



**HAL**  
open science

# Etude de l'influence de la corrosion en milieu basique sur le relâchement d'activité par la zircone : - application au stockage des coques

K. Poulard

► **To cite this version:**

K. Poulard. Etude de l'influence de la corrosion en milieu basique sur le relâchement d'activité par la zircone : - application au stockage des coques. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2001. Français. NNT : . tel-00007333

**HAL Id: tel-00007333**

**<https://theses.hal.science/tel-00007333>**

Submitted on 8 Nov 2004

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

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

**THESE**

Présentée devant

**L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON 1**

**ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE**

Pour l'obtention du

**DIPLOME DE DOCTORAT**

**Spécialité : CHIMIE**

par

**Karine POULARD**

**Etude de l'influence de la corrosion en milieu basique sur le  
relâchement d'activité par la zircone :  
application au stockage des coques.**

Soutenue le 27 septembre 2001 devant la Commission d'Examen

**Membres du jury :**

**M. Blondiaux Gilbert, Directeur de recherches, CERI**

**Rapporteur**

**M. Santarini Gérard, Ingénieur, CEA**

**Rapporteur**

**M. Faure René, Professeur, Université Lyon 1**

**Président**

**M. Chevarier Alain, Professeur, Université Lyon 1**

**M. Crusset Didier, Ingénieur d'études, ANDRA**

**Mme Moncoffre Nathalie, Chargée de recherches, Université Lyon 1**

## Remerciements

Ce travail de recherche, cofinancé par le CNRS et par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs), a été réalisé à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Ce manuscrit marque l'aboutissement de trois années de thèse qui ont été pour moi une source d'enrichissement, tant sur le plan scientifique qu'humain. Aussi je tiens à remercier toutes celles et tous ceux qui m'ont aidée et encouragée :

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **A. Chevarier**, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon I et à Madame **N. Moncoffre**, Chargée de Recherches au CNRS, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire ainsi que pour avoir dirigé mes travaux.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur **G. Blondiaux**, Directeur du C.E.R.I. à Orléans d'avoir accepté d'être le rapporteur de ma thèse et pour m'avoir accueillie dans son laboratoire lorsque l'accélérateur 4 MeV de l'IPNL était hors service.

Je tiens également à remercier Monsieur **G. Santarini**, Ingénieur et Expert Senior au CEA, d'avoir accepté d'être le rapporteur de cette thèse. J'ai apprécié les fructueuses discussions que nous avons pu avoir lors de nos différentes rencontres.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **R. Faure**, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon I, d'avoir présidé mon jury de thèse. J'ai pu apprécier non seulement ses compétences scientifiques mais également sa disponibilité et sa bonne humeur tout au long de mon cursus universitaire.

Je voudrais également remercier Monsieur **D. Crusset**, Ingénieur à l'ANDRA et investigateur de cette collaboration, qui a su diriger cette étude en nous donnant suffisamment de liberté pour concilier les problèmes industriels à la recherche scientifique.

Au cours de cette thèse, j'ai également eu le plaisir de travailler avec Madame **N. Chevarier**, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon I qui par son investissement personnel et sa compétence, a contribué de manière significative à ce travail. Je rends hommage à son dynamisme, à sa disponibilité ainsi qu'à ses encouragements. Je l'en remercie sincèrement.

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes qui m'ont permis d'effectuer des expériences à l'extérieur du laboratoire :

Je remercie Monsieur **H. Jaffrezic**, Ingénieur à l'Ecole Centrale de Lyon qui m'a appris à utiliser la diffraction X en incidence rasante. J'ai particulièrement apprécié nos longues conversions sur les différentes phases cristallines de la zirconne, sa disponibilité et ainsi que ses grandes connaissances scientifiques.

Je remercie Monsieur **P. Delichère**, Ingénieur à l'Institut de Recherche de la Catalyse qui nous a permis d'effectuer les expériences XPS.

Je suis reconnaissante à Monsieur **Ph. Sainsot**, qui a su mettre en place le programme d'extraction des coefficients de diffusion.

Je tiens à remercier Monsieur **A. Perrat**, pour ces nombreux conseils lors de l'analyse par microscopie à balayage.

Je souhaite remercier Monsieur **P. Trocellier**, pour sa bonne humeur et son investissement même si la micro-sonde n'a pas donné tous les résultats escomptés.

Mes remerciements s'adressent également à Madame **N. Millard-Pinard**, Maître de conférence à l'Université Claude Bernard Lyon I, pour sa gentillesse et sa bonne humeur.

Je souhaite remercier **Jean-Claude Duclot**, Ingénieur d'étude au CNRS, pour son aide, ses dépannages de dernière minute et son soutien au quotidien.

Cette thèse n'aurait pas pu voir le jour sans les trois hommes de la « dream-team » des implanteurs et accélérateurs : **Yves Champelovier**, chef du 2 MeV, **Alain Gardon**, chef du 4 MeV et **Monsieur Plantier**, chef des implantations ioniques et qui est devenu avec le temps mon maître à penser. Chacune des expériences de ce travail porte l'empreinte de leur savoir-faire. Nous avons passé ensemble de nombreux moments, toujours dans la bonne humeur, à régler le faisceau, à nettoyer notre cher 4 MeV ou à implanter les radioactifs. Je les remercie chaleureusement pour leurs contributions actives au bon déroulement de cette thèse, pour leurs compétences et aussi pour tous les bons moments passés avec eux.

Si ces années de thèse ont été aussi agréables c'est en grande partie grâce **Gaëlle Carlot** et **Clotilde Gaillard**. Nous avons découvert ensemble la recherche scientifique ainsi que les aléas liés à une thèse : les routes enneigées du massif central, les avions à hélice, le poids du plomb, le tube en alumine... Je n'oublierai jamais les soirées et les nuits passées au 4 MeV, au LURE, ou à l'ILL. Je tiens à les remercier affectueusement pour leur soutien constant et pour tous ces bons moments que nous avons passé ensemble. Les filles, vous me manquez déjà.

Je remercie aussi tous les thésards et stagiaires du laboratoire : **Flavien Brossard**, **Sylvain Bosloup**, **Christelle Guillermier**, **Philippe Martin**, **Nicolas Bérerd** et **Nathalie Olivier**.

Et enfin à tous ceux et toutes celles qui m'ont soutenue et encouragée durant ces années.

## Résumé

Dans une perspective de stockage géologique des coques, il est nécessaire de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le relâchement d'activité lors du contact entre les coques et l'eau infiltrée dans les structures bétonnées. Ce relâchement d'activité peut avoir différentes origines dont la dissolution partielle de la couche d'oxyde. Afin de simuler l'eau infiltrée dans les matrices bétonnées lors du stockage, les échantillons sont mis en contact avec une solution basique dans un autoclave en nickel. Les études de corrosion sont effectuées à des températures comprises entre 250°C et 300°C. L'expérience dure 12 semaines avec un prélèvement d'échantillons toutes les deux semaines.

Les mesures de la dissolution partielle de la couche d'oxyde ont été effectuées sur des échantillons implantés en europium en surface ( $R_p=42$  nm). Ce marqueur, de faible réactivité chimique, a été choisi après s'être assuré que sa diffusion thermique dans la zirconite à 300°C était négligeable. La perte d'europium analysée par RBS nous a permis d'estimer une épaisseur moyenne de zirconite dissoute et une cinétique de corrosion de l'ordre de 1 nm par jour à 300°C.

Parallèlement à l'étude de la dissolution de la zirconite, nous avons mené une étude sur le relâchement d'iode, dont l'isotope 129 a une longue période et une forte toxicité. Son comportement est caractérisé par deux phases. Tout d'abord un relâchement très rapide indépendant de toute dissolution, puis une phase stationnaire comme si l'iode restante à faible concentration était piégée sur la surface corrodée.

Nous avons tenté d'identifier le mécanisme mis en jeu dans ce relâchement spécifique de l'iode. Nous avons observé une corrélation entre la présence d'iode et la présence d'ions  $\text{OH}^-$  (déduite des profils d'hydrogène) sur les 100 premiers nanomètres de la surface. Ces phénomènes peuvent être expliqués par la complexation de l'iode.

## Abstract

Before nuclear spent fuel reprocessing, the cladding tubes are sectioned into pieces called hulls in order to release the  $UO_2$  pellets. The hulls are collected as solid wastes and were embedded inside a concrete structure until 1995. In the perspective of geological storage, a great interest is given to iodine release during contact between hulls and basic water infiltrated inside the concrete structure. Experiments were performed on zircaloy or zirconium oxidised samples representative of oxidised hulls surfaces. Corrosion tests were performed in autoclave. The specimens were exposed to a basic solution at 250°C, 275°C and 300°C. The corrosion tests were conducted during 12 weeks with regular sampling every two weeks.

The partial dissolution of the oxide coating was studied using the rare earth europium element as a surface marker of zirconia. Such a choice is based on experimental results ensuring that this marker will not diffuse in the 250-300°C temperature range. Europium was introduced by ion implantation ( $R_p=42\text{nm}$ ). The evolutions of europium concentration profiles measured at each corrosion step show that a non homogeneous dissolution of zirconia occurs in this alkaline medium. The mean dissolution rate is equal to 1nm/day at 300°C.

In order to analyse the mechanism involved in iodine migration, iodine atoms were introduced in samples by ion implantation. The iodine profile evolution allows to identify two steps in iodine release. A rapid desorption which could not be related to zirconia dissolution and then a stabilisation as far as low the iodine concentration (0.3 at.%) were reached. We demonstrated that hydrogen (representative of hydroxyl) migration in zirconia is clearly enhanced by the presence of iodine in the sample and that the iodine release is correlated to that of hydroxyl ions. The correlation of the behaviour between iodine and hydroxyl ions could be explained by the creation of complexes.

# SOMMAIRE

## Introduction

## Chapitre I

### Analyse des données bibliographiques

I.	Contexte de l'étude.....	I.1
I.1.	Les réacteurs à eau sous pression.....	I.1
I.2.	Evolution du combustible en réacteur.....	I.2
I.3.	Retraitement du combustible utilisé.....	I.4
I.4.	Classification des déchets.....	I.5
II.	Evolution de la gaine en réacteur.....	I.8
II.1.	Le matériau de gainage.....	I.9
II.2.	Oxydation de la gaine.....	I.11
II.2.a.	Interface eau/gaine.....	I.11
II.2.b.	Interface gaine/combustible.....	I.12
II.3.	Hydruration de la gaine dans le réacteur.....	I.13
II.4.	Contamination.....	I.15
II.4.a.	Les produits d'activation.....	I.15
II.4.b.	Les actinides.....	I.15
II.4.c.	Les produits de fission.....	I.17
III.	Oxydation du zirconium et de ses alliages.....	I.19
III.1.	Les différentes formes allotropiques de la zircone.....	I.19
III.2.	Cinétique d'oxydation et interprétation classique.....	I.21
III.3.	Stabilisation de la phase quadratique.....	I.24
III.4.	Facteurs affectant la cinétique d'oxydation.....	I.26
III.4.a.	Influence du milieu oxydant.....	I.26
III.4.b.	Influence des éléments d'addition dans l'alliage.....	I.29

## Chapitre II

### Méthodes expérimentales

I.	Préparation des échantillons.....	II.2
I.1.	Polissage.....	II.2
I.2.	Oxydation à l'air.....	II.2
II.	Implantation ionique.....	II.3
II.1.	Principe.....	II.3
II.2.	Dispositifs expérimentaux.....	II.5
II.3.	Implantation ionique d'éléments stables.....	II.7
II.4.	Implantation d'iode radioactif.....	II.9
III.	Dispositif de corrosion.....	II.9
III.1.	Description du milieu utilisé.....	II.9
III.2.	Dispositif de l'étude.....	II.12
III.2.a.	Autoclave en nickel.....	II.12
III.2.b.	Procédure expérimentale.....	II.12

IV. Méthodes d'analyse par faisceaux d'ions.....	II.13
IV.1. La rétrodiffusion élastique coulombienne : l'analyse RBS .....	II.14
IV.1.a. Principe de la diffusion.....	II.14
IV.1.b. Localisation des atomes cibles en profondeur.....	II.15
IV.1.c. Résolution en profondeur .....	II.17
IV.2. Détection par ions de recul :analyse ERDA .....	II.18
V. Analyse par spectrométrie gamma de la perte d'iode radioactif .....	II.21
VI. Diffraction X en incidence rasante. ....	II.22
VI.1. Description du diffractomètre et principe.....	II.22
VI.2. Choix de l'angle d'incidence.....	II.23
VI.3. Analyse qualitative et identification des différents pics.....	II.24
VI.4. Analyse quantitative des phases quadratique et monoclinique.....	II.25
VI.5. Aspect textural.....	II.26
VI.6. Evaluation de la taille des grains .....	II.26

## Chapitre III

### Caractérisation de l'évolution des matériaux de l'étude

I. Caractérisation du zirconium et du Zircaloy-4.....	III.1
II. Cinétiques d'oxydation à l'air des échantillons Zr et Zy.....	III.3
III. Evolution des échantillons $ZrO_2$ et $ZyO_2$ en autoclave .....	III.8
III.1. Cinétique d'oxydation en autoclave .....	III.8
III.1.a. Validation de la gravimétrie .....	III.8
III.1.b. Mesure de la cinétique d'oxydation par gravimétrie .....	III.9
III.1.c. Les constantes cinétiques.....	III.13
III.2. Evolution structurale.....	III.15
III.2.a. Influence de l'implantation sur la structure des oxydes .....	III.15
III.2.b. Evolution de la structure du matériau en autoclave.....	III.20
IV. Bilan.....	III.24

## Chapitre IV

### Etude de la dissolution de la zircone en milieu basique

I Validation du marqueur europium.....	IV.1
I.1. Expériences .....	IV.1
I.2. Modèle de diffusion thermique .....	IV.5
I.2.a Formalisme.....	IV.5
I.2.b Résolution de l'équation de Fick.....	IV.7
I.3. Résultats.....	IV.8
I.4. Caractérisation chimique de l'europium par XPS.....	IV.11
I.4.a Principe.....	IV.11
I.4.b Informations qualitatives .....	IV.12
I.4.c Informations semi-quantitatives .....	IV.13
I.4.d Expériences .....	IV.14
I.4.e Exploitation des résultats.....	IV.16
II Etude de la dissolution de la couche d'oxyde.....	IV.19
II.1. Présentation des résultats expérimentaux .....	IV.20
II.2. Détermination de la vitesse de dissolution de la zircone.....	IV.22
II.3. Détermination de l'énergie d'activation apparente de dissolution .....	IV.26
II.4. Evolution morphologique .....	IV.27



## Chapitre V

### Etude du relâchement de l'iode en milieu basique

I.	Mise en évidence de deux phases dans le processus de relâchement de l'iode.....	V.1
I.1.	Expériences.....	V.1
I.2.	Influence de la dissolution de la zircone sur le relâchement de l'iode.....	V.3
I.3.	Différentiation de deux phases de relâchement d'iode.....	V.4
II.	Etude de la phase rapide de relâchement d'iode.....	V.4
II.1.	Analyse des résultats .....	V.4
II.2.	Diagramme d'Arrhenius .....	V.6
II.3.	Influence des conditions d'expériences.....	V.7
II.3.a.	Effet de surface .....	V.7
II.3.b.	Influence de la dose d'implantation.....	V.8
II.3.c.	Influence du pH de la solution.....	V.9
II.4.	Corrélation entre la présence d'iode et l'évolution des profils d'hydrogène.....	V.10
II.5.	Bilan.....	V.13
III.	Etude du comportement de l'iode dans la phase lente.....	V.14
III.1.	Iode stable implanté en quantité pondérale .....	V.14
III.2.	Iode radioactif implanté à l'état de trace .....	V.16
III.2.a.	Perte globale d'iode.....	V.16
III.2.b.	Influence de la dissolution de la zircone.....	V.17
IV.	Comparaison entre le relâchement par diffusion thermique et le relâchement en milieu Basique.....	V.19

### Discussion et Conclusion

# INTRODUCTION

Avant de présenter la structure de ce mémoire intitulé " Etude de l'influence de la corrosion en milieu basique sur le relâchement par la zircone " nous expliciterons brièvement la genèse des coques, leur classification en tant que déchets nucléaires de catégorie B et le rôle de l'eau comme vecteur de migration dans l'éventualité de leur stockage en site géologique

Depuis 1980 une stratégie de retraitement du combustible usé a été adoptée en France Elle a pour objectif de recycler sous forme de combustible mixte (MOX) le plutonium issu du retraitement et de réduire le volume des déchets de haute activité en extrayant les produits de fission et actinides mineurs du combustible usé. Ces déchets de haute activité sont vitrifiés et de nombreuses études concernant leur stockage à long terme sont en cours. Cependant le retraitement génère aussi des déchets suffisamment contaminés en isotopes à longue période et en émetteurs alpha pour justifier leur stockage en profondeur. C'est le cas des tronçons de gaine de combustible appelés coques. Après démantèlement et cisailage en petits morceaux des aiguilles de combustible, l'oxyde d'uranium est dissout dans l'acide nitrique concentré. Les tronçons de gaine de combustible n'étant pas solubles dans l'acide nitrique, ils sont récupérés. Les coques sont des matériaux beaucoup plus complexes que le Zircaloy-4 constitutif des gaines de combustible. En effet lors du fonctionnement des réacteurs à eau sous pression, les gaines de combustibles en Zircaloy-4 sont oxydées, hydrurées et contaminées en produits de fission et actinides. En particulier en réacteur la face interne de la gaine subit une oxydation en atmosphère sèche par contact avec l'oxyde d'uranium et les produits de fission libérés avec une énergie de l'ordre du MeV par nucléon s'implantent par recul dans les premiers microns oxydés de la face interne de la gaine. Jusqu'en 1994 les coques et embouts (extrémités des assemblages de combustible) ont été bloqués dans des liants hydrauliques. Depuis 1994 les coques et embouts sont entreposés à sec avant que ne soit trouvée une solution optimale pour leur conditionnement.

L'ANDRA (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs ) a établi un classement des déchets radioactifs en trois catégories :

Les déchets de catégorie A pour lesquels un mode de stockage en surface est adopté. Ils contiennent des émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$  dont la période  $T \leq 30$  ans. La présence d'émetteurs alpha est limitée afin que la radioactivité  $\alpha$  soit strictement inférieure à 0,01 Ci / tonne.

Les déchets de catégorie B de moyenne activité pour lesquels le dépôt d'énergie lié à la radioactivité n'induit pas d'élévation de température notable mais qui renferment des émetteurs de longue période et peuvent correspondre à une radioactivité alpha supérieure à 0,01 Ci / tonne.

Les déchets de catégorie C de haute activité et / ou de longue période Ils contiennent des émetteurs  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . dont la radioactivité génère un dégagement de chaleur important surtout au début du stockage. Il s'agit essentiellement des déchets vitrifiés issus du retraitement du combustible usé.

Pour des déchets de catégorie B et C la gestion à long terme prévoit

- Une phase préliminaire d'entreposage dont la durée envisagée est de quelques dizaines d'années mais qui peut dans, l'éventualité d'un entreposage à long terme, durer quelques centaines d'années. Pendant la phase d'entreposage, le scénario de référence ne prévoit pas, sauf situation accidentelle, la présence d'eau liquide au contact du colis.

- La mise en stockage géologique profond pour laquelle on considère une phase transitoire (quelques centaines d'années) qui correspond à la dégradation du conteneur et la restauration éventuelle du site en eau et la phase de stockage de longue durée( de l'ordre de milliers d'années) pendant laquelle le colis est en contact avec l'eau. Lorsque l'eau arrive au contact du colis elle pourra être le vecteur de solubilisation d'espèces minérales, le moyen de transfert d'espèces chimiques vers le milieu environnant.

Cette étude a pour objectif l'obtention de données permettant de comprendre les processus responsables d'un éventuel risque de relâchement de l'iode lorsque les coques sont, dans la phase de stockage, en contact avec l'eau. Elle a été effectuée en liaison étroite avec l'ANDRA. Elle s'inscrit dans l'axe " Etude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains. " de la loi Bataille (Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs) Il faut noter que l'eau en contact avec les coques aura une composition en équilibre avec les matériaux constitutifs de la barrière ouvragée et éventuellement de la matrice de conditionnement. Ces deux dernières sont constituées de liants hydrauliques. Il s'agira donc d'une eau basique dite eau de béton. L'iode a été choisi car l'iode 129, de période 16 millions d'années, est l'un des produits de fission radioactifs à vie longue qui contaminent les premiers microns de la surface oxydée des coques et dont à long terme l'impact radiologique pourrait être important.

Nous avons structuré la présentation de ce travail en 2 parties

La première partie qui comprend les chapitres 1 et 2 a pour objectif de présenter le contexte de l'étude, les données bibliographiques indispensables à l'élaboration de notre projet et les méthodes expérimentales mises en œuvre

La deuxième partie comprend trois chapitres dans lesquels sont présentés les résultats concernant respectivement : l'évolution du matériau zircone au cours des différents traitements, la dissolution en extrême surface de la zircone et le relâchement en iode.

# Chapitre I

## Analyse des données bibliographiques

Nous présenterons tout d'abord le contexte de l'étude en rappelant le principe du fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée et le devenir des gaines de combustible depuis leur insertion dans le cœur du réacteur jusqu'à leur stockage géologique en tant que déchets nucléaires. Dans une seconde partie, l'évolution physico-chimique de la gaine est exposée en tenant compte de sa contamination en radioéléments lors du fonctionnement en réacteur. Une troisième partie est consacrée aux lois générales régissant la cinétique d'oxydation du zirconium et de ses alliages.

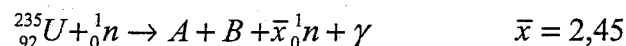
### I. Contexte de l'étude

#### I.1. Les réacteurs à eau sous pression

Les réacteurs à eau sous pression (REP) exploités en 2000 par EDF sont au nombre de 58 et répartis sur 19 sites. La distribution des réacteurs selon leur puissance est la suivante :

- 34 réacteurs de 900 MWé dont 19 fonctionnent avec du combustible MOX (oxyde mixte d'uranium et de plutonium),
- 20 réacteurs de 1300 MWé,
- 4 réacteurs de 1450 MWé.

La production d'énergie dans les centrales nucléaires est basée sur la libération de chaleur lors de réactions de fission induites sur les noyaux d'uranium 235 (ou  $^{239}\text{Pu}$ ). Par capture d'un neutron thermique par le noyau  $^{235}\text{U}$ , on obtient la réaction de fission neutronique suivante :



De cette réaction résulte deux produits de fission (A et B), des neutrons qui entretiennent la réaction et des photons gamma. Ces produits de fission, excédentaires en neutrons, ont une masse atomique comprise entre 72 et 160 uma. L'énergie moyenne libérée lors de la fission est de l'ordre de 200 MeV. Cette énergie est transmise sous forme de chaleur au fluide caloporteur, l'eau, qui sert également de modérateur. Ce fluide est pressurisé à 155 bars à une température de fonctionnement de 300°C.

Cette eau qui récupère la chaleur dégagée par la fission de l'uranium, constitue l'eau du circuit primaire. Un générateur de vapeur permet l'échange de chaleur entre l'eau du circuit

primaire et l'eau du circuit secondaire qui est vaporisée et entraîne alors la turbine. Le circuit de refroidissement fait circuler de l'eau froide pour condenser à nouveau la vapeur du circuit secondaire. Les trois circuits restent indépendants ce qui minimise la probabilité de toute éventuelle dispersion de substances radioactives à l'extérieur de la centrale.

Le cœur du réacteur est constitué par une cuve en acier contenant les assemblages combustibles et l'eau du circuit primaire. Des barres de contrôles, en bore ou en cadmium, introduites par le couvercle de la cuve dans le cœur du réacteur permettent de régler la puissance de la réaction en chaîne ou de l'arrêter. En effet, ces éléments ont la propriété d'absorber fortement les neutrons.

L'assemblage combustible est formé (figure 1) :

- **des crayons combustibles** contenant la matière fissile où se génère l'énergie nucléaire,
- **une structure porteuse** composée de tubes-guides, d'embouts inférieurs et supérieurs, et de grilles soudées sur les tubes-guides.

Le crayon combustible est l'élément de base du réacteur à eau sous pression. Plus de 40000 sont présents en permanence dans le cœur d'un réacteur de 900 MW<sub>e</sub> et y séjournent en moyenne 4 à 5 ans. Le crayon, d'une longueur de 4 mètres environ, est constitué de :

- un tube de gainage en alliage de zirconium, le Zircaloy-4, de diamètre extérieur 9,5 mm et d'épaisseur 0,6 mm,
- un empilement de pastilles d'oxyde d'uranium  $UO_2$  ou d'oxyde mixte  $(U,Pu)O_2$  appelé MOX. Lorsque le combustible est sous forme d'oxyde d'uranium, l'enrichissement en matière fissile est compris entre 3,25 et 4,5%,
- un ressort en Inconel qui occupe un volume libre permettant l'expansion des gaz de fission dégagés hors du combustible,
- deux bouchons d'extrémité en Zircaloy-4 soudés à la gaine.

Une pression à froid de 25 bars d'hélium est introduite dans les gaines de manière à retarder la fermeture du jeu pastille-gaine en compensant la compression externe imposée par le caloporteur.

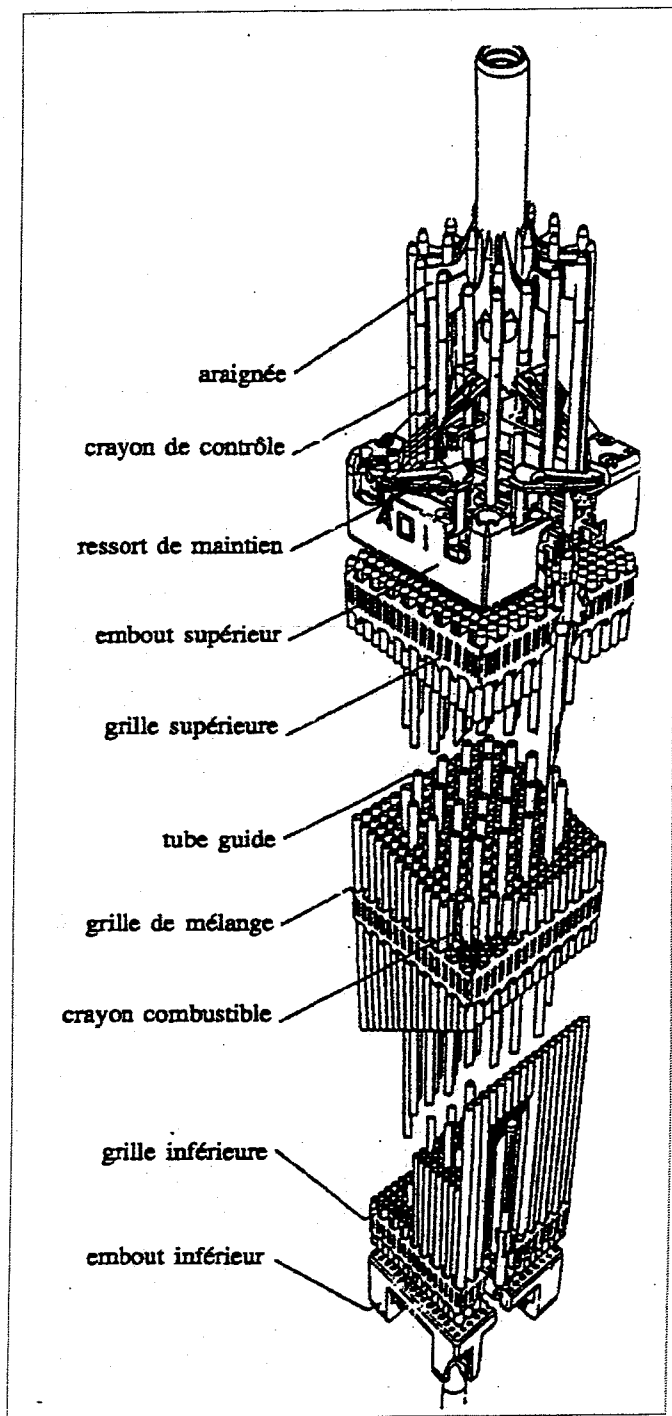
## I.2. Evolution du combustible en réacteur

En France, environ 21 tonnes de combustible enrichi à 3,5% en  $^{235}U$  sont chargés chaque année dans chaque réacteur. C'est dans le combustible usagé que l'on trouve la quasi-totalité de la radioactivité. Deux catégories de corps radioactifs, formés lors de l'irradiation, sont présentes dans le combustible usé au déchargement :

- la fission des nucléides fissiles ( $^{235}U$ ,  $^{239}Pu$ ,  $^{241}Pu$ ) donne naissance à des radionucléides dont certains sont de longue période comme le zirconium 93 ( $T=1,5 \times 10^6$  ans) et l'iode 129 ( $T=16 \times 10^6$  ans). Ces éléments constituent les produits de fission (PF),
- la transmutation des isotopes 235 et 238 de l'uranium par captures successives de neutrons conduit à la formation de radionucléides de masse atomique supérieure à celle de l'uranium. Ils font partie de la famille des actinides qui sont classés en deux catégories :

- les actinides majeurs : uranium et plutonium,
- les actinides mineurs : neptunium, américium et curium.

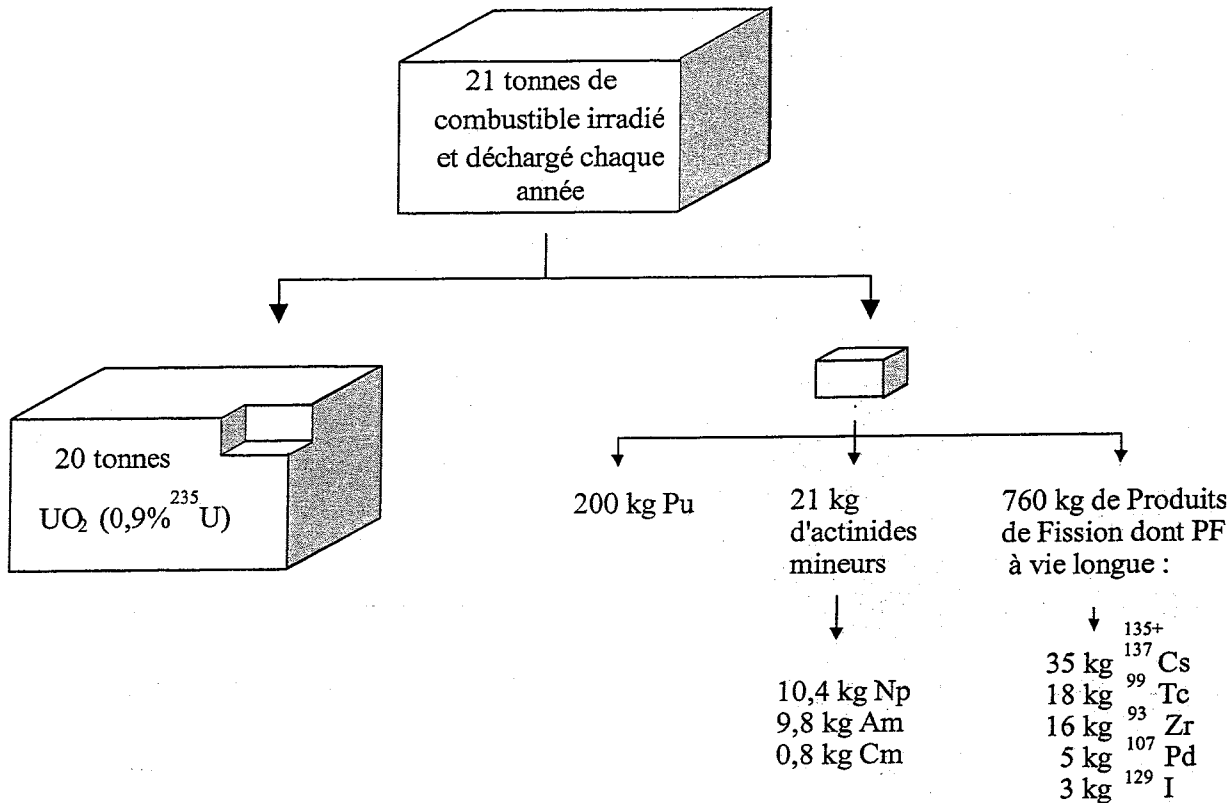
Cette distinction se justifie par les quantités produites bien plus importantes pour les actinides majeurs qui grâce au caractère fissile de certains de leurs isotopes peuvent être recyclés, alors que les actinides mineurs sont toujours considérés comme des déchets.



	900 MW	1300 MW
nombre de crayons	264	264
nombre de grilles	8	10
longueur	4,00 m	4,80 m
section	21,4 x 21,4 cm	
poids total	670 kg	765 kg
poids de l'uranium	461 kg	538 kg
nombre d'assemblages	157	193

Figure 1 : Schéma d'un assemblage combustible REP de 900 MWé. [Bailly-96].

La composition du combustible est donc fortement modifiée suite à l'irradiation en réacteur. La figure 2 représente la composition du combustible après trois ans d'irradiation.



**Figure 2 :** Composition du combustible irradié 3 ans et déchargé d'un REP de 1000 MWé [Salvatores-97].

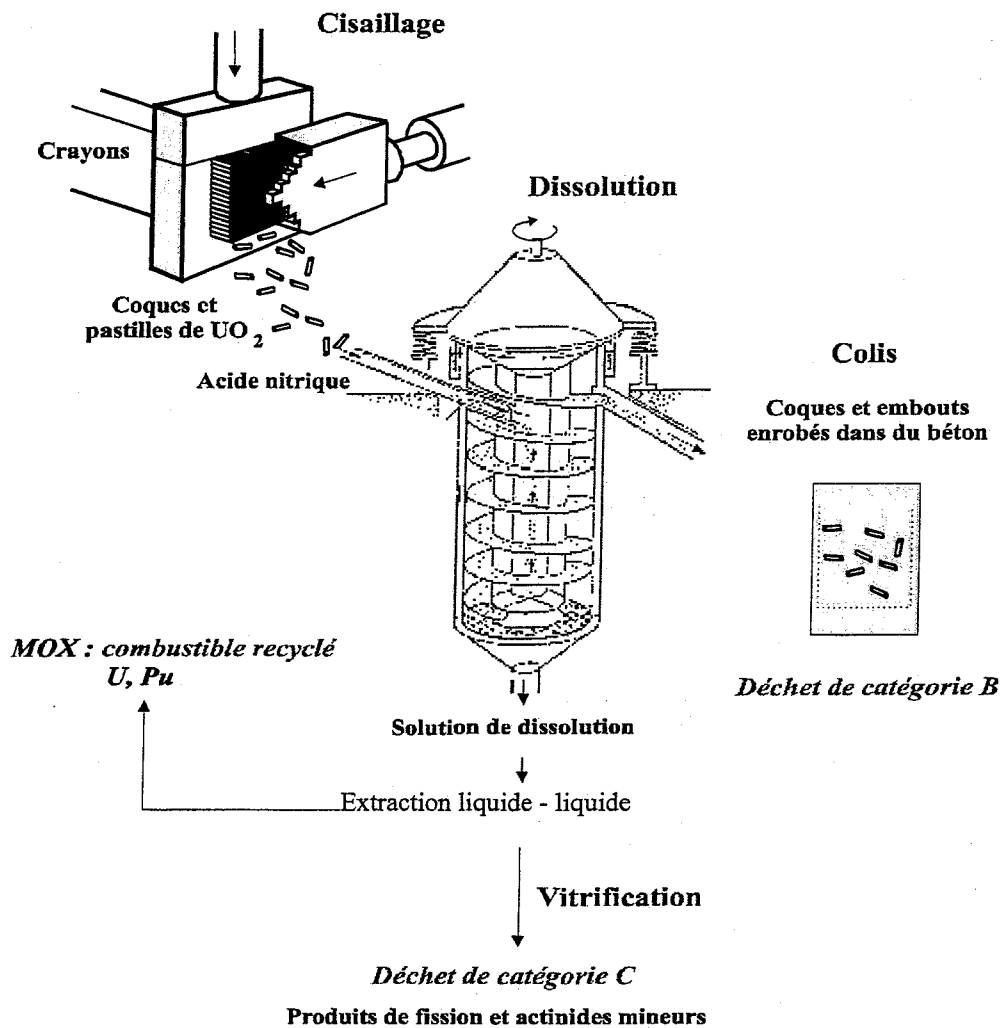
### I.3. Retraitement du combustible utilisé

Après 4 à 5 ans de fonctionnement en réacteur, les crayons combustibles irradiés dégagent une forte chaleur en raison d'une émission intense de rayonnements  $\beta$  et  $\gamma$ . Ils sont entreposés temporairement en piscine de désactivation pour que la radioactivité décroisse. Ensuite, deux voies de stockage sont possibles :

- **le cycle ouvert** : l'ensemble des crayons combustibles est stocké sans retraitement. C'est la voie adoptée par des pays tels que les Etats-Unis ou la Suède,
- **le cycle fermé** : le combustible est retraité afin de récupérer les matières énergétiques (U, Pu) contenues dans les combustibles irradiés pour fabriquer du combustible MOX.

La France a opté pour une politique de retraitement du combustible utilisé afin de récupérer l'uranium et le plutonium. La figure 3 présente le schéma simplifié de ce retraitement. Le retraitement du combustible s'effectue à l'usine de la Hague selon le procédé PUREX. Les crayons combustibles sont tronçonnés pour permettre une mise à nu du combustible. Puis le combustible est dissous à chaud dans une solution d'acide nitrique concentrée. Cette dissolution ne concerne pas les éléments de gainage car le Zircaloy-4 n'est pas soluble dans l'acide nitrique. Les tronçons de gaines, appelés alors coques, sont récupérés en tant que

déchets solides. Jusqu'en 1995, les coques ont été conditionnées dans du béton. Maintenant, il est prévu de compacter les tronçons de gaines et les embouts et de les placer dans des conteneurs en acier inoxydable. Ces déchets sont des déchets de catégorie B.



**Figure 3 :** Schéma simplifié du retraitement des crayons de combustible.

Les opérations d'extraction de l'uranium et du plutonium de la solution d'acide nitrique par le phosphate tributylrique (TBP) constituent le cœur du procédé PUREX. La solution aqueuse contient à la fois les produits de fission et les actinides mineurs. Après dessiccation dans un four à  $500^{\circ}C$ , la poudre d'oxydes ainsi obtenue est incorporée dans une matrice de verre. Ce verre nucléaire est coulé sous forme de bloc dans des conteneurs étanches en acier inoxydable qui sont entreposés dans des puits ventilés sur le centre de la Hague, en attente d'un stockage. Ils constituent les déchets de catégorie C.

#### I.4. Classification des déchets

Les déchets nucléaires selon l'Agence de l'énergie nucléaire de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) ont pour définition :



Toute matière contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle et pour laquelle aucun usage n'est prévu.

95% des déchets nucléaires sont liés à la production d'électricité (centrales nucléaires, usines du cycle du combustible), 2,5% sont issus du domaine de la santé et 2.5% des activités agro-alimentaires et industrielles et de la recherche universitaire. Ces déchets sont classés selon leur niveau d'activité et leur période radioactive. On obtient ainsi trois catégories définies par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) présentées dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Classification des déchets radioactifs selon l'ANDRA.

<b>Catégorie A</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- activité faible ou moyenne</li> <li>- émetteur de rayonnements <math>\beta</math> et <math>\gamma</math></li> <li>- vie courte, période (T) inférieure à 30 ans</li> </ul> <p><i>origine : objets contaminés comme les gants, les filtres, les résines utilisées en médecine nucléaire, en industrie et en usines nucléaires</i></p> <p>Cette catégorie de déchets représente <b>90%</b> du volume de déchets produits.</p>
<b>Catégorie B</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- activité faible ou moyenne</li> <li>- émetteur de rayonnements <math>\beta</math>, <math>\gamma</math> et <math>\alpha</math></li> <li>- période supérieure à 30 ans</li> </ul> <p><i>origine : ce sont, par exemple, les gaines et les embouts</i></p> <p>Cette catégorie de déchets représente <b>8%</b> du volume de déchets produits.</p>
<b>Catégorie C</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- déchets de haute activité</li> <li>- émetteur de rayonnements <math>\beta</math>, <math>\gamma</math> et <math>\alpha</math></li> <li>- période très longue (parfois plusieurs dizaines de milliers d'années)</li> </ul> <p><i>origine : retraitement du combustible usé issu des centrales nucléaires (produits de fission et actinides)</i></p>

Les déchets de catégorie A, c'est à dire les déchets de faible ou moyenne radioactivité et à vie courte, sont stockés en surface, sous la responsabilité de l'ANDRA, dans des sites spécialisés. Ces sites de stockage sont conçus pour n'accepter que des déchets dont la radioactivité atteindra après 300 ans un niveau voisin de celui de la radioactivité naturelle. Le concept de stockage de surface a été élaboré progressivement au cours de l'exploitation du centre de stockage de la Manche ouvert en 1969 et dont l'exploitation s'est arrêté en 1994 avec un peu plus de 525 000 m<sup>3</sup> de déchets réceptionnés. Actuellement, le centre de stockage de l'Aube est en service, sa capacité de stockage prévue est de 1 000 000 m<sup>3</sup>. Ces déchets de catégories A sont produits à raison de 20 000 m<sup>3</sup> par an. Les colis sont rangés dans des structures en béton. Les espaces entre eux sont remplis soit de mortier soit de gravier. Ces structures sont ensuite recouvertes par une dalle de béton. Au bout de 300 ans, les radionucléides contenus dans ces colis auront totalement disparu par décroissance radioactive et le site devra pouvoir être remis dans le domaine public sans aucune contrainte d'utilisation.

Jusqu'en août 1995, les déchets de catégorie B ont été coulés dans une matrice bétonnée ou bitumée et placés dans des fûts en acier inoxydable. Les déchets de catégorie C sont incorporés dans des verres borosilicatés. Ces déchets sont pour l'instant entreposés sous surveillance. Les quantités prévues pour ces deux catégories de déchets à l'horizon 2030 sont :

- déchets B : de 80 à 90 000 m<sup>3</sup>,
- déchets C : environ 4 500 m<sup>3</sup>.

Pour ces deux types de déchets à forte activité et/ou à vie longue (B et C), la loi Bataille du 30 décembre 1991 a fixé une période de quinze ans pour mettre au point un mode de gestion à long terme le plus sûr pour l'homme et son environnement. Cette loi fixe trois axes de recherche :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets,
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains,
- l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

L'ANDRA est chargée des opérations de gestion à long terme des déchets radioactifs et d'assurer la gestion des centres de stockage. De plus, l'ANDRA participe à la définition et contribue aux programmes de recherche concernant la gestion à long terme des déchets radioactifs. Après l'étude d'une trentaine de sites, quatre possibilités ont été retenues pour la construction de laboratoires en site géologique : le Gard (argile), la Haute-Marne (argile), la Meuse (argile) et la Vienne (granite). L'ANDRA a été autorisée à entamer les travaux pour la réalisation de laboratoires souterrains dans le site de la Meuse. Les organismes nationaux de recherche (CEA, CNRS) ont mis en œuvre des programmes spécifiques relatifs aux trois axes de recherche inscrits dans cette loi. Le groupement de recherche PRACTIS (Physico-chimie des actinides et autres radioéléments en solution et aux interfaces), dans lequel est intégré notre groupe de recherche, s'inscrit dans le premier et le second axe de recherche prévus par la loi Bataille.

Ce travail se situe dans le cadre du second axe de recherche de cette loi. Dans une perspective de stockage géologique, il est nécessaire de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le relâchement d'activité lors du contact entre les coques et les eaux souterraines infiltrées dans les matrices bétonnées. Pour cela, il est indispensable de connaître l'évolution de la gaine en réacteur.

## II. Evolution de la gaine en réacteur

Dans le réacteur, le matériau de gainage subit de nombreuses modifications physicochimiques. Le crayon combustible est en contact direct avec le fluide caloporteur qui est porté à une température de 300°C et sous une pression de 155 bars. Dans ces conditions, la face externe de la gaine s'oxyde. Lors de ce processus d'oxydation, la réduction de l'eau libère de l'hydrogène dont une partie est incorporée dans la gaine. La face interne de la gaine subit elle-aussi une oxydation due au combustible nucléaire et une contamination en éléments radioactifs. La figure 4 représente une coupe schématique d'un crayon dans le réacteur.

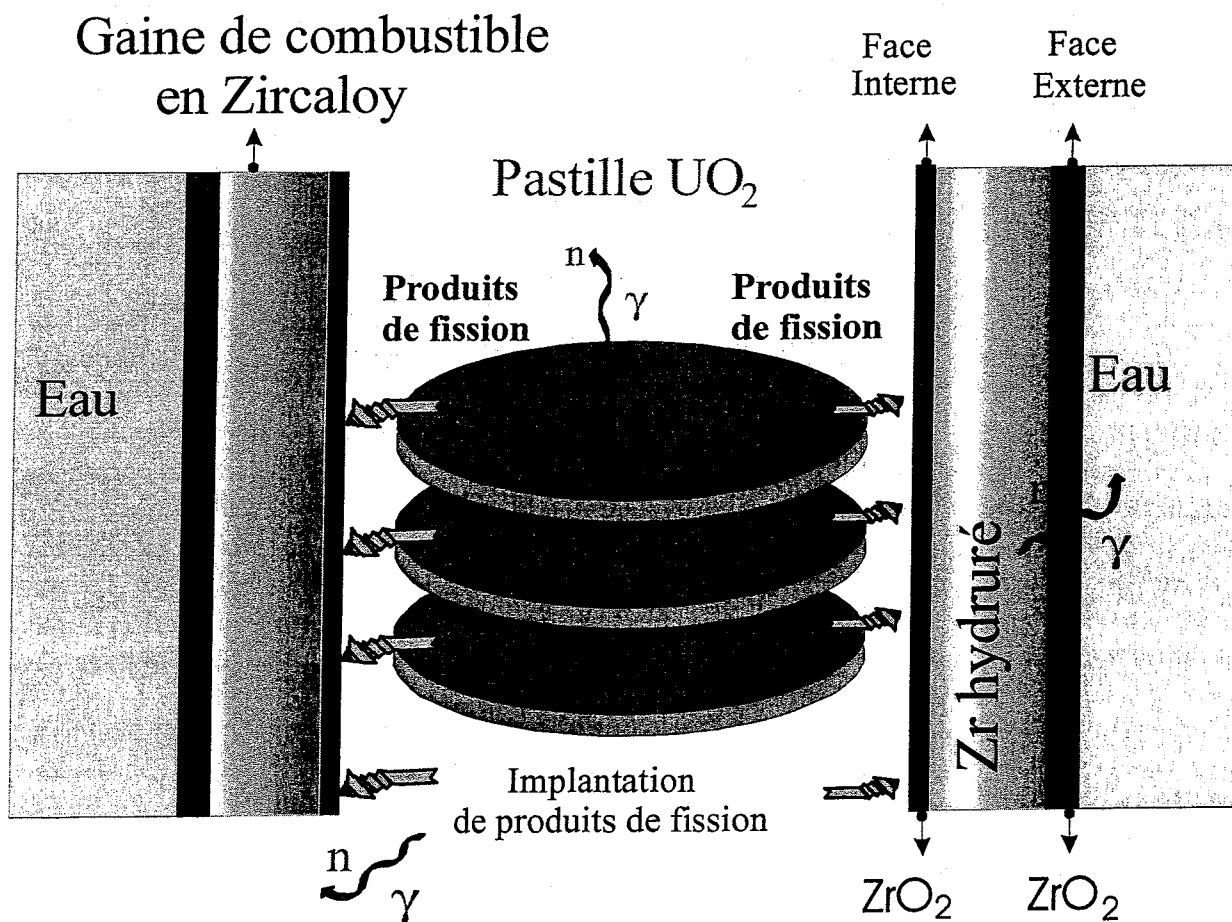


Figure 4 : Coupe schématique d'un crayon (gaine+pastille) dans le réacteur.

Les principales modifications physicochimiques de la gaine en réacteur sont donc l'oxydation, l'hydruration et la contamination en éléments radioactifs. Nous allons maintenant décrire les caractéristiques du matériau de gainage utilisé dans les réacteurs à eau sous pression ainsi que les principales modifications de la gaine lors du fonctionnement.

## II.1. Le matériau de gainage

Les fonctions de la gaine sont multiples [Bailly-96] :

- elle doit empêcher la contamination du fluide caloporteur par les produits de fission. Le concept de "réacteur propre" retenu en général impose d'éviter la dispersion de ces éléments. La gaine constitue la première barrière de confinement des matières radioactives,
- la gaine doit confiner à l'intérieur d'une barrière étanche le combustible pour le protéger du fluide caloporteur contre son action corrosive,
- de plus, la gaine est chargée d'assurer le transfert de l'énergie thermique produite par fission vers le fluide caloporteur.

Le zirconium et ses alliages ont été choisis pour la conjonction de propriétés particulières :

- une très faible section efficace de capture des neutrons thermiques ( $\sigma = 0,18$  barn, à condition de bien séparer l'hafnium qui a une forte section efficace de capture neutronique),
- une forte résistance à la corrosion dans l'eau à haute température,
- une résistance mécanique suffisante aux températures de fonctionnement du réacteur,
- une résistance suffisante aux effets de l'irradiation (fragilisation, gonflement...),
- une compatibilité chimique suffisante avec le fluide caloporteur,
- une bonne conductivité thermique.

Les matériaux de gainage des réacteurs nucléaires sont des alliages à base de zirconium.

### Obtention du zirconium :

Le zirconium est connu des chimistes depuis 1789. Mais il ne fut obtenu à l'état métallique qu'en 1925 par Van Arkel et De Boer. En effet, le zirconium et l'hafnium présentent de grandes similitudes dans leurs propriétés physiques et chimiques, et ils coexistent toujours à l'état naturel. Par contre alors que les probabilités de captures des neutrons par les isotopes stables du zirconium sont très faibles, la section efficace de capture neutronique sur l'isotope  $^{180}\text{Hf}$  est de 14 barns. Il est alors nécessaire pour la fabrication des gaines de combustible d'utiliser du zirconium pur. Le procédé Van Arkel permet d'obtenir un haut degré de pureté par décomposition thermique de l'iodure de zirconium sur un fil métallique chauffé à haute température et à l'abri de l'air.

### Les formes allotropiques du zirconium :

Le zirconium pur est présent, à pression atmosphérique, sous deux formes allotropiques :

*La forme  $\alpha$*  stable jusqu'à 862°C possède une structure hexagonale compacte dont les paramètres sont les suivants :  $a = 0,3232 \text{ nm}$  et  $c = 0,5147 \text{ nm}$  à température ordinaire.

*La forme  $\beta$*  de structure cubique centrée avec  $a = 0,3609 \text{ nm}$  est stable au-dessus de 862°C jusqu'au point de fusion situé à 1855°C.

La recherche d'une optimisation des propriétés d'emploi a conduit à une étude systématique des additifs qui permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion du métal pur. La composition exacte des alliages utilisés est présentée dans le tableau 2.

**Tableau 2 :** Principaux alliages de zirconium utilisés dans les réacteurs nucléaires [Lemaignan-94].

Eléments d'alliage % massique	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zr Nb
Sn	1,2-1,7	1,2-1,7	-
Fe	0,07-0,2	0,18-0,24	-
Cr	0,05-0,15	0,07-0,13	-
Ni	0,03-0,08	-	-
Nb	-	-	2,4-2,8
O	0,08-0,15	0,08-0,15	0,09-0,13
Utilisation	REB ou CANDU	REP	VVER

REB : Réacteur à Eau ordinaire Bouillante,  
 CANDU : CANAdian Deuterium Uranium,  
 REP : Réacteur à Eau Pressurisée,  
 VVER : Equivalent soviétique du REP.

*L'étain* est l'élément d'addition le plus important pour la famille des Zircaloy. Sa concentration dans le Zircaloy-4 se situe entre 1,2 et 1,7% massique. L'étain a été initialement introduit dans l'alliage afin de réduire l'effet néfaste de l'azote sur la corrosion. Aujourd'hui, grâce à un meilleur contrôle des procédés de fabrication permettant de limiter la présence d'azote, la quantité d'étain dans l'alliage tend à diminuer. Cependant, l'étain exerce également une influence favorable sur les propriétés mécaniques de l'alliage, c'est pourquoi sa concentration ne doit pas être excessivement réduite.

*Le fer, le chrome et le nickel* améliorent la tenue à la corrosion du matériau. Dans le Zircaloy-4, le nickel a été éliminé, ce qui se traduit par une réduction de la prise d'hydrogène lors de l'oxydation. Le fer et le chrome ont une très faible solubilité dans la matrice. Ils sont donc présents dans l'alliage sous forme de précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  (phases de laves) ou plus rarement  $Zr_3Fe$ . Ces précipités améliorent la résistance à la corrosion.

*L'oxygène* est un élément d'addition à part entière et non une impureté. Il est employé pour améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage.

*Le niobium* est l'élément principal de la deuxième grande classe d'alliages. Soluble à toute concentration en phase  $\beta$ , cet élément permet une métallurgie développée autour du contrôle de la transformation  $\beta$ - $\alpha$ .

## La structure métallurgique :

Les assemblages actuels utilisent des gaines de Zircaloy-4 détendu. Lors du dernier traitement thermique, l'alliage est recuit à une température inférieure à 550°C. Les grains sont alors allongés selon la direction du dernier laminage. Cet alliage est caractérisé par une forte densité de dislocations. Il présente une résistance mécanique élevée (limite d'élasticité et charge à la rupture). Cependant des études ont montré qu'il est moins résistant au fluage que le matériau recristallisé. Malgré cette faiblesse, le matériau détendu est utilisé car sa cinétique d'oxydation est plus lente. Le Zircaloy-4 recristallisé est obtenu par recuit à une température supérieure à 550°C, les grains ont alors une orientation équiaxe.

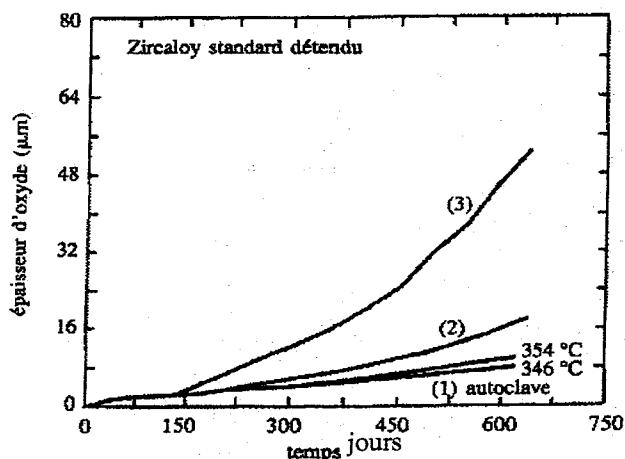
## II.2. Oxydation de la gaine

### II.2.a. Interface eau/gaine

La corrosion aqueuse à haute température des alliages à base de zirconium est caractérisée par la croissance d'une couche d'oxyde, appelée zircone, aux dépens du métal. Il y a oxydation du métal à l'interface métal/oxyde suivant la réaction :



Dans le réacteur, la face externe de la gaine est en contact avec le fluide caloporteur qui est de l'eau pressurisée. Dans ces conditions l'alliage de Zircaloy-4 s'oxyde. Tout d'abord l'oxyde croît selon une loi parabolique ou cubique correspondant à la formation d'une couche de zircone compacte. Puis après un point de transition, le processus d'oxydation s'accélère suivant une loi linéaire. La couche d'oxyde est alors poreuse. Sous l'effet de l'irradiation en réacteur, la cinétique d'oxydation est encore plus rapide comme cela est représenté sur la figure 5 [Bailly-96].



**Figure 5 :** Cinétique de corrosion du Zircaloy : mise en évidence des conditions thermiques [Bailly-96].

- (1) conditions isothermes en autoclave (à 346°C et 354°C),
- (2) en boucle expérimentale à 346°C,
- (3) en réacteur à eau pressurisée à 346°C (effet cumulé des conditions thermiques et du flux neutronique).

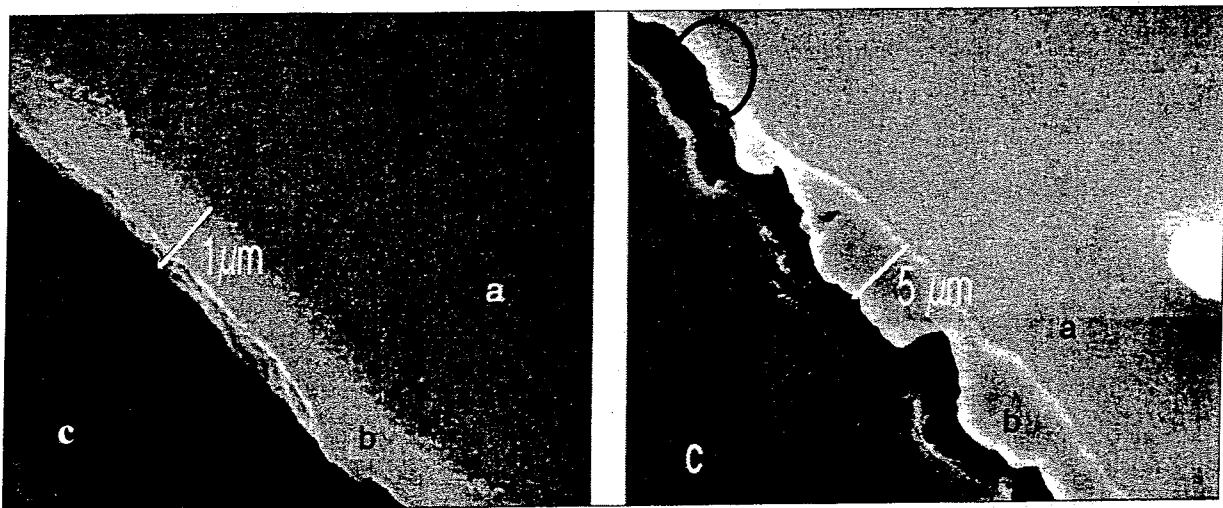
Après 4 ou 5 cycles en REP, l'épaisseur d'oxyde atteint 80  $\mu\text{m}$ . La couche de zircone est dense et adhérente à l'interface métal/oxyde alors qu'elle présente de nombreuses porosités à l'interface oxyde/eau. Les crayons combustibles sont alors retirés, car il y a un risque de desquamation de la couche de zircone.

### II.2.b. Interface gaine/combustible

Le jeu initialement ménagé entre les pastilles et la gaine se comble partiellement lors du passage en réacteur. En effet, une évolution géométrique de la gaine et des pastilles est observée en réacteur. La face interne est alors en contact avec le combustible dont la température de surface atteint 600°C. La formation de zircone interne est possible par réaction directe entre le Zircaloy-4 et  $\text{UO}_2$ , par diffusion de l'anion  $\text{O}^{2-}$ . La thermodynamique confirme que Zr réduit  $\text{UO}_2$  au-dessus de 500°C (diagramme d'Ellingham). De plus, la fission de l'uranium est oxydante. En effet, la valence moyenne des produits de fission formés est inférieure à la valence 4 de l'uranium dans  $\text{UO}_2$  [Kleykamp-85]. Une partie de l'oxygène contenu dans  $\text{UO}_2$  est donc libérée et est susceptible d'oxyder la face interne de la gaine.

Dans les zones où le jeu pastille-gaine est ouvert, l'oxyde n'existe pas. Par contre, si les contraintes sont suffisamment importantes, la zircone de la face interne de la gaine évolue jusqu'à des épaisseurs de 7  $\mu\text{m}$  [Lemaignan-94] et peut atteindre une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  après 5 cycles annuels d'irradiation [Bailly-96]. Dans des conditions normales d'irradiation, la présence de cette couche n'a pas de conséquences néfastes sur l'évolution du crayon.

Restani a effectué des mesures d'épaisseur de la couche interne de l'oxyde par microscopie électronique à balayage sur des gaines ayant subi une irradiation en réacteur REP de 5 ans, à un taux de combustion (Burn-Up = BU) de 30 GWj/tU et un traitement à l'acide nitrique après cisaillement [Restani-92]. Comme nous le montre la figure 6, l'épaisseur de la couche d'oxyde de la face interne de ces coques varie de 1 à 5  $\mu\text{m}$ .

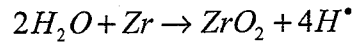


**Figure 6 :** Images MEB sur la tranche de la surface interne d'une coque. a) zirconium, b) zircone, c) matrice de maintien d'une coque pour l'analyse. La photo de gauche correspond à un grossissement de la zone encadrée de la photo de droite [Restani-92].

### II.3. Hydruration de la gaine dans le réacteur

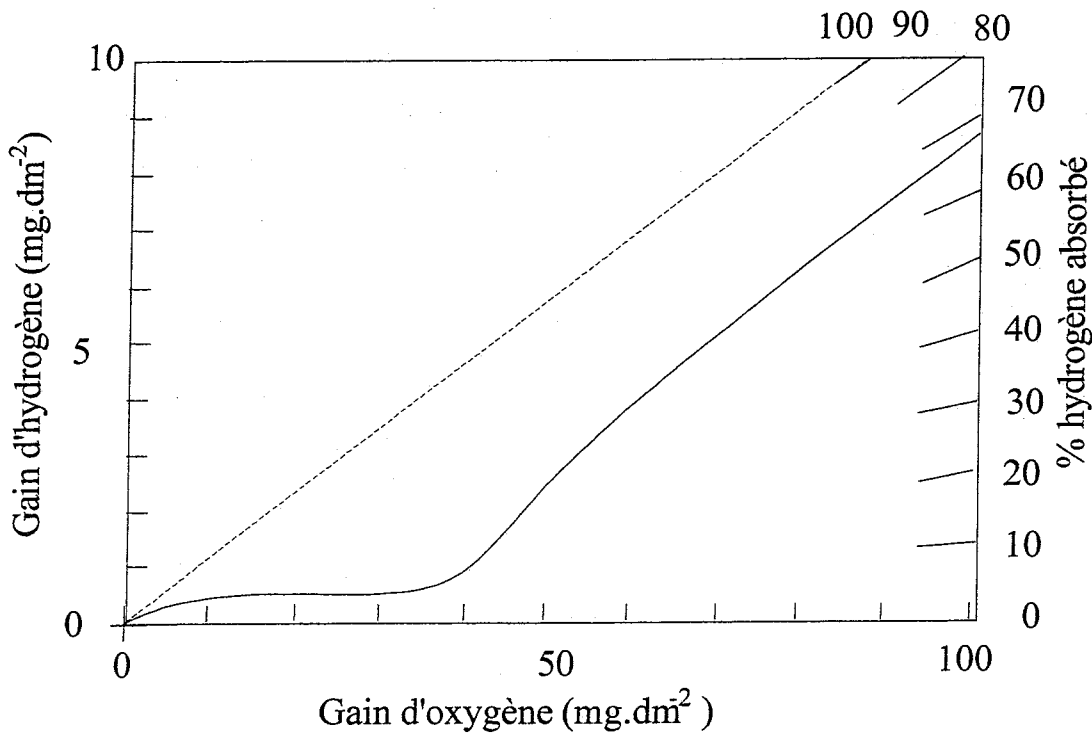
Dans un réacteur à eau sous pression, la présence d'hydrogène est due à trois origines [Zhang-92] :

- l'hydrogène dissous sous forme moléculaire ( $H_2$ ) dans l'eau du réfrigérant primaire,
- l'hydrogène produit par la radiolyse de l'eau,
- l'hydrogène résultant de l'oxydation de la gaine par l'eau :



D'après la littérature [Cox-61], l'hydrogène responsable de l'hydruration des gaines provient essentiellement de la décomposition de l'eau, consécutive à l'oxydation du Zircaloy. L'hydrogène radicalaire est libéré au fond des pores de la zircone. Environ 20% de l'hydrogène est incorporé dans la gaine [Frégonèse-97].

Le phénomène d'absorption de l'hydrogène est lié à l'évolution de la couche d'oxyde. La figure 7 [Cox-61] représente la corrélation du taux d'hydrogène au taux d'oxygène.



**Figure 7** : Gain d'hydrogène absorbé dans le Zircaloy-4 en fonction du gain d'oxygène dans le cas d'une oxydation à la vapeur d'eau à 500°C (courbe en trait plein). L'échelle de droite permet de mesurer la pente de la courbe qui correspond à un pourcentage d'hydrogène absorbé par rapport à la réaction avec l'eau. En effet si tout l'hydrogène de l'eau est absorbé, le pourcentage d'hydrogène absorbé est de 100% (Traits pointillés) [Cox-61].

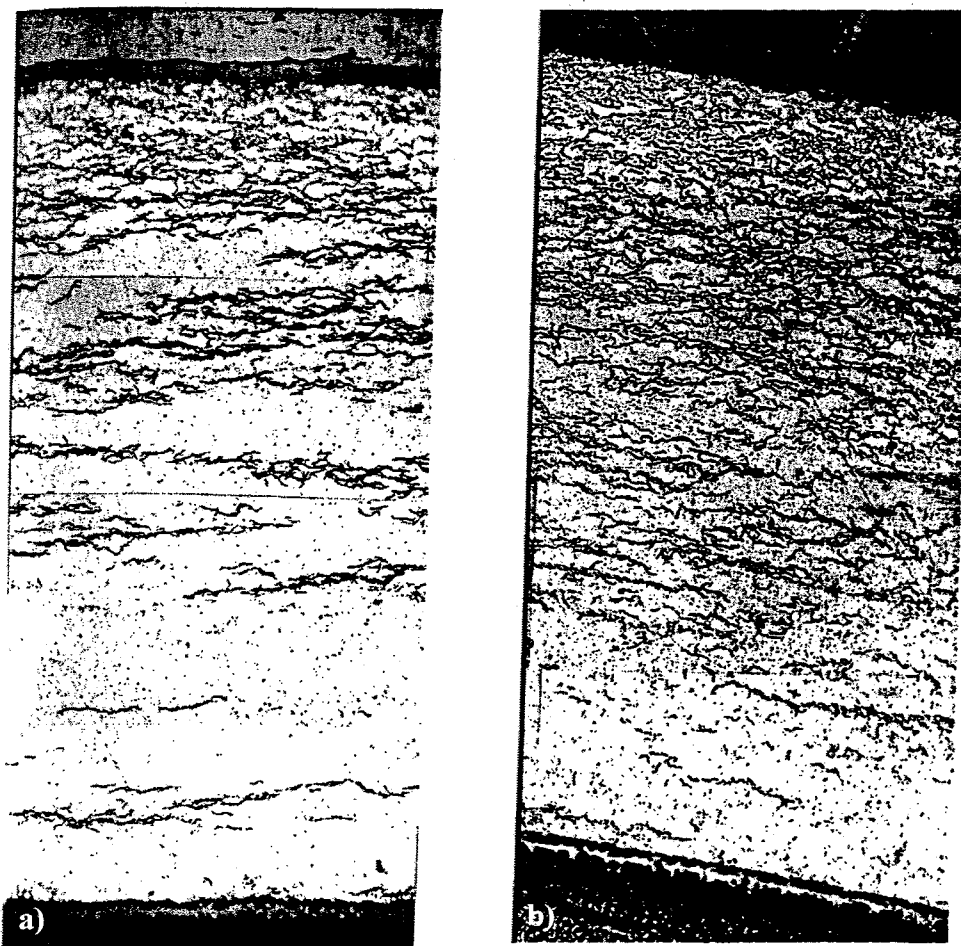
Durant la phase d'oxydation pré-transitoire, c'est-à-dire pour une quantité de 40 mg/dm<sup>2</sup> d'oxygène, l'hydrogène est peu absorbé. Alors que pendant la phase post-transitoire, la couche d'oxyde créée est poreuse, l'absorption de l'hydrogène est alors proportionnelle au taux d'oxydation. Lorsque la quantité d'hydrogène absorbée est supérieure à la limite de solubilité,



l'hydrogène excédentaire précipite sous forme d'hydrure. La présence d'hydrure dans le zirconium le rend fragile, surtout dans les essais de résistance au choc. Ces hydrures affectent les propriétés mécaniques des gaines, principalement la ductilité.

Dans le zirconium pur, le précipité susceptible de se former à la température de 300°C est  $ZrH_{1.66}$ . [Pascal-63]. Dans le Zircaloy, la solubilité est de l'ordre de 100 ppm à 350°C [Lemaignan-96]. En raison de la fragilisation du matériau, la teneur maximale en hydrogène dans les gaines fonctionnant à une température comprise entre 300°C et 350°C est limitée à 600 ppm pour les réacteurs français. L'hydruration a lieu dans la masse de la gaine, du côté du fluide caloporteur. La précipitation de l'hydrure se fait préférentiellement là où les contraintes sont présentes. Les précipités sont parallèles à la surface extérieure du tube. Ceci est illustré figure 8 [Bailly-96].

#### Face externe de la gaine



#### Face interne de la gaine

**Figure 8** : Les hydrures sont les traces noires sur les photos. a) Gaine faiblement hydrurée. b) Gaine fortement hydrurée : les hydrures se sont concentrés à la périphérie froide de la gaine [Bailly-96].

## II.4. Contamination

Après trois ans de fonctionnement en réacteur nucléaire, les assemblages combustibles sont refroidis en piscine de désactivation. Les gaines sont cisailées puis le combustible est dissous par l'acide nitrique. Les éléments radioactifs contaminant les tronçons de gaine sont :

- les produits d'activation,
- les actinides,
- les produits de fission.

Afin de comprendre les risques liés au stockage géologique des coques, il est nécessaire de connaître les radionucléides contaminant les gaines et leur concentration.

### II.4.a. Les produits d'activation

L'activation neutronique des éléments d'alliage du Zircaloy-4 et de ses impuretés telles que l'uranium conduit à une contamination massique de la gaine [Lemaignan-96]. Le tableau 3 présente les différents radioéléments formés en réacteur ainsi que leur concentration.

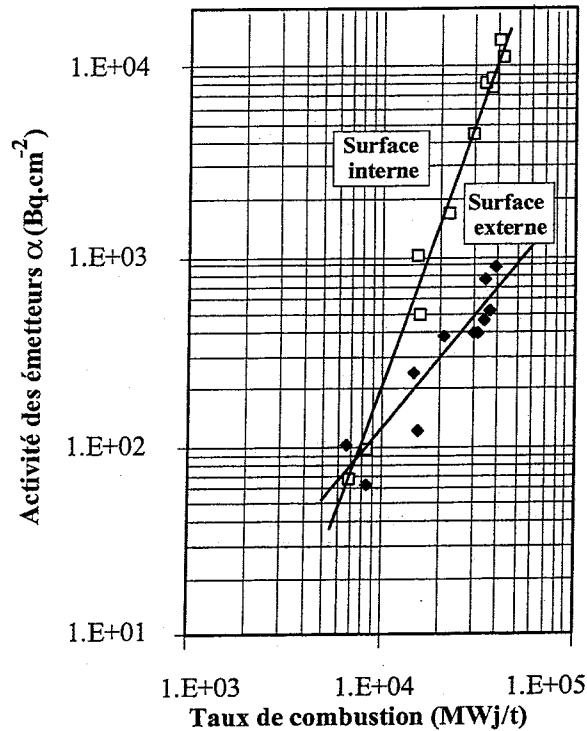
**Tableau 3 :** Concentration en produits d'activation dans la gaine après irradiation (BU = 40000 MWj/tU) exprimée en Bq par centimètre de gaine pour diverses durées de refroidissement [Lemaignan-96].

Isotopes	10 ans	1000 ans	10000 ans
<sup>54</sup> Mn	2,42x10 <sup>6</sup>	0	0
<sup>55</sup> Fe	3,57x10 <sup>6</sup>	0	0
<sup>59</sup> Ni	1,15x10 <sup>3</sup>	1,14x10 <sup>3</sup>	1,05x10 <sup>3</sup>
<sup>60</sup> F <sup>Co</sup>	1,13x10 <sup>4</sup>	4,26x10 <sup>-6</sup>	0
<sup>63</sup> Ni	1,45x10 <sup>5</sup>	1,52x10 <sup>2</sup>	0
<sup>90</sup> Sr	22,05	0	0
<sup>90</sup> Y	22,06	0	0
<sup>93</sup> Zr	8,70x10 <sup>3</sup>	8,70x10 <sup>3</sup>	8,66x10 <sup>3</sup>
<sup>93</sup> Nb	3,34x10 <sup>3</sup>	8,70x10 <sup>3</sup>	8,66x10 <sup>3</sup>
<sup>93</sup> Mo	29,24	24,03	4,04
<sup>99</sup> Tc	2,35	2,35	2,28
<sup>109</sup> Cd	6,21	0	0
<sup>119</sup> Sn	1,20x10 <sup>3</sup>	0	0
<sup>121</sup> Sn	2,02x10 <sup>4</sup>	0	0
<sup>121</sup> Sn	1,57x10 <sup>4</sup>	0	0
<sup>125</sup> Sb	1,96x10 <sup>4</sup>	0	0
<sup>125</sup> Te	4,80x10 <sup>3</sup>	0	0

### II.4.b. Les actinides

Ce sont des éléments lourds, souvent des émetteurs  $\alpha$ . Ils proviennent de la transmutation des isotopes 235 et 238 de l'uranium. Hirabayashi *et al.* ont mesuré l'activité en émetteur  $\alpha$

sur les faces interne et externe de la gaine des réacteurs nucléaires, après dissolution de  $UO_2$  par l'acide nitrique [Hirabayashi-96]. Les résultats présentés sur la figure 9 montrent que pour un taux de combustion compris entre 7000 et 40000 MWj/t, l'activité  $\alpha$  de la face interne augmente plus rapidement que celle de la face externe. Ceci indique que l'accumulation des émetteurs  $\alpha$  sur la face interne est liée au taux de combustion.



**Figure 9 :** Activité des émetteurs  $\alpha$  exprimée en  $Bq.cm^{-2}$  sur les faces interne et externe de la gaine en fonction du taux de combustion (Burn-Up) [Hirabayashi-96].

Lors de la dissolution du combustible, les actinides sont libérés de l'oxyde de Zircaloy-4, et les tronçons de gaine baignent dans la solution de dissolution plus ou moins radioactive selon le taux de combustion. C'est pour cette raison que les activités de chaque émetteur  $\alpha$  par unité de surface ( $Bq.cm^{-2}$ ) de la gaine sont comparées à l'activité de la solution ( $Bq.cm^{-3}$ ) de dissolution. Les valeurs de ce rapport sont présentées dans le tableau 4 pour les surfaces interne et externe.

**Tableau 4 :** Valeurs du rapport d'activité de la gaine ( $Bq/cm^2/10^{-5}$ ) à celle du combustible dissous ( $Bq/cm^3$ ) en fonction du taux de combustion. [Hirabayashi-96].

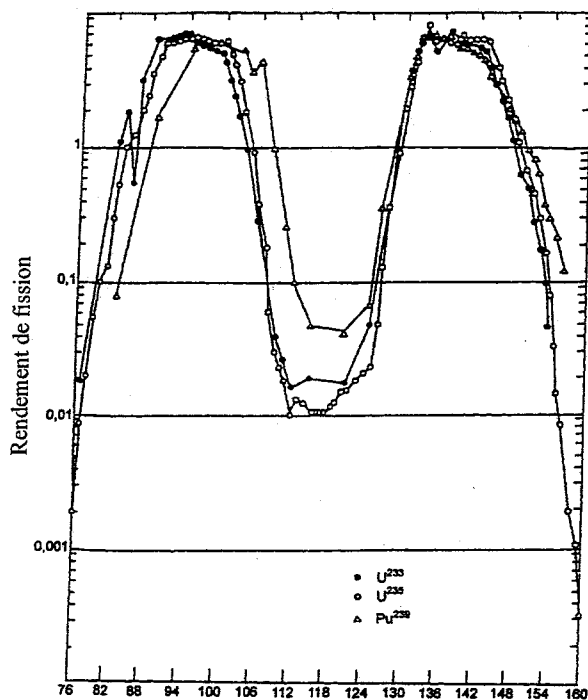
BU (MWj/t)	6900		29400	
	surface interne	surface externe	surface interne	surface externe
U	0,1	-	1,2	0,2
Pu	3,4	5,8	31	3,4
Am	2,5	0,5	36	1,7
Cm	1,3	0,7	41	1,9

Dans le cas de la face externe de la gaine, l'activité  $\alpha$  est attribuée principalement au dépôt d'actinides lors du processus de dissolution. Le plutonium semble s'absorber préférentiellement par rapport aux autres actinides.

En ce qui concerne la face interne de la gaine, l'activité  $\alpha$ , est directement liée au taux de combustion. Ceci indique que la présence d'actinides sur la face interne est due à un contact direct entre la gaine et le combustible durant le fonctionnement en REP.

#### II.4.c. Les produits de fission

Les masses atomiques les plus probables des produits de fission sont voisines de 90 et 140 u (figure 10). L'énergie cinétique des produits de fission est de l'ordre de 0,7 MeV par nucléon. La fission du combustible confère donc à ces derniers une énergie, appelée énergie de recul, de 60 à 100 MeV qui va leur permettre de s'implanter plus ou moins profondément dans la gaine. Une évaluation quantitative des radioéléments présents dans la gaine est importante pour l'entreposage final des déchets et le respect de l'environnement.



**Figure 10 :** Distribution en nombre de masse des fragments de fission induits par des neutrons thermiques pour les noyaux  $^{233,235}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$ .

La distribution des produits de fission sur la surface interne de la gaine dépend de la masse des radioéléments pour une énergie donnée. Un radioélément s'implante plus profondément dans la matrice lorsque sa masse est faible. Pour de fortes masses, les radioéléments sont plus proches de la surface. Nous voyons effectivement avec la formule de Bethe relative au pouvoir d'arrêt  $dE/dx$  d'une substance pour un ion :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0^2} \times NZ_2 \times \frac{e^4}{m_e} \times \frac{Z_1^2 M_1}{E}$$

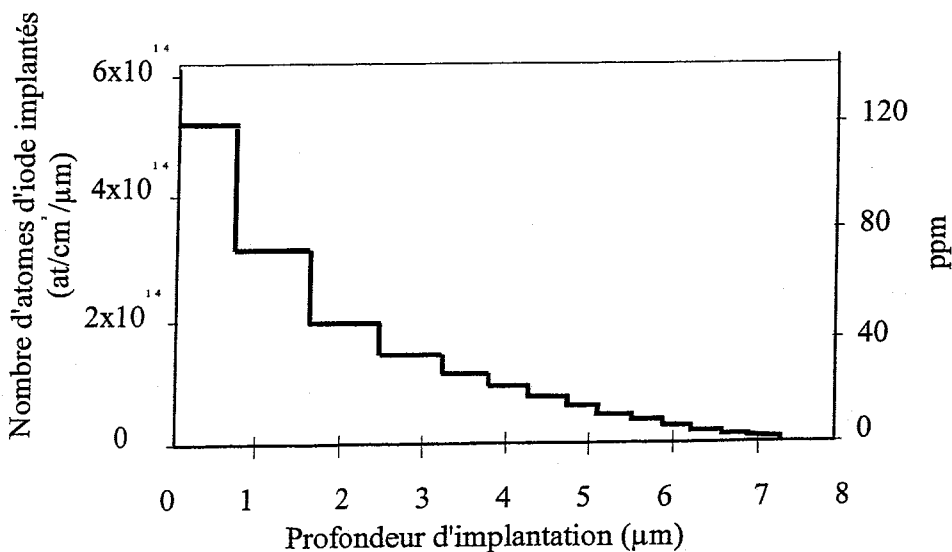
que celui-ci est proportionnel à  $Z_1^2 \times Z_2$  avec  $Z_1$  et  $Z_2$  nombres de charges de la particule incidente et de la cible.

Les distributions dans la gaine des produits de fission sont représentées sur le tableau 5 [Hirabayashi-90]. Ce tableau montre que 98% des produits de fission présents dans la gaine sont distribués sur les 10 premiers microns.

**Tableau 5 :** Distribution des radioéléments en Bq.g<sup>-1</sup> en fonction de l'épaisseur de la gaine à un taux de combustion de 29400 MWj/t [Hirabayashi-90].

Epaisseur (μm)	<sup>106</sup> Ru	<sup>134</sup> Cs	<sup>137</sup> Cs	<sup>144</sup> Ce	<sup>154</sup> Eu
0-3,7	8,90x10 <sup>8</sup>	8,30x10 <sup>8</sup>	2,93x10 <sup>9</sup>	3,30x10 <sup>8</sup>	1,20x10 <sup>8</sup>
3,7-5,4	7,20x10 <sup>8</sup>	4,07x10 <sup>8</sup>	1,33x10 <sup>9</sup>	1,60x10 <sup>8</sup>	4,10x10 <sup>7</sup>
5,4-6,8	3,30x10 <sup>8</sup>	9,50x10 <sup>7</sup>	4,43x10 <sup>8</sup>	-	6,70x10 <sup>6</sup>
6,8-10	5,00x10 <sup>7</sup>	7,10x10 <sup>6</sup>	2,22x10 <sup>7</sup>	-	9,00x10 <sup>5</sup>
10-20	4,90x10 <sup>6</sup>	4,80x10 <sup>6</sup>	1,75x10 <sup>7</sup>	-	7,00x10 <sup>5</sup>
20-80	1,11x10 <sup>6</sup>	8,80x10 <sup>5</sup>	3,39x10 <sup>6</sup>	-	1,46x10 <sup>5</sup>
80-135	6,50x10 <sup>5</sup>	1,54x10 <sup>5</sup>	5,60x10 <sup>5</sup>	-	
135-189	1,03x10 <sup>6</sup>	5,30x10 <sup>4</sup>	1,90x10 <sup>5</sup>	-	
189-241	4,00x10 <sup>5</sup>	4,70x10 <sup>4</sup>	1,59x10 <sup>5</sup>	-	
241-385	2,90x10 <sup>5</sup>	2,50x10 <sup>4</sup>	1,11x10 <sup>5</sup>	-	
386-524	2,90x10 <sup>5</sup>	-	3,40x10 <sup>4</sup>	-	
524-617	1,70x10 <sup>5</sup>	-	3,00x10 <sup>4</sup>	-	
617-620	6,30x10 <sup>7</sup>	-	1,58x10 <sup>6</sup>	-	2,50x10 <sup>6</sup>

L'activité de l'iode 129 n'a pas pu être mesurée expérimentalement en raison de sa trop longue période (T = 16 millions d'années). M. Frégonèse a déterminé par simulation numérique le profil d'implantation de l'iode dans la gaine de combustible [Frégonèse-97]. Elle a estimé une dose d'implantation d'iode de 9,8x10<sup>14</sup> at.cm<sup>-2</sup> après 2 cycles REP. Pour un élément tel que l'iode, le profil de distribution (Figure 11) des ions implantés par recul dans la gaine a une épaisseur maximale de 7,5 μm, mais une majorité des atomes d'iode se situe dans les deux premiers microns de la gaine.



**Figure 11 :** Profil d'implantation de l'iode dans la gaine obtenu par simulation [Frégonèse-97].

### III. Oxydation du zirconium et de ses alliages

#### III.1. Les différentes formes allotropiques de la zircone

Le diagramme d'équilibre *zirconium-oxygène* révèle l'existence d'un grand domaine de solution solide de l'oxygène dans le zirconium  $\alpha$  (Figure 12). La solubilité maximale de l'oxygène dans cette phase  $\alpha$  est de l'ordre de 29% atomique soit 7% massique. L'oxygène élève à la fois la température de fusion et la température de transformation du zirconium. Le seul oxyde stable est la zircone de formule  $ZrO_2$ .

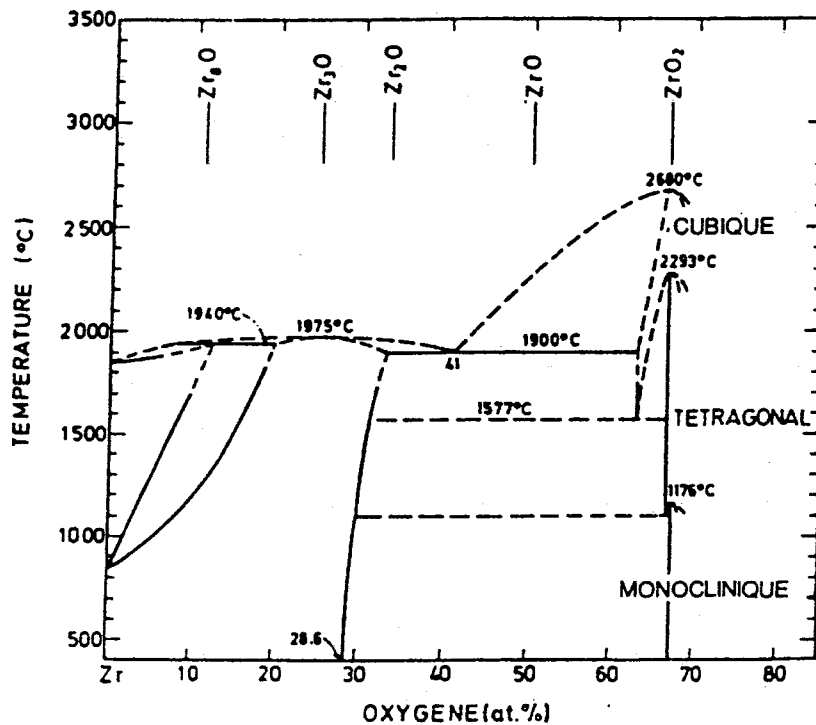
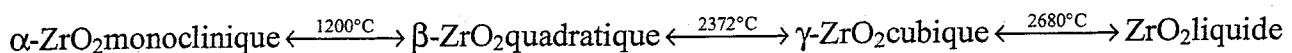


Figure 12 : Diagramme d'équilibre zirconium-oxygène [Deydier-88]

Le diagramme pression - température de la zircone est représenté sur la figure 13. Dans des conditions normales de pression, les différentes variétés allotropiques de la zircone sont stables dans les domaines de température suivants :



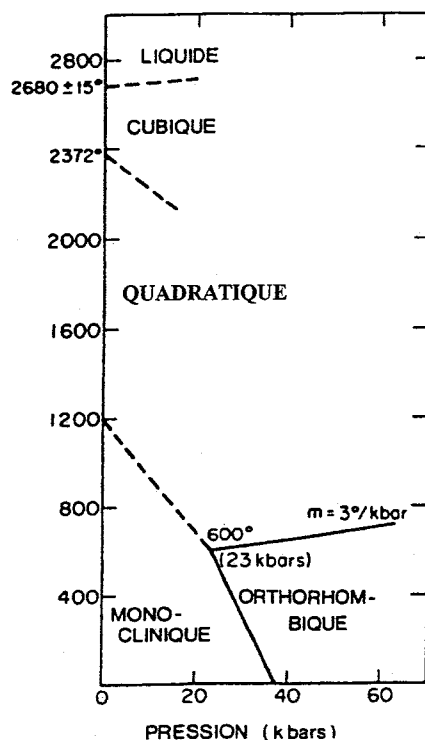


Figure 13 : Diagramme pression-température de la zircone. [Deydier-88]

On remarque qu'une forme orthorhombique est présente vers 600°C à une pression de 23 kbar et que la forme quadratique est plus stable quand la température augmente.

La figure 14 présente les trois structures cristallographiques de la zircone (cubique, quadratique et monoclinique). La phase cubique est une structure cristallographique de type fluorine ou CFC (Cubique Face Centrée). Les structures quadratiques et monocliniques ne sont que des déformations de la structure CFC, l'espèce monoclinique présentant la plus forte déformation. On peut signaler que le changement de structure de la phase monoclinique à la phase quadratique s'accompagne d'une augmentation de volume de la maille de l'ordre de 3,25%.

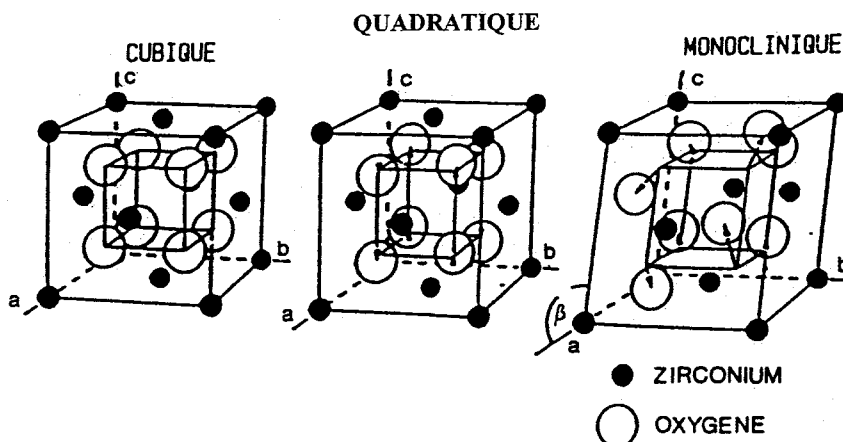


Figure 14 : Représentation des phases cubique, quadratique et monoclinique de la zircone.

Les principales caractéristiques de ces systèmes sont rassemblées dans la figure 15 :

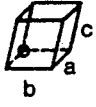
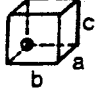
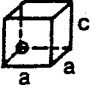

Forme géométrique de la maille	Nom du système cristallin	Arêtes	Angles	Fichier ASTM
	monoclinique	$a = 0.51477 \text{ nm}$ $b = 0.52030 \text{ nm}$ $c = 0.53156 \text{ nm}$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99^\circ 23'$	13 - 307
	orthorhombique	$a = 0.33280 \text{ nm}$ $b = 0.55650 \text{ nm}$ $c = 0.65030 \text{ nm}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	33 - 1483
	QUADRATIQUE	$a = b = 0.512 \text{ nm}$ $c = 0.525 \text{ nm}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	17 - 923
	cubique	$a = b = c = 0.509 \text{ nm}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	27 - 997

Figure 15 : Principales caractéristiques des différentes structures cristallographiques du système zirconium-oxygène.

### III.2. Cinétique d'oxydation et interprétation classique

La cinétique d'oxydation est constituée de deux étapes comme nous pouvons le voir sur la figure 16 :

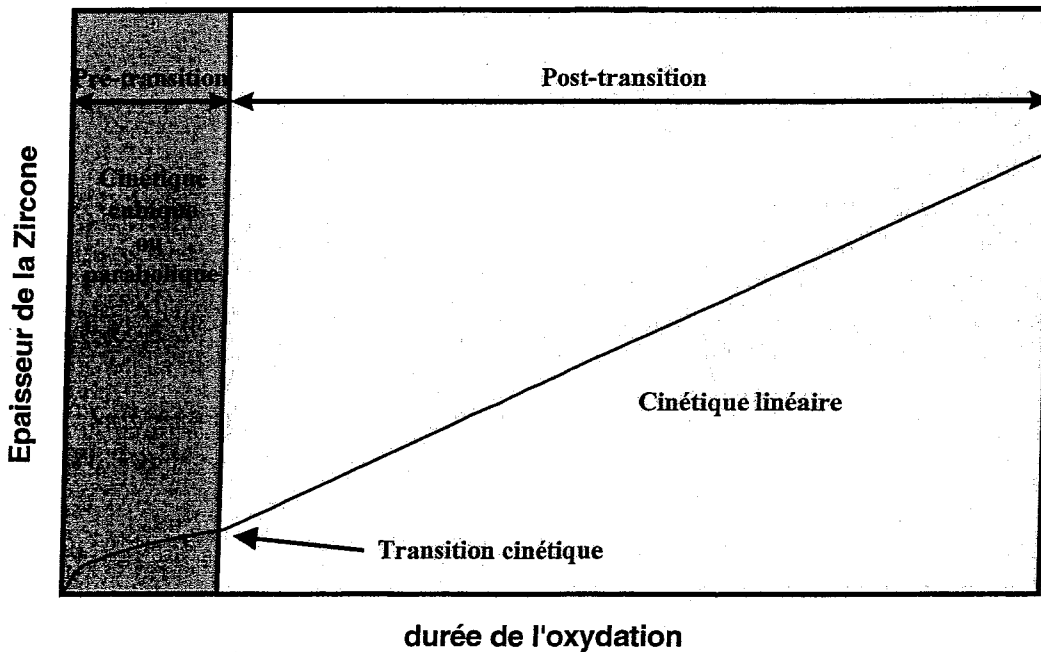


Figure 16 : Représentation schématique de la cinétique d'oxydation du zirconium.



Lors de la première étape, une couche mince d'oxyde se développe. Cet oxyde est dense et protecteur. La cinétique suit théoriquement une loi parabolique. Au point de transition, le processus d'oxydation s'accélère ce que l'on associe à une dégradation du caractère protecteur de la couche d'oxyde. Lors de la phase post-transitoire, l'oxydation suit une cinétique linéaire. La couche de zirconium est alors poreuse. Il faut noter que cette transition dans la cinétique d'oxydation est observée dans les deux cas : oxydation à l'air ou en milieu aqueux. Revenons maintenant plus en détails sur ces différentes étapes.

• **Etape pré-transitoire :**

Cette première étape est associée à un régime de diffusion de l'espèce oxydante ( $O^{2-}$  ou  $OH^-$ ) à travers la couche d'oxyde dense de  $ZrO_2$  en formation [Grandjean-99]. Cette diffusion s'effectue principalement aux joints de grains [Cox-68, Godlewsky-91]. Différents auteurs donnent l'expression de la cinétique d'oxydation suivante :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = Kt \text{ ou } (e)^n = Kt$$

$\Delta m$  représente le gain de masse,  $S$  la surface de l'échantillon,  $K$  la constante cinétique et  $t$  le temps d'oxydation. Dans la seconde équation,  $e$  est directement l'épaisseur de l'oxyde formée. Dans le cas d'un processus de diffusion pure, la cinétique d'oxydation suit alors une loi parabolique ( $n=2$ ). L'exploitation des épaisseurs d'oxyde ou du gain de masse lors de l'oxydation conduit à des lois cinétiques où l'exposant  $n$  est supérieur à 2. En effet on se rapproche plutôt d'une loi cubique [Kass-69, Suzuki-86] décrivant bien les résultats expérimentaux, mais qui possède peu de sens physique.

Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer cet écart à la loi parabolique :

- soit l'augmentation des contraintes de compression lors de la croissance de l'oxyde : la formation de l'oxyde entraîne une expansion volumique significative. En effet le rapport Pilling-Bedworth, qui correspond au volume d'oxyde formé pour un volume de métal donné est de 1,56 pour le zirconium. De fortes contraintes de compression apparaissent alors dans l'oxyde. Globalement les contraintes augmentent avec l'épaisseur d'oxyde formée jusqu'à la transition cinétique où elles sont maximales [Roy-70, Bradhurst-70]. La présence d'un champ de contraintes dans l'oxyde influencerait la vitesse de transport des lacunes en "contractant" les chemins de diffusion. La diffusion de l'espèce oxydante étant de type lacunaire cela limiterait la diffusion de l'oxygène [Evans-78].

- soit la raréfaction des chemins de diffusion : ce second mécanisme envisagé justifie la diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène par une diminution de la fraction de joints de grains. Lors de l'oxydation, sous l'effet des contraintes de compression précédemment évoqué, la taille des grains augmente lorsque l'on se rapproche de l'interface métal/ oxyde [Sabol-75]. L'évolution de la taille des grains et la recristallisation de ceux-ci durant l'oxydation entraînent une diminution de la fraction de joints de grains dans la zirconium. La diffusion de l'oxygène s'effectuant préférentiellement aux joints de grains, il s'ensuit une diminution du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène [Garcia-94].

Toutes ces approches permettant d'expliquer l'écart à la loi parabolique considèrent la diffusion de l'oxygène comme le phénomène limitant unique de cette première étape.

### • Transition cinétique :

Après la formation d'une couche de zircon protectrice, dont l'épaisseur est de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$  à 300°C, la cinétique d'oxydation s'accélère. Cette transition est associée à une dégradation du caractère protecteur de la couche d'oxyde formée durant la période pré-transitoire.

Différentes hypothèses sont proposées pour expliquer la dégradation de la zircon pré-transitoire :

- l'augmentation des contraintes de compression est corrélée à la croissance de l'oxyde. A la transition cinétique, l'accumulation des contraintes de compression est telle que l'oxyde se rompt mécaniquement formant des fissures près de l'interface métal/oxyde où les contraintes de compression sont les plus importantes. Ces fissures sont parallèles à la surface corrodée et sont connectées à la surface par un réseau de fissures transversales. La couche d'oxyde perd sa cohésion permettant une diffusion rapide des espèces oxydantes vers le métal [Griggs-62].

- la seconde hypothèse est la transformation polymorphique quadratique/monoclinique. La zircon présente trois structures cristallines. En dessous de 1240°C, seule la phase monoclinique est stable. Comme les expériences portant sur l'étude de la cinétique d'oxydation sont effectuées à des températures bien plus faibles, la zircon monoclinique devrait être l'unique structure cristalline observée. Lors de l'étape pré-transitoire, la couche d'oxyde est formée majoritairement de grains de zircon monoclinique mais également de zircon quadratique. Certains auteurs [Godlewski-91, Brossard-99] ont mis en évidence une relation entre la phase quadratique et la cinétique d'oxydation. A la transition cinétique, la zircon quadratique se transforme en zircon monoclinique car le taux de contraintes à l'interface externe n'est plus suffisant pour la stabiliser [Godlewski-94]. Cette transformation se produit à partir de l'interface externe et le front se déplace vers l'interface interne. La différence de volume entre les zircons quadratique et monoclinique conduit à la formation de microfissures provoquant ainsi une augmentation du coefficient de diffusion de l'espèce oxydante.

- la naissance d'un réseau de petits pores (10 à 50 Å) pourrait être à l'origine de la transition cinétique [Cox-68]. Ces pores sont supposés être engendrés par un processus de recristallisation de l'oxyde. La transformation polymorphique quadratique-monoclinique pourrait générer la formation de ces pores [IAEA-98]. De plus ce processus de recristallisation favoriserait la formation d'une structure colonnaire facilitant la diffusion de l'espèce oxydante dans la couche d'oxyde [Roy-70].

Quel que soit le mécanisme adopté pour interpréter la transition cinétique, ce phénomène est lié à une perte de cohésion de la zircon formée au cours de la phase pré-transitoire.

### • Etape post-transitoire :

Plusieurs mécanismes sont également proposés pour expliquer le régime post-transitoire. Ces hypothèses sont étroitement liées à l'interprétation de la transition cinétique :

- Le premier mécanisme est lié à une transition cinétique due à la rupture mécanique de la couche d'oxyde à l'interface métal-oxyde. Cette hypothèse découle de l'observation fréquente de plusieurs transitions cinétiques successives associées à la formation de sous-couches d'oxyde d'épaisseurs comparables. L'oxyde croît par diffusion de l'oxygène par les joints de grains. Les contraintes de compression augmentent en "contractant" les joints de

grains. Lorsque ces contraintes sont trop importantes, il y a formation de fissures. La relaxation des contraintes dans la couche de zircone produit une "réouverture" des joints de grains donc une réaugmentation de la vitesse d'oxydation. Le processus se répète alors de manière cyclique [Bryner-79]. La cinétique d'oxydation peut être alors considérée comme une succession de lois paraboliques qui s'estompent quand le temps d'oxydation est très grand. Le déphasage progressif des régimes pré-transitoires conduit ainsi à un aspect linéaire moyen de la cinétique. Dans cette hypothèse, la connaissance de la cinétique de croissance du stade pré-transitoire suffirait à déterminer la cinétique d'oxydation globale [Parise-96].

- Le deuxième mécanisme est lié à une transition cinétique due à la transformation polymorphique quadratique-monoclinique de la zircone ou à la formation de pores. Un équilibre se crée entre la formation d'un oxyde protecteur à l'interface métal-oxyde et sa dégradation par transformation polymorphique et/ou par percolation des porosités [Dollins-83]. Dans ce cas, l'oxyde peut être divisé en deux sous-couches distinctes. A l'interface métal-oxyde, la zircone est dense et contrôle la diffusion de l'espèce oxydante. A l'interface externe, l'oxyde est poreux laissant pénétrer facilement l'oxydant.

### **III.3. Stabilisation de la phase quadratique**

Expérimentalement, la zircone est présente dans la couche d'oxyde sous deux formes allotropiques : la forme monoclinique ( $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>) et la forme quadratique ( $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>). D'après le diagramme binaire Zr-O [Abriata-86], seule la phase monoclinique stable thermodynamiquement en-dessous de 1200°C devrait être présente dans l'oxyde car la phase quadratique n'est stable qu'à partir de 1200°C. Différents phénomènes permettent de stabiliser la phase quadratique à des températures plus basses :

#### **- La taille des grains :**

La zircone quadratique possède une énergie libre de surface plus faible que la zircone monoclinique, c'est pourquoi des grains de taille faible favorisent la stabilisation de la zircone quadratique [Garvie-78]. Des études effectuées par diffraction de rayons X ont abouti à des tailles critiques de cristallites de zircone quadratique de l'ordre de 10 à 30 nm [Barberis-95, Parise-96]. La valeur exacte dépend de la température et de la pression durant les tests. L'augmentation du temps d'oxydation ou de la température entraîne une diminution du pourcentage de la phase quadratique dans la zircone sous forme de poudre. De plus, une diminution du pourcentage de la phase quadratique avec l'augmentation de la taille des cristallites (figure 17) a également été constatée [Barberis-95].

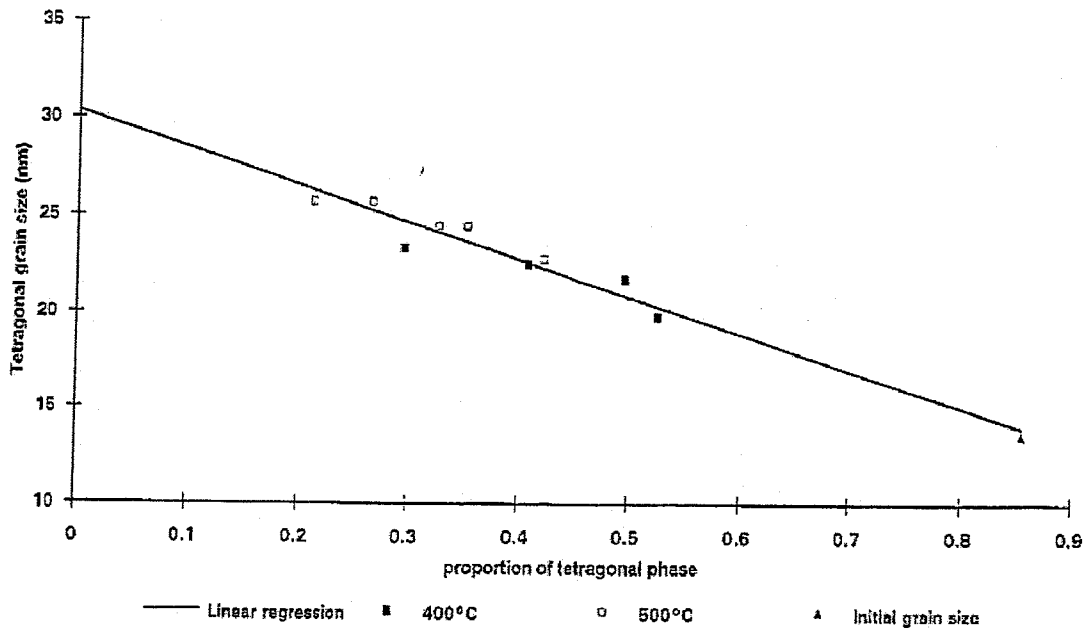


Figure 17 : Corrélation entre la taille des grains quadratiques et la proportion de phase quadratique [Barberis-95].

#### - La création de défauts ponctuels dans la structure :

La phase quadratique peut être stabilisée à température ambiante par des ions trivalents (Y, Ca, Mg, ...). L'introduction d'éléments ayant une valence inférieure à celle du zirconium modifie la structure de la zircone par un apport de lacunes qui favorisent la formation de zircone quadratique. Ce type de lacunes ponctuelles peut être aussi induit par des lacunes d'oxygène et par irradiation [Sickafus-99, Zhang-98].

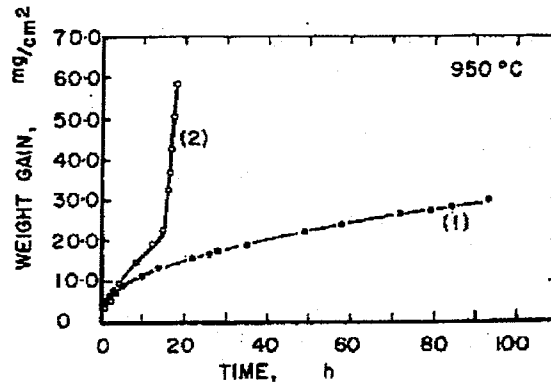
#### - Les contraintes de compression :

Il est connu que de fortes contraintes de compression se développent durant l'oxydation (rapport de Pilling Bedworth de 1,56 pour le zirconium). D'après le diagramme pression-température [Abriata-86, Arashi-82], une augmentation de la pression induit une diminution significative de la température de transformation  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> /  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>. L'ordre de grandeur des pressions de stabilisation de la phase quadratique pour des températures comprises entre 450°C et 600°C est de 2 à 3 GPa. Différents auteurs [Roy-70, Bradhurst-70] ont mesuré les valeurs de contraintes de compression dans la zircone. Ces expériences ont été effectuées pour des températures comprises entre 400°C et 700°C : les valeurs de contraintes de compression sont de l'ordre de 1 GPa. Ces résultats expérimentaux sont inférieurs à la pression de transition  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> /  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub> que l'on observe sur le diagramme pression-température. Mais il est à noter que ces valeurs expérimentales sont des valeurs moyennes et qu'il doit régner près de l'interface métal-oxyde des contraintes de compression plus élevées. La présence de ces contraintes de compression dans l'oxyde peut expliquer la présence de la phase quadratique.

### III.4. Facteurs affectant la cinétique d'oxydation

#### III.4.a. Influence du milieu oxydant

Différentes études ont montré que le milieu oxydant a une influence directe sur la cinétique d'oxydation. Lors d'oxydation sous oxygène, la présence d'impuretés dans le gaz telles que la vapeur d'eau induit une accélération de la cinétique d'oxydation (figure 18). La transition cinétique a lieu plus rapidement que lors de l'oxydation sous oxygène pur [Wallwork-65].



**Figure 18 :** Oxydation du zirconium à 950°C. Courbe (1) : Oxydation sous oxygène, Courbe (2) : Oxydation sous oxygène contaminé en eau à une pression de 23,8 mmHg [Wallwork-65].

L'examen de la coupe transverse de la couche d'oxyde met en évidence la présence de fissures perpendiculaires à l'interface métal-oxyde pénétrant dans le métal ce qui entraîne un accroissement localisé de l'oxydation. Ces fissures seraient dues aux tensions présentes dans l'oxyde et dans la solution solide métal-oxyde. Le processus d'oxydation se propagerait très rapidement dans ces fissures grâce à la présence de vapeur d'eau.

En ce qui concerne l'oxydation en milieu aqueux, la dégradation de la résistance à la corrosion du Zircaloy-4 dans des solutions de LiOH est bien connue du fait de l'ajout de lithine dans le fluide caloporteur des réacteurs à eau pressurisée afin d'élever le pH de l'eau. En présence de lithine, la cinétique d'oxydation est accélérée et il se forme un film d'oxyde poreux après une courte période d'oxydation. Pour des concentrations importantes d'hydroxyde de lithium, par exemple 0,5 mol/L [IAEA-98], la phase pré-transitoire de la cinétique d'oxydation disparaît et une cinétique linéaire se met en place dès le début de l'oxydation avec formation d'un oxyde poreux.

Des mécanismes ont été proposés pour expliquer l'augmentation de la cinétique d'oxydation sous l'effet de la lithine et ils sont les suivants :

- l'incorporation de  $\text{Li}^+$  dans les sites vacants de  $\text{Zr}^{4+}$  engendre une forte augmentation de la concentration de défauts anioniques ce qui augmente la diffusion de l'oxygène [IAEA-98],
- le lithium augmente le nombre de pores par dissolution préférentielle de zircone quadratique. La formation de nouveaux pores augmente le taux de corrosion en permettant un transfert rapide de l'oxygène à l'interface métal/oxyde. La zircone est recristallisée sous forme monoclinique [Cox-93-95].

Coriou *et al.* [Coriou-62] ont mis en évidence la présence d'un seuil critique, c'est à dire la concentration de lithine à partir de laquelle le Zircaloy subit une accélération de la corrosion. Ces expériences ont été reproduites pour des solutions de soude, de potasse et d'ammoniaque. A 360°C, le seuil critique de la lithine est de 1 g.l<sup>-1</sup> et pour NaOH, le seuil critique est de 12 g.l<sup>-1</sup>. La corrosion est légèrement plus importante dans une solution de KOH à 28 g.l<sup>-1</sup> que dans l'eau pure. Dans le cas de solution ammoniacale, aucune accélération de la corrosion n'a été observée. La valeur de la concentration critique n'est donc pas directement liée au pH de la solution. Le seuil critique dépend du cation présent dans la solution alcaline. De plus, l'accélération de la corrosion est d'autant plus importante que l'élément alcalin est de faible masse.

L'augmentation de la corrosion semble être liée à un effet de taille du cation alcalin. En effet, la corrosion du Zircaloy-4 dans différentes solutions alcalines équimolaires [Jeong-99] met en évidence une augmentation du gain de masse très sensible pour LiOH (figure 19).

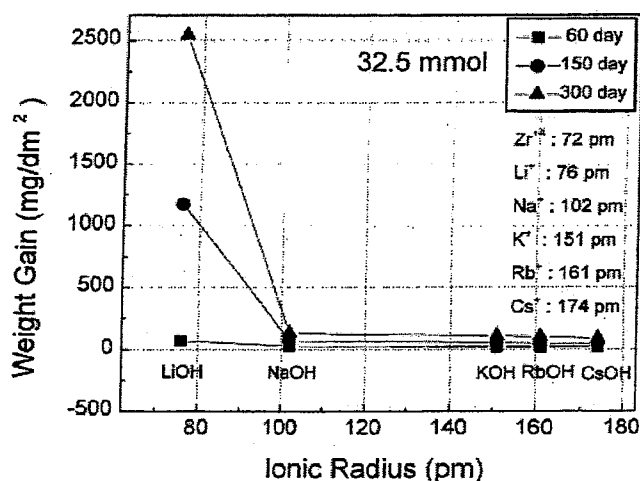
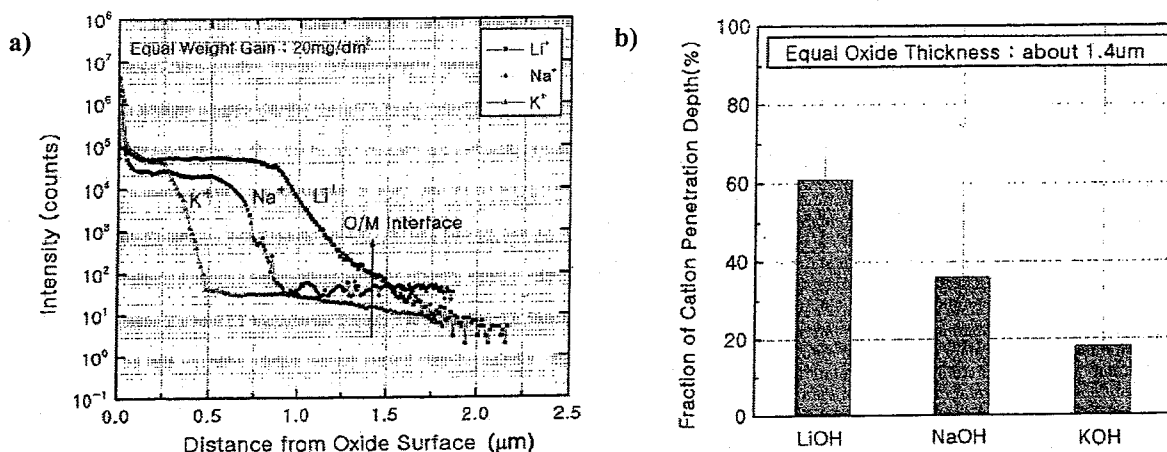


Figure 19 : Gain de masse en fonction du rayon ionique du cation de l'hydroxyalcalin [Jeong-99].

Des analyses par microscopie électronique à transmission permettent d'observer la formation de microstructures différentes selon la solution alcaline utilisée. Dans une solution de lithine, l'oxyde croît sous une forme équiaxe en régime pré et post-transitoire. Dans une solution de soude, on observe des grains colonnaires durant la phase pré-transitoire et des grains équiaxes en régime post-transitoire, alors que, dans une solution de KOH, des grains colonnaires sont formés.

Les différentes cinétiques de corrosion dans des solutions alcalines et les différentes microstructures des oxydes semblent être dues à l'incorporation de cations dans l'oxyde de zirconium. On peut supposer que le cation contrôle la microstructure de l'oxyde, son mécanisme de croissance et donc la cinétique d'oxydation.

Pour des épaisseurs identiques d'oxyde, la profondeur de pénétration du cation alcalin dépend de son rayon ionique [Jeong-99b] et décroît selon l'ordre Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> (figure 20).

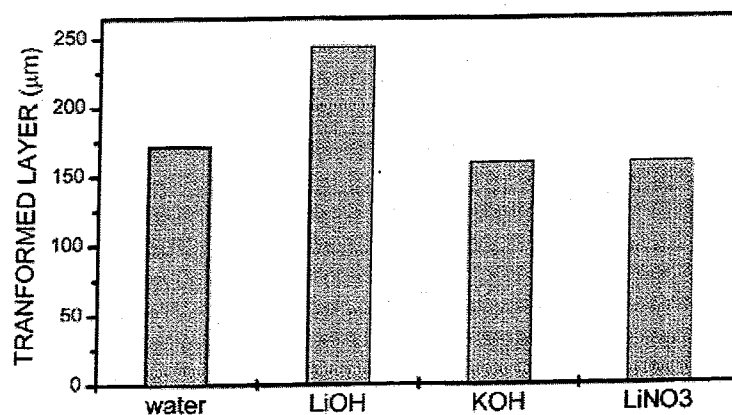


**Figure 20 :** a) Répartition en profondeur obtenue par SIMS de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  dans des oxydes d'épaisseurs identiques formés dans différentes solutions alcalines à  $32,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ . b) Fraction de cation ayant pénétré dans la couche d'oxyde formée dans une solution alcaline à  $32,5 \text{ mmol.l}^{-1}$  [Jeong-99b].

Ce phénomène serait dû à la différence de rayon ionique entre les cations alcalins et  $\text{Zr}^{4+}$ . Les rayons ioniques de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Zr}^{4+}$  étant voisins ( $\text{Li}^+=76 \text{ pm}$  et  $\text{Zr}^{4+}=72 \text{ pm}$ ), la substitution du zirconium par le lithium est facilitée, alors que les rayons ioniques de  $\text{Na}^+$  ( $102 \text{ pm}$ ) et  $\text{K}^+$  ( $138 \text{ pm}$ ) sont beaucoup plus importants ce qui rend la substitution plus difficile.

L'incorporation de  $\text{Li}^+$  dans l'oxyde génère une augmentation du nombre de lacunes anioniques ce qui entraîne une élévation de la vitesse de diffusion de l'oxygène. Pour des solutions de lithine fortement concentrées, la présence de  $\text{Li}^+$  dans l'oxyde induit une modification de la morphologie de l'oxyde. La transformation d'une structure colonnaire à une structure équiaxiale serait à l'origine d'une forte accélération de la corrosion.

Kim *et al.* [Kim-99] ont mené des expériences sur de la zircone quadratique stabilisée par de l'oxyde d'yttrium. La dégradation de la zircone par transformation quadratique-monoclinique n'est accélérée qu'en présence d'une solution de LiOH à 350 ppm de Li, mais pas pour des solutions de NaOH, KOH et  $\text{LiNO}_3$  avec les mêmes concentrations de cation (figure 21).



**Figure 21 :** Dégradation de la zircone quadratique stabilisée à 3 % mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  par la transformation quadratique-monoclinique dans différentes solutions. Les différentes solutions alcalines ont une concentration de 350 ppm de cation alcalin [Kim-99].

Dans une solution de lithine à 3,5 ppm, cette transformation n'est pas plus rapide que dans une solution d'eau. D'après les auteurs, la dégradation de la zircone quadratique est liée à des contraintes dues aux interactions des ions  $\text{OH}^-$  et des lacunes d'oxygène. L'augmentation de la concentration des lacunes d'oxygène par substitution de Li dans la matrice de zircone contribue à l'augmentation de l'interaction des ions  $\text{OH}^-$  avec les lacunes d'oxygène, et accélère ainsi la transformation quadratique-monoclinique.

De nombreux auteurs ont donc observé cette accélération de la cinétique d'oxydation du zirconium et de ses alliages dans des solutions alcalines. De plus certains auteurs ont mis en évidence en plus de l'augmentation de la vitesse d'oxydation, un phénomène de dissolution de la zircone.

Coriou [Coriou-62] a observé des crevasses à la surface de ces échantillons d'oxyde de zirconium. La vitesse de dissolution d'échantillons stabilisés par de l'oxyde d'yttrium est de l'ordre de  $4 \mu\text{g}.\text{dm}^2.\text{h}^{-1}$  dans de l'eau pure à  $288^\circ\text{C}$  et cette valeur est doublée pour des expériences effectuées à pH 9,6 dans une solution de NaOH dans les mêmes conditions de température [Nishino-97].

Les solutions alcalines ont une influence très marquée sur la cinétique d'oxydation du zirconium et de ses alliages. Le mécanisme d'oxydation n'est pas clairement établi mais un certain nombre d'observations révèle un lien entre les cations alcalins et le taux d'oxydation.

En résumé, les principales caractéristiques de l'oxydation du zirconium et du Zircaloy-4 en milieu alcalin sont les suivantes :

- augmentation de la cinétique d'oxydation en milieu basique,
- à pH équivalent, accélération de la cinétique d'oxydation avec l'augmentation du rayon de l'ion alcalin,
- différence de morphologie de l'oxyde en fonction de l'ion alcalin utilisé,
- accélération de la transformation quadratique-monoclinique dans une solution de lithine,
- dissolution importante de la zircone.

#### **III.4.b. Influence des éléments d'addition dans l'alliage**

En comparant l'oxydation du zirconium Van Arkel à celle du Zircaloy-4, on observe que la vitesse d'oxydation du métal pur est plus importante que celle de l'alliage à  $400^\circ\text{C}$  en vapeur. Après 24 heures, la vitesse d'oxydation s'accélère pour le zirconium Van Arkel alors qu'elle est toujours parabolique pour le Zircaloy-4. De plus, contrairement à l'alliage, on ne détecte plus de zircone quadratique dans la couche d'oxyde formée sur le zirconium. Cette différence de comportement entre le zirconium et le Zircaloy-4 peut s'expliquer par la présence des éléments d'addition dans ce dernier.

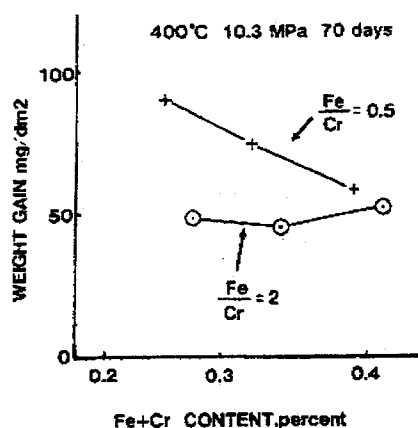
Le Zircaloy-4 renferme de faibles quantités d'étain, de fer, de chrome et d'oxygène afin d'améliorer ses caractéristiques. Il est donc important de comprendre le mécanisme d'interaction des éléments d'alliage avec l'oxydation du matériau. Chacun des éléments d'alliage a son importance que nous allons détailler.

L'étain stabilise la phase  $\alpha\text{-Zr}$ , c'est à dire qu'il augmente la température de la transformation  $\alpha\text{-}\beta$ . Dans la gamme de température usuelle de fabrication du Zircaloy-4,



l'étain est soluble dans la phase  $\alpha$ -Zr et forme alors une solution solide de substitution [Abriata-83]. Cependant, aux températures d'utilisation en réacteur (350°C), la solubilité de l'étain dans  $\alpha$ -Zr est plus faible. D'après le diagramme binaire, les précipités sont de type  $Zr_4Sn$ . L'oxygène stabilise aussi la phase  $\alpha$ -Zr. En solution solide dans  $\alpha$ -Zr jusqu'à environ 29 % at., les atomes d'oxygène sont situés dans les sites octaédriques de la maille hexagonale. L'oxygène et l'étain améliorent tous deux les propriétés mécaniques de l'alliage mais n'améliorent pas la résistance à la corrosion.

Le fer et le chrome ont une très faible solubilité dans la matrice  $\alpha$ -Zr. Ils sont donc présents dans l'alliage sous forme de précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  (phase de Laves) ou plus rarement  $Zr_3Fe$ . Les quantités respectives de fer et de chrome dans les précipités sont comparables aux quantités nominales introduites dans l'élaboration de l'alliage (généralement  $Fe/Cr \sim 1,7-2$ ). Le fer abaisse sensiblement les vitesses d'oxydation pour des teneurs supérieures à 0,1% en poids pour un ratio  $Fe/Cr \sim 0,5$  (figure 22).



**Figure 22 :** Influence sur le gain de masse du pourcentage de (Fe+Cr) dans la matrice et du ratio Fe/Cr dans une matrice de Zr - 1,4 % Sn [Charquet-88].

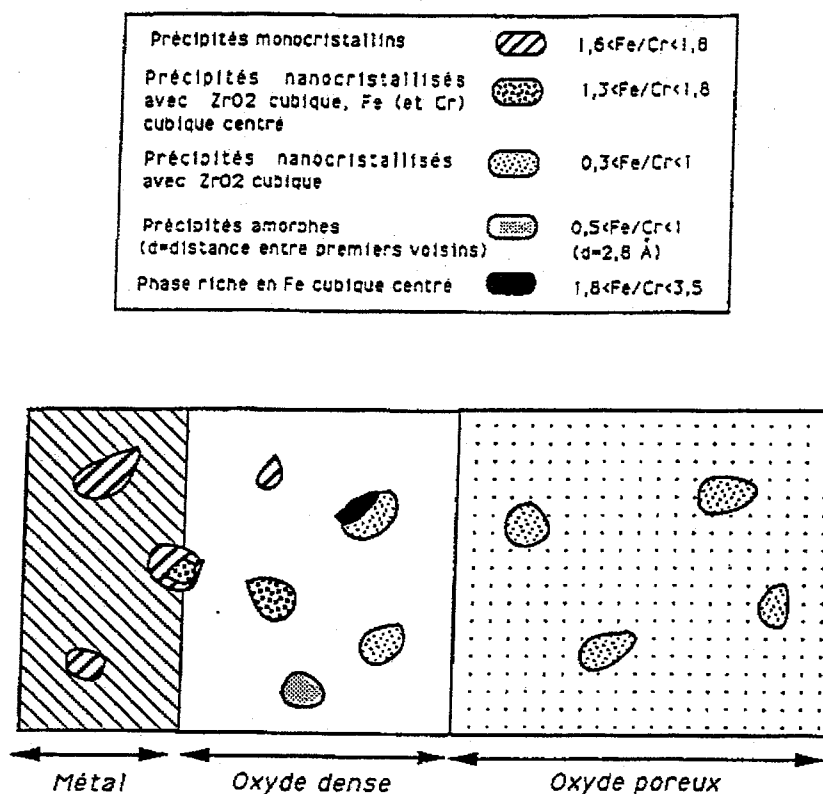
Le chrome ne semble pas avoir d'effet direct sur l'oxydation, par contre il joue un rôle important dans les précipités. En effet, la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 est minimale pour un rapport Fe/Cr compris entre 1,5 et 5.

L'évolution des précipités pendant l'oxydation peut être décrite en 4 points :

- Tout d'abord, dans la couche interne compacte, l'oxydation ne concerne que la matrice de zirconium. Les précipités conservent leur structure et leur composition, ils sont incorporés dans la couche d'oxyde à l'état métallique.
- A une distance de 0,5 à 1  $\mu m$  de l'interface métal-oxyde, les précipités s'oxydent à leur tour. L'oxydation est sélective. Dans un premier temps, le zirconium s'oxyde, puis le chrome et enfin le fer. Cette oxydation successive peut être envisagée d'un point de vue thermodynamique. En effet, le tracé du diagramme d'Ellingham des enthalpies de formation des oxydes purs indique le même ordre de stabilité relative des oxydes formés. De plus on observe une augmentation du volume des précipités due à l'oxydation. Initialement monocristallins, les précipités sont maintenant nanocristallisés et riches en zircone cubique.
- Après oxydation, leur composition chimique change. Les précipités relâchent une partie du fer dans la matrice oxydée.

- Dans la couche externe poreuse, les précipités ne subissent plus de modification de composition chimique ni de structure.

La figure suivante récapitule les évolutions de structure et de composition chimique des précipités au cours de leur incorporation dans la couche d'oxyde.



**Figure 23** : Schéma résumant les évolutions de structure et de composition chimique subies par les précipités  $Zr(Fe,Cr)_2$  lors de leur incorporation dans une couche d'oxyde formée sur du Zy-4 [Pecheur-93].

La prolongation du stade pré-transitoire et la stabilisation de la zircone quadratique dans le Zircaloy-4 après les premiers stades d'oxydation pourraient s'expliquer par la présence de ces précipités qui peuvent agir sur le processus d'oxydation de deux manières différentes :

- Effet chimique :

Le fer est un dopant chimique, il permet de stabiliser la zircone quadratique. Le rejet de fer dans la matrice oxydée pourrait prolonger la stabilisation de la zircone quadratique et ainsi augmenter la durée du stade pré-transitoire.

- Effet mécanique :

A quelques centaines de nanomètres de l'interface métal-oxyde, les précipités commencent à s'oxyder à leur tour. Leur oxydation s'accompagne d'une augmentation de volume comprise entre 20 et 75%. Ceci induit des contraintes de compression qui permettent de prolonger la stabilisation de la zircone quadratique.

Ces deux phénomènes permettent de retarder la transition et d'augmenter l'épaisseur de la couche de zircone dense. Comme la vitesse d'oxydation post-transitoire est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers cette couche dense, l'augmentation de son épaisseur pourrait expliquer la bonne résistance à l'oxydation du Zircaloy-4 et le ralentissement de la cinétique d'oxydation post-transitoire.

L'ensemble de ces données nous servira de base pour notre étude dont nous présenterons la méthodologie dans le chapitre suivant.

# Chapitre II

## Méthodes expérimentales

Nous avons élaboré une méthodologie qui a eu pour objectif :

- 1) de préparer des échantillons qui offrent, en première approche, une représentativité de l'oxyde de la face interne de la gaine,
- 2) d'introduire par implantation ionique dans la couche oxydée les espèces étudiées,
- 3) de soumettre ces échantillons à la corrosion en eau basique durant différentes durées et à trois températures,
- 4) de procéder à chaque étape aux analyses permettant de caractériser l'évolution du matériau et des profils des espèces implantées.

La figure suivante récapitule les différentes phases du mode opératoire.

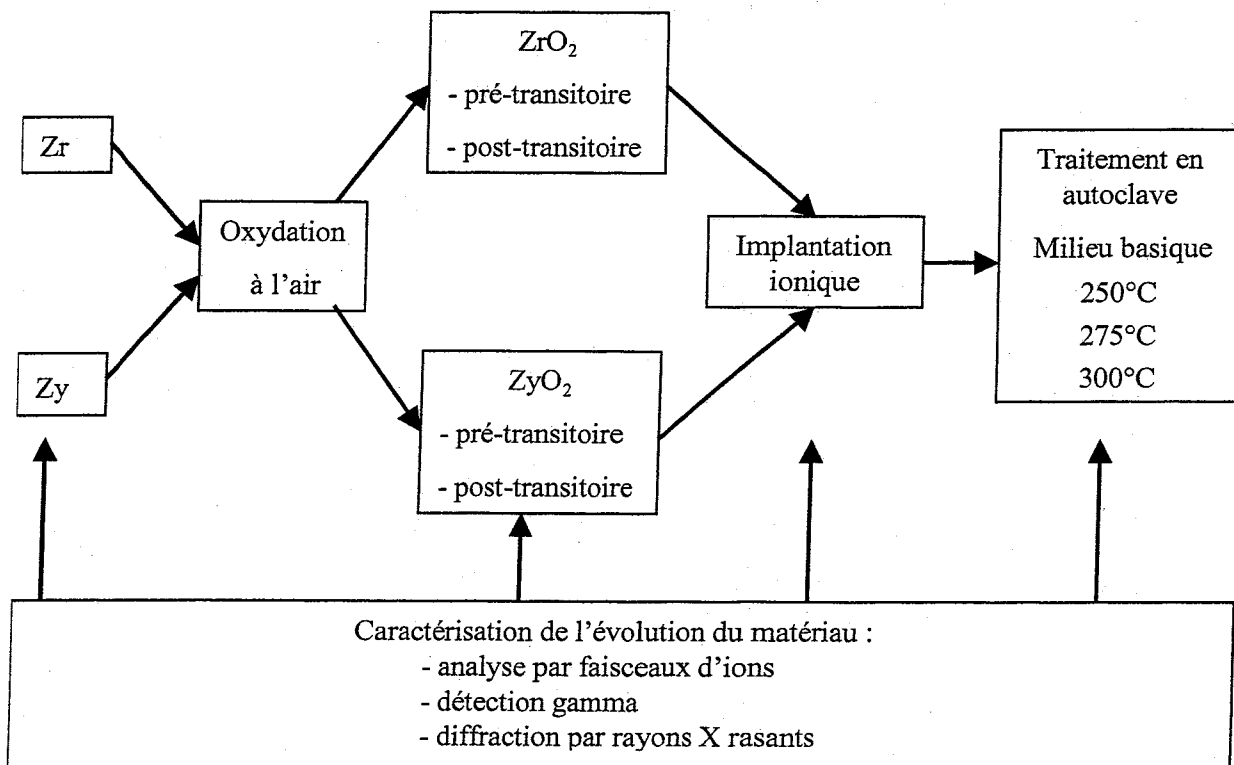


Figure 1 : Récapitulatif du mode opératoire.

## I. Préparation des échantillons

Nous avons choisi de mener en parallèle des expérimentations sur des échantillons de zirconium (notation utilisée : Zr) d'une part et de Zircaloy-4 (notation utilisée : Zy) afin d'observer éventuellement le rôle des éléments d'alliage. Dans le but de réaliser notre étude sur une gamme la plus large possible d'oxydes représentatifs nous avons réalisé l'oxyde de surface par une oxydation à sec et choisi les conditions d'oxydation de manière à former des oxydes avant et après le point de transition entre la cinétique d'oxydation parabolique et la cinétique d'oxydation linéaire. Nous avons adopté les notations suivantes : les oxydes formés à partir des échantillons de zirconium seront notés respectivement  $ZrO_2$  pré-transitoire et  $ZrO_2$  post-transitoire alors que les oxydes formés à partir des échantillons de Zircaloy-4 seront notés  $ZyO_2$  pré-transitoire et  $ZyO_2$  post-transitoire.

Nous allons maintenant détailler chaque étape de la préparation des échantillons.

### I.1. Polissage

Le polissage des échantillons est l'étape indispensable à toute étude de caractérisation de surface. L'obtention de manière reproductible d'une surface plane et de faible rugosité est destinée à définir de manière précise la surface de l'échantillon et à éliminer l'influence de la rugosité.

Des échantillons de 1 cm x 1 cm sont découpés avec une scie diamantée. Le polissage est effectué en plusieurs étapes. Tout d'abord, les échantillons sont dégauchis grossièrement avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante : 800, 1000 et 1200 (Presi). Ensuite, des feutres utilisés avec des pâtes abrasives diamantées (9  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , et 3  $\mu\text{m}$ ) permettent d'affiner le polissage. On obtient alors un poli miroir. Entre chaque étape du polissage, les échantillons sont nettoyés avec de l'alcool propylique dans un bain à ultrasons.

### I.2. Oxydation à l'air

Afin d'étudier l'oxyde dans les deux phases de la cinétique, les échantillons sont préparés de manières différentes: - les oxydes pré-transitoires sont obtenus à l'air après 5 h à 450°C.

- les oxydes post-transitoires sont obtenus à l'air après 40 h à 600°C.

L'oxyde pré-transitoire doit être préparé à une température inférieure à 500°C pour ne pas modifier l'état métallurgique de la matrice.

Placés dans un four tubulaire, les échantillons sont oxydés à différentes températures. La température est contrôlée par un thermocouple de type K. Les échantillons sont maintenus dans une nacelle en alumine. Une circulation d'air à flux constant est induite à un débit de 60 ml/min pour assurer une bonne reproductibilité. La figure 2 présente un schéma du montage d'oxydation.

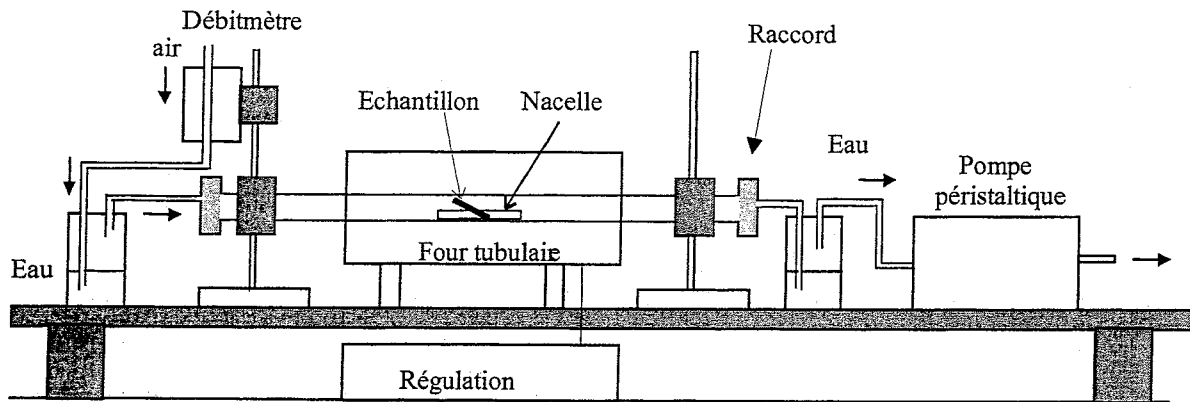


Figure 2 : Schéma du montage pour l'oxydation des échantillons.

## II. Implantation ionique

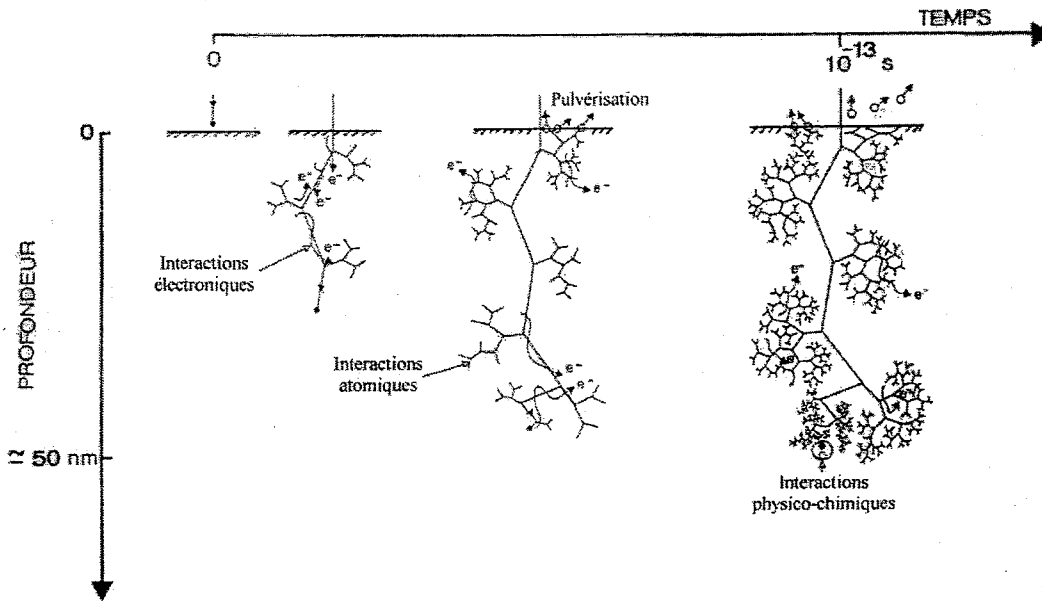
Pour caractériser la dissolution de la surface oxydée des échantillons soumis aux traitements de corrosion en autoclave nous avons utilisé un marqueur, l'euprium, introduit par implantation ionique dans l'oxyde. D'autre part nous avons effectué l'étude du relâchement en iode d'échantillons oxydés. Nous avons fixé les conditions d'implantation de sorte que le profil d'implantation du marqueur euprium utilisé pour signer la dissolution de la zircone soit identique à celui de l'iode. Soulignons toutefois qu'à aucun moment les échantillons n'ont subi d'implantations cumulées en euprium et en iode, les études de dissolution et de relâchement étant indépendantes.

### II.1. Principe

L'implantation ionique est un procédé qui permet d'introduire un élément en quantité connue dans une matrice à une profondeur choisie. Cette technique permet d'accélérer tous types d'ions produits à partir d'un gaz ou d'un métal sous une différence de potentiel allant du keV à la centaine de keV. Ce traitement répartit selon une distribution proche d'une gaussienne l'ion implanté ce qui évite une interface abrupte entre le substrat et l'élément étudié. Les composés chimiques créés par cette technique ne répondent pas aux lois de la thermodynamique, du fait de la vitesse de refroidissement : les limites de solubilité peuvent donc être dépassées. Les principales limitations de ce traitement sont les suivantes :

- l'épaisseur traitée reste généralement inférieure à  $0,5 \mu\text{m}$ ,
- l'implantation doit être effectuée sous vide (risque de pollution, taille de l'échantillon...),
- la température d'implantation n'est pas toujours aisée à maîtriser.

La pénétration des ions dans la matière entraîne un ensemble de phénomènes qui surviennent au cours des pertes d'énergie subies par les particules. Le développement dans l'espace et dans le temps d'une cascade de collisions induite par la pénétration d'un ion dans la matière est schématisé sur la figure 3.

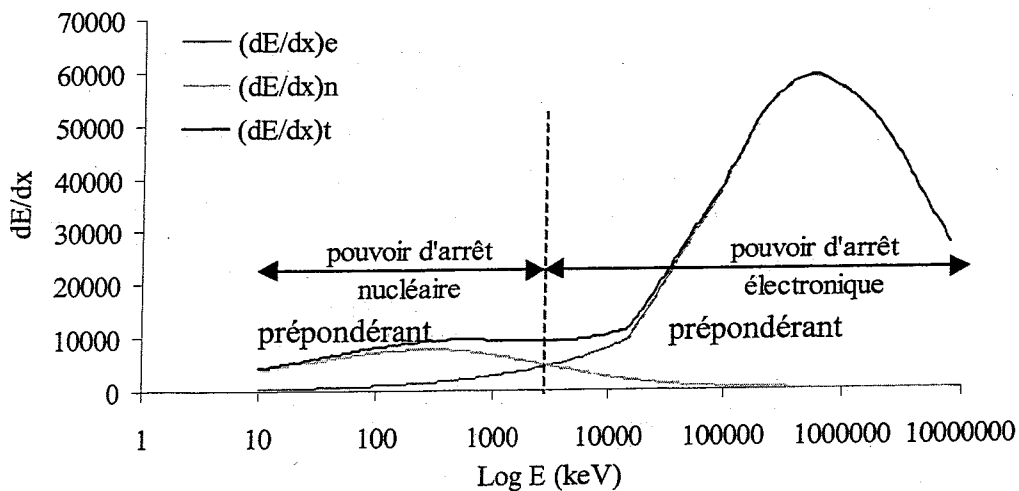


**Figure 3 :** Représentation schématique du développement dans l'espace et le temps de la cascade de collisions induite par la pénétration d'un ion dans une matrice.

Le processus de perte d'énergie des particules incidentes pénétrant dans le solide met en jeu deux phénomènes principaux :

- Les collisions directes entre les ions et les atomes de la cible, qui conduisent à la perte d'énergie dite *nucléaire*  $(dE/dx)_n$  ; il en résulte une distribution de dommages créés par les nombreux déplacements d'atomes le long de la trajectoire de la particule incidente.
- Les interactions avec les électrons provoquent l'excitation et l'ionisation des atomes du solide, conduisant à la perte d'énergie dite *électronique*  $(dE/dx)_e$ .

La figure 4 illustre la prédominance des ces types d'interaction en fonction de l'énergie dans le cas de l'euporium pénétrant dans la zircone.



**Figure 4 :** Dépendance en énergie des pouvoirs d'arrêts nucléaires et électroniques de la zircone pour l'euporium.

Dans le domaine énergétique de l'implantation ionique, typiquement entre 50 et 800 keV, la perte d'énergie est due principalement à l'interaction élastique entre la particule chargée et un atome du milieu, provoquant des déplacements en chaînes des atomes voisins. Ces cascades de collisions sont responsables de dommages tels que la formation de lacunes et de défauts interstitiels. De plus, pour les atomes-cibles proches de la surface, il existe un phénomène de pulvérisation qui donne lieu à une abrasion de la surface de l'échantillon.

Afin de simuler ces différents événements suivant les conditions d'implantation, l'emploi d'un code de calcul est nécessaire. Le code SRIM-96 (The Stopping and Range of Ions in Matter) permet de connaître différentes distributions, telles que la distribution des ions, des lacunes, des ionisations et calcule les rendements de pulvérisation [Ziegler-85]. Le principe de SRIM-96 consiste à simuler chaque événement survenant au cours d'une cascade de collisions par la méthode de Monte-Carlo. Le traitement d'un événement qui constitue le choc entre deux particules, l'une en mouvement, l'autre au repos, s'effectue en calculant le transfert d'énergie au cours du choc. La distribution résultant de la simulation, que l'on peut estimer gaussienne en première approximation, est caractérisée par deux paramètres :

- $R_p$  : parcours moyen projeté des ions incidents,
- $\Delta R_p$  : écart-type de la distribution.

La structure cristalline ainsi que la texture du matériau ne sont pas prises en compte par le code de simulation et peuvent avoir une influence sur le pouvoir d'arrêt du matériau. Ceci explique en partie qu'une légère disparité peut être observée entre les valeurs des parcours moyens calculées et les valeurs expérimentales.

## **II.2. Dispositifs expérimentaux**

Les implantations ioniques ont été réalisées sur les deux implanteurs-séparateurs d'isotopes de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. L'implanteur dit de basse énergie a une tension d'accélération de 10 à 100 kV, mais un dispositif de post-accélération permet de porter cette tension à 200 kV. L'implanteur de haute énergie a une tension d'accélération de 100 kV à 400 kV. Pour des fluences peu élevées, il est possible de travailler avec des ions deux fois chargés et d'atteindre ainsi 800 keV.

Les implanteurs-séparateurs d'isotopes sont classiquement composés de trois parties : la source d'ions, l'électroaimant d'analyse et la chambre de collection. L'implanteur de haute énergie est schématisé sur la figure 5.



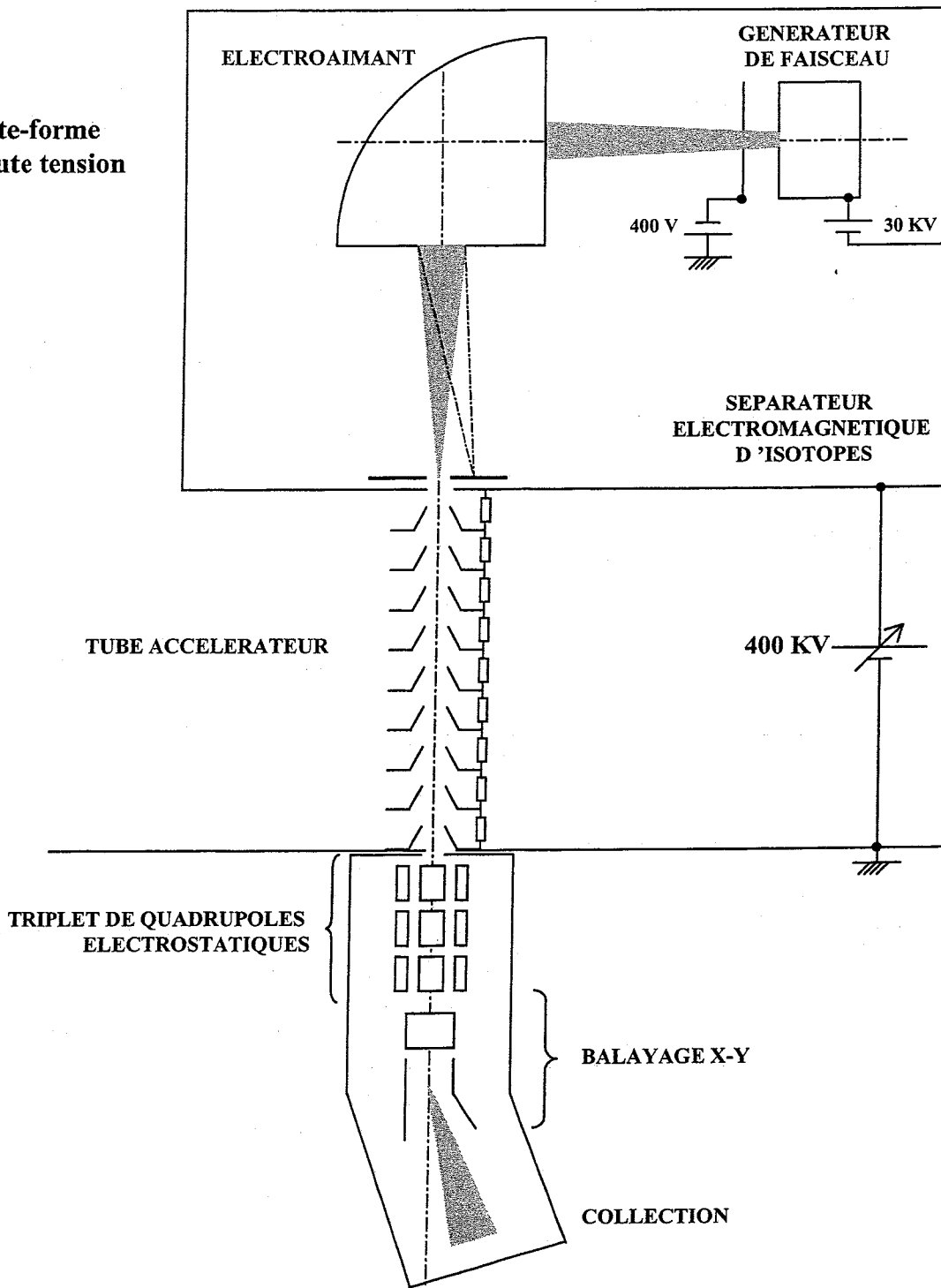


Figure 5 : Schéma de l'implanteur-séparateur de haute énergie de l'IPNL.

La source d'ions est constituée d'une chambre en graphite et d'une cathode chaude en tungstène émettant des électrons qui ionisent le gaz injecté ou le composé chimique vaporisé en général à l'état de chlorure. Le détail de la source d'ions de l'implanteur-séparateur haute énergie est présenté figure 6. Dans le cas de l'iode stable, l'élément est apporté par de l'iodoéthane entraîné par un gaz neutre. En ce qui concerne l'implantation d'euprémium, celui-ci provient du trichlorure d'euprémium. Pour des éléments très réfractaires, les composés sont chlorurés in situ par injection de tétrachlorure de carbone dans le four qui peut être chauffé jusqu'à une température de 1400°C.

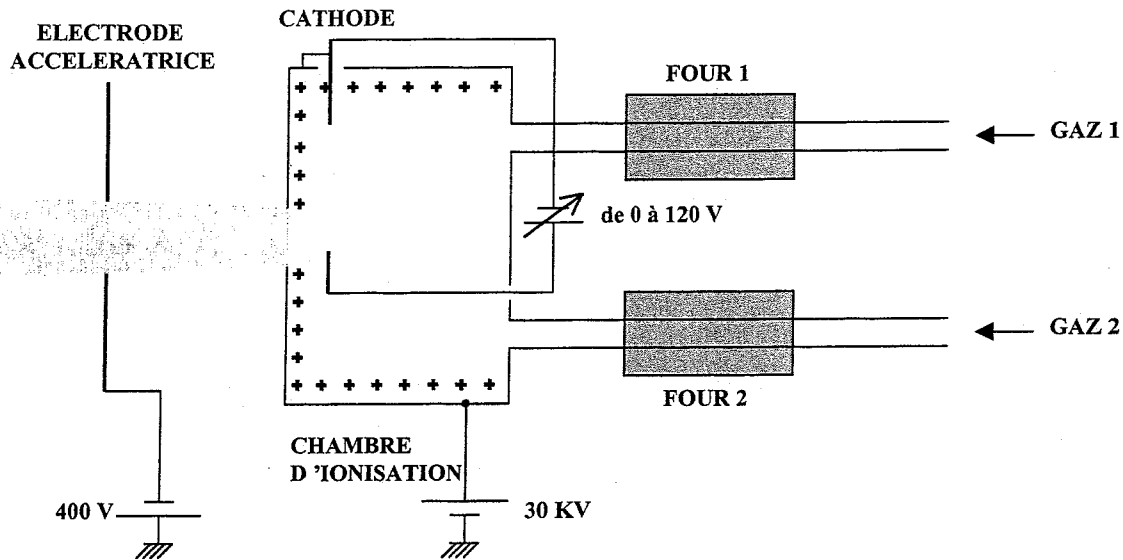


Figure 6 : Schéma de la source d'ions.

Les ions ainsi créés sont ensuite accélérés par la différence de potentiel existant entre la source (portée à la haute tension de 30 kV) et l'électrode accélératrice (portée au potentiel de - 400V). L'électroaimant d'analyse effectue ensuite une séparation des ions suivant le rapport  $q/m$  où  $q$  représente la charge de l'ion et  $m$  la masse de l'ion.

Dans la chambre de collection, un diaphragme permet de délimiter le faisceau d'ions à implanter sur la cible qui est au potentiel de la terre. Une grille à laquelle on applique une tension de -500 volts, permet de rapatrier les électrons éjectés lors de l'implantation sur le porte-cible afin d'obtenir une mesure correcte du nombre de charges reçues par la cible. L'intégration de ce courant indique la dose d'éléments implantés. L'homogénéité de l'implantation est assurée sur l'implanteur de basse énergie par un mouvement mécanique de va-et-vient de l'échantillon dans un plan perpendiculaire au faisceau. Dans le cas de l'implanteur 400 kV, l'homogénéité est assurée par un balayage électrostatique en X et en Y du faisceau.

Les implanteurs-séparateurs d'isotopes fonctionnent avec un vide de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa dans la chambre d'implantation, obtenu par des pompes à diffusion équipées de piège à azote liquide (pour l'implanteur basse énergie) ou par l'association de pompes turbomoléculaires et cryogéniques (pour l'implanteur haute énergie).

### II.3. Implantation ionique d'éléments stables

Pour notre étude, les implantations ioniques d'éléments stables ont été effectuées à l'aide de l'implanteur-séparateur d'isotopes de haute énergie. Nous avons implanté deux éléments : l'euprium et l'iode.

D'une part, nous avons implanté l'euprium 153 en tant que marqueur de la couche d'oxyde afin de déterminer la cinétique de dissolution de la zircone. La validité de ce marqueur sera démontrée dans le chapitre IV.

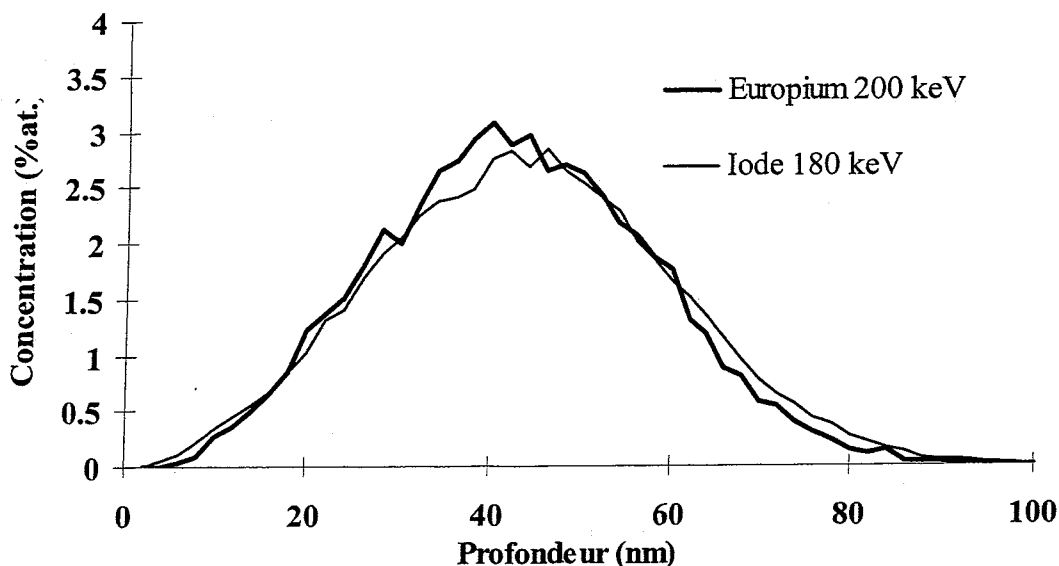
D'autre part, nous avons choisi d'étudier la migration d'un produit de fission particulier, l'iode.

La méthodologie consiste à étudier chacun de ces deux phénomènes (dissolution et diffusion) de manière indépendante en menant en parallèle des études sur de la zircone pré-transitoire et sur de la zircone post-transitoire. Dans tous les cas, la RBS est utilisée pour déterminer l'évolution des profils des éléments implantés. Nous avons adopté des doses d'implantation de  $1 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, valeur qui est imposée par la limite de sensibilité de la RBS. Nous avons choisi les énergies d'implantations des différents ions afin d'obtenir des parcours moyens identiques pour chacun des éléments étudiés. Le recouvrement entre les profils d'implantation de l'iode et de l'euprimum présentés sur la figure 7 facilitera par la suite la comparaison entre les deux mécanismes responsables du relâchement : la dissolution de la zircone et la diffusion de l'iode.

Le tableau 1 récapitule les énergies d'implantation choisies ainsi que les valeurs de parcours moyen et de dispersion des différents ions implantés dans la zircone, d'après le calcul SRIM-96.

**Tableau 1 :** Conditions d'implantation de l'euprimum et de l'iode dans la zircone.

Isotope implanté	Euprimum 153	Iode 127
Energie d'implantation (keV)	200	180
Dose d'implantation (at.cm <sup>-2</sup> )	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$
Rp (nm)	42	43
$\Delta Rp$ (nm)	15	16



**Figure 7 :** Profils de distribution de l'iode et de l'euprimum simulés par SRIM-96 avec une dose de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>.

## II.4. Implantation d'iode radioactif

Ces implantations ont également été effectuées à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, sur l'implanteur de 100 kV à partir d'ions monochargés. Elles permettent d'étudier la migration de l'iode à l'état de trace et de déterminer l'influence de la concentration. L'iode 131 provient d'une solution aqueuse d'iodure de sodium commercialisée par CIS Bio international du groupe ORIS, dépendant du CEA. Telle quelle, cette solution ne peut pas alimenter la source d'ions de l'implanteur car la présence d'eau retarde la vaporisation de l'iode. Pour l'implantation, il est nécessaire de mettre l'iode sous forme d'un produit organique volatil. Nous procédons alors à un échange isotopique entre la solution aqueuse active de NaI (notée NaI\*) et l'iodoéthane stable, peu soluble dans l'eau. Environ 1,5 ml de la solution de NaI\* sont mis en contact avec 0,5 ml d'iodoéthane dans un tube eppendorf. Après cinq minutes d'agitation, le mélange repose une nuit à température ambiante, afin d'atteindre l'équilibre d'échange. Ensuite, nous prélevons la phase organique à présent radioactive avec une seringue et nous l'injectons dans la source de l'implanteur. La phase aqueuse contient encore de l'iode 131, il est donc possible de procéder à un nouvel échange isotopique. Toutes ces manipulations ont été effectuées dans un laboratoire "chaud" avec un contrôle de la radioactivité ambiante.

Afin de régler en masse l'implanteur, il est nécessaire d'utiliser un faisceau de xénon 131. Bien qu'il soit utilisé en début d'expérience et en faible quantité, le xénon résiduel s'implante dans nos échantillons à une dose moyenne de  $1 \times 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>. Pour réduire la proportion de xénon implanté, nous devons utiliser des solutions d'iodoéthane ayant la plus forte activité spécifique possible.

Les doses d'iode 131 implantées sont de l'ordre de  $1 \times 10^{10}$  at. cm<sup>-2</sup>, correspondant à une activité pour chaque échantillon de l'ordre de 10 000 Bq. Cette activité est mesurée par spectrométrie gamma après implantation. Dans ces conditions d'implantation, les ions I\* sont accélérés à une énergie de 100 keV. Le tableau 2 récapitule les caractéristiques d'implantations de l'iode 131.

Tableau 2 : Conditions d'implantation de l'iode 131.

Energie d'implantation (keV)	Dose d'implantation (at.cm <sup>-2</sup> )	Rp (nm)	ΔRp (nm)
100	$1 \times 10^{10}$	27	10

## III. Dispositif de corrosion

### III.1. Description du milieu utilisé

Après le procédé PUREX, les résidus solides, dont les coques, sont conditionnés dans du béton. Dans le cas du stockage souterrain, la connaissance des mécanismes mis en jeu dans le relâchement d'activité lors du contact entre les coques et l'eau est nécessaire pour évaluer la rétention des radioéléments dans le conteneur. Les eaux souterraines, après avoir corrodé les conteneurs en acier inoxydable, vont s'infiltrer dans le colis. L'eau va ainsi lixivier les éléments présents dans la matrice bétonnée. Par ce processus, l'eau infiltrée se charge des ions du ciment et devient basique. Cette solution est couramment appelée "eau cimentaire" ou "eau de béton". La préparation de cette eau cimentaire est indiquée en figure 8. Cette solution est

composée de nombreux éléments pouvant subir des altérations à hautes températures et gêner les analyses de surface.

C'est pourquoi, nous avons reproduit le pH de la solution, sans faire intervenir tous les ions présents dans l'eau cimentaire. Le milieu utilisé pour les tests en autoclave est de l'eau distillée additionnée de 16,830 g de KOH et de 2,867 g de NaOH pour un litre de solution. Le pH de la solution à 25°C est alors de 13,5.

## PREPARATION D'UNE EAU CIMENTAIRE CPA

Une composition d'une eau cimentaire peut être simulée à l'aide du code de calcul MINEOL (Westall et al, 1976, Schweingruber 1982). Dans une composition d'eau cimentaire à pH= 13,2, 99,8 % du magnésium (II) et 45,4% du fer (III) se trouvent précipités sous formes d'hydroxydes, respectivement  $Mg(OH)_2$  et  $Fe(OH)_3$ .

Le protocole expérimental permettant d'obtenir des eaux interstitielles de béton CPA est le suivant. Pour un litre de solution il faut:

$Al_2(SO_4)_3, 18 H_2O$	58,64 mg
$Fe_2(SO_4)_3, 9 H_2O$	4,86 mg
$K_2SO_4$	953,7 mg
$MgSO_4, 7 H_2O$	2,45 mg
NaOH, (pastilles)	2867 mg
KOH (pastilles)	16830 mg
$Na_2SiO_3$ solution à $2,58 \times 10^{-3} M$	78 cm <sup>3</sup>

La CERILH (Centre d'Etude et de Recherche Industriel sur les Liants Hydrauliques) (COURTAULT 1984) donne la procédure à suivre.

Il est nécessaire d'introduire les produits en solution sous forme de sels très solubles (principalement des sulfates) en respectant l'ordre suivant :

- Il convient d'introduire d'abord les sulfates d'aluminium , de fer et de potassium,
- rajouter le sulfate de magnésium,
- introduire les bases de plus en plus fortes,
- enfin rajouter le silicate de sodium afin d'éviter la précipitation d'acide silicique ( $H_2SiO_4$ ) dont la dissolution est extrêmement lente.

Cet ordre d'addition permet de conserver sous forme soluble l'ensemble des composés utilisés au cours de la préparation des solutions. La solution précédente est ensuite saturée en  $Ca(OH)_2$ . Avant utilisation, il est nécessaire de filtrer ou laisser décanter.

Le pH, la conductivité à 20°C de l'eau reconstituée de même que la teneur de certains ions ont été mesurés et comparés à ceux de l'eau interstitielle réelle de certains bétons. Les résultats sont les suivants :

	pH	Eh (m/cm)	$Ca^{2+}$ ppm	$Na^+$ ppm	$K^+$ ppm	$SO_4^{2-}$ ppm
eau réelle	13,47	64	54	1690	11460	554
eau de synthèse	13,35	67,2	55	1715	10650	553

**Réf : PREPARATION DES EAUX INTERSTITIELLES DE BETON  
CEA/SESD/85.241 (30 septembre 1985)**

**Figure 8 :** Composition d'une eau cimentaire.

## III.2. Dispositif de l'étude

Afin d'accélérer le processus de corrosion, nous devons travailler à des températures de l'ordre de 300°C ce qui implique l'utilisation de réacteurs pouvant supporter de hautes pressions tout en résistant à l'eau de béton de pH élevé. C'est pourquoi le corps de l'autoclave est entièrement en nickel.

### III.2.a. Autoclave en nickel

Le dispositif expérimental est présenté figure 9. Il comprend :

- un autoclave fabriqué par la Société de Précision Générale (SPG),
- trois couronnes de résistance permettant un chauffage homogène,
- un thermocouple de type K contrôlant la température de chauffage,
- un thermocouple de type K de régulation thermique et de sécurité,
- un circuit haute pression comportant un manomètre, isolé par un diaphragme en nickel et un disque de rupture. De plus ce circuit donne la possibilité de travailler en atmosphère contrôlée.

Les caractéristiques techniques de l'autoclave sont les suivantes :

- corps en nickel,
- volume interne de 150 cm<sup>3</sup>,
- pression maximale de 300 bars,
- température maximale 350°C,
- vannes en monel,
- joint "S" (technique de joint développé par SPG) en inox ou en monel,
- toutes les tubulures sont en nickel.

### III.2.b. Procédure expérimentale

Après le repérage et la pesée des échantillons, ceux-ci sont placés sur le porte-échantillon en zirconium. Un essai se déroule de la manière suivante :

- introduction des échantillons dans l'autoclave,
- remplissage de l'autoclave avec 100 ml d'eau de béton,
- balayage par de l'argon afin d'éliminer l'air présent au-dessus de la solution dont les espèces réactives CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> risqueraient de modifier les conditions opératoires,
- introduction de 20 bars d'argon : cette surpression permet la détection d'une fuite éventuelle,
- la température de l'autoclave est contrôlée à l'aide de deux thermocouples de type K. Le premier, placé entre l'autoclave et les couronnes de résistances électriques contrôle la température de chauffage. Le second sert d'indicateur thermique et est placé au milieu de l'autoclave. Il a aussi pour fonction d'arrêter le chauffage en cas de défaillance du premier thermocouple. Le gradient thermique entre l'intérieur et l'extérieur de l'autoclave est de l'ordre de 3°C.
- après la durée voulue, les couronnes de résistances électriques sont arrêtées et l'autoclave est refroidi à l'air comprimé. Le retour à la température ambiante s'effectue en 1 heure.

Notons que les études ont été effectuées par palier de 14 jours en changeant l'eau de béton entre chaque expérience. Ceci permet quel que soit le nombre de paliers effectués d'avoir des conditions expérimentales reproductibles.

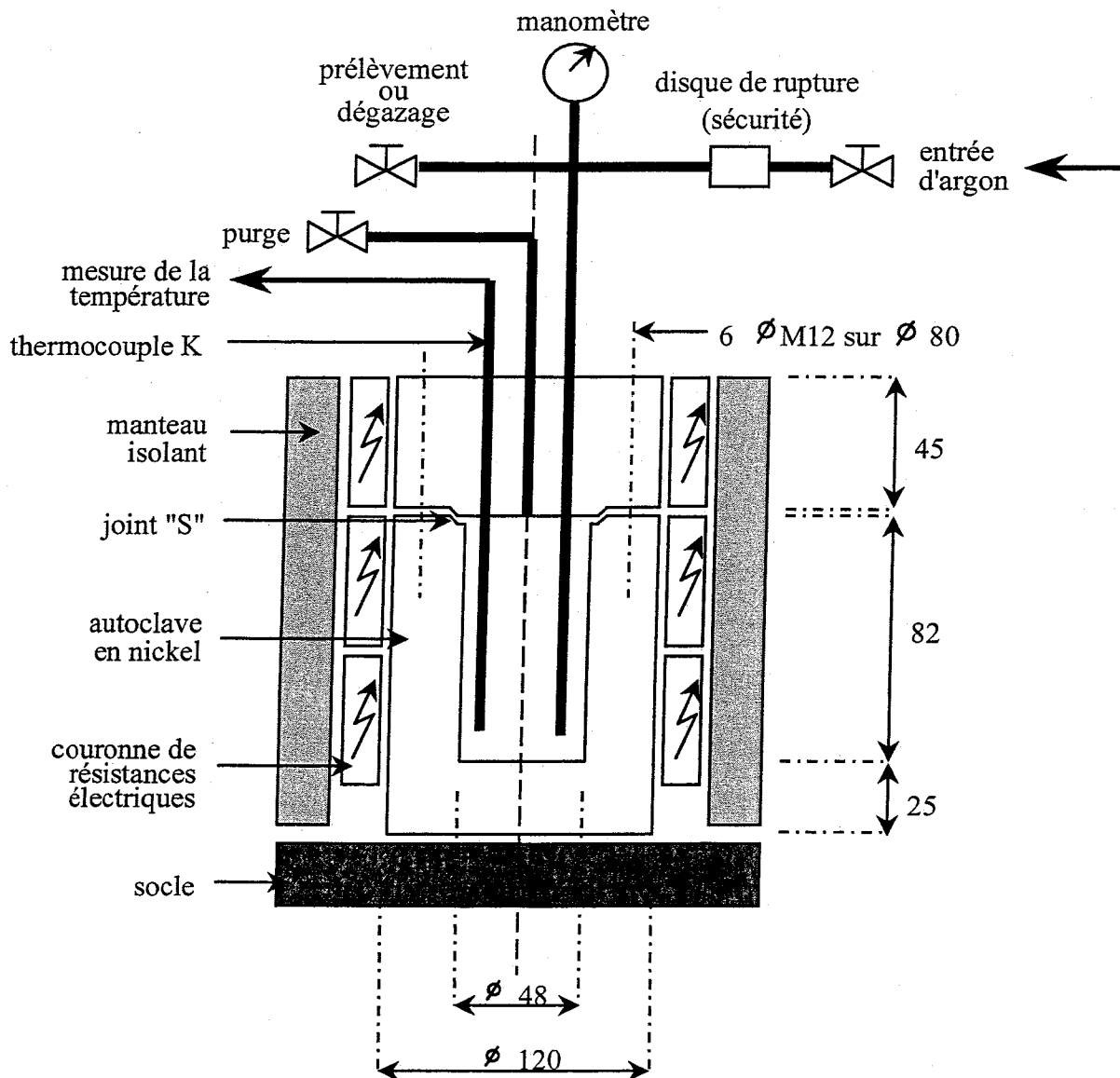


Figure 9 : Représentation schématique du dispositif de corrosion en autoclave.

#### IV. Méthodes d'analyse par faisceaux d'ions

La caractérisation élémentaire des échantillons a été effectuée grâce à des méthodes nucléaires d'analyse. Ces méthodes d'analyse sont non destructives et permettent de déterminer de façon quantitative le profil de concentration des éléments de l'échantillon jusqu'à quelques micromètres de profondeur.



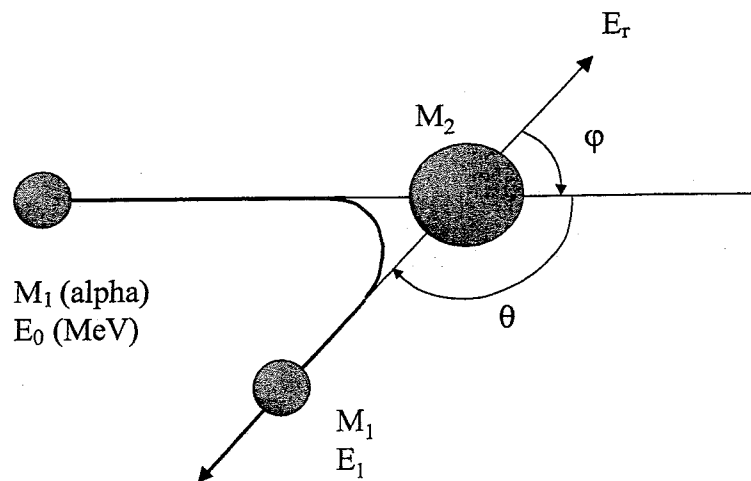
## IV.1. La rétrodiffusion élastique coulombienne : l'analyse RBS

La technique de rétrodiffusion élastique d'ions, aussi appelée RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) permet de déterminer des profils de répartition d'éléments sur des profondeurs allant d'une dizaine de nanomètres à quelques micromètres suivant le matériau et l'énergie du faisceau d'ions. Un accélérateur de type Van de Graaff produit des particules  $\alpha$  à des énergies de l'ordre du MeV. Ces particules peuvent rétrodiffuser sur les atomes du matériau à analyser. La méthode RBS est basée sur deux principes physiques :

- la diffusion coulombienne,
- la perte d'énergie dans les solides.

### IV.1.a. Principe de la diffusion

Lorsqu'un ion de masse  $M_1$ , de charge  $Z_1$  et d'énergie  $E_0$ , interagit avec un noyau de masse  $M_2$  et de charge  $Z_2$ , il diffuse élastiquement dans la direction  $\theta$  (figure 10) avec l'énergie  $E_1$  inférieure à son énergie initiale  $E_0$  puisque le noyau diffuseur de masse  $M_2$  recule avec une énergie  $E_r$ , appelée énergie de recul.



**Figure 10** : Représentation schématique de la diffusion élastique d'un alpha ( $M_1$ ,  $E_0$ ) sur un atome de la cible ( $M_2$ ).

La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permet d'écrire la relation cinématique de ce choc élastique [Chu-79]:

$$E_1 = K_{M_2} E_0$$

où  $K_{M_2}$  est appelé *facteur cinématique de rétrodiffusion*,

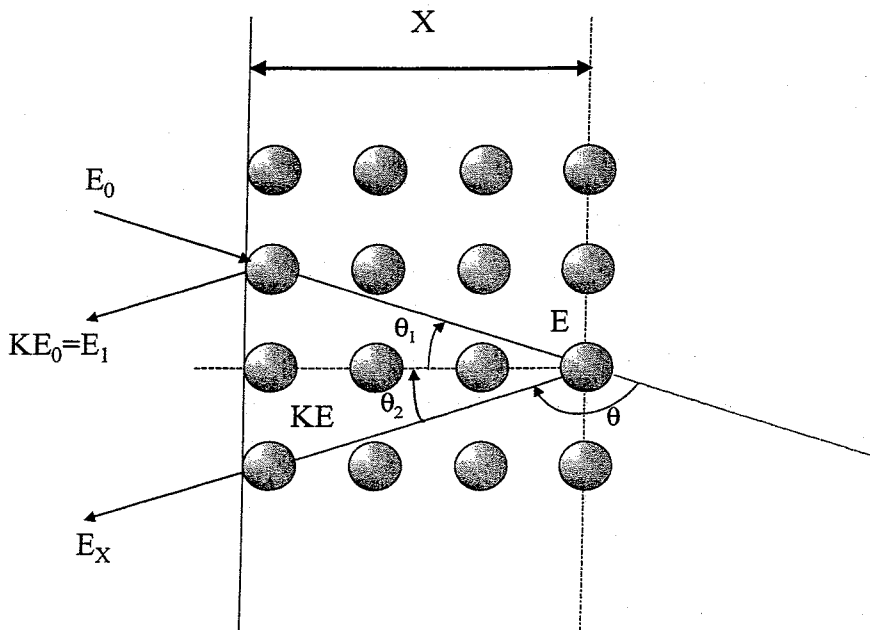
$$\text{avec } K_{M_2} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

$E_0$ ,  $M_1$  et  $\theta$  sont définis par les conditions expérimentales et sont donc connus. La mesure de l'énergie  $E_1$  permet donc l'identification du noyau diffuseur par la détermination de sa masse.

#### IV.1.b. Localisation des atomes cibles en profondeur

##### • Perte d'énergie

Sous un flux de particules  $\alpha$  d'énergie  $E_0$ , une faible partie est rétrodiffusée en surface de la cible avec une énergie  $E_1 = K_{M_2} E_0$ . La majorité des particules pénètre dans la cible et est ralentie par interactions avec les électrons du milieu en pénétrant dans la cible. Les particules sont alors rétrodiffusées à une profondeur  $X$  dans la cible à l'énergie  $E$  et ressortent de la cible avec une énergie  $E_X$  inférieure à  $E_1$ , ce qu'illustre la figure 11.



**Figure 11 :** Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur  $X$  d'une cible monoisotopique.

La perte d'énergie due au ralentissement des particules avant et après la rétrodiffusion dans la cible à la profondeur  $X$  par rapport à celles qui diffusent en surface s'écrit :

$$\Delta E = E_1 - E_X = [S]X$$

où [S] est le facteur de perte d'énergie. Il est caractéristique du matériau analysé et des conditions expérimentales. On le définit en première approximation par :

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE}$$

où  $\left( \frac{dE}{dx} \right)$  est le pouvoir d'arrêt du matériau pour des alphas à l'énergie considérée.

La relation n'est valable que si on admet que les pouvoirs d'arrêts sont constants sur l'épaisseur étudiée. Dans ce cas, la mesure de la perte d'énergie  $\Delta E$  et le calcul du facteur de perte d'énergie [S] donnent accès à la profondeur analysée.

### • Aspect quantitatif

La détermination quantitative des profils de concentration est basée sur :

- la détection et le comptage des particules rétrodiffusées,
- la mesure de l'énergie de ces particules,
- la connaissance des sections efficaces différentielles de diffusion élastique.

Pour chaque particule ayant rétrodiffusé, le détecteur délivre une impulsion électrique. Les impulsions sont classées dans les canaux de largeur énergétique C. On peut alors déterminer la hauteur  $H_i$  du spectre à une énergie donnée.

$$H_i = \frac{N}{\cos \theta_1} Q \frac{C}{S(E_i)} \frac{(dE/dx)_{KE_i}}{(dE/dx)_{E_i}} \frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega} \Delta\Omega$$

avec N : nombre d'atomes diffuseurs par  $\text{cm}^3$ ,

Q : nombre de particules incidentes,

C : largeur en énergie d'un canal sur le spectre,

$S(E_i)$  : facteur de perte d'énergie pour l'énergie  $E_i$ ,

$E_i$  : énergie des particules juste avant rétrodiffusion,

$KE_i$  : énergie des particules juste après la rétrodiffusion,

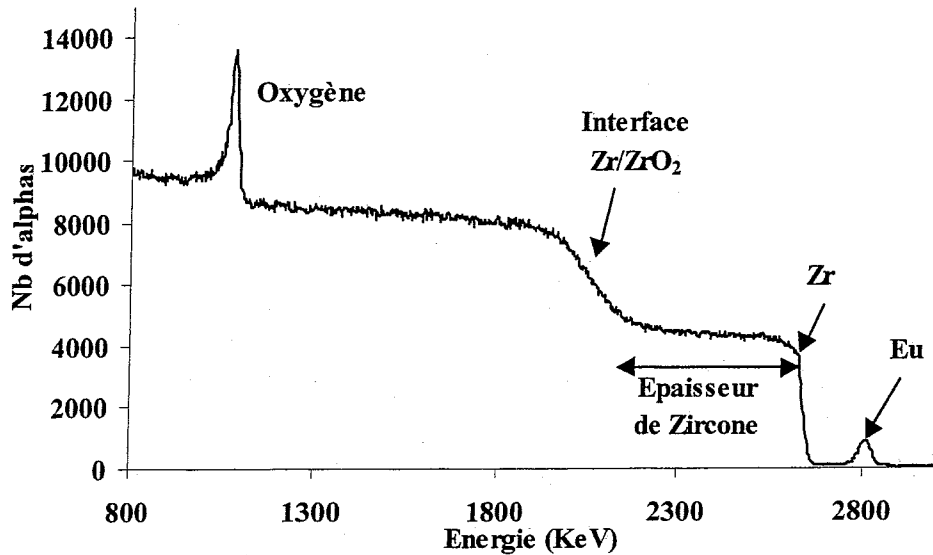
$\frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega}$  : section efficace différentielle moyenne ( $\text{cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ ) à l'énergie  $E_i$ ,

$\Delta\Omega$  : angle solide de détection (sr).

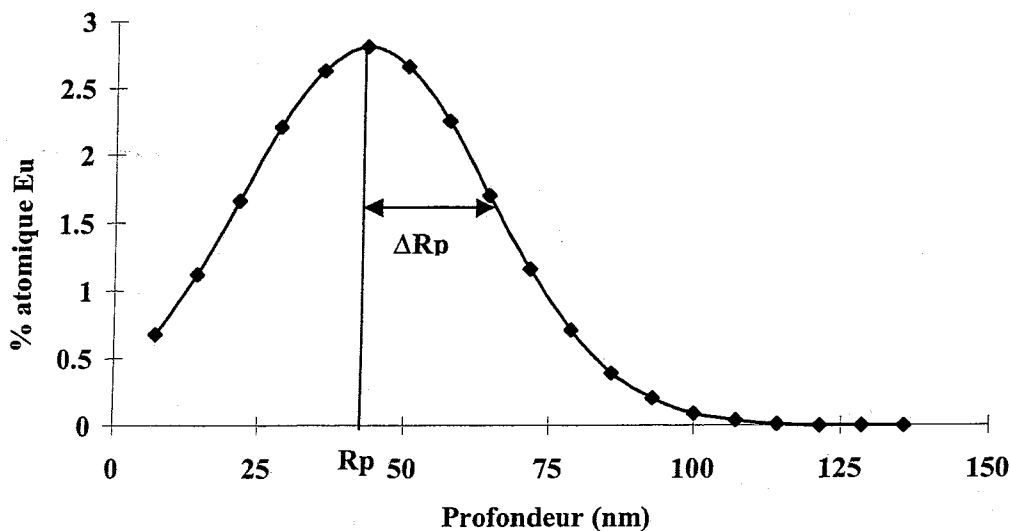
On peut ainsi déterminer le nombre de particules rétrodiffusées pour chaque énergie des alphas, c'est à dire à toute profondeur. Un programme de simulation permet de reproduire les spectres expérimentaux en ajustant les concentrations des différents éléments de la cible en fonction de la profondeur découpée en tranches d'épaisseurs connues [Somatri-96]. Il permet de passer donc du spectre expérimental "distribution du nombre de particules rétrodiffusées en fonction de leur énergie" au profil de répartition "pourcentage atomique en fonction de la profondeur".

Les analyses RBS ont été effectuées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Les espèces implantées ayant une masse supérieure à celles des éléments constituant la zircone, les variations du profil d'implantation en fonction des conditions de corrosion seront facilement observables. A titre d'illustration, la figure 12

représente un spectre expérimental de zircone implantée en europium à une énergie de 200 keV, ce qui correspond à une profondeur de 42 nm, l'énergie d'analyse est de 3,05 MeV. Après traitement des spectres bruts, nous obtenons les profils de distribution de l'europium, c'est à dire leurs concentrations atomiques en fonction de la profondeur. Ceci est présenté sur la figure 13.



**Figure 12 :** Spectre RBS expérimental ( $E_{\alpha} = 3,05$  MeV) d'un échantillon de zirconium oxydé à l'air pendant 3 heures à 500°C puis implanté en europium (dose= $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>).



**Figure 13 :** Profil de distribution de l'europium implanté obtenu après traitement du spectre RBS expérimental présenté figure 12.

#### IV.1.c. Résolution en profondeur

La résolution en profondeur  $\delta x$  est reliée à la dispersion totale en énergie  $\delta E_t$  par la relation :

$$\delta x = \frac{\delta E_t}{[S]}$$

où : -  $[S]$  est le facteur de perte d'énergie,  
-  $\delta E_t$  : la dispersion totale en énergie.

Cette dispersion énergétique  $\delta E_t$  a deux causes distinctes : les conditions expérimentales (détecteur, géométrie, ...) et les phénomènes liés au ralentissement des particules (straggling). Elle s'exprime par :

$$\delta E_t = \sqrt{\delta E_D^2 + \delta E_{st}^2 + \delta E_{MS}^2 + \delta E_G^2}$$

Avec :-  $\delta E_D$  est la résolution en énergie du système de détection. Dans nos conditions expérimentales, pour une détection de particules alphas de 3 MeV, elle est de l'ordre de 12 keV,

- $\delta E_{MS}$  est la contribution de la diffusion multiple. Celle-ci n'intervenant qu'à basse énergie ( $E < 1$  MeV), elle sera considérée dans notre cas comme négligeable,
- $\delta E_G$  est la contribution du facteur géométrique qui correspond à l'élargissement provoqué par l'ouverture angulaire du détecteur,
- $\delta E_{st}$  est la contribution due à la dispersion en énergie du faisceau à la suite d'une traversée d'épaisseur  $X$  dans le matériau.

Les trois premières grandeurs sont fixes et connues car liées au poste expérimental. Par contre, la dispersion due au straggling varie à la fois avec la profondeur sondée et avec la masse de l'atome rétrodiffuseur. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\delta E_{st} = \sqrt{\left( K \cdot Z_1 \cdot 1,2 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{Z_2 \cdot N \cdot \Delta x}{|\cos \theta_1|}} \right)^2 + \left( Z_1 \cdot 1,2 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{Z_2 \cdot N \cdot \Delta x}{|\cos \theta_2|}} \right)^2}$$

Où : -  $Z_1$  et  $Z_2$  sont les numéros atomiques de la particule incidente et de l'atome cible,  
-  $N$  : le nombre d'atomes cibles par gramme,  
-  $\Delta x$  : l'épaisseur de la cible en  $g \cdot cm^{-2}$ ,  
-  $K$  : le facteur cinématique.

La dispersion totale en énergie  $\delta E_t$  peut être obtenue expérimentalement de manière plus simple. La dispersion mesurée à la surface d'une cible monoisotopique par rétrodiffusion est équivalente à la dispersion totale lors de fluctuation de perte d'énergie (straggling).

Pour des particules alphas incidentes de 3 MeV qui rétrodiffusent sur le zirconium de la zircone, le facteur de perte d'énergie est de  $1,58 \text{ keV} \cdot \mu g^{-1} \cdot cm^2$ . Ainsi, la résolution en surface pour des particules alphas d'énergie 3 MeV est de l'ordre de 13 nm dans la zircone. Mais cette valeur va se détériorer avec la profondeur sondée en raison de la fluctuation de la perte d'énergie.

## IV.2. Détection par ions de recul : analyse ERDA

L'analyse par détection des atomes de recul (ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis) est utilisée principalement pour le dosage de l'hydrogène. Elle a été initialement mise au point avec un faisceau d'ions lourds incidents ( $^{35}\text{Cl}$  de 30 MeV) [L'Ecuyer-76], et par la suite a été optimisée afin de doser l'hydrogène principalement à l'aide de faisceaux d'hélium de un à quelques MeV [Doyle-79].

Son principe de base est la diffusion élastique mais contrairement à la RBS, on s'intéresse aux atomes de recul émis aux angles avant.

Lors de la collision élastique entre une particule incidente de masse  $M_1$  d'énergie  $E_0$  et un atome de la cible de masse  $M_2 < M_1$  initialement au repos, l'atome cible acquiert l'énergie :

$$E_r = K_r E_0 \text{ où } K_r = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta$$

$\theta$  correspond à l'angle entre la direction de recul et la direction initiale de la particule incidente. En choisissant une direction incidente suffisamment éloignée de la normale à la surface de l'échantillon, on peut détecter vers l'avant les atomes de recul éjectés de la cible par les particules incidentes. L'optimisation des conditions expérimentales, c'est à dire l'épaisseur analysée, la résolution en profondeur et la sensibilité, favorise la géométrie pour laquelle l'angle d'incidence  $\alpha$  est égal à  $75^\circ$  par rapport à la normale à la cible et l'angle de détection est de  $30^\circ$  [Nagata-85, Paszti-91].

Dans le cas du dosage de l'hydrogène, le faisceau incident en heurtant la cible induit des protons de recul mais surtout un nombre important de particules incidentes diffusées vers l'avant. Il faut séparer ces contributions qui se superposent sur le plan énergétique. Plusieurs méthodes existent :

- La première consiste à interposer devant le détecteur une feuille mince et homogène (par exemple du Téflon ou du mylar) qui permet d'arrêter les particules incidentes diffusées élastiquement tout en laissant passer les protons. Cette méthode d'analyse est sensible, elle permet la détermination de concentration inférieure à 0,1% atomique. Par contre sa résolution en profondeur est moyenne du fait de la dispersion en énergie créée par l'absorbant. La figure 14 présente un schéma de la détection des atomes de recul à l'aide d'un absorbant.
- La seconde consiste à utiliser un champ électrostatique et un champ magnétique orienté pour créer deux forces antagonistes. Une équipe du Québec [Ross-86] a mis au point une méthode de tri basée sur la technique des filtres électromagnétiques ExB dont la résolution en profondeur est excellente du fait de l'absence de perte d'énergie dans l'absorbant.

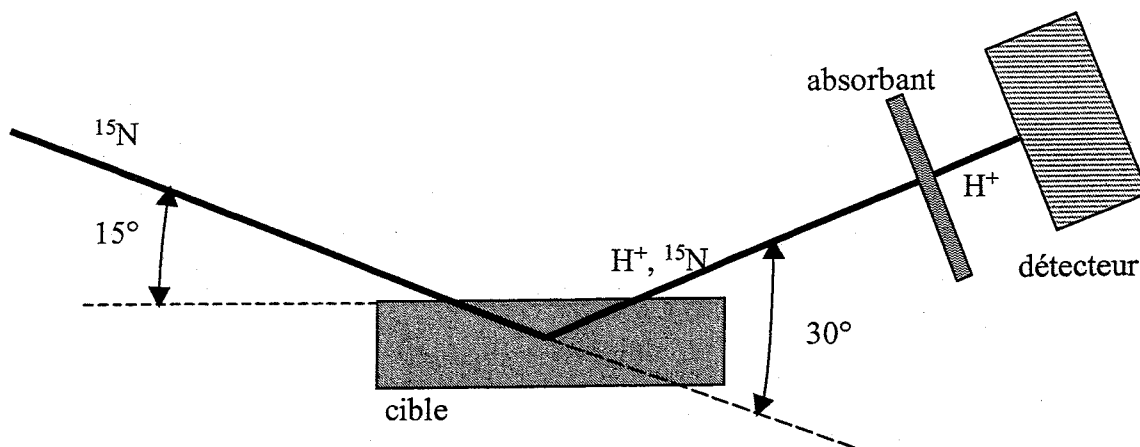


Figure 14 : Représentation schématique de la détection des atomes de recul.

Bien que disposant d'un tel filtre, celui-ci n'a pas été choisi pour cette étude car du fait des analyses électrostatiques et magnétiques, les fentes de définition sont très fines et l'angle solide de détection qui en résulte ne dépasse pas  $10^{-4}$  stéradian. Ce faible angle solide limite la sensibilité à une quantité d'hydrogène de l'ordre du pourcentage massique.

En raison de sa sensibilité, nous avons choisi la méthode classique de l'absorbant. Un premier essai sur des cibles traitées en autoclave et implantées en iode ne s'étant pas révélé concluant par manque de sensibilité avec des héliums de 2,5 MeV, nous avons cherché à augmenter les performances de l'analyse pour ce paramètre. L'expression de la section efficace de diffusion élastique pour un noyau de recul dans le système du laboratoire s'exprime par la formule de Rutherford [Tirira-96] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \right)^2 \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_0} \right)^2 \left( \frac{M_1}{M_2} + 1 \right)^3 \frac{1}{\cos^3 \theta}$$

Il est visible sur cette expression que la section efficace de diffusion croît avec le carré de la charge de la particule incidente et avec le cube de sa masse. L'intérêt des ions plus lourds que l'hélium est donc évident pour obtenir une augmentation de la sensibilité. De plus dès que l'énergie des particules incidentes avoisine la barrière coulombienne (3 MeV pour  $^{15}\text{N}$  sur  $^1\text{H}$ ) des résonances dans la section efficace élastique peuvent apparaître et accroître très sensiblement cette dernière. Les expériences réalisées ont montré que la section efficace de diffusion des  $^{15}\text{N}$  sur l'hydrogène croît lorsque l'énergie des particules incidentes présente un plateau de résonance au dessus de 6 MeV. Nous avons donc choisi d'utiliser des  $^{15}\text{N}$  de 6,2 MeV pour doser l'hydrogène dans nos échantillons traités en autoclave.

Dans de telles conditions opératoires, un écran de mylar de quelques microns, (le  $R_p$  des  $^{15}\text{N}$  de 6,2 MeV dans le mylar est de 6,02  $\mu\text{m}$ ) permet d'arrêter les  $^{15}\text{N}$  tout en laissant passer les protons d'énergie de recul de 1090 keV. Pour des raisons de disponibilité commerciale, une feuille de mylar de 6,5  $\mu\text{m}$  a été choisie (Goodfellow). Afin de s'affranchir d'une mesure complète des sections efficaces à  $30^\circ$ , nous avons opté pour une normalisation utilisant un étalon de mica de formule  $\text{KAl}_2\text{Si}_2\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$  dont la teneur en hydrogène est de 10 % atomique. Cette méthode nous permet d'extraire immédiatement la teneur en hydrogène de nos échantillons. Dans les conditions utilisées, la résolution en profondeur est de 40 nm à la surface et les spectres d'échantillons contenant seulement 1 % atomique d'hydrogène sont obtenus avec une statistique convenable pour une charge collectée de 45  $\mu\text{C}$ .

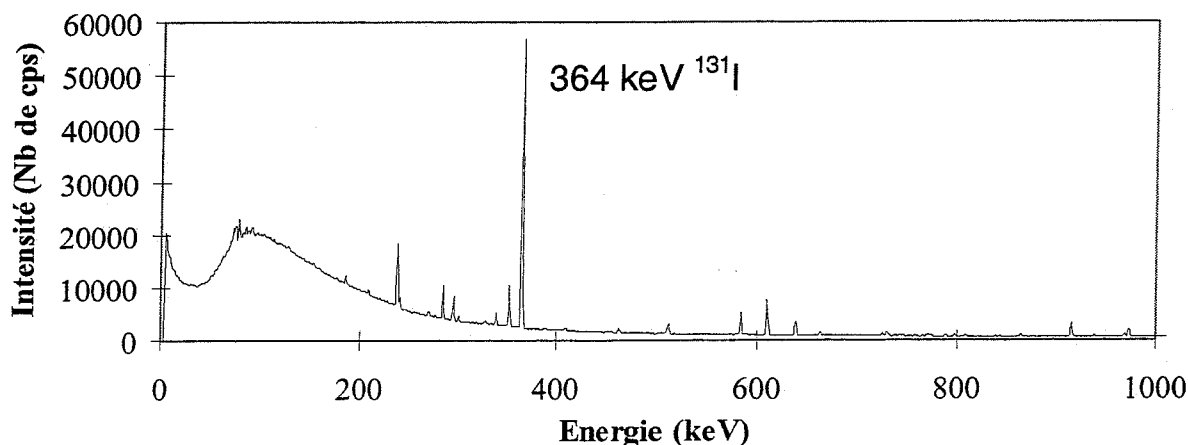
## V. Analyse par spectrométrie gamma de la perte d'iode radioactif

Nous avons implanté de l'iode 131, isotope radioactif, qui a pour caractéristique d'être émetteur  $\gamma$ . Nous avons utilisé cette propriété afin de suivre le relâchement de ce radioélément dans la zircone au cours des séjours en autoclave. Nous ne pouvons pas suivre l'évolution des profils de distribution de l'iode 131 par RBS, car la dose implantée est trop faible ( $1 \times 10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>). Nous avons utilisé un détecteur de germanium intrinsèque dont l'efficacité  $\epsilon$  pour la géométrie de détection considérée a été mesurée à partir d'une source étalon d'euporium 152. Les caractéristiques du  $\gamma$  considéré sont recensées dans le tableau suivant :

**Tableau 3 :** Caractéristiques de la raie  $\gamma$  de l'iode 131 utilisé pour la spectrométrie  $\gamma$ .

Isotope	Période	Energie du $\gamma$ (keV)	Intensité du $\gamma$	Efficacité de la détection
Iode 131	8,02 jours	364	81%	2%

Un spectre de raies  $\gamma$  d'un échantillon implanté en iode 131 est présenté figure 15.



**Figure 15 :** Spectre gamma d'un échantillon de zircone implanté en iode 131 radioactif.

L'activité (Bq) de l'iode radioactif est donnée par :

$$A = \frac{N}{t_{\text{comptage}}} \frac{1}{\epsilon I_{\gamma}}$$

avec : N : Intensité sous le pic  $\gamma$  du spectre (Nb de cps),  
 $t_{\text{comptage}}$  : Temps de comptage (s),  
 $\epsilon=0,02$  : Efficacité de détection dans la géométrie donnée,  
 $I_{\gamma}=0,81$  : Intensité relative de la raie à 364 keV.

Le taux de désorption est défini de la façon suivante :



$$Tx_{Deso} = \frac{\text{Nombre d'atomes d'iode désorbé}}{\text{Nombre d'atomes d'iode initial}}$$

Le nombre d'atomes d'iode 131 dans l'échantillon est proportionnel à l'activité et donc au nombre de coups détectés N sous le pic de 364 keV. Après chaque oxydation, pour un temps de comptage donné, nous mesurons l'aire sous le pic correspondant au gamma étudié. En soustrayant le bruit de fond dans le domaine considéré, nous obtenons la mesure de N. Le calcul du taux de désorption se fait ensuite en tenant compte de la décroissance radioactive de l'isotope, en prenant pour référence le premier comptage  $N_0$  effectué avant tout recuit :

$$Tx_{Deso} = \frac{N_0 - N \exp(\lambda t)}{N_0}$$

avec  $N_0$  : Nombre de coups initiaux détectés avant recuit,

$N$  : Nombre de coups détectés après recuit pour un même temps de comptage que  $N_0$ ,

$\lambda$  : Constante radioactive de l'iode 131.  $\lambda = 1,0003 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

$t$  : temps de recuit (en seconde)

A partir du logarithme de l'expression du taux de désorption que l'on différencie, nous en déduisons l'erreur statistique, elle est donnée par :

$$\frac{\Delta Tx_{Deso}}{Tx_{Deso}} = \frac{N \exp(\lambda t)}{N_0 - N \exp(\lambda t)} \left( \frac{\Delta N_0}{N_0} + \frac{\Delta N}{N} \right)$$

avec :  $N_0$  et  $N$  sont les nombres de coups, initiaux et après recuit, pour un même temps de comptage.

$\Delta N_0$  et  $\Delta N$  sont les erreurs statistiques des comptages qui sont définies par la somme de la racine du nombre de coups total détectés sous le pic d'iode et de la racine du fond détecté sous ce pic :

$$\Delta N^2 = \sqrt{N_{\text{fond}}} + \sqrt{N_{\text{total}}}$$

Dans nos conditions d'expériences,  $\Delta N/N$  est de l'ordre de 0,2%. L'analyse par détection  $\gamma$  permet une mesure de la perte d'iode avec une très faible erreur statistique. Le point faible de cette technique est lié à la reproductibilité des conditions géométriques de comptage qui ont une très forte influence sur la mesure.

## VI. Diffraction X en incidence rasante.

La diffraction X en incidence rasante permet de caractériser la zirconne de l'échantillon, de connaître les phases cristallines présentes, de mesurer leur pourcentage volumique et de mesurer la taille des grains. L'avantage de la diffraction X en incidence rasante par rapport à la diffraction X classique est que l'analyse permet de sonder la surface de l'échantillon (de 40 nm à un micron).

## VI.1. Description du diffractomètre et principe

Ces expériences ont été réalisées à l'Ecole Centrale de Lyon. Nous avons représenté un schéma du diffractomètre sur la figure 16. Il est composé de plusieurs éléments. La source de rayons X est un tube cathodique accélérant des électrons à une énergie de 30 keV avec une intensité de 15 mA. L'anticathode qui est en cuivre permet d'émettre la raie  $K\alpha$  du cuivre (0,154 nm). L'anticathode qui est en cuivre permet d'émettre la raie  $K\alpha$  du cuivre (0,154 nm).

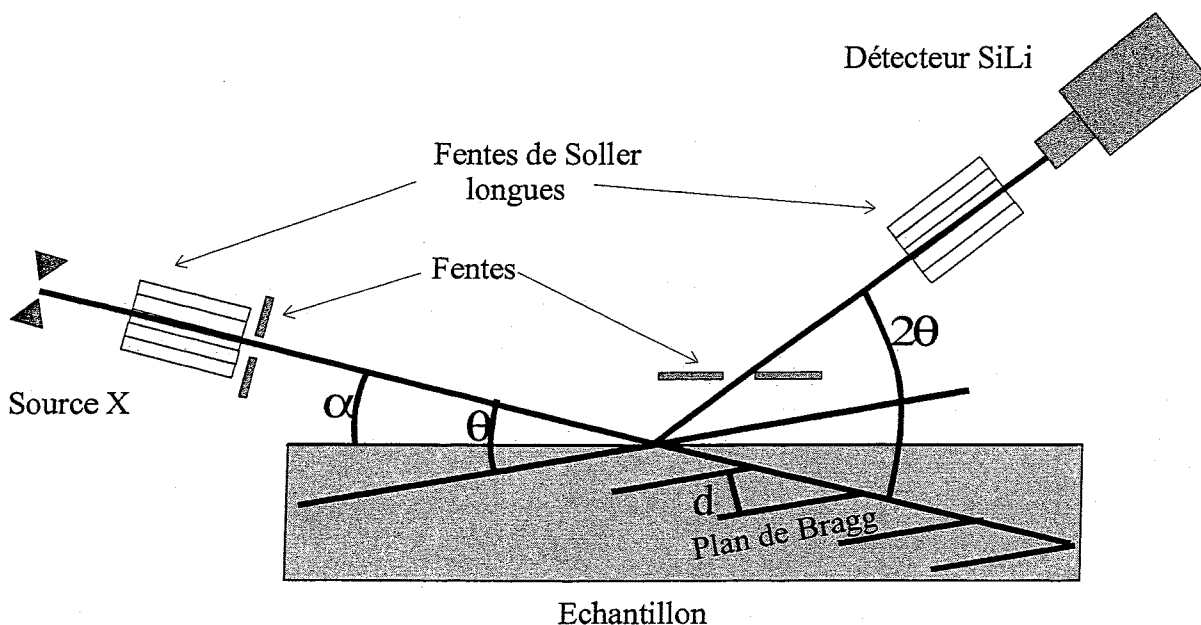


Figure 16 : Schéma du montage expérimental du spectromètre X.

Les fentes de Soller longues permettent de réduire la divergence du faisceau. L'échantillon est placé sur un socle aimanté et dans un plan de référence. L'angle d'incidence  $\alpha$  est contrôlé par un rayon laser qui se réfléchit sur la cible. Le détecteur SiLi permet de sélectionner la raie  $K\alpha$  du cuivre qui a été réfléchi sur les plans de Bragg. La loi de diffraction de Bragg est donnée par :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

avec :

- $\theta$  : angle de diffraction,
- $d$  : distance entre ces plans (nm),
- $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X (0,154 nm),
- $n$  : nombre entier, pour l'ordre 1  $n=1$ .

On observe sur la figure 16 que les plans de diffraction dépendent de l'angle d'analyse et sont orientés en  $\theta-\alpha$  par rapport à la surface.

## VI.2. Choix de l'angle d'incidence

L'intérêt principal de la diffraction X en incidence rasante est qu'elle permet une analyse structurale de surface des couches d'oxyde. Afin de comparer la structure en surface et en profondeur, nous faisons varier l'angle d'incidence  $\alpha$ . A partir des données de M. Brunel, nous avons déterminé l'angle critique, angle pour lequel il y a une forte réflexion des rayons X sur le matériau et par conséquent une très faible pénétration des rayons X dans le matériau [Brunel-96]. La figure 17 représente la profondeur d'analyse en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha$  dans le cas de la zircone. L'angle critique est de  $0,332^\circ$  pour la longueur d'onde de la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=0,154$  nm). Nous avons donc choisi d'effectuer des mesures avec des angles d'incidence supérieurs à  $0,3^\circ$ .

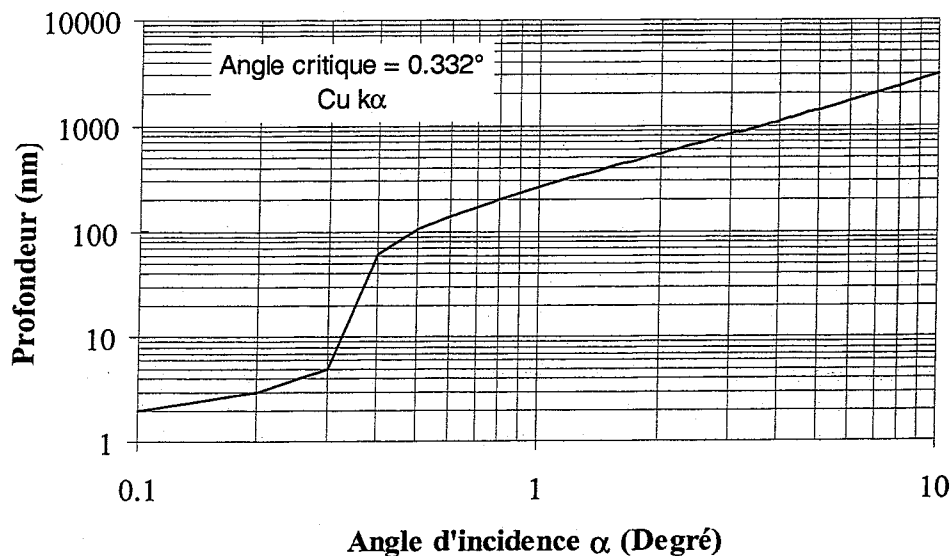
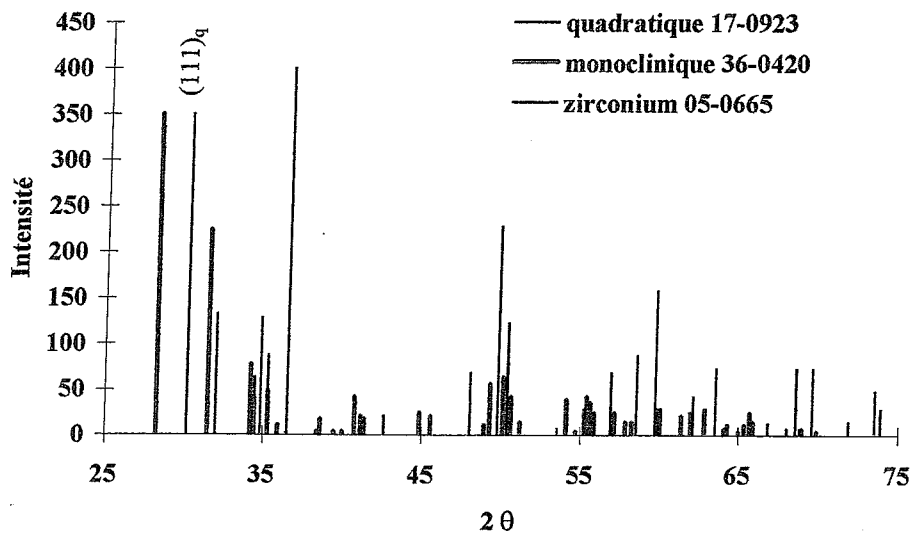


Figure 17 : Correspondance théorique entre l'angle d'incidence d'analyse et la profondeur d'analyse dans la zircone.

## VI.3. Analyse qualitative et identification des différents pics

Afin d'identifier les plans réticulaires (hkl) correspondant aux pics de diffraction nous avons utilisé les fiches JC-PDS de composés connus. Elles sont répertoriées sous les numéros 36-0420 pour  $ZrO_2$  monoclinique, 17-0923 pour  $ZrO_2$  quadratique et 05-0665 pour Zr. La figure 18 présente les raies de diffraction X de ces trois fiches. Il est à noter que la phase quadratique ne possède qu'une seule raie de diffraction qui ne soit pas superposée à des raies de diffraction de la phase monoclinique. Pour calculer le pourcentage volumique de la phase quadratique, seule cette raie (111) correspondant à l'angle  $2\theta=30^\circ$  pourra être utilisée.



**Figure 18 :** Raies de diffraction X de  $ZrO_2$  monoclinique,  $ZrO_2$  quadratique et du zirconium (fiches JC-PDS)

#### VI.4. Analyse quantitative des phases quadratique et monoclinique

Le calcul de la fraction volumique de la phase quadratique diffère selon les auteurs. L'ensemble des calculs est basé sur la formule de Garvie et Nicholson utilisée dans le cas d'un mélange de zircone monoclinique et quadratique où C est la fraction volumique de la zircone quadratique [Garvie-72].

$$C = \frac{I_q(111)}{I_q(111) + I_m(111) + I_m(\bar{1}11)}$$

avec :

$I_q(111)$ , l'intensité de la raie de diffraction des plans (111) de la zircone quadratique ( $2\theta=30^\circ$ ),  
 $I_m(111)$ , l'intensité de la raie des plans (111) de la zircone monoclinique ( $2\theta=31,5^\circ$ ),  
 $I_m(\bar{1}11)$ , l'intensité de la raie des plans ( $\bar{1}11$ ) de la zircone monoclinique ( $2\theta=28^\circ$ ).

Maroto et Godlewski ont déterminé la fraction volumique de la zircone quadratique par diffraction X [Maroto-96, Godlewski-90] en utilisant la formule de Garvie et Nicholson sur des échantillons oxydés en autoclave. De plus Godlewski a confronté les quantifications de la zircone quadratique obtenues respectivement par diffraction X et par technique RAMAN laser. L'accord obtenu est satisfaisant. Différentes simplifications du calcul de la fraction volumique ont été proposées.

Evans *et al.* ont proposé une formule similaire ne tenant pas compte de l'intensité  $I_m(\bar{1}11)$ . Comme a pu le montrer C. Valot dans sa thèse [Valot-95], l'expression donnée par Evans surestime la fraction volumique de la zircone quadratique par rapport à l'expression de Garvie et Nicholson.

L'expression de la fraction volumique de la phase quadratique peut être établie à partir des intensités diffractées par les familles de plan  $(111)_q$  et  $(\bar{1}11)_m$ . Cette démarche a été adoptée par Cullity [Cullity-78] et M. Parise [Parise-96]. Il s'agit de la relation suivante que nous utiliserons dans notre étude car la raie de diffraction  $(111)_m$  est éteinte étant donnée la texture de la zircon monoclinique dans les couches d'oxydes.

$$C = \frac{I_q(111)}{I_q(111) + 2,042I_m(\bar{1}11)}$$

## VI.5. Aspect textural

Les plans de Bragg sur lesquels sont diffractés les rayons X ne sont pas parallèles à la surface comme dans le cas de la diffraction X classique, mais sont orientés en  $\theta-\alpha$  par rapport à la surface de l'échantillon. Si l'échantillon n'est pas texturé, les rapports d'intensité des pics seront les mêmes que dans le cas de la diffraction classique car la distribution des plans est homogène dans tout l'échantillon. Par contre s'il est texturé les intensités des raies seront différentes. Parise constate par l'analyse de figures de pôles, que la zircon monoclinique est texturée [Parise-96]. L'axe de fibre est normal aux plans  $(\bar{4}112)$ , la surface étant parallèle à ces plans. Les plans  $(002)_m$  et  $(020)_m$  étant inclinés majoritairement de  $20^\circ$  et  $85^\circ$  respectivement par rapport à la surface de l'échantillon, il est normal de ne voir que les plans  $(002)_m$  par diffraction X en indice rasante.

Ainsi l'évolution des rapports d'intensité reflète une évolution de la texture du matériau. Cette méthode a été utilisée pour mettre en évidence la différence de texture par rapport à un matériau non texturé dans le cadre de la formation d'un nitrure par implantation ionique [Moncoffre-86].

## VI.6. Evaluation de la taille des grains

L'élargissement d'une raie de diffraction dépend de deux facteurs :

- une faible taille des cristallites (domaine où les atomes sont arrangés de façons régulières) contribution notée  $\beta_c$ ,
- des microdéformations, contribution notée  $\beta_d$ .

L'élargissement global du pic est alors :

$$\beta = \beta_c + \beta_d.$$

La taille des cristallites est déterminée à partir des deux élargissements reliés par les expressions suivantes [Kealble-67] :

$$\beta_c = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos(\theta)}$$

$$\beta_d = \varepsilon \cdot \tan(\theta)$$

où :  $\lambda = 0,154$  nm : longueur d'onde d'analyse  
 $\theta$  : angle d'analyse (rad)  
D : taille des grains (nm)  
K=0,9 dans le cas de la largeur à mi-hauteur.  
 $\varepsilon$  : microdéformation

$\beta$  : élargissement du pic ( $2\theta$ )

En remplaçant ces expressions dans la somme des contributions, on obtient :

$$\frac{\beta \cdot \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{\varepsilon \cdot \sin(\theta)}{\lambda}$$

En traçant les courbes de Williamson-Hall,  $\beta \cdot \cos(\theta)/\lambda$  en fonction de  $\sin(\theta)/\lambda$ , on obtient des droites dont l'origine permet de déterminer la taille des cristallites et la pente permet de déterminer la valeur des microdéformations.

La largeur du pic  $\beta$  est déterminée expérimentalement par :

$$\beta^2 = B^2 - b^2$$

où  $\beta$  : largeur de la raie (unité  $2\theta$  en radian),

$B$  : largeur d'un pic mesuré (unité  $2\theta$  en radian),

$b$  : largeur instrumentale d'une raie, donnée par un étalon ayant des grains d'une taille supérieure à 100 nm. Elle est de  $0,12^\circ$  à un angle de  $39^\circ$  (spectre  $\text{LiNbO}_3$ ). (unité  $2\theta$  en radian).

Il est à noter que dans le cas de nos analyses, il n'y a que la raie ( $\bar{1}11$ ) de la zirconite monoclinique située à  $2\theta=28^\circ$  qui ne soit pas superposée à une autre raie de la zirconite quadratique ou du zirconium. Il est donc impossible de tracer les courbes de Williamson-Hall. En assimilant  $\beta$  à  $\beta_c$ , nous négligeons les microdéformations élastiques. Cela revient à surestimer la part de l'élargissement des pics due à la taille des cristallites [Parise-96].

L'ensemble de ces techniques a été nécessaire à ce travail. Une caractérisation de l'évolution des matériaux a été effectuée à chaque étape de la fabrication et du traitement. Elle sera présentée dans le chapitre III. Cette analyse est un préalable nécessaire à l'étude de la dissolution de la zirconite après traitement en autoclave (chapitre IV) et à l'identification des mécanismes de migration de l'iode dans ces mêmes conditions (chapitre V).

# Chapitre III

## Caractérisation de l'évolution des matériaux de l'étude

Dans ce chapitre, nous présenterons les caractérisations élémentaires et structurales effectuées à chaque étape de la fabrication et du traitement des échantillons.

### I. Caractérisation du zirconium et du Zircaloy-4

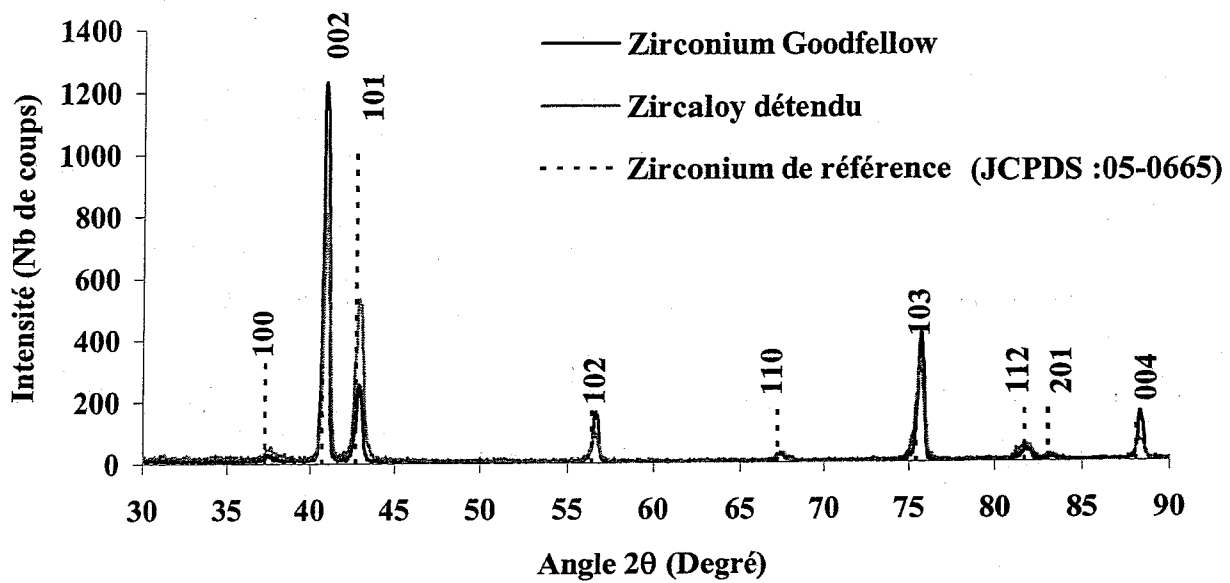
Les compositions du zirconium et du Zircaloy-4 à partir desquels nous avons entrepris cette étude sont présentées dans le tableau 1. Le zirconium est fourni par Goodfellow et le Zircaloy-4 nous a été donné par FRAMATOME. Ces matériaux sont découpés et polis selon la méthode présentée dans le chapitre II.

Tableau 1 : Impuretés et éléments d'alliages présents dans le zirconium et le Zircaloy-4.

Éléments d'addition ou impuretés	Teneur en % massique	
	Zr	Zy-4
C	0,01	-
N	0,001	-
O	0,15	> 14000ppm
Fe	0,08*	0,24
Cr	0,08*	0,13
H	<0,0003	-
Hf	0,85	-
Sn	0,4**	1,7

\* teneur en Fe et Cr

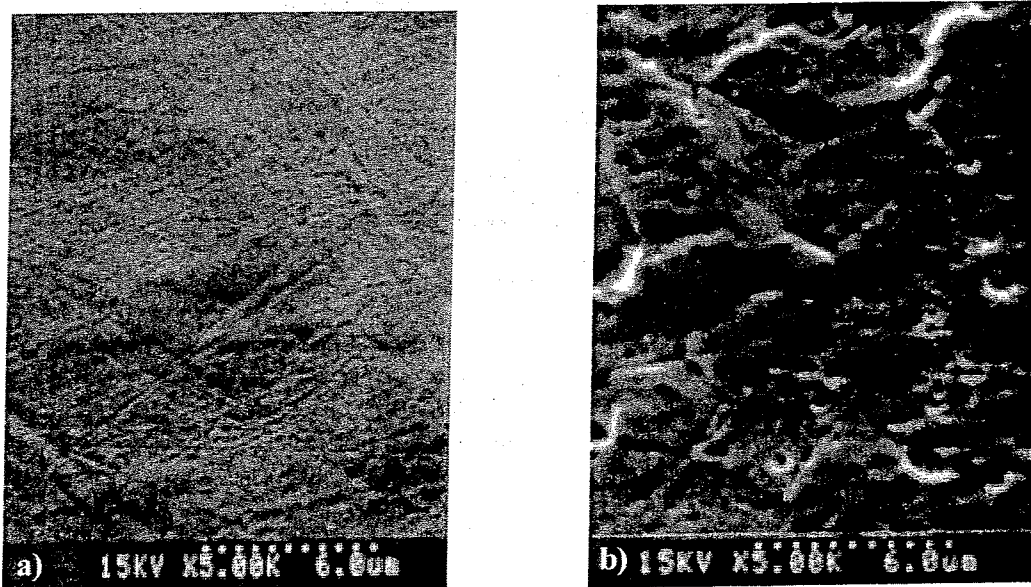
\*\* teneur déterminée par RBS



**Figure 1 :** Spectres de diffraction X classique réalisés sur un échantillon de zirconium et de Zircaloy-4. Les raies caractéristiques du zirconium proviennent de la fiche JCPDS : 05-0665.

Sur les spectres de diffraction X classique (figure 1) du zirconium et du Zircaloy-4, des différences importantes sont observées entre nos échantillons et le zirconium de référence. Une orientation marquée des cristallites est observée, en effet la raie (002) autour de 40° est particulièrement intense alors que la raie (101) à 42° est faible. Les feuilles de zirconium et de Zircaloy-4 sont laminées ce qui induit une orientation préférentielle des grains.

Afin de connaître l'état métallurgique et la taille des grains du zirconium, les échantillons sont observés par microscopie électronique à balayage après avoir subi un polissage chimique d'une dizaine de seconde (45 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, 10 cm<sup>3</sup> HF, 45 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O). Une illustration de l'état de surface d'un échantillon de zirconium après un polissage mécanique et après un polissage chimique est présentée figure 2.



**Figure 2 :** Images obtenues au microscope électronique à balayage. a) échantillon de zirconium poli mécaniquement. b) échantillon de zirconium poli chimiquement.



Sur un échantillon poli mécaniquement, les joints de grains ne sont pas visibles. Après révélation chimique, l'image MEB met en évidence que le zirconium utilisé est à l'état recristallisé et que la taille des grains est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Pour obtenir cet état recristallisé, le zirconium Goodfellow est recuit sous vide pendant 3 heures à 705°C. Le Zircaloy-4 est quant à lui à l'état détendu, la taille des grains est de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ .

## II. Cinétiques d'oxydation à l'air des échantillons de zirconium et de Zircaloy-4

L'étude de la cinétique d'oxydation à l'air des échantillons de zirconium et de Zircaloy-4 a été nécessaire afin de fixer les conditions d'élaboration des échantillons  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Zr}_2\text{O}_3$  pré et post-transitoires. Ces cinétiques d'oxydation ont été effectuées pour trois températures : 450°C, 500°C et 600°C. Pour chacune de ces températures, la cinétique d'oxydation est suivie par gravimétrie, c'est à dire par mesure du gain de masse. Après chaque temps de recuit, les échantillons sont refroidis et pesés, puis réintroduits dans le four. Suzuki *et al.* ont vérifié que la discontinuité de l'oxydation du zirconium n'a aucun effet sur la cinétique d'oxydation du matériau [Suzuki-86]. Les échantillons sont pesés sur une balance de précision qui permet de mesurer significativement une différence de masse de l'ordre de 20  $\mu\text{g}$ . Comme les échantillons ont une surface de l'ordre de 1  $\text{cm}^2$  par face, il est possible de mesurer une variation de masse en fonction de la surface ( $\Delta m/S$ ) de l'ordre de 1  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ .

Sur la figure 3 est reportée la cinétique d'oxydation du zirconium et du Zircaloy-4 à 450°C et 600°C. A 600°C, la transition cinétique a lieu après 15 heures d'oxydation pour les deux matrices étudiées. Durant la période pré-transitoire, la cinétique d'oxydation des deux matériaux est identique. Mais après la transition cinétique, nous avons mis en évidence que l'oxydation du Zircaloy-4 est plus rapide que celle du zirconium comme le montre la figure 3. Les impuretés telles que le fer et le chrome réduisent la taille des grains [Voitovich-94]. L'oxygène diffusant plus rapidement dans les joints de grains que dans les grains, l'oxydation est plus rapide lorsque la densité de joints de grains est plus élevée. Ces impuretés sont présentes à de plus fortes teneurs dans le Zircaloy-4 que dans le zirconium, c'est pourquoi la vitesse d'oxydation est plus élevée dans le cas de l'alliage. A 450°C, les évolutions sont plus lentes mais analogues à celles observées à 600°C.

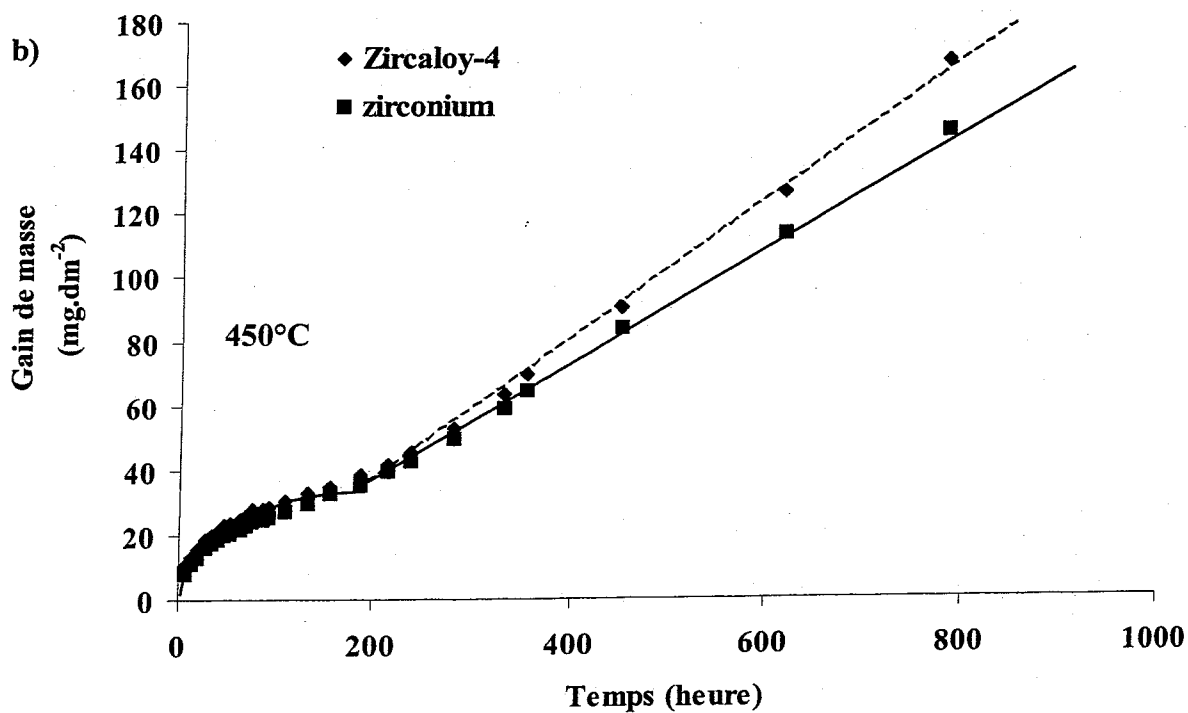
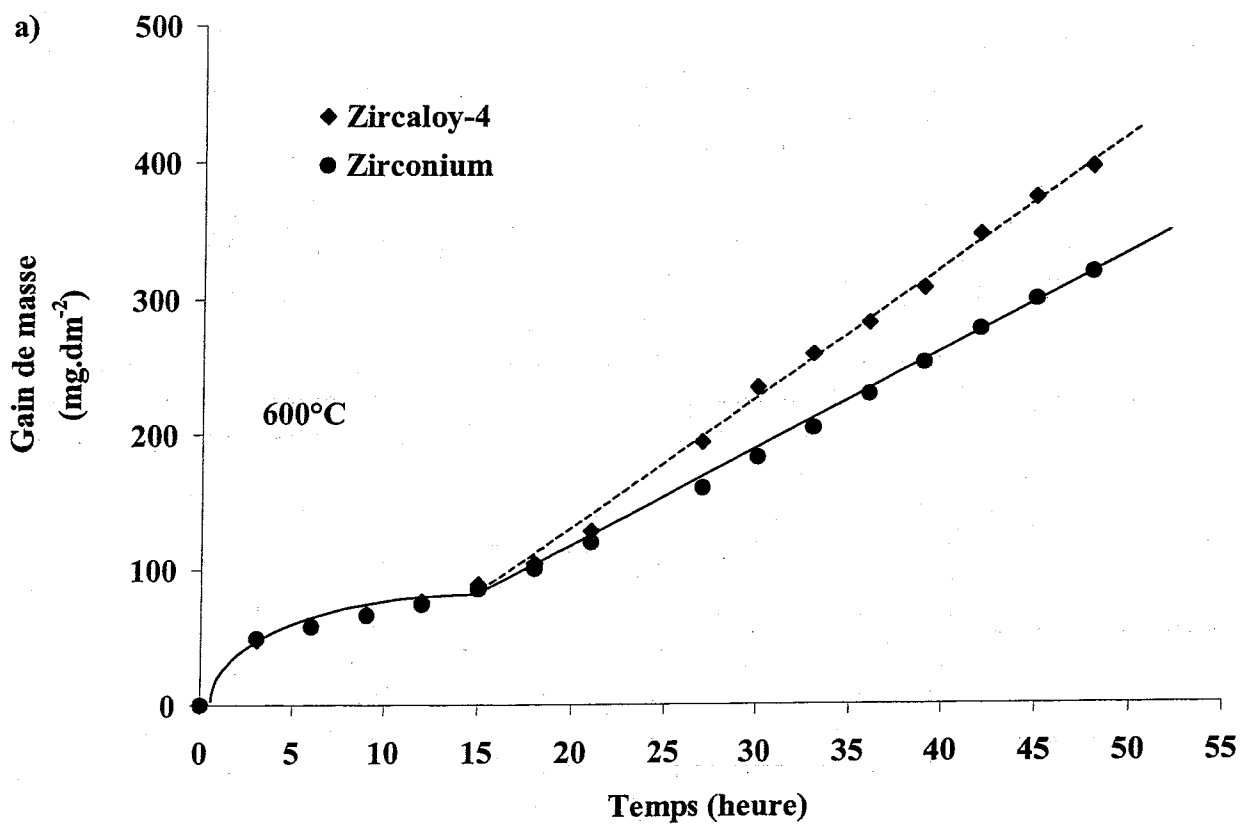


Figure 3 : Cinétique d'oxydation du zirconium et du Zircaloy-4 à l'air pour deux températures : a) 600°C et b) 450°C.

Compte tenu de ces résultats les conditions d'élaboration des échantillons oxydés à l'air ont été fixées comme suit : - les oxydes pré-transitoires sont obtenus après 5 h de recuit à 450°C.  
 - les oxydes post-transitoires sont obtenus après 40 h à 600°C.

L'expression de la cinétique d'oxydation donnée par différents auteurs [Kass-69, Suzuki-86] est la suivante :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = Kt$$

avec  $\Delta m$  : Gain de masse,  
 S : Surface totale de l'échantillon,  
 K : Constante de cinétique,  
 t : Temps de recuit.

En théorie, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique ( $n=2$ ) durant la phase pré-transitoire et elle devient linéaire ( $n=1$ ) pendant la phase post-transitoire. L'ordre de la cinétique peut être déterminé expérimentalement en traçant le gain de masse en fonction du temps d'oxydation avec une échelle logarithmique. Sur la figure 4 est représentée la cinétique d'oxydation du zirconium en échelle logarithmique.

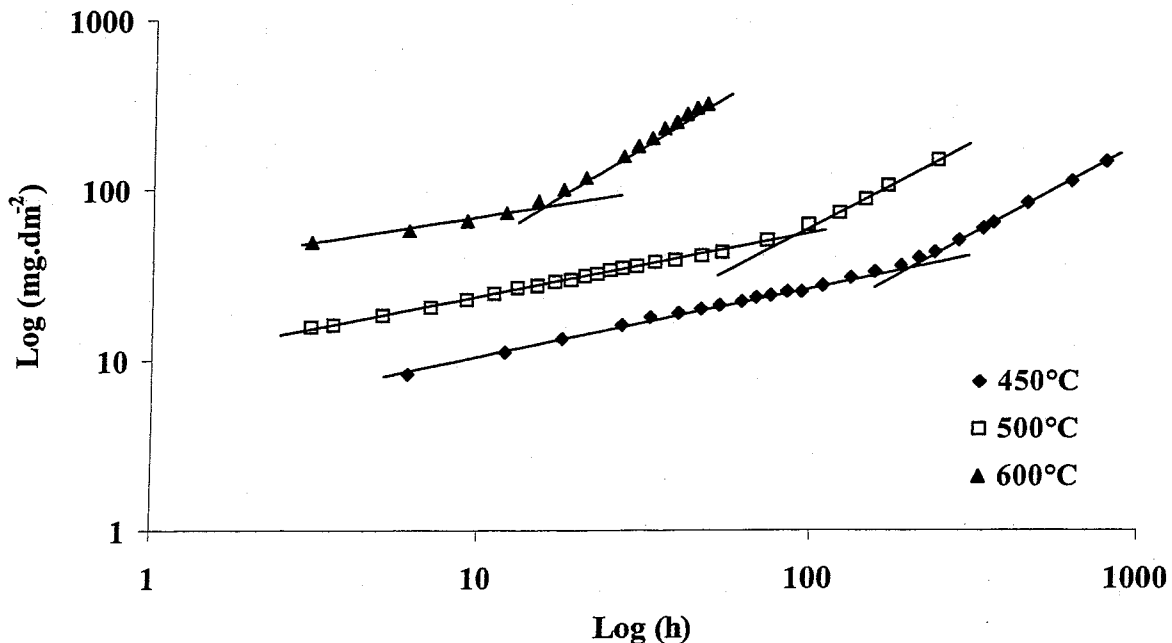


Figure 4 : Cinétique d'oxydation du zirconium à l'air en échelle logarithmique.

Dans les tableaux 2 et 3 sont résumées les différentes constantes cinétiques de l'oxydation à l'air du zirconium et du Zircaloy-4 issues de ces mesures. Durant la phase pré-transitoire, la valeur de l'exposant  $n$  varie selon la température d'oxydation et se rapproche de la valeur  $n=3$ . En ce qui concerne la phase post-transitoire, aux erreurs expérimentales près, la

cinétique est linéaire ( $n=1$ ).  $K_{\text{pré}}$  et  $K_{\text{post}}$  représentent les constantes cinétiques déduites expérimentalement. Les erreurs relatives sur la détermination de ces constantes sont de 10%.

**Tableau 2 :** Valeurs des constantes cinétiques de l'oxydation à l'air du zirconium.  $n$  est l'exposant de la cinétique d'oxydation,  $K_{\text{pré}}$  la constante cinétique de la phase pré-transitoire,  $t_t$  le temps d'oxydation pour obtenir la transition cinétique,  $(\Delta m/S)_t$  le gain de masse à la transition et  $K_{\text{post}}$  la constante cinétique de la phase post-transitoire.

Température en °C	Phase pré-transitoire		Transition cinétique		Phase post-transitoire	
	$n$	$K_{\text{pré}}$ ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) <sup><math>n</math></sup> ·h <sup>-1</sup>	$t_t$ h	$(\Delta m/S)_t$ mg·dm <sup>-2</sup>	$n$	$K_{\text{post}}$ ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) <sup><math>n</math></sup> ·h <sup>-1</sup>
600	3,0	32500	15	85	0,9	3,2
500	2,7	587,2	65	45	1,0	0,8
450	2,4	25	190	36	1,0	0,18

**Tableau 3 :** Valeurs des constantes cinétiques de l'oxydation à l'air du Zircaloy-4.  $n$  est l'exposant de la cinétique d'oxydation,  $K_{\text{pré}}$  la constante cinétique de la phase pré-transitoire,  $t_t$  le temps d'oxydation pour obtenir la transition cinétique,  $(\Delta m/S)_t$  le gain de masse à la transition et  $K_{\text{post}}$  la constante cinétique de la phase post-transitoire.

Température en °C	Phase pré-transitoire		Transition cinétique		Phase post-transitoire	
	$n$	$K_{\text{pré}}$ ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) <sup><math>n</math></sup> ·h <sup>-1</sup>	$t_t$ h	$(\Delta m/S)_t$ mg·dm <sup>-2</sup>	$n$	$K_{\text{post}}$ ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) <sup><math>n</math></sup> ·h <sup>-1</sup>
600	3,0	34200	15	88	0,9	3,8
500	2,7	497	65	47	1,0	0,98
450	2,6	78	190	38	1,1	0,23

Les constantes cinétiques suivent la loi d'Arrhenius, qui est donnée par :

$$K_{\text{pré}} = K_{\text{pré}}^0 \exp\left(-\frac{Q_{\text{pré}}}{k_b T}\right) \text{ et } K_{\text{post}} = K_{\text{post}}^0 \exp\left(-\frac{Q_{\text{post}}}{k_b T}\right)$$

avec

$K_{\text{pré}}^0$  et  $K_{\text{post}}^0$  : Facteurs pré-exponentiels dans les deux régimes

$T$  : Température (K)

$Q_{\text{pré}}$  et  $Q_{\text{post}}$  : énergies d'activation apparentes des deux régimes (eV.at<sup>-1</sup>)

$k_b$  : Constante de Boltzmann ( $k_b=8,617 \times 10^{-5}$  eV.K<sup>-1</sup>.at<sup>-1</sup>)

La représentation de  $-\ln(K)$  en fonction de  $10^4/T$  (figure 5) nous permet d'en déduire les énergies d'activation apparentes lors de l'oxydation à l'air.

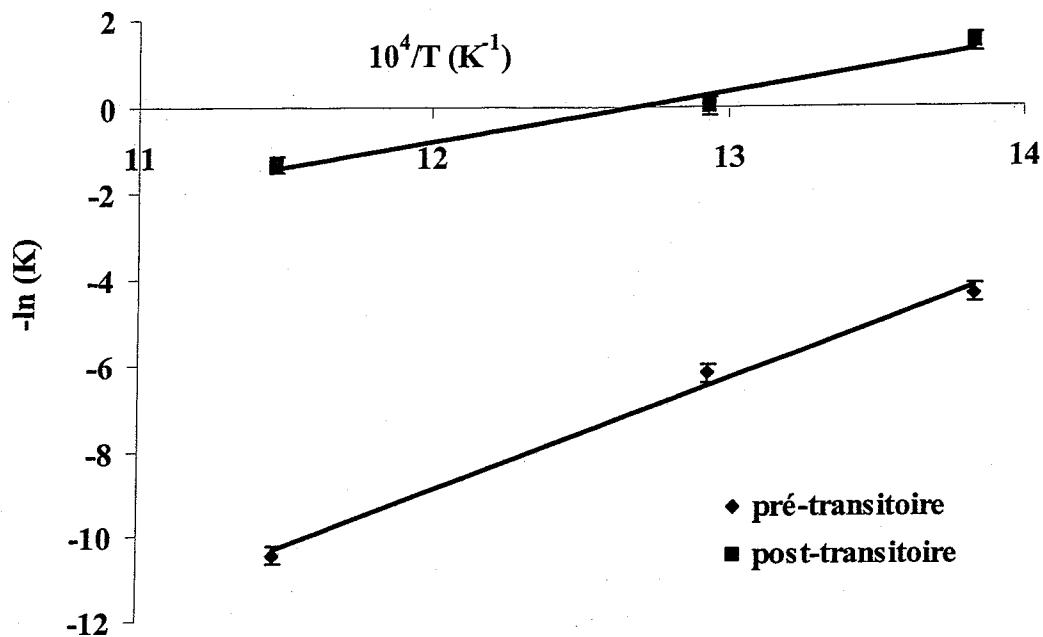


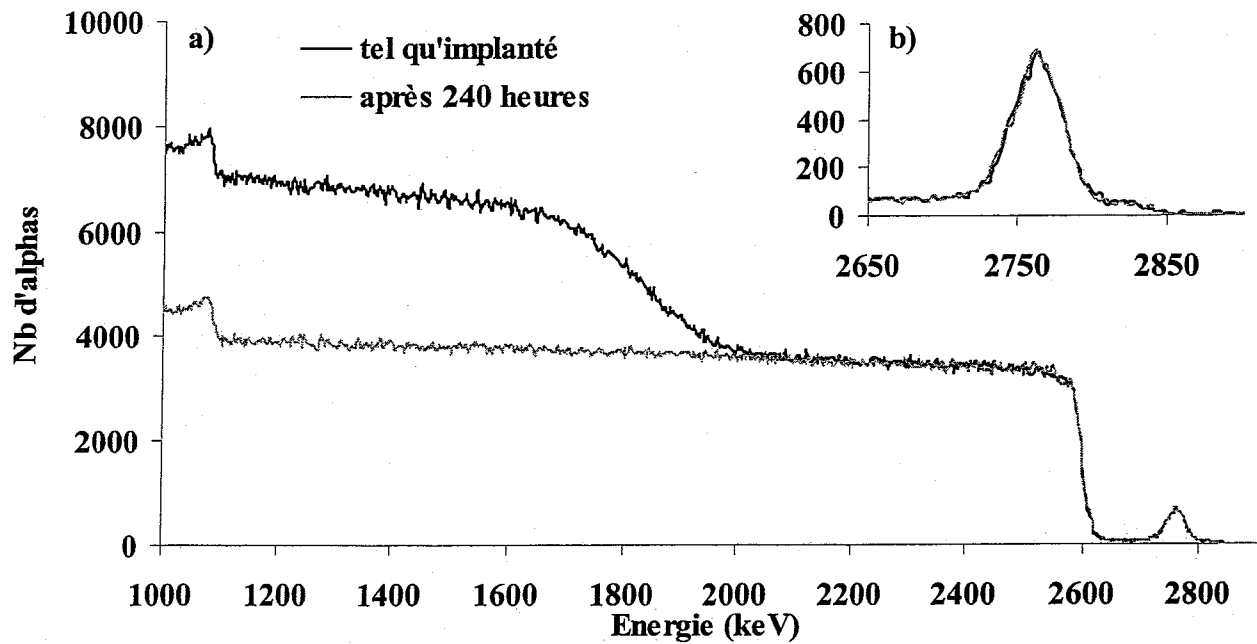
Figure 5 : Diagramme d'Arrhenius de l'oxydation du Zircaloy-4.

Dans ces conditions d'oxydation, nous obtenons les valeurs des énergies d'activation apparentes suivantes :

Pour le Zircaloy-4 :  $E_a$  pré-transitoire = 2,2 eV.at<sup>-1</sup>  
 $E_a$  post-transitoire = 1,0 eV.at<sup>-1</sup>  
 Pour le zirconium :  $E_a$  pré-transitoire = 2,5 eV.at<sup>-1</sup>  
 $E_a$  post-transitoire = 1,0 eV.at<sup>-1</sup>

Ces valeurs vont nous permettre d'extrapoler la vitesse d'oxydation aux températures utilisées en autoclave.

La figure 6 présente l'analyse par RBS des échantillons implantés en europium et oxydés à 500°C et montre que le profil d'europium est toujours à la même énergie après une oxydation à l'air de 240 heures à 500°C. Donc la répartition en profondeur de l'europium n'a pas été modifiée. Ceci confirme que l'oxydation du zirconium et du Zircaloy-4 est due à la migration de l'oxygène à travers le film de zircone et que la croissance de l'oxyde a lieu à partir de l'interface oxyde-métal. Si le profil d'europium se déplaçait vers l'intérieur de l'oxyde, ce serait la diffusion du métal vers la surface qui serait à l'origine de la formation d'oxyde.



**Figure 6 :** a) Spectres RBS à 3 MeV d'un échantillon implanté en europium puis oxydé 240 heures à 500°C. b) Agrandissement des profils d'europium.

### III. Evolution des échantillons $ZrO_2$ et $ZyO_2$ en autoclave

Dans un premier temps, la cinétique d'oxydation en autoclave est présentée pour les différentes températures étudiées : 250°C, 275°C et 300°C. Les échantillons séjournent au maximum 12 semaines en autoclave et un échantillon de chaque nature est retiré toutes les 2 semaines. Dans ces conditions, les échantillons subissent une oxydation supplémentaire.

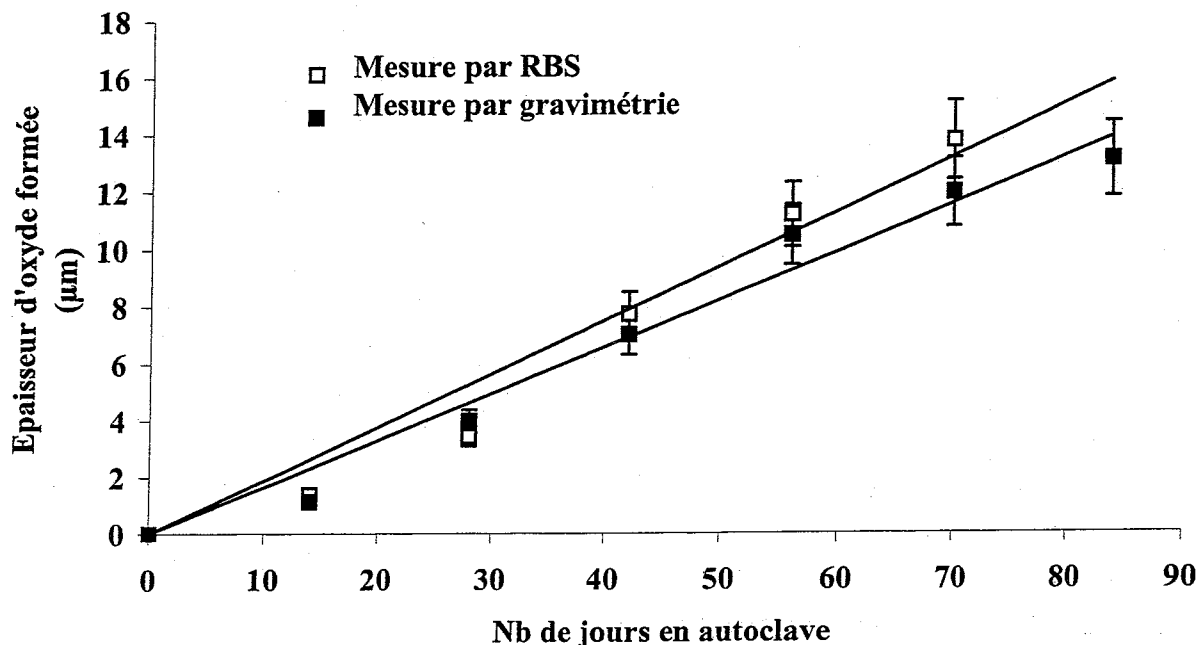
Dans un deuxième temps, l'évolution de la structure et de la morphologie de la couche d'oxyde suivant les temps de séjour en autoclave est suivie par des analyses par diffraction X en incidence rasante et par microscopie électronique à balayage.

#### III.1. Cinétique d'oxydation en autoclave

##### III.1.a. Validation de la gravimétrie

Les mesures de gravimétrie montrent une augmentation systématique de la masse des échantillons après traitement en autoclave, ce qui semble indiquer que le mécanisme d'oxydation est prépondérant par rapport à la dissolution de la zircone en surface. Afin de nous en assurer, nous avons comparé les résultats obtenus par gravimétrie (technique représentative de l'évolution globale de la masse) avec les mesures RBS des épaisseurs d'oxyde. Nous avons choisi d'utiliser la rétrodiffusion de protons afin de pouvoir sonder des profondeurs plus importantes. L'analyse RBS avec des protons incidents de 3,2 MeV permet de mesurer une épaisseur maximale d'oxyde de l'ordre de 12  $\mu\text{m}$ . Nous avons effectué la comparaison entre ces deux techniques pour une série d'échantillons de  $ZyO_2$  pré-transitoire traités à 300°C en autoclave dans une gamme de temps comprise entre 14 et 70 jours.

Les résultats sont présentés sur la figure 7. Afin d'avoir des résultats comparables, le gain de masse initial obtenu par oxydation à l'air est soustrait au gain de masse après séjour en autoclave. Les écarts de gain de masse dus au gradient thermique dans le four lors de la préparation par oxydation à l'air des échantillons sont ainsi éliminés.



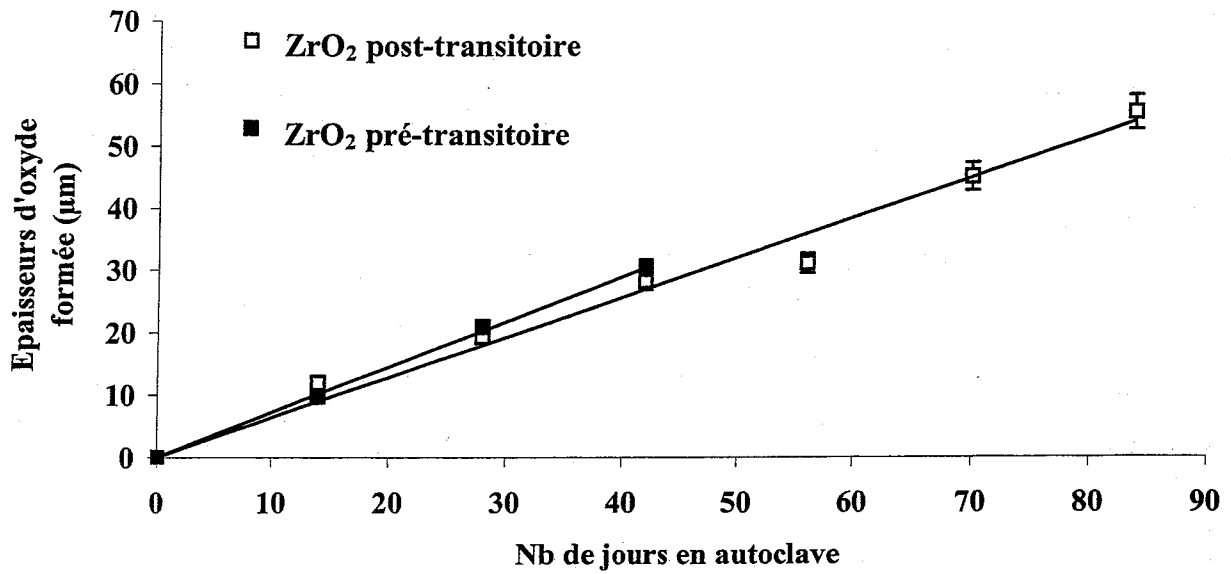
**Figure 7 :** Comparaison entre la mesure d'épaisseur d'oxyde par RBS et les mesures par gravimétrie.

Les estimations d'épaisseurs d'oxyde déduites des mesures effectuées par gravimétrie et par RBS sont comparables. Ce résultat prouve que la dissolution de la couche de zircone est faible par rapport au gain de masse et n'interfère pas sur les mesures de gravimétrie. Nous utiliserons donc cette dernière technique pour la mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour toutes les séries d'échantillons.

### III.1.b. Mesure de la cinétique d'oxydation par gravimétrie

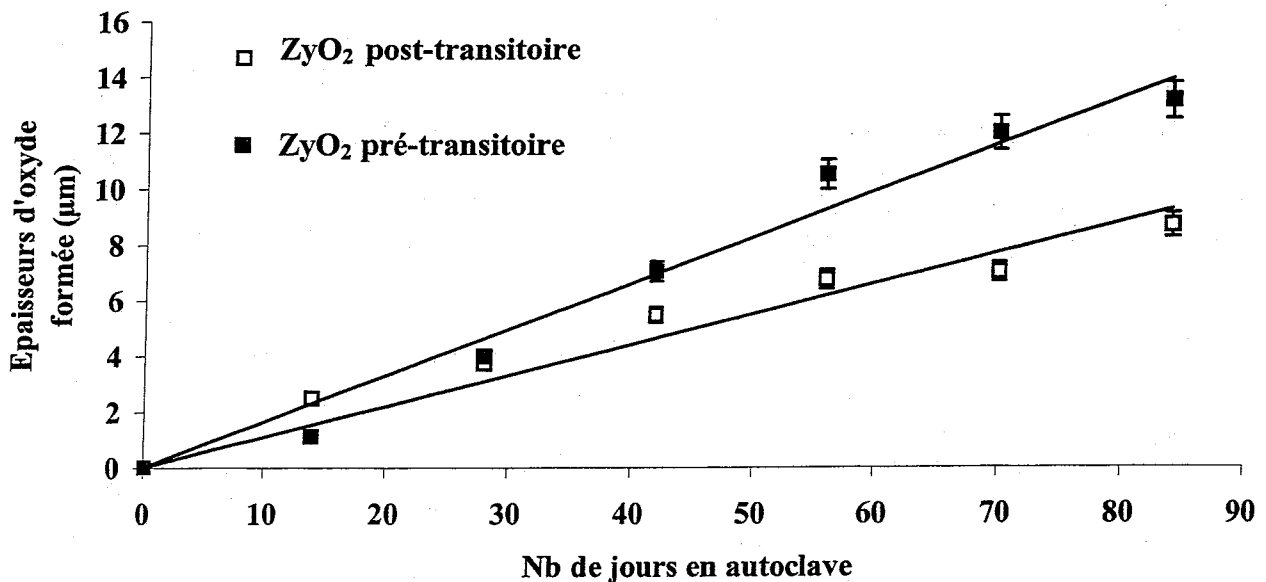
- à 300°C

En ce qui concerne les échantillons de zirconium (figure 8), les cinétiques d'oxydation pour un oxyde initialement pré-transitoire et post-transitoire sont voisines. Après 6 semaines en autoclave, le gain de masse n'est plus mesurable pour les échantillons initialement pré-transitoires. La face non implantée de l'échantillon se desquame et le gain de masse n'est alors plus mesurable.



**Figure 8 :** Cinétique d'oxydation à 300°C en autoclave en milieu basique des échantillons ZrO<sub>2</sub>.

La cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 est présentée sur la figure 9. L'oxydation est plus importante pour les échantillons ZyO<sub>2</sub> initialement pré-transitoires. Néanmoins, la vitesse d'oxydation est plus faible pour les échantillons de Zircaloy-4 que pour ceux de zirconium ce qui est l'inverse de ce qui se passe pour l'oxydation à l'air.



**Figure 9 :** Cinétique d'oxydation en autoclave à 300°C en milieu basique des échantillons ZyO<sub>2</sub>.



• à 275°C

La figure 10 présente la cinétique d'oxydation des trois séries d'échantillons que nous étudions à 275°C. La formation d'oxyde sur les échantillons de zirconium et de Zircaloy-4 est accélérée lorsque l'oxyde initial est post-transitoire, à l'inverse de la cinétique d'oxydation à 300°C. Il existe une température critique pour laquelle l'oxyde pré-transitoire s'oxyde plus rapidement que l'oxyde post-transitoire. De plus, pour un oxyde initialement pré ou post-transitoire, le zirconium a une vitesse d'oxydation plus importante que le Zircaloy-4.

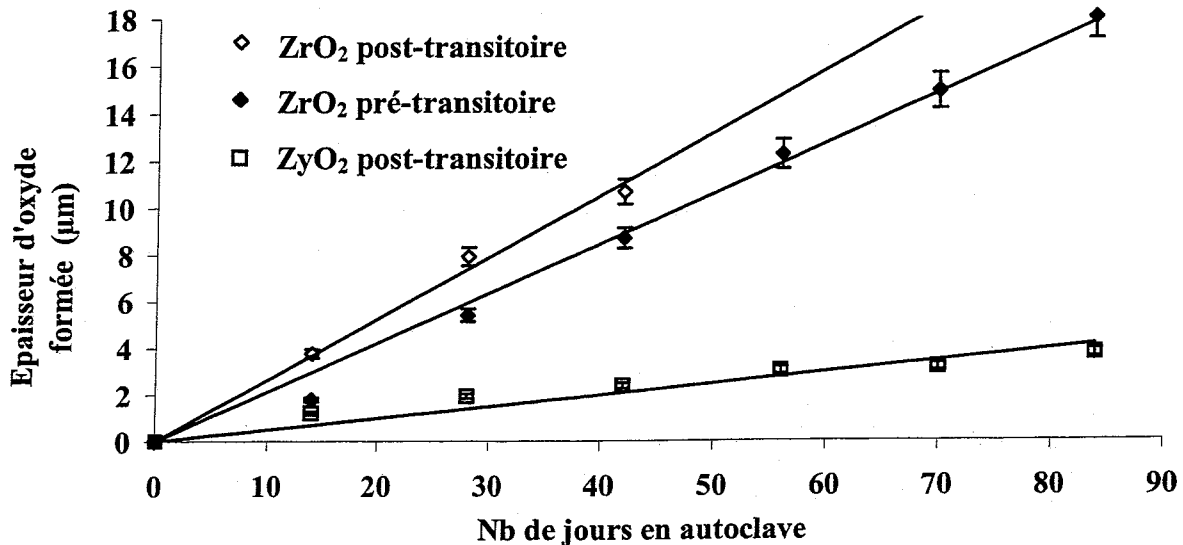
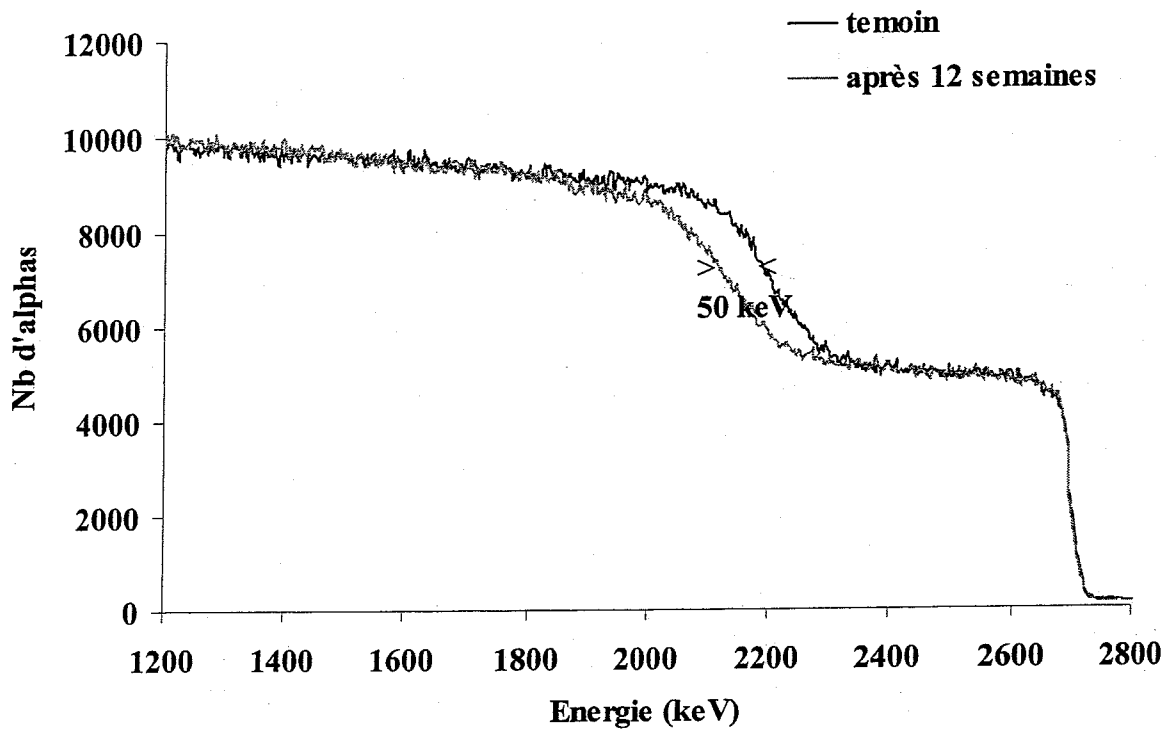


Figure 10 : Cinétique d'oxydation à 275°C en autoclave en milieu basique.

La cinétique d'oxydation n'a pas pu être mise en évidence sur les échantillons de ZyO<sub>2</sub> pré-transitoire car le gain de masse est trop faible. Sur la figure 11, le spectre RBS révèle un très faible écart entre le témoin et l'échantillon ZyO<sub>2</sub> après 84 jours en autoclave. Ce décalage est de l'ordre de 50 keV, ce qui est à la limite de la résolution en profondeur de la RBS.



**Figure 11 :** Evolution de l'oxydation après 12 semaines en autoclave à 275°C d'un échantillon  $ZrO_2$  pré-transitoire.

• à 250°C

La figure 12 représente la cinétique d'oxydation de trois séries d'échantillons à 250°C. A 250°C et 275°C, les observations faites sur les cinétiques d'oxydation sont identiques :

- le zirconium s'oxyde plus rapidement que le Zircaloy-4,
- l'oxyde initialement post-transitoire a un gain de masse plus important que l'oxyde initialement pré-transitoire.

Nous n'observons aucun gain de masse des échantillons de  $ZrO_2$  pré-transitoire.

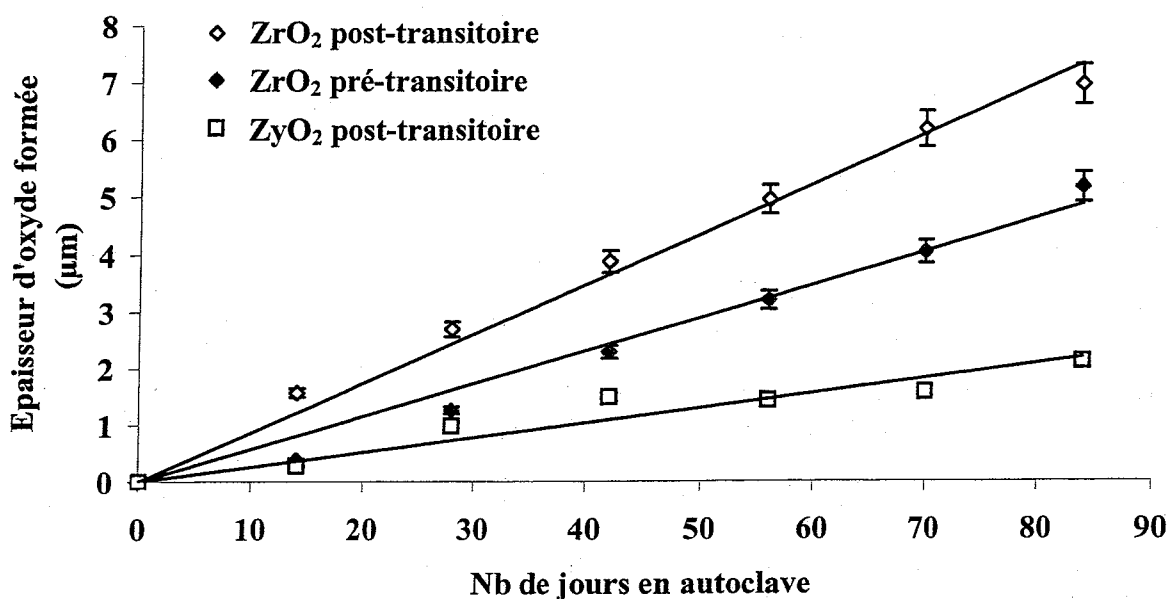


Figure 12 : Cinétique d'oxydation à 250°C en autoclave en milieu basique.

Grâce aux cinétiques d'oxydation à ces trois températures dans des conditions basiques, nous avons observé que :

- la cinétique d'oxydation semble être linéaire,
- l'oxydation est plus rapide pour les échantillons de zirconium que pour les échantillons de Zircaloy-4.

### III.1.c. Les constantes cinétiques

Pour chacune des séries, la pente des cinétiques d'oxydation diminue lorsque la température d'oxydation décroît. A partir des cinétiques d'oxydation, nous avons déduit les constantes cinétiques en fonction de la température. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Valeurs des constantes cinétiques lors de l'oxydation en autoclave. Les erreurs relatives sur la détermination de ces constantes sont de 10%.

Températures	K : Constantes cinétiques (mg.dm <sup>-2</sup> ).h <sup>-1</sup>			
	ZrO <sub>2</sub> post-transitoire	ZrO <sub>2</sub> pré-transitoire	ZyO <sub>2</sub> post-transitoire	ZyO <sub>2</sub> pré-transitoire
300°C	0,4	0,46	0,07	0,1
275°C	0,16	0,13	0,03	-
250°C	5x10 <sup>-2</sup>	3x10 <sup>-2</sup>	1,6x10 <sup>-2</sup>	-

Comme lors de l'oxydation à l'air, les constantes cinétiques suivent la loi d'Arrhenius qui est donnée par :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right)$$

avec  $K_0$  : Facteur pré-exponentiel  
 $T$  : Température (K)  
 $Q$  : énergie d'activation apparente ( $\text{eV} \cdot \text{at}^{-1}$ )  
 $k_b$  : Constante de Boltzmann ( $k_b = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$ )

La représentation de  $-\ln(K)$  en fonction de  $10^4/T$  (figure 13) nous permet d'en déduire les énergies d'activation apparentes lors de l'oxydation en milieu basique en autoclave.

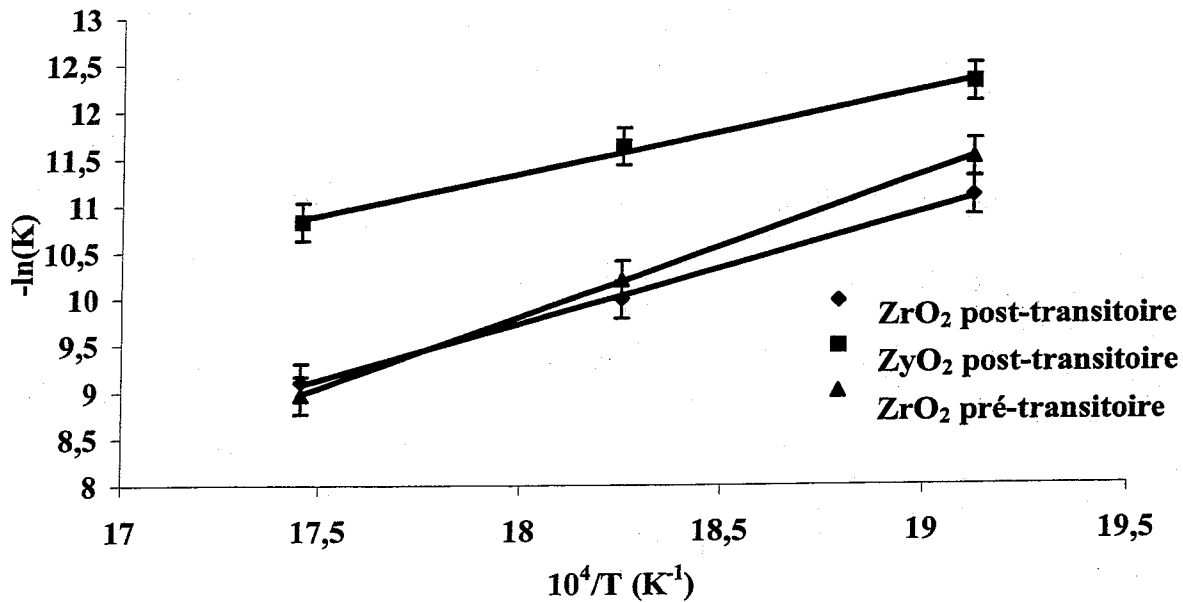


Figure 13 : Diagramme d'Arrhenius des constantes cinétiques en fonction de  $10^4/T$ .

Dans ces conditions d'oxydation, nous obtenons les valeurs des énergies d'activation apparentes données dans le tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs des énergies d'activation apparentes pour les quatre matériaux étudiés.

	ZrO <sub>2</sub> post-transitoire	ZrO <sub>2</sub> pré-transitoire	ZyO <sub>2</sub> post-transitoire	ZyO <sub>2</sub> pré-transitoire
$E_a \text{ (eV} \cdot \text{at}^{-1}\text{)}$	$1,0 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	-

Grâce à ces valeurs, il est possible d'extrapoler l'épaisseur de la couche d'oxyde à plus faible température. Par exemple à 50°C, température régnant en stockage géologique, le Zircaloy-4 aurait une épaisseur d'oxyde de 100  $\mu\text{m}$  après 400 000 ans.

## III.2. Evolution structurale

### III.2.a. Influence de l'implantation sur la structure des oxydes

#### • Analyse sur toute l'épaisseur implantée

Afin de mettre en évidence les modifications structurales apportées par l'oxydation et l'implantation, nous avons analysé les échantillons par diffraction X en incidence rasante. Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus à l'angle d'incidence de  $0,8^\circ$  ce qui correspond à une profondeur analysée de 200 nm représentative de toute l'épaisseur implantée en europium. Le spectre de diffraction X en incidence rasante présenté sur la figure 14 met en évidence la présence de deux formes d'oxyde créées sur la matrice de zirconium par oxydation à l'air : les oxydes quadratique et monoclinique. La présence de zircone cubique n'est pas observée.

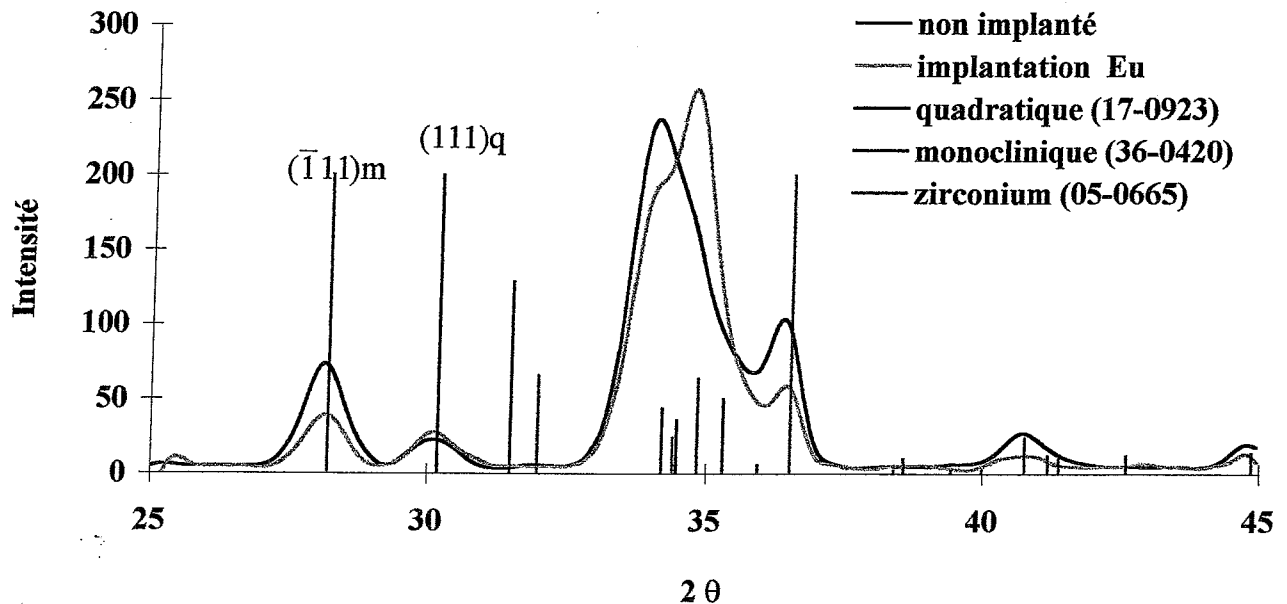


Figure 14 : Spectres de diffraction X en incidence rasante ( $\alpha=0.8^\circ$ ) d'oxyde  $ZyO_2$  pré-transitoire ayant subi une implantation d'europium et d'un oxyde non implanté.

Pour évaluer l'évolution structurale du matériau, les raies de diffraction étudiées ne doivent correspondre qu'à une seule forme d'oxyde. La structure monoclinique possède de nombreuses raies de diffraction exploitables par contre la structure quadratique ne présente qu'une seule raie de diffraction utilisable. Les raies de diffraction choisies sont rassemblées dans le tableau 6 :

**Tableau 6 :** Identification des raies de diffraction X de la zirconne monoclinique de référence non texturée (N°JCPDS : 36-0420) et de la zirconne quadratique de référence (N°JCPDS : 17-0923). Les intensités relatives des raies sont données en fonction de l'angle  $2\theta$ .

	Raie	Angle $2\theta$	Intensité relative
Imono	( $\bar{1}11$ )	28,2°	100
Iquad	(111)	30,2°	100

La détermination de la fraction volumique de zirconne quadratique présente dans les différentes couches d'oxyde a été calculée en utilisant la formule présentée dans le chapitre II. Dans le tableau 7, est reportée la fraction volumique de zirconne quadratique en fonction du type d'oxyde pour des échantillons implantés ou non en Eu.

**Tableau 7 :** Pourcentage volumique de zirconne quadratique contenu dans les différents types d'échantillons implantés en Eu comparé aux échantillons non implantés.

	Echantillon implanté en Eu	Echantillon vierge
ZyO <sub>2</sub> pré-transitoire	30%	15%
ZyO <sub>2</sub> post-transitoire	23%	11%
ZrO <sub>2</sub> pré-transitoire	22%	8%
ZrO <sub>2</sub> post-transitoire	10%	4%

A partir de ce tableau, on constate tout d'abord que sur un échantillon vierge la proportion de phase quadratique est plus élevée pour des oxydes pré-transitoires que post-transitoires. Lorsque la transition cinétique se produit, il y a transformation de la zirconne quadratique en zirconne monoclinique sur les 200 nm analysés. D'autre part, l'implantation ionique d'euporium ou d'iode induit globalement une augmentation de la proportion de la phase quadratique sur l'épaisseur implantée.

- **Analyse du pourcentage volumique de la phase quadratique, de la taille des cristallites et des contraintes en fonction de la profondeur d'analyse**

Après implantation en euporium, les échantillons de références sont caractérisés par diffraction X en incidence rasante. Les angles d'incidences sont compris entre 0,4° et 4° ce qui correspond en terme de profondeur à une analyse comprise entre 60 nm et 1000 nm. Lorsque la profondeur de d'analyse est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'oxyde, l'interface métal-oxyde est atteinte mais son poids dans le signal diffracté total est faible. Afin d'avoir des spectres qui soient représentatifs d'une moyenne, nous avons fait des analyses à 4° soit 1000 nm correspondant à des profondeurs de pénétration supérieures à l'épaisseur de la zirconne pré-transitoire. Les rapports d'intensité des pics de diffraction X de la zirconne monoclinique et de la zirconne quadratique varient avec la profondeur d'analyse. Sur la figure 15, les deux structures monoclinique et quadratique sont observées à tous les angles

d'incidences mais l'intensité du pic de diffraction de la zircone quadratique diminue par rapport à l'intensité du pic de diffraction de la zircone monoclinique lorsque l'épaisseur analysée augmente.

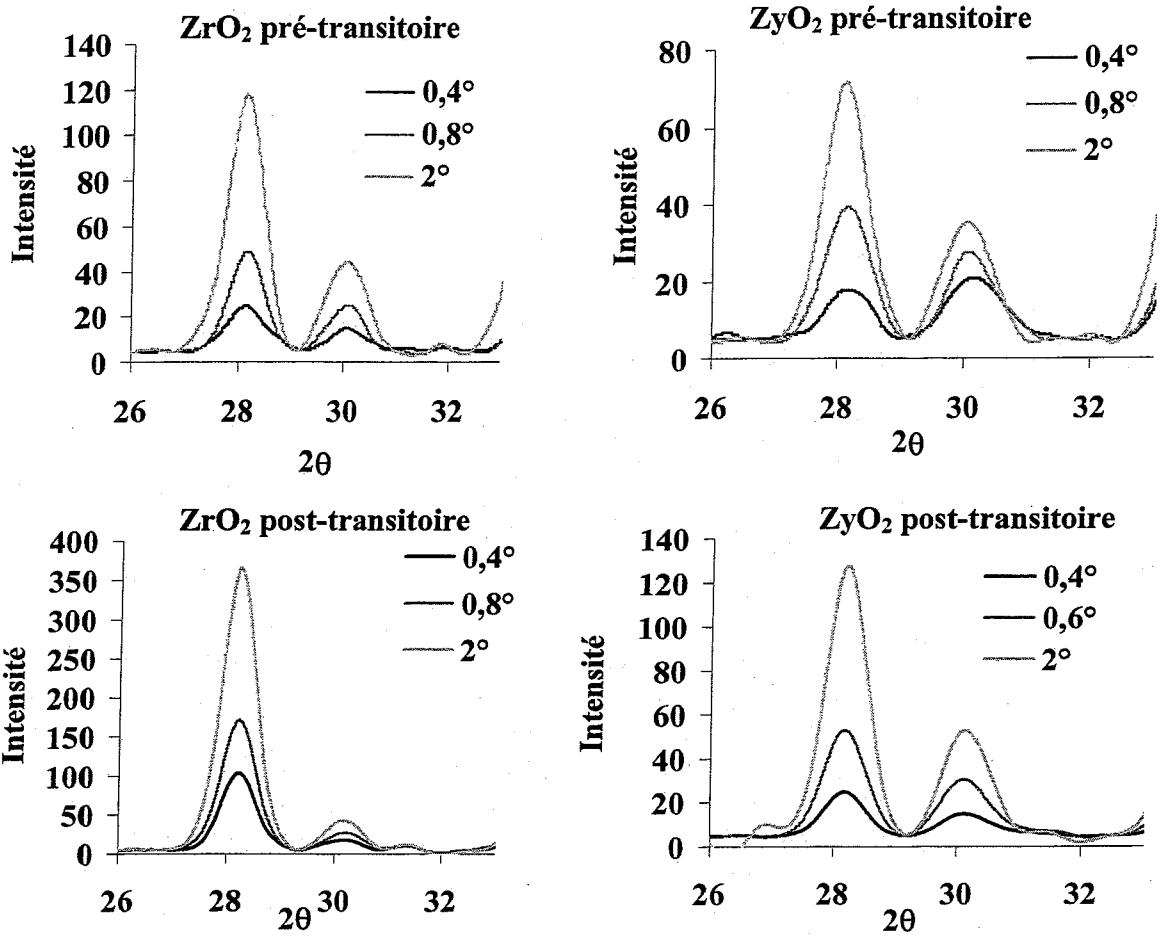
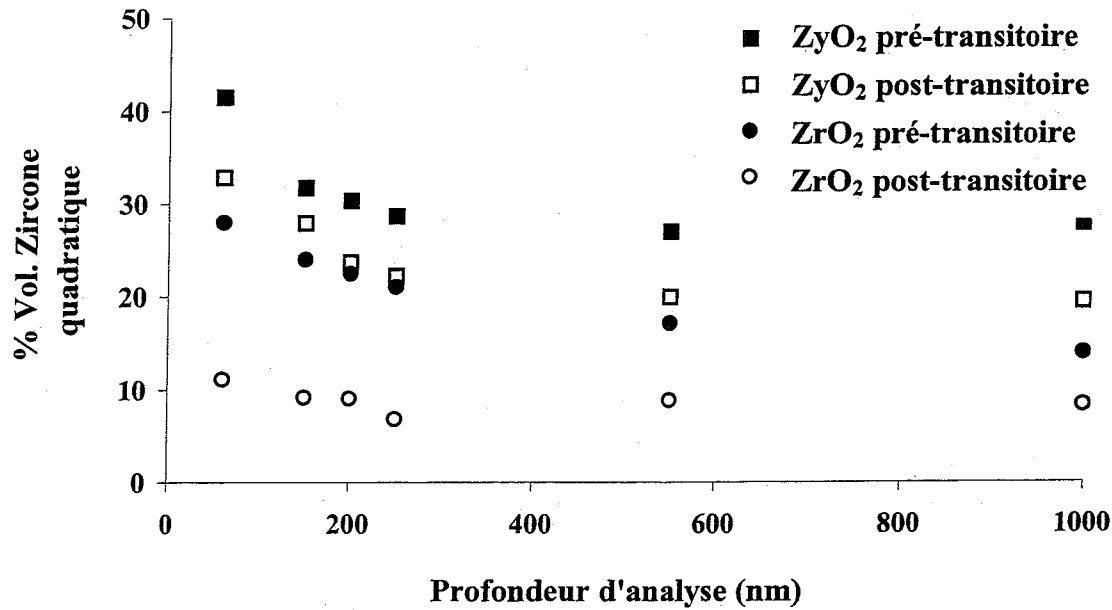


Figure 15 : Spectres de diffraction X en incidence rasante pour différents angles d'incidence.

Par détermination de la fraction volumique de la phase quadratique, on observe que cette phase est plus importante en surface qu'en profondeur (figure 16) pour chacun des matériaux de référence. De plus, les oxydes pré-transitoires du zirconium et du Zircaloy-4 contiennent une plus forte proportion de zircone quadratique que les oxydes post-transitoires.



**Figure 16 :** Evolution de la proportion de la zircone quadratique en fonction de la profondeur d'analyse.

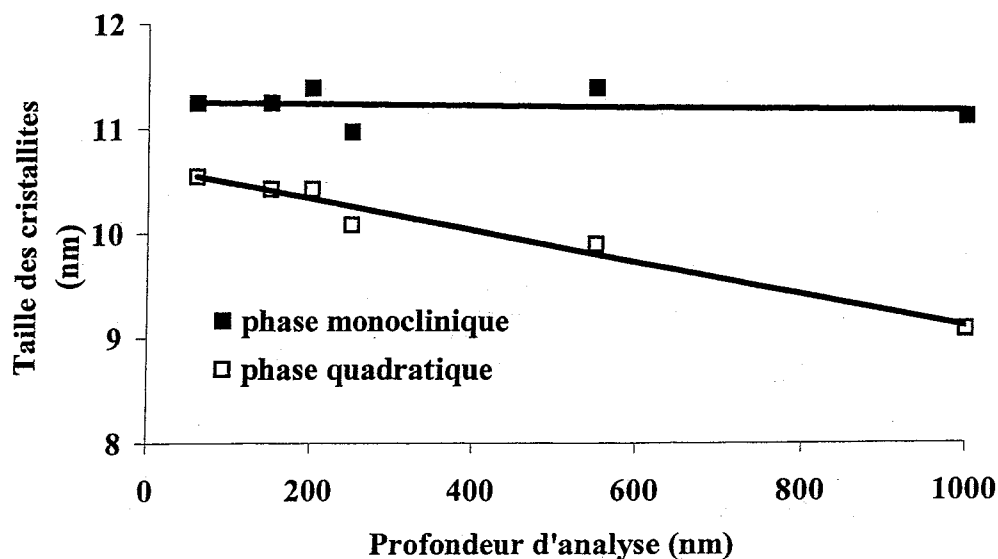
Nous interpréterons ces résultats en nous basant sur les données bibliographiques. Durant l'oxydation du zirconium et de ses alliages, le rapport des volumes molaires de la zircone sur le zirconium augmente. Le rapport de Pilling et Bedworth est de 1,56 pour le système zircone/zirconium. Cette variation de volume se traduit par la création de contraintes dans la couche d'oxyde favorisant la formation de zircone quadratique. A l'interface métal/oxyde, la présence de zircone quadratique est toujours plus importante que dans le reste de la couche d'oxyde et cela quel que soit le type d'oxyde. Des études de diffraction X en incidence rasante indiquent que la fraction volumique de la zircone quadratique est au maximum lorsque l'analyse est effectuée à la profondeur correspondant à l'interface métal-oxyde [Béchade-2000, Parise-1996].

Dans notre étude, nous observons une diminution de la fraction volumique de la zircone quadratique avec la profondeur d'analyse pour les oxydes pré et post-transitoires. Il ne s'agit pas véritablement de gradients en profondeur puisque l'information ne parvient pas d'une profondeur donnée mais est intégrée entre la surface et une profondeur donnée. Nous n'observons donc pas dans notre cas une évolution de la fraction volumique de zircone quadratique à l'interface métal-oxyde car la proportion de zircone quadratique est importante en surface de l'échantillon.

La forte fraction volumique de la zircone quadratique en surface de l'échantillon s'explique par l'implantation ionique d'euporium. En effet, l'euporium est un ion trivalent favorisant la stabilisation de la zircone quadratique. De plus, l'implantation d'ions dans la zircone crée des défauts à l'avant du profil d'implantation, et il a été montré que la transition de phase monoclinique – quadratique peut-être est induite par l'irradiation [Simeone-2000].

L'analyse de l'oxyde de Zircaloy-4 pré-transitoire en incidence rasante met en évidence l'évolution de la taille des cristallites de la phase quadratique en fonction de leur emplacement dans l'oxyde. En effet la taille des cristallites de zircone quadratique diminue lorsqu'ils se trouvent proche de l'interface métal-oxyde (figure 17). Par contre la taille des cristallites de zircone monoclinique n'évolue pas avec la profondeur d'analyse.

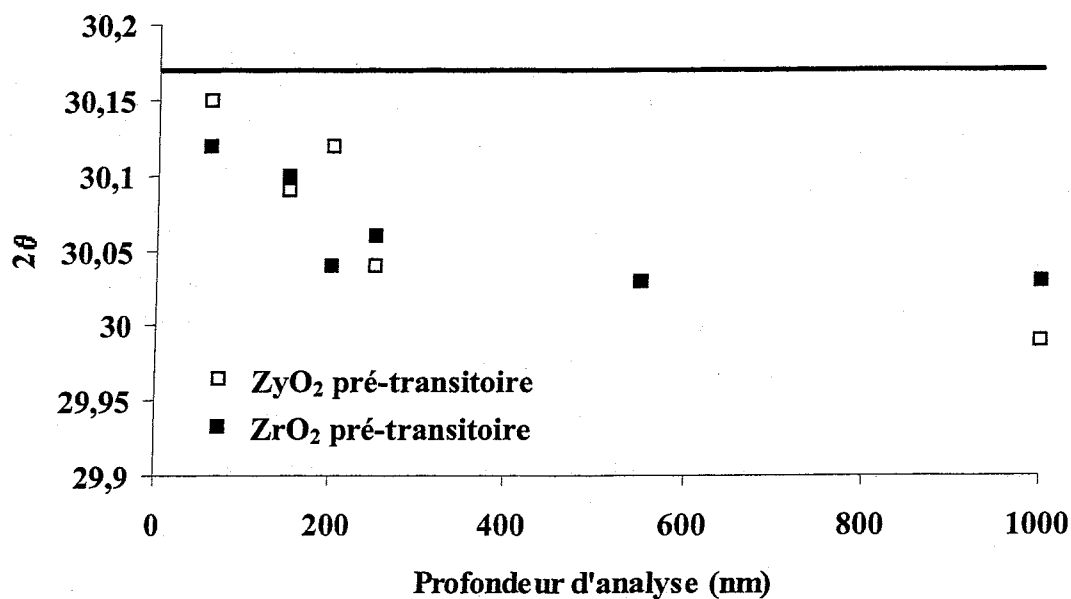




**Figure 17 :** Evolution de la taille des cristallites de zircon monoclinique et quadratique dans l'oxyde de  $ZrO_2$  pré-transitoire de référence.

Pour les autres matériaux de référence, nous n'avons pas observé d'évolution de la taille des cristallites de zircon monoclinique et quadratique. Mais nous avons pu estimer un ordre de grandeur de la taille des cristallites de  $12 \pm 2$  nm.

Pour les oxydes pré-transitoires de zirconium et de Zircaloy-4, nous observons sur la figure 18 le déplacement des raies de diffraction. L'évolution de la position des raies de diffraction en fonction de la profondeur analysée est représentée sur cette figure.



**Figure 18 :** Evolution de la position des raies (111)q en fonction de la profondeur analysée pour les oxydes pré-transitoires. Le trait représente la position théorique de la raie de diffraction (111)q.

Les contraintes résiduelles correspondent à une déformation macroscopique du réseau ce qui entraîne une modification du paramètre global de maille et donc de la position des raies. A partir de la déformation du réseau, il est possible d'estimer l'ordre de grandeur des contraintes en appliquant la formule simple d'élasticité :

$$\sigma = E \frac{(d_{réel} - d_{ref})}{d_{ref}}$$

La distance  $d_{ref}$  est la valeur obtenue à partir de la fiche JC-PDS 36-0420. La valeur du module d'élasticité  $E$  est de 281 GPa [Béchade-2000]. La figure 19 présente l'évolution des contraintes dans l'oxyde pré-transitoire de zirconium et de Zircaloy-4.

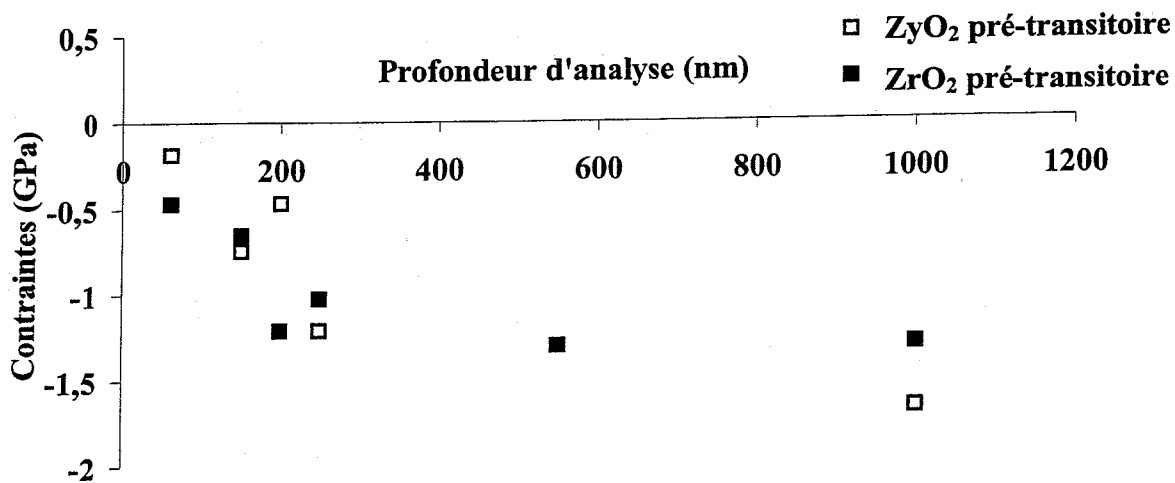
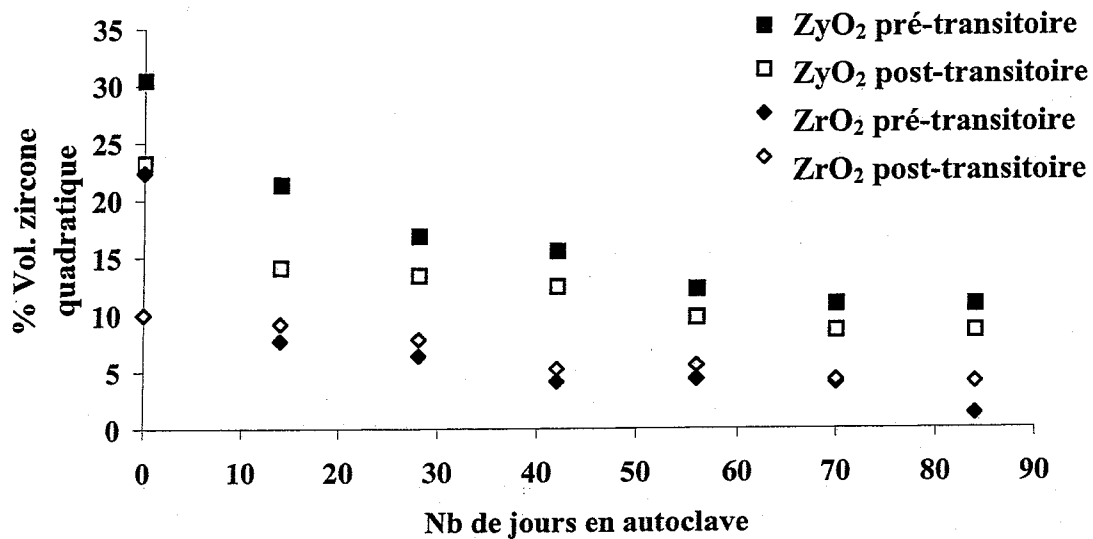


Figure 19 : Evolution des contraintes en fonction de la profondeur d'analyse.

Les contraintes déterminées sont identiques pour les oxydes pré-transitoires de zirconium et de Zircaloy-4 sur toute l'épaisseur analysée. Dans les deux cas, le niveau de contrainte (en valeur absolue) augmente avec la profondeur d'analyse. La déformation mesurée par diffraction correspond à une augmentation des contraintes sous l'effet de l'oxydation et donc de l'augmentation du volume de l'oxyde par rapport au volume du métal. En ce qui concerne les oxydes post-transitoires de zirconium et de Zircaloy-4, nous n'avons pas observé d'évolution des contraintes en fonction de la profondeur d'analyse. D'après une étude menée par Sicardy *et al.*, le niveau de contrainte décroît au fur et à mesure de la croissance de l'oxyde [Sicardy-2000] et devient stable en surface.

### III.2.b. Evolution de la structure du matériau en autoclave

Les échantillons oxydés en autoclave sont ensuite analysés par diffraction X en incidence rasante. Afin d'étudier la zircone de surface, nous avons choisi un angle d'incidence de 0,8°, ce qui correspond à une profondeur d'analyse de 200 nm. L'évolution de la proportion de la phase quadratique présentée figure 20 met en évidence la diminution de la teneur en phase quadratique au cours de l'oxydation en autoclave à 250°C.



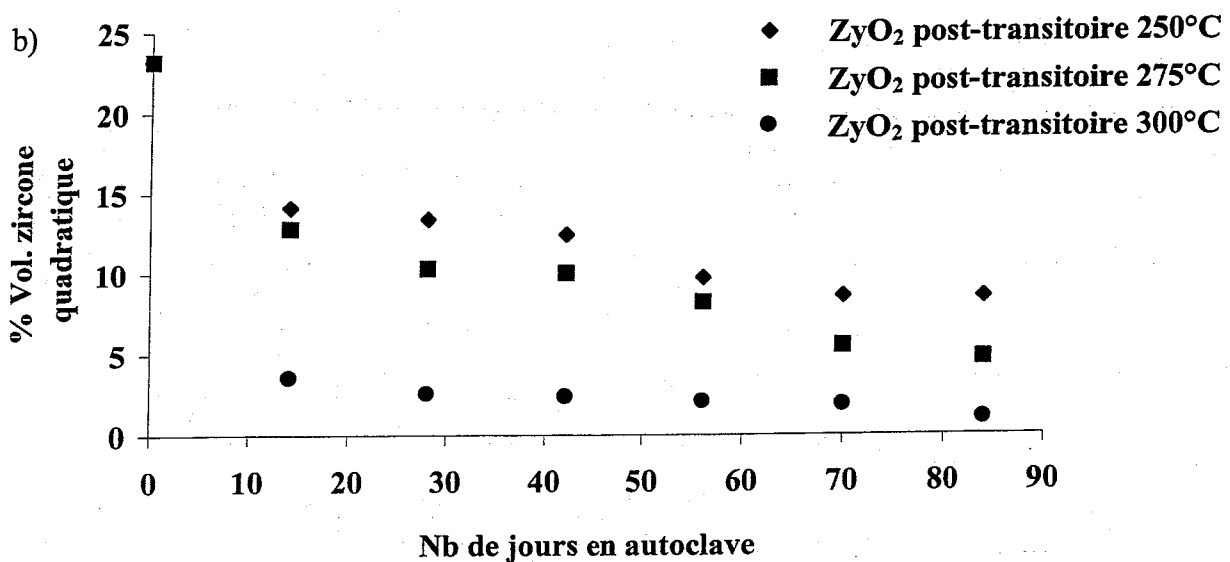
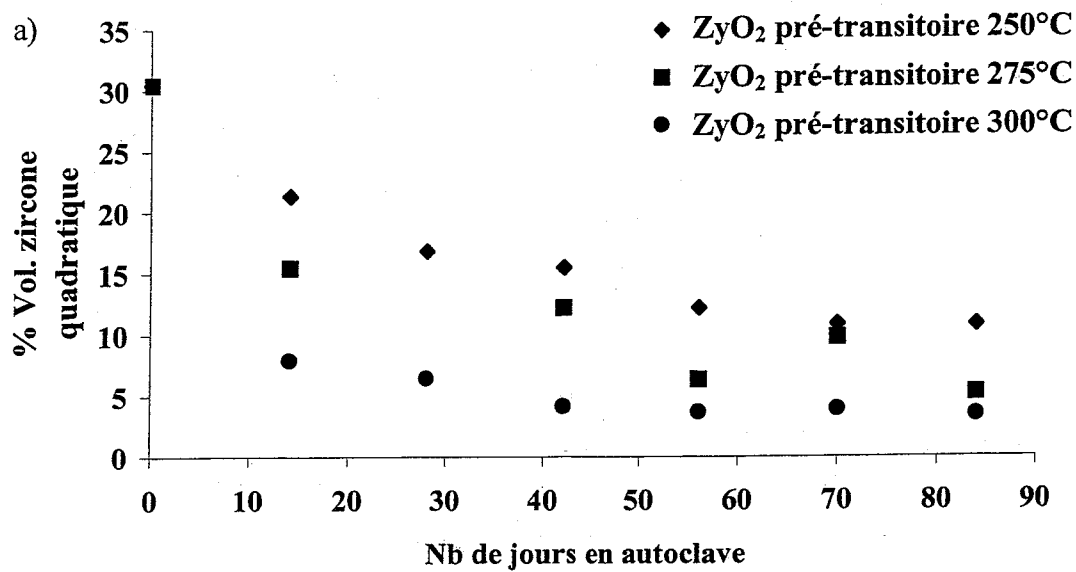
**Figure 20 :** Evolution de la fraction de la zircone quadratique en fonction du nombre de jours en autoclave à 250°C.

L'oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 contient la plus forte proportion de zircone quadratique, par rapport aux autres échantillons, tout au long de l'oxydation en autoclave. La décroissance de la teneur en zircone quadratique est régulière et se stabilise après 70 jours en autoclave à 11% volumique de zircone quadratique. L'oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 a une forte capacité à maintenir un pourcentage important de zircone quadratique grâce à ses éléments d'alliage. Cette caractéristique lui confère une cinétique d'oxydation ralentie par rapport aux autres échantillons. A 250°C, après 84 jours en autoclave, le gain de masse est négligeable ; par contre la proportion volumique de zircone quadratique est divisée par trois. Même sans oxydation de l'échantillon, le séjour en autoclave permet la transformation de la zircone quadratique en zircone monoclinique.

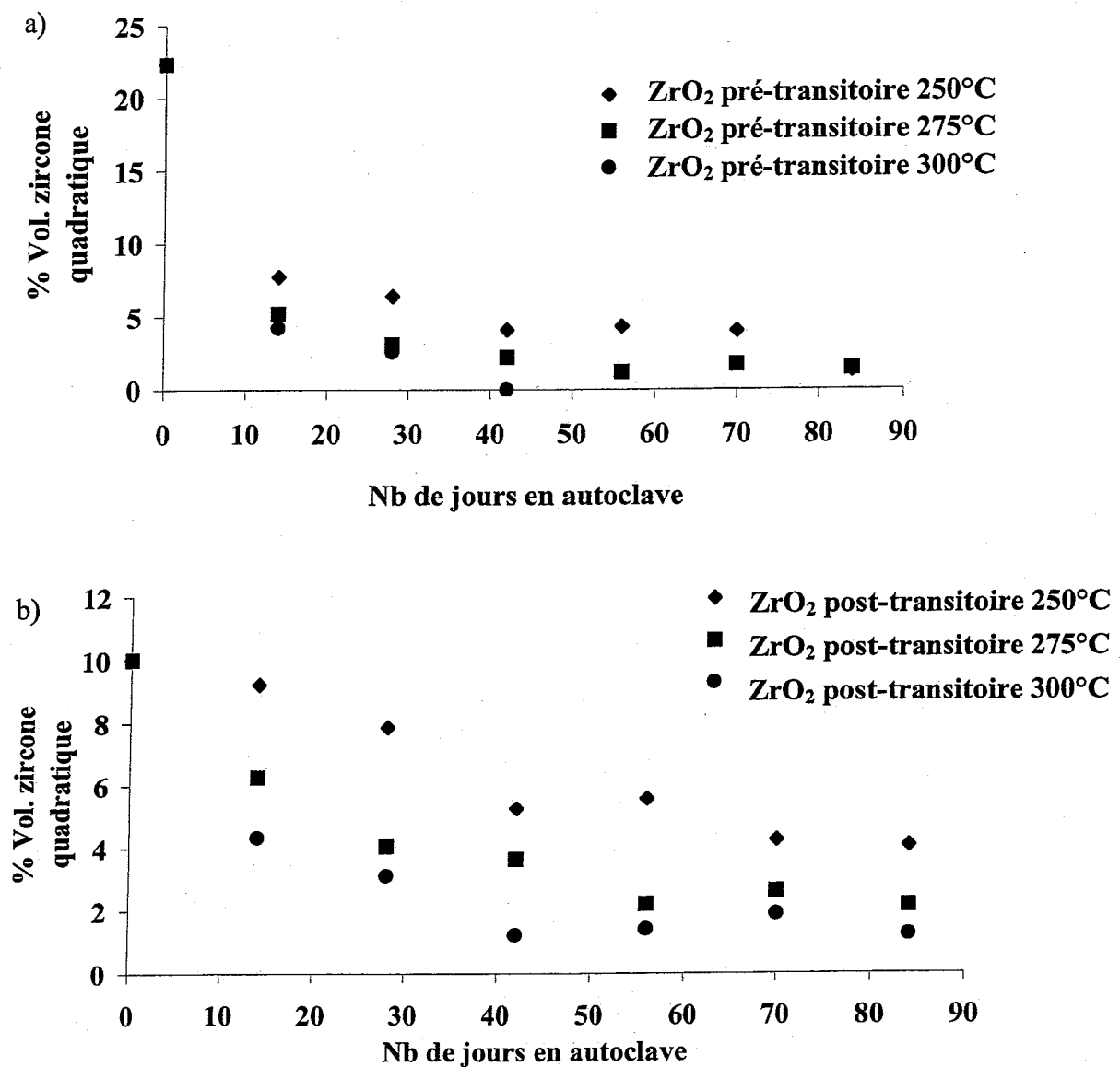
La proportion de zircone quadratique contenue dans l'oxyde post-transitoire de Zircaloy-4 est de 23 % initialement et décroît régulièrement jusqu'à une valeur de 8,5% après 84 jours en autoclave.

En ce qui concerne l'oxyde pré-transitoire de zirconium, une forte variation de la proportion en zircone quadratique est observée entre la teneur initiale (22%) et après 14 jours en autoclave (8%). La zircone quadratique est déstabilisée dès le premier séjour en autoclave, puis sa teneur décroît régulièrement. L'oxyde post-transitoire de zirconium contient la plus faible proportion initiale de zircone quadratique, par rapport aux autres matériaux de référence, mais conserve lors des séjours en autoclave une plus forte teneur en zircone quadratique que l'oxyde pré-transitoire de zirconium.

Les figures 21 et 22 présentent l'évolution de la proportion volumique en zircone quadratique en fonction du temps de séjour en autoclave et en fonction de la température pour chaque type de matériau.



**Figure 21 :** Evolution de la teneur volumique en zircone quadratique en fonction du temps de séjour en autoclave pour l'oxyde de Zircaloy-4 :a) oxyde pré-transitoire et b) oxyde post-transitoire.



**Figure 22 :** Evolution de la teneur volumique en zircone quadratique en fonction du temps de séjour en autoclave pour l'oxyde de zirconium : a) oxyde pré-transitoire et b) oxyde post-transitoire.

Pour chaque type de matériau étudié, la teneur en zircone quadratique diminue lorsque le temps de séjour en autoclave augmente. L'augmentation de la température accroît ce phénomène. L'oxyde pré-transitoire de zirconium est le matériau dont la phase quadratique est la plus déstabilisée dès les 14 premiers jours en autoclave et pour toutes les températures. Nous avons observé lors de l'oxydation de ces échantillons une perte de cohésion de la zircone entraînant une desquamation importante.

## IV. Bilan

En conclusion, nous avons observé une cinétique d'oxydation linéaire pour les échantillons ayant séjourné en autoclave ce qui laisse présager la croissance d'un oxyde post-transitoire. La phase pré-transitoire n'étant pas observée, nous avons comparé les constantes cinétiques des phases post-transitoires lors de l'oxydation en milieu basique et à l'air. Le tableau suivant récapitule ces valeurs. En ce qui concerne l'oxydation à l'air, les constantes cinétiques sont obtenues par extrapolation.

**Tableau 8 :** Comparaison des constantes cinétiques lors de l'oxydation en milieu basique et à l'air des échantillons de  $ZrO_2$  pré-transitoires dans la phase post-transitoire.

	K ( $mg.cm^{-2}$ ).h <sup>-1</sup> Oxydation en milieu basique	K <sub>post</sub> ( $mg.cm^{-2}$ ).h <sup>-1</sup> Oxydation à l'air
300°C	0,46	$2,9 \times 10^{-3}$
275°C	0,13	$1,1 \times 10^{-3}$
250°C	$3 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-4}$

L'oxydation en milieu basique est nettement plus rapide que l'oxydation à l'air de deux ordres de grandeur. Ceci peut s'expliquer par la présence des ions  $Na^+$  et  $K^+$  en solution. En effet, l'incorporation d'ions alcalins dans l'oxyde engendre une augmentation du nombre des lacunes anioniques ce qui favorise la diffusion de l'espèce oxydante. De plus, la diffusivité de  $OH^-$  est plus importante que celle de  $O^{2-}$ . Ainsi la diffusion du groupement  $OH^-$  est facilitée, ce qui entraîne une nette augmentation de la vitesse d'oxydation dans un milieu alcalin.

Le pourcentage volumique de la zircone quadratique diminue avec la durée du séjour en autoclave. La transformation quadratique-monoclinique est d'autant plus rapide que la température régnant en autoclave est élevée et donc que la vitesse d'oxydation est importante. A 300°C, la dégradation de la phase quadratique au profit de la phase monoclinique est très nette et a lieu après 14 jours en autoclave. Très rapidement, il n'y a plus de différences notables entre les échantillons initialement pré et post-transitoires. La création de lacunes d'oxygène et la pénétration des ions  $OH^-$  semblent déstabiliser la zircone quadratique.

Nous avons observé à 250°C et 275°C sur des échantillons de  $ZrO_2$  pré-transitoires une diminution de la fraction volumique de la zircone quadratique sans pour autant noter une oxydation du matériau. L'incorporation d'une très faible quantité de  $OH^-$  ainsi qu'une faible concentration de cations semblent être suffisantes à la déstabilisation de la zircone quadratique. Pour les mêmes températures, nous avons observé une oxydation des échantillons de  $ZrO_2$  post-transitoires, pour lesquels, la couche superficielle de zircone est suffisamment poreuse pour laisser pénétrer l'espèce oxydante.

L'ensemble de ces données va nous permettre de mieux comprendre les mécanismes inhérents à la dissolution de la zircone et au relâchement de l'iode.

# Chapitre IV

## Etude de la dissolution de la zirconne en milieu basique

Le but de nos travaux est d'étudier le relâchement des éléments radioactifs contenus dans les coques dans le cadre d'un stockage géologique. L'un des mécanismes pouvant être responsable de la dispersion des radionucléides dans la biosphère est la dissolution de la matrice les contenant. Dans ce chapitre nous allons étudier le comportement de la zirconne dans un milieu basique.

Dans une première étape, nous allons mettre en évidence que l'euporium est un marqueur de surface adapté au suivi de la dissolution de la zirconne. Pour cela, il faut vérifier que le coefficient de diffusion de l'euporium dans la matrice est faible. Lors de recuits effectués sous air, l'évolution du profil de distribution d'euporium est suivie par RBS.

Dans une deuxième partie, nous utilisons l'euporium en tant que marqueur pour suivre la dissolution de la zirconne. La perte d'euporium permet d'obtenir la cinétique de dissolution de la zirconne aux trois températures étudiées et ainsi d'extrapoler aux conditions de stockage.

### I Validation du marqueur euporium

#### I.1. Expériences

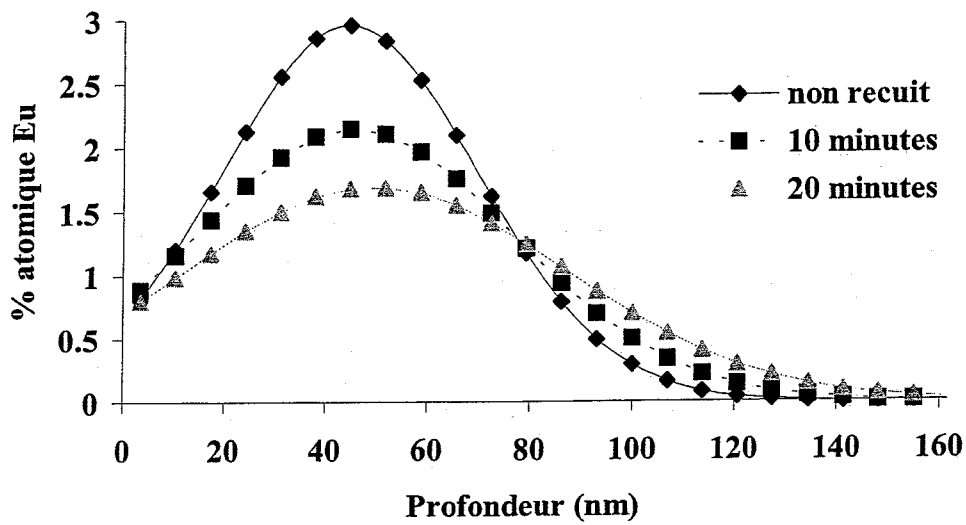
L'euporium doit servir de marqueur pour suivre l'évolution de l'interface solide/liquide. Nous souhaitons nous assurer que l'euporium est un marqueur adapté au suivi de l'interface. Pour cela, il faut donc vérifier que le coefficient de diffusion thermique de l'euporium dans la zirconne est faible. Les expériences ont été effectuées à partir d'échantillons  $ZrO_2$  et  $ZrO_2$  pré-transitoires. Cependant comme nous l'avons montré dans le chapitre III ces oxydes vont évoluer très vite vers une phase post-transitoire. Pour simplifier les notations nous parlerons dans ce paragraphe « Validation du marqueur euporium » d'oxyde de zirconium et de Zircaloy-4.

Les échantillons sont soumis à des recuits pendant 6 heures à 450°C dans un four tubulaire dans les mêmes conditions de flux d'air que celles présentées dans le chapitre II. L'euporium est implanté à une énergie de 200 keV et à une dose de  $10^{16}$  atomes par  $cm^2$ . La distribution obtenue est caractérisée par un parcours projeté de 42 nm et un écart-type de 16 nm (calcul SRIM-2000). Dans ces conditions, la concentration maximale est de 3% atomique d'euporium. Les échantillons sont ensuite recuits pour étudier la diffusion thermique à des températures comprises entre 830°C et 950°C. L'analyse RBS a été effectuée avec des

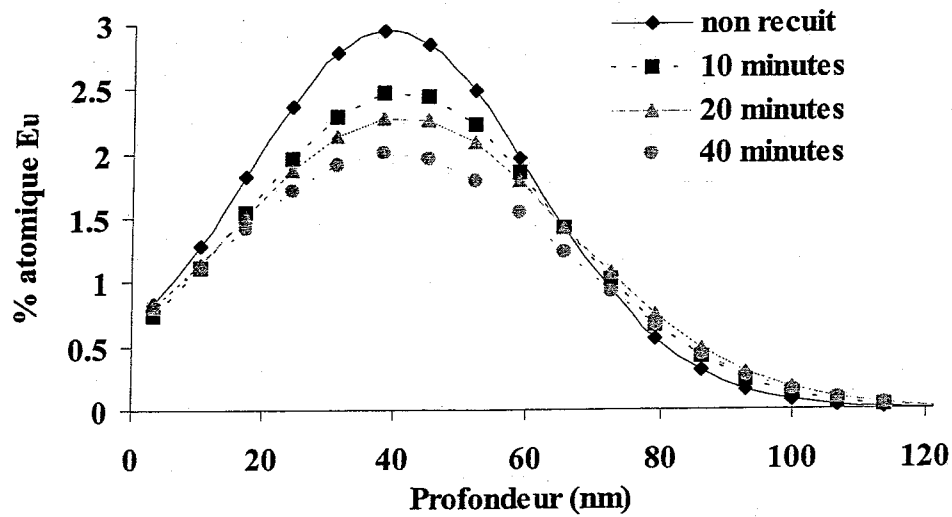
particules  $\alpha$  incidentes d'énergie égale à 3 MeV. Ce choix est nécessaire pour avoir une séparation nette entre le front de montée du zirconium et la distribution d'europium, malgré une perte de résolution par rapport à une analyse avec des particules  $\alpha$  incidentes de 1 MeV. Les figures 1 et 2 présentent l'évolution des profils de répartition de l'europium en fonction du temps dans les oxydes, respectivement de Zircaloy-4 et de zirconium, pour trois températures différentes : 850°C, 900°C et 950°C.



a) 950°C



b) 900°C



c) 850°C

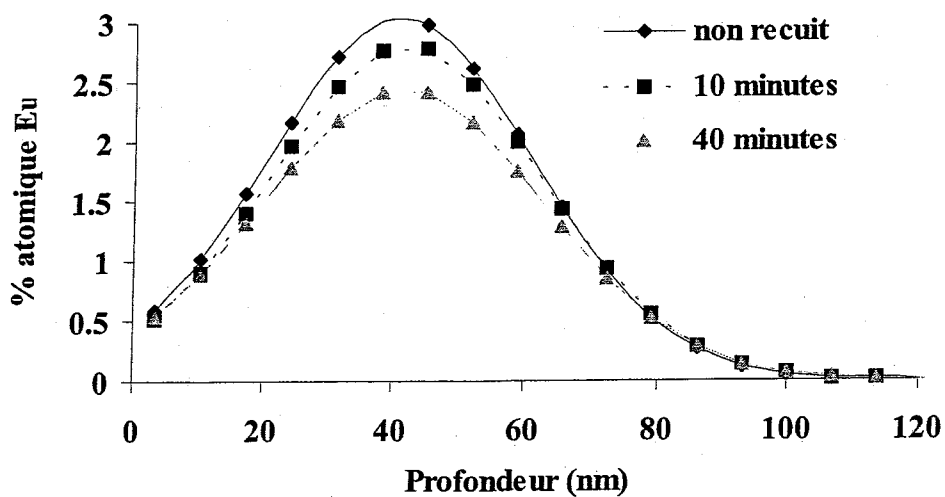
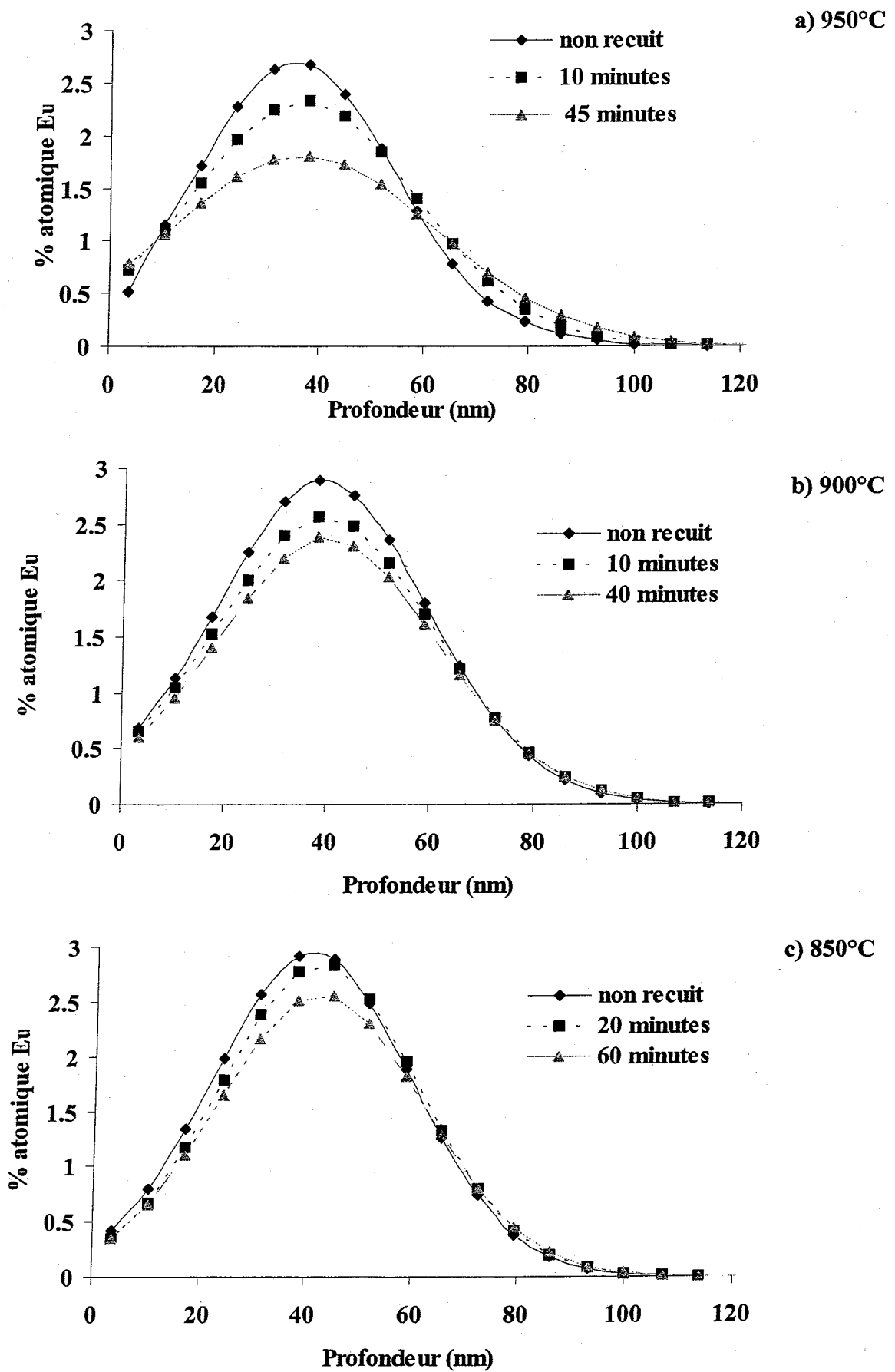


Figure 1 : Evolutions des profils de concentration de l'euprimum dans l'oxyde de Zircaloy-4 en fonction du temps de recuit : a) 950°C, b) 900°C et c) 850°C.



**Figure 2 :** Evolution des profils de concentration de l'euprimum dans l'oxyde de zirconium en fonction du temps de recuit : a) 950°C, b) 900°C et c) 850°C.

Le profil de répartition de l'euprotium dans nos échantillons est gaussien pour toutes les températures. On observe une diminution de la concentration au maximum de la gaussienne ainsi qu'un faible élargissement des distributions au cours de l'oxydation. Au vu de ces résultats, les variations de ces distributions d'euprotium observées par RBS sont représentatives d'une diffusion thermique de l'élément. Nous allons modéliser l'évolution des profils de distribution de l'euprotium dans la zircone afin d'en déduire les coefficients de diffusion thermiques aux températures étudiées et d'extrapoler un coefficient de diffusion à 300°C (température maximale étudiée en autoclave).

## I.2. Modèle de diffusion thermique

Afin d'extraire les coefficients de diffusion de l'euprotium dans la zircone, nous avons utilisé une simulation numérique basée sur les lois de Fick. Avant de décrire la méthode numérique permettant d'obtenir les valeurs des coefficients de diffusion à partir des profils de distributions de l'euprotium, nous rappelons tout d'abord brièvement le formalisme de la diffusion.

### I.2.a Formalisme

Dans notre étude, l'euprotium est implanté dans le matériau à une profondeur et avec une distribution connues. Les variations de cette distribution au cours des oxydations sont observées par RBS et sont exprimées en fonction de la profondeur. Nous nous plaçons dans un modèle unidirectionnel et nous considérons le flux de particules d'une certaine espèce. Soit  $C(x,t)$  leur concentration en pourcentage atomique à une profondeur  $x$  et un temps  $t$ . En présence d'un gradient de concentration  $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ , il y a déplacement des atomes des fortes concentrations vers les faibles concentrations. Il s'établit un flux d'atomes  $J$  proportionnel à ce gradient, c'est la première loi de Fick :

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$

avec  $D$  : coefficient de diffusion ou diffusivité ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

La quantité de matière accumulée pendant un temps  $dt$  dans un volume de section unité est :

$$[J(x,t) - J(x+dx,t)]dt = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} dx \cdot dt$$

Ceci entraîne une variation du nombre de particules dans ce volume de section unité :

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

Ces deux quantités sont égales (bilan matière) :

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

On obtient alors l'équation de la diffusion :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial D \cdot \partial C(x,t)}{\partial x \cdot \partial x} + D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

Si on admet que D est indépendant de la profondeur, alors cette loi s'écrit :

$$D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \quad \text{pour } x \in [0, \infty[ \text{ et } t \geq 0$$

Cette équation est la deuxième loi de Fick. Pour résoudre cette équation, nous devons imposer certaines conditions compatibles avec l'expérience. Dans notre modèle, nous considérons un système ayant les conditions suivantes :

- **Condition initiale : t=0**

- Dans notre cas, le profil d'implantation de l'euporium étant parfaitement déterminé, la distribution initiale est représentée par une gaussienne définie par une profondeur moyenne  $R_p$  et par sa largeur de distribution  $\sigma$ .

$$C(x,t) = C_0 \times \exp\left(\frac{-(x - R_p)^2}{2\sigma^2}\right)$$

- **Conditions aux limites :**

Dans notre application, nous considérons que l'échantillon est un massif semi-infini. Loin de la surface la concentration est nulle et reste nulle quel que soit le temps de recuit, donc :

- $C(\infty, t) = 0$  dans notre application nous considérons que  $C(x,t) = 0$  si  $x > 4R_p$

En surface, on peut prendre trois types de conditions aux limites :

- Concentration en surface connue :  $C(0,t) = C_{st}$
- Dérivée de la concentration en surface connue (ou flux connu) :

$$\frac{\partial C(0,t)}{\partial x} = C_{st}$$

- Combinaison linéaire de concentration et de flux connue :

$$\frac{\partial C(0,t)}{\partial x} + bC(0,t) = C_{st}$$

Les résultats expérimentaux fixent notre choix. Dans notre cas, nous avons choisi :

- $C(0,t) = C(0,0)$  quel que soit t car comme observé sur la figure IV.3, la concentration en surface peut être considérée, dans la limite des erreurs, comme

constante quel que soit le temps de recuit. Ceci implique que  $\frac{\partial C(0,0)}{\partial x} \neq 0$  donc l'euporium peut être relâché de la matrice.

### I.2.b Résolution de l'équation de Fick

Les conditions aux limites étant posées, nous allons utiliser des variables réduites pour résoudre l'équation de Fick. Dans un premier temps nous posons :

$$\bar{C} = \frac{C}{C_0} \quad X = \frac{x}{\sigma} \quad \bar{R}_p = \frac{R_p}{\sigma}$$

La gaussienne s'écrit alors :  $\bar{C}(X,0) = \exp\left[-\frac{1}{2}(X - \bar{R}_p)^2\right]$

La loi de Fick devient :  $\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial X^2} = \frac{\sigma^2}{D} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t}$

En posant :  $\bar{t} = \frac{tD}{\sigma^2}$

La loi de Fick s'écrit :  $\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial X^2} = \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}}$

On utilise la méthode numérique des différences finies pour résoudre cette équation de Fick :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial X^2} = \frac{\bar{C}_{i+1}^{t=n} - 2\bar{C}_i^{t=n} + \bar{C}_{i-1}^{t=n}}{\Delta X^2} \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{\bar{C}_i^{n+1} - \bar{C}_i^n}{\Delta \bar{t}} \end{cases}$$

$i$  est l'indice du point qui correspond à une abscisse donnée.  $X = i\Delta X$

L'indice  $n$  représente l'itération de temps

on pose  $\frac{\Delta \bar{t}}{\Delta X^2} = r$

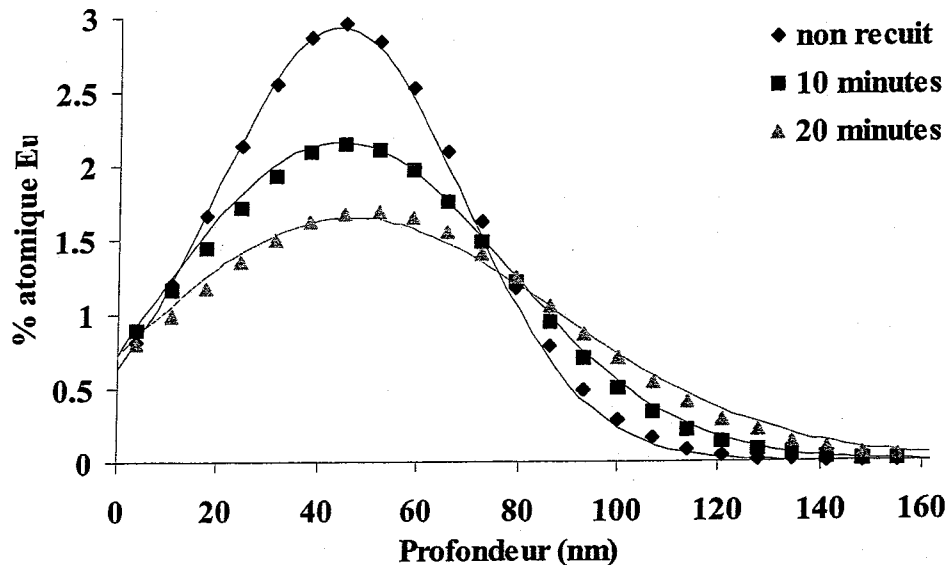
on obtient :  $\bar{C}_i^{n+1} = (1 - 2r)\bar{C}_i^n + r(\bar{C}_{i-1}^n + \bar{C}_{i+1}^n)$

Les conditions limites en valeur réduite sont : -  $\bar{C}(\infty, \bar{t}) = 0$   
-  $\bar{C}(0, \bar{t}) = k$

Ce développement correspond à un schéma explicite de différences finies. Il est nécessaire de prendre  $r < \frac{1}{2}$  pour que la solution converge. Le temps  $\bar{t}$ , nécessaire partant de la distribution

initiale, pour retrouver la distribution obtenue après un temps  $t$  de chauffage, permet de connaître la diffusivité, car  $\bar{t} = \frac{tD}{\sigma^2}$  donc  $D = \sigma^2 \frac{\bar{t}}{t}$ .

La résolution numérique permet de reproduire l'évolution des profils de concentration. Par ajustement des données expérimentales et simulées grâce au logiciel Matlab, nous en déduisons les coefficients de diffusion. Un exemple d'analyse de l'évolution des distributions de l'euporium, tel qu'implanté et après des recuits de 10 minutes et 20 minutes à 950°C, est donné sur la figure ci-dessous. Les points représentent les valeurs expérimentales, les traits les distributions simulées.



**Figure 3 :** Ajustement entre les points expérimentaux et les profils simulés (traits) à 950°C pour la diffusion de l'euporium dans l'oxyde de Zircaloy-4.

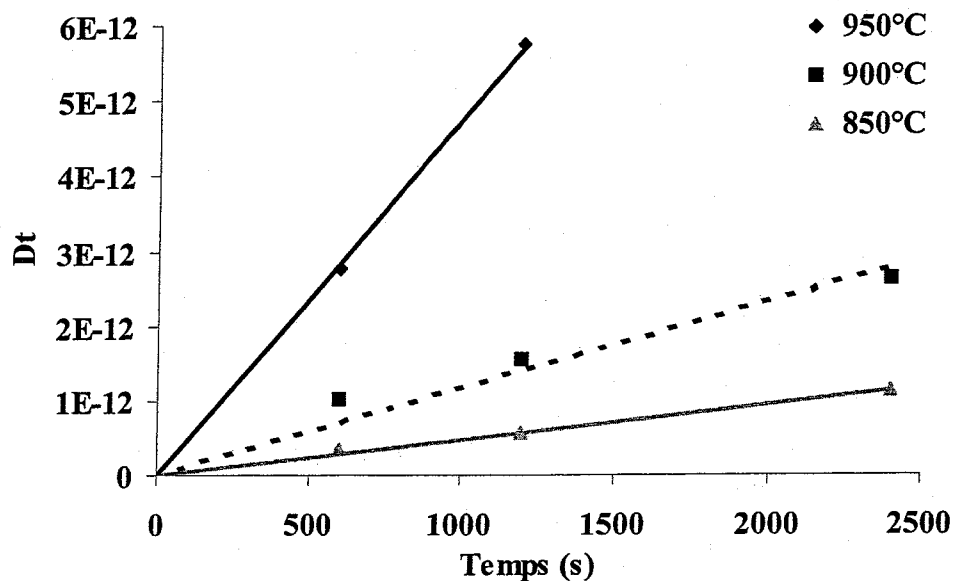
### I.3. Résultats

Pour chaque température les valeurs des coefficients de diffusion sont déduits de mesures effectuées à des temps de recuit différents. La dispersion des valeurs ainsi obtenues est illustrée sur la tableau 1 qui montre la nécessité de déterminer une valeur moyenne des coefficients de diffusion pour chaque température.

**Tableau 1 :** Coefficients de diffusion  $D$  de l'euporium en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans l'oxyde de Zircaloy-4 à 950°C pour deux temps de recuit

Temps (s)	$D$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
600	$4,6 \times 10^{-15}$
1200	$4,8 \times 10^{-15}$

On peut remarquer que la différence est faible. Sur la figure 4 est représentée l'évolution du produit  $Dt$  en fonction du temps de recuit. La valeur moyenne de  $D$  est la pente de cette droite.



**Figure 4 :** Représentation du produit  $Dt$  en fonction du temps de recuit  $t$  pour différentes températures.

Nous obtenons ainsi une valeur moyenne du coefficient de diffusion pour chaque température de recuit. Les valeurs concernant la diffusion de l'euporium dans l'oxyde de Zircaloy-4 sont reportées dans le tableau 2 et les valeurs concernant la diffusion de l'euporium dans l'oxyde de zirconium sont présentées dans le tableau 3.

**Tableau 2 :** Valeurs des coefficients de diffusion de l'euporium dans l'oxyde de Zircaloy-4.

Température (C°)	D moyen (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
950	(4,8±0,7)x10 <sup>-15</sup>
900	(1,2±0,2)x10 <sup>-15</sup>
850	(4,7±1,1)x10 <sup>-16</sup>

**Tableau 3 :** Valeurs des coefficients de diffusion de l'euporium dans l'oxyde de zirconium.

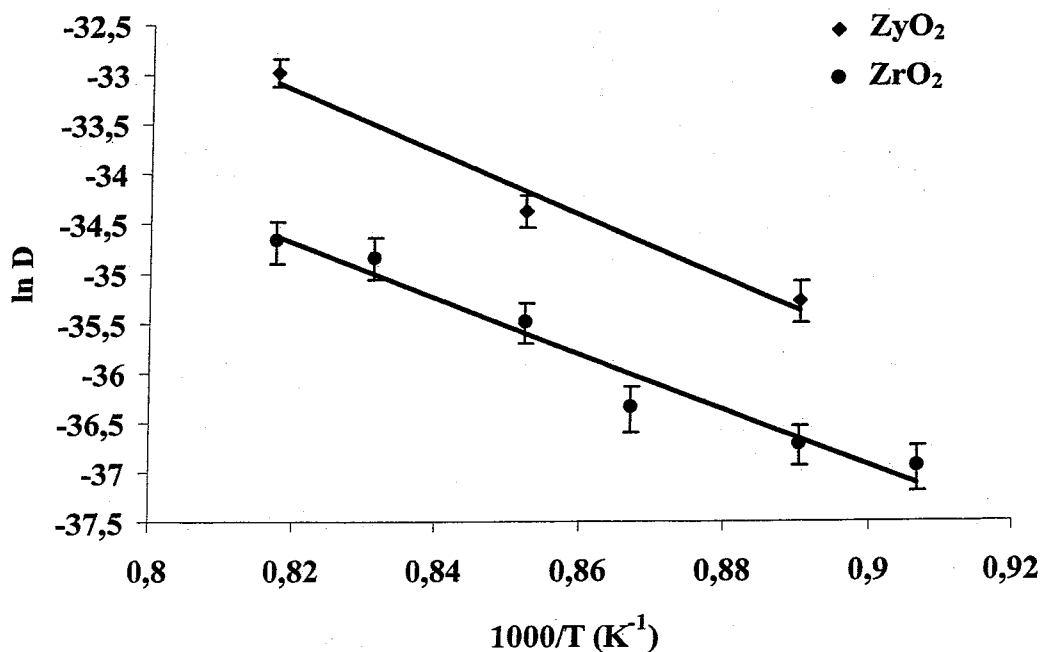
Température (C°)	D moyen (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
950	(8,8±1,8)x10 <sup>-16</sup>
930	(7,5±1,5)x10 <sup>-16</sup>
900	(3,9±0,8)x10 <sup>-16</sup>
880	(1,7±0,4)x10 <sup>-16</sup>
850	(1,1±0,2)x10 <sup>-16</sup>
830	(0,9±0,2)x10 <sup>-16</sup>

On peut remarquer que pour les températures étudiées pour la diffusion de l'euporium dans la zircone, le coefficient de diffusion est 4 fois plus important dans l'oxyde de Zircaloy-4 que dans l'oxyde de zirconium. Nous allons utiliser ces valeurs des coefficients de diffusion afin d'extraire l'énergie d'activation apparente de diffusion de l'euporium dans les deux types d'oxyde. Les coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhenius donnée par :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_b \cdot T}\right)$$

avec : D : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 $D_0$  : facteur pré-exponentiel ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 $E_a$  : énergie d'activation apparente ( $\text{eV} \cdot \text{at}^{-1}$ )  
 $k_b$  : constante de Boltzmann ;  $k_b = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$   
T : température (K)

La figure 5 représente le diagramme d'Arrhenius obtenu à partir des valeurs de D moyens trouvées par ajustement des profils.



**Figure 5 :** Diagramme d'Arrhenius de la diffusivité de l'euporium dans l'oxyde de Zircaloy-4 et de zirconium entre 830°C et 950°C.

L'énergie d'activation apparente de diffusion de l'euporium obtenue est de :

$E_a = 2,7 \pm 0,4 \text{ eV}$  dans l'oxyde de Zircaloy-4,  
 $E_a = 2,4 \pm 0,4 \text{ eV}$  dans l'oxyde de zirconium.

Le facteur pré-exponentiel ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est de :

$D_0 = (6,9 \pm 1,3) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans l'oxyde de Zircaloy-4,  
 $D_0 = (8,4 \pm 1,7) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans l'oxyde de zirconium.



Les valeurs des énergies d'activation de l'euporium dans l'oxyde de Zircaloy-4 et de zirconium sont identiques aux erreurs près. Ces énergies d'activation sont caractéristiques d'un mécanisme de substitution [Carlot-2000]. Cela signifie que la diffusion de l'euporium est très peu influencée par les éléments d'alliage contenus dans le Zircaloy-4.

Les valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels permettent d'extrapoler aux températures utilisées en autoclave, c'est à dire entre 250°C et 300°C (tableau 4).

**Tableau 4 :** Valeurs des coefficients de diffusion de l'euporium extrapolés à 250°C et 300°C.

	250°C	300°C
ZrO <sub>2</sub>	4,3x10 <sup>-30</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	8,3x10 <sup>-28</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
ZyO <sub>2</sub>	4,3x10 <sup>-29</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	4,6x10 <sup>-27</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>

On note que ces résultats signifient qu'à 300°C l'euporium migrerait de 10 nm (résolution en profondeur de la RBS) en 7 millions d'années. Les coefficients de diffusion de l'euporium dans l'oxyde de Zircaloy-4 sont plus faibles que dans l'oxyde de zirconium pour des températures comprises entre 250°C et 300°C.

**Les faibles valeurs des coefficients de diffusion thermique permettent de valider l'euporium en tant que marqueur de l'interface solide/liquide. En conséquence, toute perte d'euporium durant les expériences en autoclave sera attribuée à la dissolution de la couche d'oxyde et non à la diffusion de cet élément.**

#### I.4. Caractérisation chimique de l'euporium par XPS

L'euporium est un élément facilement oxydable. Il a été montré que sous recuit à l'air du fait de la diffusion de l'oxygène dans le matériau, l'euporium s'oxyde au degré d'oxydation +III [Martin-99]. Dans cette partie, nous avons cherché à connaître le degré d'oxydation de l'euporium après séjour en autoclave.

##### I.4.a Principe

Le but de la spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est essentiellement d'obtenir des informations sur l'état chimique et l'environnement d'un atome. Nos analyses ont été réalisées à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Lyon (IRC) auprès d'un spectromètre VG ESCALAB 200R.

La spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser en énergie les électrons émis d'une substance irradiée par un faisceau monoénergétique de photons X d'énergie  $h\nu$ . Elle analyse les premières couches atomiques du matériau sur une profondeur sondée d'environ 5 nm.  $E_{\text{liaison}}$  est l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la conservation de l'énergie :

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}}$$

où  $h\nu$  est l'énergie excitatrice fixée et  $E_{\text{cinétique}}$  est l'énergie cinétique mesurée.

La source de photons est un tube à rayons X, dans notre cas l'énergie excitatrice provient de la raie  $K_{\alpha 1,2}$  du magnésium. La méthode est non destructive et applicable à tous les éléments excepté l'hydrogène. Les mesures sont réalisées sous vide. L'installation de spectrométrie de photoélectrons, que nous avons utilisé, comprend :

- une source de photons X (double anode Al/Mg),
- une chambre sous ultra-vide ( $3 \times 10^{-10}$  mbar) contenant l'échantillon,
- un analyseur d'électrons à secteur sphérique ( $150^\circ$ ),
- un système à 5 Channeltrons,
- une chaîne d'acquisition permettant d'obtenir l'intensité en fonction de l'énergie cinétique.

#### I.4.b Informations qualitatives

Un spectre XPS est constitué de raies se superposant à un fond continu (figure 6).

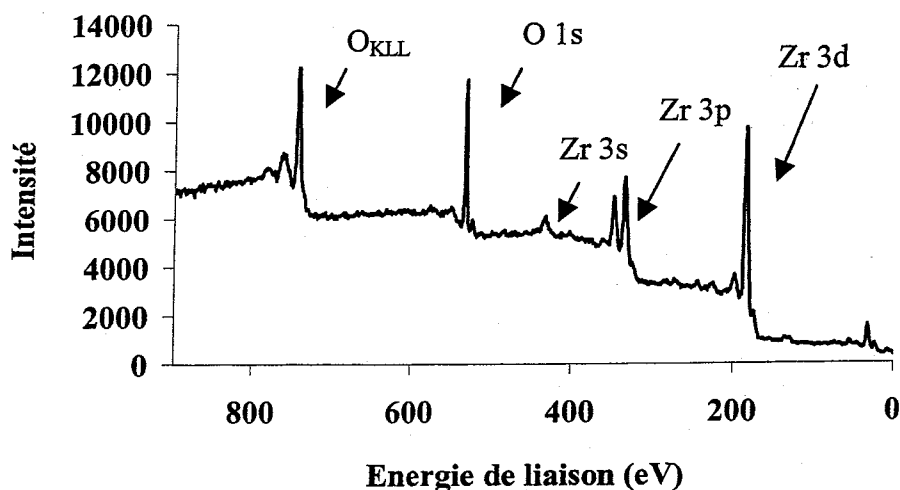


Figure 6 : Spectre XPS d'un échantillon d'oxyde compact de Zircaloy-4.

Le fond continu est dû aux électrons secondaires. Après excitation d'un photoélectron, celui-ci peut subir plusieurs chocs inélastiques et ainsi perdre de l'énergie. L'intensité du fond augmente vers les faibles énergies cinétiques après chaque pic.

Les raies de base sont les pics photoélectriques résultant de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome. Ces pics sont caractéristiques de chaque atome, et permettent donc une analyse élémentaire de l'échantillon. De plus, l'énergie des niveaux de cœur est modifiée si l'environnement chimique d'un atome change. Ce phénomène est appelé déplacement chimique. On peut ainsi comparer les énergies d'un même niveau atomique pour des composés différents. La résolution énergétique de l'XPS permet de séparer qualitativement et quantitativement les fonctionnalités chimiques d'un élément en utilisant ce déplacement chimique. Dans notre cas, la résolution en énergie est de 1 eV. On pourra ainsi caractériser les différents degrés d'oxydation de l'euporium (tableau 5) à partir du déplacement chimique des raies. Le spectre 4d de l'euporium présente un doublet spin-orbite  $4d_{3/2}-4d_{5/2}$ .

**Tableau 5 :** Energies de liaison Eu 4d<sub>5/2</sub> pour différentes valences [Moulder-92], [Wang-2000].

Etat chimique de l'euporium	Energie de liaison de Eu 4d <sub>5/2</sub>
Eu (métal)	128,39 eV
Eu(II) dans EuO	131,96 eV
Eu(III) dans Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135,79 eV

Dans le cas d'une source X non monochromatée ce qui est le cas de notre appareillage, il existe, à côté des pics photoélectriques principaux, d'autres structures dont les origines peuvent être diverses. En effet, une source X non monochromatée est accompagnée de raies satellites qui induisent des pics photoélectriques à plus faible énergie de liaison que le pic principal. Pour une source X de magnésium, la raie K<sub>β</sub>, qui représente environ 2% de l'intensité de la raie principale K<sub>α1,2</sub>, induit la présence de pics photoélectriques 3d<sub>5/2</sub> du zirconium à la même énergie que les pics photoélectriques 4d de l'euporium. Ainsi, nous avons du tenir compte de la raie satellite du zirconium pour l'analyse de l'euporium.

#### I.4.c Informations semi-quantitatives

Le dosage d'un élément se fait par la mesure de l'intensité du signal. Cette intensité est proportionnelle au nombre de photoélectrons éjectés, donc, directement reliée au nombre d'atomes émetteurs N<sub>j</sub>. Ainsi le taux de comptage dI des photoélectrons reçus par le détecteur émis dans la direction θ d'un élément de volume dz à la profondeur z s'écrit :

$$dI_{jk} = FN_j \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta}\right) \frac{dz}{\sin \theta} T$$

avec : F : flux de photons,

T : facteur de transmission de l'analyseur,

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$  : section efficace différentielle de photo-ionisation,

$\Omega_0$  : angle solide d'acceptance de l'analyseur,

$\lambda$  : libre parcours moyen des électrons.

Après intégration jusqu'à la profondeur z ou jusqu'à l'infini, la relation conduit respectivement aux relations suivantes :

$$I_z = KN_j \sigma \left(1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta}\right)\right) T$$

$$I_\infty = KN_j \sigma \lambda T$$

où  $\sigma$  est la section efficace totale de photoionisation pour un électron de niveau de cœur.

Pour s'affranchir de la constante K propre à l'appareillage et de T le facteur de transmission, l'analyse quantitative doit alors comparer les intensités de pics enregistrées simultanément et ayant des énergies cinétiques voisines. Le libre parcours moyen des électrons varie avec la nature de l'échantillon et avec leur énergie cinétique. Ainsi le rapport des intensités de deux éléments A et B mesurées au cours d'une même expérience devient :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A N_A \sqrt{Ec_A}}{\sigma_B N_B \sqrt{Ec_B}}$$

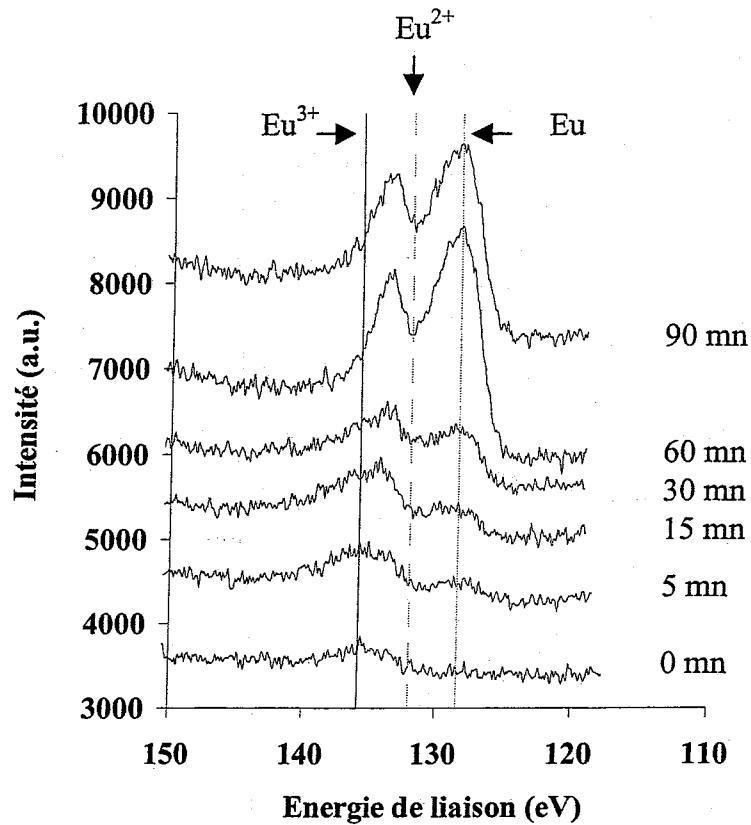
Ce rapport est valable en considérant que les deux éléments A et B sont répartis de façon homogène dans l'échantillon sur une profondeur suffisante pour être considérée comme infinie vis à vis des libres parcours moyen.

#### I.4.d Expériences

Nous avons effectué des analyses XPS sur deux échantillons :

- un oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 implanté en Eu à une énergie de 200 keV et à une dose de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>,
- un oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 implanté en Eu à une énergie de 200 keV et à une dose de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, puis ayant séjourné 84 jours en autoclave à 250°C.

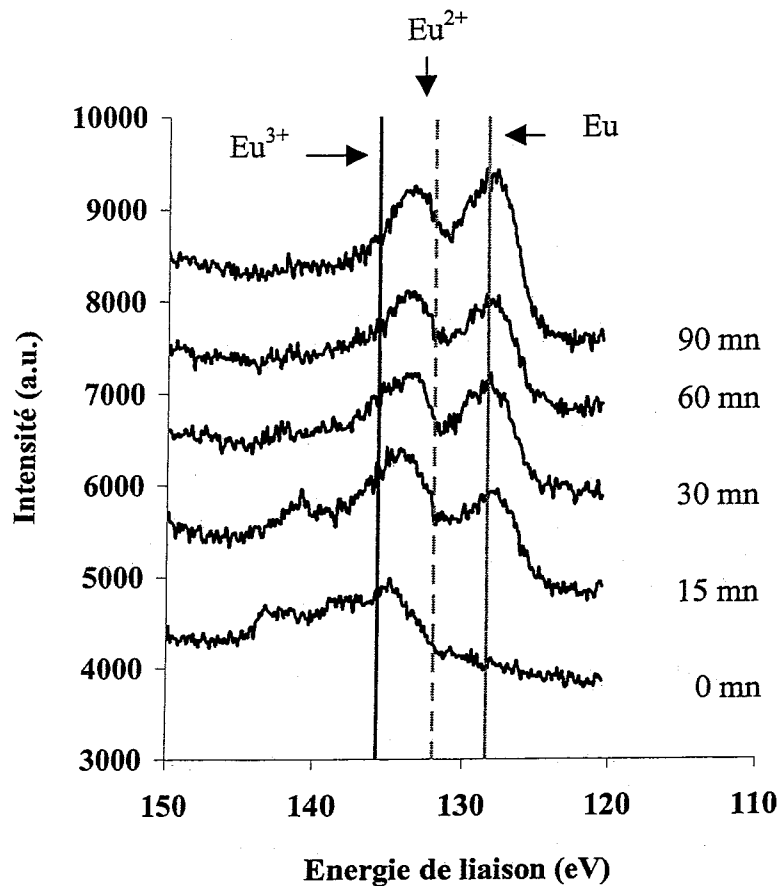
Ces deux échantillons ont été choisis pour mettre en évidence l'influence de la corrosion en autoclave sur le marqueur. La profondeur analysée en XPS est de l'ordre de 5 nm. Nous avons pratiqué des abrasions ioniques par flux d'argon à une pression  $10^{-6}$  mbar et une énergie de 2 keV sur les deux échantillons. Ainsi nous pouvons connaître la proportion des différents états de l'euporium en fonction de la distribution du profil. Il est difficile de connaître l'épaisseur exacte abrasée. Nous avons pu toutefois estimer, comme ordre de grandeur, qu'une minute d'abrasion correspond à une épaisseur abrasée de 1 nm. L'oxyde de zirconium étant isolant, un phénomène de charge a été observé. Ce phénomène provoque un déplacement des pics. En conséquence, une référence interne en énergie a été prise sur le pic de carbone ( $C_{1s}=284,5$  eV). La figure 7 présente l'évolution du doublet 4d ( $4d_{3/2}-4d_{5/2}$ ) de l'euporium en énergie en fonction du temps d'abrasion. Les traits représentent les énergies de liaison théorique de la contribution  $4d_{5/2}$  de l'euporium métal, +II et +III. La contribution  $4d_{3/2}$  n'est pas mentionnée mais elle est située à une énergie inférieure d'environ 5 eV de la contribution  $4d_{5/2}$ .



**Figure 7 :** Evolution du doublet 4d de l'euprimum en fonction du temps d'abrasion sur un échantillon d'oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 tel qu'implanté.

Sur la figure 7, on observe une augmentation de l'intensité du signal d'euprimum au cours de l'abrasion, traduisant le profil de répartition de cet élément avec la profondeur. De plus la position en énergie du doublet ne varie pas avec le temps d'abrasion, indiquant que l'état chimique de l'euprimum est le même quelle que soit la profondeur.

La figure 8 représente l'évolution du doublet 4d de l'euprimum d'un échantillon d'oxyde compact de Zircaloy-4 après séjour en autoclave.



**Figure 8 :** Evolution du doublet 4d de l'euporium en fonction du temps d'abrasion pour un échantillon d'oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 ayant séjourné 84 jours en autoclave à 250°C.

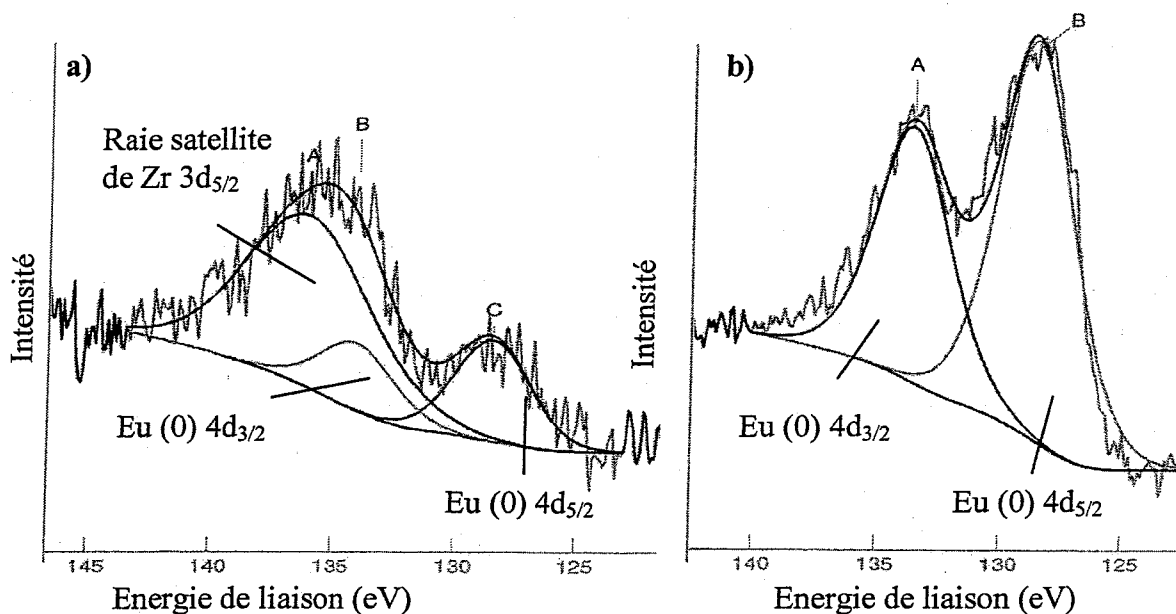
Au cours de l'abrasion de cet échantillon ayant séjourné en autoclave, nous remarquons une diminution de l'énergie de liaison ainsi qu'un affinement du doublet. Ces deux phénomènes sont caractéristiques d'un euporium non oxydé. De plus, nous observons que la quantité d'euporium en surface est plus importante dans l'échantillon ayant séjourné en autoclave que dans le témoin. Ce résultat met en évidence que la dissolution de la zircone entraîne une plus forte concentration en euporium en surface de l'échantillon, ce que nous avons déjà observé par analyse RBS.

#### I.4.e Exploitation des résultats

Afin d'obtenir des informations plus précises, tant du point de vue qualitatif que quantitatif, il convient d'effectuer une décomposition de la raie 4d, c'est à dire séparer les contributions des trois états d'oxydation de l'euporium. Après soustraction d'un fond continu d'électrons secondaires (fonction de Shirley), le logiciel mis en œuvre pour effectuer cette opération utilise une procédure de minimisation basée sur le critère des moindres carrés. Chaque composante est caractérisée par plusieurs paramètres (position, intensité, largeur, forme de la raie). La décomposition montre que chaque contribution se présente sous forme d'un doublet car l'analyse porte sur l'orbitale 4d de l'euporium. De plus pour nos analyses, nous devons tenir compte de la contribution de la raie satellite du zirconium.

### • Le témoin

Le pic observé sur le spectre XPS avant abrasion (figure 9) est un singulet et est dû uniquement à la raie satellite du zirconium. L'euporium n'est pas détectable en surface. Après 5 minutes d'abrasion, le spectre XPS présente un doublet. Le pic ayant la plus faible énergie correspond à l'énergie de liaison de la contribution  $4d_{5/2}$  de l'euporium métal. La décomposition du doublet est présentée sur la figure 9. Il est à noter que dans ce cas la concentration en euporium étant faible, la raie satellite du zirconium est proportionnellement importante. Après 90 minutes d'abrasion, la concentration en euporium est suffisamment importante pour qu'on puisse négliger la contribution de la raie satellite du zirconium.

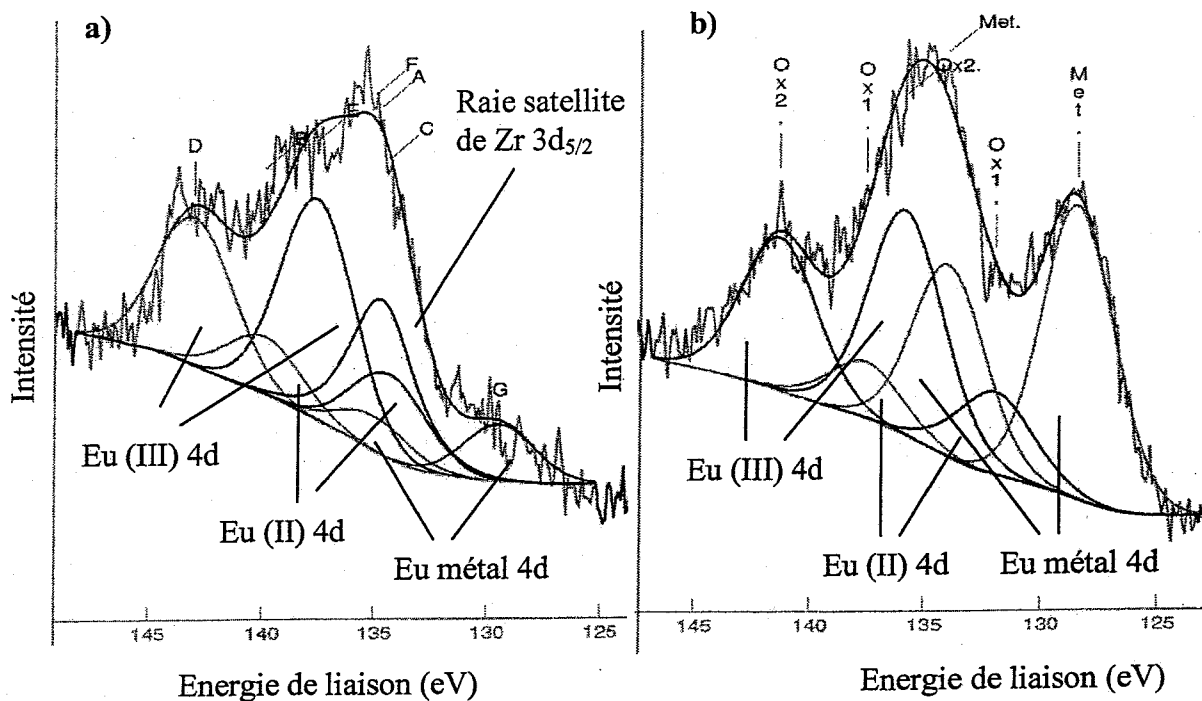


**Figure 9 :** Décomposition du doublet 4d de l'euporium de l'échantillon témoin : a) après 5 minutes d'abrasion et b) après 90 minutes d'abrasion.

**Pour cet échantillon n'ayant subi aucun traitement en autoclave, l'euporium est présent uniquement sous sa forme métal sur toute l'épaisseur analysée par XPS. Nous pouvons donc en conclure que pour tout le profil de distribution, l'euporium reste sous forme métal après implantation. L'oxygène a une plus forte affinité pour le zirconium que pour l'euporium.**

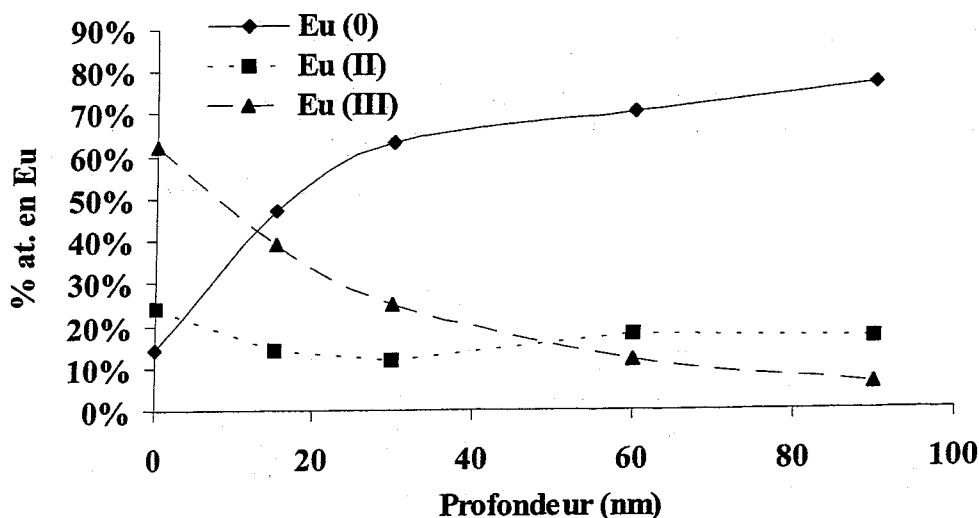
### • Echantillon ayant séjourné en autoclave 84 jours à 250°C

Avant abrasion, le spectre XPS indique la présence d'euporium, mais nous avons dû tenir compte dans ce cas aussi de la raie satellite du zirconium car sa contribution est importante. Après abrasion, nous avons pu négliger la contribution de cette raie satellite car la concentration d'euporium est plus importante. La figure 10 présente la décomposition des spectres XPS obtenus sur cet échantillon en surface et après 15 minutes d'abrasion.



**Figure 10 :** Décomposition du doublet 4d de l'euprimum pour les degrés d'oxydation 0, II et III de l'échantillon ayant séjourné 84 jours en autoclave à 250°C, pour deux temps d'abrasion : a) sans abrasion et b) après 15 minutes d'abrasion.

Les trois degrés d'oxydation de l'euprimum sont présents dans cet échantillon. Lors de l'analyse XPS en surface de l'échantillon, la proportion d'euprimum III est de 62 % et de 14% pour l'euprimum métal. Après 90 minutes d'abrasion, la majeure partie de l'euprimum (77%) est sous forme métallique. Pour chaque temps d'abrasion, l'euprimum, au degré d'oxydation II, est présent. Sa proportion relative oscille entre 24% et 12%. La figure 11 représente la proportion des trois degrés d'oxydation de l'euprimum en fonction de la profondeur analysée.



**Figure 11 :** Représentation schématique de la contribution relative des trois degrés d'oxydation de l'euprimum dans un échantillon ayant séjourné 84 jours en autoclave à 250°C en fonction de la profondeur.



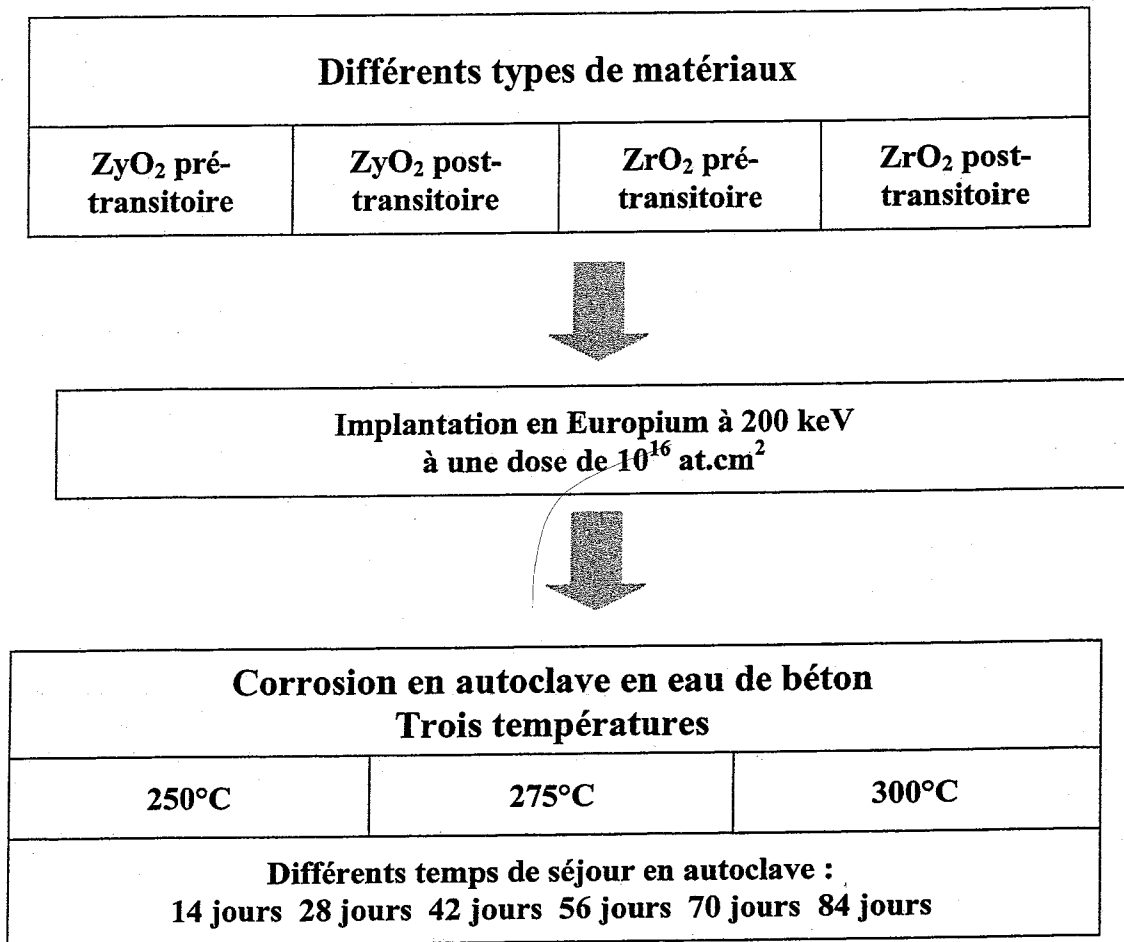
Nous avons donc mis en évidence une diminution du degré d'oxydation de l'euporium en fonction du temps d'abrasion, donc de la profondeur d'analyse, passant d'un degré d'oxydation III à un degré d'oxydation 0. Ce changement de degré d'oxydation passe par la formation d'un composé au degré d'oxydation intermédiaire II. Cet échantillon est faiblement oxydé en autoclave, sa cinétique d'oxydation n'est pas visible par gravimétrie. Pour les échantillons oxydés en autoclave à 275°C et 300°C, ce résultat laisse présager une plus forte proportion d'euporium III en profondeur que pour l'échantillon analysé dans cette étude.

Lors de l'étude de la diffusion de l'euporium à l'air présentée précédemment, nous avons mis en évidence que l'euporium avait un très faible coefficient de diffusion. Sous air, entre 850°C et 950°C, la diffusion de l'oxygène dans la matrice étant très importante, l'euporium atteint rapidement le degré d'oxydation III. Nous avons donc mesuré la diffusion thermique de l'euporium III, qui a un rayon ionique inférieur au rayon ionique du métal. De ce fait, il a une vitesse de diffusion plus importante que celle du métal. La variation du degré d'oxydation de l'euporium au cours de la corrosion n'est donc pas néfaste à son rôle de marqueur. Les conditions de mesure de la diffusion thermique peuvent être considérées comme des conditions majorantes.

## **II Etude de la dissolution de la couche d'oxyde**

Afin d'étudier le processus de dissolution de la zircone, nous allons utiliser l'euporium comme marqueur de l'interface solide-liquide. Les échantillons de  $ZrO_2$  et de  $Zr_2O_3$  pré et post-transitoires sont implantés en euporium à une énergie de 200 keV et à une dose de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>. Ces échantillons sont ensuite placés en autoclave dans une solution d'eau de béton dont le pH est de 13,5 à une température de 25°C (voir chapitre II). Ces expériences ont été réalisées pour trois températures : 250°C, 275°C et 300°C. Un échantillon de chaque type est retiré tous les 14 jours. L'expérience dure au maximum 84 jours. Le tableau 6 récapitule la méthodologie de l'expérience.

**Tableau 6 : Méthodologie des expériences en autoclave.**



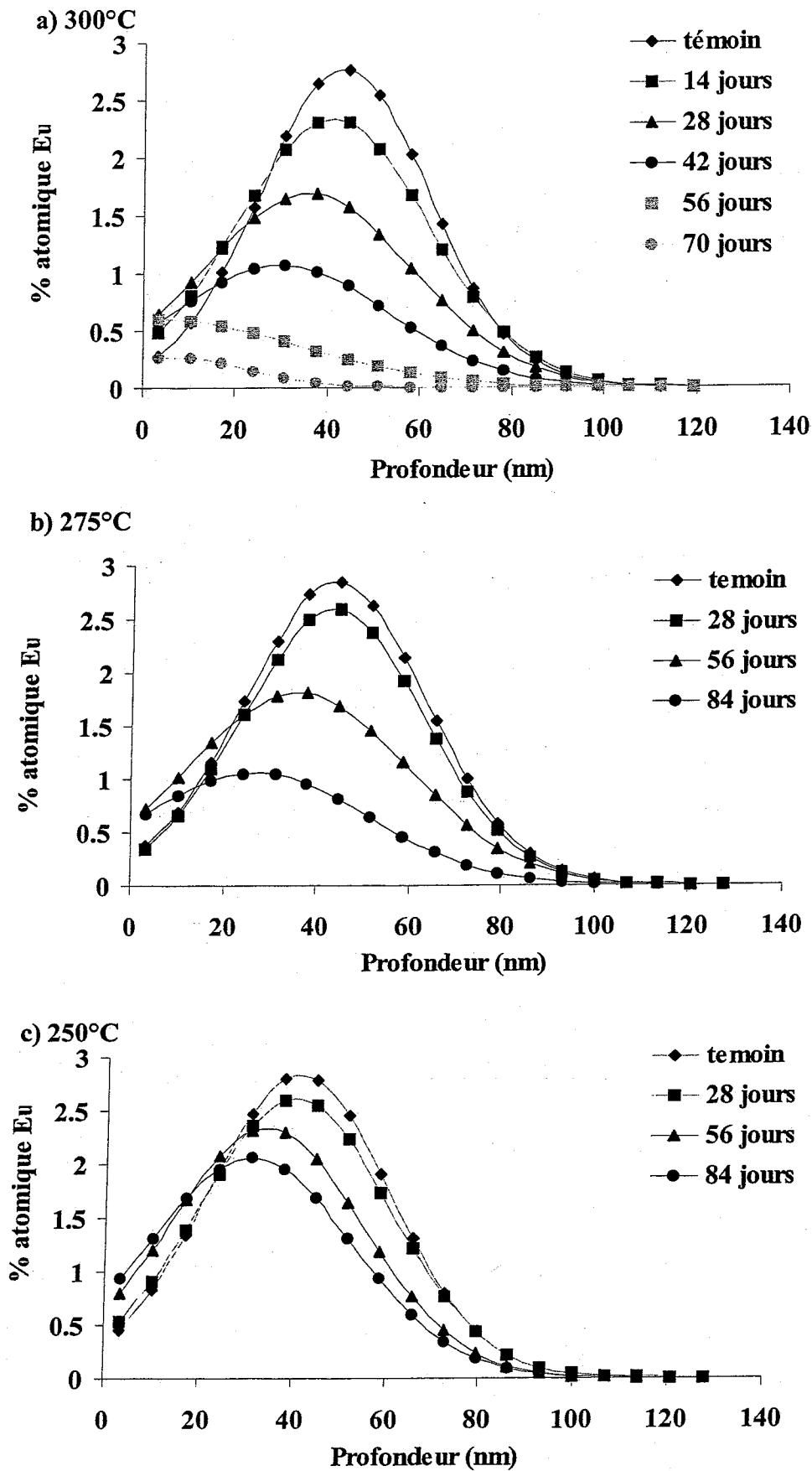
## II.1. Présentation des résultats expérimentaux

Les évolutions des profils de distribution de l'euporium sont présentées sur la figure 12 pour les trois températures de corrosion en autoclave.

A 300°C, l'examen des profils de distribution de l'euporium indique un déplacement vers la surface du sommet de la gaussienne ainsi qu'une diminution de la concentration maximale de l'euporium. Cette évolution des profils s'accompagne d'une baisse de la concentration globale d'euporium. Cette perte d'euporium durant la corrosion en autoclave met en évidence la dissolution de la couche d'oxyde. L'analyse RBS de l'échantillon ayant séjourné 84 jours en autoclave n'est pas présentée sur la figure 12.a car l'euporium n'est plus observable. L'épaisseur dissolution est supérieure à la profondeur d'implantation de l'euporium.

A 250°C et 275°C, l'évolution des profils de distribution de l'euporium est semblable à celle observée à 300°C, mais la perte d'euporium est moins rapide. Nous n'avons représenté pour ces deux températures que trois temps de séjour en autoclave par souci de clarté.

Nous avons observé ce même phénomène de dissolution pour les trois autres types de matériaux que nous étudions.



**Figure 12 :** Evolution des profils de distribution de l'euporium dans l'oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 en fonction du temps de séjour en autoclave pour trois températures : a) 300°C, b) 275°C et c) 250°C.

Le tableau 7 récapitule les pourcentages de perte d'europium en fonction du temps de séjour en autoclave pour les trois températures étudiées et les 4 types de matériaux.

**Tableau 7 :** Pourcentages de perte d'europium en fonction du temps de séjour en autoclave pour les trois températures étudiées.

**a :  $ZrO_2$  pré-transitoire**

	14 jours	28 jours	42 jours	56 jours	70 jours	84 jours
300°C	6,9	28,6	54,4	79,7	93,1	100
275°C	4,4	8,6	18,3	29,3	46,0	57,1
250°C	0	2,8	8,9	12,1	19,5	24,3

**b :  $ZrO_2$  post-transitoire**

	14 jours	28 jours	42 jours	56 jours	70 jours	84 jours
300°C	12,4	25,2	56,8	80,2	94,0	100
275°C	1,8	8,6	19,3	24,1	54,7	64,2
250°C	2,7	7,8	10,7	23,1	23,5	25,5

**c :  $ZrO_2$  pré-transitoire**

	14 jours	28 jours	42 jours	56 jours	70 jours	84 jours
300°C	16,4	27,1	42,9	60,1	77,4	100
275°C	12,6	13,5	28,5	29,7	45,7	60,9
250°C	8,7	12,1	20,2	22,36	26,0	28,4

**d :  $ZrO_2$  post-transitoire**

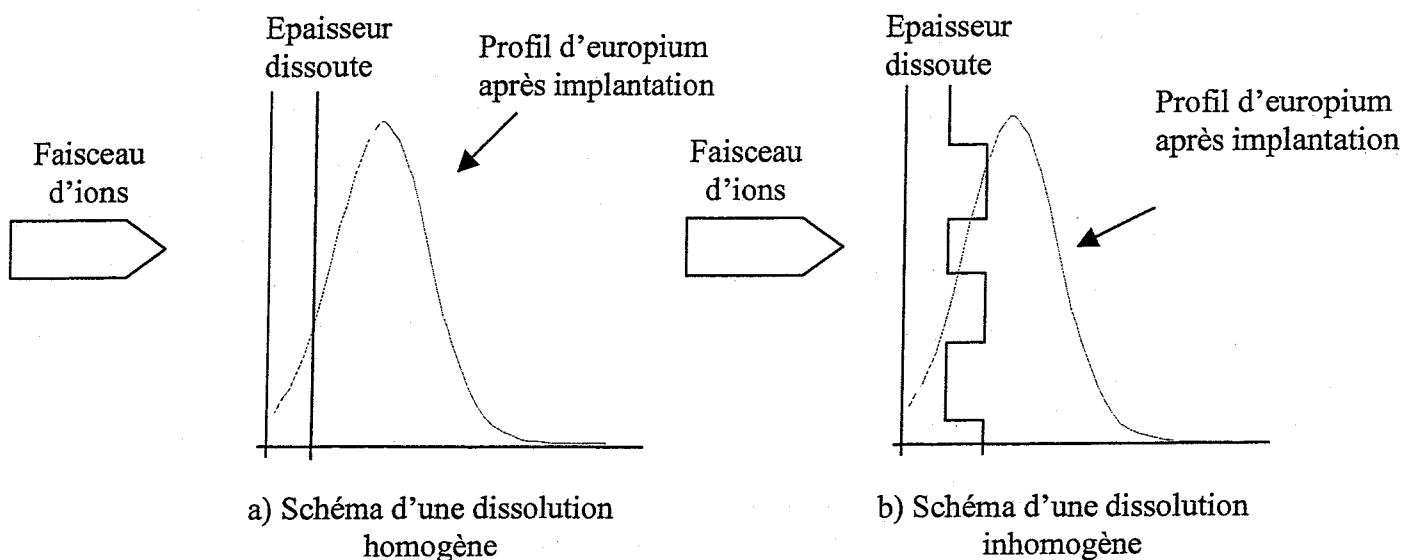
	14 jours	28 jours	42 jours	56 jours	70 jours	84 jours
300°C	5,3	18,9	49,9	65,1	87,8	100
275°C	0	6,2	19,2	23,6	40,3	69,0
250°C	2,3	3,2	11,3	15,2	17,2	26,7

Ce tableau montre, pour les 4 types d'échantillons étudiés, que la perte d'europium est du même ordre de grandeur pour une température donnée. Comme il était prévisible, la dissolution augmente avec la température. Grâce à ces valeurs de pourcentage de perte d'europium nous allons pouvoir calculer l'épaisseur de zircone dissoute.

## II.2. Détermination de la vitesse de dissolution de la zircone

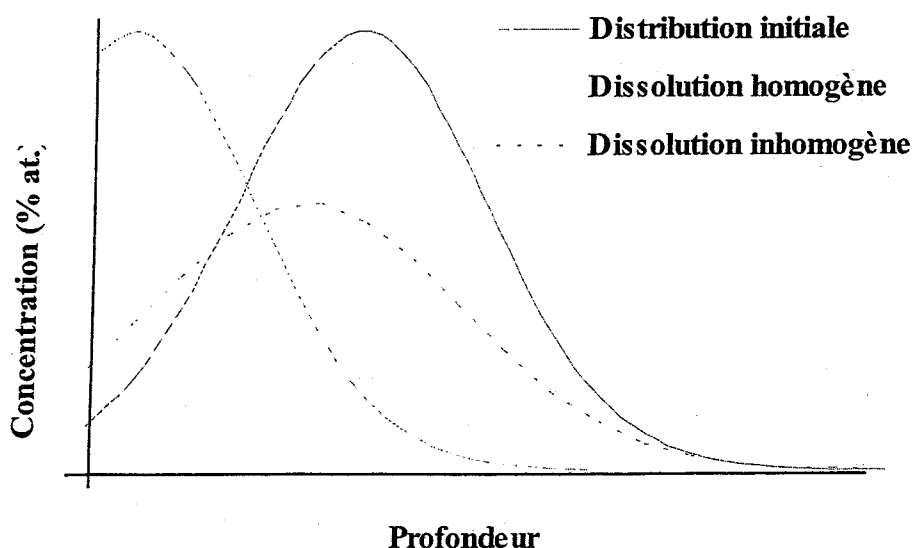
L'évolution des profils de concentration de l'europium met en évidence un déplacement vers la surface de la gaussienne ce qui est caractéristique d'une dissolution. De plus on observe sur la figure 12 une diminution du maximum de concentration de l'europium.

Du fait de l'absence de diffusion, cet abaissement est probablement significatif d'une dissolution inhomogène en surface de l'oxyde. Nous avons observé par MEB l'inhomogénéité de la surface après dissolution et nous présentons ces clichés en fin de chapitre. Lors de l'analyse RBS, le faisceau d'ions, couvrant une surface de l'ordre de 1 mm<sup>2</sup>, ne rencontre pas une surface plane et doit pénétrer des épaisseurs différentes pour atteindre la profondeur correspondant au maximum de la concentration (figure 13). Cela a pour effet d'engendrer une grande dispersion en énergie des ions rétrodiffusés et ainsi d'abaisser la valeur maximum de concentration.



**Figure 13 :** Représentation schématique d'une analyse RBS sur une surface plane (a) et sur une surface rugueuse (b).

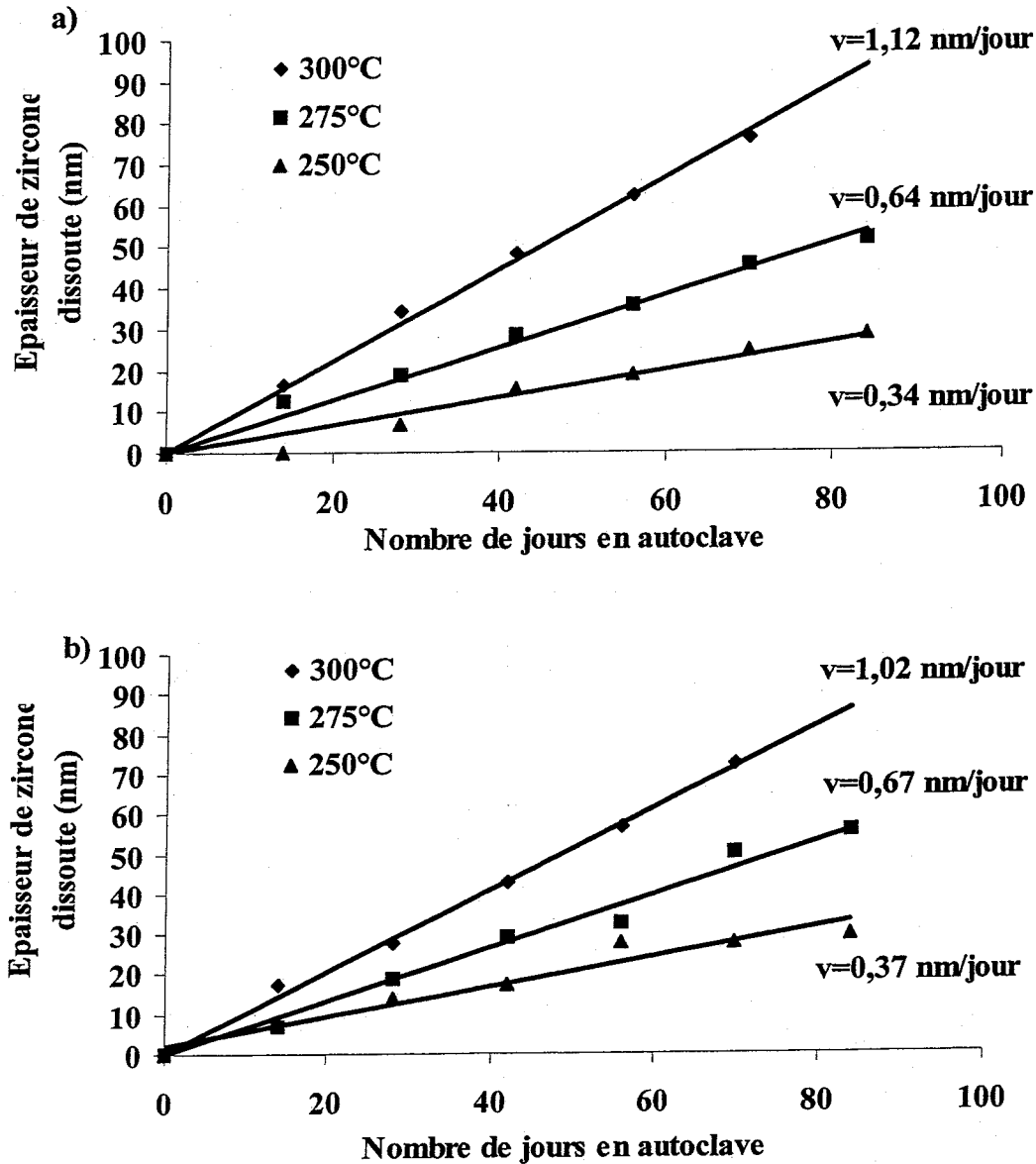
La figure 14 présente de manière schématique les profils de distribution de l'euprium selon que la dissolution de la couche de zircone est homogène ou non.



**Figure 14 :** Représentation schématique de l'effet de la dissolution homogène ou non sur les profils de distribution de l'euprium.

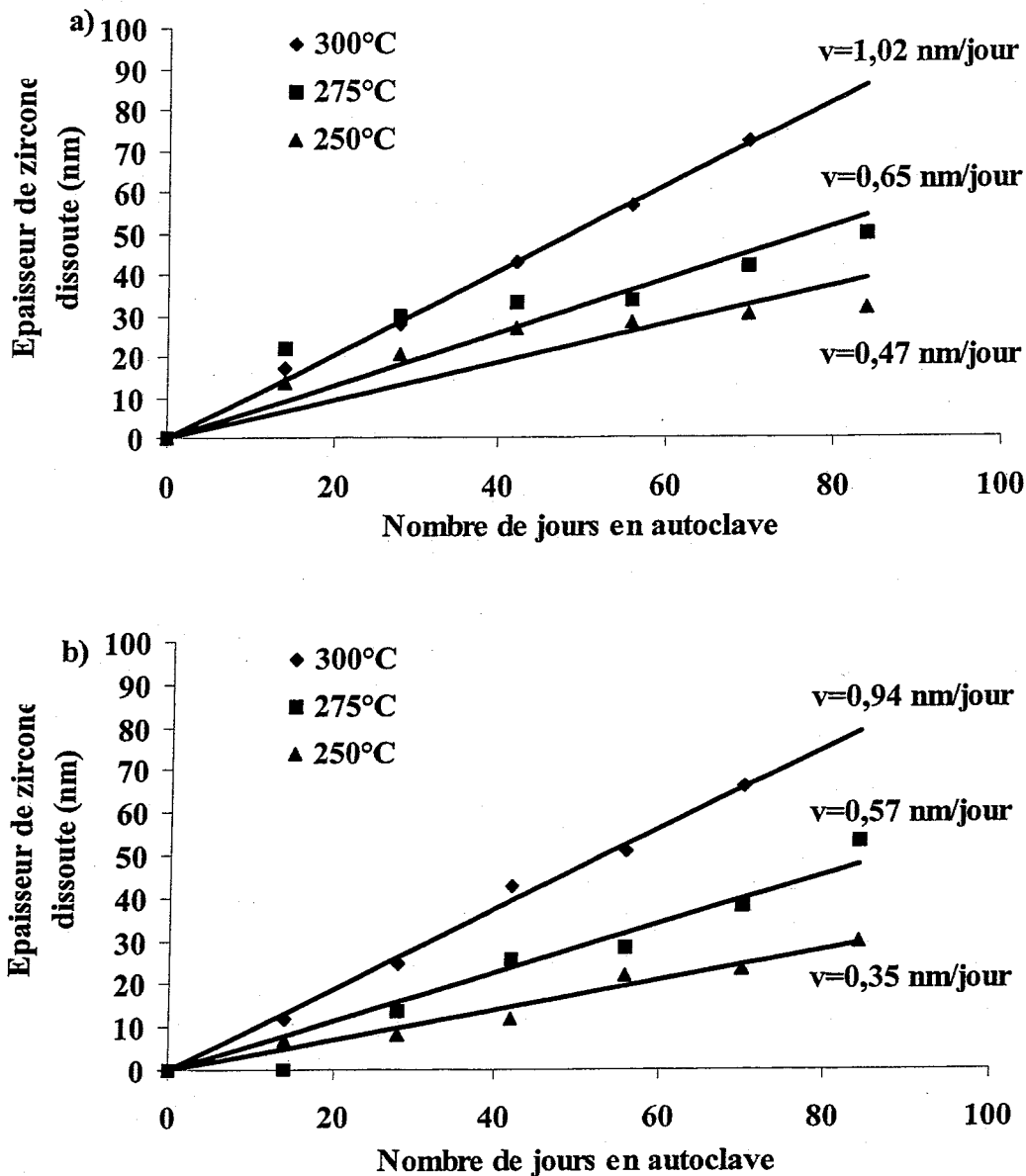
En pratique, nous observons donc une dissolution inhomogène en surface de la couche de zircone. En connaissant le profil de distribution initiale, il est possible de connaître

l'épaisseur moyenne de zircone dissoute grâce au pourcentage de perte d'europium. Nous pouvons alors tracer la cinétique de dissolution de la zircone (figures 15 et 16).  $v$  est la vitesse de dissolution déduite des pentes des droites.



**Figure 15 :** Cinétique de dissolution de l'oxyde de Zircaloy-4 : (a) oxyde pré-transitoire et (b) oxyde post-transitoire. Les incertitudes de la mesure sont de l'ordre de 1 nm et sont représentées par la taille des points.

La figure 15 indique que la cinétique de dissolution est directement liée à la température de dissolution. En effet plus la température est élevée, plus la vitesse de dissolution est importante. On observe que l'épaisseur dissoute évolue de manière linéaire en fonction du temps. D'autre part, nous observons que la cinétique de dissolution de la zircone est identique, que ce soit pour l'oxyde de Zircaloy-4 pré-transitoire ou post-transitoire. Cela signifie que la structure de la couche d'oxyde initiale n'a pas d'influence significative sur la dissolution.



**Figure 16 :** Cinétique de dissolution de l'oxyde de zirconium : (a) oxyde pré-transitoire et (b) oxyde post-transitoire.

Comme l'indique la figure 16, les cinétiques de dissolution de l'oxyde de zirconium pré et post-transitoire sont semblables aux erreurs près. Pour le zirconium comme pour le Zircaloy-4, la structure de l'oxyde n'influence pas la cinétique de dissolution. Il est à noter que pour l'oxyde pré-transitoire de zirconium à 250°C et 275°C, la cinétique de dissolution n'est pas totalement linéaire. Néanmoins nous avons déduit une vitesse de dissolution en assimilant la cinétique mesurée à une fonction linéaire.

Lorsque l'on compare les résultats obtenus pour le zirconium et pour le Zircaloy-4, on observe que les cinétiques de dissolution sont très proches. La présence des éléments d'alliage n'induit pas une diminution de la vitesse de dissolution. Ce résultat est assez surprenant puisque les éléments d'alliage limitent notablement l'oxydation du Zircaloy-4 et donc la diffusion de l'espèce oxydante. Cependant, ils n'ont pas d'influence sur le phénomène de dissolution.

### II.3. Détermination de l'énergie d'activation apparente de dissolution

Afin de pouvoir extrapoler aux conditions de stockage des déchets de catégories B (températures comprises entre 50°C et 100°C), il nous faut trouver une loi régissant les vitesses de dissolution en fonction de la température en autoclave. Il est classique d'admettre que les vitesses de dissolution suivent une loi du type Arrhenius donnée par :

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{Q_{ap}}{k_b T}\right)$$

avec :

$v$  : vitesse de dissolution (nm.jour<sup>-1</sup>)

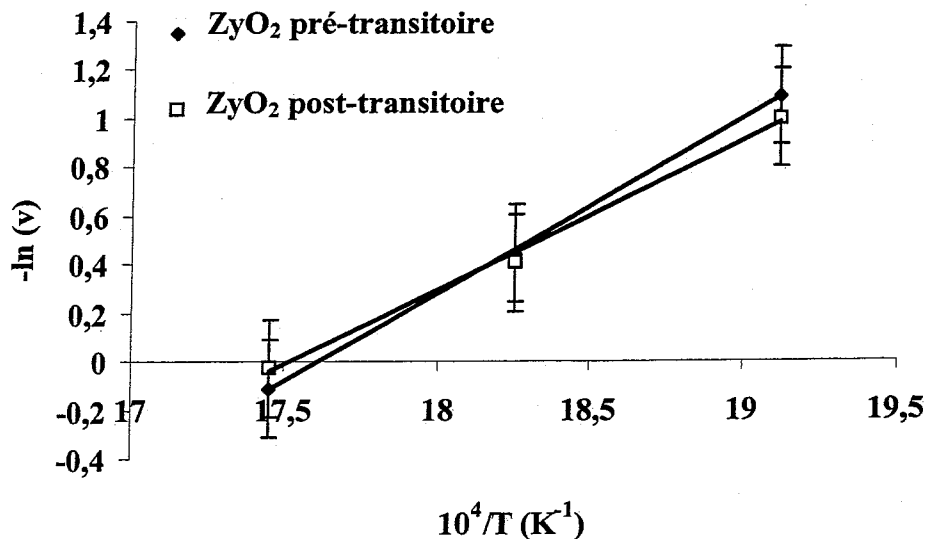
$v_0$  : facteur pré-exponentiel (nm.jour<sup>-1</sup>)

$T$  : température (K)

$Q$  : énergie d'activation apparente de dissolution (eV.at<sup>-1</sup>)

$k_b$  : constante de Boltzmann ( $k_b = 8,617 \times 10^{-5}$  eV.K<sup>-1</sup>.at<sup>-1</sup>)

La figure 17 représente le diagramme d'Arrhenius de la dissolution de l'oxyde de Zircaloy-4 obtenu à partir des valeurs  $v$  trouvées par corrélation entre les pourcentages de perte d'euporium et l'épaisseur dissoute.



**Figure 17** : Diagramme d'Arrhenius de la dissolution de l'oxyde de Zircaloy-4 : comparaison entre l'oxyde pré-transitoire et post-transitoire.

Le tableau suivant donne les valeurs des énergies d'activation apparentes de dissolution obtenues pour chaque type de matériaux.



**Tableau 8 :** Energies d'activation apparentes de dissolution des oxydes pré et post-transitoire de zirconium et de Zircaloy-4.

	$E_a$ (eV.at <sup>-1</sup> )
ZyO <sub>2</sub> pré-transitoire	0,7±0,2
ZyO <sub>2</sub> post-transitoire	0,6±0,2
ZrO <sub>2</sub> pré-transitoire	0,5±0,2
ZrO <sub>2</sub> post-transitoire	0,6±0,2

Pour les quatre types de matériaux, les énergies d'activation apparentes de dissolution sont très proches. La structure du matériau, le pourcentage volumique de zircone quadratique, et la présence d'éléments d'alliage dans le Zircaloy-4 n'ont aucune influence sur la cinétique de dissolution.

## II.4. Evolution morphologique

Nous présentons ici une analyse comparative de la surface des oxydes pré-transitoires et post-transitoires réalisée par microscopie électronique à balayage.

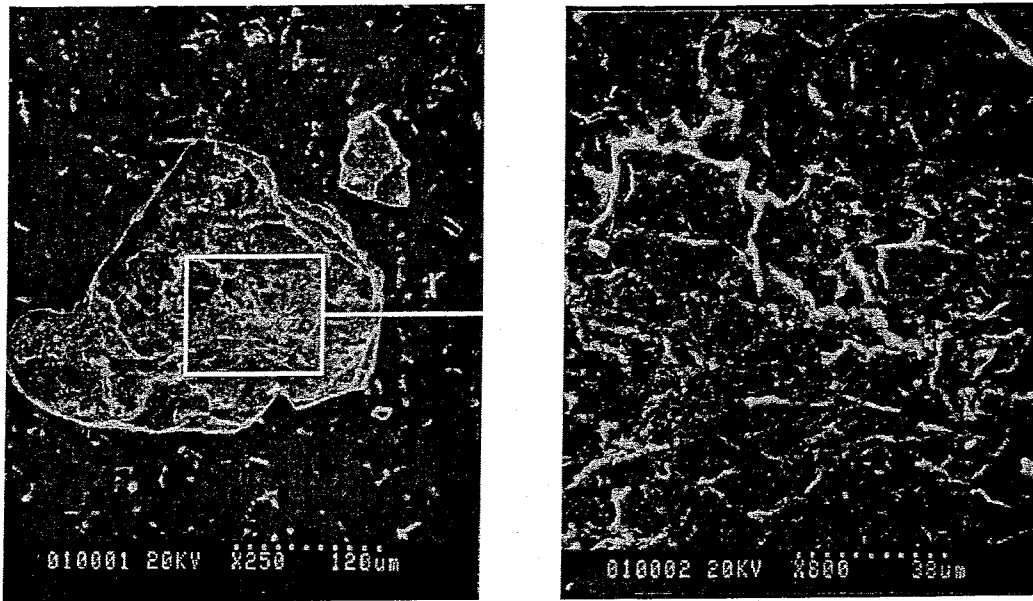
- Oxyde pré-transitoire

Avant toute expérience en autoclave, la surface de l'oxyde est homogène malgré quelques rayures dues au polissage. L'échantillon (figure 18) présente, après un séjour de 14 jours en autoclave à 300°C, une surface parsemée de trous, ce qui confirme une dissolution inhomogène de la couche de zircone.



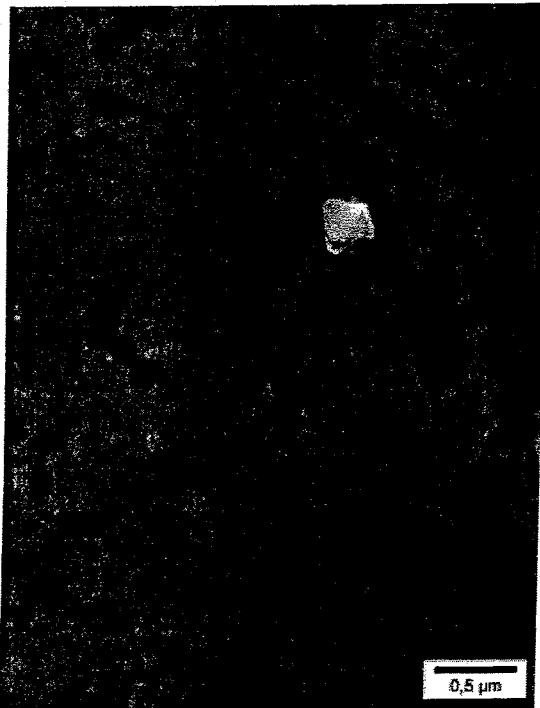
**Figure 18 :** Etat de surface observé par microscopie électronique à balayage d'un échantillon d'oxyde pré-transitoire de zirconium ayant séjourné 14 jours en autoclave à 300°C

Nous observons au fond des trous une structure lamellaire (figure 19), ce qui semble indiquer que la dissolution de l'oxyde s'effectue couche par couche. Cette structure en escalier a été observée par Blank *et al.* sur les alliages de zirconium [Blank-92].



**Figure 19 :** Structure en escalier de la couche d'oxyde.

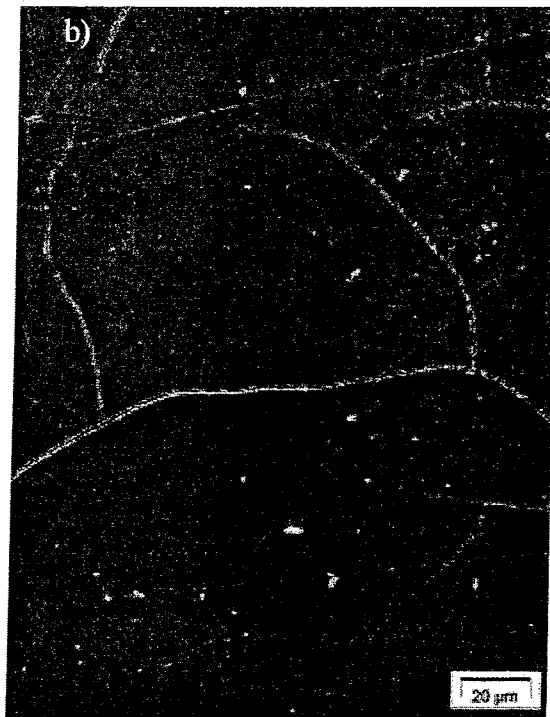
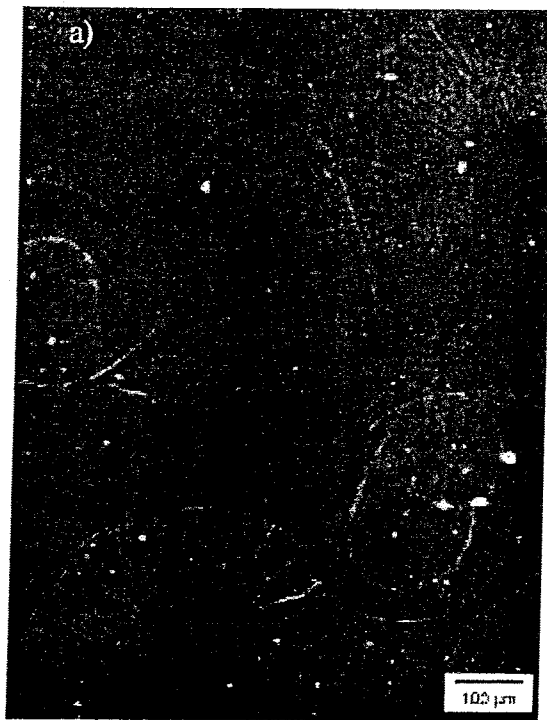
En ce qui concerne l'oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 ayant séjourné 14 jours en autoclave, nous n'observons pas de trou en surface de l'échantillon mais la formation de micro-porosités (figure 20).



**Figure 20 :** Présence de micro-porosités en surface d'un oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 ayant séjourné 14 jours en autoclave à 300°C.

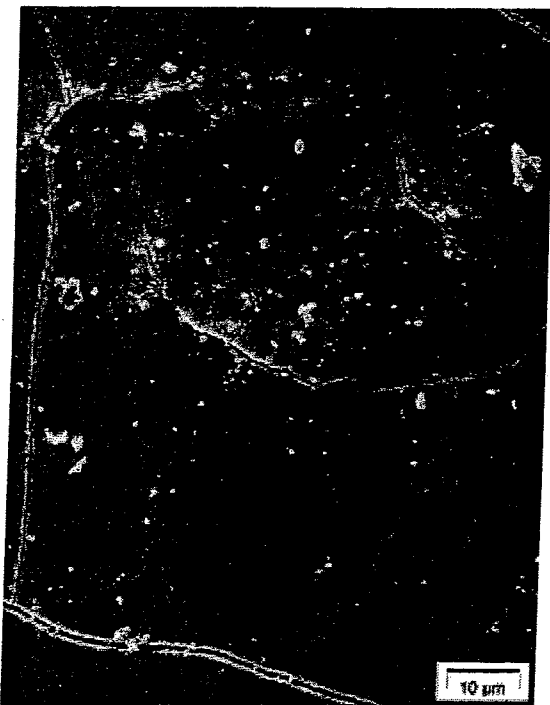
- oxyde post- transitoire

Lors de la transition cinétique, la structure de l'oxyde change ce qui entraîne une évolution de la morphologie à la surface de l'échantillon. Sur des échantillons d'oxyde post-transitoire de zirconium ou de Zircaloy-4 n'ayant pas séjourné en autoclave, nous observons que la surface de la zircone présente de nombreuses micro-fissures qui ne sont pas dues au polissage (figure 21).



**Figure 21 :** Zircone post-transitoire obtenue après 40 h d'oxydation à l'air : a) oxyde de zirconium et b) oxyde de Zircaloy-4.

Après 14 jours en autoclave à 300°C, la surface de l'échantillon de Zircaloy-4 ne présente pas de trou, mais on observe une dégradation de la surface qui se traduit par une augmentation de la densité de micro-fissures. De plus la profondeur des micro-fissures s'accroît (figure 22).



**Figure 22 :** Oxyde post-transitoire de Zircaloy-4 : mise en évidence de la dégradation de la surface de l'échantillon après 14 jours en autoclave à 300°C.

Sur l'échantillon d'oxyde post-transitoire de zirconium ayant séjourné 14 jours en autoclave, on observe, en plus des micro-fissures, la présence de trous en surface de l'échantillon (figure 23).



**Figure 23 :** Oxyde post-transitoire de zirconium: mise en évidence de la présence de crevasses en surface de l'échantillon après 14 jours en autoclave à 300°C.

La dissolution de l'oxyde formé sur du zirconium entraîne la création de crevasses dont le diamètre est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . L'oxyde de Zircaloy-4 se dissout de manière plus homogène en créant des micro-fissures et des micro-pores. Cela corrobore les observations faites en milieu basique par Cox *et al.* et Coriou [Cox-93], [Coriou-62].

En conclusion, la zircone se dissout selon différents processus, entraînant, comme nous l'avons vu précédemment, une cinétique de dissolution plus ou moins inhomogène. Cependant, la valeur moyenne de la vitesse de dissolution est équivalente pour les 4 types de matériaux étudiés, de l'ordre de 1  $\text{nm}\cdot\text{jour}^{-1}$  à 300°C et les énergies d'activation apparentes sont du même ordre de grandeur 0,6  $\text{eV}\cdot\text{at}^{-1}$ .

Grâce à ces valeurs nous pouvons extrapoler les résultats aux conditions de stockage, c'est à dire pour des températures comprises entre 50°C et 100°C. En considérant le cas de l'oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4, nous obtenons les vitesses de dissolution suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{A } 50^\circ\text{C} & v = 7 \times 10^{-5} \text{ nm/jour soit une dissolution de 10 nm en 400 ans,} \\ \text{A } 100^\circ\text{C} & v = 0,001 \text{ nm/jour soit une dissolution de 10 nm en 20 ans.} \end{array}$$

Le relâchement de radioéléments par la dissolution de la zircone n'est donc pas un phénomène négligeable. La majeure partie des produits de fission se situe sur les deux premiers microns de la gaine qui sera dissoute à 50°C en 80 000 ans.

# Chapitre V

## Etude du relâchement de l'iode implanté dans la zircone

Après avoir étudié la dissolution de la zircone, nous nous sommes intéressés au relâchement des produits de fission implantés dans la gaine grâce à leur énergie de recul. Nous avons plus particulièrement étudié l'iode, car l'iode 129, de période 16 millions d'années, est un des produits de fission les plus radiotoxiques à long terme.

L'étude du relâchement de l'iode sera scindée en trois parties. Dans une première partie, nous présenterons la mise en évidence de deux phases de relâchement de l'iode. Puis nous analyserons le processus rapide de relâchement d'iode selon différents paramètres : température, concentration en iode, profondeur d'implantation et pH de la solution. Ce processus rapide est suivi d'une phase que nous qualifierons de stationnaire ou lente pendant laquelle la perte en iode est très faible. L'étude de la phase stationnaire fera l'objet de la troisième partie de ce chapitre.

### I. Mise en évidence de deux phases dans le processus de relâchement de l'iode

#### I.1. Expériences

Après oxydation à l'air, les échantillons de  $ZrO_2$  et de  $ZrO_2$  sont implantés en iode à une énergie de 180 keV et à une dose de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>. La distribution obtenue est caractérisée par un parcours projeté de 43 nm et un écart-type de 16 nm (calcul SRIM). Ces échantillons sont ensuite placés en autoclave. Ces expériences sont effectuées dans des conditions identiques à celles imposées pour les mesures de la cinétique de dissolution de la zircone. Les trois températures de corrosion étudiées sont : 250°C, 275°C et 300°C. Les échantillons séjournent au maximum 84 jours en autoclave avec un prélèvement tous les 14 jours. Ensuite, les échantillons sont analysés par RBS. Nous avons utilisé des particules alpha d'énergie 3 MeV, permettant une bonne séparation en masse de l'iode et du zirconium.

La figure 1 présente les spectres RBS expérimentaux pour les trois températures de corrosion étudiées en autoclave. Nous observons que plus la température augmente plus l'iode est relâché rapidement de la matrice de zircone.

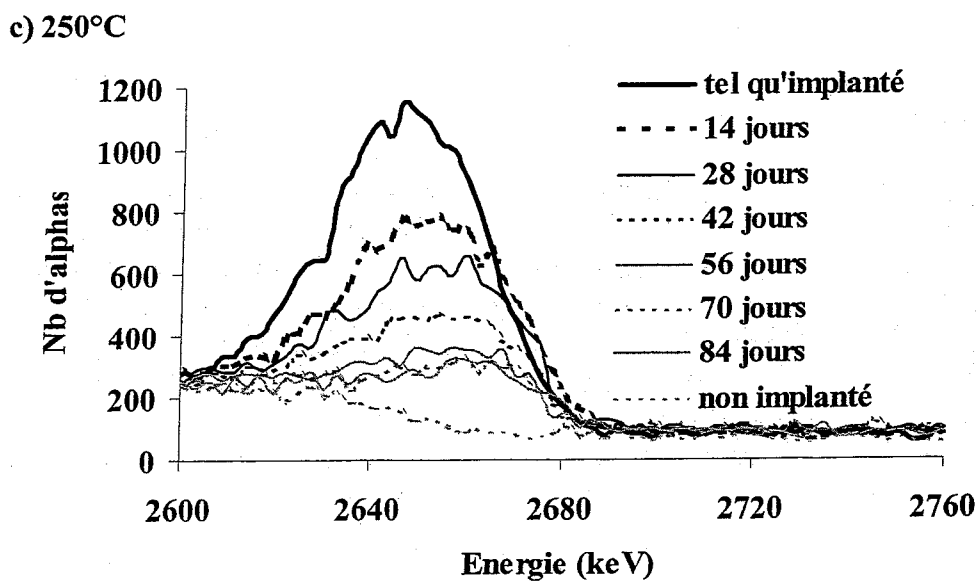
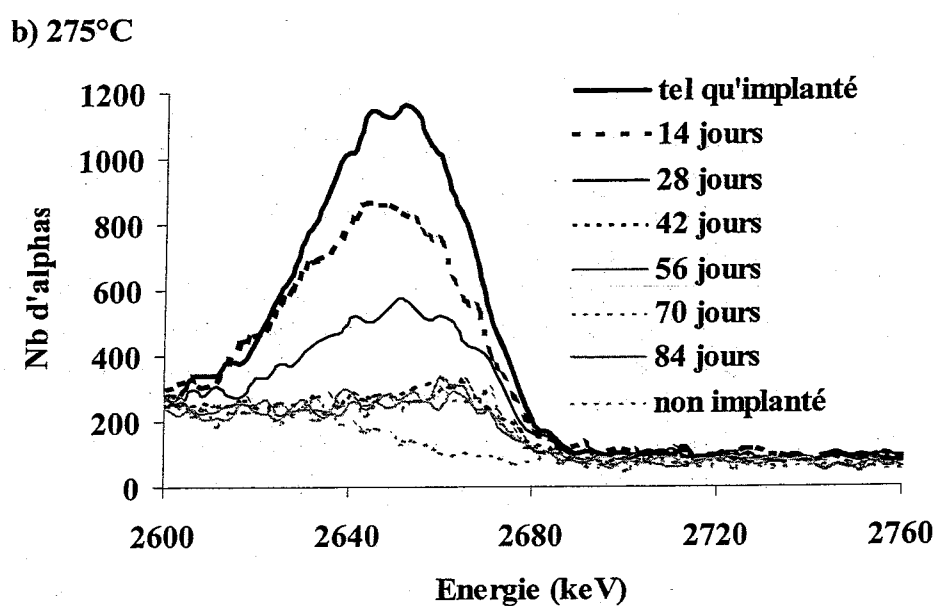
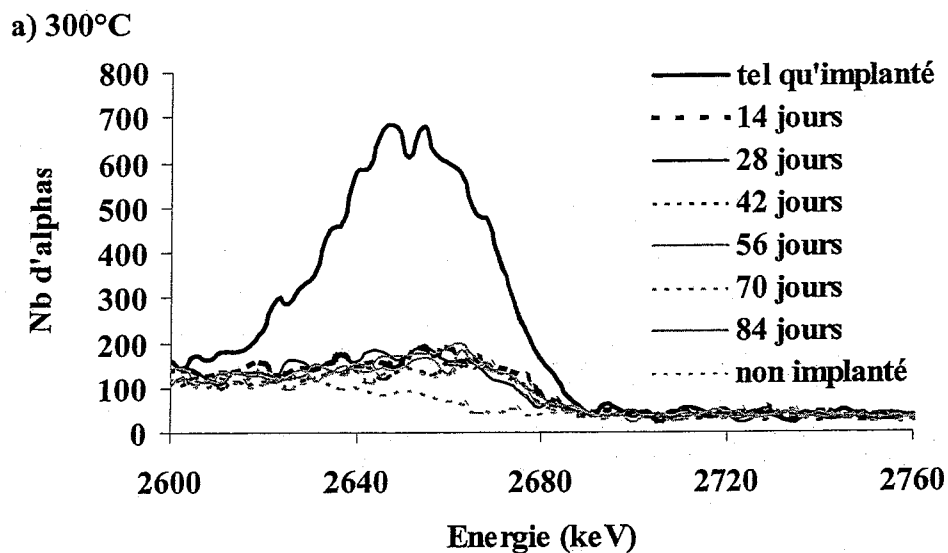
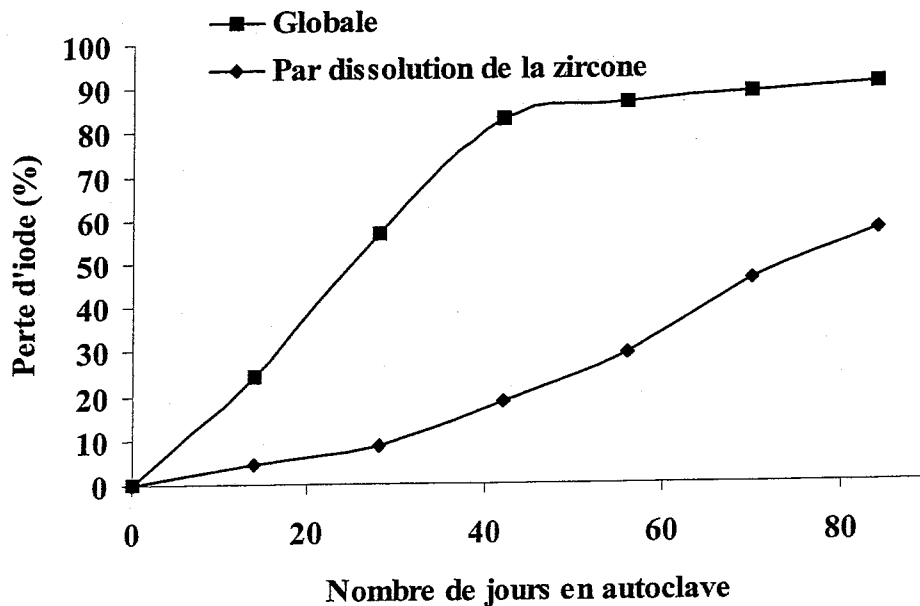


Figure 1 : Spectres RBS expérimentaux représentant l'évolution de l'iode dans l'oxyde pré-transitoire de Zircaloy-4 en fonction du temps de séjour en autoclave à : a) 300°C, b) 275°C et c) 250°C.

Nous avons représenté sur les figures 1.a, 1.b et 1.c la distribution énergétique des particules alphas rétrodiffusées sur un échantillon  $ZrO_2$  pré-transitoire vierge. Nous observons que pour des énergies inférieures à 2620 keV le nombre d'alphas rétrodiffusés devient supérieur au bruit de fond. Nous avons pu identifier cette composante qui est liée à la présence d'étain dans la couche oxydée. En comparant les distributions énergétiques relatives à un échantillon vierge et un échantillon traité pendant 84 jours, nous observons que l'iode est encore présent pour les durées maximales de séjour en autoclave.

## I.2. Influence de la dissolution de la zirconie sur le relâchement de l'iode

Pour chaque température et chaque temps le pourcentage d'iode relâché est calculé en prenant comme référence l'intégrale du spectre RBS de l'échantillon tel qu'implanté. L'iode et l'euprotium ayant le même profil d'implantation ( $R_p=42$  nm et la dose est de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>), le pourcentage de perte d'iode dû à la dissolution est pris égal au pourcentage de perte du marqueur europrotium dans les mêmes conditions. Nous avons comparé sur la figure 2 le pourcentage d'iode total relâché à 275°C avec le pourcentage d'iode perdu seulement par dissolution de la zirconie. Le pourcentage de perte d'iode totale est plus important que la perte d'iode par dissolution. Le relâchement d'iode n'est donc pas corrélé seulement à la dissolution de la zirconie, mais est dû à un autre phénomène.



**Figure 2 :** Comparaison du pourcentage de perte d'iode totale et par dissolution de la zirconie pour un échantillon de  $ZrO_2$  pré-transitoire à une température de 275°C.

Sur la courbe de perte d'iode globale, on peut observer après 42 jours en autoclave une teneur stationnaire en iode. Cette valeur est visible pour toutes les températures et matériaux de référence étudiés mais intervient après des temps de séjour en autoclave différents selon la température régnant en autoclave.

### I.3. Différentiation de deux phases de relâchement d'iode

D'après la figure 2, nous distinguons deux phases dans l'évolution des pertes en iode :

- une phase rapide : nous considérerons comme phase rapide la période durant laquelle la vitesse de perte en iode est supérieure à celle imputable à la dissolution de la zircone. La durée de cette phase rapide est différente pour chacune des températures étudiées.
- une phase lente ou stationnaire : pendant laquelle le profil d'iode n'évolue plus en fonction du temps de séjour en autoclave.

Le tableau suivant indique le temps de séjour en autoclave pour lequel la transition entre la phase rapide et la phase lente a lieu. Ces deux phases de relâchement d'iode seront analysées successivement.

**Tableau 1** : Durée de la phase rapide pour les quatre matériaux étudiés.

Température	250°C	275°C	300°C
Durée de la phase rapide	56 jours	42 jours	14 jours

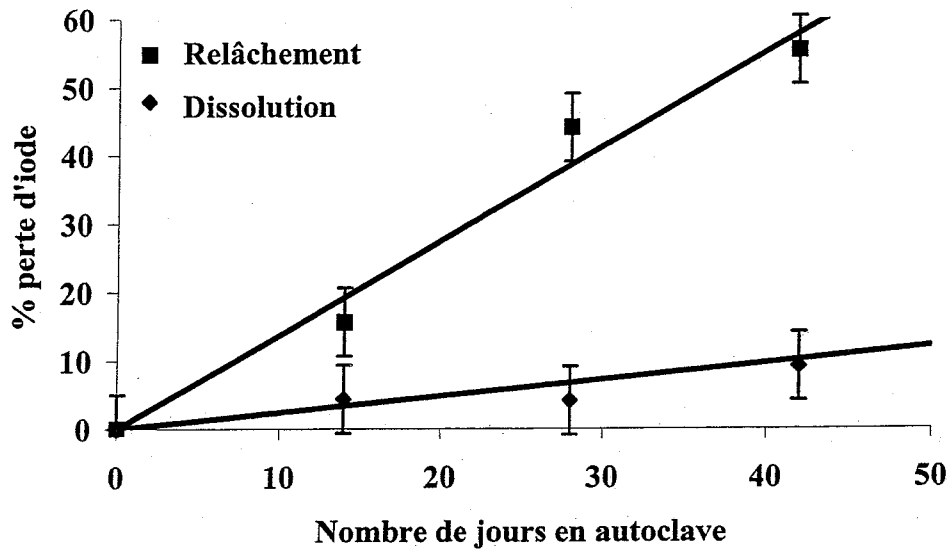
## II. Etude de la phase rapide de relâchement d'iode

Nous nous intéressons aux observations faites après des temps de séjour en autoclave inférieurs ou égaux à celui de la transition entre la phase de relâchement rapide et la phase de relâchement lent.

### II.1. Analyse des résultats

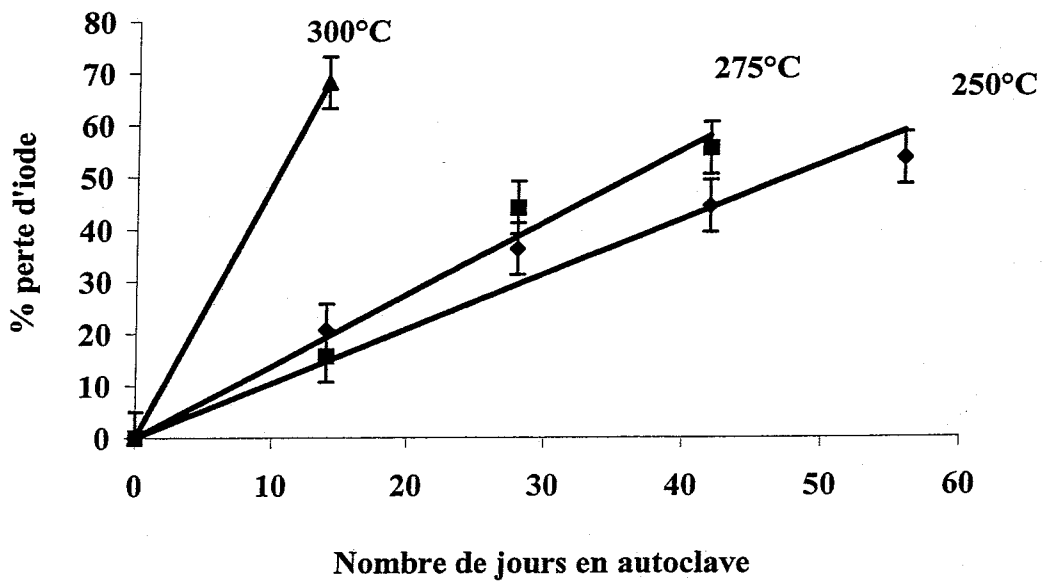
En connaissant l'épaisseur de zircone dissoute grâce à l'euporium, nous obtenons ainsi le pourcentage de perte d'iode par relâchement indépendamment du pourcentage d'iode perdu par dissolution de la couche d'oxyde. La figure 3 présente ces résultats.





**Figure 3 :** Comparaison du pourcentage de perte d'iode par relâchement et par dissolution de la zircone pour des échantillons de  $ZrO_2$  pré-transitoire à une température de  $275^\circ C$ .

Grâce à ces résultats nous pouvons en déduire le pourcentage d'iode relâché en fonction du temps de séjour en autoclave pour les trois températures étudiées (figure 4).



**Figure 4 :** Cinétique du relâchement d'iode dans  $ZrO_2$  pré-transitoire pour une température de  $250^\circ C$ ,  $275^\circ C$  et  $300^\circ C$ .

La pente des droites, que nous nommerons  $K$ , est représentative de la vitesse de relâchement d'iode en pourcentage par jour. Le tableau suivant présente la vitesse de relâchement d'iode pour les quatre matériaux étudiés.

**Tableau 2 :** Vitesses de relâchement d'iode (K) exprimées en pourcentage de perte d'iode par jour.

	ZrO <sub>2</sub> pré-transitoire	ZrO <sub>2</sub> post-transitoire	ZyO <sub>2</sub> pré-transitoire	ZyO <sub>2</sub> post-transitoire
250°C	1,3	1,0	1,0	1,2
275°C	1,6	1,2	1,3	2,6
300°C	3,3	5,1	4,9	3,7

## II.2. Diagramme d'Arrhenius

Avec la valeur des pentes, nous pouvons tracer une droite d'Arrhenius (figure 5), nous permettant d'obtenir l'énergie d'activation apparente du relâchement d'iode. La loi d'Arrhenius est donnée par :

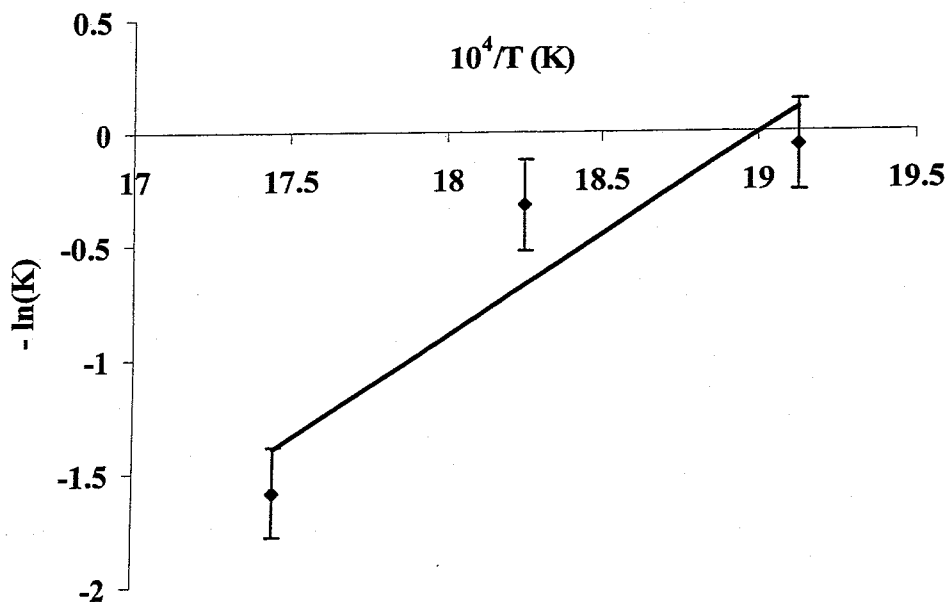
$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right) \text{ avec :}$$

$K_0$  : Facteur pré-exponentiel

$T$  : Température (K)

$Q$  : Energie d'activation apparente (eV.at<sup>-1</sup>)

$k_b$  : Constante de Boltzmann ( $k_b = 8,617 \times 10^{-5}$  eV.K<sup>-1</sup>.at<sup>-1</sup>)



**Figure 5 :** Diagramme d'Arrhenius des constantes de relâchement de l'iode de la zircone en fonction de  $10^4/T$  pour des échantillons de ZyO<sub>2</sub> pré-transitoires.

Les mêmes expériences ont été effectuées sur des matrices de ZrO<sub>2</sub> pré et post-transitoires, et sur du ZyO<sub>2</sub> post-transitoire. Les valeurs des énergies d'activation apparentes du relâchement d'iode sont données dans le tableau 3.

**Tableau 3 :** Energies d'activation apparentes de relâchement de l'iode dans la zircone pour les quatre matériaux de référence.

	ZrO <sub>2</sub> Pré-transitoire	ZrO <sub>2</sub> post-transitoire	ZyO <sub>2</sub> pré-transitoire	ZyO <sub>2</sub> post-transitoire
E <sub>a</sub> (eV.at <sup>-1</sup> )	0,5±0,2	0,8±0,2	0,8±0,2	0,6±0,2

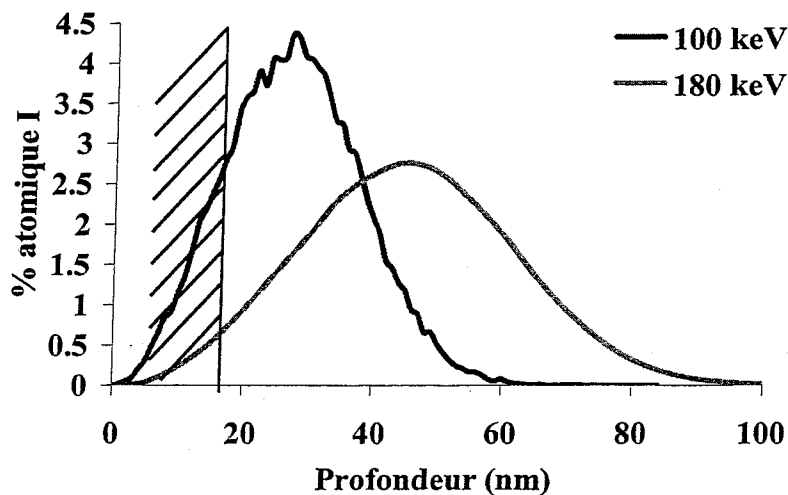
Compte tenu des marges d'erreurs, les énergies d'activation apparentes de relâchement de l'iode sont équivalentes pour les quatre types de matériaux étudiés. Nous remarquons que les valeurs sont faibles : l'iode n'a besoin que de très peu d'énergie pour être relâché de la zircone.

### II.3. Influence des conditions d'expériences

Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du relâchement d'iode, nous avons étudié plusieurs paramètres qui influent sur le taux de relâchement de l'iode. Ces paramètres sont l'effet de surface, la dose d'iode implanté et le pH de la solution.

#### II.3.a. Effet de surface

Nous avons effectué une étude portant sur des échantillons de ZyO<sub>2</sub> pré-transitoire ayant séjourné 2 jours en autoclave pour quatre températures : 250°C, 275°C, 300°C et 325°C. Les échantillons sont implantés en iode à une dose de 10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup> pour deux énergies d'implantation différentes : 100 keV et 180 keV. La comparaison de ces deux énergies d'implantation nous permet de mettre en évidence l'influence de la profondeur d'implantation sur le relâchement d'iode. La figure 6 montre les profils de distribution pour ces deux énergies d'implantation. On remarque que les parcours moyens sont respectivement égaux à 26 et 42 nm et que dans le cas de l'iode implanté à 100 keV une concentration non négligeable d'iode est présente sur les 10 premiers nanomètres représentatifs de la résolution en RBS.



**Figure 6 :** Profils de distribution de l'iode simulés par SRIM-96 avec une dose de 10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup> pour des énergies d'implantation de 100 et 180 keV. La zone hachurée représente la résolution en profondeur de l'analyse RBS.

Pour les quatre températures étudiées, nous nous sommes tout d'abord assurés que la dissolution de la zircone en autoclave est négligeable en 2 jours, en vérifiant l'évolution des profils d'europium dans le même temps. Dans cette étude, nous ne tiendrons donc pas compte du relâchement d'iode par dissolution de la zircone. Le tableau 4 récapitule les pourcentages de pertes d'iode en fonction de l'énergie d'implantation et de la température.

**Tableau 4 :** Pourcentages de perte d'iode en fonction de l'énergie d'implantation et de la température.

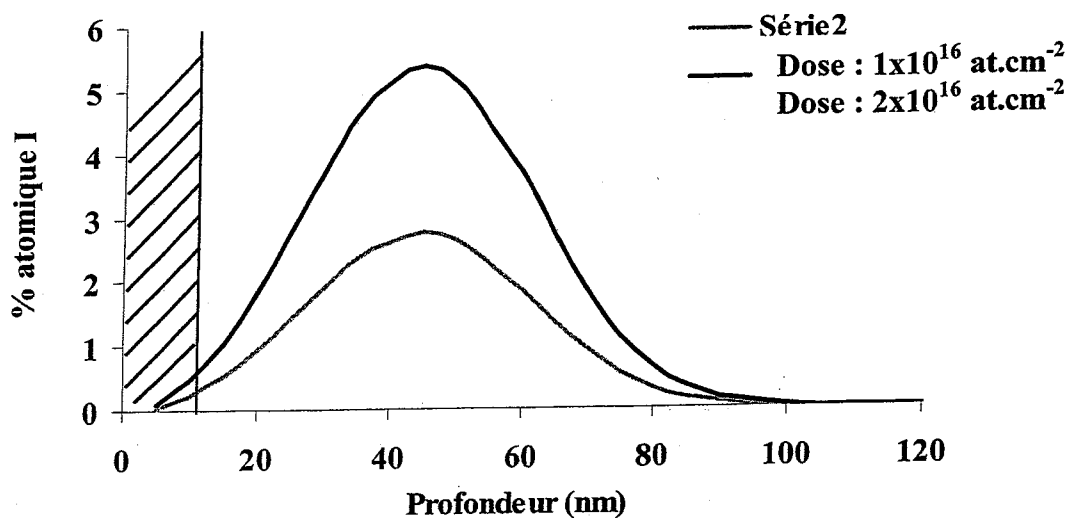
Energie d'implantation	325°C	300°C	275°C	250°C
100 keV	37%	35%	33%	29%
180 keV	21%	18%	16%	14%

D'après ce tableau, on observe une nette différence du relâchement d'iode selon l'énergie d'implantation donc de la profondeur du profil d'iode. En effet après 2 jours en autoclave à 300°C, la perte d'iode implanté à 180 keV est de 18%, mais cette valeur atteint 35% lorsque l'iode est implanté à 100 keV.

La phase de relâchement rapide est donc liée à la profondeur d'implantation de l'iode.

### II.3.b. Influence de la dose d'implantation

Nous avons étudié l'influence de la dose d'implantation d'iode pour des échantillons de  $ZrO_2$  pré-transitoire pour quatre températures : 250°C, 275°C, 300°C et 325°C. Les échantillons sont implantés à une énergie de 180 keV pour deux doses d'implantation :  $1 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $2 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>. Les profils d'implantation d'iode à ces deux doses sont présentés figure 7.



**Figure 7 :** Profils de distribution de l'iode simulés par SRIM-96 pour une énergie d'implantation de 180 keV avec des doses de  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $2 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>. La zone hachurée représente la résolution en profondeur de l'analyse RBS.

Les expériences menées ont duré deux jours, et dans ces conditions la dissolution de la zircone est négligeable. Le tableau 5 présente les résultats obtenus.

**Tableau 5** : Variation du pourcentage de perte d'iode en fonction de la dose d'implantation et de la température.

Dose d'implantation	325°C	300°C	275°C	250°C
$1 \times 10^{16}$ at.cm <sup>-2</sup>	21%	18%	16%	14%
$2 \times 10^{16}$ at.cm <sup>-2</sup>	63%	56%	45%	40%

D'après les résultats obtenus, nous observons un relâchement d'iode trois fois plus important lorsque la dose est doublée. Le taux de relâchement de l'iode est sensiblement dépendant de la dose d'implantation. Ceci peut être corrélé à la concentration de surface qui augmente avec la dose ainsi que la création de défauts.

### II.3.c. Influence du pH de la solution

L'iode étant un élément très réactif, nous avons cherché à savoir si la composition de la solution présente en autoclave a une influence sur le relâchement d'iode. Nous avons effectué des expériences en autoclave avec des solutions ayant des teneurs en ions alcalins différents, et donc des pH différents. Pour cela nous avons choisi trois solutions :

- Solution A : cette solution correspond à l'eau de béton que nous avons utilisé durant cette étude. Sa composition est la suivante : [NaOH]=2,8 g/l et [KOH]=16,8 g/l, ce qui correspond à un pH de 13,57 à 25°C.
- Solution B : cette solution est constituée de soude et de potasse dans les mêmes proportions que la solution A, mais nous avons divisé les concentrations par 4. Le pH de cette solution est alors de 12,97 à 25°C.
- Solution C : cette solution est une eau désionisée, le pH de la solution est proche de 7 à 25°C.

Pour cette étude, nous avons utilisé des échantillons ZyO<sub>2</sub> pré-transitoires implantés en iode dans les conditions standards de l'étude (énergie=180 keV et dose= $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>) et une température de 300°C.

Nous nous sommes tout d'abord assuré, par l'utilisation du marqueur europium, que la dissolution de la zircone, est négligeable dans nos conditions expérimentales. Les temps de séjours sont respectivement de 2 jours pour les solutions A et B, et de 6 semaines pour la solution neutre. Le tableau suivant présente les résultats obtenus.

**Tableau 6 :** Variations du pourcentage de perte d'iode en fonction de la concentration en NaOH et en KOH.

	% perte d'iode
Solution A : 2 jours	18%
Solution B : 2 jours	16%
Solution C : 6 semaines	7 %

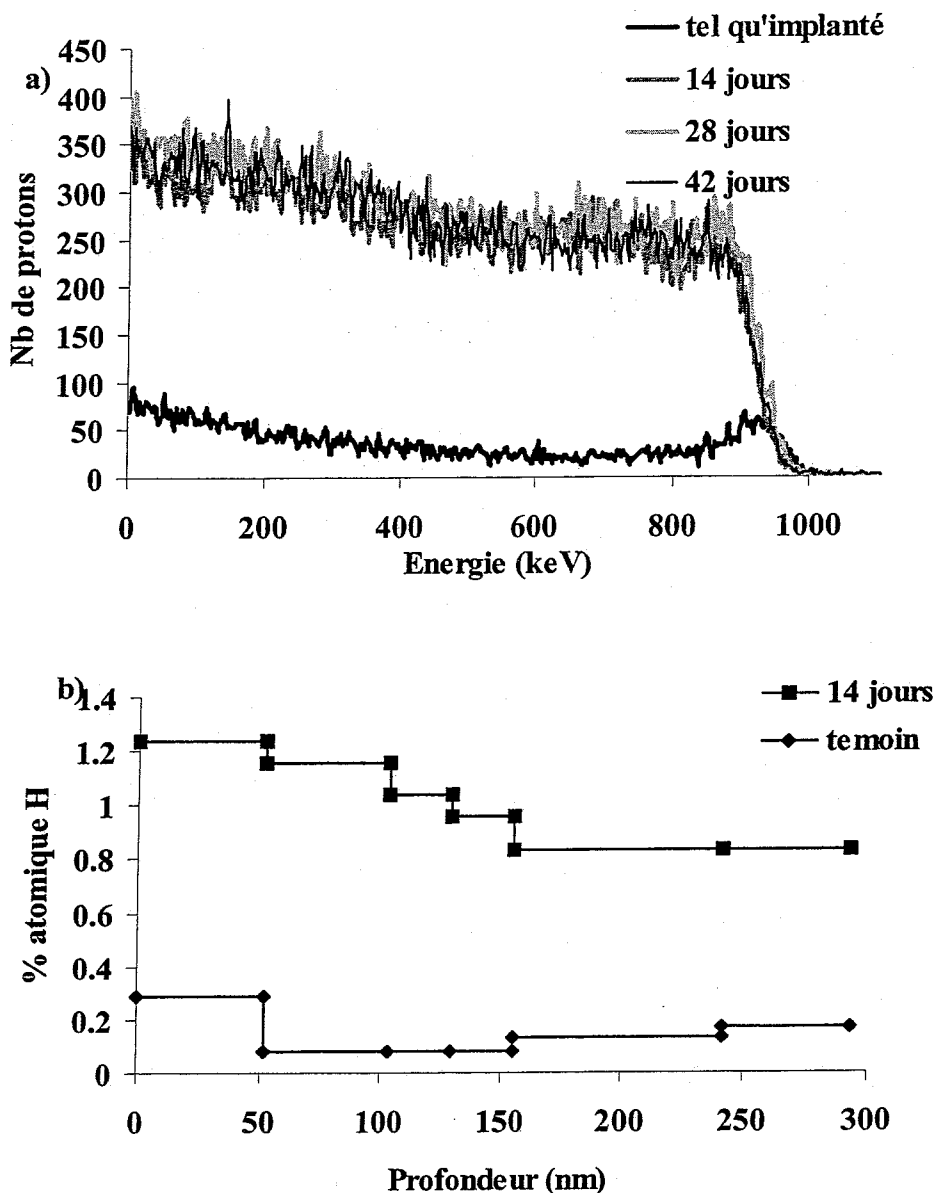
En 6 semaines, en milieu neutre la perte d'iode n'est que de 7 % alors qu'en deux jours la perte est de 18 % dans la solution A et de 16 % dans la solution B. La dépendance de la perte d'iode vis à vis du pH de la solution est clairement mise en évidence. Par contre la différence entre les relâchements d'iode observés dans le cas des solutions A et B est faible bien que la solution B corresponde à des concentrations divisées par quatre par rapport à A.

#### **II.4. Corrélation entre la présence d'iode et l'évolution des profils d'hydrogène**

Nous avons vu précédemment que le pH, donc la concentration en ion  $\text{OH}^-$ , influence la vitesse de relâchement de l'iode, c'est pourquoi nous avons voulu savoir si des ions  $\text{OH}^-$  pénétraient dans la matrice. Les techniques d'analyse par faisceaux d'ions ne permettent pas de suivre un composé mais uniquement un élément. Nous avons analysé ces échantillons par ERDA (technique présentée dans le chapitre II) afin de connaître la proportion d'hydrogène aux différents stades de l'évolution des échantillons en autoclave. Nous avons effectué ces analyses sur des échantillons de  $\text{ZrO}_2$  pré-transitoires implantés en iode ayant séjourné en autoclave à 300°C et 275°C.

##### **• à 300°C**

Sur la figure 8.a sont représentés les spectres ERDA expérimentaux pour un échantillon n'ayant pas séjourné en autoclave, et pour les échantillons ayant séjourné 14 jours, 28 jours et 42 jours en autoclave à 300°C. On observe que l'échantillon tel qu'implanté contient une faible quantité d'hydrogène par rapport aux échantillons ayant séjourné en autoclave. Pour tous les temps de séjour en autoclave, la teneur en hydrogène est équivalente.

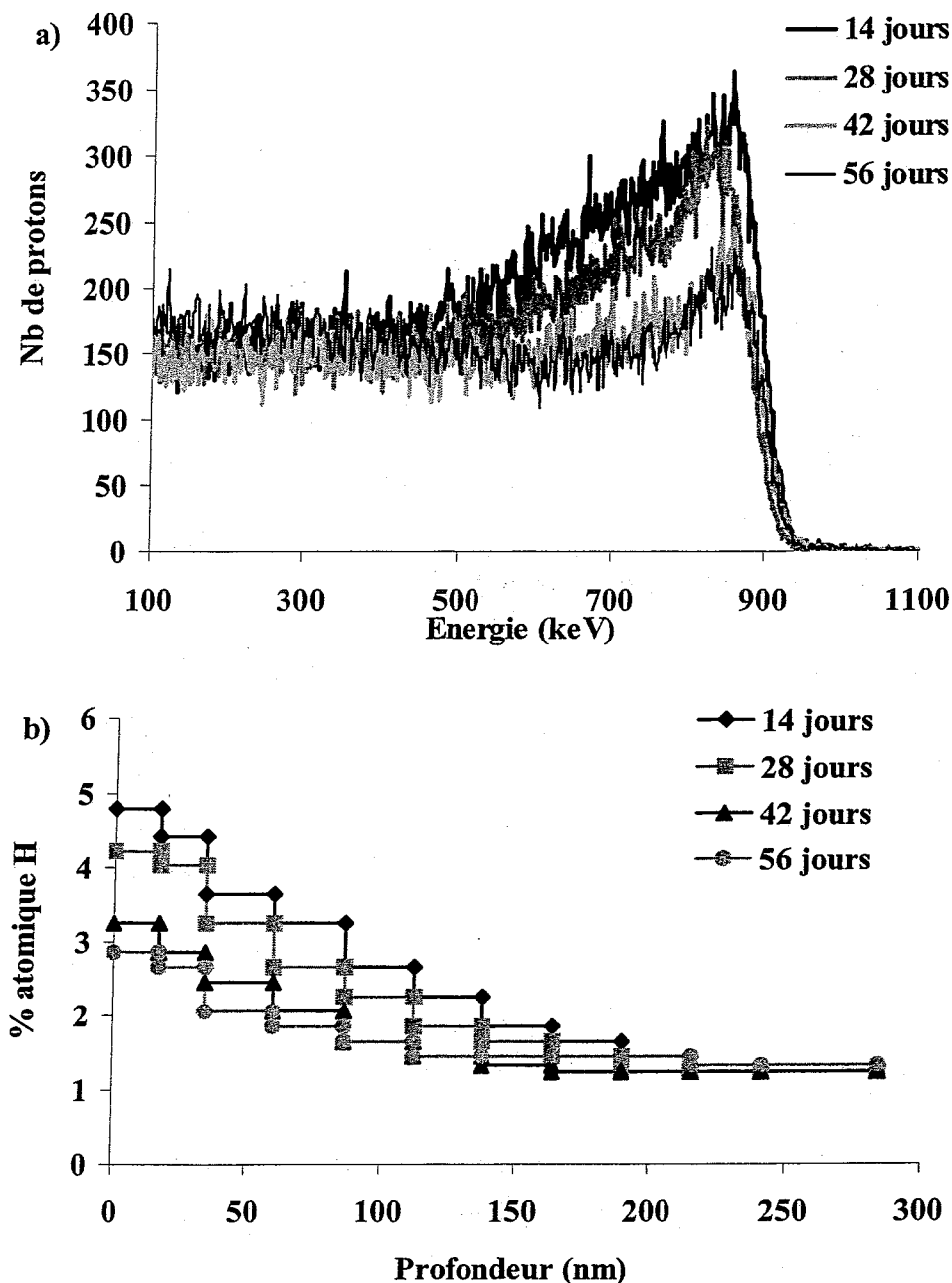


**Figure 8 :** Evolution de la teneur en hydrogène dans des échantillons de  $ZyO_2$  implantés en iode ayant séjourné en autoclave à  $300^\circ C$  : a) spectres expérimentaux et b) profils de répartition de l'hydrogène.

Sur la figure 8.b, on observe que la teneur en hydrogène de l'échantillon tel qu'implanté est de 0,3% atomique en moyenne. La teneur moyenne des échantillons ayant séjourné en autoclave est de 1% atomique. Le temps de séjour en autoclave n'influe pas sur la teneur moyenne en hydrogène des échantillons.

#### • A $275^\circ C$

Pour les échantillons ayant séjourné en autoclave à  $275^\circ C$ , on observe sur la figure 9.a une évolution de la teneur en hydrogène en fonction du temps. La teneur en hydrogène à la surface est maximale après 14 jours, puis elle décroît avec le temps de séjour en autoclave pour se stabiliser après 42 jours.

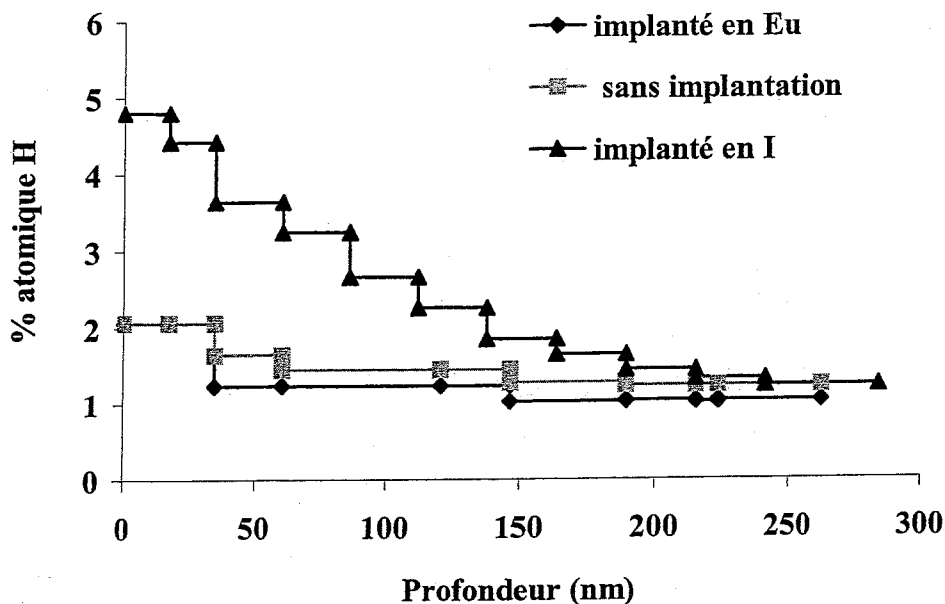


**Figure 9 :** Evolution de la teneur en hydrogène dans des échantillons de  $ZrO_2$  implantés en iode ayant séjourné en autoclave à  $275^\circ C$  : a) spectres expérimentaux et b) profils de répartition de l'hydrogène.

Après analyse des spectres expérimentaux, on observe sur la figure 9.b que la teneur en hydrogène est importante sur les 100 premiers nanomètres puis diminue pour atteindre un plateau où la teneur en hydrogène est de l'ordre de 1% atomique. Pour un échantillon ayant séjourné 14 jours en autoclave, la teneur en hydrogène de surface est de 5%, et après 56 jours, la teneur n'est plus que de 3%. Il y a une nette diminution du pourcentage d'hydrogène en surface de la matrice.

Pour s'assurer que la présence d'hydrogène en surface de l'échantillon n'est pas liée à la densité de défauts intrinsèques de la zircone ou à la création de défauts sous irradiation, nous avons comparé (figure 10) la teneur en hydrogène pour trois échantillons différents ayant séjourné 14 jours en autoclave à  $275^\circ C$  : un échantillon implanté en iode, un échantillon non implanté et un échantillon implanté en europium.





**Figure 10 :** Influence de l'implantation ionique sur la teneur en hydrogène pour des échantillons ayant séjourné 14 jours en autoclave à 275°C.

En comparant ces trois échantillons, nous observons que les échantillons non implantés et implantés en europium ont, sur toute la profondeur analysée, une teneur en hydrogène équivalente. L'implantation ionique d'europium n'influe pas sur la teneur moyenne en hydrogène dans la zircone. En surface la teneur en hydrogène se rapproche de 2 % puis diminue rapidement à une valeur moyenne en profondeur de 1%. Par contre l'échantillon implanté en iode contient en surface 5 % atomique d'hydrogène, cette teneur diminue avec la profondeur pour atteindre une concentration de 1%. La présence d'hydrogène est donc corrélée directement à la présence d'iode dans la zircone mais non aux défauts créés par implantation.

Les résultats obtenus sur la teneur en hydrogène sont donc à rapprocher du relâchement d'iode. En effet à 275°C, le relâchement rapide de l'iode est mis en évidence jusqu'à 42 jours en autoclave ce qui correspond au temps de stabilisation de la teneur en hydrogène. D'autre part, plus la quantité d'iode restant dans la zircone est importante, plus la teneur en hydrogène est élevée. La teneur en hydrogène est plus importante sur les 100 premiers nanomètres de la zircone. Ces 100 premiers nanomètres correspondent à la profondeur où se trouve l'iode après implantation. Ces résultats montrent une corrélation directe entre les concentrations en iode et en hydrogène. Etant donné le pH très basique de la solution, la concentration en  $H^+$  est négligeable : aussi les concentrations déterminées par ERDA sont représentatives des concentrations en  $OH^-$  présentes dans les échantillons.

## II.5. Bilan

En résumé, la phase rapide de relâchement de l'iode est influencée par différents paramètres :

**la température :** La proportion d'iode perdue dépend de la température en autoclave. En effet, l'élévation de la température accélère le relâchement de l'iode et réduit ainsi la durée de la phase rapide.

**le pH de la solution :** Le relâchement de l'iode est nettement accéléré dans un milieu basique par rapport à un milieu neutre. Dans une solution dont le pH est de 7, la perte d'iode après 6 semaines est de 7%, alors que pour une période identique en milieu basique, le relâchement atteint 80%.

**la teneur en hydroxydes :** L'oxyde se charge en OH<sup>-</sup> sur toute l'épaisseur de la matrice lors du passage en autoclave en milieu basique. Mais nous avons observé que la teneur est plus importante sur l'épaisseur implantée en iode, que sur un échantillon implanté en europium.

**la profondeur d'implantation :** La phase rapide est influencée par la profondeur d'implantation de l'iode : plus l'iode se trouve en surface et plus son relâchement est important.

**la dose d'implantation :** Lorsqu'on double la dose d'implantation d'iode, le relâchement d'iode est trois fois plus important.

### **III. Etude du comportement de l'iode dans la phase lente**

Dans cette partie, nous allons étudier la phase lente du relâchement de l'iode stable implanté à des teneurs pondérales et le comportement de l'iode 131 à l'état de trace.

#### **III.1. Iode stable implanté en quantité pondérale**

L'évolution des profils d'europium nous a permis de mesurer l'épaisseur de zircone dissoute. De plus comme les profils d'implantation de l'iode et de l'europium se superposent (chapitre II), la perte d'europium pour chaque temps de séjour en autoclave est assimilée à la perte d'iode par dissolution.

Dans l'étude de la phase lente, nous prenons comme origine les temps de transition entre la phase rapide et la phase lente, c'est à dire à 56 jours à 250°C, 42 jours à 275°C et 14 jours à 300°C.

Sur la figure 11, on observe que le relâchement d'iode durant la phase lente est peu important. A 300°C, cette perte semble même être stationnaire. Par contre la perte d'iode théorique par dissolution de la zircone évolue avec la durée du séjour en autoclave. Durant la phase lente, le relâchement d'iode n'est pas corrélé à la dissolution de la zircone. En effet la perte théorique par dissolution de la zircone est largement plus importante que la perte d'iode que nous avons mesuré par RBS. Ces observations ont été faites sur tous les autres types d'oxyde.

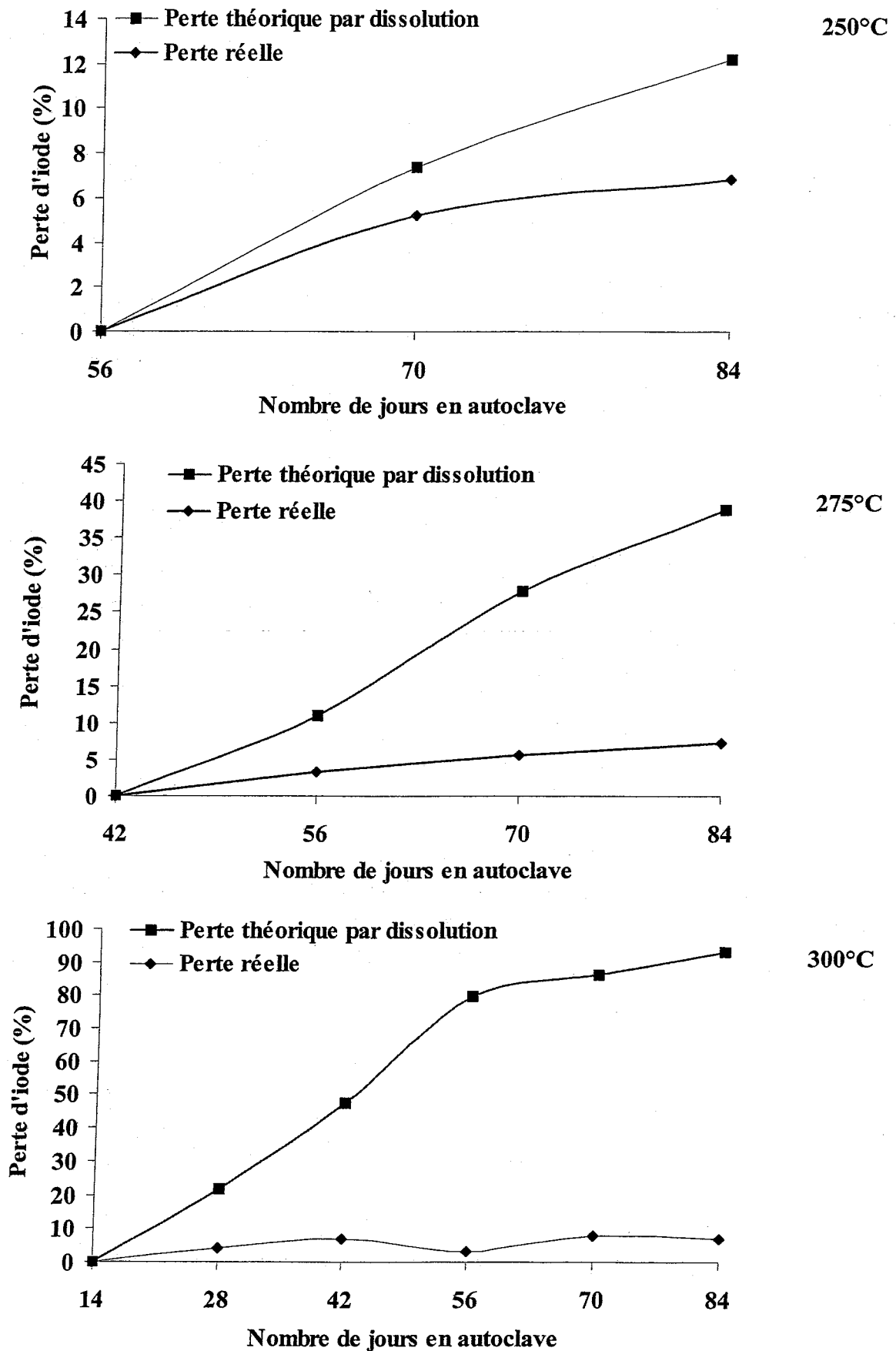


Figure 11 : Comparaison du relâchement réel d'iode et de la perte théorique d'iode par dissolution pour des échantillons de  $ZrO_2$  pré-transitoires pour les trois températures étudiées.

De plus l'analyse des spectres RBS de l'iode montre que l'iode est localisé au voisinage de la surface sur les premiers 50 nm. Sa dose reste constante quels que soient la température et le temps de séjour en autoclave, elle est voisine de  $2 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Pour vérifier que la phase lente est imputable au comportement de l'iode à l'état de trace, nous avons implanté de l'iode à l'état de trace.

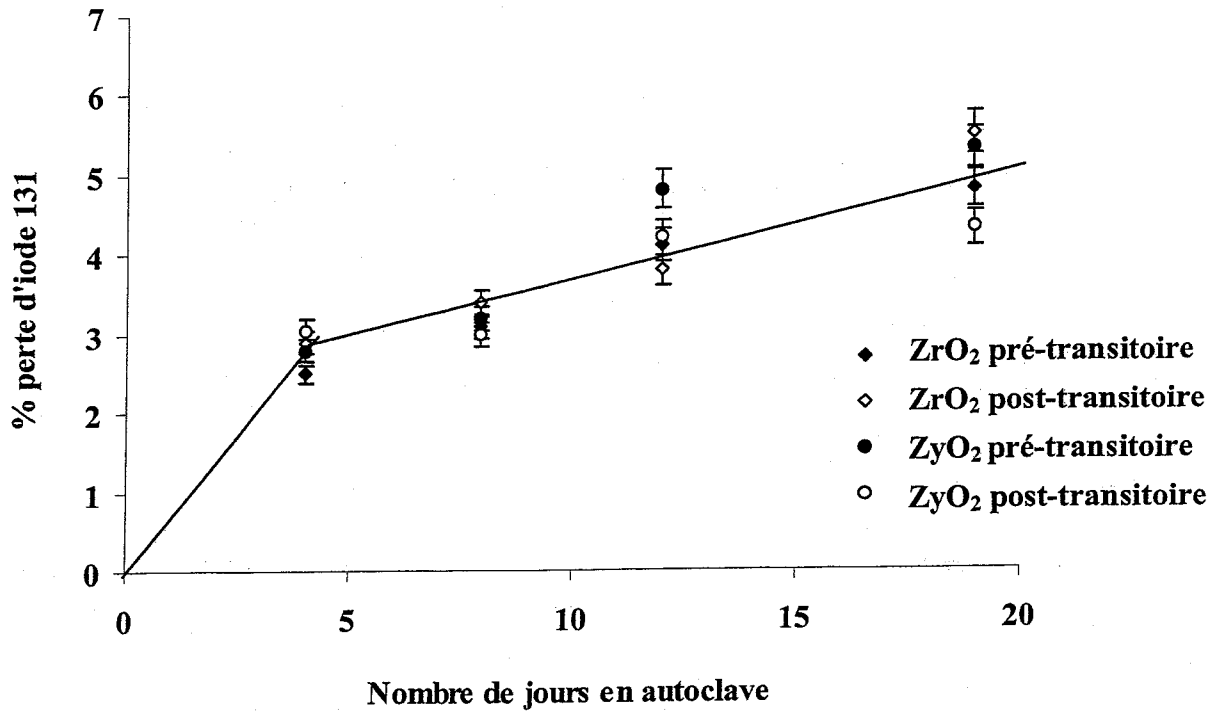
### **III.2. Iode radioactif implanté à l'état de trace**

La phase lente intervient lorsque la teneur en iode est inférieure à  $2 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. C'est pourquoi nous avons introduit de l'iode radioactif à l'état de trace. L'implantation d'iode 131 radioactif couplée à la mesure du relâchement en iode par spectrométrie  $\gamma$  permet d'effectuer des expériences en utilisant des doses  $10^7$  fois plus faible que celles imposées dans le cas du couplage implantation d'iode stable – RBS. Par contre l'évolution du profil de répartition en iode 131 au cours des recuits n'est pas accessible, seule la mesure des pourcentages de perte d'iode 131 est possible.

L'iode présent lors de la phase lente étant localisé au voisinage de la surface, l'iode radioactif a été implanté à une énergie de 100 keV ce qui correspond à un libre parcours moyen de 26 nm. La méthode d'extraction et d'implantation de l'iode radioactif a été décrite dans le chapitre II. Les doses d'implantation sont de l'ordre de  $10^9$  at.cm<sup>-2</sup>, ce qui correspond à une activité de 1 000 Bq. La concentration atomique maximale déterminée par simulation SRIM-2000 est de  $4,5 \times 10^{-7}$  %. Les expériences ont été effectuées en autoclave à 300°C dans un milieu "eau de béton" sur les quatre types de matériaux étudiés. Les séjours en autoclave sont de 4 jours, 8 jours, 12 jours et 19 jours.

#### **III.2.a.Perte globale d'iode**

La perte d'iode et l'erreur statistique sont déterminées en tenant compte de la décroissance radioactive. Nous avons détaillé le calcul dans le chapitre II. Sur la figure 13, nous avons représenté la perte d'iode en fonction du nombre de jours en autoclave à 300°C. Les résultats présentés correspondent à la perte globale en iode.



**Figure 12 :** Pourcentage de perte d'iode 131 en fonction du nombre de jours en autoclave à 300°C pour les quatre matériaux étudiés.

On observe que la perte d'iode augmente avec le temps de séjour en autoclave. Dans ces conditions d'implantation, c'est à dire lorsque l'iode est introduit à l'état de trace, nous n'observons qu'un très faible relâchement rapide. Ce phénomène rapide est donc lié à la concentration en iode de la matrice, ce qui confirme les observations faites sur l'implantation d'iode stable à différentes doses. Pour les quatre matériaux étudiés, l'évolution de la perte d'iode en fonction du temps est similaire. La structure cristallographique de la couche d'oxyde ainsi que la présence d'éléments d'alliage n'interviennent pas sur le relâchement de l'iode 131, ce qui est aussi le cas pour le relâchement d'iode stable.

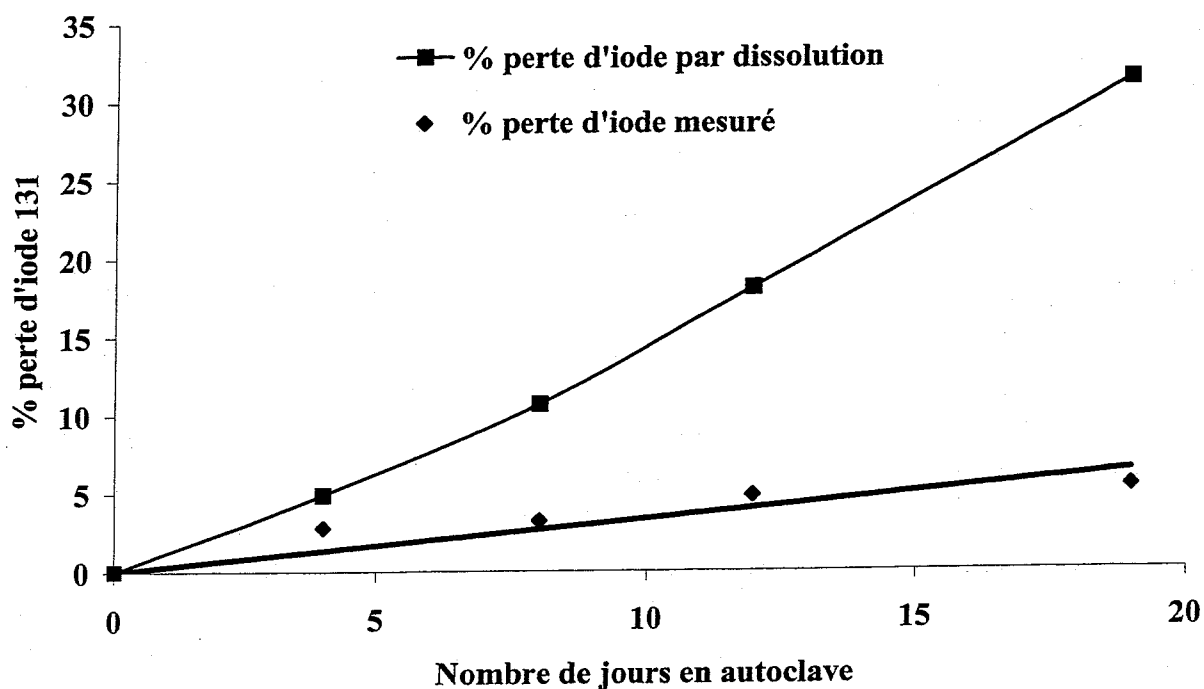
### III.2.b. Influence de la dissolution de la zirconne

Nous connaissons la vitesse de dissolution de la zirconne à 300°C dans les conditions expérimentales que nous avons mises en œuvre. Nous pouvons ainsi calculer l'épaisseur de zirconne dissoute en fonction du nombre de jours en autoclave, et le pourcentage d'iode perdu lors de cette dissolution. Le tableau suivant récapitule ces valeurs.

**Tableau 7 :** Valeurs du pourcentage de perte d'iode par dissolution en fonction du nombre de jours en autoclave.

Nb de jours en autoclave	Epaisseur dissoute (nm)	% perte d'iode par dissolution
4	4	4
8	9	10
12	13	18
19	21	32

En connaissant la valeur du pourcentage de perte d'iode par dissolution, nous pouvons comparer ces résultats au pourcentage de perte d'iode globale mesuré par spectroscopie  $\gamma$ . Nous présentons ces résultats sur la figure 13 pour un échantillon de  $ZrO_2$  pré-transitoire.



**Figure 13 :** Comparaison du pourcentage de perte d'iode par dissolution et mesuré par détection  $\gamma$  pour un échantillon de  $ZrO_2$  pré-transitoire à une température de  $300^\circ\text{C}$ .

La phase lente de relâchement d'iode induit une perte d'iode peu importante. Pour de faibles concentrations en iode, la dissolution n'intervient pas directement sur la perte d'iode.

En conclusion, nous avons observé que la phase lente a lieu lorsque la dose d'iode est inférieure à  $2 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ . La phase rapide a une intensité très faible lorsque l'iode est présent à l'état de trace (iode radioactif). Durant la phase lente, le relâchement d'iode n'est pas corrélé

à la dissolution. Nous discuterons plus en détails de l'interprétation de ces résultats dans la quatrième partie de ce chapitre.

#### **IV. Comparaison entre le relâchement par diffusion thermique et le relâchement en milieu basique**

Une étude portant sur la diffusion de l'iode dans la zircone a été effectuée par F. Brossard [Brossard-99]. Ces mesures ont été réalisées sur des zircons pré et post-transitoires après recuit à l'air entre 700°C et 900°C. La technique employée est le couplage implantation ionique d'iode et analyse des profils de distribution par RBS. Deux phases de relâchement ont été observées. La première phase est définie comme rapide et correspond à un relâchement soudain de grande amplitude. La seconde phase est attribuée à un processus de diffusion. L'évolution des profils d'iode lors de recuits sous air a été modélisée en considérant un processus de diffusion auquel est adjoit un facteur de transparence important de la surface de la couche d'oxyde.

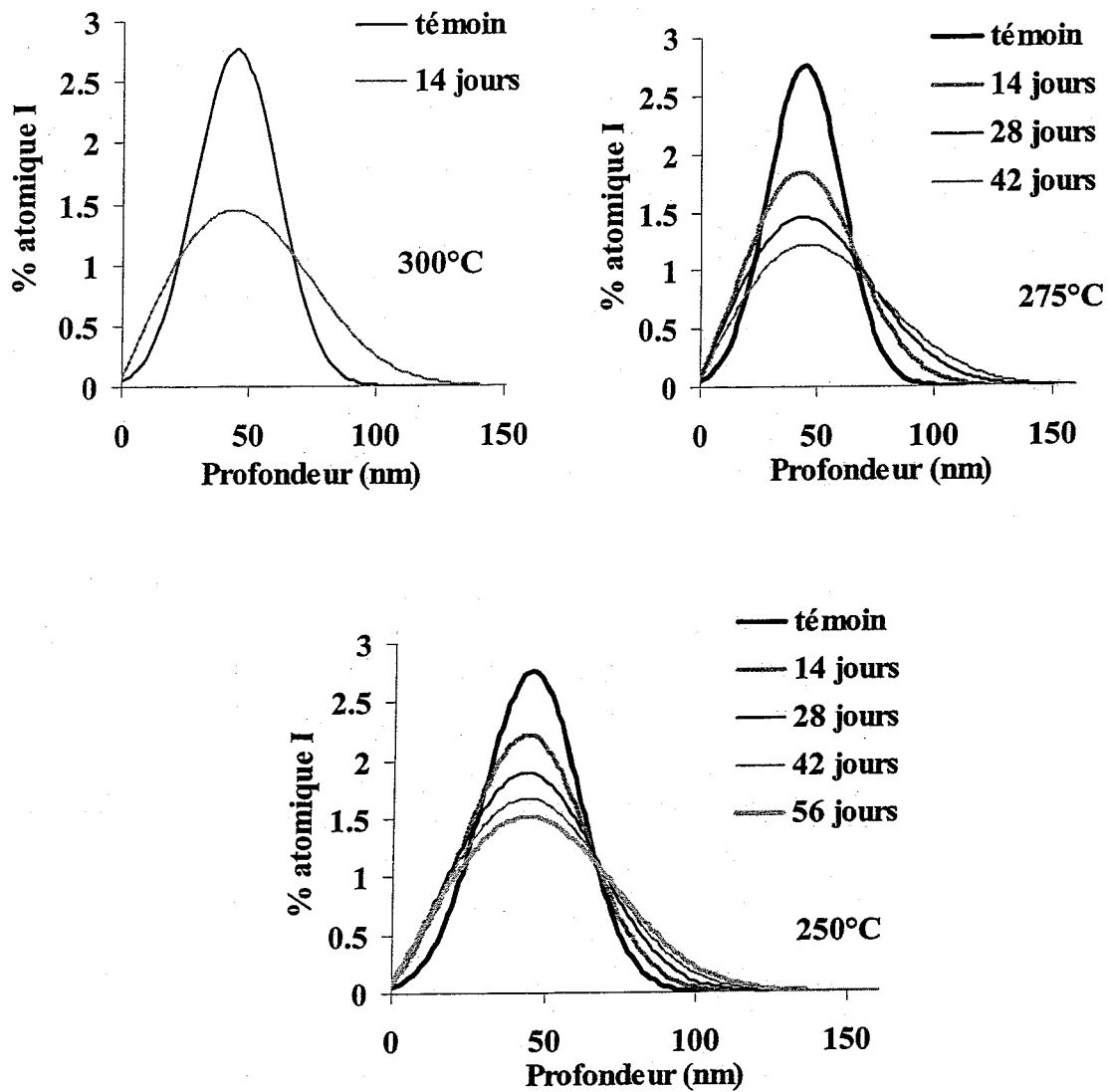
Dans la phase rapide lors des recuits à l'air, le relâchement d'iode est proportionnel à la dose d'iode implantée et il diminue lorsque la profondeur d'implantation augmente. Le coefficient de diffusion apparent dans la phase rapide, déduit de la reproduction des données expérimentales, est supérieur de trois ordres de grandeurs au coefficient de diffusion apparent qui caractérise la phase lente. Les énergies d'activation sont très faibles de l'ordre de 0,8 eV.at<sup>-1</sup>. Par extrapolation de ces données pour des échantillons implantés dans des conditions voisines de nos conditions expérimentales (dose de 10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup> et une énergie de 200 keV), nous obtenons les valeurs de coefficients de diffusion apparents dans la phase rapide à 250°C, 275°C et 300°C respectivement égaux à 5,9x10<sup>-19</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, 1,3x10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et 2,8x10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Dans la phase lente lors de recuit à l'air, il a été montré que la diffusion de l'iode est indépendante de la dose implantée. La diffusivité dans la zircone post-transitoire est légèrement inférieure à la diffusivité dans la zircone pré-transitoire. Dans les deux cas l'énergie d'activation est faible et voisine de 1,1 eV.at<sup>-1</sup>. L'extrapolation des coefficients de diffusion apparents à 250°C, 275°C et 300°C sont respectivement 4,1x10<sup>-22</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, 1,4x10<sup>-21</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et 4,4x10<sup>-21</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Afin d'amener une meilleure compréhension du mécanisme de relâchement en milieu basique, nous allons évaluer la contribution de la diffusion thermique.

##### **• Phase rapide**

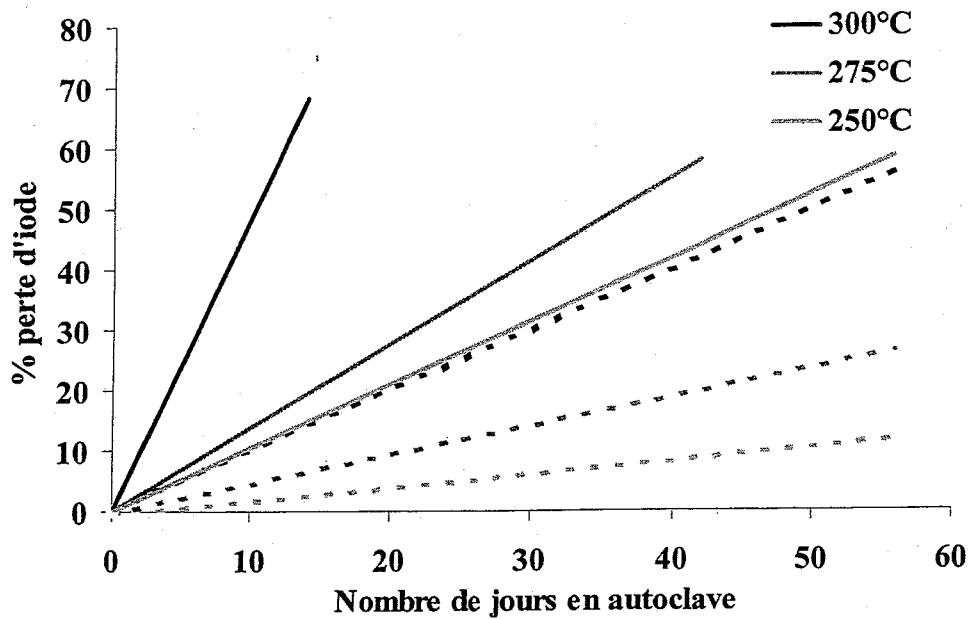
Afin d'estimer la proportion d'iode relâchée par diffusion thermique durant la phase rapide, nous avons effectué une simulation en considérant dans le modèle de diffusion comme condition initiale le profil théorique d'implantation donnée par SRIM-2000 et comme conditions aux limites, une concentration nulle pour une épaisseur infinie (milieu semi-infini) et une concentration nulle en surface. L'évolution des profils simulés pour différents temps en autoclave et différentes températures est donnée sur la figure 14.



**Figure 14 :** Evolution des profils d'iode simulés pour les trois températures étudiées en autoclave.

Par intégration sous les profils, on en déduit le pourcentage de perte en iode. A 300°C, au bout de 14 jours, 14% de l'iode est relâché alors qu'à 275° et 250°C le relâchement est moins important. Ce relâchement est progressif. Sur la figure 15, nous avons comparé les pourcentages de perte par diffusion thermique à ceux obtenus expérimentalement.





**Figure 15 :** Comparaison des pourcentages de perte par relâchement en milieu basique (en trait plein) et par diffusion thermique (en pointillé).

Ces données nous montrent que la diffusion thermique ne peut à elle seule expliquer le relâchement de l'iode en milieu basique.

Par ailleurs nous avons mis en évidence une corrélation entre l'évolution de l'iode et une teneur en hydrogène dans la zone d'implantation supérieure à celle de la matrice non implanté. Nous avons montré que cette concentration en hydrogène ne peut être attribuée aux défauts créés par l'irradiation. Dans un milieu aussi basique, la présence d'hydrogène sous forme  $H^+$  est impossible, la profilométrie de l'hydrogène est représentative de la distribution des ions  $OH^-$ . La corrélation entre la présence d'iode et des groupements hydroxyles peut s'expliquer par la formation de complexes. Dans la bibliographie nous avons trouvé deux possibilités de complexation de l'iode. Un cas dans lequel l'iode est un ligand et dans l'autre cas, l'iode est l'atome coordinateur.

Dans le premier cas, on suppose la formation de  $Zr(OH)_4$  à l'interface solide-liquide qui conduit en présence d'iode au complexe  $ZrI(OH)_3$  par substitution d'un  $I^-$  à un  $OH^-$ .

Dans le deuxième cas, la présence d'iode au degré d'oxydation 0 permet la dismutation conduisant une fraction de l'iode à un degré d'oxydation de plus en plus élevé. Pour le degré d'oxydation +7, le complexe  $I(OH)_6^+$  est connu pour sa stabilité. Ces complexes sont trop volumineux pour se former dans l'oxyde. Par contre l'oxyde est dégradé par la corrosion en milieu basique créant ainsi un réseau de micro-fissures et de pores. Lorsque l'iode se trouve à la surface suite la diffusion thermique, la présence simultanée de tous les intervenants peut conduire à la formation de tels complexes. Ceux-ci peuvent ensuite être retenus dans la couche perturbée d'oxyde. Grâce à ce phénomène de rétention il nous a été possible d'observer la corrélation entre la présence d'iode et les groupements hydroxyles.

#### • Phase lente

Nous avons observé que lors d'implantation d'iode à de faible dose (implantation d'iode radioactif), la phase rapide de relâchement est négligeable.

Après simulation de l'évolution des profils d'iode par diffusion thermique durant la phase lente en considérant les mêmes conditions initiales et aux limites que lors de la diffusion thermique dans la phase rapide nous n'observons aucun déplacement du profil d'implantation d'iode. La diffusion thermique ne peut justifier d'un déplacement de l'iode dans la matrice au fur et à mesure de la dissolution. La présence d'iode en faible quantité malgré la dissolution de la couche d'oxyde, peut s'expliquer par un phénomène d'adsorption à la suite de la dissolution de la zircone. Cette adsorption n'est observable que pour une teneur suffisamment faible inférieure à 0.5% atomique ce qui peut s'expliquer par la nécessité d'avoir un nombre suffisant de sites adsorbants.

# Discussion et Conclusion

L'objectif de cette thèse est d'étudier le mode de relâchement de l'iode contenu dans les coques dans l'hypothèse d'un stockage géologique. L'iode est un élément volatil. Il n'est donc pas représentatif de l'ensemble des produits de fission, mais son suivi est dicté par le risque radiologique à long terme de l'isotope 129. Cette étude a été réalisée à partir de matériaux modèles soumis à des traitements effectués à des températures bien supérieures aux températures de stockage afin que les évolutions soient visibles à notre échelle de temps. Nous allons discuter de la validité de la démarche expérimentale choisie, des résultats obtenus et de leur extrapolation.

## I. Méthode expérimentale

Dans l'élaboration des matériaux modèles utilisés nous avons pris en compte les différentes transformations subies par la face interne de la gaine lors du fonctionnement en réacteur et du stockage. Afin de mieux cerner l'influence des éléments d'alliage, nous avons mené en parallèle des expériences à partir de deux matériaux de base : le zirconium et le Zircaloy-4.

- Les échantillons d'oxyde  $ZrO_2$  et  $ZrO_2$  pré et post-transitoires ne sont certainement pas représentatifs de l'oxyde de la face interne de la gaine mais sont représentatifs des différents types d'oxyde qui peuvent être obtenus en milieu sec dans une gamme de température comprise entre  $400^\circ C$  et  $600^\circ C$  qui avoisine le gradient de température de la gaine.

- Pour introduire l'iode dans ces échantillons nous avons utilisé l'implantation ionique qui permet de reproduire le processus de contamination en iode par effet de recul lors de la fission neutronique de l'uranium 235. Nous avons choisi des profondeurs moyennes d'implantation de 26 et 42 nm, c'est à dire que nous privilégions la reproduction de la contamination en surface. Ce choix s'appuie sur des résultats antérieurs qui ont montré que la concentration maximale en iode sur la surface interne de la gaine est de  $5 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$  [Fregonèse-97] alors qu'elle est négligeable à une profondeur de 6  $\mu m$ . Nous avons effectué les implantations à des doses de  $10^{16} \text{ atomes/cm}^2$ . Elles sont supérieures aux doses d'iode implantées dans les coques mais sont représentatives des doses globales d'implantation en produits de fission.

- Les mesures ont été faites en milieu basique entre  $250^\circ C$  et  $300^\circ C$  qui sont les températures les plus basses pour lesquelles des observations étaient possibles. De plus on a utilisé une solution basique NaOH/ KOH qui ne contient pas tous les cations de l'eau de béton réelle. Les concentrations des ions alcalins ainsi que le pH (13,5 à  $25^\circ C$ ) sont représentatifs de la lixiviation du béton jeune et sont donc élevées.

Cette méthode expérimentale a été construite pour cibler l'influence du type d'oxyde initial, du pH et des cations de la solution basique sur l'oxydation, la dissolution et le relâchement d'iode. L'implantation ionique en surface ainsi que le pH élevé sont des conditions majorantes au regard des conditions régnant dans les stockages géologiques. Nos résultats sont donc représentatifs des limites supérieures de relâchement d'activité dans la biosphère.

## II. Les cinétiques d'oxydation en milieu basique

Les vitesses d'oxydation qui sont observées en milieu basique sont très supérieures à celles mesurées en milieu neutre pour des températures voisines. De plus, nous n'observons pas de phase pré-transitoire. Les expérimentations les plus proches de nos conditions expérimentales ont été faites par McDonald [McDonald-84] dans des solutions de lithine à différentes concentrations. Sur la figure 1 nous avons comparé les résultats obtenus en milieu lithine à 316°C avec nos résultats pour la température de 300°C.

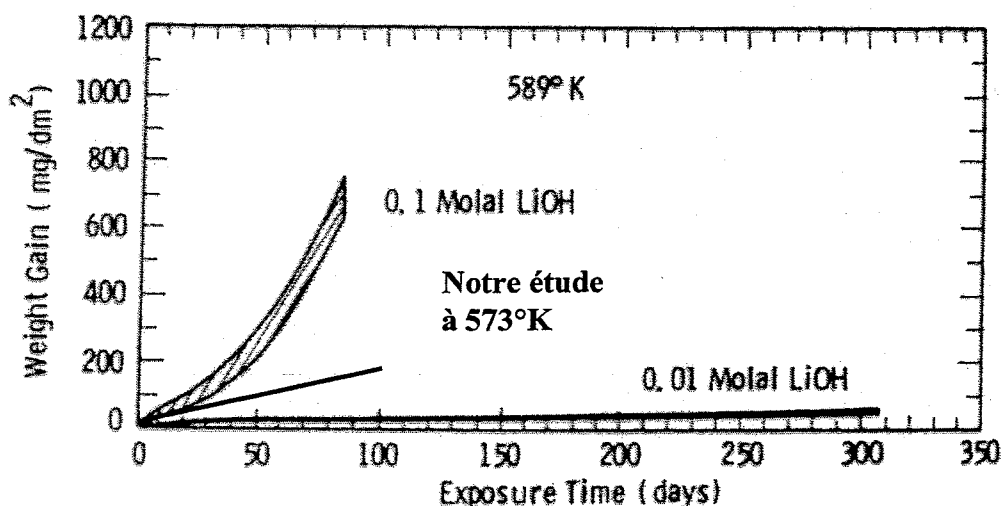
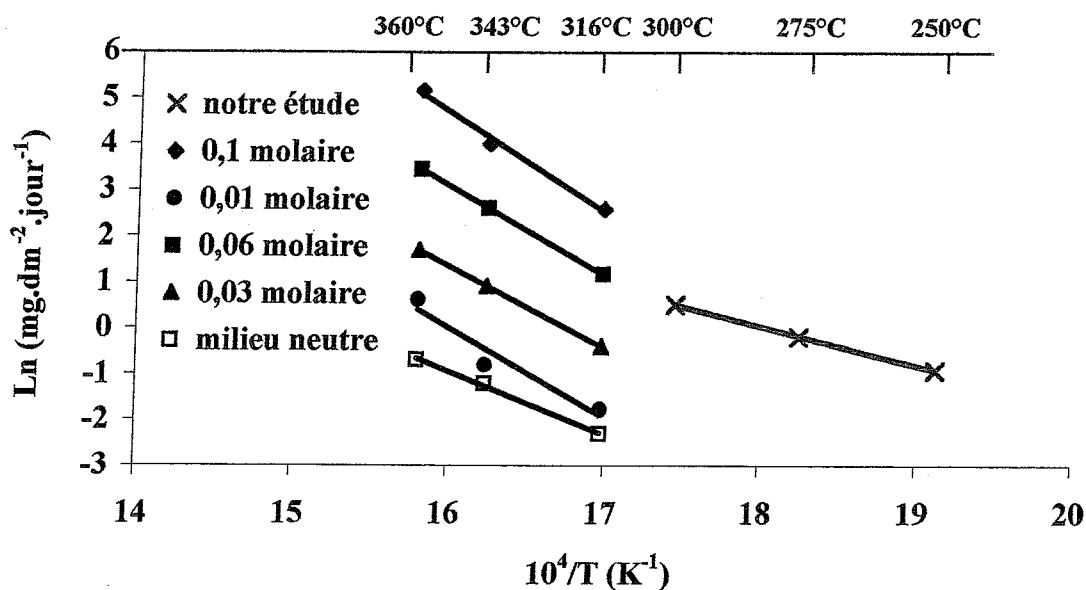


Figure 1 : Comparaison entre les cinétiques d'oxydation dans de la lithine à 316°C et nos résultats à 300°C.

McDonald conclut qu'à la concentration de 0,1 molaire de lithine il n'y a pas de phase pré-transitoire alors que pour des concentrations inférieures l'oxydation pré-transitoire a pu être identifiée. Dans nos conditions d'expérience, c'est à dire pour une concentration molaire de  $7 \times 10^{-2}$  de NaOH et 0,3 de KOH, la cinétique est linéaire pour tous les oxydes étudiés. Pour comparer plus en détail nos résultats aux données bibliographiques, nous avons représenté sur la figure 2 les vitesses d'oxydation mesurées dans nos conditions expérimentales et celles déduites des expériences en lithine et en milieu neutre. Pour faciliter la discussion, nous rappelons dans le tableau 1 les conditions d'expériences de McDonald et celles de notre étude.

Tableau 1 : Comparaison des conditions d'expérience de McDonald et de notre étude.

McDonald		Notre étude	
Concentration	pH	Concentration	pH
[LiOH]=0.1 M	13	[NaOH]=0,07 M [KOH]=0,3 M	13,5
[LiOH]=0.06 M	12,8		
[LiOH]=0.01 M	12		



**Figure 2 :** Comparaison des cinétiques d'oxydation post-transitoire dans des solutions de lithine à différentes concentrations et dans l'eau basique utilisée dans notre étude.

D'après la figure 2, il est clair que l'ajout de lithine même à de faible concentration (0,01 molaire) accélère la cinétique d'oxydation. Il est à noter qu'en milieu neutre nous n'avons pas observé d'oxydation pour une durée de séjour en autoclave de 42 jours. Ce résultat est en accord avec la vitesse d'oxydation de  $0,08 \text{ mg.dm}^{-2}\text{.jour}^{-1}$  mesurée par McDonald. En effet cette vitesse conduirait à un gain de masse de nos échantillons de  $3 \text{ mg.dm}^{-2}$  ce qui est l'ordre de grandeur de notre limite de détection.

L'extrapolation de nos résultats aux températures plus élevées conduit à des vitesses proches de celles correspondant à des concentrations de lithine 0,1 molaire.

La solution utilisée pour notre étude a un pH plus élevé que toutes les solutions de lithine utilisées dans les expériences de McDonald. Malgré cela, la vitesse d'oxydation est plus élevée dans la lithine 0,1 molaire. Le pH n'est donc pas le seul paramètre favorisant l'oxydation du matériau, la nature des cations est elle aussi primordiale.

Coriou a mis en évidence une concentration seuil à  $360^\circ\text{C}$  pour chacun des ions alcalins pour laquelle l'oxydation du zirconium est accélérée [Coriou-62]. Les concentrations critiques sont respectivement de 0,04 molaire pour une solution de lithine, de 0,3 molaires pour une solution de soude et de 0,5 molaire pour une solution de potasse. On voit que la concentration seuil en  $\text{Li}^+$  est dix fois plus faible que celle des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , ce qui prouve l'agressivité de la lithine.

### III. La dissolution

La dissolution en surface de la couche d'oxyde a pu être mise en évidence grâce à l'utilisation du marqueur europium implanté en surface des échantillons. Les vitesses de dissolution mesurées à  $300^\circ\text{C}$ ,  $275^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  sont du même ordre de grandeur quel que soit le type d'oxyde. Le tableau suivant récapitule les vitesses de dissolution que nous avons mesurées.

**Tableau 2 : Valeurs des vitesses de dissolution.**

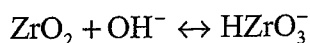
	ZrO <sub>2</sub> pré-transitoire	ZrO <sub>2</sub> post-transitoire	ZyO <sub>2</sub> pré-transitoire	ZyO <sub>2</sub> post-transitoire
250°C	0,47 nm.jour <sup>-1</sup>	0,35 nm.jour <sup>-1</sup>	0,34 nm.jour <sup>-1</sup>	0,37 nm.jour <sup>-1</sup>
275°C	0,65 nm.jour <sup>-1</sup>	0,57 nm.jour <sup>-1</sup>	0,64 nm.jour <sup>-1</sup>	0,64 nm.jour <sup>-1</sup>
300°C	1,02 nm.jour <sup>-1</sup>	0,94 nm.jour <sup>-1</sup>	1,12 nm.jour <sup>-1</sup>	1,02 nm.jour <sup>-1</sup>

Les énergies d'activation apparentes de dissolution sont de l'ordre de 0.6 eV.at<sup>-1</sup>. L'extrapolation aux températures de stockage que nous avons supposées comprises entre 50°C et 100°C conduit à des vitesses de dissolution respectivement égales à 7x10<sup>-5</sup> nm.jour<sup>-1</sup> (50°C) et 0,001 nm.jour<sup>-1</sup> (100°C) pour des échantillons de ZyO<sub>2</sub> pré-transitoires.

Nous avons pu vérifier la validité de l'extrapolation des résultats obtenus entre 250°C et 300°C grâce à une expérience menée en collaboration avec V. Bouineau à 100°C pour des périodes de 32, 61 et 92 jours. Même dans le cas d'un traitement en autoclave de 92 jours à 100°C nous n'avons pas observé de variation du profil du marqueur europium. Cela signifie que la dissolution, si elle existe, est inférieure à la limite de sensibilité de notre méthode. Nous avons estimé cette limite de sensibilité en prenant en compte les erreurs statistiques sur la mesure de la quantité d'europium qui est implanté à une profondeur moyenne de 42 nm. La limite de sensibilité de nos mesures est égale à 1 nm. Elle correspondrait pour l'expérience menée à 100°C pendant 92 jours à une vitesse dissolution de l'ordre de 10<sup>-2</sup> nm.jour<sup>-1</sup>. Ce qui est compatible avec l'extrapolation des mesures effectuées entre 250°C et 300°C qui conduit à une vitesse de 10<sup>-3</sup> nm.jour<sup>-1</sup>.

Des études de cinétiques de dissolution ont été effectuées sur des monocristaux de ZrO<sub>2</sub> dopés avec de l'oxyde d'yttrium [Nishino-97]. Dans une solution de soude à un pH de 9,6, la vitesse de dissolution est de 10<sup>-2</sup> nm.jour<sup>-1</sup> à une température de 288°C. Cette valeur est de deux ordres de grandeurs inférieure aux vitesses de dissolution que nous obtenons dans nos conditions d'expériences. Cette différence peut être expliquée par le fait que le pH de la solution de soude est moins élevé que le pH de la solution d'eau de béton : la concentration en ions alcalins (4x10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>) est aussi plus faible. Il faut aussi prendre en compte que ces expériences ont été effectuées sur une zircone monocristalline dont l'état de surface est parfait, alors que nos échantillons d'oxyde polycristallins ont subi une implantation ionique entraînant des déplacements atomiques qui favoriseront la diffusion des espèces corrosives. Des données qualitatives ont été présentées portant sur la dégradation de l'état de la surface de zircone polycristalline entraînant la formation de fissures et de crevasses [Cox-93], [Coriou-62]. Elles corroborent nos observations.

Les données thermodynamiques de Pourbaix peuvent être exploitées pour expliquer un mécanisme possible conduisant à la dissolution de la zircone [Pourbaix-63]. Il s'agit d'une réaction d'équilibre entre ZrO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, équilibre qui est déplacé en milieu basique. En effet d'après Pourbaix, la solubilité de ZrO<sub>2</sub> est minimale pour un pH de 6,6 à 25°C et augmente pour des pH plus importants. En milieu basique, la dissolution de la zircone conduit à la formation de zirconate :



Cette réaction est possible thermodynamiquement mais cela ne présume en rien de sa cinétique.

Nous allons aborder la partie la plus délicate qui est l'extrapolation à long terme. La majorité des radioéléments est implantée durant le fonctionnement en réacteur sur les deux premiers microns de la gaine. Le tableau suivant récapitule le temps qu'il faut pour relâcher les radioéléments par dissolution en adoptant les vitesses obtenues par extrapolation.

**Tableau 3 :** Temps nécessaire extrapolé pour la dissolution de 2 µm aux températures de stockage.

	ZrO <sub>2</sub> pré-transitoire	ZrO <sub>2</sub> post-transitoire	ZyO <sub>2</sub> pré-transitoire	ZyO <sub>2</sub> post-transitoire
50°C	3 100 ans	19 000 ans	80 000 ans	21 000 ans
100°C	450 ans	1 6000 ans	4 100 ans	1 700 ans

Les données bibliographiques concernant l'estimation à long terme de la dissolution de surface d'oxyde ThO<sub>2</sub> et UO<sub>2</sub> en eau granitique montrent que systématiquement les auteurs ont été très prudents sur ces extrapolations [Fourest-2000]. Ils ont été amenés à utiliser dans les calculs de type MELODIE des conditions pénalisantes afin de prendre en compte une réaction lente d'hydratation de l'oxyde possible sur un temps très long. Dans le cas de ThO<sub>2</sub> et UO<sub>2</sub>, cette hydratation conduirait à la formation d'espèces plus solubles que l'oxyde.

Dans le cas de la zircone, le passage de l'oxyde à l'hydroxyde, dont la solubilité est notable à basse température, est thermodynamiquement possible ( $\Delta H = -50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Cependant la vitesse de cette réaction qui est certainement très faible, n'a jamais été mesurée, car elle est difficilement observable. En conséquence les extrapolations à long terme sont à considérer avec prudence.

Dans le tableau suivant, nous comparons les vitesses de dissolution et les vitesses d'oxydation des échantillons de ZyO<sub>2</sub> post-transitoire à deux températures encadrant les températures prévues lors du stockage. De plus, nous avons calculé le temps qu'il faut pour dissoudre ou oxyder 10 nm de cette matrice.

**Tableau 4 :** Comparaison des vitesses de dissolution et d'oxydation extrapolées aux températures régnant en stockage géologique pour des échantillons de ZyO<sub>2</sub> post-transitoires.

	Dissolution		Oxydation	
	v (nm.jour <sup>-1</sup> )	10 nm	K (nm.jour <sup>-1</sup> )	10 nm
50°C	3x10 <sup>-4</sup>	100 ans	7x10 <sup>-4</sup>	40 ans
100°C	3,5x10 <sup>-3</sup>	8 ans	3x10 <sup>-2</sup>	1 an

Aux températures de stockage, la vitesse de dissolution est moins importante que la vitesse d'oxydation du matériau. Les vitesses sont toutefois peu différentes. En stockage, les deux phénomènes seront en concurrence.

## IV. Relâchement de l'iode

Lorsque l'iode est implanté à une concentration maximale de 3%, nous avons observé deux phases de relâchement. Une phase de relâchement rapide et une phase stationnaire pour laquelle une quantité résiduelle de l'ordre de la couche atomique reste présente en surface de la zircone et ce quel que soit le temps de corrosion en autoclave. L'observation du relâchement très rapide d'iode a été mentionnée pour des recuits à l'air de zircone ou d'oxyde d'uranium [Brossard-99], [Matzke-80]. En ce qui concerne le combustible nucléaire, ce relâchement rapide serait responsable de la présence de produits de fission volatils dans l'intervalle pastille-gaine. A notre connaissance, aucun résultat sur le relâchement de l'iode en milieu basique à partir d'oxyde n'est disponible dans la littérature. Nous proposons une interprétation du relâchement d'iode dans la phase rapide qui est la suivante.

Nous mesurons la migration de l'iode dans une matrice en pleine évolution. En effet, nous assistons à deux phénomènes concomitants : l'oxydation du métal support de la couche d'oxyde et la dissolution de la zircone. La corrosion de la matrice en milieu basique peut être le facteur accélérant du relâchement d'iode. Nous avons observé, par microscopie électronique à balayage, une corrosion du matériau qui engendre des micro-fissures et des crevasses dans l'oxyde qui créent des chemins préférentiels pour le relâchement de l'iode. De plus, nous avons observé que la vitesse d'oxydation en milieu basique est accélérée par la migration des anions et des cations dans le matériau. Ceci implique une plus grande densité de lacunes qui favorise la diffusion de l'iode.

Ces deux phénomènes sont à même d'expliquer un relâchement de l'iode en milieu basique plus important que celui observé par diffusion thermique de l'iode. De plus, nous avons observé une corrélation entre la présence d'iode et la présence d' $\text{OH}^-$  (déduit des profils d'hydrogène) sur les 100 premiers nanomètres de la surface. Cette corrélation nous amène à imaginer la formation de complexes.

Une première hypothèse est basée sur la présence simultanée en surface de zirconium, d'iode et de  $\text{OH}^-$ , or les complexes de type  $\text{Zr}(\text{OH})_{4-x}\text{I}_x$  peuvent être formés [Pascal-63]. Dans ce cas l'iode resterait avec un degré d'oxydation (-I).

Une autre hypothèse suppose une oxydation de l'iode, ce qui nous semblerait plausible puisque nous avons observé que le marqueur europium qui était sous forme métal après implantation se retrouve sous forme oxydée après passage en autoclave. La formation de ce complexe ne met pas en jeu le zirconium. L'iode interagit avec les  $\text{OH}^-$  pour former par dismutations successives un iode au degré d'oxydation (+V). Cette évolution est favorisée par le fait qu'en milieu basique le potentiel d'oxydation de l'iode au degré (+V) est très faible, il est de 0,3 V pour un pH de 13,5 [Pourbaix-63]. Lorsque l'iode passe au degré (+VII), il forme en milieu basique un complexe  $\text{I}(\text{OH})_6^+$  dont la structure est connue [Heslop-67]. Ce complexe sous l'effet de la chaleur va par étapes successives se décomposer en  $\text{IO}_4^-$  soluble. Cette dernière hypothèse suppose des transformations chimiques complexes qui ne peuvent pas être instantanées. Ceci pourrait expliquer le fait que l'on observe simultanément la présence d'iode et de  $\text{OH}^-$ . Nous entreprenons actuellement des mesures XPS afin de vérifier le degré d'oxydation de l'iode.

En ce qui concerne la phase lente, les faibles quantités d'iode restant sur la surface corrodée pourraient correspondre à de l'iode dissous puis adsorbé en surface. Une telle hypothèse est basée sur des expériences de sorption qui montrent qu'à de très faibles teneurs les espèces sont facilement adsorbées en surface, les sites récepteurs étant plus nombreux que les espèces adsorbées [Lomenech-2000].



Il nous semble difficile d'extrapoler à long terme le relâchement rapide de l'iode tant que nous n'avons pas établi les mécanismes de complexation qui peuvent expliquer son passage en solution. Pour aller plus loin il faudrait connaître l'environnement chimique de l'iode après traitement des échantillons en autoclave. Ce renseignement pourrait peut être donné en EXAFS à condition que les quantités d'iode restantes soient suffisantes pour être analysées.

# Références bibliographiques

- Abriata-86 J. P. Abriata, J. Garces and R Versaci, "The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System", **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, Vol. 7, n° 2, 1986, pp. 116-124.
- Adam-59 J. Adam and B. Cox, "The irradiation-induced phase transformation in zirconia solid solutions", **Journal of Nuclear Energy, Part. A**, Vol. 11, pp.31-33, 1959.
- Arashi-82 H. Arashi and M. Ishigame, "Raman spectroscopy studies of the polymorphism in ZrO<sub>2</sub> at high pressures", **Physica Status Solidi**, Vol. 71, 1982, pp. 313.
- Bailly-96 H. Bailly, "Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides : conception et comportement", édité par H. Bailly, D. Ménessier et C. Prunier, 1996.
- Barberis-95 P. Barberis, "Zirconia powders and Zircaloy oxide films : tetragonal phase evolution during 400°C autoclave test", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 226, 1995, pp. 34-43.
- Barbier-1997 G. Barbier, "Etude du comportement de l'hydrogène dans des matériaux amorphes hydrogénés de type a-C:H et a-SiC:H devant faire face au plasma des réacteur à fusion", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard de Lyon, 1997.
- Béchade-2000 J. L. Béchade, R. Dralet, P. Goudeau and P. Yvon, "Studies of Zirconium alloy oxide layers using synchrotron radiation" **Materials Science Forum**, Vol. 347-349, 2000, pp. 471-476.
- Blank-92 H. Blank, G. Bart and H. Thiele, "Structural analysis of oxide scales grown on zirconium alloys in autoclaves and in PWR", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 188, 1992, pp. 273-279.
- Bradhurst-70 D. H. Bradhurst and P. M. Heuer, "The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of zircaloy-2", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 37, 1970, pp. 35-47.
- Brossard-99 F. Brossard, "Etude de la migration de l'iode dans la zircone : application au stockage des coques", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard de Lyon, 1999.
- Brunel-96 Brunel, M., "Rayon X rasant et surface", **Journal de Physique IV**, colloque, Vol. 6, 1996, p321.

- Bryner-79 J. S. Bryner, "The cyclic nature of corrosion of Zircaloy-4 in 633 K water", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 82, 1979, pp. 84-101.
- Carlot-2000 G. Carlot, "Diffusion de l'iode dans le zirconium : influence des éléments d'alliage et de l'hydruration", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard de Lyon, 2000.
- Chu-79 W. K. Chu, "Backscattering Spectrometry", **Academic Press**, 1979.
- Coriou-62 H. Coriou, L. Grall, J. Meunier, M. Pelras et H. Willermoz, "Corrosion du Zircaloy dans divers milieux alcalins à haute température", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 7, 1962, pp. 320-327.
- Cox-61 B. Cox and H. Harwell, "Recent développements in zirconium alloy corrosion technology", *Progress in Nuclear Energy, Serie IV, Technology Engineering and safety*, 1961, pp.166-188.
- Cox-68 B. Cox and J. P. Pemsler, "Diffusion of oxygen in growing zirconia films", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 28, 1968, pp. 73-78.
- Cox-93 B. Cox and C. Wu, "Dissolution of zirconium oxide films in 300°C LiOH", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 199, 1993, pp. 272-284.
- Cox-95 B. Cox and C. Wu, "Transient effects of lithium hydroxide and boric acid on Zircaloy corrosion", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 224, 1995, pp. 169-178.
- Cullity-78 B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", 2<sup>nd</sup> edition, Addison-Wesley publishing Co, 1978.
- Deydier-88 P. Deydier, "Etude de l'oxydation en milieu aqueux à 360°C d'un alliage de zirconium (Zircaloy-4) traité par implantation ionique", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 1988.
- Dollins-83 C. C. Dollins, B. M. Berquist and J. Jurisch, "A model for the oxidation of zirconium-based alloys", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 113, 1983, pp. 19-24.
- Doyle-79 B. L. Doyle and P. S. Peercy, "Technique for profiling <sup>1</sup>H with 2,5 MeV Van de Graaff accelerators", **Applied Physics Letters**, Vol. 34, 1979, pp. 811.
- Evans-78 H. E. Evans, D. J. Norfolk and T. Swan, "Perturbation of parabolic kinetics resulting from the accumulation of stress in protective oxide layer", **Journal of the Electrochemical Society : Solid State Science and Technology**, Vol. 125, n°7, 1978, pp. 1180-1185.

- Fourest-2000 B. Fourest, T. Vincent, G. Lagarde, S. Hubert and P. Baudoin, "Long term behavior of a thorium based fuel", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 282, 2000, pp.180-185.
- Frégonèse-97 M. Frégonèse, "Mécanisme de corrosion sous contrainte par l'iode dans le zirconium et le Zircaloy-4 : Transposition aux conditions de l'interaction pastille-gaine dans les réacteurs à eau pressurisée", Thèse de Doctorat, ENSPG-INPG, 1997.
- Garcia-94 E. A. Garcia and J. Kovacs, "Diffusion model for the oxidation of zirconium at 573 and 623 K", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 210, 1994, pp.78-83.
- Garvie-72 R. N. Garvie and P.S. Nicholson , "Phase analysis in zirconia systems" **Journal of American Ceramic Society.**, Vol. 155, 1972, pp. 303-305.
- Garvie-78 R. C. Garvie, "Stabilisation of the tetragonal structure in zirconia microcrystals", **Journal of Physical Chemistry**, Vol. 82, n° 2, 1978, pp. 218-224.
- Godlewski-90 J. Godlewski, "Oxydation d'alliage de zirconium en vapeur d'eau, influence de la zircone quadratique sur le mécanisme de croissance de l'oxyde", Thèse de doctorat, Université de technologie de Compiègne, 1990.
- Godlewski-91 J. Godlewski, J P. Gros, M. Lambertin, J. F. Waldier and H. Weidinger, "Raman spectroscopy study of the tetragonal-to -monoclinic transition in zirconium oxide scales and determination of overall oxygen diffusion by nuclear microanalysis of O<sup>18</sup>", **Zirconium in the nuclear industry : Ninth International Symposium, ASTM STP 1132**,1991, pp. 416-436.
- Godlewski-94 J. Godlewski, "How the tetragonal Zirconia is stabilised in the oxide scale that is formed on a zirconium alloy corroded at 400°C in steam", **Zirconium in the nuclear industry : Tenth International Symposium, ASTM STP 1245**,1994, pp. 663-686.
- Grandjean-99 A. Grandjean and Y. Serruys, "Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 273, 1999, pp. 111-115.
- Griggs-62 B. Griggs, H. P. Maffei and D. W. Shannon, "Multiple rate transition in the aqueous corrosion of Zircaloy", **Journal of the Electrochemical Society**, Vol. 109, n° 8, 1962, pp. 665-668.
- Heslop-67 R. B. Heslop and P. L. Robinson, "Inorganic chemistry : a guide to advanced study", Elsevier publishing compagny Amsterdam London, third edition, New York, 1967.

- Hirabayashi-90 T. Hirabayashi, T. Sato, C. Sagawa, N.M. Masaki, M. Saeki and T. Adashi, "Distributions of radionuclides on and in spent nuclear fuel claddings of pressurised water reactors", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 174, 1990, pp. 45-52.
- IAEA-98 International Atomic Energy Agency, "Waterside corrosion of zirconium alloy in nuclear power plants", IAEA-TECDOC-996, IAEA, Vienna, 1998.
- Jeong-99a Y. H. Jeong, J. H. Baek, S. J. Kim, H. G. Kim and H. Ruhmann, "Corrosion characteristics and oxide microstructures of Zircaloy-4 in aqueous alkali hydroxide solutions", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 270, 1999, pp. 322-333.
- Jeong-99b Y. H. Jeong, K. H. Kim and J. H. Baek, "Cation incorporation into zirconium oxide in LiOH, NaOH, and KOH solutions", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 275, 1999, pp. 221-224.
- Kass-69 S. Kass, "Aqueous corrosion of the Zircaloy at low temperature", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 28, 1969, pp. 315-321.
- Kealble-67 E. F. Kealble, "Handbook of X-Rays", édité par E. F. Kealble, 1967.
- Kim-97 D.-J. Kim, "Influence of aging environment on low-temperature degradation of tetragonal zirconia alloys", **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 17, 1997, pp. 897-903.
- Kim-99 Y. S. Kim and S. C. Kwon, "Crystallization and degradation of zirconium oxide in various pH solutions", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 270, 1999, pp. 165-173.
- Kleykamp-85 H. Kleykamp, "The chemical state of the fission Products in oxide fuels", **Journal of Nuclear Materials**, Vol.131, 1985, pp.221-246.
- L'Ecuyer-76 J. L'Ecuyer, C. Brassard et al., "An accurate and sensitive method for the determination of the depth distribution of light elements in heavy materials", **Journal of Applied Physics**, Vol. 47, 1976, pp. 881.
- Lefèvre-86 J. Lefèvre, "Les déchets nucléaires", édité par le commissariat de l'Energie Atomique, 1986.
- Lemaignan-94 C. Lemaignan and A.T. Motta, "Zirconium alloys in nuclear applications", **Materials and Technology**, édité par R.W. Cahn, P. Haasen, E.D. Kramer, 10B, 1994.
- Lemaignan-96 C. Lemaignan, "Etat des alliages de Zr après irradiation", *Compte-rendu DTP/SECC n°96-010A*, CEA Grenoble, 1996.

- Lomenech-2000 C. Lomenech, R. Drot, J. J. Ehrhardt, J. Mielczarski and E. Simoni, "Sorption des ions U (VI) sur le silicate et l'oxyde de zirconium", Proceeding des 7<sup>ème</sup> journées nationales de radiochimie/chimie nucléaire, 2000.
- Maroto-96 A.J.G. Maroto, R. Bordoni, M. Villegas, A.M. Olmedo, M..A. Blesa, A. Iglesias and P. Koenig, "Growth and characterisation of oxide layers on zirconium alloys", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 229, 1996, pp. 79-92.
- Martin-99 Ph. Martin, "Etude des mécanismes de diffusion thermique et de diffusion sous irradiation alpha des terres rares dans les apatites", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard de Lyon, 1999.
- Matzke-80 Hj. Matzje, "Gas release mechanisms in UO<sub>2</sub> - a critical review", **Radiations Effects**, Vol. 53, 1980, pp. 219-242.
- McDonald-84 S; G. McDonald, G. P. Sabol and K. D. Sheppard, "Effect of lithium hydroxide on the corrosion behaviour of Zircaloy-4", Zirconium in the Nuclear Industry : 6<sup>th</sup> Int. Symp., ASTM-STP-824, (D. Franklin, R. B. Adamson, Eds), American Society for Testing and Materials, W. Conshohocken, PA., 1984, pp.519-530.
- Merati-99 A. Merati and B. Cox, "Dissolution of anodic zirconium dioxide films in aqueous media", **Corrosion Science Section**, Vol. 55, 1999, pp. 388-396.
- Moncoffre-86 N. Moncoffre, "Caractérisation Physico-chimique de la surface d'aciers implantés en ions azote", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard de Lyon, 1986.
- Moulder-92 J. F. Moulder, "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", édité par J. Chastain, publié par Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- Nagata-85 S. Nagata and S. Yamaguchi, "Depth resolution and recoil cross section for analysing hydrogen in solids using elastic recoil detection with <sup>4</sup>He beam", **Nuclear Instruments and Methods B**, Vol. 6, 1985, pp. 533.
- Nishino-97 Y. Nishino, M. Endo, E. Ibe and T. Yasuda, "Formation and dissolution of oxide film on zirconium alloys in 288°C pure water under  $\gamma$ -ray irradiation", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 248, 1997, pp. 292-298.
- Parise-96 M. Parise, "Mécanismes de corrosion des alliages de zirconium : étude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal-oxyde", Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1996.
- Pascal-63 P. Pascal, "Nouveau traité de chimie minérale", Tome IX, 1963.

- Paszti-91 F. Paszti and E. Szilagyi, "Optimisation of the depth resolution in elastic recoil detection"; **Nuclear Instruments and Methods**, Vol. 54, 1991, pp. 507.
- Pecheur-93 D. Pecheur, "Evolution des précipités à base de zirconium lors de l'oxydation et de l'irradiation d'alliges de Zr", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1993
- Pourbaix-63 M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques", édité par Gauthier-Villard, Paris, 1963, pp. 223.
- Restani-92 R. Restani, E.T. Aerne, G. Bart, H. P. Linder, A. Müller and F. Petrik, "Characterisation of PWR cladding hulls from commercial reprocessing", Technical Report 92-13 NAGRA, Wettingen, Suisse, 1992.
- Roy-70 C. Roy and B. Burgess, "A study of the stresses generated in zirconia films during the oxidation of zirconium alloys", **Oxidation of metals**, Vol. 2, n° 3, 1970, pp. 235-261.
- Sabol-75 G.P. Sabol and S. B. Dalgaard, "The origin of the cubic rate law in zirconium alloy oxidation", **Journal of the Electrochemical Society**, Vol. 122, 1975, pp. 316-317.
- Salvatores-97 M. Salvatores et A. Zaetta, " Les déchets nucléaires : un dossier scientifique", édité par R. Turlay, Société Française de Physique, 1997, pp.93.
- Sicardy-2000 O. Sicardy, I. Touet, F. Rieutord and J. Eymery, "Détermination de contraintes résiduelles en incidence rasante: Apport du rayonnement synchrotron", **Journal de physique IV**, Vol. 10, 2000, pp. 103-113.
- Sickafus-99 K. e. Sickafus, Hj. Matzke, Th. Hartmann, K. Yasuda, J. A. Valdez, P. Chodak, M. Nastasi and R. A. Verrall, "Radiation damage effects in zirconia", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 274, 1999, pp. 66-77.
- Simeone-2000 D. Simeone, J. L. Béchade, D. Gosset, A. Chevarier, P. Daniel, H. Pillaire and G. Baldinozzi, "Investigation on the zirconia phase transition under irradiation", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 281, 2000, pp. 171-181.
- Somatri-96 R. Somatri-Bouamrane, "Caractérisation des éléments carbone, azote, oxygène et métal réfractaire dans des dépôts binaires et ternaires à base de silicium par méthodes d'analyse utilisant les faisceaux d'ions", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard de Lyon, 1996.
- Suzuki-86 M. Suzuki and S. Kawasaki, "Oxidation of Zircaloy cladding in air", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 140, 1986, pp. 32-43.

- Tirira-96 J. Tirira, Y. Serruys and P; Trocellier, "Forward recoil spectrometry: applications to hydrogen, determination in solids", Plenum Press, NewYork, 1996.
- Valot-95 C. Valot, "Technique de diffraction RX et dynamique spatio-temporelle de l'oxydation des métaux des groupes 4 et 5 : application au zirconium", Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, France, 1995.
- Wallwork-65 G. R. Wallwork, C. J. Rosa and W. W. Smeltzer, "Breakaway phenomena in the oxidation of zirconium at 850 and 950°C", **Corrosion Science**, Vol. 5, 1965, pp. 113-120.
- Wang-2000 S. Wang, W. Wang and Y. Qian, "Preparation and characterization of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nanometer thin films by pulse ultrasonic spray pyrolysis method", **Materials Research Bulletin**, Vol. 35, 2000, pp. 2057-2062.
- Wong-99 Y.-M. Wong, B. Cox, N. Ramasubramanian and V. C. Ling, "Synergistic effects of LiOH and F<sup>-</sup> in accelerating the corrosion of Zircaloy-4", **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 265, 1999, pp. 178-202.
- Zhang-92 J-H Zhang, "Hydruration du zircaloy-4 et étude de la distribution de l'hydrogène dans une gaine de combustible REP", Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Paris, 1992.
- Zhang-98 H. Zhang, D. Z. Wang and N. K. Huang, "Microanalyses of crystalline  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  films irradiated by Ar ion and electron beams", **Surface and Coatings Technology**, Vol. 107, 1998, pp. 168-171.
- Ziegler-85 J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, "The stopping and range of ions in solids", **Pergamon Press**, New York