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>

L'implantation ionique est un processus qui induit de nombreux défauts de nature différente qui vont impacter la diffusion de l'élément implanté même à de relativement faibles concentrations. Le coefficient de diffusion atomique (tel que présenté dans le chapitre 2) sera alors difficilement accessible. Il est donc important de se poser la question de la représentativité de l'implantation ionique par rapport aux conditions que l'on souhaite reproduire (que ce soit en réacteur ou non).

### ***2.2.3 Représentativité de l'implantation ionique pour simuler les radionucléides d'intérêt dans des matrices nucléaires***

**Le premier cas concerne la simulation des produits de fission dans le combustible nucléaire en fonctionnement réacteur.**

Les PF présents dans UO<sub>2</sub> sont créés suite à la fission d'un atome d'uranium-235 avec des énergies cinétiques de l'ordre de plusieurs dizaines de MeV. L'implantation ionique, dans nos expériences (pour Mo, Cs et Xe), est effectuée à une énergie ne dépassant pas 1 MeV. Ces conditions

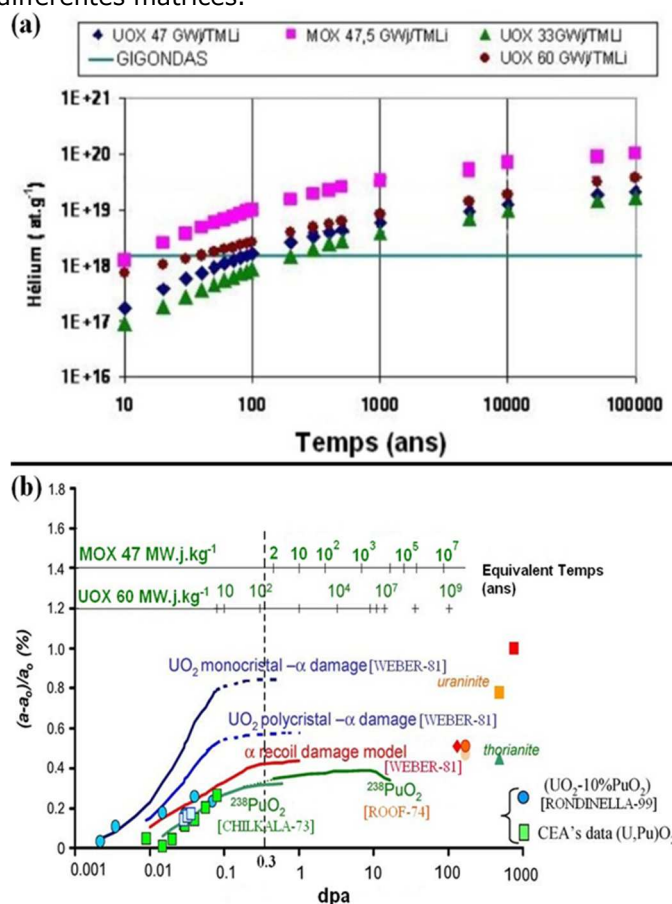
d'implantation sont alors analogues avec celles d'un PF ayant perdu la majorité de son énergie dans le combustible.

La quantité des PF dans le combustible nucléaire dépend de leur durée de vie ainsi que du burnup du combustible. Il est alors possible d'estimer la quantité de PF créés. Par exemple, 7 atomes de césium-135 et 6 atomes de césium-137 sont produits pour 100 fissions d'U-235. Pour un BU en fin de cycle du combustible, cela représente 4 kg de césium pour une tonne de combustible, soit une concentration atomique de 0,7 %. Une fluence d'implantation de  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup> est donc représentative de PF à haut rendement de fission pour un combustible en fin de cycle. Il est évidemment également possible de diminuer la fluence d'implantation pour simuler des concentrations plus faibles et donc un combustible à divers temps de vie.

Il reste la question de la représentativité des défauts. Le combustible nucléaire est soumis à un gradient radial de température variant de 300°C (bord de pastille) à 1200°C (cœur de pastille) qui modifie la nature et la quantité des défauts créés lors de l'irradiation en réacteur. La représentativité n'est alors pas toujours évidente même si les défauts créés pendant l'implantation sont généralement proches des défauts créés par des PF en fin de parcours, un peu avant leur immobilisation dans le combustible.

## Le deuxième cas concerne la simulation de l'hélium radiogénique présent dans le combustible en condition d'entreposage / stockage.

La Figure 26 [PIPON-2009a] présente, en a), la quantité d'hélium incorporé dans différents types de combustibles (UOX et MOX à différents BU) en fonction du temps de stockage. En b), la quantité de dpa incorporée dans différentes matrices.



**Figure 26-** (a) calcul du nombre d'atomes d'hélium incorporé dans différents combustibles suivant la durée de stockage, et (b) endommagement évalué pour différents types de combustible. D'après [PIPON-2009a]

Nous avons pu mettre en évidence que les échantillons GIGONDAS sont comparables aux premières périodes d'entreposage ou de stockage (< 100 ans) d'un combustible nucléaire utilisé dans un système fermé. Plus précisément, les échantillons GIGONDAS sont analogues en termes d'endommagement et de dose intégrée en hélium à :

- un combustible utilisé de type UOX avec un taux de combustion de 60 GW.j.t<sup>-1</sup> ayant été entreposé ou stocké pendant environ 50-100 ans ou,

- un combustible usé de type MOX avec un taux de combustion de  $47,5 \text{ GW.j.t}^{-1}$  ayant été entreposé pendant une dizaine d'années.

Pour étudier la conséquence d'un stockage de très longue durée, il est possible d'utiliser des matériaux analogues naturels tels que les uraninites dont l'endommagement est important [ROUDIL-2009].

L'implantation ionique en hélium peut servir alors dans deux cas :

- dans de l' $\text{UO}_2$  vierge. Dans ce cas, le dommage est créé directement par l'implantation ionique. Il est cependant très difficile d'atteindre un endommagement supérieur à 0,1 dpa. Il s'agit d'obtenir des données pour les premières années de stockage.
- dans les GIGONDAS ou les analogues naturels. Dans ce cas, l'implantation n'ajoutera alors que peu de dégâts dans un matériau déjà largement endommagé et la stratégie peut consister alors à implanter un isotope différent (hélium-3) pour suivre sa diffusion.

### **Enfin, le dernier cas concerne la simulation d'éléments qui sont incorporés dans des matrices après diverses réactions nucléaires.**

Ce cas concerne principalement les matériaux dits légers susceptibles d'être soumis à une irradiation neutronique tels que les modérateurs et les absorbants. En ce qui concerne le carbure de bore, l'Équation 2 (chapitre 1) présente les réactions nucléaires responsables de l'incorporation des éléments légers H-3, He-4 et Li-7 à partir de l'activation du B-10. En ce qui concerne le graphite nucléaire, l'incorporation en tritium se fait notamment à cause de l'activation des impuretés présentes (Li et B majoritairement) dans le matériau. Il est à noter que certaines de ces réactions nucléaires possèdent une grande section efficace uniquement pour des neutrons rapides ; ce qui justifie, par exemple, l'étude du carbure de bore dans le contexte des réacteurs rapides de 4<sup>ème</sup> génération. Cependant, si la concentration en hélium incorporé peut être élevée, celle en tritium est relativement faible. Il suffira alors d'ajuster la fluence de l'implantation ionique pour simuler la concentration en élément léger. La représentativité sera finalement limitée par l'endommagement créé par l'implantation ionique. En effet, comme vu précédemment, cet endommagement est très faible lorsqu'on plante des éléments légers (comme le deutérium). Or, l'irradiation neutronique crée de nombreuses cascades de collisions et donc un endommagement important de ce matériau. Il est possible de palier à cet inconvénient en endommageant le matériau par une irradiation préalable à l'implantation ionique.

## **2.3 Simulation de l'irradiation en réacteur par des faisceaux d'ions**

Afin de simuler l'irradiation en réacteur, les échantillons implantés peuvent être recuits en considérant la température comme paramètre majeur de modification de la distribution en ions implantés. Nos échantillons implantés peuvent également être irradiés en choisissant judicieusement des faisceaux d'ions de différentes natures et énergies. En privilégiant différents modes d'interaction ion-matière, il est ainsi possible de comprendre l'effet d'une irradiation spécifique sur la diffusion de l'élément implanté. Plusieurs cas doivent alors être considérés selon le matériau.

Ainsi, si on étudie les effets de l'irradiation dans le combustible nucléaire, il est pertinent de simuler l'effet d'un PF sur le comportement diffusif de l'élément implanté. La perte d'énergie d'un PF, tout juste créé dans le combustible, se fait majoritairement par excitations électroniques de la matrice. La simulation de cet effet est généralement réalisée par l'utilisation d'ions rapides et lourds (ce que l'on nomme également par Swift Heavy Ions -SHI). En fin de parcours du PF, l'énergie cédée se fait majoritairement par endommagement balistique. Pour simuler cet effet, il est pertinent d'utiliser des ions peu énergétiques et massifs pour générer un maximum de dpa.

Les matériaux étudiés dans ce manuscrit ( $\text{UO}_2$ , ZrC, B<sub>4</sub>C et graphite) sont tous soumis à un flux neutronique plus ou moins important. Or, les effets générés par l'irradiation neutronique constituent un champ majeur d'investigation qui se heurte à plusieurs barrières : (i) peu de réacteurs tests pour l'irradiation neutronique existent dans le monde ; (ii) le taux d'endommagement est relativement faible (20 dpa/an) impliquant des temps d'irradiation excessivement longs ; (iii) les matériaux irradiés deviennent radioactifs et nécessitent des précautions contraignantes de manipulations lors d'analyses post-irradiation. L'utilisation des faisceaux d'ions permet, au contraire, d'atteindre un taux d'endommagement plus élevé (50 dpa/jour) et avec des problématiques de radioprotection souvent bien plus légères. Cependant, la question de la représentativité des faisceaux d'ions pour simuler

l'irradiation neutronique est une question qui est toujours d'actualité. Tout d'abord, la transmutation d'éléments par irradiation neutronique doit être pris en compte surtout s'il y a création de gaz induisant un gonflement du matériau. Une partie de ce problème peut être résolu grâce à l'implantation en espèces gazeuses (He ou Xe) préalablement voire simultanément à l'irradiation par faisceau d'ions. Ensuite, les taux d'endommagement par irradiation neutronique et par faisceaux d'ions étant différents, la microstructure évolue différemment. Mansour a élaboré une théorie mettant en évidence que le changement d'un paramètre d'irradiation pouvait contrer cet aspect en « shiftant » la valeur d'un autre paramètre (en l'occurrence la température d'irradiation) pour garantir une création comparable de défauts (dislocations et cavités) [MANSUR-1978]. Une règle communément admise pour simuler l'irradiation neutronique, en particulier dans les absorbants ( $B_4C$ ) ou les modérateurs, est de privilégier une irradiation avec des ions lourds peu énergétiques pour maximiser les cascades de collisions. Selon la théorie de Mansur, et selon le matériau utilisé, il faudra utiliser une température d'irradiation aux ions plus élevée (entre 50°C et 200°C) que celle en réacteur.

Pour accéder à ces différentes conditions, il est nécessaire d'utiliser différents accélérateurs de particules. Nous avons ainsi pu réaliser nos irradiations sur différentes plateformes telles que le TANDEM Orsay (pour avoir accès à des ions lourds de haute énergie), JANNUS Orsay (permettant surtout de suivre *in situ* l'irradiation par des ions lourds peu énergétiques) ou JANNUS Saclay (permettant d'utiliser plusieurs faisceaux simultanément). Nous avons également utilisé l'accélérateur local de l'IP2I (Van de Graaff de tension 4 MV) pour réaliser des expériences d'irradiation avec des faisceaux de carbone, d'argon et d'azote. Cependant, les plateformes d'irradiation n'ayant pas forcément un porte-échantillon adapté (notamment le TANDEM d'Orsay), nous avons développé une cellule d'irradiation permettant l'irradiation sous vide secondaire tout en chauffant l'échantillon jusqu'à des températures de 1000°C environ. Cette cellule avait été développée initialement pendant ma thèse puis n'a cessé d'évoluer au fur et à mesure des besoins grâce aux équipes techniques de l'IP2I. La cellule est présentée dans l'article [MARCHAND-2013] et illustrée dans la Figure 27.

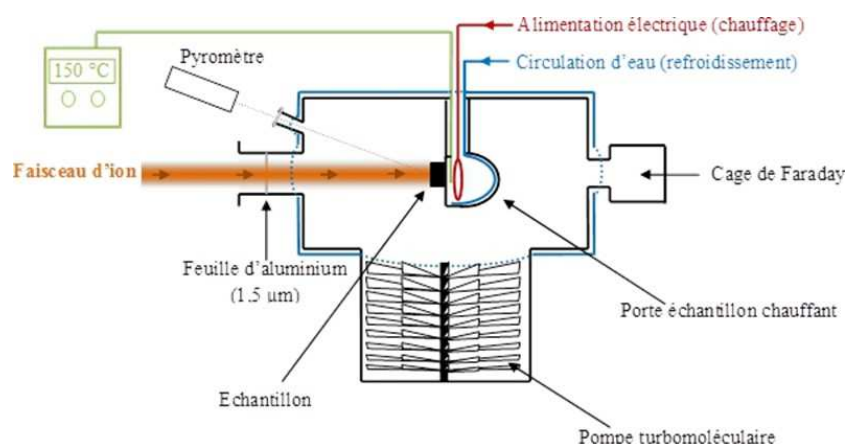


Figure 27- Schéma de la cellule d'irradiation (tiré de [MARCHAND-2012])

Ces irradiations contrôlées permettent de mener des études à effets séparés (en modifiant principalement l'énergie, le flux, la fluence et la température) de l'endommagement du matériau ainsi que de la diffusion des éléments implantés.

Le dioxyde d'uranium étant largement étudié depuis 60 ans maintenant, les mécanismes de son endommagement commencent à être bien balisés. Lors d'études de diffusion d'éléments dans  $UO_2$ , il n'est donc pas nécessaire de caractériser l'endommagement de l'échantillon vierge. Cependant, jusque récemment, l'endommagement dans le carbure de bore était sujet à discussions et plusieurs programmes ont été réalisés pour comprendre les différentes étapes menant à l'amorphisation du matériau à partir de dégâts balistiques ou par des excitations électroniques. Notamment, pendant la thèse de G. Victor, nous avons réalisé une étude d'irradiation en MET *in situ* auprès de JANNUS Orsay. Nous avons utilisé des ions Or de 1 MeV pour simuler l'irradiation neutronique dans un absorbant placé en réacteur. L'énergie de 1 MeV a été choisie pour que les ions incidents puissent traverser entièrement la lame mince ( $\sim 100$  nm), ce qui implique que les dégâts sont créés uniquement par les chocs balistiques (et non par l'insertion des atomes dans la structure). Les résultats ont été publiés dans [VICTOR-19].



## Original Article

*In situ* TEM observations of ion irradiation damage in boron carbide

Guillaume Victor<sup>a</sup>, Yves Pilon<sup>a,b,\*</sup>, Nathalie Moncoffre<sup>a</sup>, Nicolas Bérerd<sup>a,b</sup>, Claude Esnouf<sup>c</sup>, Thierry Douillard<sup>c</sup>, Aurélie Gentils<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Université de Lyon, UCBL, Institut de Physique Nucléaire de Lyon, Villeurbanne, France

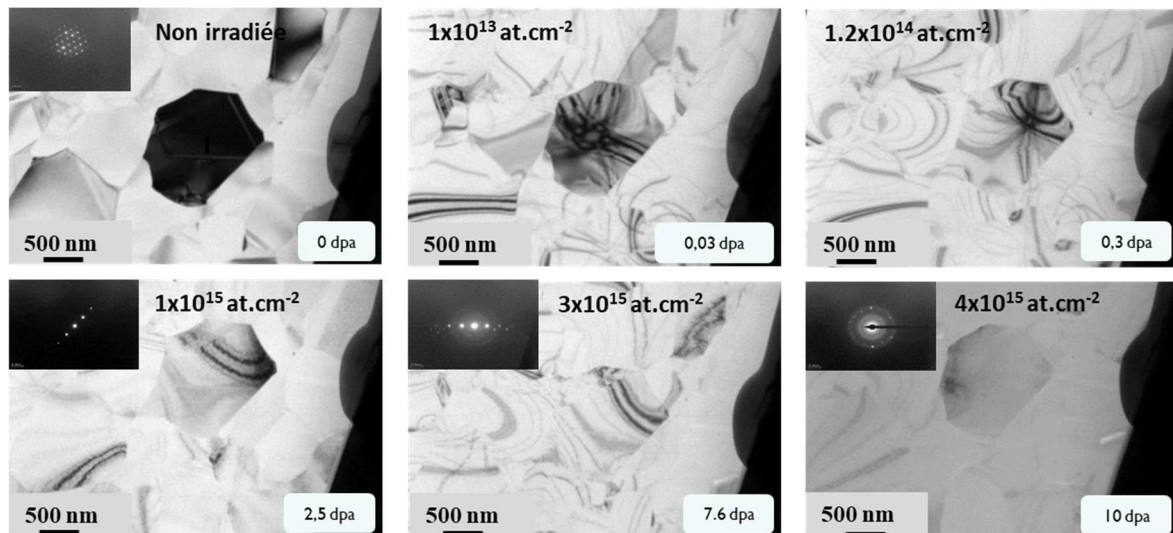
<sup>b</sup> Université de Lyon, UCBL, IUT chimie Lyon-1, Villeurbanne, France

<sup>c</sup> Université de Lyon, INSA de Lyon, MATEIS UMR CNRS 5510, Villeurbanne, France

<sup>d</sup> CSNSM, Université Paris-Sud, CNRS/IN2P3, Université Paris-Saclay, Orsay, France



La Figure 28 présente une partie de ces résultats. Il s'agit de clichés MET pris à intervalle régulier lors de l'irradiation (fluence maximale de  $4 \times 10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  soit environ 10 dpa) sur une même partie d'un échantillon de  $\text{B}_4\text{C}$  vierge.



**Figure 28-** Images de MET in situ lors de l'irradiation d'une lame mince de  $\text{B}_4\text{C}$  par des ions Au de 1 MeV sur JANNUS Orsay [VICTOR-19]. Clichés de diffraction insérés en haut à gauche de chaque image MET

Grâce à cette analyse, nous avons pu mettre en évidence un processus d'endommagement balistique en 4 étapes :

- 1- **Entre 0 et 0,5 dpa.** Des contraintes visibles apparaissent qui correspondent à la création de défauts ponctuels et à la formation de nano-clusters
- 2- **Entre 0,5 et 2,5 dpa.** Pas de défauts de nouvelle nature apparaissent. Il y a juste une multiplication et une croissance de la taille des nano-clusters.
- 3- **Entre 2,5 et 7,5 dpa.** Des défauts étendus tels que des boucles de dislocation font leur apparition.
- 4- **> 7,5 dpa.** L'amorphisation est visible grâce aux halos en cercle sur les clichés de diffraction.

Une telle étude nous renseigne sur la nature des défauts créés en fonction de nombre de dpa lors d'une implantation ionique dans  $\text{B}_4\text{C}$  nous indiquant ainsi l'impact potentiel de ces défauts lors de l'étude de diffusion de l'élément implanté.

### 3. Profilométrie des éléments implantés dans les échantillons

L'état final des échantillons dépend de la nature du stress appliqué mais également de la microstructure initiale. Les évolutions microstructurales sont majoritairement suivies par microscopie électronique (MEB et MET) et par spectroscopie Raman. Leur principe ne sera pas abordé dans ce manuscrit. Cette partie se focalise donc uniquement sur un aspect important de mes recherches qui concerne les techniques de profilométrie des éléments implantés.

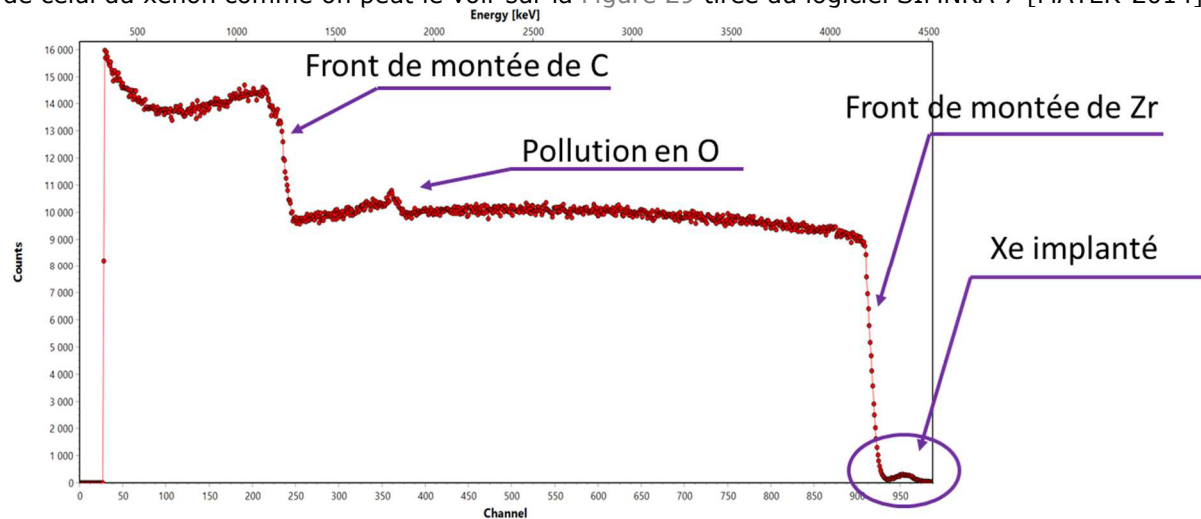
La majeure partie des analyses que j'ai réalisées ont portées sur la mesure des profils de concentration des éléments implantés en utilisant des faisceaux d'ions : la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), des réactions nucléaires (NRA) ainsi que l'analyse par microsonde ionique (SIMS). Selon l'élément étudié et le matériau considéré, certaines techniques sont possibles et d'autres non. Le Tableau 7 résume les différentes techniques utilisées pour mesurer l'évolution des profils des différents isotopes implantés dans les différents matériaux étudiés.

**Tableau 7-** Eléments analysés suivant différentes techniques pour les différentes matrices étudiées

|             | UO <sub>2</sub> ou (U,Pu)O <sub>2</sub> | B <sub>4</sub> C | Graphite       | ZrC |
|-------------|-----------------------------------------|------------------|----------------|-----|
| <b>RBS</b>  | -                                       | -                | -              | Xe  |
| <b>NRA</b>  | <sup>3</sup> He                         | <sup>2</sup> H   | <sup>2</sup> H | -   |
| <b>SIMS</b> | Xe, Cs, Mo                              | <sup>2</sup> H   | -              | Xe  |

#### 3.1 Utilisation de la spectrométrie Rutherford (RBS) pour la détermination des profils de concentration

La RBS est une technique permettant de mesurer les profils de concentration d'éléments lourds dans des matériaux dits légers. C'est donc une méthode d'analyse qui n'est pas adaptée pour profiler un élément dans le combustible UO<sub>2</sub>. Elle n'a pas été utilisée non plus dans B<sub>4</sub>C ni dans le graphite puisque seuls des éléments légers tels que l'hélium et le deutérium nous intéressent dans ces matériaux. Cette technique a été en revanche utilisée pour déterminer les profils de concentration du xénon dans ZrC dans le cadre de la thèse de G. Gutierrez. La RBS en He-4 a été mise en œuvre sur l'accélérateur 4 MV de l'IP2I à une énergie de 5 MeV permettant de séparer le signal du zirconium de celui du xénon comme on peut le voir sur la Figure 29 tirée du logiciel SIMNRA 7 [MAYER-2014].



**Figure 29-** Spectre de RBS visualisé sous SIMNRA

### 3.2 Utilisation des réactions nucléaires (NRA) pour la détermination des profils de concentration

Une revue des méthodes analytiques de détection de l'hélium écrite par Paszti [PASZTI-1992] permet de se rendre compte que la détection de l'hélium est délicate notamment par des techniques utilisant des faisceaux d'ions. Parmi les techniques décrites, la détection de la particule  $\alpha$  émise par la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,\alpha){}^1\text{H}$  conduit à la meilleure résolution en profondeur (entre 15 et 50 nm) et s'applique plutôt pour des distributions surfaciques ( $< 2\ \mu\text{m}$ ). Pour des profondeurs plus importantes, il est préférable de détecter le proton émis. La résolution en profondeur est alors moins bonne (autour de 150 nm). Cette réaction nucléaire présente une résonance large ( $\sim 450\ \text{keV}$ ) [TILLEY-2002] comme le montre la Figure 30. Le maximum de la section efficace correspond à une énergie de deutons  $E_d = (430 \pm 30)\ \text{keV}$ . Il est à noter que cette réaction permet aussi bien d'analyser de l'hélium-3 en utilisant un faisceau incident de deutérium que d'analyser du deutérium (d ou H-2) en utilisant un faisceau incident d'hélium-3.

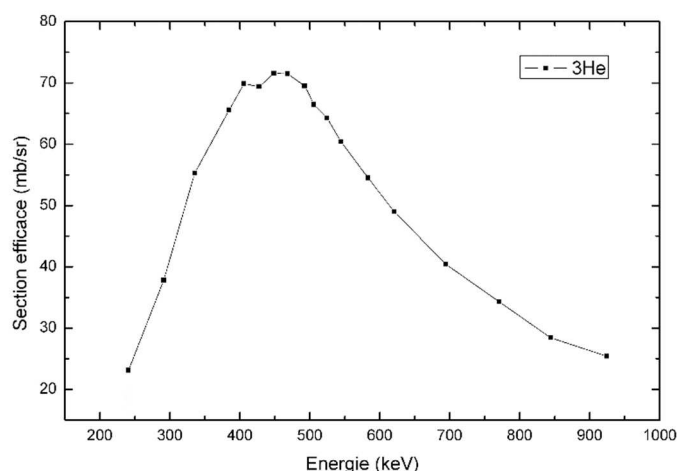


Figure 30- Section efficace (en mb/Sr) de la réaction  ${}^3\text{He}(d,p)$  d'après [YARNELL-1953]

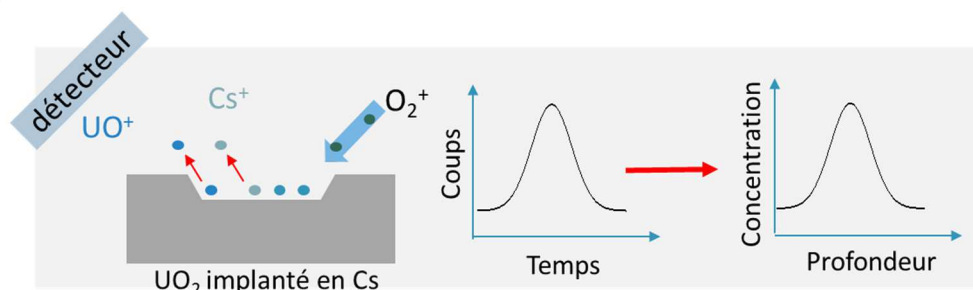
Les échantillons GIGONDAS, de par leur nature radioactive, ont été implantés en hélium-3 puis analysés, avant et après recuits, sur CASIMIR. La détection était alors réalisée à l'aide d'un détecteur Si annulaire (surface effective comprise entre 155 et 181 mm<sup>2</sup>)

Les échantillons de graphite et de carbure de bore ont été analysés auprès de l'accélérateur 4 MV de l'IP2I. A cette occasion, j'ai participé avec N. Bérerd à la conception d'une chambre multi-analytique qui été ensuite réalisée par R. Rapegno et présentée dans l'article [LE GUILLOU-2014]. L'objectif de cette chambre d'analyse était notamment de détecter en coïncidence les particules alpha et les protons de cette réaction nucléaire pour améliorer la sensibilité de détection que ce soit de l'hélium implanté ou du deutérium implanté.

### 3.3 Utilisation de la sonde ionique ou spectrométrie de masse secondaire (SIMS)

Les analyses SIMS ont été réalisées dans trois laboratoires : l'école des mines de Paris à Fontainebleau (avec L. Raimbault), l'institut Jean Lamour à Nancy (avec D. Mangin) et Sciences et Surfaces à Lyon (avec J. Amalric). Chaque lieu possède un appareil différent mais le principe général reste le même pour la profilométrie (SIMS en mode dynamique). Un faisceau incident d'ions (généralement  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{O}_2^+$ ) de faible énergie (quelques keV) pulvérise les toutes premières couches atomiques de la surface de l'échantillon. Ce faisceau d'environ 2  $\mu\text{m}$  de diamètre est balayé sur une surface d'environ 200x200  $\mu\text{m}^2$  et crée un cratère dont la profondeur dépend du temps d'abrasion, de l'intensité du faisceau primaire et de la matrice cible. Lorsqu'on recueille les atomes pulvérisés en fonction du temps d'abrasion, on a donc indirectement accès à la distribution en profondeur des éléments analysés.

Une partie des atomes pulvérisés sont ionisés et appelés ions secondaires. Ces ions sont accélérés dans la colonne secondaire puis filtrés dans un spectromètre de masse afin de ne sélectionner que les espèces possédant le même rapport ( $m/z$ ). Ces espèces sont ensuite comptées dans un détecteur (cage de Faraday, temps de vol, ...). On obtient donc un chronogramme qui traduit l'évolution d'un nombre d'ions détectés pour un temps de pulvérisation donné. Il faut ensuite transformer ce chronogramme en profil de concentration. La Figure 31 schématise ces étapes dans le cas de l'abrasion d' $\text{UO}_2$  et de la détection des ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{UO}^+$ . Le signal des ions  $\text{UO}^+$  sert de référence lors de l'analyse.



**Figure 31-** Schématisation du principe du SIMS pour mesurer la distribution de césium dans  $\text{UO}_2$ .

La conversion se fait en deux temps :

- **Conversion du temps d'abrasion en profondeur** en supposant que la vitesse d'abrasion est constante tout au long de l'analyse. Pour cela, on mesure la profondeur du cratère pour obtenir

$$v_{\text{abrasion}} = \frac{\text{profondeur}_{\text{cratère}}}{\text{temps}_{\text{total abrasion}}}$$

**Équation 37-** détermination de la vitesse d'abrasion

- **Conversion du nombre de coups détectés en concentration atomique.** Pour cela, on utilise la méthode du RSF (Relative Sensitive Factor) telle que décrite par WILSON [WILSON-1995].

$$[i]_{\left(\frac{\text{at}}{\text{cm}^3}\right)} = \text{RSF} \cdot I_{i,\text{norm}}$$

**Équation 38-** conversion de l'intensité détectée en concentration atomique

Avec :  $[i]$ , la concentration atomique de l'espèce mesurée  
 $I_{i,\text{norm}}$ , le rapport entre le nombre de coups détectés de l'espèce étudiée (par exemple :  $\text{Cs}^+$ ) et celui d'une référence interne (par exemple :  $\text{UO}^+$ ) à un instant « i »

$$\text{RSF} = \frac{\varphi \cdot \overline{I_{\text{ref}}}}{(\sum I_i - (I_{\text{bf}} \cdot n_{\text{cycle}})) \cdot t_{\text{cycle}} \cdot v_{\text{abrasion}}}$$

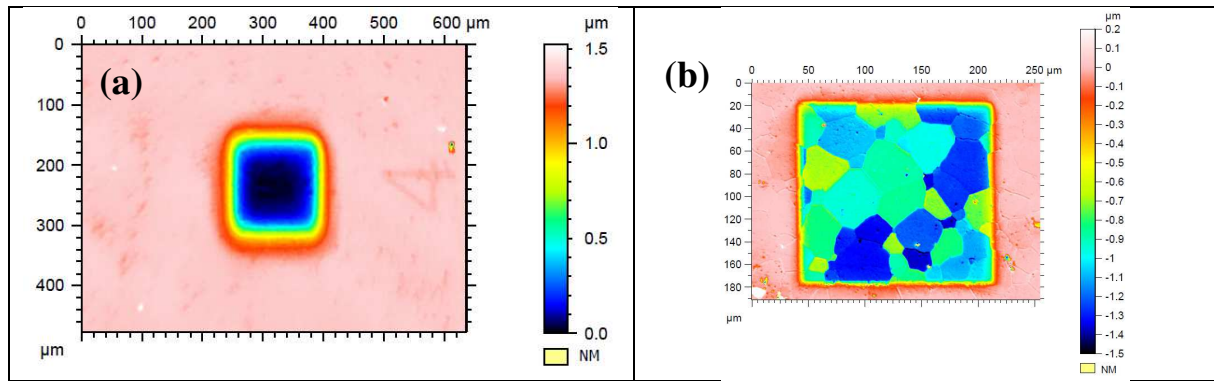
**Équation 39-** équation du RSF

Avec :  $\varphi$ , la fluence d'implantation (en  $\text{at}/\text{cm}^2$ ) généralement connue à une précision d'environ 10 % (ou mieux) lors de l'implantation.

$\overline{I_{\text{ref}}}$ , la moyenne du signal de référence (par exemple,  $\text{UO}^+$  dans le cas de l' $\text{UO}_2$ )

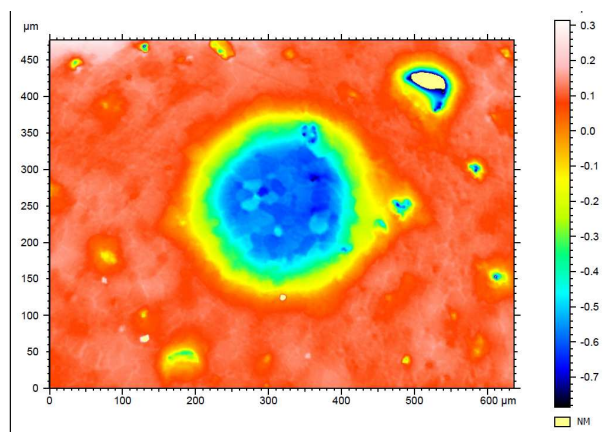
$(\sum I_i - (I_{\text{bf}} \cdot n_{\text{cycle}})) \cdot t_{\text{cycle}}$ , représente l'aire du pic d'implantation dans le chronogramme (corrigé du bruit de fond) sachant qu'un cycle représente l'écart temporel entre 2 points d'une même espèce

La vitesse d'abrasion intervient également dans le calcul du RSF, qui est en fait un paramètre crucial pour la détermination des profils de concentration. Nous avons déterminé la profondeur des cratères des différents échantillons par interférométrie optique au LaMCoS de l'INSA Lyon grâce à l'aide de P. Sainsot. Un exemple de mesure est présenté sur la Figure 32 pour le carbure de bore (a) et l' $\text{UO}_2$  (b).



**Figure 32-** Mesures d'interférométrie optique pour la profondeur d'un cratère SIMS de  $B_4C$  (a) et d' $UO_2$  (b)

Pour le carbure de bore (voire pour le graphite), les fonds de cratères présentent une bonne homogénéité. L'incertitude associée à la vitesse d'abrasion est donc relativement faible. Par contre, pour l' $UO_2$ , il existe un phénomène d'abrasion préférentielle selon l'orientation des grains qui induit une différenciation de la vitesse d'abrasion [DESGRANGES-2004]. Le signal final résulte de la convolution de plusieurs composantes issues de grains d'orientation différente. Si l'analyse est réalisée sur plus de 100 grains, l'effet de moyenne convient pour l'obtention d'une vitesse moyenne correcte (même si l'incertitude peut être assez grande) comme montré par Hocking [HOCKING-2001]. Ce phénomène devient critique lorsque peu de grains sont analysés comme c'était le cas dans la thèse de B. Marchand, de L. Sarrasin et de C. Panetier ( $\sim 10$  grains). Ainsi, pour l'analyse du xénon dans  $UO_2$ , B. Marchand a développé un logiciel appelé SDPA (*SIMS Depth Profile Achievement*) et décrit dans sa thèse [MARCHAND-2012]. Dans le cadre des thèses de L. Sarrasin et de C. Panetier, nous avons utilisé un porte-échantillon rotatif qui permet de moyenniser les effets d'abrasion directement lors de l'analyse. Etant peu conventionnel, le porte échantillon rotatif n'est que peu utilisé. Avec L. Sarrasin, nous avons donc dû améliorer le protocole d'analyse avec la collaboration d'un ingénieur de CAMECA (F. Desse) et celle de l'opérateur du SIMS à Nancy (D. Mangin). Ce protocole est décrit dans l'article [PERES-2018]. La Figure 33 permet d'apprécier la qualité du fond du cratère (qui est maintenant circulaire).



**Figure 33-** Cratère SIMS avec porte-échantillon rotatif mesuré par interférométrie optique.

## 4. Conclusion

L'utilisation des faisceaux d'ions est donc au cœur de mon activité expérimentale. Les faisceaux d'ions sont tout d'abord utilisés pour introduire l'espèce implantée dont nous voulons étudier la diffusion. Cette méthode introduit de nombreux défauts qui sont néanmoins globalement représentatifs de l'endommagement subi par un matériau irradié en réacteur. Néanmoins, la quantité de défauts créés est liée à la concentration de l'élément implanté, ce qui ne permet pas de faire varier la quantité (voire la nature) des défauts sans faire varier la concentration en élément implanté (ou inversement). Même si l'utilisation du MET permet visuellement de distinguer la nature des

défauts, la quantification est parfois difficile voire impossible par exemple lorsque ces défauts sont enchevêtrés. Le recours à des simulations numériques (telles que SRIM ou via de la DM) peut alors jouer un rôle crucial pour l'obtention de données quantitatives sur les défauts créés.

La diffusion de l'élément implanté est ensuite induite, soit par la température grâce aux différents fours de l'IP2I (c'est d'ailleurs la majorité des cas d'étude), soit par l'irradiation grâce à des faisceaux d'ions de différentes énergies et de différentes natures. Ces deux types de stress permettent d'étudier la diffusion de l'élément implanté dans le domaine de diffusion thermique ou mixte (cf. Figure 20).

Enfin, les faisceaux d'ions sont utilisés pour la profilométrie des éléments implantés. Si les réactions nucléaires et la RBS permettent la détection quantitative d'éléments implantés à une concentration atomique de 0,1 %, il est difficile d'accéder à de plus faibles concentrations. Le SIMS, en revanche, possède une limite de quantification très basse (d'autant plus vrai que l'élément s'ionise facilement) pouvant aller au ppm voire en-dessous. Par contre, cette méthode est semi-quantitative et l'incertitude associée à la concentration et à l'aire de la distribution (donc la quantité totale de l'élément) est assez grande.

Les défauts générés lors de l'implantation et ayant évolué sous l'effet de la température ou de l'irradiation vont impacter grandement la diffusion de l'élément implanté comme nous allons le voir dans les chapitres suivants. J'ai choisi de faire deux chapitres résultats en distinguant la diffusion des éléments légers des autres éléments principalement parce que l'endommagement par des éléments légers est assez réduit et provoque peu de défauts étendus.

# Chapitre 4 – Diffusion des éléments légers : hélium dans $\text{UO}_2$ ainsi que deutérium dans $\text{ZrC}$ et $\text{B}_4\text{C}$

Ce chapitre présente, dans un premier temps, l'étude de la migration de l'hélium dans le combustible nucléaire. L'hélium est créé lors de la désintégration alpha des actinides contenus dans le combustible usé. L'étude de sa diffusion permet de donner des indications sur la quantité d'hélium accumulée dans le combustible au cours des années de stockage et donc sur le gonflement de la matrice pouvant impacter l'intégrité du combustible stocké.

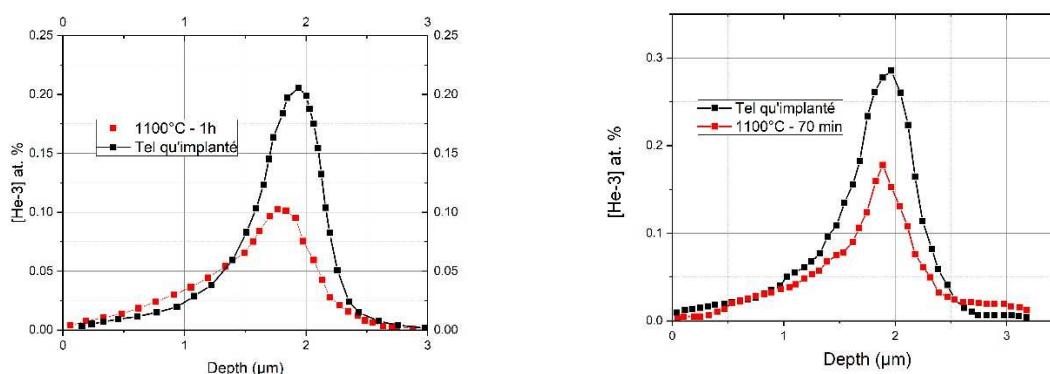
Dans une deuxième partie, je présenterai les études portant sur la migration du deutérium dans le graphite et dans le carbure de bore. Le deutérium est utilisé pour simuler le tritium qui est un isotope radioactif labile pénalisant pour la radioprotection des opérateurs notamment lors de maintenances de réacteurs ou dans le cadre d'un démantèlement en vue de l'entreposage / stockage des déchets (cf. chapitre 1).

## 1. Impact des défauts dans le combustible nucléaire sur la migration d'hélium implanté

Le comportement de l'hélium dans le combustible a fait l'objet de nombreuses études dont plusieurs couplaient implantation ionique et recuits thermiques. Les résultats issus de ces études mettaient en avant la problématique de l'impact des défauts d'implantation sur la diffusion de l'hélium. Cette partie débute par la présentation de quelques résultats tirés de la littérature destinés à introduire l'intérêt de nos expériences effectuées lors de mon post-doc au CEA (2007-2008).

### 1.1 Evolution des profils de concentration d'hélium dans le combustible $\text{UO}_2$ – extraits de la littérature

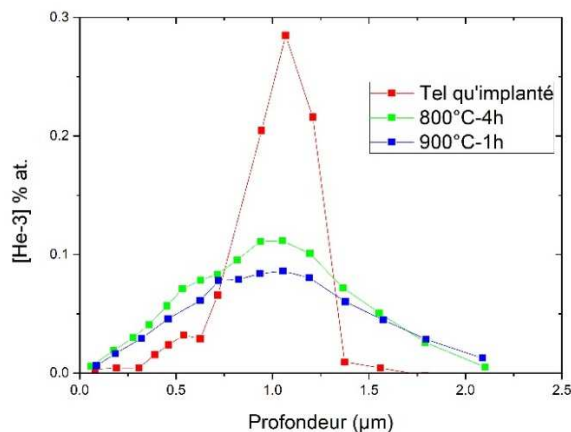
Les travaux de Guilbert [GUILBERT-2004] et ceux de Martin [MARTIN-2006] ont eu pour objet la migration thermique (entre 800 et 1100°C) de l'hélium-3 implanté dans des échantillons  $\text{UO}_2$  à environ 2  $\mu\text{m}$  de la surface pour des concentrations atomiques maximales au Rp comprises entre 0,2 et 0,3 %. Les analyses ont été réalisées grâce à la réaction nucléaire présentée dans le chapitre 3. La Figure 34 présente une partie de leurs données, que j'ai retracées avec le logiciel ORIGIN. L'asymétrie des profils suggère une diffusion de l'hélium vers la surface induite par les défauts d'implantation présents dans les deux premiers micromètres sous la surface.



**Figure 34-** Profils de concentration de l'hélium-3 dans  $\text{UO}_2$  après recuits à 1100°C d'après [GUILBERT-2004]–figure de gauche et d'après [MARTIN-2006]–figure de droite

Cette hypothèse sera d'ailleurs confirmée par les travaux ultérieurs de Martin *et al.* [MARTIN-2012]. Ces auteurs ont irradié des échantillons polycristallins d' $\text{UO}_2$  avec des ions Iode de 8 MeV créant ainsi un endommagement d'environ 20 dpa (d'après SRIM) sur une profondeur d'environ 1,5  $\mu\text{m}$ . Les échantillons ont ensuite été implantés en He-3 pour une teneur maximale d'environ 0,3 % at. et un

endommagement inférieur à 0,3 dpa, donc négligeable par rapport à l'irradiation antérieure. Comme on peut le voir sur la Figure 35, l'élargissement est cette fois homogène sur la profondeur prouvant l'importance des défauts sur la mobilité de l'hélium.



**Figure 35-** Profils d'He-3 implantés dans des pastilles d'UO<sub>2</sub> pré-irradiés par des ions iode de 8 MeV. Extrait des résultats de [MARTIN-2012].

Roudil *et al.* [ROUDIL-2004] ont également étudié la diffusion de l'hélium-3 implanté dans des échantillons d'UO<sub>2</sub> à environ 6 µm de la surface pour deux fluences induisant une concentration atomique maximale d'environ 0,6 % ou 0,06 %. Pour la forte fluence, aucun élargissement n'a été observé. Or, l'implantation à température ambiante garantit que l'hélium se trouve quasi exclusivement sous forme atomique d'après l'étude de Sattonnay *et al.* [SATTONNAY-2006]. Ces auteurs ont montré que de l'hélium implanté à une concentration d'environ 1 % at. dans des échantillons d'UO<sub>2</sub> monocristallins formait des bulles visibles au MET seulement à partir de 600°C. Cela indique, dans le cas de l'étude de Roudil *et al.*, un piégeage de l'hélium sous forme de bulles formées lors du recuit à 850°C impliquant que la limite basse du seuil de solubilité est de 0,6 % at. Pour la faible fluence, un élargissement symétrique a été observé. On peut donc penser, dans ce cas, que le coefficient de diffusion apparent de l'hélium est majoritairement un coefficient de diffusion atomique ( $D_{at}$  dans le chapitre 2) puisque les défauts d'implantation ne semblent pas jouer de rôle.

Les expériences de Martin et de Guilbert (concentration maximale d'implantation d'environ 0,25 % at.) mettent en évidence que la diffusion de l'hélium est impactée par les défauts d'implantation et par le piégeage sous forme de bulles. Le coefficient de diffusion apparent qui sera extrait sera donc majoritairement un mélange entre un  $D_{trap}$  et un  $D_{eff}$  (cf. chapitre 2).

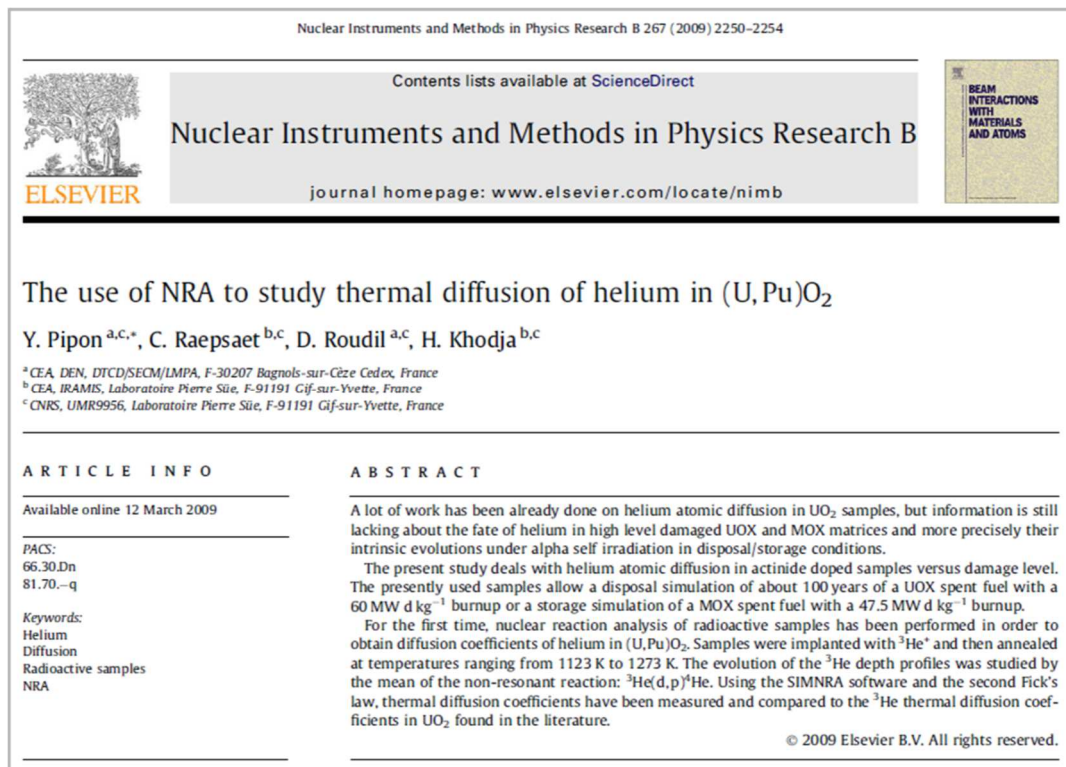
Tout l'intérêt de l'étude à laquelle j'ai collaboré sur les échantillons GIGONDAS, qui sont des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium (U,Pu)O<sub>2</sub>, est d'étudier l'impact des défauts créés par l'auto-irradiation alpha sur le comportement de l'hélium implanté sans que les défauts d'implantation n'interviennent.

## 1.2 Evolution des profils de concentration de l'hélium dans (U,Pu)O<sub>2</sub> après recuits thermiques

Nous rappelons que les échantillons GIGONDAS ont été entreposés pendant 22 ans avant utilisation. Ils ont donc accumulé un nombre d'atomes d'hélium qui a été estimé à  $1,4 \times 10^{19}$  He.cm<sup>-3</sup> soit environ 0,02 % at. En terme d'endommagement, et en considérant que pour chaque désintégration alpha, 1500 déplacements atomiques sont créés [MATZKE-1992], une densité d'environ  $2 \times 10^{22}$  défauts cm<sup>-3</sup> (0,3 dpa) est alors à considérer.

Nous avons implanté ces échantillons en hélium-3 à une profondeur d'environ 6 µm pour éviter tout impact de la surface. La fluence visée ( $5 \times 10^{15}$  He cm<sup>-2</sup>) permet de ne pas excéder une concentration de 0,12 % at. (maximum au Rp d'après les calculs SRIM), ce qui nous situe dans la borne basse de la limite de solubilité de l'hélium dans UO<sub>2</sub> (estimée entre 0,1 % at. et 0,5 % at. d'après les travaux évoqués dans la partie précédente). L'endommagement créé par implantation (< 0,1 dpa au maximum d'après les calculs SRIM) est moindre que les défauts accumulés pendant l'auto-irradiation alpha. La formation de bulles est donc limitée lors de nos recuits, ce qui permet de nous situer dans

un domaine privilégiant la migration atomique assistée par les défauts créés par l'auto-irradiation alpha. Les échantillons ont été recuits à 850°C et à 1000°C en atmosphère réductrice sur la base de précédents résultats [ROUDIL-2004]. Ils ont ensuite été analysés par la réaction nucléaire :  $^3\text{He}(d, p)^4\text{He}$  sur CASIMIR au CEA Saclay. Afin de détecter la distribution complète d'hélium dans l'échantillon, il a fallu réaliser une acquisition de spectres de protons en faisant varier l'énergie incidente de deutons tous les 50 keV entre 950 et 1600 keV. Tous les détails de l'analyse ainsi que les résultats sont donnés dans [PIPON-2009b].



La Figure 36 présente les profils de concentration d'hélium dans les échantillons GIGONDAS recuits à 850°C et à 1000°C pour chaque énergie de deutons incidents.

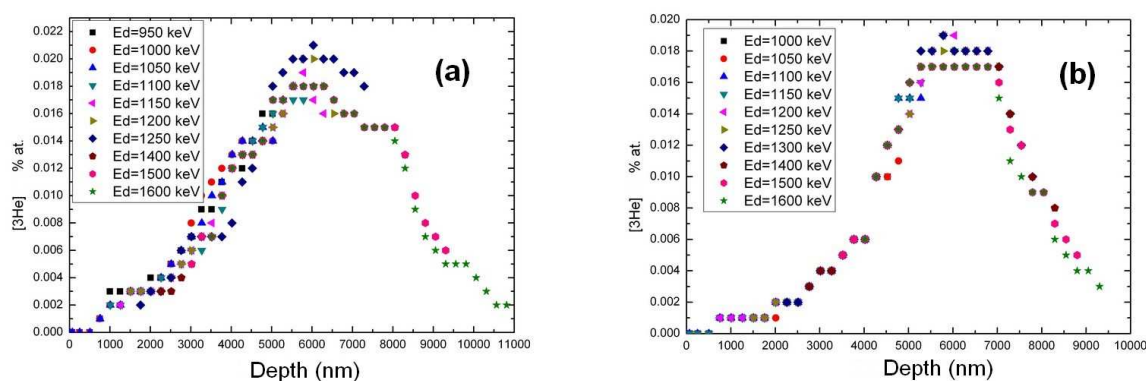


Figure 36- Profils de concentration, établis pour plusieurs énergies incidentes Ed, de l'hélium-3 implanté dans des échantillons GIGONDAS recuit à 850°C (b) et à 1000°C (a).

A partir de la Figure 36, nous observons que les profils de concentration en hélium-3 sont symétriques par rapport au maximum de concentration. Il est donc possible d'ajuster ces profils par des gaussiennes dont les principaux paramètres sont résumés dans le Tableau 8. On remarque notamment que l'écart-type  $\sigma$  des distributions d'hélium tel qu'implanté est plus large que ce qui est calculé par SRIM ; ce qui peut traduire une migration ou un réarrangement local des atomes lors de l'implantation. L'aire de ces profils est inférieure à celles des profils des échantillons non recuits indiquant ainsi un relâchement d'hélium.

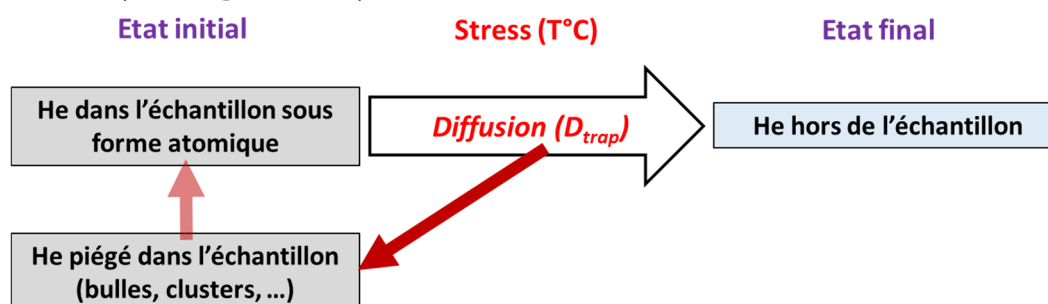
**Tableau 8-** Caractéristiques des Gaussiennes ajustant les profils de concentration de l'hélium tel qu'implanté dans les GIGONDAS, recuit à 850°C, à 1000°C en comparaison avec les calculs SRIM

|                   | Rp (μm) | σ (nm) | Fluence (at cm <sup>-2</sup> ) |
|-------------------|---------|--------|--------------------------------|
| SRIM              | 6,33    | 400    | 5,0                            |
| Tel qu'implanté 1 | 5,98    | 510    | 5,6                            |
| Recuit à 850°C    | 6,06    | 1540   | 4,7                            |
| Tel qu'implanté 2 | 5,92    | 500    | 8,2                            |
| Recuit à 1000°C   | 6,00    | 1830   | 6,4                            |

C'est à partir de ces paramètres que nous accédons au coefficient de diffusion après avoir choisi l'équation de transport adéquate et avoir trouvé une solution à cette équation.

### 1.3 Extraction des coefficients de diffusion et discussion sur les mécanismes associés

Pour déterminer l'équation de transport adéquate, il convient d'identifier les paramètres majeurs et établir un schéma explicitant les mécanismes de diffusion. Ce schéma mettra en avant les défauts liés à l'implantation ou à l'irradiation qui jouent ici un rôle majeur. De plus, même si aucune bulle n'a été observée lors de nos études, on ne peut pas exclure leur existence à une taille nanométrique voire sub-nanométrique, donc difficilement observable. L'hypothèse d'un piégeage de l'hélium dans les bulles n'est donc pas à écarter même pour de faibles fluences d'implantation. En tenant compte de tous ces éléments, il est possible d'établir un mécanisme global de migration de l'hélium qui peut se schématiser par la Figure 37 inspiré des travaux de Ronchi *et al.* [RONCHI-2004].



**Figure 37-** Schéma des mécanismes possibles de migration de l'hélium lors des recuits d'échantillons de combustible nucléaire. L'état initial correspond à une proportion d'hélium sous forme atomique et une autre piégée dans l'échantillon

L'hélium introduit par implantation est majoritairement sous forme atomique. Lorsque les échantillons sont recuits, la migration de l'hélium s'effectue en relation avec les défauts initialement présents. Lorsque l'hélium atteint des surfaces libres (joints de grains, surface, porosité ouverte), il est alors désorbé de l'échantillon. A cause des défauts (implantation et/ou irradiation) et de la température, un mécanisme de piégeage va entrer en compétition avec la diffusion. Une fraction de l'hélium va se retrouver piégée sous forme de bulles ou de « clusters » avec des défauts. Cependant, suivant la valeur de la température, une partie de l'hélium présent dans les bulles peut se remettre en solution pour se retrouver sous forme atomique et ainsi de nouveau diffuser dans l'échantillon. La température de remise en solution a été estimée autour de 1000 / 1100°C [RONCHI-2004] si bien que les expériences présentées précédemment ne concernent pas ou peu la partie où l'hélium piégé revient sous forme atomique pour ensuite migrer. La modification des profils de concentration après les recuits va donc directement concerner la diffusion de l'hélium assistée par les défauts créés par l'irradiation/implantation qui sont activés thermiquement. Finalement, nous mettons en évidence que le coefficient de diffusion apparent est majoritairement un «  $D_{trap}$  ». Il est maintenant possible d'établir l'équation de transport correspondante et de la résoudre.

### 1.3.1 Modèle mathématique à une gaussienne avec D constant

Intéressons-nous au cas simple des échantillons qui conservent, après recuit, des profils de concentrations d'hélium symétriques. Ces profils sont toujours centrés sur la même profondeur ; ce qui implique qu'il n'y a pas de transport. La diminution des aires est relativement faible (< 22 %) pour les échantillons GIGONDAS. Le mécanisme majoritaire de migration est donc la diffusion via le «  $D_{\text{trap}}$  » (que nous allons appeler «  $D$  » par la suite). Nous ferons les deux hypothèses suivantes : tout d'abord, la diffusion se fait majoritairement à une dimension (en fonction de la profondeur) ; ensuite, le coefficient de diffusion est indépendant du temps. L'équation générale de Fick peut alors se simplifier pour donner l'Équation 40.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

**Équation 40-** équation de diffusion à 1D indépendante du temps

On peut montrer que l'Équation 40 possède, pour solution analytique, l'équation d'une gaussienne centrée en  $x_c$  et de concentration initiale  $C_0$  (Équation 41).

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \cdot \exp \left[ -\frac{(x - x_c)^2}{4Dt} \right]$$

**Équation 41-** équation d'une gaussienne satisfaisant la résolution de l'équation de Fick à 1D

De plus, on rappelle le formalisme mathématique d'une gaussienne caractérisée par son écart-type ( $\sigma$ ) et son centre ( $x_c$ ) par l'Équation 42.

$$C(x) = \frac{C_0}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[ -\frac{(x - x_c)^2}{2\sigma^2} \right]$$

**Équation 42-** équation usuelle d'une gaussienne

L'écart-type est donc proportionnel au produit du coefficient de diffusion «  $D$  » par le temps «  $t$  ». La différence des variances entre la distribution finale (après recuit  $\tau$ ) et la distribution initiale (correspondant au tel qu'implanté) permet donc d'obtenir le coefficient de diffusion tel que décrit par l'Équation 43.

$$D = \frac{\sigma_f^2 - \sigma_i^2}{2\tau}$$

**Équation 43-** coefficient de diffusion extrait de la loi de Fick

Cette méthode a été appliquée pour déterminer les coefficients de diffusion à partir des distributions gaussiennes suite aux recuits des échantillons GIGONDAS (ayant incorporé environ 0,3 dpa) et des échantillons  $\text{UO}_2$  pré-irradiés avec de l'iode de 8 MeV (environ 20 dpa). Le Tableau 9 résume les valeurs de ces coefficients de diffusion pour les différentes températures indiquées. Les valeurs pour les GIGONDAS sont extraites de [PIPON-2009b] et celles des échantillons  $\text{UO}_2$  pré-irradiés avec les ions iode ont été calculées à partir des données disponibles dans [MARTIN-2012] et de la Figure 35.

**Tableau 9-** Valeurs des coefficients de diffusion de l'hélium-3 implantés dans des échantillons  $\text{UO}_2$  (concentration initiale maximale de 0,3 % at.) pré-irradiés avec des ions iode ou dans des échantillons GIGONDAS (concentration initiale maximale de 0,1 % at.)

|                                          | GIGONDAS<br>850°C     | GIGONDAS<br>1000°C    | UO <sub>2</sub> pré-irrad.<br>800°C | UO <sub>2</sub> pré-irrad.<br>900°C |
|------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>D (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b> | $9,5 \times 10^{-14}$ | $1,2 \times 10^{-12}$ | $6,7 \times 10^{-14}$               | $2,8 \times 10^{-13}$               |

Roudil *et al.* [ROUDIL-2004] ont procédé également ainsi sur de l' $\text{UO}_2$  implanté en hélium-3 à une concentration atomique maximale de 0,06 % et ont trouvé les valeurs de coefficients de diffusion indiqués dans le Tableau 10.

**Tableau 10-** Valeurs de coefficients de diffusion d'hélium-3 implanté dans UO<sub>2</sub> (concentration initiale maximale de 0,06 % at.) pour différentes températures [ROUDIL-2004]

|                                      | 850°C                 | 900°C                 | 1000°C                |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | 2,4×10 <sup>-14</sup> | 4,8×10 <sup>-14</sup> | 2,3×10 <sup>-13</sup> |

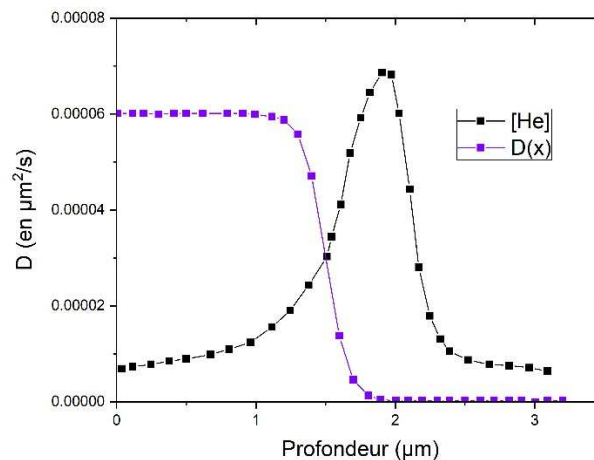
### 1.3.2 Modèle mathématique avec D non constant – extrait de la littérature

Intéressons-nous aux échantillons implantés en hélium-3 qui présentent, après recuits, des distributions asymétriques. L'une des premières à proposer un modèle à coefficient de diffusion variable est Séverine Guilbert [GUILBERT-2004]. Puisque la diffusion de l'hélium est influencée par les défauts et qu'elle est nulle dans le « bulk » de l'échantillon, il est raisonnable de penser que le coefficient de diffusion augmente donc jusqu'à une certaine valeur maximale suivant le gradient de concentration de défauts en présence. Il est également possible de faire un raisonnement analogue avec le terme de relâchement k. Les coefficients D et k ne sont ainsi plus constants et la loi de Fick à résoudre devient l'Équation 44.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right] - k(x) \cdot C(x,t)$$

**Équation 44-** Equation de Fick avec coefficient de diffusion « D » et terme de relâchement « k » dépendant de la profondeur « x »

Guilbert et al. [GUILBERT-2004] ont choisi une évolution du coefficient de diffusion D(x) en fonction de la profondeur comme représenté sur la Figure 38.



**Figure 38-** Coefficient de diffusion variable avec la profondeur par rapport au profil de concentration de l'hélium implanté dans UO<sub>2</sub>. Tiré de [GUILBERT-2004]

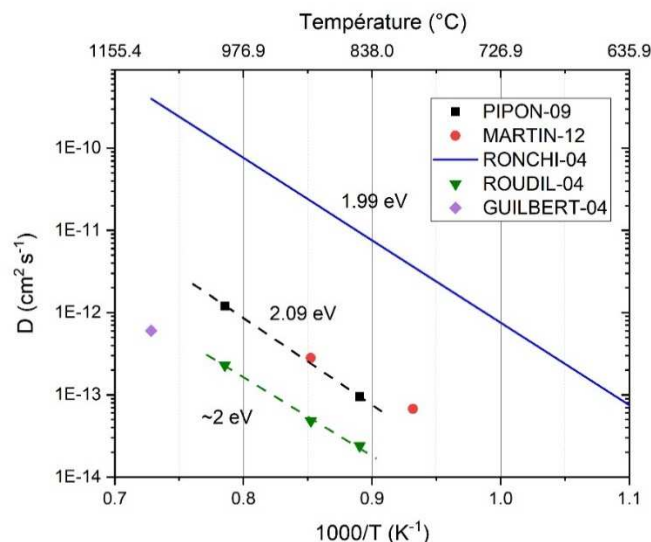
Ils ont ainsi extrait un coefficient de diffusion maximum à 1100°C d'une valeur de 6×10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Comme l'indiquent les auteurs, l'ajustement par le couple de paramètres {D(x) ; k(x)} conduit à de multiples solutions dont la variation se traduit par un facteur 2 sur la valeur de chaque paramètre.

### 1.3.3 Synthèse des résultats / conclusion

Comme la diffusion est activée par la température, alors les coefficients de diffusion D suivent la loi d'Arrhenius décrite par l'Équation 11 (chapitre 2).

Nous avons placé tous les coefficients de diffusion vues dans cette partie sur le diagramme d'Arrhenius de la Figure 39 ainsi que l'équation de diffusion de l'hélium pour du combustible (U,Pu)O<sub>2</sub> stocké pendant 2 ans (donc avec un endommagement important) donné par Ronchi [RONCHI-2004].

Ronchi a déterminé son équation de diffusion atomique après des mesures de désorption en température. Il a considéré que la désorption d'hélium résultait d'une compétition entre piégeage et diffusion atomique assistée par les défauts d'irradiation sur une grande distance.



**Figure 39-** Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion de l'hélium dans différents type de combustible :  $\text{UO}_2$  irradié puis implanté [MARTIN-2012], GIGONDAS [PIPON-2009b],  $\text{UO}_2$  implanté [GUILBERT-2004]; [ROUDIL-2004] et dans du combustible  $(\text{U}_{0.9}\text{Pu}_{0.1})\text{O}_2$  [RONCHI-2004]

A partir de la Figure 39, on peut voir que les pentes de chaque droite sont similaires et correspondent à une énergie d'activation d'environ 2 eV. La migration se fait donc, dans chaque expérience, par un mécanisme similaire qui ne sera pas discuté ici.

La différence entre les droites d'Arrhenius réside donc en la valeur du coefficient  $D_0$  (facteur pré-exponentiel) qui gouverne les valeurs des coefficients de diffusion  $D$ . Cela s'explique par l'Équation 12 (chapitre 2) qui montre que le facteur pré-exponentiel  $D_0$  est directement lié au nombre de sites disponibles pour un saut atomique et donc à l'endommagement du matériau. Si on regarde de près les valeurs des coefficients de diffusion, on s'aperçoit que ceux extraits de Roudil *et al.* présentent les valeurs les plus faibles correspondant au matériau le moins endommagé ( $\text{UO}_2$  implanté à la plus faible concentration). Ceux extraits de nos études sont plus grands et correspondent à un endommagement de 0,3 dpa. Le coefficient de diffusion calculé par Guilbert *et al.*, qui pourrait aussi bien s'aligner sur la droite de Roudil *et al.* que sur celle de mon étude en prenant en compte l'incertitude liée à la résolution de l'Équation 44, est néanmoins cohérent puisque le nombre de dpa est inférieur à 0,3 dpa. Les coefficients de diffusion extraits de [RONCHI-2004] dans  $(\text{U}_{0.9}\text{Pu}_{0.1})\text{O}_2$  sont les plus élevés et correspondant en toute logique à l'endommagement le plus important. Cependant, les coefficients de diffusion de Martin *et al.* sont à peine supérieurs à ceux de notre étude alors que le nombre de dpa est évalué à 20 au maximum. Cela met en lumière une faiblesse du raisonnement. En effet, SRIM ne gère pas la recombinaison des défauts lié à la température. Le nombre de défauts créés par les cascades de collisions dès l'implantation est donc certainement surévalué et ce nombre doit diminuer d'autant plus fortement avec la température du recuit. Il est donc compliqué de situer l'endommagement dans l'étude de Martin *et al.*

Au final, globalement, cette étude a permis de prévoir, de manière qualitative, la diffusion de l'hélium dans un combustible nucléaire plus ou moins endommagé. Si on estime que l'endommagement de la matrice et la concentration de l'hélium sont représentatifs de conditions de stockage, alors il est possible de prédire la diffusion de l'hélium sur des échelles de temps très grandes.

## 2. Comportement du deutérium implanté dans des matrices graphite ou de carbure de bore

Je vais présenter, dans cette partie deux études dans lesquelles je me suis particulièrement impliqué portant sur le graphite et sur le carbure de bore. Ces deux matériaux sont soumis

majoritairement à une irradiation neutronique en réacteur. Leur endommagement est donc important à évaluer. Or, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'endommagement après recuit évolue et la simulation avec le logiciel SRIM ne suffit pas. C'est pour cette raison que nous avons, pour ces études, eu recours à la microscopie électronique ainsi qu'à la spectroscopie Raman. La première étude a été réalisée dans le cadre de la thèse de Maël Le Guillou. Pour rappel, Maël Le Guillou a étudié le comportement du deutérium dans le graphite nucléaire provenant d'une CNPE de 1<sup>ère</sup> Génération : Saint Laurent des Eaux 2 (SLA2) et d'un graphite modèle : HOPG. La deuxième étude concerne la migration du deutérium dans le carbure de bore. Dans les deux cas, nous avons choisi une fluence d'implantation élevée ( $5 \times 10^{16}$  at  $\text{cm}^{-2}$ ), soit environ 3 % atomique au maximum de la distribution. Cela nous garantissait d'avoir un signal analysable même en cas de relâchement important du deutérium. Le deutérium étant un élément léger, malgré cette relative haute fluence, le nombre maximum de dpa créés reste faible (0,3 au maximum du profil de défauts).

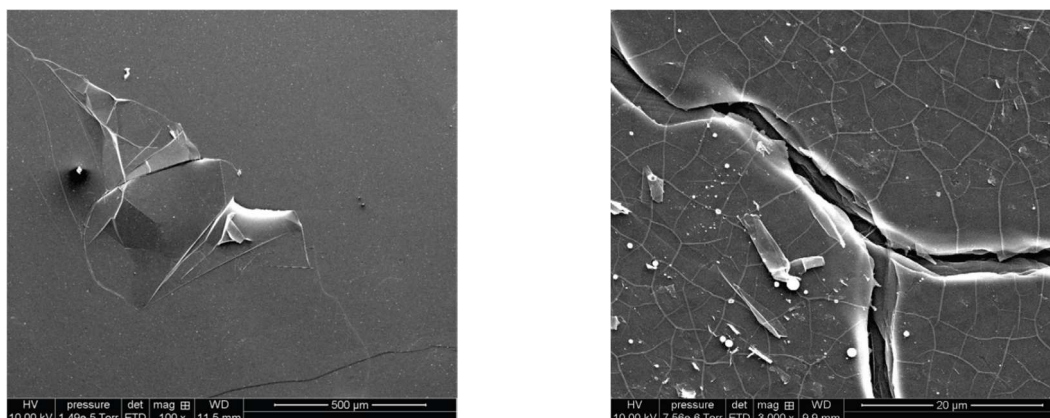
## 2.1 Migration du deutérium dans le graphite

L'évolution des profils de concentration de deutérium dans le graphite (HOPG et SLA2) a été réalisée par réaction nucléaire comme décrit dans le chapitre 3. La microstructure du graphite HOPG étant très sensible à l'endommagement, de nombreuses analyses par microscopie électronique à balayage, à transmission ainsi que par spectroscopie Raman ont été effectuées.

### 2.1.1 Endommagement créé par l'implantation

#### a) Dans le HOPG

La Figure 40 présente des clichés MEB de la surface des échantillons HOPG avant et après implantation.



**Figure 40-** Clichés MEB de la surface d'un HOPG avant implantation (à gauche) et après implantation (à droite)

L'implantation a entraîné une dégradation considérable de la surface du HOPG, malgré une densité de courant relativement faible ( $\sim 1 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). On observe un morcellement général se traduisant par la rupture et l'arrachement de certains fragments de plans en extrême surface ainsi que par l'apparition de larges fractures isotropes d'étendue millimétrique. Ces défauts sont d'importance puisqu'ils constituent autant de court-circuits possibles pour la diffusion du deutérium.

Il a été possible de caractériser l'endommagement dans le volume par spectroscopie Raman et par MET. Par spectroscopie Raman, le graphite HOPG, sans défaut, se caractérise par une bande à  $1580 \text{ cm}^{-1}$  appelée bande G (pour graphitisation) et l'endommagement de la structure se caractérise par l'apparition de bandes de défauts à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1650 \text{ cm}^{-1}$  appelées respectivement bandes  $D_1$  et  $D_2$ . Par MET, il est possible de caractériser les défauts générés à courte distance entre les différents plans atomiques. Le traitement des données réalisé en collaboration avec l'ENS Paris, est expliqué en détails dans [LE GUILLOU-2015a].



## Structural and nanostructural behavior of deuterium implanted Highly Ordered Pyrolytic Graphite investigated by combined High Resolution Transmission Electron Microscopy, Scanning Electron Microscopy and Raman microspectrometry



M. Le Guillou<sup>a,b</sup>, J.N. Rouzaud<sup>c</sup>, D. Deldicque<sup>c</sup>, N. Toulhoat<sup>a,d,\*</sup>, Y. Pipon<sup>a,e</sup>, N. Moncoffre<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institut de Physique Nucléaire de Lyon, CNRS/IN2P3 UMR 5822, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, 4, rue Enrico Fermi, F-69622 Villeurbanne cedex, France

<sup>b</sup>Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, DRD/CM, 1-7, rue Jean Monnet, Parc de la Croix-Blanche, F-92298 Châtenay-Malabry cedex, France

<sup>c</sup>Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure, CNRS UMR 8538, Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, F-75231 Paris cedex 5, France

<sup>d</sup>CEA/DEN – Centre de Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

<sup>e</sup>Institut Universitaire Technologique, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, 43, boulevard du 11 novembre 1918, F-69622 Villeurbanne cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 1 May 2015

Received in revised form 17 June 2015

Accepted 22 June 2015

Available online 23 June 2015

#### Keywords:

HOPG

Deuterium

Ion implantation

Annealing

HRTEM

SEM

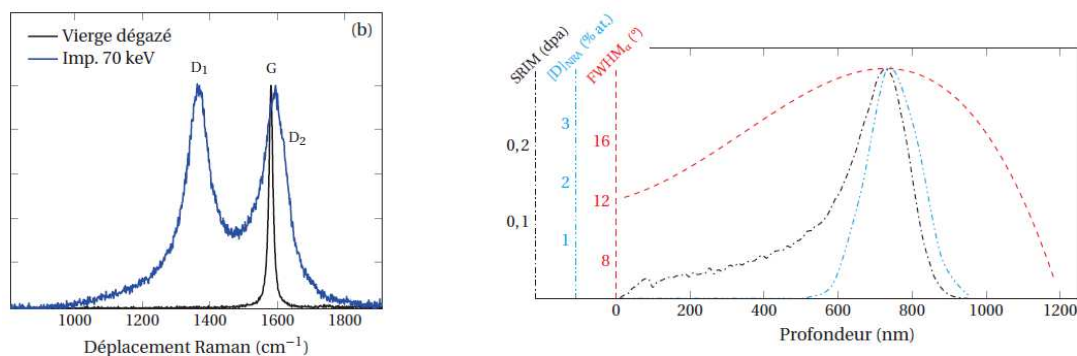
Raman microspectrometry

### ABSTRACT

This work aims at studying the impact of D<sup>+</sup> ion implantation and thermal annealing on the organization of Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG). Raman microspectrometry, High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to characterize the multiscale organization of HOPG. For the first time, HRTEM images were processed, allowing a better estimation of structural parameters such as size of the graphene layers, mean interlayer spacing, distribution of the relative orientations of the graphene layers, defined as the spatial orientation of the stacked layers. Ion implantation induces a strong disordering of the HOPG reflected by a decrease of the length of graphene layers, and an increase of both angular dispersion and interlayer distance and a significant decrease of the Basic Structural Unit (BSU) diameter. Thermal annealing up to 1000 °C leads to partial reordering of the HOPG, with increase of the mean length of the graphene layers, decrease of their angular dispersion and interlayer distance and larger and increasingly parallel oriented BSUs. Even if the conservation of the lamellar nanostructure favors reordering, the latter is only partial since annealing temperature is far from 2000 °C, temperature above which stiff and perfect layers may be obtained.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

La Figure 41 présente l'endommagement créé par l'implantation et caractérisé par spectroscopie Raman ainsi que par le traitement MET évoqué ci-dessus. Par spectroscopie Raman, les bandes D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> sont importantes indiquant une bonne sensibilité de la méthode d'analyse pour les faibles endommagements. Le traitement des données MET présente une distribution (FWHM sur la figure) dont l'allure est similaire au profil de dpa calculé par SRIM. Néanmoins, on notera comme différence notable la présence de défauts à l'arrière du profil d'implantation du deutérium jusqu'à environ 1,2 µm de profondeur, bien au-delà de ce que prédit SRIM. Ces défauts sont des défauts étendus formés en fin de parcours des ions implantés et que le logiciel SRIM ne prend pas en compte. Cette différence entre profil calculé et profil « réel » est d'autant plus important que les cascades de collisions (donc la fluence) sont importantes.



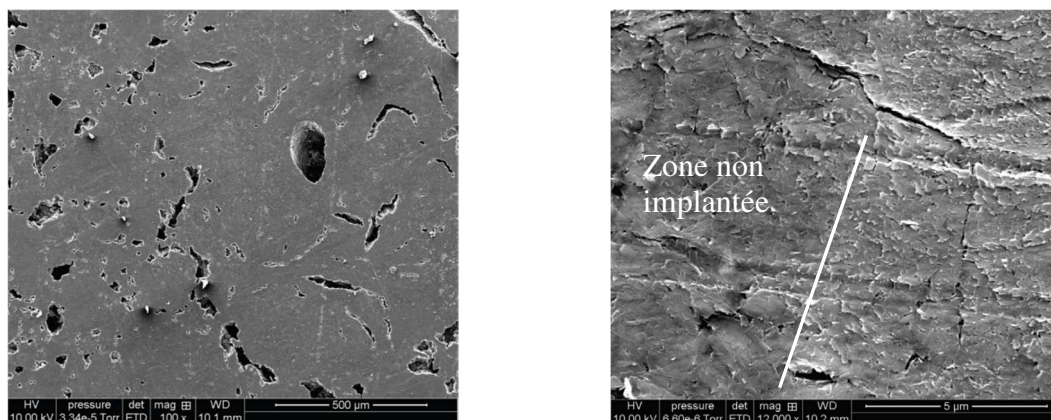
**Figure 41-** Comparaison des spectres Raman d'un HOPG vierge et implanté (à gauche) et du profil d'endommagement déduit du traitement MET présenté dans [LE GUILLOU-2015a] en comparaison avec SRIM (à droite)

Le traitement des données MET est particulièrement intéressant car il permet d'avoir une quantification de l'endommagement en fonction de la profondeur mais, par contre, il n'est applicable que dans le cas du HOPG et il est relativement lourd à mettre en place. A l'inverse, les données

issues de la spectroscopie Raman sont quantifiables uniquement de manière relative mais la sensibilité de la méthode et sa facilité de mise en œuvre sont des atouts qui ont fait une technique privilégiée pour l'étude de l'endommagement dans les céramiques nucléaires comme l'indique d'ailleurs S. Miro dans son article [MIRO-2016].

### b) Dans le graphite nucléaire SLA2

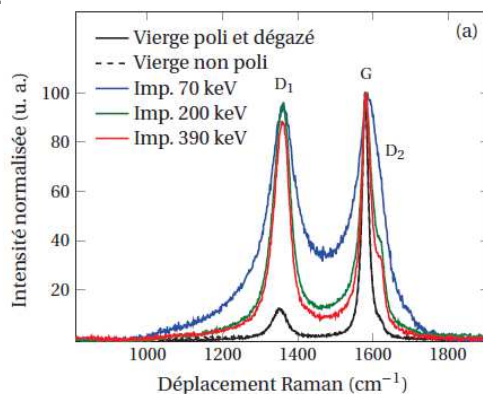
La Figure 42 présente l'état de surface par MEB d'un SLA2 avant implantation et après implantation.



**Figure 42-** Clichés MEB de la surface d'un SLA2 avant implantation (à gauche) et après implantation (à droite)

On peut observer que le graphite nucléaire SLA2 (notamment sur le cliché avant implantation) présente beaucoup de porosités dont certaines de grande taille. Après implantation, le cliché MEB a été pris à l'interface d'une zone non implantée et d'une zone implantée. Il semblerait que l'implantation ionique ait sensiblement érodé les structures superficielles du graphite même si l'effet n'est pas très marqué étant donné que le graphite nucléaire est déjà très hétérogène.

La Figure 43 présente les spectres Raman d'un graphite nucléaire SLA2 implanté à la même fluence ( $5 \times 10^{16}$  at  $\text{cm}^{-2}$ ) mais à différentes énergies : 70 keV (environ 750 nm) ; 200 keV (environ 1,4  $\mu\text{m}$ ) et 390 keV (environ 2,7  $\mu\text{m}$ ).



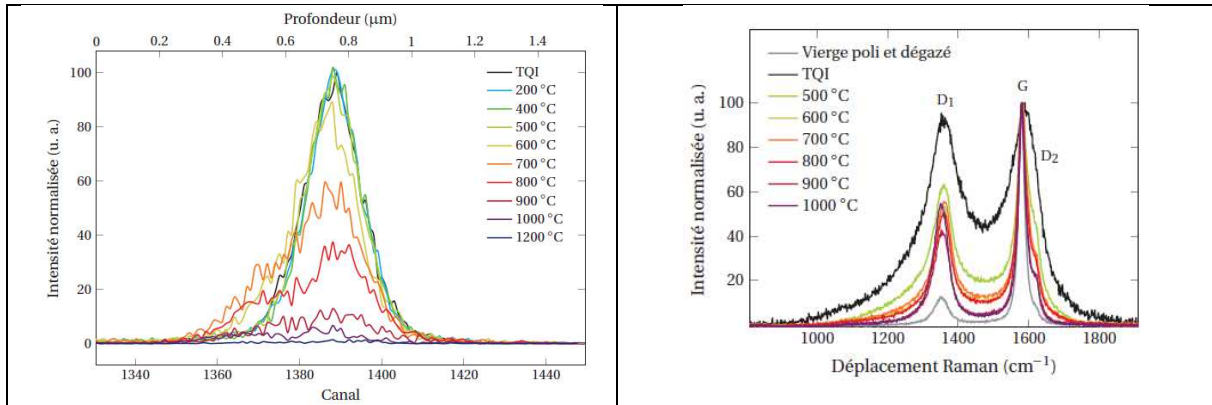
**Figure 43-** spectres Raman d'un échantillon de graphite nucléaire SLA2 vierge, poli et implanté ( $5 \times 10^{16}$  at  $\text{cm}^{-2}$ ) à différentes énergies (70, 200 et 390 keV).

Comme attendu, la Figure 43 montre que le graphite SLA2 est moins bien ordonné que le graphite HOPG (présence de  $D_1$  et  $D_2$  sur l'échantillon vierge). Par contre, le spectre Raman de l'échantillon SLA2 implanté à 70 keV est en tout point semblable à celui de l'HOPG. On peut donc envisager que l'endommagement est similaire entre l'HOPG et le SLA2 impliquant qu'une différence de diffusion de l'hydrogène dans les deux matériaux sera due aux court-circuits formés par les surfaces libres (porosités, joints de grains, ...) du graphite SLA2.

Enfin, l'endommagement est particulièrement marqué pour une implantation « proche » de la surface (750 nm) alors qu'il n'y a quasiment pas de différence d'endommagement entre les implantations à 1,4  $\mu\text{m}$  et à 2,7  $\mu\text{m}$ . Cela semble indiquer une interaction entre les défauts de surface et les défauts d'implantation à 750 nm qui endommagent fortement la structure.

### 2.1.2 Evolution des profils de deutérium et de l'endommagement du graphite après recuits thermiques (fluence : $5 \times 10^{16}$ at.cm<sup>-2</sup>)

Les échantillons de graphite SLA2 implantés en deutérium à la fluence de  $5 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> ont été recuits à des températures variant de 200 à 1200°C. La Figure 44 présente l'évolution des spectres NRA du deutérium (à gauche) et l'évolution des spectres Raman correspondant (figure de droite).



**Figure 44-** Evolution des spectres NRA en fonction de la température (figure de gauche) et des spectres Raman correspondant (figure de droite) du graphite SLA2

On observe, sur les spectres issus de la réaction nucléaire, une diminution de l'aire sous le pic avec la température ainsi qu'une dissymétrie des distributions similaire à ce qui avait été observé pour l'hélium implanté dans UO<sub>2</sub> (cf. Figure 34). Le côté droit de la gaussienne initiale (TQI) ne se modifie pas (ou peu) avec les recuits alors que le côté gauche des distributions de deutérium met en exergue le rôle des défauts d'implantation proches de la surface.

La restructuration du graphite SLA2 via la guérison des défauts sous l'effet de la température se manifeste par une forte diminution de l'intensité des bandes de défauts (D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>) ainsi que de la largeur des bandes G, D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>. Pour le graphite HOPG (résultats non présentés ici), nous observons exactement la même tendance.

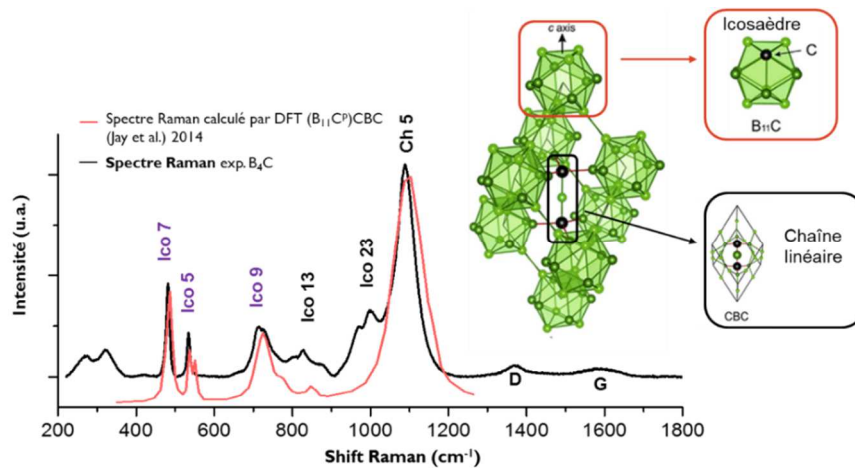
La migration du deutérium dans le graphite résulte donc en une diffusion accélérée par les défauts d'implantation conjointement à un relâchement global qui devient prépondérant sur la diffusion au fur et à mesure de l'augmentation de la température. C'est un aspect intéressant puisque ce relâchement n'est pas consécutif à la diffusion du deutérium vers la surface. Il peut, en revanche, être provoqué par la proximité du deutérium avec les surfaces libres telles que les porosités, les joints de grains voire les fissures observées en MEB sur l'HOPG. Nous verrons plus loin, dans ce chapitre, comment modéliser ces résultats.

## 2.2 Migration du deutérium dans B<sub>4</sub>C

Etant donné l'impact des défauts d'implantation même pour un élément aussi léger que le deutérium, nous avons choisi de suivre la diffusion du deutérium dans le carbure de bore pour deux fluences différentes :  $5 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, soit la même fluence que celle utilisée pour l'étude sur le graphite, et  $5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. L'évolution des profils de concentration de deutérium dans le carbure de bore a été réalisé par TOF-SIMS comme décrit dans le chapitre 3. L'évolution de l'endommagement après implantation et après recuits thermiques a été caractérisé par spectroscopie Raman.

### 2.2.1 Endommagement du B<sub>4</sub>C créé par l'implantation

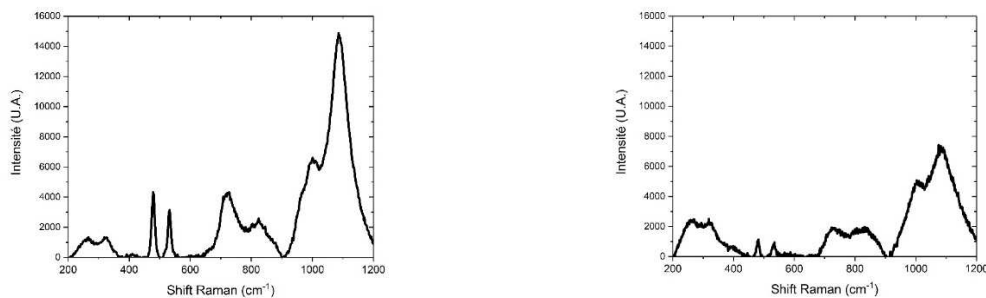
La structure particulière du carbure de bore lui autorise de nombreux modes de vibration. La Figure 45 présente un spectre Raman de carbure de bore vierge superposé à un spectre théorique calculé par DFT d'après Jay *et al.* [JAY-2014].



**Figure 45-** Spectre Raman expérimental de B<sub>4</sub>C vierge et calculé par DFT d'après [JAY-2014].

Les principales bandes correspondent à deux types de vibrations dont le premier correspond à des translations et/ou des rotations. C'est le cas des bandes Ico5 (534 cm<sup>-1</sup>), Ico7 (481 cm<sup>-1</sup>) et Ico9 (719 cm<sup>-1</sup>). Le deuxième type de vibrations concerne des étirements et/ou des elongations. C'est le cas des bandes Ch5 (1089 cm<sup>-1</sup>), Ico23 (1000 cm<sup>-1</sup>) et Ico13 (840 cm<sup>-1</sup>). A noter que l'on retrouve parfois les bandes D et G correspondant à la présence de carbone libre dans l'échantillon.

Les spectres Raman des échantillons de carbure de bore implantés en deutérium à  $5 \times 10^{16}$  at cm<sup>-2</sup> (0,3 dpa au maximum calculé par SRIM) et à  $5 \times 10^{15}$  at cm<sup>-2</sup> (0,03 dpa au maximum calculé par SRIM) sont présentés sur la Figure 46.



**Figure 46-** Spectres Raman d'un échantillon de B<sub>4</sub>C implanté à une fluence de  $5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> (à gauche) et à une fluence de  $5 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> (à droite)

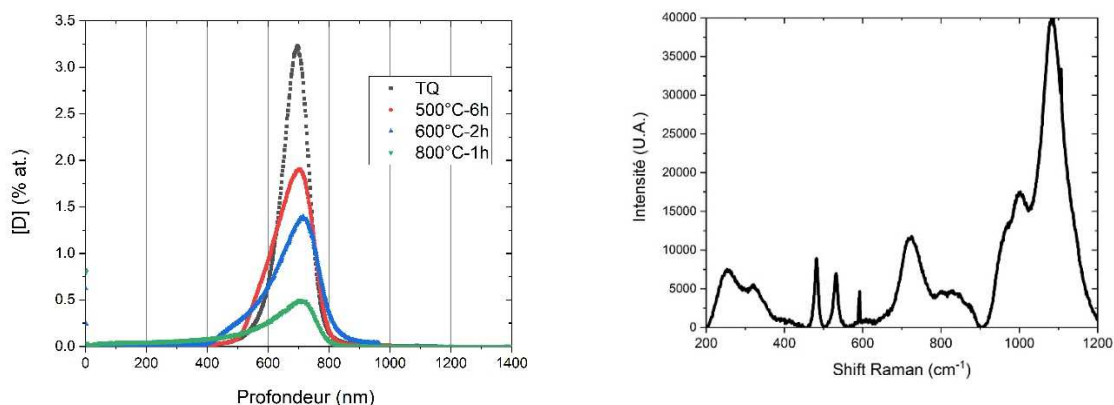
L'endommagement provoqué par la forte fluence est visible notamment par la diminution importante de l'intensité des bandes Ch5 et Ico9. Par contre, le spectre Raman de la « faible » fluence est quasiment identique au spectre Raman de l'échantillon vierge. Etant donné l'excellente sensibilité du Raman aux défauts, on peut en conclure que l'endommagement global lié à l'implantation à faible fluence est complètement négligeable.

### 2.2.2 Evolution des profils de deutérium et de l'endommagement du carbure de bore après recuits thermiques

De par les résultats Raman précédents, nous avons séparé cette étude de diffusion en 2 parties : (i) pour un endommagement visible (fluence de  $5 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>) pouvant entraîner un piégeage si la limite de solubilité est atteinte, (ii) pour un endommagement *a priori* négligeable (fluence de  $5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>).

#### a) Diffusion du deutérium liée à une implantation de $5 \times 10^{16}$ at.cm<sup>-2</sup>

La Figure 47 présente l'évolution des profils de concentration de deutérium pour plusieurs températures (à gauche) ainsi que le spectre Raman de l'échantillon recuit à 600°C (figure de droite).



**Figure 47-** Evolution des profils de concentration de D dans B<sub>4</sub>C analysé par SIMS (figure de gauche) et spectre Raman correspondant au recuit à 600°C.

Les profils de deutérium dans le carbure de bore sont similaires à ceux obtenus dans le graphite nucléaire SLA2. Le spectre Raman du B<sub>4</sub>C recuit à 600°C est quasiment le même que le B<sub>4</sub>C vierge indiquant une complète ou quasi complète guérison de la structure. Les défauts créés pendant l'implantation sont donc mobiles entraînant avec eux une partie du deutérium implanté.

*b) Diffusion du deutérium liée à une pré-irradiation avant implantation à  $5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$*

Nous avons effectué une autre expérience sur le carbure de bore pour vérifier l'impact des défauts d'implantation de manière similaire à ce qui avait été fait par Martin *et al.* dans UO<sub>2</sub> [MARTIN-2012]. Des échantillons de carbure de bore qui avaient été irradiés lors de la thèse de Guillaume Victor ont été implantés en deutérium à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  puis recuits. Les conditions d'irradiation et de recuits post-implantation sont résumés dans le Tableau 11. Les irradiations ont été effectuées sur l'accélérateur 4 MV de l'IP2I avec des ions Argon, soit de 1,2 MeV, soit de 4 MeV (à température ambiante – RT ou à 500°C) pour une fluence finale de  $10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$ .

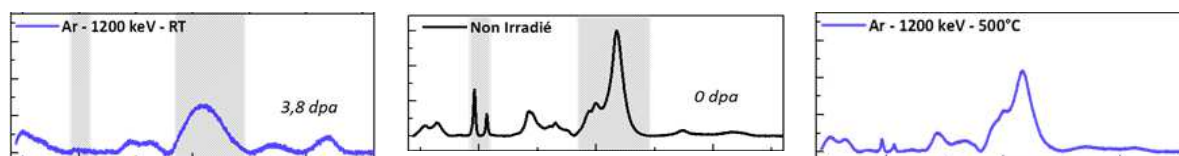
**Tableau 11-** Conditions d'irradiation avant l'implantation et de recuits après implantation

| Irradiation pré-implantation |                  | Recuits post-implantation |           |
|------------------------------|------------------|---------------------------|-----------|
| Energie (keV)                | Température (°C) | Température (°C)          | Temps (h) |
| 1200                         | RT               | Référence TQ              |           |
| 1200                         | 500              | 500                       | 6         |
| 4000                         | RT               | 600                       | 2         |

Irradier un échantillon à température ambiante nous permet de corréler une quantité de défauts, calculée par SRIM, au spectre Raman correspondant. Prenons l'exemple de l'irradiation Ar à une énergie de 1,2 MeV. D'après SRIM, l'endommagement maximal est de 3,8 dpa à 700 nm de profondeur et la Figure 48 permet d'apprécier cet endommagement, de manière qualitative, comparativement à :

- un échantillon non irradié (0 dpa) et à,
- un échantillon irradié dans les mêmes conditions (Ar – 1200 keV) et chauffé simultanément à 500°C.

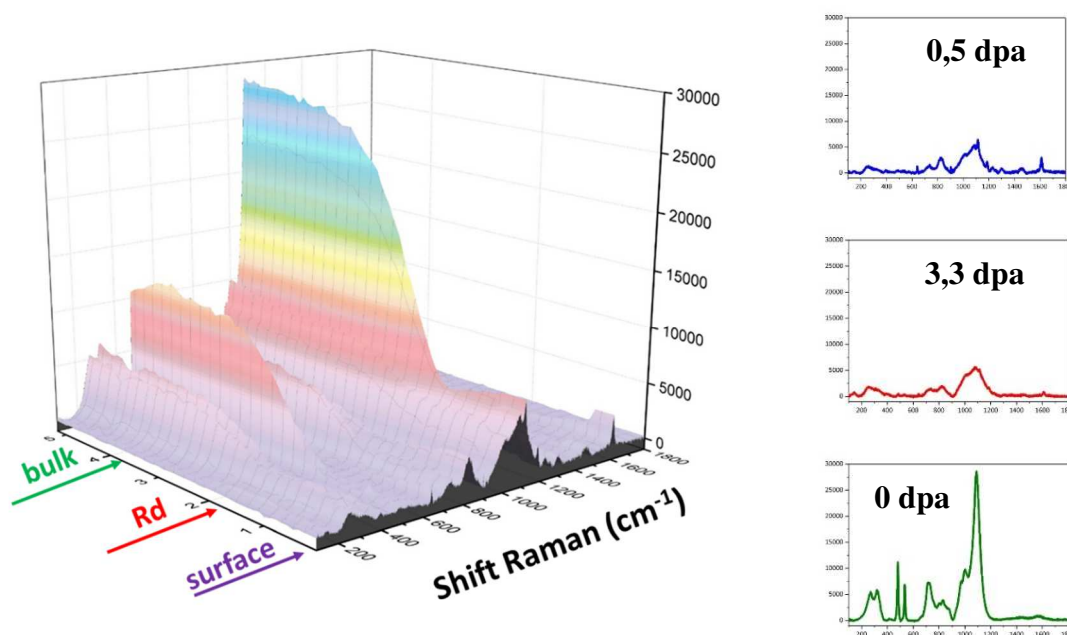
Da manière visuelle, il est possible d'observer que le dernier traitement ne guérit pas tous les défauts puisque l'intensité des pics est plus faible que pour l'échantillon non irradié. Nous obtenons ainsi deux échantillons contenant un endommagement non négligeable sur une profondeur de 700 nm.



**Figure 48-** Spectres Raman d'un B<sub>4</sub>C vierge (figure du milieu), d'un B<sub>4</sub>C irradié à 1200 keV à RT (figure de gauche) et à 500°C (figure de droite)

L'irradiation à 4 MeV (RT) crée un endommagement sur une profondeur de 1,8  $\mu\text{m}$  tel que calculé par SRIM. Cette relative grande profondeur d'endommagement nous a permis de balayer le spot du laser Raman, tous les 100 nm, sur la tranche de l'échantillon afin de réaliser une cartographie de spectres Raman en fonction de la profondeur.

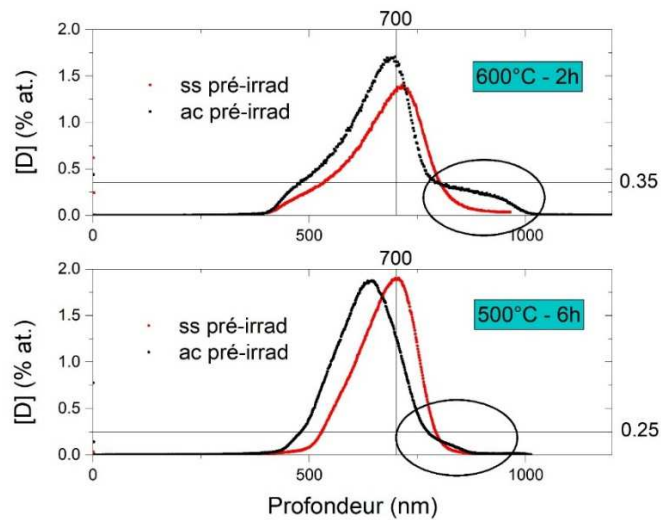
La Figure 49 présente une cartographie Raman en 3D ainsi que 3 spectres Raman effectués à 3 profondeurs différentes : en surface, au maximum des défauts (1,8  $\mu\text{m}$ ) et dans le bulk lorsqu'il ne subsiste plus de défauts. Cette technique se rapproche du traitement MET évoqué pour le graphite puisque nous obtenons une information sur l'endommagement en fonction de la profondeur qui peut être corrélée aux calculs SRIM. L'inconvénient majeur réside en la nécessité d'avoir un endommagement sur une profondeur minimum de 1  $\mu\text{m}$  environ pour réaliser ce genre de cartographies.



**Figure 49-** Cartographie Raman 3D en fonction de la profondeur d'un échantillon de  $\text{B}_4\text{C}$  irradié avec des ions Ar de 4 MeV (RT)

On remarque que le spectre Raman évolue peu entre 0,5 dpa et 3,3 dpa indiquant une possible saturation du signal. L'analyse par spectroscopie Raman sera surtout utile pour sonder les faibles endommagements créés par l'implantation d'éléments légers tels que l'hélium ou bien le deutérium dans le graphite ou le carbure de bore. De plus, ce dernier échantillon irradié avec des ions Ar de 4 MeV présente un endommagement important sur une profondeur d'environ 1,8  $\mu\text{m}$ .

Ces différents échantillons irradiés ont ensuite été implantés en deutérium puis recuits à 500°C et à 600°C. La Figure 50 présente les profils de concentration du deutérium des échantillons pré-irradiés avec les ions Ar (« ac pré-irrad » dans la figure) en comparaison avec les échantillons non pré-irradiés (« ss pré-irrad » dans la figure).



**Figure 50-** Profils de concentration du deutérium dans du carbure de bore pré-irradié avec des ions Ar d'énergie 1200 keV puis recuit à 500°C pendant 6h (image du bas) ou avec des ions Ar de 4 MeV puis recuit à 600°C pendant 2h (image du haut).

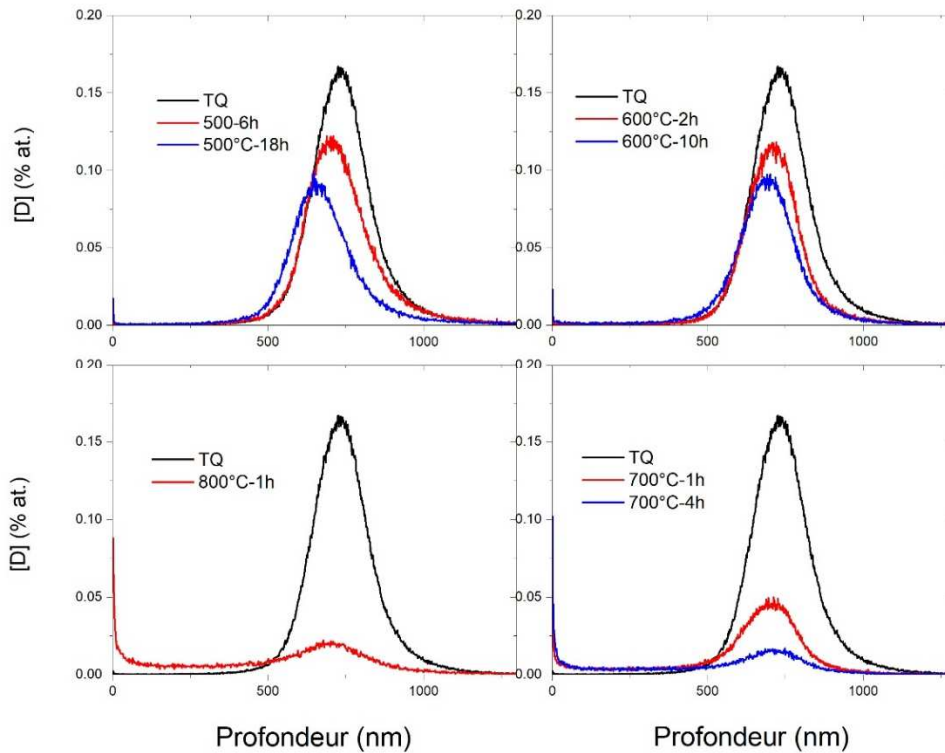
Seule une partie du deutérium implanté a été impacté par les défauts créés par l'irradiation préalable aux ions Ar. En effet, l'épaule (entouré en noir sur la figure) caractéristique de la diffusion accélérée par les défauts de pré-irradiation n'est observable qu'en-dessous d'un certain seuil de concentration qui est indiqué par une ligne sur la Figure 50. Ce seuil de concentration se situerait autour de 0,35 % at. à 600°C et de 0,25 % at. à 500°C.

Cela tend à indiquer un piégeage du deutérium au-dessus de ces concentrations et que la diffusion du deutérium en-dessous de ce seuil est assistée par les défauts créés par implantation et/ou irradiation.

### *c) Diffusion du deutérium liée à la fluence d'implantation de $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$*

L'utilisation d'une faible fluence d'implantation (0,34 % au maximum pour  $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ ) combinée à un endommagement très faible (en tout cas non visible) nous permet ainsi d'éviter toute forme de piégeage pour suivre la diffusion du deutérium.

La Figure 51 présente l'évolution des profils de concentration du deutérium implanté à  $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  dans le carbure de bore en fonction de diverses conditions de recuit (entre 500°C et 800°C).



**Figure 51-** Profils de concentration du deutérium implanté avec une fluence de  $5 \times 10^{15}$  at  $\text{cm}^{-2}$  dans du  $\text{B}_4\text{C}$  après recuits à différentes températures (500 à 800°C).

La première remarque concerne les profils tels qu'implantés (TQ) qui sont plus larges (entre 85 et 90 nm d'écart-type selon l'échantillon) et moins intenses (0,17 % at.) que les profils calculés avec SRIM (écart-type calculé d'environ 45 nm et concentration maximale de 0,34 % at.). Il y a donc probablement eu de la diffusion pendant l'implantation ce qui n'était pas le cas (ou non visible) pour la fluence de  $5 \times 10^{16}$  at. $\text{cm}^{-2}$ . Cela pourrait indiquer une mobilité importante du deutérium sous irradiation.

Dans tous les cas, si aucun piégeage n'est observable, aucun élargissement n'est également visible sur les profils des échantillons recuits. Il n'y a donc aucune diffusion apparente liée au gradient chimique du deutérium. Finalement, le relâchement du deutérium hors de l'échantillon provient de mécanismes de diffusion activés thermiquement puisqu'on observe une diminution des aires proportionnelle aux temps de recuit et à la température.

## 2.3 Synthèse des résultats et discussion sur les mécanismes associés à la migration du deutérium

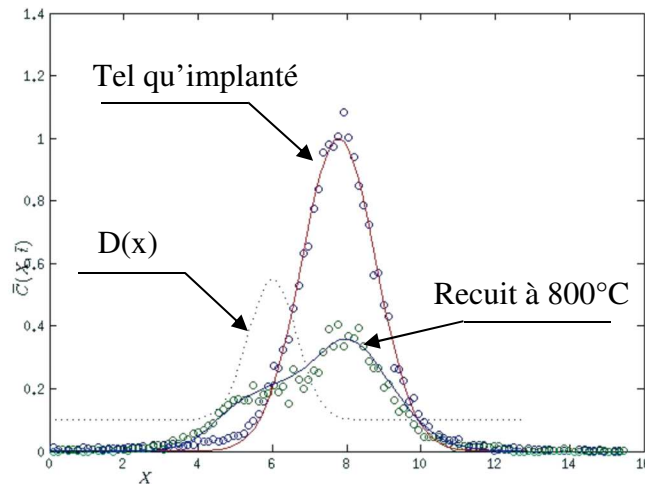
Les résultats précédents ont mis en évidence un seuil de piégeage au-dessus duquel aucune migration n'était observée. En-dessous de ce seuil, nous avons vu que le deutérium, dans le graphite ou le carbure de bore, diffusait lorsqu'il était associé à des défauts créés par l'implantation ou une irradiation préalable. En parallèle, le relâchement du deutérium ne semble pas lié à cette diffusion puisqu'il est également observé dans des échantillons ne présentant pas d'endommagement visible. Nous avons donc deux mécanismes *a priori* indépendants que nous avons modélisés séparément pour la fluence de  $5 \times 10^{16}$  at. $\text{cm}^{-2}$ .

### 2.3.1 Modélisation de la diffusion lorsque le deutérium est implanté à $5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$

Les distributions de deutérium étant asymétriques dans le graphite et dans le carbure de bore, deux approches qualitatives de modélisation de la diffusion du deutérium ont été réalisées. De manière analogue à ce qui avait été fait pour modéliser la diffusion de l'hélium dans le combustible, j'ai d'abord utilisé l'équation de transport avec un coefficient de diffusion dépendant de la profondeur. La résolution de cette équation a été implémenté dans MATLAB par Philippe Sainsot (LaMCoS, INSA Lyon). Nous avons également testé un ajustement de nos points expérimentaux avec deux gaussiennes, sous MATLAB ou avec le logiciel ORIGIN grâce au module « multiple peak fit » (le traitement est équivalent). Le coefficient de diffusion peut ensuite être déduit de chaque gaussienne grâce à l'écart-type de chaque distribution. L'objectif est, ici, de comparer ces traitements mathématiques de manière qualitative uniquement (aucun coefficient de diffusion n'a été calculé).

#### a) Modèle à une gaussienne avec un coefficient de diffusion dépendant de la profondeur

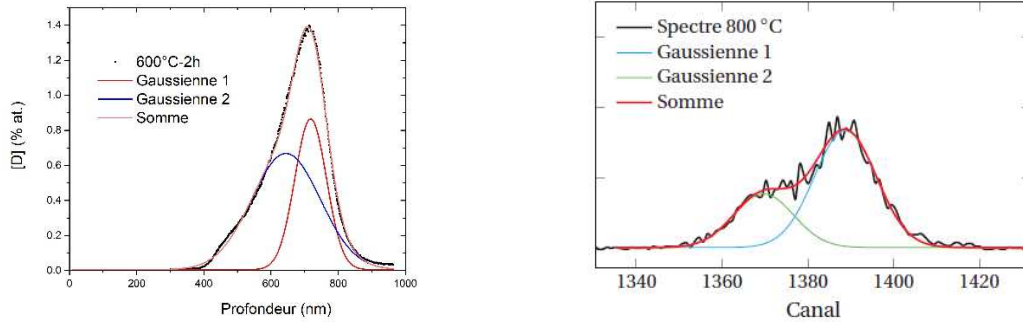
L'idée, derrière ce modèle mathématique, est de considérer que le coefficient de diffusion varie suivant la concentration des défauts implantés. Nous avons donc choisi une gaussienne comme distribution de  $D(x)$  dont la valeur maximale coïncide avec le maximum de la distribution des défauts calculé par SRIM. La Figure 52 présente le résultat de l'ajustement du profil implanté et du profil correspondant à l'échantillon recuit à  $800^\circ\text{C}$ , ainsi que la distribution  $D(x)$  (en pointillés sur la figure). On notera que les axes n'ont pas d'unités car le programme adimensionne toutes les grandeurs.



**Figure 52-** Utilisation d'un coefficient de diffusion variable avec la profondeur pour ajuster les distributions de deutérium implanté dans du graphite et recuit à  $800^\circ\text{C}$

#### b) Modèle à deux gaussiennes avec coefficient de diffusion constant

Ce modèle mathématique tire sa justification physique dans le traitement séparé de deux populations de deutérium avec chacune un coefficient de diffusion propre. La première population est piégée sous forme de précipités (bulles ou autres) et est modélisée par une gaussienne centrée sur le  $R_p$  du TQ. La deuxième population, en revanche, est associée aux défauts d'implantation et peut migrer vers la surface ; ce qui est modélisé par une gaussienne élargie par rapport à la distribution initiale. La Figure 53 présente un exemple de convolution à deux gaussiennes des profils correspondant aux échantillons implantés en deutérium puis recuits à  $600^\circ\text{C}$  pour le carbure de bore et à  $800^\circ\text{C}$  pour le graphite.



**Figure 53-** Convolution à deux gaussiennes des distributions de deutérium dans le carbure de bore (figure de gauche) et dans le graphite (figure de droite)

### c) Comparaison des méthodes

Tout d'abord, il est possible d'ajuster les différents profils de concentration avec chacune des deux méthodes. Pour le graphite, les deux méthodes aboutissent à un résultat semblable. Cela indique que les méthodes mathématiques sont finalement équivalentes et que l'interprétation du mécanisme physique doit se baser sur d'autres arguments. Cependant, pour les profils qui sont peu modifiés ou dont l'aire a fortement diminué, l'incertitude associée au coefficient de diffusion est grande. Il est donc compliqué d'extrapoler une énergie d'activation à partir de ces données.

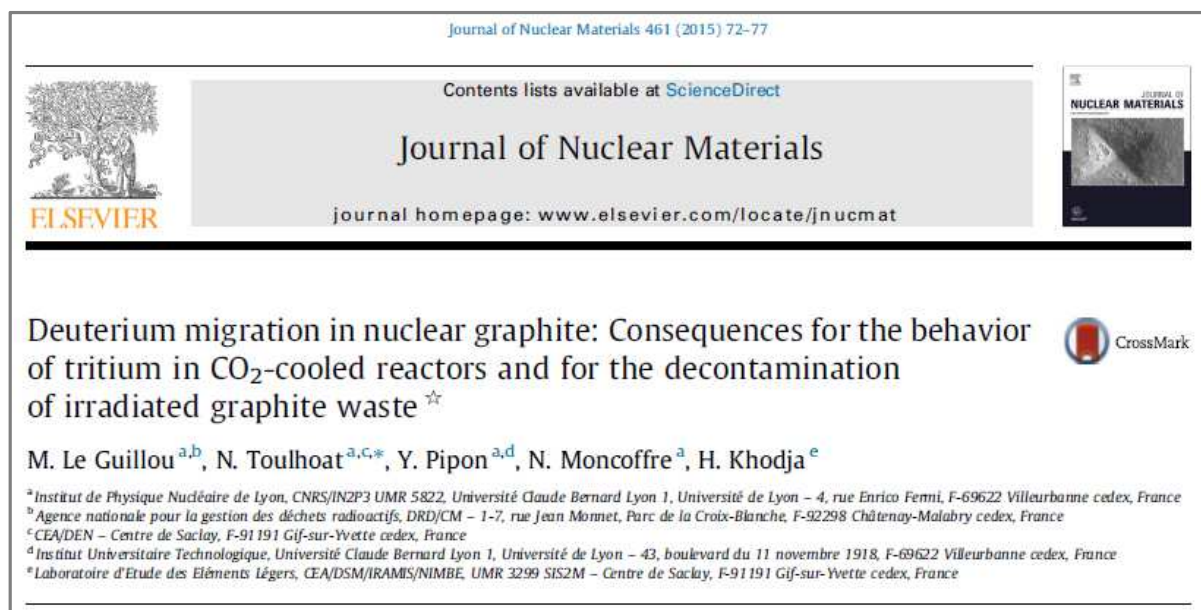
### 2.3.2 Modélisation du relâchement du deutérium implanté à $5 \times 10^{16} \text{ at cm}^{-2}$

Le relâchement « R » est caractérisé à partir des aires des distributions initiales ( $A_i$ ) et après recuit ( $A_f$ ), et se calcule par l'Équation 45.

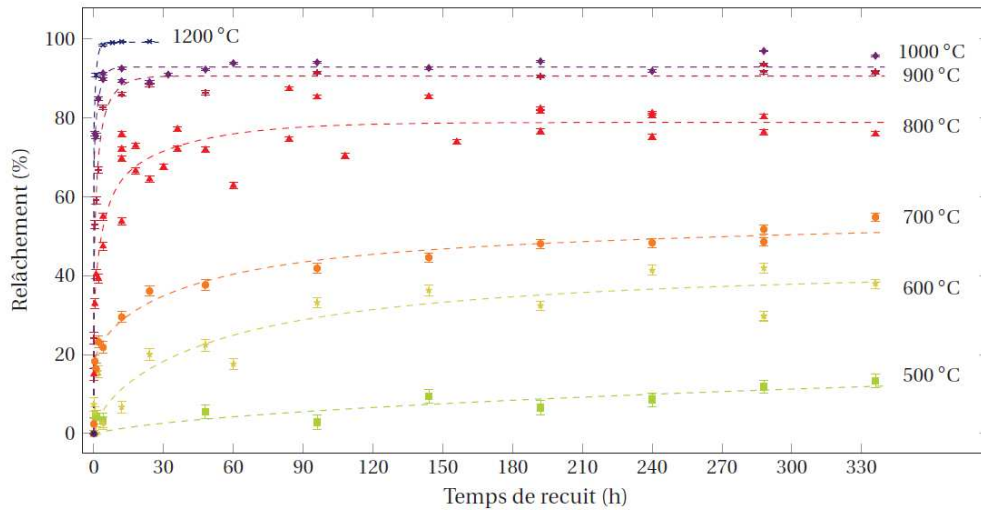
$$R = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100$$

**Équation 45-** Equation de relâchement à partir des aires des distributions mesurées

Les résultats présentés ici sont issus de l'article [Le GUILLLOU-2015b].



Lors de sa thèse, Maël a effectué un nombre très important de recuits à différents temps pour différentes températures. Il a ainsi pu définir des cinétiques de relâchement qui sont présentées pour le graphite SLA2 sur la Figure 54.



**Figure 54-** Cinétiques du relâchement du deutérium hors du graphite nucléaire SLA2 pour une gamme de températures allant de 500 à 1200°C

Dans cette gamme de températures, l'ajustement de la cinétique de relâchement  $R(t)$  pour chaque température a été réalisé par la combinaison de trois exponentielles suivant l'Équation 46 pour caractériser 3 régimes : (i) régime « I » → bouffée initiale de relâchement ; (ii) régime « II » → intermédiaire, et, (iii) régime « III » → saturation.

$$R(t) = \frac{R_{\infty}}{3} \left[ 1 - \sum_{i=1}^3 \exp(-k_i t) \right]$$

**Équation 46-** Equation pour la cinétique de relâchement du deutérium

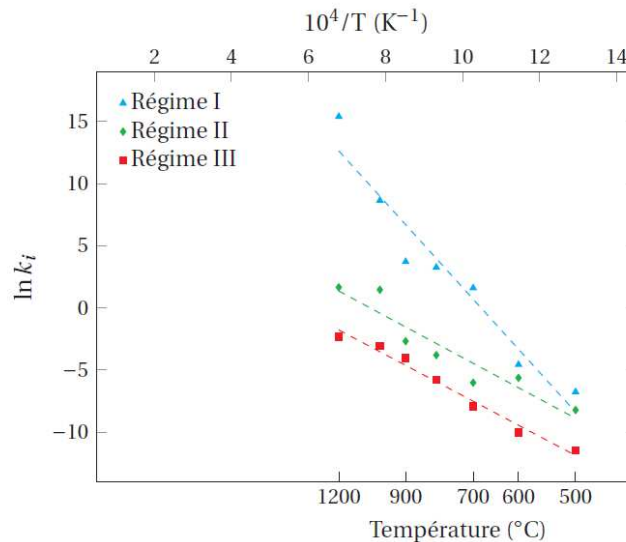
Avec :  $R_{\infty}$ , le relâchement estimé après un temps très grand (supérieur à 300h)  
 $k_i$ , la constante de relâchement associée à une exponentielle et traduisant un régime différent de migration

Puisqu'il s'agit clairement d'un processus thermiquement activé, il est possible d'en déduire une loi d'Arrhenius telle que définie par l'Équation 47.

$$k_i = k_{0,i} \times \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

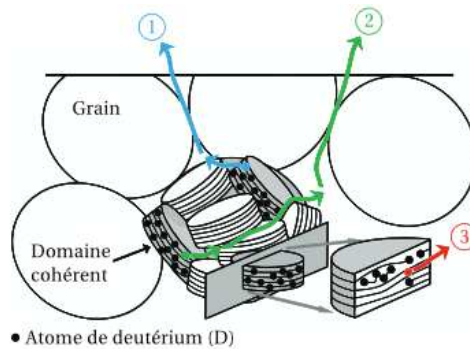
**Équation 47-** Loi d'Arrhenius pour la constante de relâchement  $k_i$

La Figure 55 traduit cette loi pour les différents coefficients déterminés à partir des résultats précédents.



**Figure 55-** Diagramme d'Arrhenius pour les constantes de relâchement  $k$  des 3 régimes

On trouve, à partir des pentes des droites, une énergie d'activation de 3,0 eV pour le régime « I » et de 1,4 eV pour les régimes « II » et « III ». Ces énergies ont été associées à des mécanismes de migration en relation avec ceux proposés par Atsumi *et al.* [ATSUMI-2011] et présentés sur la Figure 56.



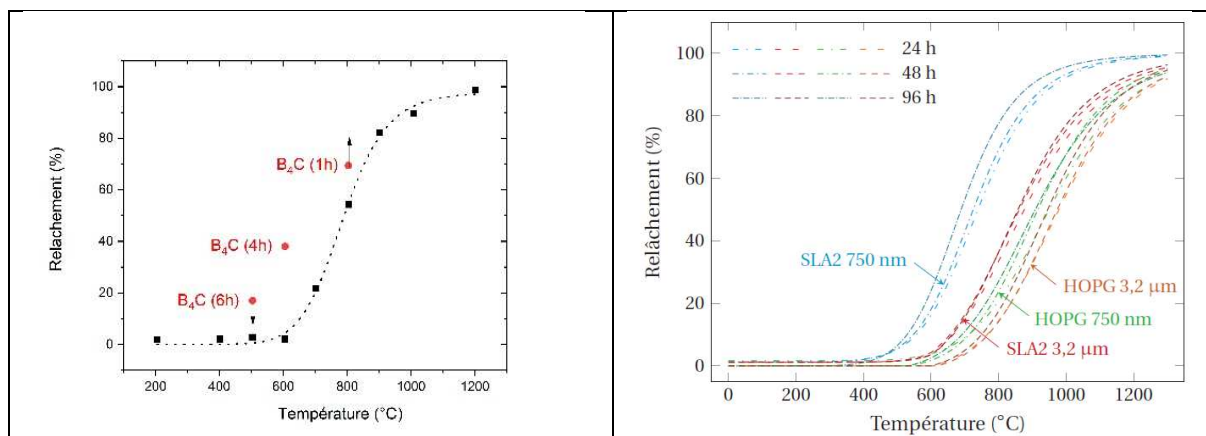
**Figure 56-** Représentation schématisée des processus de relâchement thermique du deutérium d'après [ATSUMI-2011]

Ainsi, le mécanisme du régime initial « I » (1) correspond au dé-piégeage thermique du deutérium retenu au niveau des sites localisés à proximité des surfaces libres, avec relâchement quasi instantané par perméation dans la porosité ouverte du graphite.

Le mécanisme du régime intermédiaire « II » (2) correspond à la diffusion du deutérium par des séquences de dissociation-recombinaison moléculaire à l'intérieur des grains.

Le mécanisme de saturation « III » (3) correspond à la diffusion interstitielle du deutérium.

Maël Le Guillou a également représenté ses résultats sous la forme d'une évolution du relâchement en fonction de la température avec des isochrones. Cela permet de mettre en exergue le seuil de température à partir duquel on mesure du relâchement ainsi que la température à partir de laquelle on tend vers un comportement asymptotique. La Figure 57 (droite) présente ces résultats pour le graphite (HOPG et SLA2) implanté en deutérium à différentes profondeurs. La Figure 57 (gauche) reprend la courbe du HOPG – 750 nm à laquelle j'ai superposé 3 points de relâchement du deutérium dans le carbure de bore juste à titre de comparaison. Les isochrones tracées pour le graphite montrent que le temps a peu d'impact sur le taux de relâchement à une température donnée.



**Figure 57-** Courbes de relachement de deutérium en fonction de la température. Figure de droite : pour le graphite (HOPG ou SLA2). Figure de gauche : les points du B<sub>4</sub>C en comparaison avec HOPG-750 nm

Les courbes de relâchement mesurées après recuits de l'échantillon SLA2 implanté en deutérium à 750 nm mettent en jeu du deutérium proche de défauts tels que des porosités ou des joints de grains qui sont eux-mêmes proches de la surface. Le relâchement est donc plus rapide que celui correspondant aux échantillons implantés à 3,2 μm de profondeur ou que le relâchement issu du recuit des échantillons HOPG exempts de ce type de défauts.

Enfin, le relâchement du deutérium dans le carbure de bore est plus rapide que celui dans le graphite HOPG avec un relâchement initial qui intervient entre 400 et 600°C et un relâchement quasi-total qui interviendra (par extrapolation) entre 800 et 1000°C. Cette tendance indique un comportement global du deutérium similaire dans les deux matériaux que sont le graphite et le carbure de bore avec un probable rôle des surfaces libres (porosités et joints de grains) favorisant le relâchement du deutérium.

### 3 Conclusions et perspectives

Le deutérium et l'hélium ont un comportement comparable et ce, dans les différents matériaux étudiés dans ce chapitre. La température caractéristique pour observer de la migration (diffusion ou relâchement) se situe entre 800 et 1000°C pour l'hélium et autour de 500 et 800 °C pour le deutérium. Il existe un seuil de concentration qui change le comportement de ces espèces *a priori* mobiles et volatiles. Ce seuil de concentration dépend principalement de la température et du matériau considéré.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence que ce seuil se situe autour de 0,1 % atomique pour l'hélium dans le combustible nucléaire (pour des températures comprises entre 800 et 1000°C). Au-dessus de ce seuil, l'hélium peut être facilement piégé sous forme de bulles ou dans des clusters de défauts, le rendant en grande partie immobile lors des recuits. En-dessous de ce seuil, le piégeage de ces espèces devient minoritaire. La diffusion de l'hélium semble être influencée par la concentration en défauts présents puisque seul le facteur pré-exponentiel  $D_0$  augmente en fonction de l'endommagement du matériau considéré. Plus le nombre de défauts est grand, plus les sauts atomiques liés aux clusters de défauts sont importants, facilitant ainsi la diffusion de l'hélium. Cela permet ainsi d'évaluer la diffusion de l'hélium en fonction de l'endommagement et donc en fonction du temps d'entreposage/stockage direct du combustible utilisé.

Pour le deutérium implanté dans le graphite, nous nous sommes intéressés à une fluence assez élevée ( $5 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>) de sorte que les défauts d'implantation jouent un rôle majeur dans la diffusion du deutérium vers la surface. En même temps, un relâchement global est observé en fonction de la température du recuit. La structure du graphite en feuillets autorise la présence de nombreux sites interstitiels interplanaires. L'hydrogène peut donc facilement s'y incorporer puis diffuser en sautant rapidement de sites interstitiels en sites interstitiels. A partir des courbes de relâchement, nous avons identifié trois régimes distincts qui ont été associés à trois chemins de migration. D'un point de vue opérationnel, la température a un fort impact sur le relâchement des espèces mobiles comme l'hydrogène. Cela indique qu'il serait possible de décontaminer en tritium le

graphite nucléaire usé par un simple traitement thermique à 800°C. Tout le tritium qui serait situé à proximité de surfaces libres (~750 nm) serait ainsi évacué. Pour sortir le tritium incorporé en profondeur, il faudrait mettre en œuvre des recuits de plus hautes températures (au moins 1200°C).

Pour le deutérium implanté dans le carbure de bore, les études se poursuivent et les conclusions qui suivent ne sont donc qu'une esquisse. Tout d'abord, il est très difficile de statuer sur un seuil de solubilité. Si on se réfère à la diffusion du deutérium dans des échantillons pré-irradiés, la valeur se situerait autour de 0,3 % at. dans la gamme de température [600-1000°C].

Les échantillons de carbure de bore denses (à plus de 98 %) renferment peu de porosité au contraire du graphite SLA2. La volatilisation de l'hydrogène ne peut donc s'expliquer que par une diffusion rapide vers les joints de grains. La taille des grains étant inférieure à 1 micron, et le deutérium étant implanté à ~700 nm, si le deutérium rejoint un joint de grain, alors il peut accéder à la surface et être relâché.

La structure cristallographique du carbure de bore étant composée de motifs à icosaèdres, il est difficile d'identifier des sites interstitiels. Néanmoins, les icosaèdres forment des rangées plus ou moins bien alignées et il est possible d'imaginer des sites interstitiels entre ces rangées pouvant accueillir le deutérium. Il est également possible d'imaginer un mécanisme de diffusion qui soit analogue au mécanisme de Grotthuss. Ce mécanisme proposé initialement en 1806 par Grotthuss [GROTTHUSS-1806] a depuis été utilisé à de nombreuses reprises notamment pour expliquer la diffusion de l'hydrogène dans les apatites. Le deutérium forme des liaisons hydrogène avec des atomes électronégatifs (donc, ici, probablement le carbone) et peut sauter d'atomes en atomes le long de la rangée d'icosaèdres. Cette diffusion non stochastique est donc par nature beaucoup plus rapide et pourrait expliquer que la gaussienne ne s'élargisse pas puisque le moteur ne serait pas le gradient de concentration chimique.

En perspectives, dans le cadre des études sur le carbure de bore qui se poursuivent, il serait intéressant de pouvoir effectuer des calculs de DFT pour identifier les sites d'incorporation les plus stables pour le deutérium. A partir de là, il serait envisageable de déterminer les chemins de migration possibles avec les différentes énergies de migration correspondantes.

# Chapitre 5 - Comportement des produits de fission volatils ou semi-volatils Mo, Cs et Xe

---

Le chapitre précédent a mis en évidence un seuil de solubilité au-dessus duquel le piégeage d'un élément léger (He ou H) intervenait. Ce chapitre présente les études portant sur le comportement de produits de fission dans le carbure de zirconium et surtout dans le dioxyde d'uranium. Dans le combustible, l'augmentation du BU induit une concentration en PF pouvant atteindre quelques pourcents atomiques. De plus, il est connu que les PF étudiés (Mo, Cs et Xe) possèdent une faible solubilité. Le comportement diffusif de ces éléments va donc être piloté par des mécanismes de piégeage qui vont intervenir en fonction de la température et de l'irradiation du matériau cible.

Les résultats que nous avons obtenus s'appuient majoritairement sur le couplage de la sonde ionique pour mesurer les profils de concentration et des techniques de microscopie électronique qui permettent de visualiser les défauts et surtout les précipités formés lors de nos différentes expériences.

## 1 Précipitation sous forme solide ou gazeuse

La précipitation consiste en la formation d'une phase secondaire dispersée dans une phase majoritaire. Elle intervient lorsque la concentration des éléments de la phase secondaire devient supérieure à la limite de solubilité qui dépend de la température mais également, pour les solides, de la concentration en défauts (et de leur nature).

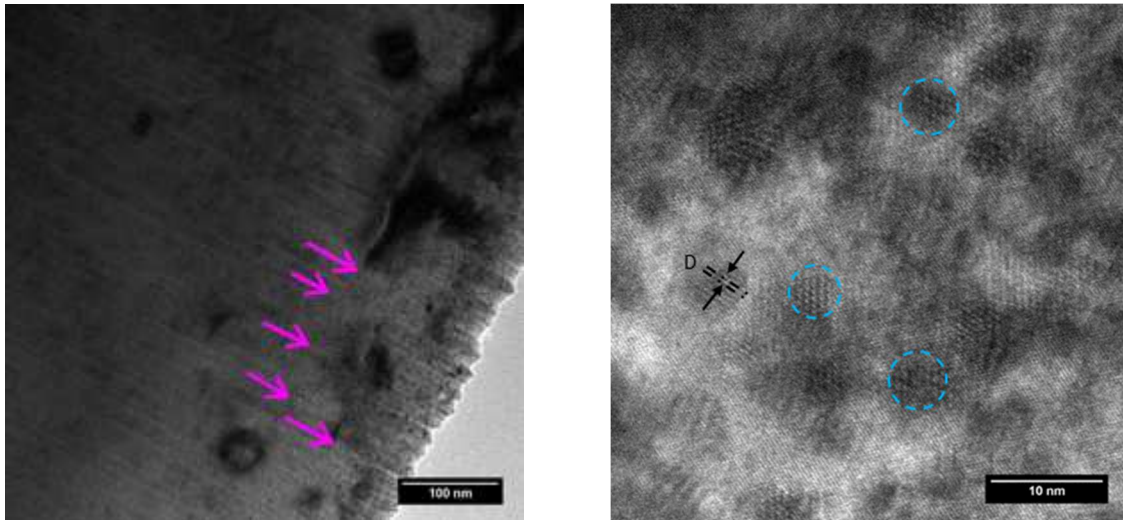
Or, si on met de côté la possibilité de pré-irradier un matériau, l'implantation ionique est une technique qui ne permet pas de contrôler de manière séparée la concentration en éléments implantés de la quantité de défauts créés. Il existe donc un biais lorsqu'on étudie l'impact de la concentration liée à la quantité de défauts créés (qui augmente avec la fluence d'implantation). De plus, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, la quantification des défauts (surtout après recuit) est souvent difficile et la plupart du temps, nous resterons sur des interprétations qualitatives.

La majorité des expériences présentées dans ce chapitre consiste à introduire un élément à une concentration supérieure à la limite de solubilité. Avec une température suffisante, une partie des défauts lacunaires (voire des atomes) peuvent alors diffuser, sur de courtes distances, pour former un précipité. Il y a également la possibilité pour que la germination (ou nucléation) du précipité se fasse lors de la phase de refroidissement du recuit, à condition que la rampe de descente en température soit suffisamment lente. Ce dernier cas peut permettre la formation de bulles de gaz solides. En effet, pour des bulles fortement pressurisées, il existe un seuil de température en-dessous duquel le gaz devient solide. Ce phénomène a été observé en particulier dans le combustible nucléaire par des caractérisations *post mortem* (après irradiations en température) par Mazey *et al.* [MAZEY-1986]. On observe donc un état qui n'est pas celui existant pendant le fonctionnement réacteur, ce qui complique les extrapolations des mécanismes de piégeage.

### 1.1 Piégeage de produits de fission sous forme de précipités métalliques – cas du molybdène

Lors de la thèse de Lola Sarrasin, nous nous sommes focalisés sur l'étude du comportement du molybdène dans  $\text{UO}_2$  pour différentes atmosphères (oxydantes ou réductrices). En effet, le molybdène est considéré comme un élément semi-volatile, sa volatilité dépendant de sa forme chimique et donc, de son environnement.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux résultats sous atmosphère légèrement réductrice ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ ) afin de garantir la stœchiométrie  $\text{UO}_{2,00}$ . Cette atmosphère a un impact sur l'élément implanté et nous avons ainsi montré dans [SARRASIN-19], par spectroscopie d'absorption X, qu'un recuit à  $1600^\circ\text{C}$  induit une réduction du molybdène à l'état d'oxydation 0 ( $\text{UO}_2$  implanté en Mo à la fluence de  $5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ ). Les clichés MET de La Figure 58 montrent d'ailleurs que, dans ces conditions, le molybdène précipite sous forme métallique.



**Figure 58-** Clichés MET d'un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en Mo ( $5 \times 10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>) puis recuit à 1600°C. Les flèches sur la figure de gauche pointent vers les précipités. Ces précipités sont identifiés par les franges de Moiré (entourés en bleu) et l'interfrange D indiquées sur la figure de droite

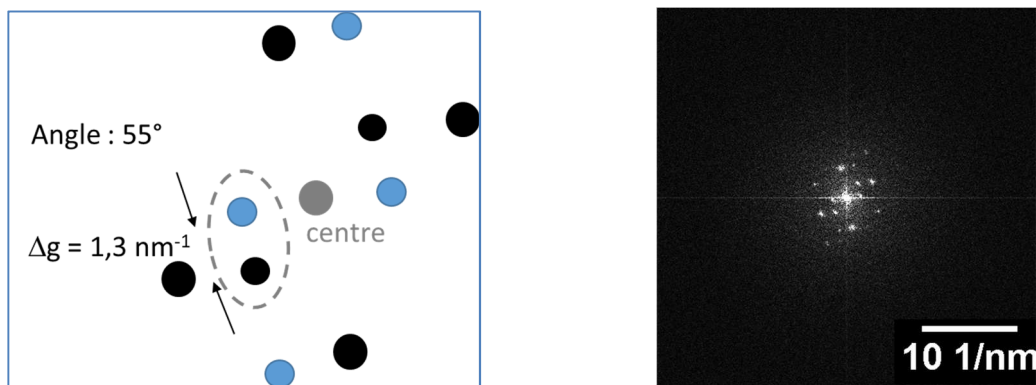
Les précipités sont identifiés par des points blancs (pointés par des flèches sur la Figure 58) situés sur une profondeur allant de la surface à 100 nm. Avec un plus fort grossissement (figure de droite), les précipités apparaissent sous la forme de ce qu'on appelle des franges de Moiré (entourés en bleu sur la figure) résultant de la superposition de deux cristaux différents. La taille de ces précipités métalliques est d'environ 10 nm. L'interfrange D des Moirés est caractéristique du composé observé d'après l'Équation 48 [HIRSCH-1969].

$$D = \frac{d_{\text{UO}_2} \cdot d_{\text{precipite}}}{\sqrt{d_{\text{UO}_2}^2 + d_{\text{precipite}}^2 - 2 \cdot d_{\text{UO}_2} \cdot d_{\text{precipite}} \cdot \cos(\theta)}}$$

**Équation 48-** Distance interfrange des Moirés

Avec :  $d_{\text{UO}_2}$ , le paramètre de maille de la phase majoritaire, soit UO<sub>2</sub>  
 $d_{\text{precipite}}$ , le paramètre de maille du précipité  
 $\theta$ , l'angle entre les différentes franges

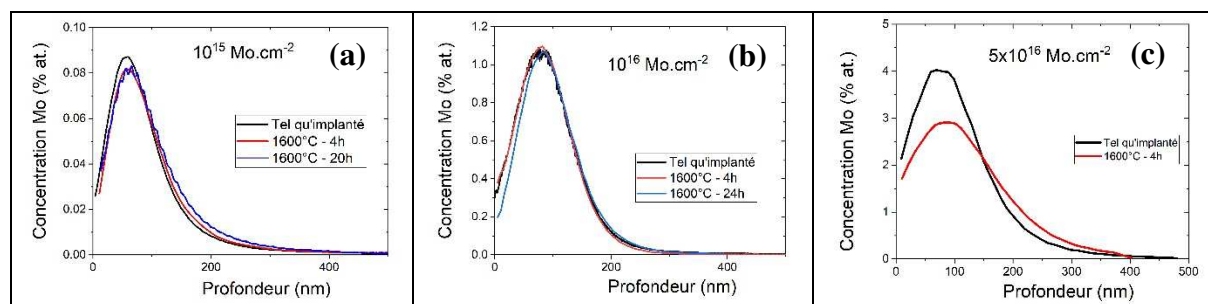
Un cliché de diffraction électronique a donc été effectué sur le précipité. La Figure 59 présente ce cliché de diffraction avec le schéma associé.



**Figure 59-** Cliché de diffraction théorique (à gauche) avec un jeu de couleurs arbitraires pour guider l'œil et expérimental (à droite)

On peut ainsi mesurer les vecteurs de diffraction correspondant au réseau UO<sub>2</sub> et à celui du précipité. On trouve, par le calcul, que  $d_{\text{precipite}}$  est égale à 0,66 nm. Cette valeur élevée montre qu'il s'agit probablement d'un réplica situé à la moitié de la longueur d'onde normale. Cela donne un paramètre de maille de 0,33 nm qui correspond au paramètre de maille du cristal Mo (cubique centré).

La Figure 60 présente les profils de concentration du Mo implanté dans  $\text{UO}_2$  à différentes fluences :  $10^{15}$ ,  $10^{16}$  et  $5 \times 10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  après des recuits à  $1600^\circ\text{C}$  d'une durée maximale de 24 h, sous atmosphère réductrice.



**Figure 60-** Profils de concentration du Mo implanté dans  $\text{UO}_2$  puis recuit à  $1600^\circ\text{C}$  (atmosphère réductrice) pour une fluence de  $10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  (a),  $10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  (b) et  $5 \times 10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  (c)

Les observations MET précédentes correspondent à la Figure 60.c dans laquelle un faible élargissement de la gaussienne est observé. Cependant, aucun relâchement n'a été mesuré (à l'incertitude près qui est de l'ordre de 10%) et cet élargissement a été attribué à une réorganisation locale induite par les fortes concentrations de défauts et d'atomes de molybdène pour former des précipités métalliques de relative grande taille. Pour les fluences plus faibles, aucune modification des profils n'est observée confirmant que le piégeage du Mo sous forme de précipités métalliques n'induit pas de diffusion ou une diffusion tellement faible qu'elle n'est pas observable dans nos expériences.

## 1.2 Piégeage de produits de fission sous forme de bulles - cas du xénon

Les bulles formées par les éléments gazeux, xénon en tête, dans les céramiques sont des objets très étudiés dans la littérature. On pourra citer, à titre d'exemples, les travaux de Michel *et al.* [MICHEL-2012] qui ont observé des bulles de xénon dans  $\text{UO}_2$ , ceux de Mitchell *et al.* dans  $\text{TiN}$  [MITCHELL-1990] et ceux de Assaf *et al.* dans  $\text{SiO}_2$  [ASSAF-2009]. Dans toutes ces études, la taille, la morphologie et la répartition (densité) changent radicalement selon le matériau étudié.

Dans le combustible nucléaire, le rendement de fission du xénon est l'un des plus importants et sa concentration croît rapidement avec l'augmentation du BU. De plus, il s'agit d'un élément très peu soluble voire même considéré comme insoluble dans la plupart des matériaux. L'encombrement stérique de cet atome de grande taille y est évidemment pour beaucoup comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 par l'étude *ab initio* réalisée en DFT sur l'incorporation du xénon dans différentes matrices (carbures ou nitrures).

Cette partie est consacrée à nos études portant sur le piégeage du xénon dans le combustible nucléaire  $\text{UO}_2$  ainsi que dans le carbure de bore  $\text{ZrC}$ . Les résultats présentés ici jusqu'au paragraphe 2.2 sont majoritairement issus des articles [Gutierrez-2012] et [Djourellov-2013].

Progress in Nuclear Energy 57 (2012) 57–61

Contents lists available at ScienceDirect

**Progress in Nuclear Energy**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/pnucene](http://www.elsevier.com/locate/pnucene)

---

High temperature annealing of Xe implanted  $\text{Zr}_{0.95}\text{O}_{0.05}$  investigated by RBS, TEM and PAS-DBS

G. Gutierrez<sup>a,\*</sup>, N. Toulhoat<sup>a,b,c</sup>, N. Moncoffre<sup>a</sup>, Y. Pison<sup>a,c</sup>, N. Djourellov<sup>d</sup>, A. Maître<sup>e</sup>, M. Gendre<sup>e</sup>, P. Nédélec<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL), Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR 5822, 4 rue Enrico Fermi, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>b</sup> Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), Centre de Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

<sup>c</sup> Institut Universitaire de Technologie (IUT) Université de Lyon, Université Lyon 1, 94 Bd. Nôtre Dame, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>d</sup> Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy, Bulgarian Academy of Sciences, 72 Tsarigradsko chaussee Blvd., BG-1784 Sofia, Bulgaria

<sup>e</sup> Laboratoire Science des Procédés Chimiques et Traitement de Surface, UMR CNRS 6038, Centre Européen de la Chimique, 21 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France

---

**ARTICLE INFO**

Article history:  
Received 21 May 2011  
Accepted 29 August 2011

**Keywords:**  
Zirconium carbide  
Xenon product  
Xenon  
Thermal behaviour  
CER  
Rutherford backscattering spectrometry  
Transmission electron microscopy  
Positron annihilation spectrometry

---

**ABSTRACT**

Transition metal carbides, such as zirconium carbide ( $\text{ZrC}$ ), are interesting candidates used as structural and fuel cladding materials for the 4th generation Gas cooled Fast Reactors. Three complementary techniques, Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Positron Annihilation Spectrometry using Doppler Broadening Spectroscopy (PAS-DBS) were carried out in order to investigate the thermal behaviour of Xe implanted at 1 at.% in pure  $\text{Zr}_{0.95}\text{O}_{0.05}$  samples. The results show that up to 2073 K the Xe distribution remains unchanged. This behaviour can be explained by the trapping of Xe into nanometric bubbles near dislocations walls. More generally, the results show the excellent retention properties for Xe in zirconium carbides.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Journal of Nuclear Materials 443 (2013) 562–569

Contents lists available at ScienceDirect

**Journal of Nuclear Materials**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jnucmat](http://www.elsevier.com/locate/jnucmat)

---

Study of temperature and radiation induced microstructural changes in Xe-implanted  $\text{UO}_2$  by TEM, STEM, SIMS and positron spectroscopy

Nikolay Djourellov<sup>a,\*</sup>, Benoît Marchand<sup>b,c</sup>, Hristo Marinov<sup>a</sup>, Nathalie Moncoffre<sup>d</sup>, Yves Pison<sup>b,d</sup>, Nicolas Bérard<sup>b,d</sup>, Patrick Nédélec<sup>e</sup>, Louis Raimbault<sup>f</sup>, Thierry Epicier<sup>b,d</sup>

<sup>a</sup> Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy, Bulgarian Academy of Sciences, 72 Tsarigradsko chaussee Blvd., BG-1784 Sofia, Bulgaria

<sup>b</sup> Université de Lyon, Laboratoire IPNL, UMR 5822, 4 rue Enrico Fermi, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>c</sup> ABEVA, ABEVA NP, 10 rue Juliette Récamier, 69436 Lyon, France

<sup>d</sup> Institut Universitaire de Technologie (IUT), Université Claude Bernard Lyon 1, 94 Bd. Nôtre Dame, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>e</sup> Ecole des Mines de Paris, Centre de Gascogne, 25 rue Saint-Hippolyte, F-77305 Fontainebleau Cedex, France

<sup>f</sup> Université de Lyon, INSA Lyon, MATEIS UMR CNRS 5510, F-69621 Villeurbanne, France

---

**ARTICLE INFO**

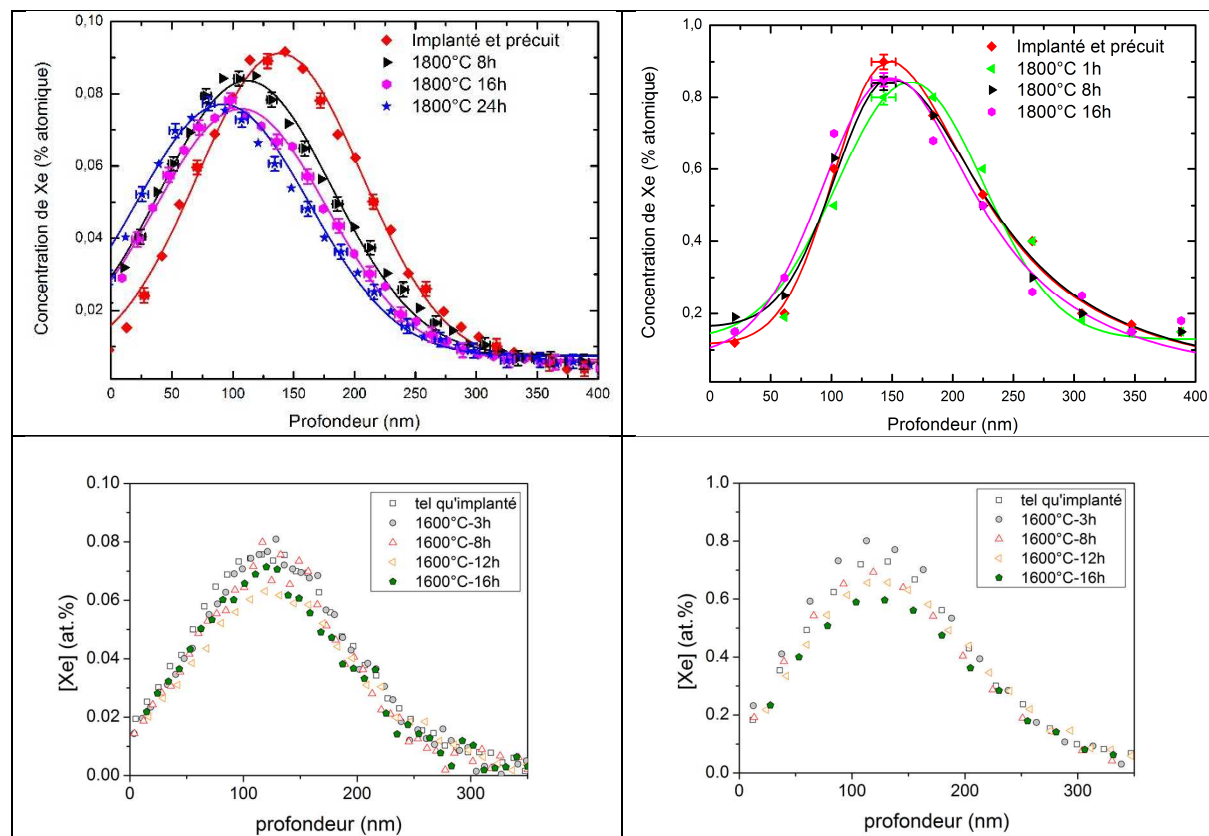
Article history:  
Received 6 February 2013  
Accepted 30 July 2013  
Available online 6 August 2013

**ABSTRACT**

Doppler broadening of annihilation gamma-line combined with a slow positron beam (SPB) was used to measure the momentum density distribution of annihilating pairs in a set of sintered  $\text{UO}_2$  samples implanted with 800-keV  $^{136}\text{Xe}^{+}$  at fluences of  $1 \times 10^{15}$  and  $1 \times 10^{16}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . The effect of prolonged post-implantation annealing at 1673 and 1873 K, grain size, and 1.52-MeV iodine irradiation were studied by analysis of S(E) profiles and S-W maps and discussed versus secondary ion mass spectrometry (SIMS), scanning transmission electron microscopy results. Spectroscopy with SPB and SIMS is an excellent combination of complementary techniques for studying the formation and evolution of Xe-bubbles, and Xe retention.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

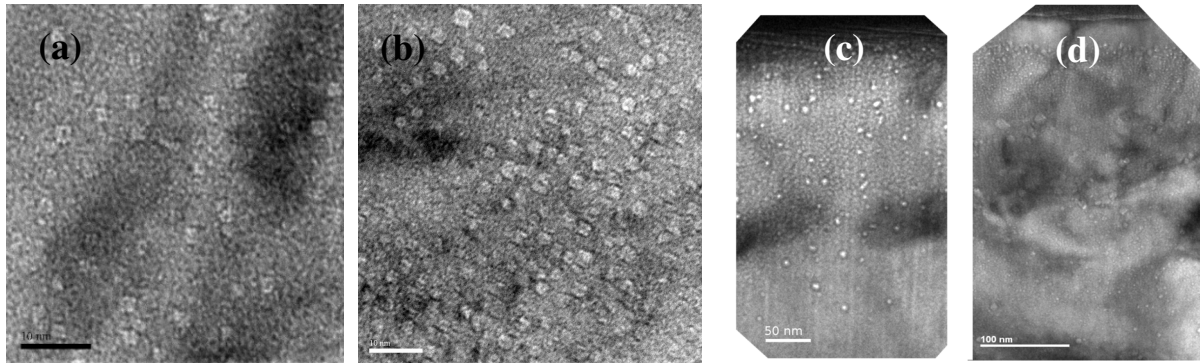
L'une des questions récurrentes est de savoir si les objets observés sont remplis d'atomes de xénon ou constituent des cavités vides. L'une des méthodes les plus utilisées en MET pour répondre à cette question est de jouer sur la focalisation. Si des objets clairs en sous-focalisation apparaissent sombres en sur-focalisation, alors les cavités sont remplies. Il est également possible de s'aider des profils de concentration. En effet, si aucun relâchement n'est observé, il est probable que les bulles soient toujours remplies même si cette hypothèse restera toujours à confirmer par MET. Nous avons utilisé, soit le SIMS, soit la RBS pour suivre l'évolution des profils de concentration du xénon dans  $\text{UO}_2$  ou dans  $\text{ZrC}$ . La Figure 61 présente les profils de concentration du xénon dans ces deux matrices à des fluences de  $10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  et de  $10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  après recuit à  $1800^\circ\text{C}$ .



**Figure 61-** Profils de concentration du xénon dans les matrices  $\text{ZrC}$  (figure du haut) et  $\text{UO}_2$  (figures du bas) pour une fluence d'implantation de  $10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  (figures de gauche) et de  $10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  (figures de droite)

Les profils de concentration du xénon dans  $\text{UO}_2$  n'ont pas évolué quels que soient la fluence et le temps de recuit. Pour ceux du xénon dans  $\text{ZrC}$ , nous observons une légère évolution des profils de concentration uniquement pour la fluence de  $10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  qui se traduit par un décalage vers la surface puis une stabilisation. Cette dernière a lieu au maximum des défauts, ( $\sim 100$  nm de la surface). Il n'y a donc aucun relâchement et seulement un transport (diffusions dans un seul sens) pour un des cas étudiés. Ce transport s'arrête au bout d'un certain temps, ce qui signifie que la source à l'origine du transport n'est plus disponible. Tout indique donc un piégeage du xénon dans les défauts créés lors de l'implantation.

Cette hypothèse est corroborée par les clichés MET de la Figure 62 qui montrent, pour chaque fluence, une précipitation sous forme de bulles après un recuit à  $1800^\circ\text{C}$  pour  $\text{ZrC}$  (Figure 62(a) et (b)) et après un recuit à  $1600^\circ\text{C}$  pour  $\text{UO}_2$  (Figure 62(c) et (d)).



**Figure 62-** Clichés MET d'échantillons implantés en Xe dans ZrC après recuit à 1800°C pour une fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> (a) et de  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup> ainsi que d'échantillons implantés en Xe dans UO<sub>2</sub> après recuit à 1600°C pour une fluence d'implantation de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> (c) et de  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup> (d)

La comparaison de ces figures est intéressante puisqu'elle permet de mettre en évidence l'impact de la matrice sur les caractéristiques des bulles de xénon. Tout d'abord, la forme diffère puisque les bulles apparaissent carrées dans ZrC et sphériques dans UO<sub>2</sub>. Les deux matrices cristallisent pourtant dans le même système CFC (cf. chapitre 2). Si une seule population (en terme de taille) de bulle existe dans ZrC (~2 nm), deux populations de bulles sont observables dans UO<sub>2</sub>. En particulier, dans la Figure 62.d, des bulles de grande taille (~10 nm) sont observables à une profondeur de 100 nm contre des bulles de 1 à 2 nm près de la surface (située en haut du cliché).

### 1.3 Conclusion

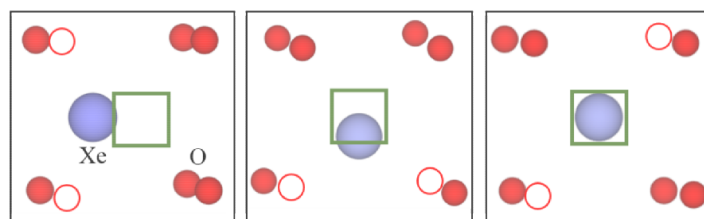
La première conclusion est la vérification expérimentale que le xénon est très peu soluble dans les différents matériaux (ici, UO<sub>2</sub> et ZrC) puisqu'on observe des bulles dans des régions de l'échantillon qui correspondent à une concentration atomique d'environ 0,02 %. Il s'agit d'un résultat attendu pour UO<sub>2</sub> mais très peu connu pour ZrC. La forme des bulles diffère pour ces deux matériaux alors qu'ils cristallisent tous deux dans un CFC. D'autre part, si les bulles dans ZrC semblent toutes être de la même taille, les bulles de xénon sont de tailles différentes indiquant qu'un phénomène de croissance a eu lieu pendant le recuit thermique.

## 2. Mécanismes de nucléation et de croissance des précipités sous l'effet de la température

Les précipités, et, en particulier les bulles, sont amenés à évoluer pendant le temps d'un recuit en fonction de la température cible. Celle-ci joue un rôle important sur la diffusion des hétéro atomes mais également et surtout sur la diffusion des défauts de la matrice. En effet, l'absorption de défauts lacunaires et/ou d'atomes est nécessaire pour former des bulles de taille croissante.

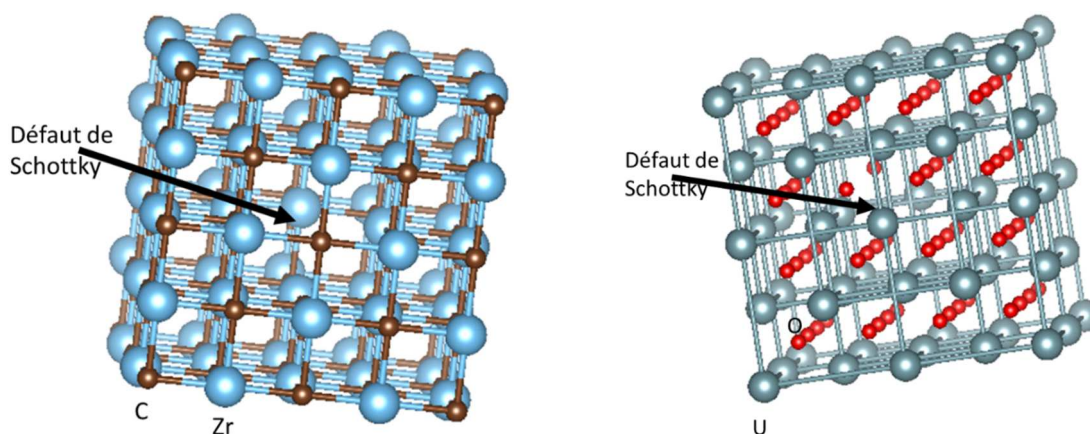
### 2.1 Nucléation des bulles du xénon

Le mécanisme de nucléation des bulles est généralement lié aux défauts lacunaires disponibles dans la matrice et à l'incorporation de l'hétéroatome dans ces défauts. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, l'utilisation des calculs atomistiques est donc utile pour déterminer le type de défaut susceptible de créer un centre de nucléation. On rappelle qu'un défaut de Schottky (100) est le défaut le plus à même d'incorporer un atome de xénon dans ZrC. Le même type de calculs a été effectué pour le xénon dans UO<sub>2</sub> et il apparaît que le défaut de Schottky (100) est également le plus favorable parmi les trois configurations d'incorporation possibles (cf. Figure 63). Le défaut de Schottky est donc un défaut incontournable lorsqu'on étudie les chemins de migration du xénon dans UO<sub>2</sub> [YUN-2008].



**Figure 63-** Schémas 2D de l'incorporation du xénon dans un défaut de Schottky d' $\text{UO}_2$ . Le carré vide représente une lacune d'uranium et les ronds vides, des lacunes d'oxygène. De gauche à droite : Xe dans un Schottky (100), Xe dans un Schottky (110) et Xe dans un Schottky (111)

Lorsqu'on utilise une représentation en trois dimensions, on peut voir (Figure 64) que, dans  $\text{ZrC}$ , le défaut de Schottky (100) crée un volume vide cubique parfaitement délimité, alors que dans  $\text{UO}_2$ , ce même défaut n'a pas une forme géométrique clairement définie à cause du sous-réseau anionique.

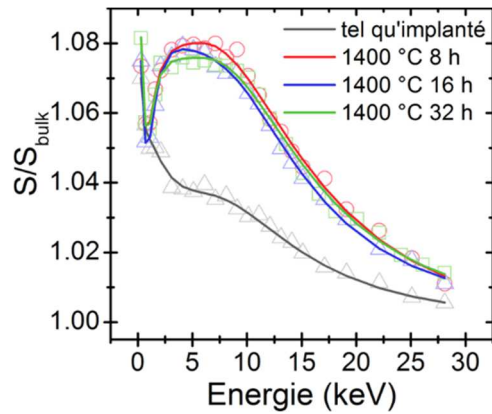


**Figure 64-** Représentation d'un défaut de Schottky dans  $\text{ZrC}$  (figure de gauche) et dans  $\text{UO}_2$  (figure de droite).

L'association de quatre défauts de Schottky proches dans  $\text{ZrC}$  constitue un nanocluster de forme cubique dont l'arête a une longueur égale à deux paramètres de maille, soit  $2 \times 0,47 \text{ nm}$ . Cette petite cavité est donc susceptible d'accueillir plusieurs atomes de xénon, le tout formant alors une bulle cubique d'environ  $1 \text{ nm}$  comme celle observée sur la Figure 62. Pour  $\text{UO}_2$ , la géométrie est plus complexe surtout lorsqu'on enlève plusieurs défauts de Schottky. Cependant, des études en dynamique moléculaire ont montré que, dans  $\text{UO}_2$ , des nanoclusters composés de plusieurs défauts de Schottky avaient tendance à s'organiser selon un volume sphérique [CHARTIER-2010] en accord avec les observations expérimentales.

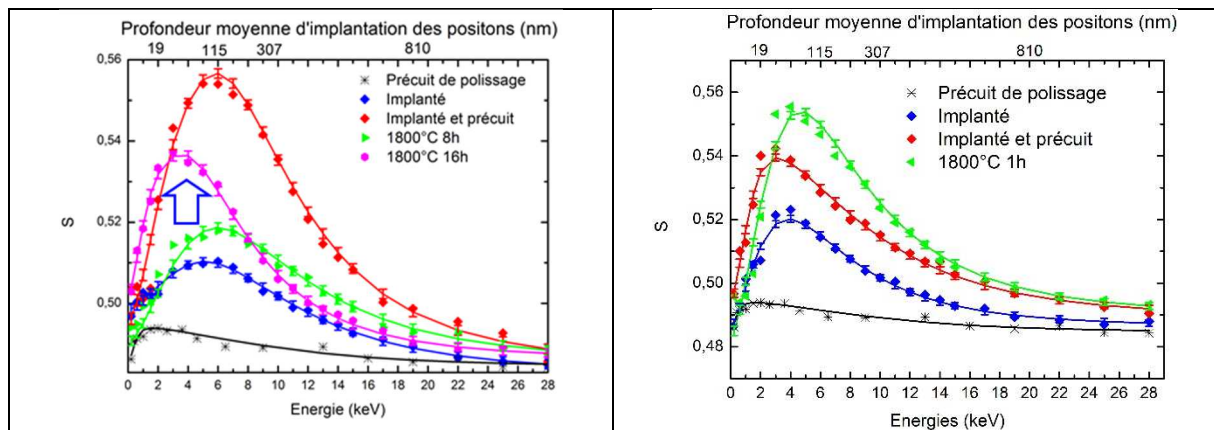
Une technique expérimentale adaptée pour suivre l'évolution de la concentration des défauts lacunaires est la spectroscopie d'annihilation de positons. Nous avons utilisé cette technique lors des thèses de Gaëlle Gutierrez et de Benoît Marchand. La Figure 65 permet de comparer la valeur du paramètre  $S$  (proportionnel à la concentration de défauts lacunaires) en fonction de l'énergie incidente des positons (proportionnelle à la profondeur de l'échantillon) pour du xénon implanté à  $10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$  dans  $\text{UO}_2$ .

La courbe correspondant à l'échantillon tel qu'implanté sur la Figure 65 présente une bosse indiquant la région des défauts créés par l'implantation. Cette bosse augmente fortement dès le premier recuit à  $1400^\circ\text{C}$  traduisant ainsi la formation de clusters suffisamment grands pour y accueillir des bulles de xénon. Dans un deuxième temps, quel que soit le temps de recuit, les courbes n'évoluent plus indiquant que la taille et la concentration des clusters restent inchangées.



**Figure 65-** Evolution du paramètre S en fonction de l'énergie pour un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en Xe ( $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>) puis recuit à 1400°C

La Figure 66 traduit l'évolution du paramètre S en fonction de l'énergie E pour des échantillons de ZrC implantés en xénon à deux fluences différentes puis recuits à 1400°C (indiqué par le terme précuit) et à 1800°C.



**Figure 66-** Evolution du paramètre S en fonction de l'énergie incidente des positons pour un échantillon de ZrC implanté en Xe à  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> (figure de gauche) et à  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup> (figure de droite). Le terme « précuit » indique un recuit à 1400°C

Une différence notable de l'évolution du paramètre S est observée selon la fluence d'implantation.

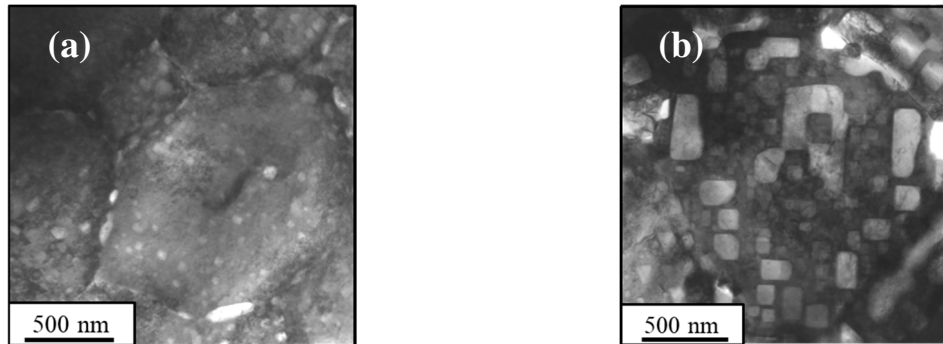
**Pour une fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>,** le paramètre S évolue fortement après chaque nouvelle étape de stress (implantation, recuit à 1400°C, recuit à 1800°C). Le processus de nucléation des bulles de xénon se déroule donc en plusieurs étapes. Tout d'abord, des défauts (clusters) lacunaires se forment après le recuit d'implantation (traduit par la valeur importante de S). Puis, dans un deuxième temps, le xénon remplit ces clusters diminuant ainsi la valeur de S. Cela implique un déplacement à courte portée du xénon dans ces défauts ce qui est observé sur les profils SIMS de la Figure 61. Enfin, entre le recuit 1800°C-8h et celui de 1800°C-16h, des bulles de xénon se forment induisant une modification de la forme des courbes et une augmentation du paramètre S. Après ce recuit, les profils SIMS n'évoluent plus indiquant que la majorité des bulles pouvant être formées sont formées.

**Pour une fluence de  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>,** à l'inverse, il y a peu de différences entre les courbes. On observe juste une augmentation du paramètre S qui traduit une même nature de défaut mais en concentration plus importante. Cela signifie donc que les clusters liés aux bulles de xénon se seraient déjà formés dès le précuit d'implantation (à 1400°C) et que leur nombre aurait augmenté après le recuit à 1800°C. Cette hypothèse est cohérente avec les profils SIMS présentés sur la Figure 61 qui ne montrent absolument aucune mobilité du xénon.

## 2.2 Croissance / coalescence des bulles

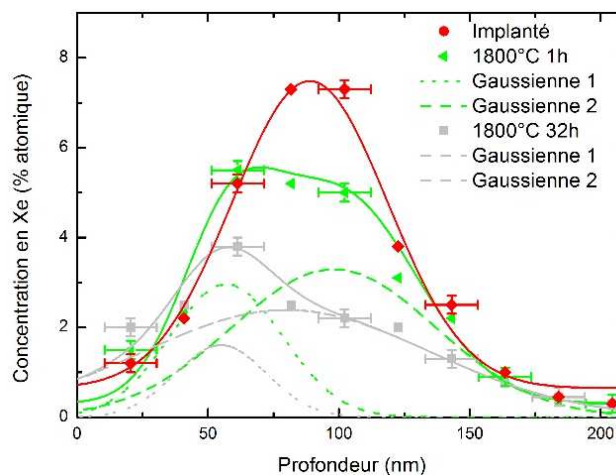
Une fois la nucléation opérée, la croissance d'une bulle est possible selon plusieurs paramètres : la vitesse de diffusion des bulles, leur concentration volumique, la quantité de l'élément considéré et les défauts disponibles à leur proximité.

Si on prend le cas du xénon implanté dans ZrC à la fluence de  $10^{15}$  ou de  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>, aucune évolution des profils de concentration n'avait été observée à 1800°C une fois les bulles formées. Plus exactement, l'évolution est trop lente pour la quantifier dans des conditions type « laboratoire ». Une fluence plus importante ( $10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup>) a été utilisée pour étudier les stades ultérieurs de croissance de ces bulles. La Figure 67 présente des clichés MET après un recuit à 1800°C pendant 1 h (Figure 67(a)) puis pendant 30 h (Figure 67(b)).



**Figure 67-** Cliché MET d'un échantillon de ZrC implanté en xénon ( $10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup>) puis recuit à 1800°C pendant 1 h (a) et pendant 30 h (b)

Les différences sont multiples par rapport à la Figure 62. L'observation du cliché MET correspondant au recuit d'1 h met en évidence des bulles aux joints de grains, ce qui n'était pas le cas pour les plus faibles fluences. Ces bulles inter-granulaires sont de forme lenticulaire et peuvent atteindre 100 nm de long. On voit également des bulles intra-granulaires de grande taille (entre 20 et 80 nm) de forme plutôt cubique. Pour un temps de recuit plus long (30 h), le cliché MET montre une évolution des bulles intra-granulaires qui ont des formes géométriques en « I », en « L » et enfin, en « U ». Cela indique une croissance / coalescence de ces bulles qui conduit à la formation de structures de grande taille (jusqu'à 500 nm) dont la forme géométrique suit le réseau type CFC du ZrC. Ces structures constituent des canaux permettant au xénon d'atteindre les joints de grains. Une fois aux joints de grains, le xénon est stocké, ce qui permet la croissance des bulles inter-granulaire de type lenticulaire. Les joints de grains étant des surfaces libres pouvant amener le xénon en surface, du gaz a la possibilité de s'échapper des échantillons lors de ces recuits. C'est ce que nous avons mis en évidence en mesurant, par RBS, les profils de concentration du xénon dans ZrC (cf. Figure 68).



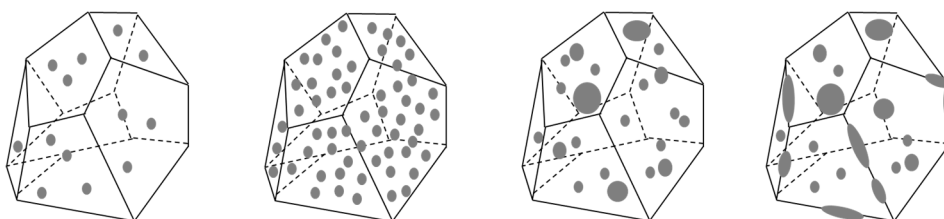
**Figure 68-** Profils de concentration du xénon dans ZrC mesurés par RBS après recuit à 1800°C ainsi que les déconvolutions de chaque profil par 2 gaussiennes

Les mesures d'aires de ces profils permettent d'en déduire un relâchement de l'ordre de 15 % après 1 h de recuit à 1800°C et de 45 % après 30 h de recuit. Cela corrobore l'hypothèse que le xénon profite des canaux de bulles pour aller au joint de grains puis être relâché hors de l'échantillon. Il est à noter que les profils de concentration après recuits ont une distribution bimodale. Nous avons dû utiliser deux gaussiennes pour ajuster chaque distribution comme présenté sur la Figure 68. Ces deux gaussiennes sont centrées d'une part sur le maximum de la distribution initiale (correspondant à l'échantillon tel qu'implanté) ainsi que sur le maximum de la distribution des défauts (non présenté ici). Cela confirme que le xénon cherche à se réarranger à travers, ou sous l'impulsion, des défauts.

Par contre, pour le xénon dans  $\text{UO}_2$ , deux types de population de bulles sphériques se distinguent sur les clichés MET (Figure 62) correspondant aux échantillons recuits à 1600°C, et ce quelle que soit la fluence. Ces populations de bulles diffèrent de par leur taille avec une taille moyenne centrée respectivement à 2 nm et à 5-6 nm. Cette bi-population n'est pas une surprise car elle a déjà été rapportée par Chkuaseli et Matzke [CHKUASELI-1993] dans  $\text{UO}_2$ . Dans la plupart des matériaux, les bulles commencent sensiblement à se développer lorsque les lacunes thermiques deviennent disponibles, ce qui est le cas lors des recuits à 1600°C. La vitesse de migration des bulles peut être estimée à partir des calculs de Veshchunov *et al.* [VESHCHUNOV-2008]. Selon ces auteurs, la mobilité des bulles Xe augmente avec la température et est maximale pour les bulles d'un rayon de 2 nm. Veshchunov a calculé une diffusivité "D" à 1800 K (1525°C) pour un rayon de bulle de 1 nm (ce qui signifie une taille de 2 nm) de  $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . On peut ainsi estimer une longueur de diffusion ( $\sim \sqrt{D t}$ ) pendant un temps de recuit de quatre heures («t») qui est de 12 nm. Cela indique que les bulles dans un voisinage proche peuvent facilement coalescer dans nos conditions de recuit et explique cette croissance de bulles sphériques. Ce mécanisme, proposé initialement par Evans [EVANS-1992], est appelé mécanisme de migration-coalescence ou mécanisme d'Evans.

## 2.3 Conclusion

Que ce soit dans  $\text{UO}_2$  ou dans  $\text{ZrC}$ , le centre initial de nucléation des bulles semble être un défaut de Schottky. Aussi, on peut imaginer que les bulles se forment dans des cavités créées par l'association de plusieurs défauts de ce type, ce que semble montrer nos expériences dans  $\text{ZrC}$ . La cinétique de croissance des bulles dépend fortement de la température et de la concentration en éléments et/ou en défauts constituant la bulle. Ces bulles peuvent également coalescer pour former des bulles de très grande taille constituant de véritables court-circuits de diffusion pour les atomes gazeux qui peuvent être alors relâchés hors de la matrice s'ils atteignent des surfaces libres. La Figure 69, librement inspirée de [TONKS-2018] permet de reprendre les différentes étapes qui permettent le RGF en visualisant ce qui se passe dans un grain de combustible. Des bulles intra-granulaires se forment et leur densité augmente en fonction du BU (et donc de l'augmentation de la concentration en éléments gazeux). Eventuellement, ces bulles atteignent les faces du grain où elles peuvent s'accumuler et croître. Elles pourront alors migrer vers les joints de grains pour former des réseaux de bulles permettant au gaz d'être relâché.



**Figure 69-** Illustration en 3D d'un grain de combustible ainsi que les différentes étapes de croissance des bulles de gaz (points gris) inspirée de [TONKS-2018]

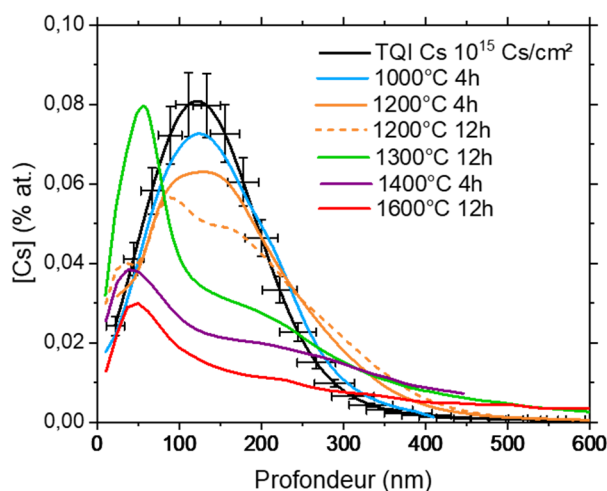
### 3. Remise en solution des atomes constitutifs du précipité dans la matrice solide

La précipitation est un phénomène de piégeage qui concerne aussi bien les éléments métalliques que les éléments volatils comme présenté dans les paragraphes précédents. Néanmoins, dans certaines conditions, ce phénomène peut être inversé. On dit que l'élément est remis en solution et il devient alors disponible pour migrer, sous forme atomique, à l'intérieur de la matrice d'intérêt. Dans cette partie, nous allons voir deux phénomènes de remise en solution : la remise en solution thermique et celle provoquée par l'irradiation.

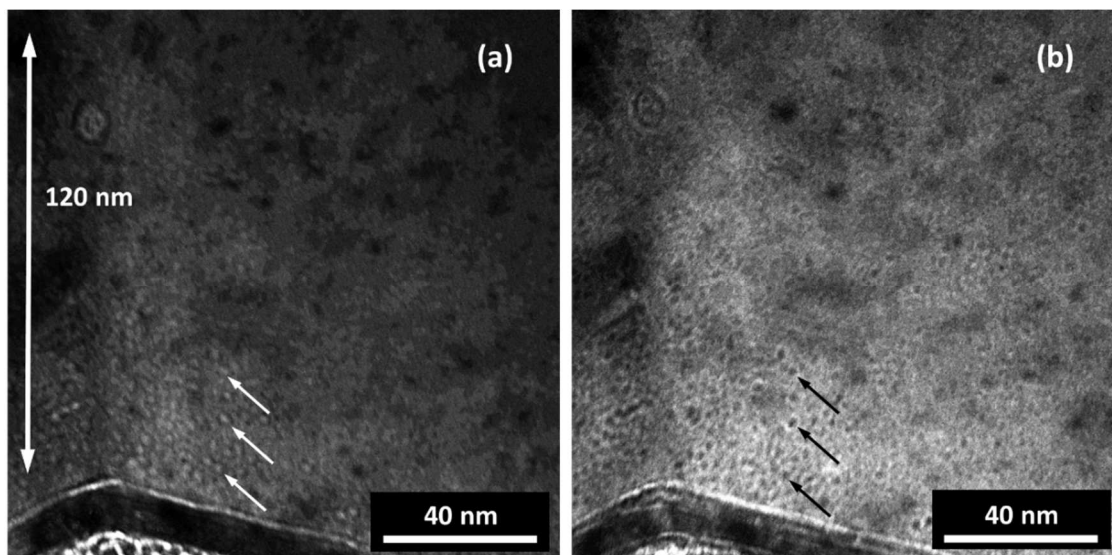
#### 3.1 Remise en solution thermique

Ce cas est, ici, illustré par l'étude réalisée par C. Panetier sur le comportement du césium dans  $\text{UO}_2$ . Le césium possède une masse proche de celle du xénon et est considéré comme volatil. Assez peu d'études ont été réalisées sur le césium car son comportement est souvent identifié comme étant proche de celui du xénon en particulier au-dessus de  $1200^\circ\text{C}$ , température seuil pour laquelle le césium devient gazeux dans  $\text{UO}_2$ . L'objectif de la thèse était donc d'étudier le comportement du césium dans  $\text{UO}_2$  pour de fortes températures et de comparer les résultats à ceux obtenus pour le xénon. La Figure 70 présente l'évolution des profils de concentration du césium implanté ( $10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ ) dans  $\text{UO}_2$  pour des recuits sous atmosphère réductrice réalisés à des températures variant de  $1000^\circ\text{C}$  à  $1600^\circ\text{C}$ .

Le profil de concentration correspondant à l'échantillon recuit à  $1000^\circ\text{C}$  n'a pas ou peu évolué (dans les barres d'erreur). On peut corrélérer ce résultat à la Figure 71 présentant un cliché MET de cet échantillon dans des conditions de sur-focalisation (Figure 71.b) et de sous-focalisation (Figure 71.a). Ces deux modes d'observation permettent de nous assurer de la présence des bulles de césium. On peut y voir des bulles sphériques de petite taille (pointées par des flèches) : entre 1 et 2 nm présentant une forte densité volumique :  $(4,8 \pm 1,3) \times 10^{23}$  bulles. $\text{m}^{-3}$ .

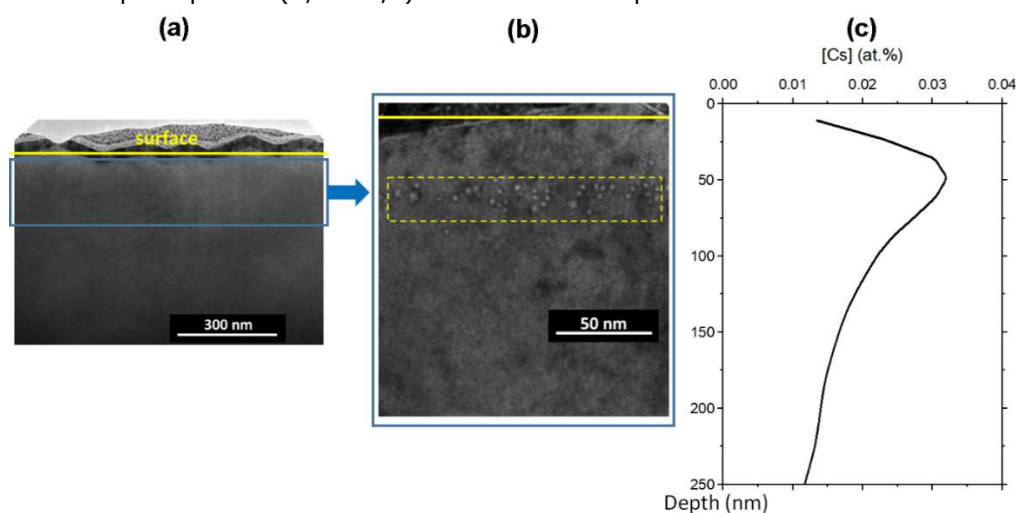


**Figure 70-** Profils de concentration du césium implanté ( $10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ ) dans  $\text{UO}_2$  sous atmosphère réductrice et pour des températures variant de  $1000^\circ\text{C}$  à  $1600^\circ\text{C}$

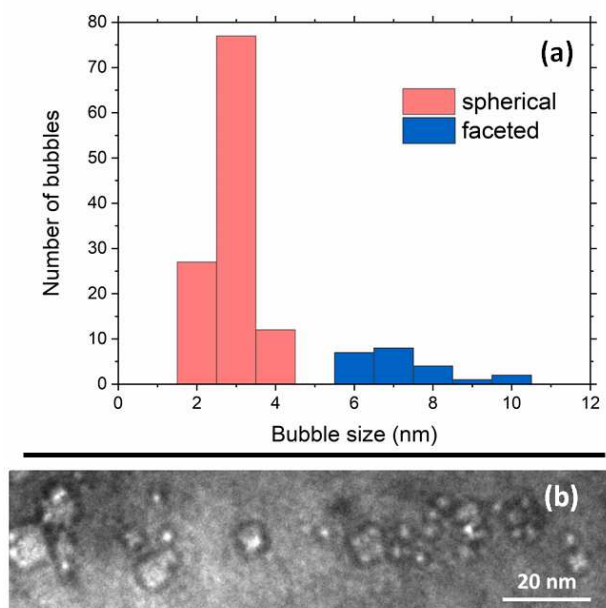


**Figure 71-** Clichés MET d'un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en Cs ( $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>) puis recuit à 1000°C dans des conditions de faisceau de sous-focalisation (a) et dans des conditions de faisceau de sur-focalisation (b)

Contrairement aux profils de concentration de xénon dans UO<sub>2</sub> pour lesquels il n'y avait aucune modification à 1600°C, les profils de césium évoluent à partir de 1200°C et de manière drastique à partir de 1400°C. Le pic, vers 50 nm de profondeur, traduit une accumulation importante de césium près de la surface que l'on attribue aisément à un piégeage sous forme de bulles. Nous avons donc réalisé du MET pour corroborer cette hypothèse. La Figure 72 présente des clichés MET obtenus à partir d'un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en Cs ( $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>) et recuit à 1600°C pendant 12 h ainsi que le profil de concentration correspondant. Sur la Figure 72.a, nous observons une surface sans défaut étendu de grande taille alors que nous en avons une forte concentration juste après implantation (cf. chapitre 3). Ces résultats indiquent que toutes les boucles de dislocation formées par implantation ionique ont été recuites. La Figure 72.b montre la même région mais avec un grossissement permettant une comparaison avec le profil de concentration de Cs. On observe une chaîne de bulles de Cs situées à environ 50 nm sous la surface. Cette ligne de bulles correspond parfaitement au pic de surface observé sur les profils de concentration de césium. Un zoom de cette région (Figure 73) montre deux populations de bulles qui varient selon leur taille et leur forme : de nombreuses petites bulles sphériques et quelques grosses bulles facettées. Les bulles sphériques ont une taille inférieure comprise entre 2 et 4 nm tandis que la taille des bulles facettées se situe entre 6 nm et 10 nm. La densité des bulles a été déterminée comme étant  $(6,3 \pm 2,2) \times 10^{22}$  bulles.m<sup>-3</sup> pour les bulles sphériques et  $(1,3 \pm 0,7) \times 10^{22}$  bulles.m<sup>-3</sup> pour les bulles facettées.



**Figure 72-** Clichés MET d'un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en Cs ( $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>) puis recuit à 1600°C pendant 4 h avec un faible grossissement (a) puis un fort grossissement (b). Le profil de concentration de Cs correspondant a été juxtaposé (c).



**Figure 73-** (a) distribution de taille des bulles sphériques et facettées dans un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en Cs à 10<sup>15</sup> at.cm<sup>-2</sup> et recuit à 1600°C pendant 12h. (b) exemple d'une image MET permettant le comptage des bulles

Notre hypothèse pour expliquer la disparition des bulles de Cs, hors de la bande centrée à 50 nm de profondeur, est de considérer la remise en solution thermique des atomes de césium dans UO<sub>2</sub>. Un tel processus est lié à la solubilité atomique. Walker *et al.* [WALKER-1996] ont estimé une solubilité du Cs dans UO<sub>2</sub> inférieure à 0,06% en masse ( $\sim 0,01$  at.%) à 1700°C. Nos expériences se situent donc légèrement au-dessus de cette limite de solubilité puisque les recuits sont effectués à 1600°C et que la concentration de césium à la fin des profils de concentration (au-delà de 150 nm) est légèrement supérieure 0,1 % at. De plus, la remise en solution thermique a pu être accentuée par les lacunes créées par l'implantation ionique, par la surface mais aussi par celles créées par le recuit des dislocations à 1600°C. En effet, les calculs DFT [GUPTA-2009] et les simulations utilisant des potentiels interatomiques [GRIMES-1991] montrent une énergie d'incorporation du Cs toujours légèrement négative dans des sites contenant au moins une lacune d'uranium corroborant une augmentation de la solubilité dans des défauts contenant au moins une lacune d'uranium.

Ce raisonnement ne peut s'appliquer au xénon dans UO<sub>2</sub>. En effet, le xénon est considéré comme insoluble dans UO<sub>2</sub>, donc sa remise en solution thermique est très peu probable même à haute température, ce qui explique que les atomes de Xe piégés dans des bulles ne peuvent pas être libérés pendant le recuit. Un indicateur de cette faible solubilité est la valeur des énergies d'incorporation qui restent toujours positives quel que soit le site d'incorporation du Xe. La remise en solution thermique du xénon ne serait possible que pour des bulles fortement pressurisées (très haute température et haute teneur en Xe ou transitoire de température très rapide), ce qui n'a pas été atteint dans notre expérience.

Paradoxalement, l'explication de la présence de bulles de césium à 50 nm de profondeur est également liée à la remise en solution thermique. Cette profondeur n'est pas anodine puisqu'il s'agit de la profondeur à laquelle coexistent la majorité des défauts issus de la surface et ceux créés par l'implantation ionique. La remise en solution thermique va donc être en compétition avec un piégeage induit par les nombreux défauts en présence. Un mécanisme de croissance des bulles sphériques va alors être possible *via* un mécanisme d'Evans (migration-coalescence). Très vite après ce premier stade de croissance, un deuxième stade de croissance va alors intervenir mettant en jeu la création de bulles facettées. Ce mécanisme, appelé murissement d'Ostwald, traduit une remise en solution des atomes contenus dans de petites bulles sphériques (et donc fortement pressurisées) pour alimenter des bulles plus grosses qui se stabilisent en diminuant leur pression interne (d'où l'aspect facetté). Le mécanisme étant largement favorable énergétiquement, ces bulles facettées subsistent et peuvent même croître à une taille de 10 nm environ (contre 2 nm pour les petites bulles sphériques).

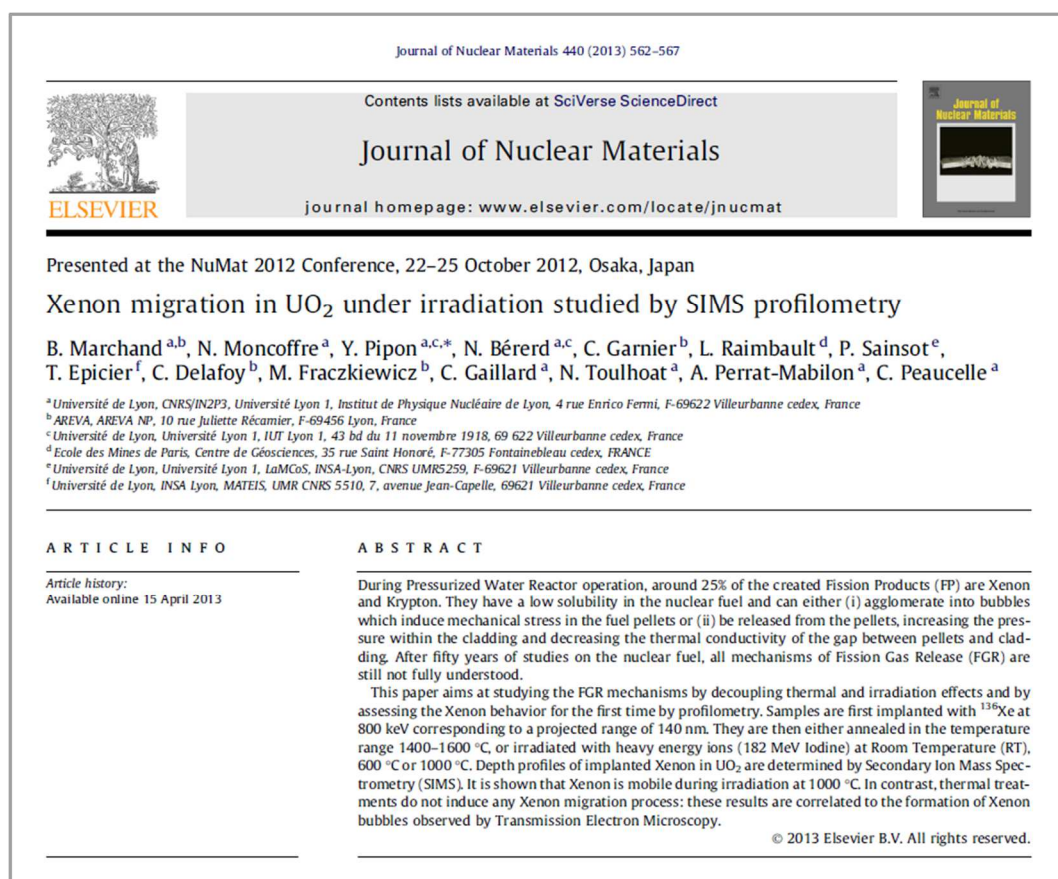
## 3.2 Remise en solution induite par irradiation

La question des mécanismes de remise en solution induite par irradiation est toujours ouverte. Ce phénomène a d'abord été observé par [BAKER-77] dans le combustible nucléaire. Ces auteurs ont montré que la croissance des bulles, à une même température, était plus importante après recuits thermiques qu'après irradiation. A partir de cette constatation, il était évident que l'irradiation induisait une limitation de la croissance des bulles voire même une destruction de ces bulles. Deux modèles ont été proposés par Olander [OLANDER-2006] pour expliquer cette remise en solution sous irradiation. Le premier est un processus dit hétérogène. La destruction des bulles est engendrée par l'ionisation pendant le parcours des PF dans le combustible autorisant ainsi le gaz à revenir sous forme atomique. Le deuxième processus est dit homogène. Les bulles de gaz se dissocient par simples collisions avec les PF et le recul des noyaux d'uranium.

Lors de la thèse de B. Marchand, nous avons étudié ces deux approches en irradiant en température un échantillon d' $\text{UO}_2$  implanté en xénon :

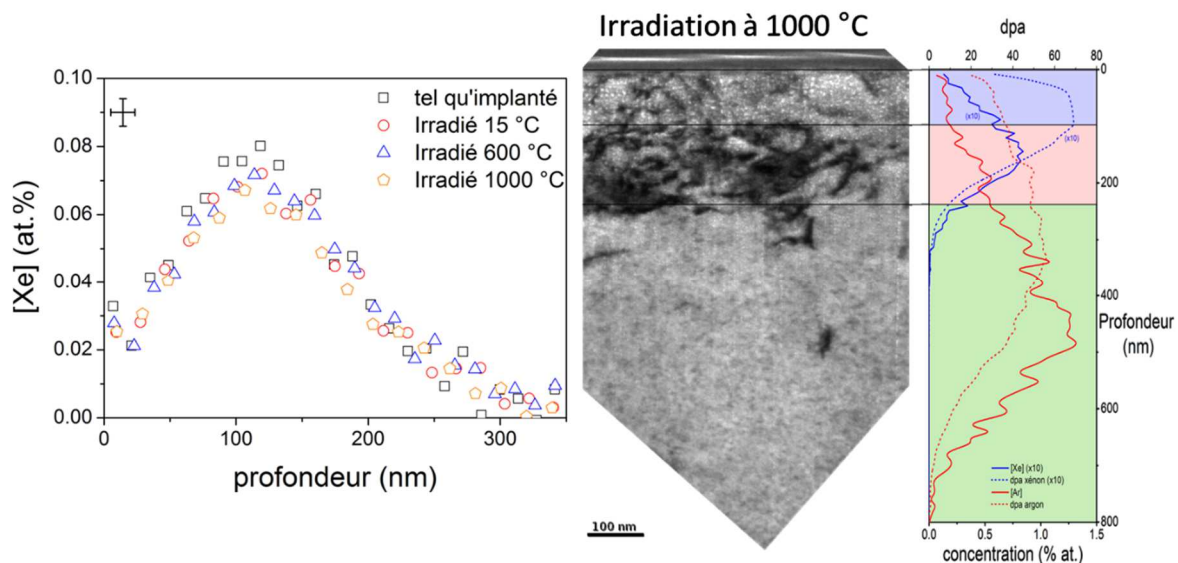
- soit avec des ions Ar à 800 keV pour créer majoritairement des chocs balistiques,
- soit avec des ions I à 182 MeV pour favoriser les ionisations.

Les résultats ont été majoritairement publiés dans l'article [MARCHAND-2012].



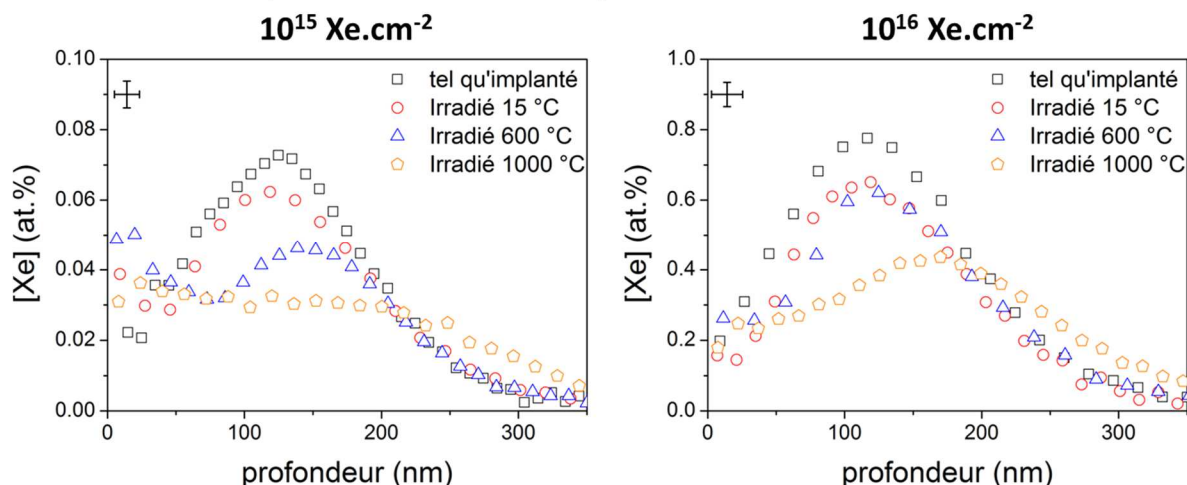
La Figure 74 présente l'évolution de la concentration en xénon dans  $\text{UO}_2$  après irradiation avec des ions Ar de 800 keV pour différentes températures. Nous avons également ajouté un cliché MET de l'échantillon irradié à 1000°C avec, en support, les profils de défauts et de concentration tels que calculés par SRIM. Même si l'irradiation avec des ions argon est susceptible de former des bulles de gaz d'argon, le parcours de ces ions est de 500 nm environ. Cela signifie qu'il n'y a que très peu de recoupement entre la distribution de xénon implanté et celle d'argon. Les bulles observées dans les 150 premiers nm seront donc majoritairement des bulles de xénon.

Les profils de concentration de xénon ne présentent aucune évolution en fonction des irradiations en température indiquant qu'aucun relâchement, ni diffusion n'ont eu lieu pendant l'irradiation en température. Les bulles de xénon sont créées à l'endroit où les défauts et les atomes de xénon sont majoritaires, c'est-à-dire dans les cent cinquante premiers nanomètres. Aucune remise en solution ne semble donc avoir eu lieu. Il est possible que nos conditions expérimentales (« petite » taille des atomes d'argon, « faible » taille des bulles de xénon, ...) ne favorisent pas la remise en solution homogène.



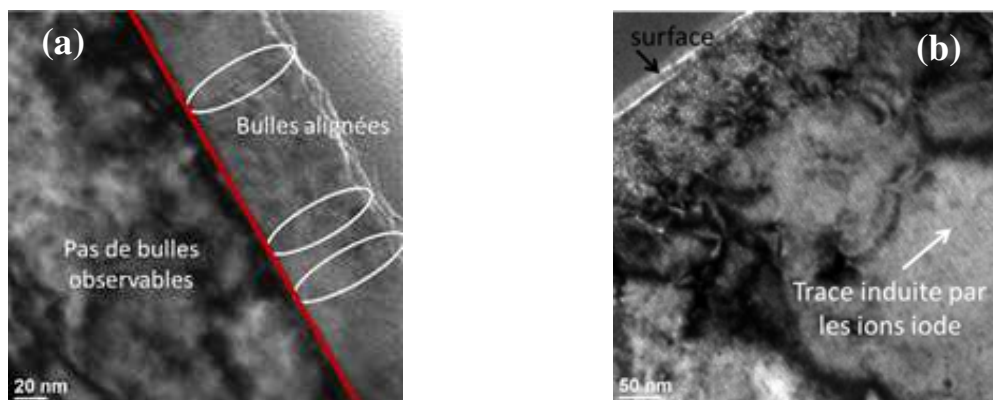
**Figure 74-** Profils de concentration du xénon  $\text{UO}_2$  ainsi que le cliché MET de l'échantillon irradié en ions Argon de 800 keV.

La Figure 75 présente l'évolution des profils de concentration du xénon dans  $\text{UO}_2$  irradié par des ions iode de 182 MeV à différentes températures pour des échantillons implantés à  $10^{15}$  et  $10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ . Elle montre une modification des profils après une irradiation à 600°C et surtout après une irradiation à 1000°C pour les deux fluences d'implantation.



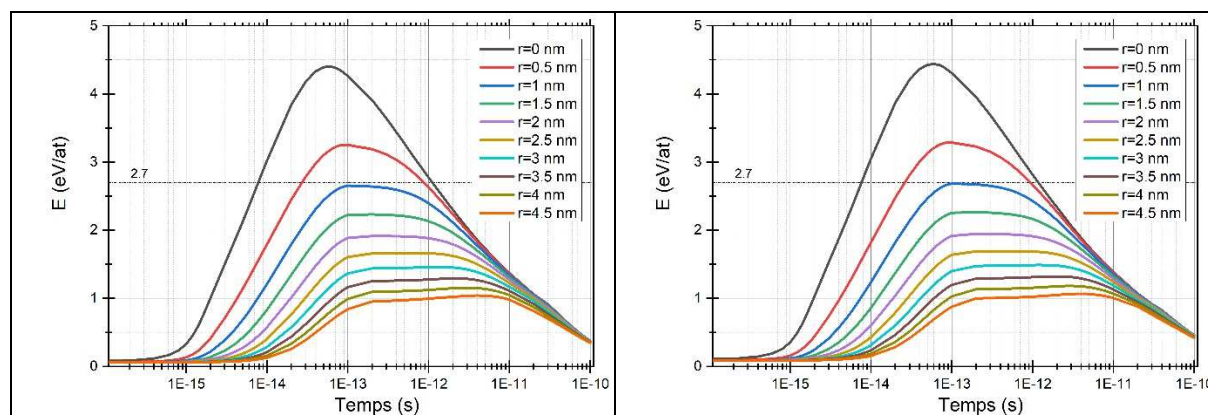
**Figure 75-** Profils de concentration SIMS du xénon dans  $\text{UO}_2$  irradié par des ions I de 182 MeV à différentes températures pour une fluence d'implantation de  $10^{15}$  et de  $10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$

Nous avons donc réalisé des clichés MET des échantillons implantés à  $10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ , puis irradiés à 600 °C ou à 1000 °C (Figure 76). On voit clairement des lignes apparaître avec, à l'intérieur, des bulles visibles sur les trente premiers nanomètres à 600°C et sur les soixante premiers nanomètres pour l'irradiation à 1000 °C. Ces lignes, appelées traces de fission, sont créées par le passage des ions iode incidents. Elles ont déjà été observées dans le combustible irradié, notamment par Baker [BAKER-1977]. Cet auteur avait déjà noté que la trace de fission était plus longue avec une température croissante et qu'elle contenait de petites bulles. Ces bulles alignées sont plus petites que celles observées sans irradiation. Cela indique que les bulles initialement créées par la température sont détruites par le passage de l'ion énergétique à leur proximité et que les défauts créés par la trace de fission deviennent des sites de nucléation prioritaires.



**Figure 76-** Clichés MET d'un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en Xe puis irradié avec des ions iode de 182 MeV à 600°C (a), et, à 1000°C (b)

Pour expliquer la formation de ces traces induites par le passage des ions iode, j'ai appliqué le modèle de la pointe thermique grâce au logiciel développé par Marcel Toulemonde et Christian Dufour (voir Annexe 2). Ce logiciel permet de calculer l'énergie (et donc la température) déposée lors du passage d'un ion énergétique dans un cylindre de longueur infinie et de rayon «  $r$  ». La Figure 77 présente le résultat de ces calculs pour une irradiation par des ions iode de 182 MeV à 600°C et à 1000°C.



**Figure 77-** Courbes de distribution de l'énergie déposée dans un cylindre de rayon «  $r$  » pour une irradiation par des ions iode de 182 MeV à 600°C (a) et à 1000°C (b) tel que calculé par le modèle iTS

La température d'irradiation (600°C ou 1000°C) joue finalement peu sur le calcul puisque les graphes sont quasiment identiques si ce n'est un léger décalage initial. Dans les deux cas, le passage de l'ion provoque une élévation de température sur une distance latérale de 2 nm qui excède la température de vaporisation du matériau (indiqué sur la Figure 77 par l'énergie correspondante, soit 2,7 eV/at.). UO<sub>2</sub> est un matériau connu pour ne pas s'amorphiser et l'énergie de vaporisation est alors le critère retenu pour expliquer la formation de traces latentes dans cette matrice comme l'avait indiqué Thierry Wiss [WISS-1997]. Ainsi, il apparaît, dans nos conditions, que les bulles de xénon éclatent lors du passage de l'ion incident puis de nouvelles bulles se forment dans les traces latentes formant ainsi une rangée comme observée sur la Figure 76. Par rapport au mécanisme hétérogène proposé par Olander, on peut se poser la question du rôle de la température. En effet, pour Olander, la remise en solution est favorisée par les ionisations provoquées par le passage d'un ion énergétique. Cet effet est attendu mais la température excédant 3800 K dans une trace, il est également possible que la remise en solution thermique puisse jouer un rôle. Toutefois, la durée caractéristique de la pointe thermique étant de  $10^{-10}$  s et l'effet étant très local (limité à moins de 5 nm), il est difficile d'évaluer son impact de manière macroscopique.

### 3.3 Conclusion

Nos résultats ont permis de montrer que la remise en solution thermique du xénon est peu probable en-dessous de 1600°C alors que celle du césium est très importante à partir de 1400°C.

En réacteur, le combustible nucléaire est soumis à l'effet conjoint de la température et de l'irradiation. A priori, pour des températures inférieures à 1200°C (au centre de la pastille), la remise en solution thermique de xénon devrait être faible. La remise en solution du xénon se fera donc majoritairement par l'irradiation, probablement par un mécanisme hétérogène même si le mécanisme homogène n'est pas à exclure notamment pour des bulles de grande taille. Pour le césium, il serait intéressant de regarder à 1200°C si la remise en solution thermique existe de manière analogue à 1400°C. Dans ce cas-là, en condition réacteur, la remise en solution thermique du césium pourrait être prépondérante sur la remise en solution créée par irradiation.

Dans tous les cas, la remise en solution favorise la diffusion de ces atomes volatils. Il y a donc une compétition entre piégeage (sous forme de bulle) et diffusion. Les quantités physiques associées à ces observables sont généralement complexes à déterminer expérimentalement. C'est clairement pour cela que l'équation de Speight (Équation 33) vu dans le chapitre 2 n'est finalement que difficilement applicable. Govers [GOVERS-2008] a proposé un coefficient de diffusion effectif dérivé de l'équation de Speight (cf. Équation 49) qui dépend directement de la taille des bulles mais, là encore, la quantité «  $\lambda$  » n'est pas explicite et est déterminée *via* des modélisations atomistiques. Il s'agit là d'un axe de recherche important pour complètement modéliser la diffusion du xénon dans le combustible.

$$D_{\text{eff}} = \frac{b \cdot \bar{R}^2}{\pi \cdot \lambda^2}$$

Équation 49- Equation de Govers pour la diffusion effective du xénon dans UO<sub>2</sub>

Avec :

R, rayon de la bulle

b, taux de remise en solution du xénon

$\lambda$ , coefficient du modèle lié à la croissance de la bulle considérée

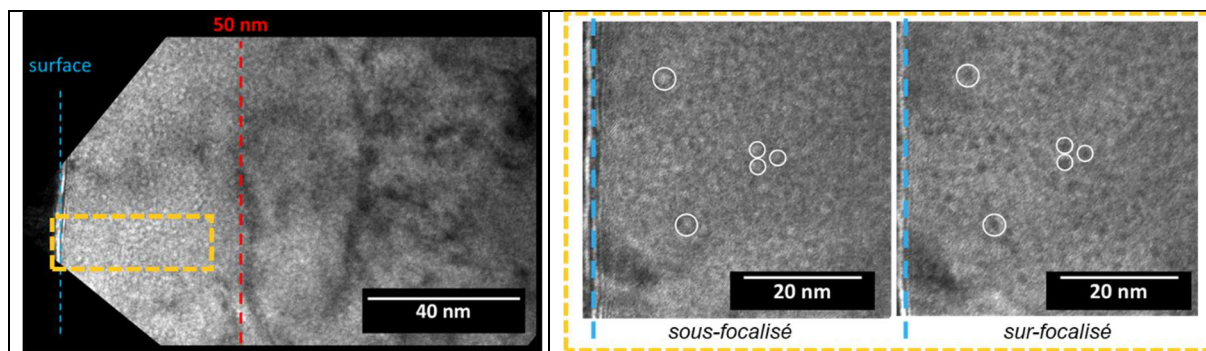
Pour le césium, la problématique est plus complexe puisque la remise en solution peut intervenir thermiquement ou assistée par irradiation. Or, comme il existe un fort gradient thermique à l'intérieur d'une pastille de combustible, cela implique que le paramètre « b » dans l'équation de Govers devrait, au minimum, dépendre de la température et ne doit pas être considéré comme constant.

## 4. Phénomènes de co-précipitation – *cas de Mo & Cs*

Le combustible nucléaire intègre des produits de fission de différente nature qui peuvent interagir. Ces interactions sont encore mal connues si bien que nous avons voulu étudier de possibles interactions entre le césium et le molybdène dans le combustible UO<sub>2</sub> pour des conditions de recuit sous atmosphère réductrice. Ce sujet était au cœur de la thèse de C. Panetier.

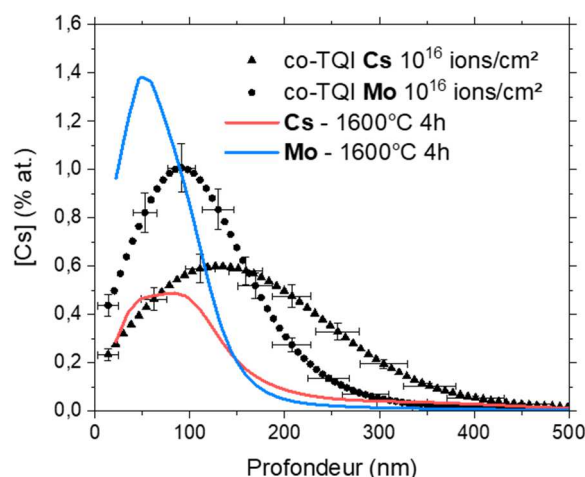
Pour rappel, l'étude de chaque élément (séparément) avait montré que l'implantation ionique réalisée à température ambiante n'induisait pas de précipitation quelle que soit la fluence (jusqu'à  $5 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>).

Le premier résultat important de la thèse de C. Panetier porte sur l'observation de la microstructure de nos échantillons UO<sub>2</sub> après implantation séquentielle du molybdène puis du césium. La Figure 78 présente des micrographies MET d'un échantillon d'UO<sub>2</sub> ayant subi cette implantation séquentielle à température ambiante. Le jeu de focalisation permet l'observation de bulles de tailles nanométriques de césium (puisque le molybdène forme des précipités métalliques comme on l'a vu en début de chapitre). Ces bulles sont majoritairement présentes dans les cinquante premiers nanomètres, ce qui correspond à la zone des défauts d'implantation du molybdène, et jouent donc le rôle de sites de nucléation pour les atomes de Cs implantés dans un second temps.



**Figure 78-** Clichés MET d'un échantillon implanté en Mo puis en Cs (Fluence :  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>). La figure de gauche permet de voir toute la profondeur d'implantation. La figure de droite présente des clichés sur et sous focalisés pour identifier les bulles de Cs.

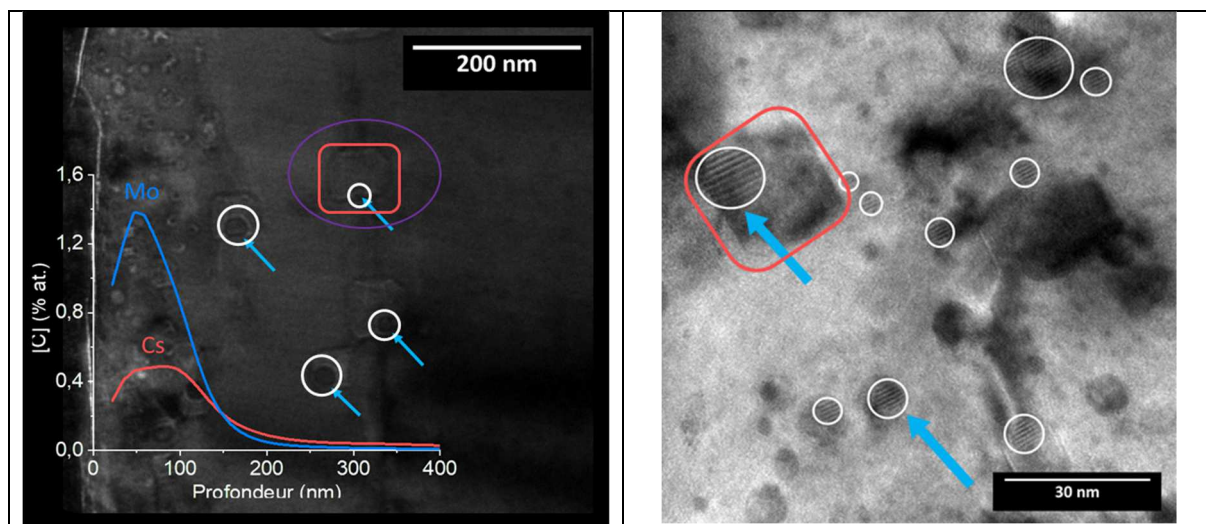
L'état initial est par conséquent différent de nos conditions habituelles (avec un seul élément d'étude) puisque le Cs est initialement sous forme de bulle après implantation. Aucun cluster de Mo n'a été identifié même si on ne peut pas exclure leur existence avec des tailles sub-nanométriques. Le recuit de cet échantillon à 1600°C (sous atmosphère réductrice) induit une modification des profils de concentration de césium et de molybdène comme on peut le voir sur la Figure 79.



**Figure 79-** Profils de concentration (SIMS) du Cs et du Mo implantés dans UO<sub>2</sub> (fluence :  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>) puis recuits à 1600°C pendant 4h.

La Figure 79 montre clairement un déplacement des profils de Cs et de Mo vers la surface. Le relâchement du Cs ainsi que la forme de la courbe sont très proches de ce qui avait été trouvé dans l'étude du Cs seul dans UO<sub>2</sub>. Par contre, le profil du Mo a clairement évolué car implanté seul et recuit dans les mêmes conditions, son profil était resté identique.

Ce mouvement des atomes de Cs et de Mo se vérifie par les caractérisations de microscopie électronique de l'échantillon recuit à 1600°C. Les clichés MET (Figure 80 – à gauche) présentent un faible grossissement qui permet d'identifier deux régions bien distinctes. La première (entre 0 et 150 nm de profondeur) coïncide avec les distributions de Cs et de Mo qui se retrouvent superposées. Cette zone est composée de bulles de césium de différentes tailles (entre 1 et 5 nm) et de différentes formes (sphériques et facettées). La deuxième région (au-delà de 150 nm de profondeur) est vide de petites bulles de césium. On y trouve, par contre, quelques clusters formés d'une paire {bulle de Cs – précipité métallique de Mo}. Le cliché MET à fort grossissement (Figure 80 – à gauche) permet d'apprécier ces clusters composés de Mo métallique (taille d'environ 10 nm) et de grosses bulles de césium (taille d'environ 40 nm pour les bulles de Cs) en particulier à 350 nm de profondeur.



**Figure 80-** Clichés MET à différents grossissements de l'échantillon co-implanté en Cs et Mo (Fluence :  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>). Les flèches et les ronds blancs indiquent un cluster {précipité Mo – bulle Cs}.

Ces clusters mixtes de Mo et de Cs ont déjà été observés dans le combustible irradié. Notre approche expérimentale «en laboratoire » permet donc bien d'être représentative de conditions « réelles » tout en allant plus loin dans les interprétations mécanistiques. Il est en effet clairement acquis que ces clusters se forment grâce à la température et que les bulles de césium sont ancrées par le précipité métallique de molybdène évitant ainsi la remise en solution thermique observée lors de l'étude du comportement du césium seul. En perspectives, il serait intéressant de co-implanter du xénon et du molybdène pour observer si des clusters similaires se forment dans les mêmes conditions.

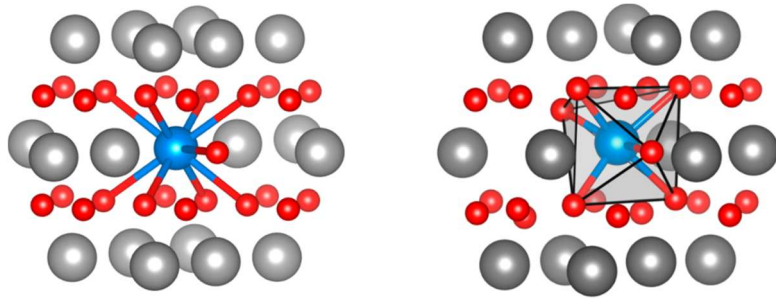
## 5. Rôle de l'oxygène sur la diffusion du Mo dans UO<sub>2</sub> et du Xe dans ZrC

Ce paragraphe est un peu à part dans le sens où la diffusion est, cette fois, provoquée par une modification chimique de la matrice (ce qui n'était pas le cas dans toutes les autres parties dans lesquelles la stœchiométrie des échantillons était conservée) ou bien de l'élément lui-même.

Pour illustrer les effets de l'oxydation d'un matériau sur le comportement diffusif d'un élément considéré comme inerte, je vais présenter les études concernant la migration du xénon dans un oxycarbure de zirconium ZrCO dont les résultats ont été publiés dans [Pipon-2013].

L'étude de comportement du molybdène dans du combustible oxydé UO<sub>2+x</sub> dont les résultats ont été publiés dans [Sarrasin-2019] permettra de mettre en valeur la modification du comportement du molybdène sous conditions oxydantes par rapport à son immobilité observée sous conditions réductrices.



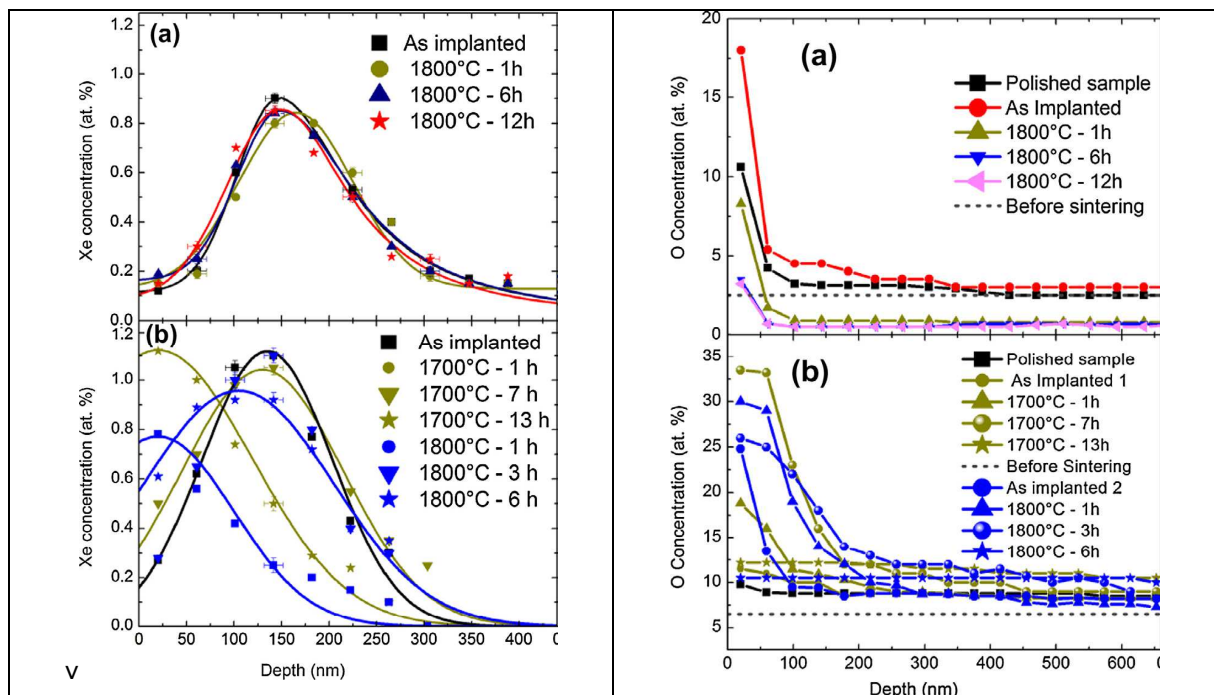


**Figure 81-** Configuration avant (gauche) et après (droite) relaxation d'une supercellule d' $\text{UO}_2$  contenant un atome de molybdène (en bleu) en substitution d'un atome d'uranium à proximité d'un interstitiel d'oxygène (en rouge).

## 5.2 Influence de la concentration d'oxygène sur la migration du xénon dans une matrice d'oxycarbure de zirconium

Pendant sa thèse, Gaëlle Gutierrez a pu élaborer, à l'IRCER de Limoges, plusieurs échantillons d'oxycarbure  $\text{ZrC}_y\text{O}_z$  dont la concentration en oxygène variait. Les calculs *ab initio* par DFT (cf. chapitre 2) avaient montré que la structure ZrC permettait d'incorporer très facilement des lacunes d'uranium (énergie de formation du défaut négative). Selon la pureté de la poudre initiale, il est possible d'incorporer une quantité plus ou moins grande d'oxygène dans la matrice. L'objectif de l'étude était de voir l'effet de cette incorporation d'oxygène sur la diffusion du xénon dans le carbure de zirconium. La mesure des distributions de xénon a été réalisée par RBS et la mesure de l'oxygène par réaction nucléaire sur l'accélérateur 4 MV de l'IP2I.

La Figure 82 présente le résultat de ces mesures. Les profils de concentration de xénon implanté à une fluence de  $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  pour du  $\text{ZrC}_{0.95}\text{O}_{0.05}$  et pour du  $\text{ZrC}_{0.8}\text{O}_{0.2}$  sont présentés à gauche et les profils de concentration de l'oxygène correspondant à droite.



**Figure 82-** Profils de concentration du Xe (à gauche) et de l'O (à droite) pour différents oxycarbure de zirconium : (a)  $\text{ZrC}_{0.95}\text{O}_{0.05}$  (b)  $\text{ZrC}_{0.8}\text{O}_{0.2}$

Pour l'oxycarbure avec le moins d'oxygène, on met en évidence que le xénon ne bouge pas même après un recuit à  $1800^\circ\text{C}$  pendant 12h. Les profils d'oxygène montrent que la matrice s'appauvrit en

oxygène pour tendre vers du ZrC stœchiométrique. Cela rejoint ainsi les résultats présentés précédemment dans ce chapitre où on avait mis en évidence que le xénon restait immobile dans ZrC.

Pour l'oxycarbure avec le plus d'oxygène, on met en évidence un élargissement des profils ainsi qu'une perte de la surface puisque les profils sont tronqués. La concentration en oxygène, avant recuit à 1700°C ou 1800°C, est homogène à une teneur autour de 10 % atomique. On voit que cette teneur en oxygène augmente avec les recuits jusqu'à environ 33 %. Cette augmentation se fait d'abord en surface nous suggérant la formation d'une couche mince riche en oxygène en surface qui se délite en emportant le xénon avec elle.

## 5.3 Conclusion

La problématique de l'apport de l'oxygène dans les céramiques et de la modification de leurs propriétés est d'importance.

Contrôler expérimentalement l'oxydation d' $\text{UO}_2$  et connaître le potentiel oxygène correspondant sont, encore maintenant, des tâches ardues. Le diagramme de phases U-O est complexe et il est difficile d'obtenir une phase  $\text{UO}_{2+x}$  (x relativement faible) avec peu de changements structuraux. Même si macroscopiquement les changements sont faibles, il est possible d'avoir de fortes hétérogénéités locales qui vont alors influencer les mécanismes de diffusion. De plus, l'aspect thermodynamique est à prendre en compte pour savoir, en fonction du potentiel oxygène et de la température, si un élément comme le molybdène évolue vers un oxyde volatil qui pourra se relâcher facilement. Si, en conditions réductrices, le Mo va tendre vers un comportement métallique très peu mobile assez facilement modélisable, la modélisation devient complexe en condition oxydante.

La compréhension de la diffusion du Mo dans  $\text{UO}_{2+x}$  à haute température (supérieure à 1200°C) est importante notamment pour évaluer de manière plus fine le terme source en conditions accidentelles. Il ne s'agit pourtant que de la première étape puisqu'il convient de se rapprocher du fonctionnement réacteur en incorporant d'autres PF en présence du Mo. C'est pour cela que nous avons implanté du Cs et du Mo dans un même échantillon. Les résultats, en conditions réductrices, sont assez clairs et il n'apparaît pas d'effet chimique entre les deux éléments même si une co-précipitation grâce aux défauts a été mise en évidence. La suite des études est planifiée et consiste à étudier le comportement de ces deux éléments en conditions oxydantes. L'une des questions récurrentes dans le domaine est en effet de savoir s'il y a des interactions chimiques se traduisant, par exemple, par la formation d'un composé Mo-Cs-O qui n'a, pour l'instant, jamais été mis en évidence.

## Chapitre 6- Projets de recherche

---

*Mes projets de recherche s'inscrivent dans la continuité de mes recherches actuelles dans le groupe ACE (IP2I). Ils sont focalisés sur l'étude des céramiques nucléaires et la migration d'éléments dans ces matrices et présentent un double aspect : (i) calculs de modélisation à l'échelle atomique et, (ii) expériences d'analyse et/ou d'irradiation avec les faisceaux d'ions. Je dégage deux projets majeurs de recherche que je vais détailler dans ce chapitre.*

*Mon premier projet scientifique de recherche consiste à améliorer notre compréhension des mécanismes de diffusion. Pour moi, cela passe obligatoirement par de nouvelles méthodologies pour calculer les coefficients de diffusion. Si, expérimentalement, le couplage {implantation ionique / analyse par faisceaux d'ions} permet d'accéder à la distribution des atomes étudiés, l'extraction des coefficients de diffusion à partir de la loi de transport ne permet souvent que de dégager un coefficient de diffusion apparent cachant plusieurs mécanismes. En cela, je souhaite m'investir davantage dans les modélisations à l'échelle atomique qui ont beaucoup à apporter sur cet aspect.*

*Mon deuxième projet scientifique de recherche consiste à étudier les interactions entre éléments chimiques dans le carbure de bore. Il s'agit aussi bien d'expériences que de modélisations à l'échelle atomique.*

### **1. Diffusion d'hétéroatomes associés à des défauts : utilisation des simulations à l'échelle atomique**

Les recherches expérimentales que j'ai présentées dans ce manuscrit ont très largement montré le rôle-clé des défauts dans la diffusion d'un hétéroatome dans un matériau nucléaire. La diffusion atomique pure (dans le sens où seule la température crée et active les défauts de la structure) est très difficilement accessible expérimentalement. La diffusion sera donc apparente et souvent largement dominée par le  $D_{\text{trap}}$  explicité dans le chapitre 2. Les applications industrielles liées à mes problématiques de recherche étant celles de l'irradiation en réacteur ou en conditions d'entreposage, l'intérêt est évident pour la connaissance et la compréhension de ce terme  $D_{\text{trap}}$  qui peut varier selon la taille, la nature des défauts mais également la nature et la concentration de l'élément étudié.

Or, la modélisation à l'échelle atomique est maintenant un outil incontournable dans les études des matériaux nucléaires notamment en support pour l'interprétation des mécanismes de diffusion ou de précipitation mais également pour comprendre l'évolution des défauts ponctuels ou étendus sous irradiation. Les interactions entre défauts étendus et hétéro-atomes sont encore peu étudiés à l'heure actuelle à l'échelle atomique. Si, expérimentalement, l'observation et l'étude de l'évolution de ces défauts étendus se fait majoritairement par MET, les études modélisant ce type de défauts dans le domaine des matériaux nucléaires sont très récentes. Pourtant des simulations mettant en œuvre des interactions entre dislocations et hétéro-atomes permettraient d'accéder à des grandeurs telles que de la « pipe diffusion » ou des ancrages. Ce sont des points cruciaux qui sont, à l'heure actuelle, encore mal compris et très peu implémentés dans les codes de performance évaluant la diffusion.

Comme on l'a vu, les calculs *ab initio* de type DFT sont des calculs à 0K qui ne permettent pas d'accéder aux coefficients de diffusion. De plus, les systèmes sont de taille réduite (1000 atomes est un maximum à l'heure actuelle) puisque le temps de simulation est, au mieux  $\sim N^2 \cdot \log(N)$  et, au pire,  $\sim N^3$  malgré la parallélisation des calculs. Cela ne permet pas la considération simultanée de plusieurs types de défauts ni de défauts étendus de type dislocations.

L'utilisation de potentiels semi-empiriques permet de remédier à une partie des problèmes évoqués et ces calculs seraient à la base de ce projet de recherche. Ces potentiels « légers » (cela dépend de leur complexité) permettent couramment de travailler avec 100 000, 1 million, voire même 10 millions d'atomes. On atteint ainsi des volumes non négligeables de l'ordre de  $(100 \text{ nm})^3$ . Cela permet de considérer de nombreux défauts étendus. Lorsqu'on souhaite étudier l'évolution d'un système à une température donnée en fonction du temps, on utilise la dynamique moléculaire en résolvant les équations de Newton avec, généralement, un algorithme de Verlet. Que ce soit pour une raison de stabilité lors de la résolution numérique des équations d'intégration ou pour des raisons physiques liées à une description correcte des vibrations des atomes, il est nécessaire d'utiliser un pas de temps de l'ordre de la femtoseconde ( $\sim 10^{-15} \text{ s}$ ). De ce fait, il est très rare de pouvoir excéder des temps de simulation de l'ordre de la microseconde ( $\sim 10^{-6} \text{ s}$ ) ; ce qui est insuffisant pour certains

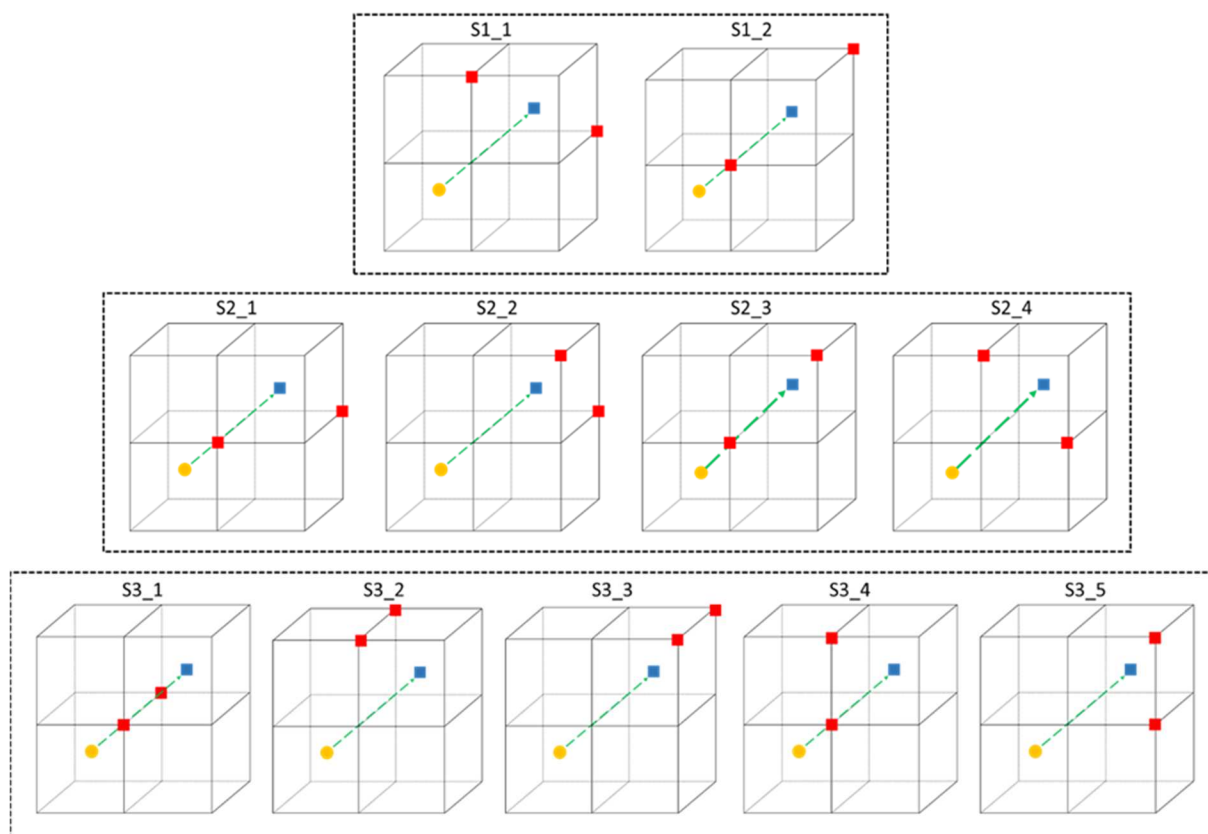
phénomènes physiques comme la diffusion « lente » d'hétéroatomes. A cela vient s'ajouter le problème de gestion des données de sortie. Pour illustrer ce problème, je vais prendre un exemple très simple. Si on prend un système de 10 millions d'atomes que l'on veut suivre pendant un temps (court) de 1 ns, cela représente  $10^6$  itérations. Chaque image, à chaque pas, du système génère  $\sim 800$  Mo de données (position de chaque atome, force, vitesse, ...) ce qui représente un total de 800 To pour une seule simulation. Or, ce sont ces images traitées avec des logiciels de visualisation comme OVITO qui permettent bien souvent de comprendre la diffusion via le tracé de la trajectoire des atomes ou bien via la mise en évidence de la formation de défauts ponctuels puis étendus lors d'une cascade de collision.

On se retrouve en pleine problématique de « Big Data » pour laquelle il faut faire face à une demande de stockage très important ainsi qu'à un traitement intelligent et sélectif des données. Cela nécessite donc de bonnes compétences en programmation afin de remédier à ce problème (par exemple, en écrivant des scripts python qui sont utilisables dans LAMMPS afin d'automatiser une analyse). C'est le premier point purement technique qu'il me faudra acquérir.

De plus, si au moins un potentiel par élément chimique de la classification périodique existe pour les calculs DFT, ce n'est pas le cas pour les potentiels empiriques. Ce sont principalement des potentiels de paires qui n'existent que pour un système donné. Typiquement, à part le potentiel de Grimes qui décrit les interactions entre plusieurs PF et les atomes U et O de la matrice  $\text{UO}_2$ , très peu de potentiels existent pour étudier la diffusion des PF dans  $\text{UO}_2$ . Par ailleurs, la transférabilité de ces potentiels est très faible d'un système à un autre. Cela est dû en partie à la nature des liaisons dans les céramiques qui sont des isolants. Par nature, ces liaisons sont iono-covalentes et le transfert des charges partielles est un problème qui est rarement pris en compte dans les potentiels interatomiques si ce n'est dans les potentiels de type SMTBQ (*Second Moment Tight-Binding potential with charge equilibration*) dont l'utilisation a été implémentée dans LAMMPS récemment. Nous avons eu l'occasion de travailler avec Robert Tétot (Univ. Paris Saclay / ICMO) qui développe ces potentiels avec l'IRSN. Le potentiel Mo est déjà disponible et celui pour le Cs est en cours de développement. Cela constituerait donc pour moi une excellente opportunité pour travailler sur l'aspect diffusion de ces deux PF (Cs et Mo) dans le combustible puisque nous disposons déjà de nombreuses données expérimentales. De plus, d'un point de vue fondamental, le Mo est susceptible d'échanger de nombreuses charges (son degré d'oxydation peut varier de 0 à + VI), ce qui n'est pas le cas du césium qui a quasi exclusivement un degré d'oxydation de +I. L'étude en parallèle de la diffusion de ces deux éléments serait donc tout à fait pertinente pour observer le rôle des charges partielles.

En partant sur la base de ces potentiels, il reste néanmoins la barrière du temps de simulation numérique qui reste trop faible pour accéder à la diffusion atomique du Cs ou du Mo. J'aimerais explorer deux approches principales pour accéder à de plus grands temps de simulation tout en conservant une bonne précision des calculs.

La première est une approche de type « bottom-up » qui consiste à coupler différentes échelles de calcul en implémentant les *input* d'une grande échelle de calcul par les *output* d'une échelle plus petite. Par exemple, il est possible de commencer par définir des données tels que l'énergie d'activation de différents chemins de migration par DFT ou par statique moléculaire. Si tous les chemins de migration sont connus (ce qui est loin d'être évident), une approche classique par KMC (*Kinetic Monte Carlo*) permet alors d'accéder à de très grands temps de simulation. C'est ce que nous avons commencé à explorer avec C. Panetier en utilisant les potentiels de Grimes. La Figure 83 présente les différentes possibilités de migration d'un atome de Cs. Ce dernier est initialement placé en substitution d'un atome d'uranium situé à proximité de différents Schottky. Avant de passer au code KMC, il faudrait définir d'autres types de défauts et calculer les différentes énergies d'activation correspondantes. On voit que cela peut être très vite fastidieux si on ne connaît pas par avance la hiérarchie des défauts impliqués dans la diffusion de l'élément d'intérêt. D'autre part, il faudra que je me forme à l'utilisation des codes de KMC existant (KMCLib [LEETMAA-2014], SPPARKS [PLIMPTON-2009], ...).



**Figure 83-** Atome de Cs (rond vert) en substitution d'un atome d'uranium associé à différentes configurations de défauts de Schottky (carrés rouges pour les lacunes d'oxygène et carré bleu pour la lacune d'uranium)

La deuxième approche consiste à étendre le domaine de la dynamique moléculaire à ce que l'on nomme de l'AMD (*Accelerated Molecular dynamics*) qui est utilisée pour détecter des événements rares (ou peu fréquents). Il existe plusieurs méthodes pour faire de l'AMD : *hyperdynamics*, *parallel replica dynamics* et *Temperature Accelerated Dynamics* (TAD). J'aimerais me focaliser sur cette dernière méthode qui consiste à augmenter fortement la température de simulation pour favoriser les sauts atomiques (et avoir ainsi une statistique correcte) puis filtrer les événements annexes qui ne peuvent pas avoir lieu à plus basse température. Cette méthode est implémentée dans LAMMPS et pourrait donc être utilisée dans notre cas pour la diffusion du molybdène et du césium dans  $\text{UO}_2$ .

Pour finir sur ce projet de recherche, il est clair qu'il est nécessaire que j'approfondisse mes compétences en simulations atomistiques et pour cela, il est nécessaire de me former dans un premier temps avec des spécialistes. C'est pour cela que je compte utiliser la fédération de recherche Thémosia (« Théories, modélisations et simulations atomistiques ») qui permet de mettre en contact différents chercheurs et notamment ceux de chimie théorique.

## 2. Etude des interactions entre éléments chimiques dans le carbure de bore

Nous avons montré que les interactions entre le Cs et le Mo dans  $\text{UO}_2$  impactaient le comportement diffusif du Mo. Les études sur cette thématique se poursuivent actuellement dans  $\text{UO}_2$  mais également sur un autre matériau : le carbure de bore pour des éléments légers qui sont le lithium, l'hydrogène et l'hélium. Ces aspects sont abordés dans le cadre du programme interdisciplinaires NEEDS à travers un projet que je coordonne nommé « *Impact des impuretés (Li & O) sur le vieillissement des absorbants neutroniques* ». Les différents points de recherches sont les suivants :

- Le carbure de bore peut incorporer de l'oxygène à une teneur plus ou moins importante suivant le mode d'élaboration et des études à l'IRCER de Limoges ont montré que les propriétés mécaniques du matériau pouvaient fortement changer selon la teneur en oxygène incorporé. Or le diagramme de phases B-C-O n'est pas connu actuellement, ce qui ne permet pas de prévoir les structures  $B_xC_yO_z$  pouvant exister.
- Si le comportement de l'hélium dans  $B_4C$  est maintenant connu et que celui du deutérium commence à l'être, ce n'est pas le cas du lithium. Très peu de données quantitatives existent dans la littérature sur son comportement diffusif dans le carbure de bore, ce qui constitue un point faible dans la connaissance du vieillissement de ce matériau.
- Les interactions entre lithium, hydrogène et hélium n'ont jamais été étudiées alors qu'il est connu que des composés Li-T existent.

Ces points constituent une recherche sur le moyen terme que j'aimerais poursuivre sous deux axes majeurs :

### 1) Etudes des composés $B_xC_yO_z$

L'aspect expérimental de cette action est actuellement mené par l'IRCER à Limoges en se focalisant sur l'élaboration par des méthodes de frittage flash de type *Spark Plasma Sintering* (SPS) ou SPS-réactif en fonction des compositions souhaitées. La nature des précurseurs pulvérulents et leur composition sont un point important à maîtriser pour l'élaboration de tels composés à compositions et microstructures contrôlées. Les effets de l'oxygène et/ou du carbone libre sur les conditions de frittage sont donc étudiés. Des traitements thermiques spécifiques des poudres seront à mettre en œuvre pour couvrir toute une gamme de compositions tant sur la phase  $BxC$  que sur la solubilité de l'oxygène dans celle-ci.

L'aspect expérimental est soutenu par un aspect modélisation du diagramme ternaire BCO effectué conjointement par l'IP2I et l'IRCER (O. Rapaud). J'effectue actuellement des calculs *ab initio* (DFT) pour modéliser l'incorporation de l'oxygène dans différents sites de la structure du carbure de bore afin d'obtenir l'énergie de formation des différents sites d'incorporation de l'oxygène. Une fois ces données obtenues, il sera alors possible d'élaborer le diagramme ternaire B-C-O par l'utilisation de la méthode CALPHAD. Des calculs d'équilibres à partir de la base de données construite dans le cadre de ce projet pourront alors être réalisés. Une attention toute particulière sera portée sur l'étendue de la solution solide B-C-O en fonction de la température. Les résultats expérimentaux seront ainsi confrontés aux calculs théoriques, permettant d'identifier si d'autres sites que ceux initialement prévus doivent être retenus pour décrire cette solution solide.

### 2) Etude de la diffusion du lithium dans $B_4C$ ainsi que des interactions entre lithium, hydrogène et hélium

Cette étude se fait également dans le cadre de NEEDS par l'intermédiaire d'une collaboration avec le CEA Saclay autour de la thèse de Mr Ouyahia débutée fin 2019. Je suis associé à l'encadrement de cette thèse principalement pour mes compétences en traitement des données SIMS ainsi que pour mon expérience dans les études de diffusion.

Deux fluences d'implantation ( $10^{14}$  et  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>) ont été utilisées pour introduire le lithium dans le carbure de bore, ce qui nous a permis de déterminer la limite de quantification du Li par SIMS à ~10 ppm atomiques. Les premiers recuits (entre 500 et 800°C) nous ont d'ailleurs permis de déterminer les premiers coefficients de diffusion en juin 2020 et de déterminer qu'aucun phénomène de piégeage n'existait. L'effort doit être poursuivi pour déterminer une énergie d'activation thermique.

Un aspect important qui sera ensuite abordé est le rôle de l'endommagement sur la diffusion du lithium. De manière analogue à ce que j'avais réalisé pour étudier le comportement du deutérium dans  $B_4C$ , les échantillons seront irradiés avec des ions Au pour simuler l'irradiation neutronique avant et après implantation. Cela permettra d'étudier la diffusion du lithium en présence d'une concentration contrôlée en défauts pour évaluer la compétition entre piégeage et diffusion accélérée. Enfin, il est envisagé d'étudier le rôle des interactions entre éléments chimiques pour étudier leur impact sur la diffusion de chaque élément qui aura été étudiée par ailleurs. Pour cela, deux types d'expérience ont été prévues. Le premier type d'expérience consiste à implanter de manière séquentielle hélium puis hydrogène, ou lithium puis hydrogène puis de recuire ces échantillons et de suivre l'évolution des profils de concentration par SIMS et l'évolution de la microstructure par MET et Raman afin d'identifier d'éventuelles précipitations. Le deuxième type d'expérience consiste à utiliser les capacités uniques d'irradiation de JANNUS Saclay *via* un double voire un triple faisceau d'irradiation. Ainsi les éléments seront introduits « quasi » simultanément tout en chauffant l'échantillon pour être ainsi plus représentatif de conditions réelles.

## *Conclusion générale*

---

L'étude de la diffusion dans les céramiques nucléaires recoupe plusieurs thèmes de recherche visant à comprendre la diffusion liée à la création, l'évolution et la migration des défauts ponctuels et étendus. Cette diffusion est en compétition avec les phénomènes de précipitation sous forme de bulles ou d'agrégats métalliques suivant l'élément d'intérêt. Les propriétés (taille, concentrations) de ces objets (défauts, précipités) dépendent fortement de l'irradiation et de la température environnantes rendant les études avec des paramètres découplés particulièrement pertinentes pour accéder aux mécanismes de diffusion.

Les matériaux que j'ai étudiés sont majoritairement des céramiques nucléaires et, en particulier, le dioxyde d'uranium utilisé comme combustible des REP actuels. La diffusion des PF (tels que le xénon, le césium ou le molybdène) dans  $\text{UO}_2$  est une thématique complexe étudiée depuis des décennies si bien que les grandes lignes sont maintenant établies principalement grâce aux essais intégraux visant à reproduire certaines conditions accidentelles. Cependant, il reste de nombreux points d'ombre à élucider notamment par des recherches fondamentales telles que celles que j'ai menées. L'utilisation de l'implantation ionique pour introduire les éléments d'intérêt est intéressante de mon point de vue car elle permet d'être relativement représentative de la création d'un PF issu de la fission dans le combustible en réacteur en générant des défauts similaires. Le couplage entre ces défauts et les éléments d'intérêts va générer soit un piégeage, soit une accélération de la diffusion, soit une compétition entre les deux phénomènes dont l'équilibre va dépendre des conditions environnantes. Ce sont ces conditions (température, atmosphère, irradiation) que nous avons fait varier de manière contrôlée pour affiner notre compréhension des mécanismes de diffusion et des équilibres {piégeage / diffusion} en présence. De plus, notre volonté d'accéder directement à la diffusion nous a poussés à suivre l'évolution de la distribution d'un élément par des expériences d'analyse élémentaire par microsonde ionique ou par des techniques d'analyse par faisceaux d'ions. Ces profils de distributions élémentaires nous ont permis d'accéder directement au coefficient de diffusion apparent généralement à travers la résolution de l'équation de Fick. Cette démarche se démarque de l'utilisation du modèle de Booth classiquement utilisé pour calculer un coefficient de diffusion. Nous avons montré que les ordres de grandeurs du coefficient de diffusion apparent sont les mêmes entre les deux approches analytiques mais nous avons ensuite affiné ce qui se cachait derrière le terme « apparent » en couplant les profils de concentration avec des techniques de caractérisations telles que la microscopie électronique et la spectroscopie Raman pour suivre l'évolution de l'endommagement du matériau. Ainsi, nous avons pu montrer que, malgré une diffusion rapide du césium dans  $\text{UO}_2$  au-dessus de  $1200^\circ\text{C}$ , une fraction non négligeable était piégée sous forme de bulle. Ce comportement inédit a été pris en compte par l'IRSN qui devrait modifier son code de performance en conséquences.

En parallèle à ce volet expérimental de mes recherches, je réalise des modélisations atomistiques (DFT ou potentiels empiriques) qui permettent d'apporter des éléments de compréhension sur les différents mécanismes de diffusion. C'est cet aspect-là que j'aimerais approfondir à l'avenir en utilisant des potentiels de type SMTB-Q qui sont prometteurs justement pour étudier des éléments (comme le molybdène) dont la charge peut varier dans un semi-conducteur comme  $\text{UO}_2$ . L'utilisation de ces potentiels dans  $\text{UO}_2$  a déjà permis l'étude de défauts étendus (type dislocations) et d'affiner encore les mécanismes de diffusion de l'oxygène. En utilisant une approche de dynamique moléculaire accélérée (TAD par exemple), je pourrais accéder aux coefficients de diffusion atomique du Mo (voire du Cs) en présence de défauts ponctuels voire de défauts étendus. Ce dernier aspect est encore peu étudié notamment à cause du manque de potentiels empiriques mais constituerait une réelle avancée pour la compréhension des interactions entre hétéro-atomes et défauts (ponctuels ou étendus).

L'étude des matériaux carbures de manière générale et, en particulier, du carbure de bore constitue une part importante de mes recherches que j'aimerais poursuivre. En effet, cette céramique est, pour l'instant, l'une des seules alternatives pour la fonction d'absorbant neutronique des réacteurs rapides de quatrième génération. Sa structure cristallographique à base d'icosaèdres rend l'étude de diffusion des éléments légers, tel que le deutérium, particulièrement intéressante. Peu de données existent sur la diffusion des éléments légers (He, H et Li) dans  $\text{B}_4\text{C}$ , alors que ce sont des éléments particulièrement importants pour la radiotoxicité (tritium) ou pour l'évolution des propriétés physico-chimiques de ce matériau (He en particulier). A travers une collaboration nationale dans le cadre du programme interdisciplinaire NEEDS, nous avons apporté de nombreuses réponses sur la diffusion de l'hydrogène et de l'hélium ainsi que sur l'endommagement jusqu'à l'amorphisation de cette matrice. Ces études reposent également largement sur l'utilisation des faisceaux d'ions pour introduire les éléments d'intérêt et pour suivre l'évolution de leur profil de concentration en fonction

de la profondeur. L'étude de la diffusion de l'hydrogène que j'ai menée met en évidence un relâchement rapide sans modification du gradient chimique même à faible concentration.

L'un des outils les plus adéquats pour approfondir notre compréhension de la diffusion des éléments légers dans le carbure de bore est la modélisation atomistique. A défaut de posséder des potentiels empiriques modélisant le carbure de bore, il serait intéressant d'utiliser la DFT pour déterminer les chemins de migration possibles (pour H, He et Li) ainsi que l'énergie d'activation correspondante. Ces valeurs pourront alors être comparées aux données expérimentales déjà acquises pour l'hydrogène et pour l'hélium. Une étude expérimentale de la diffusion du lithium vient de démarrer et les premiers résultats semblent montrer un comportement différent de celui de l'hydrogène et de l'hélium avec une diffusion importante à 800°C. L'objectif de ces études est de disposer de données quantitatives sur la diffusion de chacun de ces éléments légers dans  $B_4C$ . Il sera ensuite important d'étudier les couplages entre les différents éléments (H et He / Li et H / Li et He / H, He et Li) afin de mettre en évidence d'éventuelles interactions directes (donc chimiques) ou indirectes (à travers les défauts inhérents à la structure par exemple). Ces interactions devraient alors fortement modifier la diffusion de chaque élément.





- [MAZEY-1986]** DJ. Mazey and JH Evans, «Solid bubble formation in titanium injected with krypton ions», J. Nucl. Mater. 138 (1986) 176-184.
- [MICHEL-2012]** A. Michel, C. Sabathier, G. Carlot, O. Kaitasov, S. Bouffard, P. Garcia, C. Valot, «An in situ TEM study of the evolution of Xe bubble populations in  $UO_2$ », Nucl. Inst. and Meth. B 272 (2012) 218-221.
- [MIRO-2016]** S. Miro, E. Bordas, L. Thome, J.M. Costantini, F. Lepretre, P. Trocellier, Y. Serruys, L. Beck, D. Gosset, R. Verlet, J. Huguet-Garcia, M. Tupin, M. Belleil, «Monitoring of the microstructure of ion-irradiated nuclear ceramics by in situ Raman spectroscopy», J. Raman Spectrosc. 47 (2016) 476-485.
- [MITCHELL-1990]** D.R.G. Mitchell, SE. Donnelly, JH. Evans, «A transmission electron microscopy study of xenon bubbles in ion-implanted tin», Phil Mag. A 61 (1990) 531-542.
- .....
- [NEA-2015]** Primary Radiation Damage in Materials, Nuclear Science NEA/NSC/DOC(2015)9, www.oecd-nea.org
- [NORDLUND-2015]** K. Nordlund, A. Sand, F. Granberg, S. Zinkle et S. R., «Primary Radiation Damage in Materials», NEA/NSC/DOC(2015)9, 2015.
- [NORDLUND-2018]** K. Nordlund, S. Zinkle, A. Sand, F. Granberg, R. Averback, R. Stoller, T. Suzudo, L. Malerba, F. Banhart, W. W. F. Weber, S. Dudarev, «Improving atomic displacement and replacement», Nature comm. 9 (2018) 10-84.
- .....
- [OLANDER-2006]** D.R. Olander, D. Wongsawaeng, «Re-solution of fission gase a review: Part I. Intragranular bubbles», J. Nucl. Mater. 354 (2006) 94-109.
- .....
- [PASZTI-1992]** F. Pázsti, Nucl. Inst. And Meth. B 66 (1992) 83.
- [PERES-2018]** P. Peres, S. Choi, F. Desse, P. Bienvenu, I. Roure, Y. Pison, C. Gaillard, N. Moncoffre, L. Sarrasin, D. Mangin, «Dynamic SIMS for materials analysis in nuclear science », J. Vac. Sci. & Tech. B 36 (2018) 03F117.
- [PIPON-2009a]** Y. Pison, D. Roudil, C. Raepsaet, H. Khodja, C. Jégou, «Etude par  $\mu$ -NRA de la diffusion atomique de  $^3He$  dans des matrices  $(U,Pu)O_2$  : premiers résultats », NT CEA DTCD/SECM/2009/20.
- [PIPON-2009b]** Y. Pison, C. Raepsaet, D. Roudil et H. Khodja, «The use of NRA to study thermal diffusion of helium in  $(U,Pu)O_2$ », Nucl. Inst. Meth. B 267 (2009) 2250-2254.
- [PIPON-2013]** Y. Pison, N. Toulhoat, N. Moncoffre, G. Gutierrez, A. Maître, M. Gendre, «Influence of the Oxygen content on the thermal migration of Xenon in  $ZrC_xO_{1-x}$ », J. Nucl. Mater 440 (2013) 546-552.
- [PLIMPTON-1995]** S. Plimpton, «Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics», J. Comp. Phys. 117 (1995) 1-19.
- [PLIMPTON-2009]** S. Plimpton, C. Bataille, M. Chandross, L. Holm, A. Thompson, V. Tikare, G. Wagner, E. Webb, X. Zhou, C. Garcia Cardona, A. Slepoy, Sandia report SAND2009-6226, October 2009
- [POINSSOT-2003]** C. Poinssot, P. Lovera, C. Ferry et J. Gras, «Consequences of the anticipated long-term evolution of spent nuclear fuel for the assessment of the release rate of radionuclides» chez MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, Boston, 2003.
- .....
- [QUENTIN-2010]** A. Quentin, PhD thesis, «Structural modifications of spinels under irradiation», Université de Caen, 2010
- .....
- [RAEPSAET-2009]** C. Raepsaet, H. Khodja, P. Bossis, Y. Pison and D. Roudil, «Ion beam analysis of radioactive samples », Nucl. Inst. Meth. 267 (2009) 2245-2249.
- [RONCHI-2004]** C. Ronchi and J. Hiernaut, «Helium diffusion in uranium and plutonium oxides », J. Nucl. Mater. 325 (2004) 1-12.
- [ROUDIL-2004]** D. Roudil, X. Deschanel, P. Trocellier, C. Jégou, S. Peugeot et J. Bart, «Helium thermal diffusion in a uranium dioxide matrix», J. Nucl. Mater. 325 (2004) 148-158.
- [ROUDIL-2009]** D. Roudil, B. Folch, R. Pik, M. Cuney, F. Gauthier-Lafaye, N. Toulhoat, Y. Pison, «comportement de l'hélium dans les oxydes naturels d'uranium : bilan des études et perspectives », NT CEA DTCD/SECM/2009/18.
- .....
- [SAIDY-2008]** M. Saidy, W. H. Hocking, J. F. Mouris, P. Garcia, G. Carlot, B. Pasquet, «Thermal diffusion of iodine in  $UO_2$  and  $UO_{2+x}$ », J. Nucl. Matter. 372 (2008) 405-415.
- [SARRASIN-2019]** L. Sarrasin, C. Gaillard, C. Panetier, Y. Pison, N. Moncoffre, D. Mangin, R. Ducher and R. Dubourg, «Effect of the Oxygen Potential on the Mo Migration and Speciation in  $UO_2$  and  $UO_{2+x}$ », Inorg. Chem. 58 (2019) 4761-4773.
- [SATTONNAY-2006]** G. Sattonnay, L. Vincent, F. Garrido et L. Thome, «Xenon versus helium behavior in  $UO_2$  single crystals: a TEM investigation», J. Nucl. Mater. 355 (2006) 131-135.
- [SILK-1959]** Ech. Silk and RR. Barnes, Philos. Mag. 4 (1959) 970-972.
- [SOULIE-2019]** A. Soulie, G. Baldinozzi, F. Garrido, JP. Crocombette, «Clusters of Oxygen Interstitials in  $UO_{2+x}$  and  $\alpha$ - $U_4O_9$ : Structure and Arrangements», Inorg. Chem. 58 (2019) 12678-12688.
- [STOLLER-2013]** R. Stoller, M. Toloczko, G. Wasc, A. Certain, S. Dwaraknath, «On the use of SRIM for computing radiation damage exposure», Nucl. Inst. Meth B 310 (2013).
- .....



## ANNEXE 1 : Evaluation de l'endommagement suite à des collisions balistiques

Cette annexe s'appuie beaucoup sur le rapport NEA portant sur l'évaluation du dommage primaire dans les matériaux [NEA-2015].

Pour comprendre comment évaluer l'endommagement balistique, il faut avoir en tête les temps caractéristiques dans une cascade de collisions. Ainsi, la Figure 84, qui inclue des images issues de simulation en DM [NORDLUND-2015], permet de se rendre compte des différentes étapes depuis la collision entre une particule incidente et un atome de la matrice que l'on nomme PKA (Primary Knock-on Atom) jusqu'à l'immobilisation des atomes et particules incidentes dans la matrice considérée.

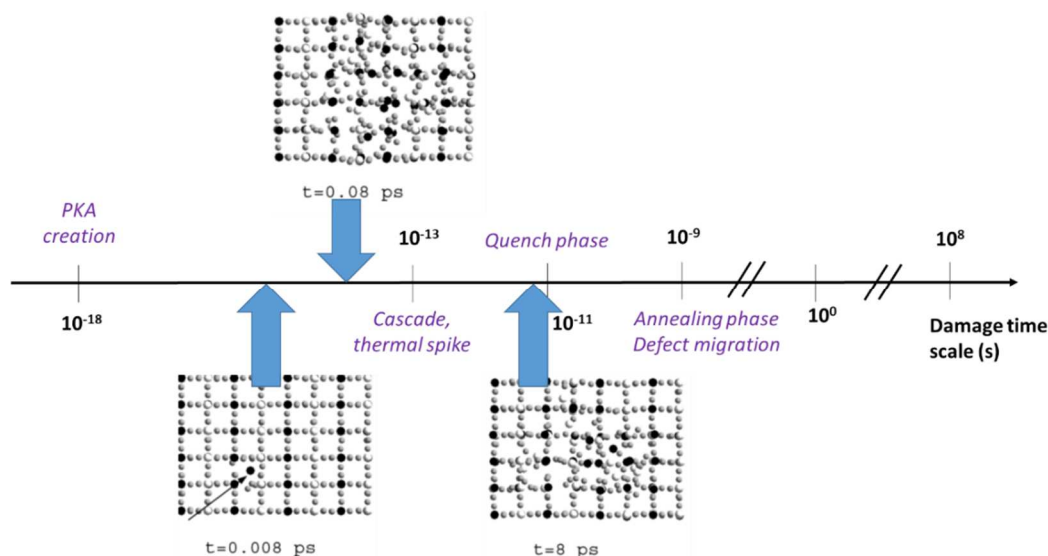
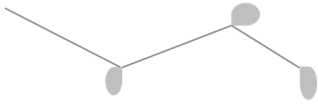
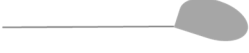


Figure 84- Différentes étapes dans une cascade de collisions

A l'origine ( $10^{-18}$  s), la particule incidente vient percuter un atome de la matrice (PKA) sans déformer la maille cristalline. Ce PKA ayant acquis de l'énergie cinétique, il percute d'autres atomes du cristal qui vont, à leur tour, percuter d'autres atomes créant ainsi une cascade de collisions. Ces cascades interviennent dans des temps très courts (de l'ordre du dixième de la picoseconde). La température locale dans chaque cascade augmente fortement et de manière brutale, ce qui fait qu'on nomme cette phase « *thermal spike* ».

A  $10^{-11}$  s survient alors une trempe (« *Quench phase* ») qui fige ainsi tous les défauts ponctuels créés (lacunes et interstitiels) pendant la phase précédente. Après la trempe vient alors le temps de recombinaison des défauts ponctuels en fonction de l'énergie résiduelle. Généralement, la plupart des défauts créés vont disparaître après quelques nanosecondes. Pour des temps encore plus longs, les défauts qui ont subsistés peuvent éventuellement se combiner pour former des défauts étendus (dislocations, ...).

La nature des cascades de collision créées est très différente selon le type de particules qui initie le PKA comme la montre la Figure 85 pour différentes particules ayant une énergie cinétique de 1 MeV.

| Type de particules |                                                                                   | Energie de recul du PKA |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Electrons          |  | 60 eV                   |
| Protons            |  | 200 eV                  |
| Ions Au            |  | 5 000 eV                |
| Neutrons           |  | 35 000 eV               |

**Figure 85-** Nature des cascades de collisions en fonction de la particule incidente initiant le PKA

La poire d'interaction dans laquelle se situent les cascades de collisions sont très faibles pour les particules incidentes légères (protons) et pour des électrons ; si bien que la quantité de défauts générés est faible. A l'inverse, pour des ions lourds (comme des ions or) ainsi que pour des neutrons, la cascade de collisions sera importante. C'est d'ailleurs l'une des raisons pour lesquelles on simule l'irradiation neutronique par des ions lourds.

Pour quantifier l'endommagement dans ces cascades, on définit un taux de création de défauts «  $R$  » défini par unité de temps et de volume (Équation 50).

$$R = \int_{E_i=0}^{E_i=E_{\max}} N \times \phi(E_i) \times \sigma_D(E_i) dE_i$$

**Équation 50-** Taux de création de défauts

Avec :  $N$ , la densité d'atomes dans l'échantillon considéré (en at / m<sup>3</sup>)  
 $\phi(E_i)$ , le flux des  $N$  particules qui ont, dans l'échantillon, une énergie  $E_i$   
 $\sigma_D(E_i)$ , la section-efficace de déplacement

Dans cette expression, seule la section efficace de déplacement est inconnue et on exprime la quantité «  $R / N$  » en dpa / s. Cette section efficace de déplacement est donc exprimée par rapport à une grandeur accessible, elle-même liée au PKA par l'Équation 51.

$$\sigma_D(E_i) = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \sigma(E_i, T) \times \nu(T) dT$$

**Équation 51-** Expression de la section efficace de déplacement

Avec :  $\sigma(E_i, T)$ , la probabilité qu'un atome soit déplacé de son site suite à un choc avec un atome ayant une énergie  $E_i$  et acquiert ainsi une énergie cinétique  $T$ .  
 $\nu(T)$ , le nombre d'atomes déplacés par un PKA d'énergie  $T$ .

Le problème est donc déplacé et on doit définir une fonction pour la quantité «  $\nu(T)$  ». Le modèle de Kinchin et Pease [KINCHIN-1955] est le premier à proposer une évaluation de ce terme telle que écrite dans l'Équation 52.

$$\nu(T) = \frac{2}{T} \left[ \int_0^T \nu(\varepsilon) d\varepsilon \right]$$

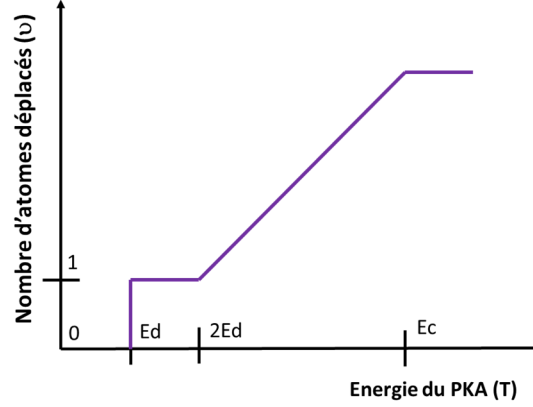
**Équation 52-** Expression du nombre d'atomes déplacés par un PKA d'énergie  $T$

Kinchin et Pease décident alors de scinder cette fonction en trois parties via une quantité qu'ils appellent énergie de déplacement  $E_d$ , en-dessous de laquelle il ne peut pas y avoir de déplacement d'atomes. On obtient alors l'Équation 53.

$$v(T) = \frac{2}{T} \left[ \int_0^{E_d} 0 \cdot d\varepsilon + \int_{E_d}^{2E_d} 1 \cdot d\varepsilon + \int_{2E_d}^T \frac{T}{2E_d} \cdot d\varepsilon \right]$$

**Équation 53-** Expression explicite en 3 partie du nombres d'atomes déplacés par un PKA d'énergie T

Cette distribution peut se visualiser simplement sur la **Figure 86**. Un critère de saturation a été ajouté pour une énergie  $E_c$  au-delà de laquelle le nombre d'atomes déplacés est constant.



**Figure 86-** Illustration des 3 termes de l'Équation 53

C'est sur la base de ce modèle que le logiciel SRIM calcule les dpa en mode « *quick calculation* ». Le paramètre crucial dans ce modèle est donc l'énergie seuil  $E_d$  qui peut varier entre les valeurs 20 eV et 100 eV [TRACHENKO-2001], valeurs qui sont d'ailleurs proposées dans SRIM par défaut. Néanmoins, pour avoir une idée plus précise de l'endommagement, ce sont ces valeurs qu'il faut connaître avec précision et qu'il faut éventuellement changer comme dans le cas de la matrice  $UO_2$  (cf. chapitre 3). Le deuxième mode fréquemment utilisé dans SRIM est le mode « *full cascade* » qui prend en compte les cascades de déplacement secondaires. Stoller *et al.* [STOLLER-2013] ont entrepris une comparaison entre ces deux modes et d'autres méthodes de calculs pour des métaux. Ils montrent que SRIM surestime systématiquement les dpa créés, surtout en mode *full cascade*.

La problématique de la sur-estimation des dpa dans les métaux a été abordé par plusieurs chercheurs. Norgett, Robinson et Torrens se sont basés sur des simulations computationnelles basées sur l'approximation des collisions binaires pour prendre en compte les recombinaisons possibles des défauts. Ce modèle, appelé NRT, se résume par l'Équation 54. Le facteur 0,8 a été déterminé par leurs simulations.

$$N_d(T_d) = \begin{cases} 0 & , \quad T_d < E_d \\ 1 & , \quad E_d < T_d < \frac{2 E_d}{0,8} \\ \frac{0,8 T_d}{2 E_d} & , \quad \frac{2 E_d}{0,8} < T_d < \infty \end{cases}$$

**Équation 54-** équation NRT pour la création de  $N_d$  atomes déplacés selon l'énergie disponible  $T_d$  et l'énergie seuil des atomes de la matrice ( $E_d$ ).

Le modèle arc-dpa (athermal recombination-corrected dpa) présente une fonctionnelle similaire mais en introduisant une fonction d'efficacité dans le dernier terme défini par l'équation X.

$$\xi(E) = \frac{1 - c_{arc dpa}}{(2E_d/0,8)^{b_{arc dpa}}} E^{b_{arc dpa}} + c_{arc dpa}$$

Avec :  $b_{arc dpa}$  et  $c_{arc dpa}$  qui sont des paramètres sans unités ajustables par le modèle pour certains métaux

Pour les céramiques qui sont des isolants, la recombinaison des défauts est plus lente et il est possible d'amorphiser localement la structure, ce qui complique énormément le calcul des dpa. Il est donc d'usage d'utiliser SRIM « classiquement » pour avoir – *a minima* – un ordre de grandeur servant uniquement de comparaison pour les différentes irradiations.

## ANNEXE 2 : modèle iTS (inelastic Thermal Spike)

L'effet du « thermal spike » a été soulevé pour la première fois en 1959 par Silk et Barnes pour expliquer la formation de traces induite par les fragments de fission dans le mica [SILK-1959]. Il s'agit d'un processus en deux étapes où les ions énergétiques incidents transmettent, dans un premier temps, leur énergie aux électrons d'un matériau. Deuxièmement, cette énergie est transférée aux atomes par un couplage électron-phonon. Lorsque l'énergie déposée dépasse l'énergie de fusion, le matériau irradié devient sensible au processus électronique de perte d'énergie et peut subir des modifications structurales (formation de défauts ponctuels, recuit de défauts, cristallisation, amorphisation, pulvérisation ...).

Le modèle de la pointe thermique inélastique (iTS) dans les isolants a été entièrement décrit par Toulemonde *et al.* dans plusieurs articles (voir par exemple [TOULEMONDE-1993]). Il comprend deux sous-systèmes en interaction: les électrons décrits dans le modèle de gaz d'électrons quasi libres et les atomes suivant le modèle de Debye. Chaque sous-système est caractérisé par des paramètres thermodynamiques: principalement la température « T », la chaleur spécifique « C » et la conductivité thermique « K ». Les températures électroniques (e) et atomiques (a) sont régies par l'ensemble d'équations couplées (Équation 55) qui décrivent l'énergie thermique déposée dans une tranche cylindrique dont le rayon « r » est compris entre « r » et « r + dr » par rapport au temps « t ».

$$\begin{aligned} C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) + A(r, t) \\ C_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r K_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) + B(r, t) \end{aligned}$$

**Équation 55-** Equations décrivant l'énergie thermique déposée sur le sous-réseau électronique (e) et le sous-réseau atomique (a)

Les paramètres « C<sub>a</sub> » (chaleur spécifique du réseau) et « K<sub>a</sub> » (conductivité thermique du réseau) dans la deuxième équation différent, selon le matériau. Ce sont des données généralement connues dans la littérature.

Par contre, la constante électron / phonon  $g(T_e - T_a)$  qui permet le couplage entre les deux équations est un paramètre qu'il est nécessaire d'ajuster. Cette constante est liée au libre parcours moyen d'interaction entre un électron et le réseau « λ » par l'Équation 56.

$$g(T_e - T_a) = \frac{D_e \cdot C_e}{\lambda^2}$$

**Équation 56-** Expression de la constante de couplage électrons/phonons

**Avec :** C<sub>e</sub>, capacité thermique électronique dont la valeur est fixée à 1 J.(cm<sup>3</sup>.K)<sup>-1</sup> en supposant qu'elle soit indépendante de la température et,

D<sub>e</sub>, diffusivité thermique électronique fixée à 2 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> comme les électrons chauds dans les métaux.

A(r,t) et B(r,t) correspondent respectivement aux fonctions de distribution de l'énergie déposée par l'ion incident dans le sous-système électronique et dans le sous-système du réseau atomique. Ils s'expriment dans l'Équation 57 et dans l'Équation 58.

$$A(r, t) = f(r) \cdot u(t)$$

**Équation 57-** Fonction de distribution pour l'énergie déposée sur le réseau électronique par l'ion incident (via le pouvoir d'arrêt électronique S<sub>e</sub>)

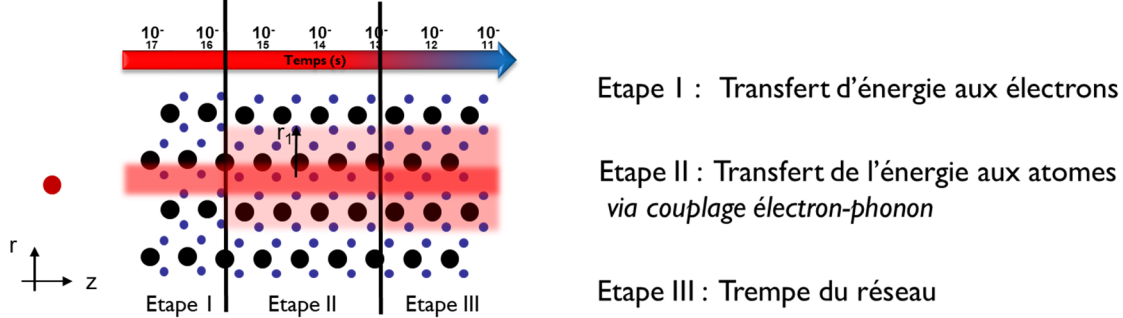
**Avec :**  $\int f(r) 2\pi r dr = S_e$   
et, u(t) étant une distribution gaussienne normalisée.

$$B(r, t) = k \cdot \frac{e^{-\frac{r}{r_0}}}{r} \cdot u(t)$$

**Équation 58-** Fonction de distribution pour l'énergie déposée sur le réseau atomique par l'ion incident (via le pouvoir d'arrêt nucléaire S<sub>n</sub>)

**Avec :**  $\int k \frac{e^{-\frac{r}{r_0}}}{r} 2\pi r dr = S_n$   
et: r<sub>0</sub> le rayon du cylindre dans lequel l'énergie nucléaire de l'ion incident est déposée.

La Figure 87 illustre le principe ainsi que les principales étapes du modèle.

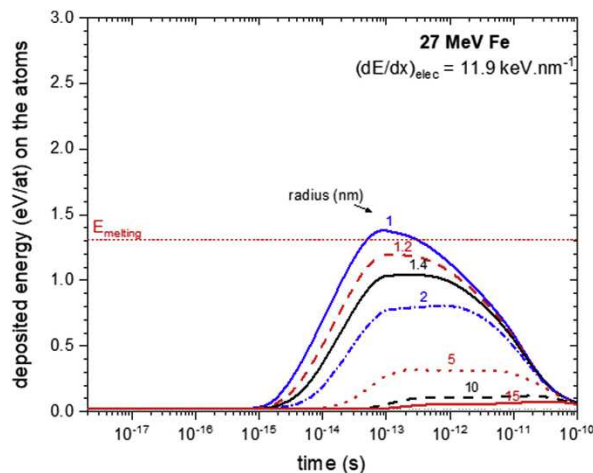


**Figure 87-** Mécanismes de la pointe thermique inélastique. L'axe  $z$  représente la profondeur de l'échantillon et l'axe  $r$  représente le rayon du cylindre dans lequel est calculé l'élévation de température

### **APPLICATION DU MODELE AU COMBUSTIBLE $UO_2$**

Ce modèle a été appliqué dans la thèse de B. Marchand et dans celle de L. Sarrasin pour expliquer la diffusion observée par le xénon (cf. chapitre 5) et le molybdène dans  $UO_2$  soumis à une irradiation avec des ions iode de 200 MeV environ. Cette énergie engendre donc un très fort  $S_e$  qui excède la température de vaporisation du matériau qui est le critère seuil retenu pour former des traces latentes dans le matériau. Les différents paramètres ont été repris des travaux de T. Wiss *et al.* [WISS-1997].

Fort de cette expérience, j'ai collaboré avec G. Gutierrez et M. Bricout (CEA Saclay) pour utiliser ce modèle dans le dioxyde d'uranium irradié par des ions Fe de 27 MeV. Les résultats sont publiés dans [BRICOUT-2020] et la Figure 88 présente les distributions de l'énergie déposée pour différents rayons.



**Figure 88-** Distributions de l'énergie déposée dans des cylindres de plusieurs rayons (indiqués sur les courbes) pour des ions Fe de 27 MeV dans  $UO_2$

Ces calculs ont pu montrer que l'élévation de température n'était pas suffisante pour endommager le matériau (l'énergie de fusion est à peine dépassée) et encore moins former des traces latentes mais était largement suffisante, dans un rayon de 10 nm, pour induire la mobilité des défauts ponctuels résultant en la croissance des boucles de dislocations en lignes de dislocations.

### **APPLICATION DU MODELE AU CARBURE DE BORE $B_4C$**

Comme ce modèle n'a jamais été appliqué au carbure de bore, il a fallu le dimensionner. Les valeurs des paramètres sont extraites d'un rapport de l'AIEA [33]. La valeur de la conductivité thermique évolue de  $30 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$  à 300 K à  $10 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$  à 2600 K. La valeur de la capacité thermique passe de  $1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  à 300 K à  $4,5 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  à 2600 K.

Nous avons déterminé  $\lambda$  pour le carbure de bore, grâce à l'Équation 59 qui évalue le libre parcours grâce à l'énergie du gap d'un isolant [QUENTIN-2010].

$$\lambda = \lambda_0 + A \cdot e^{-\frac{E_g}{E_1}}$$

**Équation 59-** Expression du libre parcours électron-phonon en fonction du gap de l'isolant considéré

Avec :  $\lambda_0 = 4,15 \text{ nm}$ ,  $A = 8,66 \text{ nm}$  et  $E_1 = 1,14 \text{ eV}$ , d'après [QUENTIN-2010]

La plupart des études de la littérature prédit un gap du carbure de bore dont les valeurs sont comprises entre 3 eV et 4 eV. Par conséquent, nous avons déterminé que  $\lambda$  variait de 4,4 nm à 4,7 nm. Nous avons donc choisi une valeur intermédiaire de 4,5 nm.

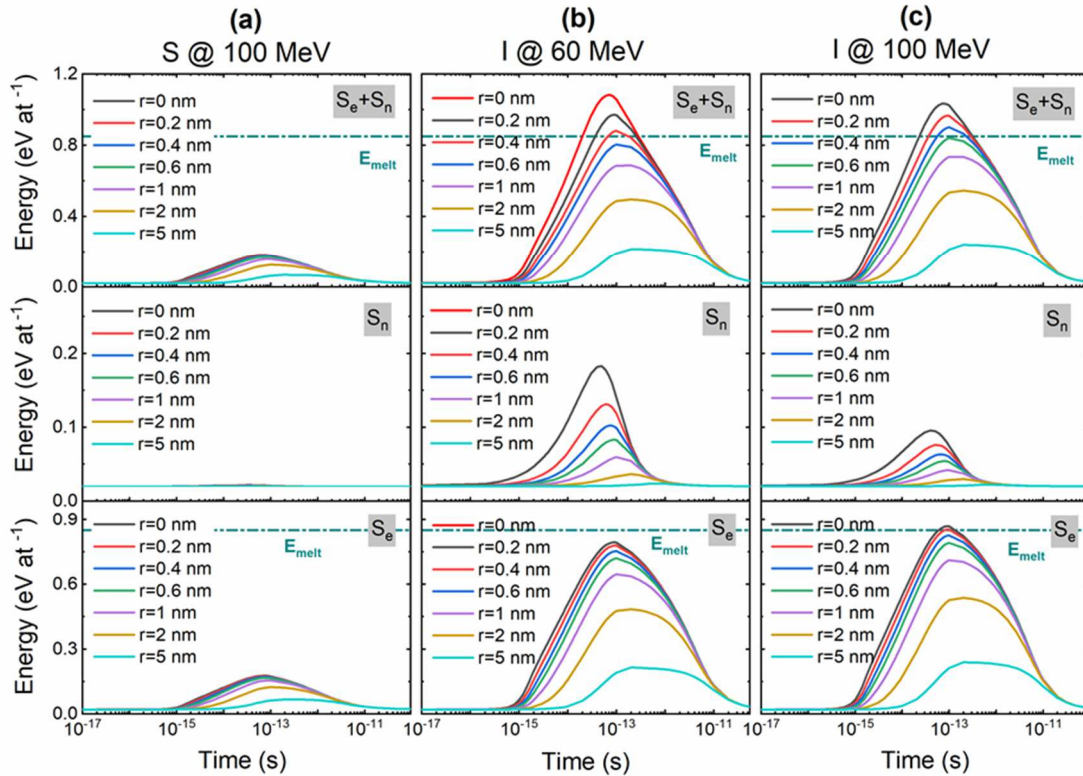
Puisque le  $B_4C$  est un matériau qui s'amorphise, il a fallu calculer son énergie de fusion. Cette valeur est évaluée à  $0,85 \text{ eV} \cdot \text{at}^{-1}$  en ajoutant l'enthalpie latente de fusion et l'enthalpie  $\Delta H$  nécessaire pour atteindre la température de fusion calculée avec l'équation de Shomate (Équation 60).

$$\Delta H = H_T - H_{298K} = A \cdot T + \frac{B T^2}{2} + \frac{C T^3}{3} + \frac{D T^4}{4} - \frac{E}{T} + F - H$$

**Équation 60-** Equation de Shomate

Avec :  $T = t \text{ (in K)} / 1000$

Nous avons ainsi pu déterminer les distributions des énergies déposées par le passage d'ions I de 60 MeV et 100 MeV ainsi que d'ions S de 100 MeV (Figure 89). La figure montre que les ions soufre, très énergétiques, ne permettent pas de dépasser l'énergie de fusion alors que c'est le cas pour les ions iode. Nous avons corroboré par Raman que l'irradiation aux ions soufre n'induisait pas d'endommagement mais une guérison des défauts natifs et que l'irradiation aux ions iode induisait une amorphisation du  $B_4C$  expliquée par l'énergie locale excédant l'énergie de fusion lors du passage des ions.



**Figure 89-** Energie déposée à la surface du  $B_4C$  à l'intérieur d'un cylindre de différents rayons, calculé avec le modèle iTS pour une irradiation aux ions S @ 100 MeV et une irradiation aux ions iode de 60 MeV et de 100 MeV. L'énergie de fusion est indiquée par une ligne en pointillés.

# Table des illustrations

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 1-</b> <i>Time line</i> des projets de recherche auxquels j'ai participé depuis la soutenance de ma thèse en 2006 jusqu'à l'écriture de ce manuscrit, en 2020.                                                                                                                          | 5  |
| <b>Figure 2-</b> Frise chronologique (de 1950 à 2090) des différentes générations de réacteurs nucléaires en France.                                                                                                                                                                              | 6  |
| <b>Figure 3-</b> Schéma d'un assemblage combustible (figure de gauche) tiré de la médiathèque du site web irsn.fr et coupe des crayons de combustible et de barres de contrôle utilisés dans l'assemblage (figure de droite)                                                                      | 8  |
| <b>Figure 4-</b> Distribution radiale de la température dans un combustible $\text{UO}_2$ en début de vie, au 2 <sup>ème</sup> cycle d'irradiation et en fin d'irradiation d'après le code METEOR [DEHAUDT-2000].                                                                                 | 9  |
| <b>Figure 5-</b> Section efficace d'absorption neutronique pour les isotopes du bore ( $^{10}\text{B}$ et $^{11}\text{B}$ ) comparativement avec la section efficace de fission de $^{235}\text{U}$ .                                                                                             | 11 |
| <b>Figure 6-</b> Eléments graphite dans les UNGG : Briques hexagonales (figure à gauche) et chemise contenant le combustible (figure de droite) insérées dans les briques.                                                                                                                        | 14 |
| <b>Figure 7-</b> Coupe des crayons absorbant contenant du carbure de bore irradié avec des neutrons thermiques comme en REP (a) et avec des neutrons rapides dans le réacteur Phénix (b).                                                                                                         | 16 |
| <b>Figure 8-</b> Mécanisme de diffusion d'un atome -en rouge- via une lacune (figure de gauche) et via des sites interstitiels (figure de droite). Les flèches noires représentent le déplacement de l'atome diffusant                                                                            | 18 |
| <b>Figure 9-</b> Illustration de la migration d'un atome vers une lacune.                                                                                                                                                                                                                         | 21 |
| <b>Figure 10-</b> Structures du carbure de bore (a) ; du carbure de zirconium (b) ; du graphite (c) ; du dioxyde d'uranium (d).                                                                                                                                                                   | 22 |
| <b>Figure 11-</b> Energies d'incorporation du xénon dans différents défauts ( $V_M$ , $V_X$ et $V_{MX}$ ) pour différentes matrices ayant une structure cristalline cubique face centrée. L'énergie est normalisée par l'énergie du xénon en position interstitielle. Figure tirée de [BES-2013]. | 23 |
| <b>Figure 12-</b> Energie de formation de plusieurs types de défauts (mono-lacunes de Zr ou de C, bi-lacunes de C, de Zr ou mixtes et association de 3 lacunes)                                                                                                                                   | 25 |
| <b>Figure 13-</b> Schématisation du principe de la NEB avec les sites initiaux et finaux représentés par les points colorés en bleu et le point col en vert.                                                                                                                                      | 25 |
| <b>Figure 14-</b> Représentation schématique du MEP pour le déplacement d'un atome vers une lacune d'uranium située vers la direction [101] (a) ; et barrière énergétique correspondant au MEP pour l'atome d'uranium (b) et pour l'atome de césium (c) dans $\text{UO}_2$                        | 26 |
| <b>Figure 15-</b> Trajectoire d'une lacune d'oxygène ( $V_O$ ) et d'un interstitiel d'oxygène ( $I_O$ ) cherchant à se recombiner. Les autres atomes du système $\text{UO}_2$ ont été enlevés pour plus de clarté. Visualisation faite sur OVITO [STUKOWSKI-2010]                                 | 27 |
| <b>Figure 16-</b> Evolution du MSD de l'oxygène dans un système $\text{UO}_2$ contenant une paire de Frenkel dissociée et dont la trajectoire est décrite sur la Figure 15.                                                                                                                       | 27 |
| <b>Figure 17-</b> Schéma de base du transport de matière dans un volume « V ».                                                                                                                                                                                                                    | 28 |
| <b>Figure 18-</b> Schématisation de la diffusion à 1D d'hétéroatomes (en rouge) présents en quantités différentes sur deux plans cristallins.                                                                                                                                                     | 29 |
| <b>Figure 19-</b> Grain de combustible contenant du gaz de fission sous plusieurs formes (atomique, bulles)                                                                                                                                                                                       | 32 |
| <b>Figure 20-</b> Schéma présentant les régimes de prépondérance du coefficient de diffusion thermique, mixte et athermique en fonction de l'inverse de la température                                                                                                                            | 34 |
| <b>Figure 21-</b> Représentation schématique de la méthodologie mise en place pour l'étude des différents projets.                                                                                                                                                                                | 36 |
| <b>Figure 22-</b> Photos de trois des fours tubulaires de la salle des fours de l'IP2I. A gauche, le Pekly ; au milieu, le four à induction ; et à droite, le Nabertherm.                                                                                                                         | 37 |
| <b>Figure 23-</b> Distribution, calculée par SRIM, de la concentration de Cs-133 dans $\text{UO}_2$ (figure de gauche) et de celle du deutérium dans $\text{B}_4\text{C}$ (figure de droite) ainsi que des défauts associés. Fluence : $10^{15}$ ions.cm <sup>-2</sup>                            | 40 |
| <b>Figure 24-</b> Clichés MET d'un échantillon d' $\text{UO}_2$ implanté en Cs-133 (fluence de $2 \times 10^{14}$ ions.cm <sup>-2</sup> ) pour deux grossissements.                                                                                                                               | 41 |
| <b>Figure 25-</b> Clichés MET d'échantillons d' $\text{UO}_2$ implanté en Cs-133 à une fluence de $10^{15}$ ions.cm <sup>-2</sup> et de $10^{16}$ ions.cm <sup>-2</sup>                                                                                                                           | 41 |
| <b>Figure 26-</b> (a) calcul du nombre d'atomes d'hélium incorporé dans différents combustibles suivant la durée de stockage, et (b) endommagement évalué pour différents types de combustible. D'après [PIPON-2009a]                                                                             | 42 |
| <b>Figure 27-</b> Schéma de la cellule d'irradiation (tiré de [MARCHAND-2012])                                                                                                                                                                                                                    | 44 |
| <b>Figure 28-</b> Images de MET in situ lors de l'irradiation d'une lame mince de $\text{B}_4\text{C}$ par des ions Au de 1 MeV sur JANNUS Orsay [VICTOR-19]. Clichés de diffraction insérés en haut à gauche de chaque image MET                                                                 | 45 |
| <b>Figure 29-</b> Spectre de RBS visualisé sous SIMNRA.                                                                                                                                                                                                                                           | 46 |
| <b>Figure 30-</b> Section efficace (en mb/Sr) de la réaction $^3\text{He}(d,p)$ d'après [YARNELL-1953]                                                                                                                                                                                            | 47 |
| <b>Figure 31-</b> Schématisation du principe du SIMS pour mesurer la distribution de césium dans $\text{UO}_2$ .                                                                                                                                                                                  | 48 |
| <b>Figure 32-</b> Mesures d'interférométrie optique pour la profondeur d'un cratère SIMS de $\text{B}_4\text{C}$ (a) et d' $\text{UO}_2$ (b).                                                                                                                                                     | 49 |
| <b>Figure 33-</b> Cratère SIMS avec porte-échantillon rotatif mesuré par interférométrie optique.                                                                                                                                                                                                 | 49 |
| <b>Figure 34-</b> Profils de concentration de l'hélium-3 dans $\text{UO}_2$ après recuits à 1100°C d'après [GUILBERT-2004]—figure de gauche et d'après [MARTIN-2006]—figure de droite.                                                                                                            | 51 |
| <b>Figure 35-</b> Profils d'He-3 implantés dans des pastilles d' $\text{UO}_2$ pré-irradiés par des ions iode de 8 MeV. Extrait des résultats de [MARTIN-2012].                                                                                                                                   | 52 |
| <b>Figure 36-</b> Profils de concentration, établis pour plusieurs énergies incidentes $E_d$ , de l'hélium-3 implanté dans des échantillons GIGONDAS recuit à 850°C (b) et à 1000°C (a).                                                                                                          | 53 |
| <b>Figure 37-</b> Schéma des mécanismes possibles de migration de l'hélium lors des recuits d'échantillons de combustible nucléaire. L'état initial correspond à une proportion d'hélium sous forme atomique et une autre piégée dans l'échantillon.                                              | 54 |
| <b>Figure 38-</b> Coefficient de diffusion variable avec la profondeur par rapport au profil de concentration de l'hélium implanté dans $\text{UO}_2$ . Tiré de [GUILBERT-2004].                                                                                                                  | 56 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 39-</b> Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion de l'hélium dans différents type de combustible : $\text{UO}_2$ irradié puis implanté [MARTIN-2012], GIGONDAS [PIPON-2009b], $\text{UO}_2$ implanté [GUILBERT-2004]; [ROUDIL-2004] et dans du combustible ( $\text{U}_{0.9}\text{Pu}_{0.1}\text{O}_2$ ) [RONCHI-2004].....                                                                                  | 57 |
| <b>Figure 40-</b> Clichés MEB de la surface d'un HOPG avant implantation (à gauche) et après implantation (à droite) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 58 |
| <b>Figure 41-</b> Comparaison des spectres Raman d'un HOPG vierge et implanté (à gauche) et du profil d'endommagement déduit du traitement MET présenté dans [LE GUILLOU-2015a] en comparaison avec SRIM (à droite).....                                                                                                                                                                                                          | 59 |
| <b>Figure 42-</b> Clichés MEB de la surface d'un SLA2 avant implantation (à gauche) et après implantation (à droite) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 60 |
| <b>Figure 43-</b> spectres Raman d'un échantillon de graphite nucléaire SLA2 vierge, poli et implanté ( $5 \times 10^{16}$ at $\text{cm}^{-2}$ ) à différentes énergies (70, 200 et 390 keV).....                                                                                                                                                                                                                                 | 60 |
| <b>Figure 44-</b> Evolution des spectres NRA en fonction de la température (figure de gauche) et des spectres Raman correspondant (figure de droite) du graphite SLA2.....                                                                                                                                                                                                                                                        | 61 |
| <b>Figure 45-</b> Spectre Raman expérimental de $\text{B}_4\text{C}$ vierge et calculé par DFT d'après [JAY-2014]. .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 62 |
| <b>Figure 46-</b> Spectres Raman d'un échantillon de $\text{B}_4\text{C}$ implanté à une fluence de $5 \times 10^{15}$ at. $\text{cm}^{-2}$ (à gauche) et à une fluence de $5 \times 10^{16}$ at. $\text{cm}^{-2}$ (à droite) .....                                                                                                                                                                                               | 62 |
| <b>Figure 47-</b> Evolution des profils de concentration de D dans $\text{B}_4\text{C}$ analysé par SIMS (figure de gauche) et spectre Raman correspondant au recuit à $600^\circ\text{C}$ .....                                                                                                                                                                                                                                  | 63 |
| <b>Figure 48-</b> Spectres Raman d'un $\text{B}_4\text{C}$ vierge (figure du milieu), d'un $\text{B}_4\text{C}$ irradié à 1200 keV à RT (figure de gauche) et à $500^\circ\text{C}$ (figure de droite) .....                                                                                                                                                                                                                      | 63 |
| <b>Figure 49-</b> Cartographie Raman 3D en fonction de la profondeur d'un échantillon de $\text{B}_4\text{C}$ irradié avec des ions Ar de 4 MeV (RT).....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 64 |
| <b>Figure 50-</b> Profils de concentration du deutérium dans du carbure de bore pré-irradié avec des ions Ar d'énergie 1200 keV puis recuit à $500^\circ\text{C}$ pendant 6h (image du bas) ou avec des ions Ar de 4 MeV puis recuit à $600^\circ\text{C}$ pendant 2h (image du haut). .....                                                                                                                                      | 65 |
| <b>Figure 51-</b> Profils de concentration du deutérium implanté avec une fluence de $5 \times 10^{15}$ at $\text{cm}^{-2}$ dans du $\text{B}_4\text{C}$ après recuits à différentes températures ( $500$ à $800^\circ\text{C}$ ).....                                                                                                                                                                                            | 66 |
| <b>Figure 52-</b> Utilisation d'un coefficient de diffusion variable avec la profondeur pour ajuster les distributions de deutérium implanté dans du graphite et recuit à $800^\circ\text{C}$ .....                                                                                                                                                                                                                               | 67 |
| <b>Figure 53-</b> Convolution à deux gaussiennes des distributions de deutérium dans le carbure de bore (figure de gauche) et dans le graphite (figure de droite).....                                                                                                                                                                                                                                                            | 68 |
| <b>Figure 54-</b> Cinétiques du relâchement du deutérium hors du graphite nucléaire SLA2 pour une gamme de températures allant de $500$ à $1200^\circ\text{C}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                              | 69 |
| <b>Figure 55-</b> Diagramme d'Arrhenius pour les constantes de relâchement k des 3 régimes.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 70 |
| <b>Figure 56-</b> Représentation schématique des processus de relâchement thermique du deutérium d'après [ATSUMI-2011]....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 70 |
| <b>Figure 57-</b> Courbes de relâchement de deutérium en fonction de la température. Figure de droite : pour le graphite (HOPG ou SLA2). Figure de gauche : les points du $\text{B}_4\text{C}$ en comparaison avec HOPG-750 nm.....                                                                                                                                                                                               | 71 |
| <b>Figure 58-</b> Clichés MET d'un échantillon d' $\text{UO}_2$ implanté en Mo ( $5 \times 10^{16}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ ) puis recuit à $1600^\circ\text{C}$ . Les flèches sur la figure de gauche pointent vers les précipités. Ces précipités sont identifiés par les franges de Moiré (entourés en bleu) et l'interfrange D indiquées sur la figure de droite.....                                                          | 74 |
| <b>Figure 59-</b> Cliché de diffraction théorique (à gauche) avec un jeu de couleurs arbitraires pour guider l'œil et expérimental (à droite).....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 74 |
| <b>Figure 60-</b> Profils de concentration du Mo implanté dans $\text{UO}_2$ puis recuit à $1600^\circ\text{C}$ (atmosphère réductrice) pour une fluence de $10^{15}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ (a), $10^{16}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ (b) et $5 \times 10^{16}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ (c).....                                                                                                                                      | 75 |
| <b>Figure 61-</b> Profils de concentration du xénon dans les matrices ZrC (figure du haut) et $\text{UO}_2$ (figures du bas) pour une fluence d'implantation de $10^{15}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ (figures de gauche) et de $10^{16}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ (figures de droite).....                                                                                                                                              | 76 |
| <b>Figure 62-</b> Clichés MET d'échantillons implantés en Xe dans ZrC après recuit à $1800^\circ\text{C}$ pour une fluence de $10^{15}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ (a) et de $10^{16}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ ainsi que d'échantillons implantés en Xe dans $\text{UO}_2$ après recuit à $1600^\circ\text{C}$ pour une fluence d'implantation de $10^{15}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ (c) et de $10^{16}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ (d)..... | 77 |
| <b>Figure 63-</b> Schémas 2D de l'incorporation du xénon dans un défaut de Schottky d' $\text{UO}_2$ . Le carré vide représente une lacune d'uranium et les ronds vides, des lacunes d'oxygène. De gauche à droite : Xe dans un Schottky (100), Xe dans un Schottky (110) et Xe dans un Schottky (111).....                                                                                                                       | 78 |
| <b>Figure 64-</b> Représentation d'un défaut de Schottky dans ZrC (figure de gauche) et dans $\text{UO}_2$ (figure de droite). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 78 |
| <b>Figure 65-</b> Evolution du paramètre S en fonction de l'énergie pour un échantillon d' $\text{UO}_2$ implanté en Xe ( $10^{16}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ ) puis recuit à $1400^\circ\text{C}$ .....                                                                                                                                                                                                                             | 79 |
| <b>Figure 66-</b> Evolution du paramètre S en fonction de l'énergie incidente des positons pour un échantillon de ZrC implanté en Xe à $10^{15}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ (figure de gauche) et à $10^{16}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ (figure de droite). Le terme « précuit » indique un recuit à $1400^\circ\text{C}$ .....                                                                                                          | 79 |
| <b>Figure 67-</b> Cliché MET d'un échantillon de ZrC implanté en xénon ( $10^{17}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ ) puis recuit à $1800^\circ\text{C}$ pendant 1 h (a) et pendant 30 h (b) .....                                                                                                                                                                                                                                          | 80 |
| <b>Figure 68-</b> Profils de concentration du xénon dans ZrC mesurés par RBS après recuit à $1800^\circ\text{C}$ ainsi que les déconvolutions de chaque profil par 2 gaussiennes .....                                                                                                                                                                                                                                            | 80 |
| <b>Figure 69-</b> Illustration en 3D d'un grain de combustible ainsi que les différentes étapes de croissance des bulles de gaz (points gris) inspirée de [TONKS-2018] .....                                                                                                                                                                                                                                                      | 81 |
| <b>Figure 70-</b> Profils de concentration du césium implanté ( $10^{15}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ ) dans $\text{UO}_2$ sous atmosphère réductrice et pour des températures variant de $1000^\circ\text{C}$ à $1600^\circ\text{C}$ .....                                                                                                                                                                                            | 82 |
| <b>Figure 71-</b> Clichés MET d'un échantillon d' $\text{UO}_2$ implanté en Cs ( $10^{15}$ ions. $\text{cm}^{-2}$ ) puis recuit à $1000^\circ\text{C}$ dans des conditions de faisceau de sous-focalisation (a) et dans des conditions de faisceau de sur-focalisation (b) .....                                                                                                                                                  | 83 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure 72-</b> Clichés MET d'un échantillon d'UO <sub>2</sub> implanté en Cs (10 <sup>15</sup> ions.cm <sup>-2</sup> ) puis recuit à 1600°C pendant 4 h avec un faible grossissement (a) puis un fort grossissement (b). Le profil de concentration de Cs correspondant a été juxtaposé (c)..                       | 83  |
| <b>Figure 73-</b> (a) distribution de taille des bulles sphériques et facettées dans un échantillon d'UO <sub>2</sub> implanté en Cs à 10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-2</sup> et recuit à 1600°C pendant 12h. (b) exemple d'une image MET permettant le comptage des bulles.....                                         | 84  |
| <b>Figure 74-</b> Profils de concentration du xénon UO <sub>2</sub> ainsi que le cliché MET de l'échantillon irradié en ions Argon de 800 keV. ....                                                                                                                                                                    | 86  |
| <b>Figure 75-</b> Profils de concentration SIMS du xénon dans UO <sub>2</sub> irradié par des ions I de 182 MeV à différentes températures pour une fluence d'implantation de 10 <sup>15</sup> et de 10 <sup>16</sup> ions.cm <sup>-2</sup> .....                                                                      | 86  |
| <b>Figure 76-</b> Clichés MET d'un échantillon d'UO <sub>2</sub> implanté en Xe puis irradié avec des ions iode de 182 MeV à 600°C (a), et, à 1000°C (b).....                                                                                                                                                          | 87  |
| <b>Figure 77-</b> Courbes de distribution de l'énergie déposée dans un cylindre de rayon « r » pour une irradiation par des ions iode de 182 MeV à 600°C (a) et à 1000°C (b) tel que calculé par le modèle iTS .....                                                                                                   | 87  |
| <b>Figure 78-</b> Clichés MET d'un échantillon implanté en Mo puis en Cs (Fluence : 10 <sup>16</sup> at.cm <sup>-2</sup> ). La figure de gauche permet de voir toute la profondeur d'implantation. La figure de droite présente des clichés sur et sous focalisés pour identifier les bulles de Cs.....                | 89  |
| <b>Figure 79-</b> Profils de concentration (SIMS) du Cs et du Mo implantés dans UO <sub>2</sub> (fluence : 10 <sup>16</sup> at.cm <sup>-2</sup> ) puis recuits à 1600°C pendant 4h. ....                                                                                                                               | 89  |
| <b>Figure 80-</b> Clichés MET à différents grossissements de l'échantillon co-implanté en Cs et Mo (Fluence : 10 <sup>16</sup> at.cm <sup>-2</sup> ). Les flèches et les ronds blancs indiquent un cluster {précipité Mo – bulle Cs}.....                                                                              | 90  |
| <b>Figure 81-</b> Configuration avant (gauche) et après (droite) relaxation d'une supercellule d'UO <sub>2</sub> contenant un atome de molybdène (en bleu) en substitution d'un atome d'uranium à proximité d'un interstitiel d'oxygène (en rouge). ....                                                               | 92  |
| <b>Figure 82-</b> Profils de concentration du Xe (à gauche) et de l'O (à droite) pour différents oxycarbure de zirconium : (a) ZrC <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> (b) ZrC <sub>0.8</sub> O <sub>0.2</sub> .....                                                                                                     | 92  |
| <b>Figure 83-</b> Atome de Cs (rond vert) en substitution d'un atome d'uranium associé à différentes configurations de défauts de Schottky (carrés rouges pour les lacunes d'oxygène et carré bleu pour la lacune d'uranium) .....                                                                                     | 96  |
| <b>Figure 84-</b> Différentes étapes dans une cascade de collisions .....                                                                                                                                                                                                                                              | 104 |
| <b>Figure 85-</b> Nature des cascades de collisions en fonction de la particule incidente initiant le PKA.....                                                                                                                                                                                                         | 105 |
| <b>Figure 86-</b> Illustration des 3 termes de l'Équation 53.....                                                                                                                                                                                                                                                      | 106 |
| <b>Figure 87-</b> Mécanismes de la pointe thermique inélastique. L'axe z représente la profondeur de l'échantillon et l'axe r représente le rayon du cylindre dans lequel est calculé l'élévation de température.....                                                                                                  | 108 |
| <b>Figure 88-</b> Distributions de l'énergie déposée dans des cylindres de plusieurs rayons (indiqués sur les courbes) pour des ions Fe de 27 MeV dans UO <sub>2</sub> .....                                                                                                                                           | 108 |
| <b>Figure 89-</b> Energie déposée à la surface du B <sub>4</sub> C à l'intérieur d'un cylindre de différents rayons, calculé avec le modèle iTS pour une irradiation aux ions S @ 100 MeV et une irradiation aux ions iode de 60 MeV et de 100 MeV. L'énergie de fusion est indiquée par une ligne en pointillés. .... | 109 |

## Table des tableaux

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau 1-</b> fraction des produits de fission (en pourcentage des produits de fission générées) calculée à l'aide du logiciel CATACOMB pour un combustible $\text{UO}_2$ enrichi initialement à 3,7 % pour un BU de 10,5 GW j $\text{tM}^{-1}$ [VALIN-1999]. En rouge, les éléments qui vont nous intéresser dans la suite de ce manuscrit. .... | 9  |
| <b>Tableau 2-</b> Gestion des différents déchets radioactifs en France.....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 12 |
| <b>Tableau 3-</b> Quelques caractéristiques des réacteurs français UNGG.....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 13 |
| <b>Tableau 4-</b> <i>Propriétés des fours utilisés à l'IP2I</i> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 38 |
| <b>Tableau 5-</b> <i>Conditions d'implantation (énergie et fluence visée) des différents isotopes introduits dans les matrices présentées dans ce manuscrit</i> .....                                                                                                                                                                                 | 39 |
| <b>Tableau 6-</b> Paramètres d'entrée dans SRIM pour les différents matériaux utilisés dans ce manuscrit. ....                                                                                                                                                                                                                                        | 39 |
| <b>Tableau 7-</b> Eléments analysés suivant différentes techniques pour les différentes matrices étudiées .....                                                                                                                                                                                                                                       | 46 |
| <b>Tableau 8-</b> Caractéristiques des Gaussiennes ajustant les profils de concentration de l'hélium tel qu'implanté dans les GIGONDAS, recuit à 850°C, à 1000°C en comparaison avec les calculs SRIM .....                                                                                                                                           | 54 |
| <b>Tableau 9-</b> Valeurs des coefficients de diffusion de l'hélium-3 implantés dans des échantillons $\text{UO}_2$ (concentration initiale maximale de 0,3 % at.) pré-irradiés avec des ions iode ou dans des échantillons GIGONDAS (concentration initiale maximale de 0,1 % at.).....                                                              | 55 |
| <b>Tableau 10-</b> Valeurs de coefficients de diffusion d'hélium-3 implanté dans $\text{UO}_2$ (concentration initiale maximale de 0,06 % at.) pour différentes températures [ROUDIL-2004] .....                                                                                                                                                      | 56 |
| <b>Tableau 11-</b> Conditions d'irradiation avant l'implantation et de recuits après implantation .....                                                                                                                                                                                                                                               | 63 |



# Résumé

Les codes de calculs en sûreté nucléaire et pour l'exploitation des centrales nucléaires sont maintenant des codes multi-physiques dont la granulométrie est de plus en plus fine. Or, le vieillissement simulé de chaque matériau nucléaire doit pouvoir être relié à des sollicitations complexes issues d'un environnement mêlant hautes températures, gradient thermique, irradiation et de nombreux autres paramètres. L'amélioration de ces codes passe donc par la compréhension fine de mécanismes physiques dont les équations maîtresses sont établies depuis plusieurs années. Parmi les différents paramètres à simuler, l'évaluation quantitative de la diffusion des produits de fission ou autres isotopes est une question cruciale. Les données proviennent majoritairement d'essais intégraux ou d'expériences *post*-irradiation dans lesquels la mesure par désorption des éléments d'intérêt permet d'obtenir, de manière indirecte, un coefficient de diffusion apparent en appliquant le modèle de Booth.

Les expériences en laboratoire, comme celles que j'ai menées, permettent d'étudier de manière séparée l'effet de différents paramètres et d'apporter des réponses sur un plan plus fondamental. Le cœur de ces expériences consiste en un couplage {implantation ionique / analyse par faisceau d'ions} qui permet de suivre l'évolution d'une distribution de concentration en fonction de la profondeur et d'en déduire, par l'intermédiaire d'une équation de transport, le coefficient de diffusion de manière plus directe que par le modèle de Booth. Nous avons appliqué cette méthodologie expérimentale pour étudier le comportement diffusif d'éléments volatils ou semi-volatils (Mo, Cs, Xe, H et He) dans des céramiques nucléaires telles que le combustible  $\text{UO}_2$  ou l'absorbant neutronique  $\text{B}_4\text{C}$ . En complément, les mécanismes de diffusion sous-jacents ont été discutés grâce à la caractérisation structurale des matériaux par microscopie électronique et spectroscopie Raman mais également grâce à des calculs de modélisation à l'échelle atomique.

**Mots clés :** *Céramiques ; diffusion ; SIMS ; profils de concentration ; défauts d'irradiation*