



HAL
open science

Etude et Modélisation du Comportement sous Irradiation de l'Hélium dans le Dioxyde d'Uranium

Guillaume Martin

► **To cite this version:**

Guillaume Martin. Etude et Modélisation du Comportement sous Irradiation de l'Hélium dans le Dioxyde d'Uranium. Matériaux. Université d'Orléans, 2007. Français. NNT: . tel-00224864v2

HAL Id: tel-00224864

<https://theses.hal.science/tel-00224864v2>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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



UNIVERSITE D'ORLEANS



**THÈSE PRÉSENTÉE A L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS**

Discipline : Physique des Matériaux et des Surfaces

PAR

MARTIN Guillaume

**ÉTUDE ET MODÉLISATION DU COMPORTEMENT
SOUS IRRADIATION
DE L'HÉLIUM DANS LE DIOXYDE D'URANIUM**

Soutenue publiquement le **21 juin 2007**

MEMBRES DU JURY :

Mme Chantal LEBORGNE	Présidente, Professeure, Université d'Orléans
M. Hansjoachim MATZKE	Rapporteur, Professeur, Weingarten, Allemagne
M. Serge BOUFFARD	Rapporteur, Directeur de laboratoire, CEA, Caen
Mme Mireille DEFRANCESCHI	Examinatrice, Directrice de Recherches, CEA, Saclay
M. Patrick TROCELLIER	Examinateur, Ingénieur – Chercheur, CEA, Saclay
M. Gilbert BLONDIAUX	Directeur de thèse, Directeur de laboratoire, CNRS, Orléans
M. Philippe GARCIA	Co-encadrant, Ingénieur – Chercheur, CEA, Cadarache
M. Pierre DESGARDIN	Co-encadrant, Chargé de Recherches, CNRS, Orléans

Remerciements

Tout d'abord, j'adresse mes plus profonds remerciements à Philippe GARCIA, l'instigateur de ce travail. Je tiens également à remercier de leur aide et de leur disponibilité Pierre DESGARDIN et Thierry SAUVAGE qui ont co-encadré cette thèse. J'adresse ma reconnaissance à Gilbert BLONDIAUX de m'avoir accueilli au CERI.

Je remercie tout spécialement Aurélien BELLAMY, Gaëlle CARLOT, Jean-Charles DUMONT, Hicham LABRIM et Catherine SABATHIER pour leur aide et leur implication dans ce travail. Un grand merci également à Marie-France BARTHE, Philippe MARTIN, Jean-Paul PIRON et Carole VALOT pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. J'adresse ma gratitude à toute l'équipe du CERI qui m'a beaucoup aidé. J'ai également apprécié la compagnie de Fadel CHAMSSÉDINE durant les derniers mois de mon séjour au CERI.

Je remercie Éric GILABERT, Hicham KHODJA et Caroline RAPSAET du réseau Européen ACTINET, WP 01-35, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

J'adresse mes remerciements sincères à Serge BOUFFARD et à Hansjoachim MATZKE pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail. Merci à Patrick TROCELLIER, à Mireille DEFRANCESCHI et à Chantal LEBORGNE d'avoir accepté de participer au jury lors de la soutenance de cette thèse.

J'adresse ma reconnaissance à Maryse BLET-LEMARQUAND, Pascal BRAULT, Amaël CAILLARD, Philippe MORETTO, Claire RAMBOZ, Patrick SIMON et Marylène VAYER pour m'avoir fait profiter de leur expertise, ainsi que pour leur aide et leur disponibilité. Merci également à Dominique BIZIÈRE pour son dévouement et à Josiane COLLET d'avoir mis à ma disposition de la documentation scientifique.

Je dédie ce travail à ma famille, à mon épouse Ksénia VYGORBINA et à mon fils Mathieu MARTIN, qui m'ont offert un grand soutien et qui m'ont motivé pour mener à bien ce travail.

Enfin, je remercie tous les collaborateurs qui ont travaillé au sein du réseau Européen ACTINET WP01-35 sur le comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium : ce fut une belle thèse. Merci au programme MATAV d'avoir participé au financement de ce travail. J'adresse aussi ma gratitude au projet PRECCI sur l'évolution à long terme des colis de combustible irradié, menée de concert par le CEA et EDF.



Sommaire

Sommaire	4
INTRODUCTION.....	5
I. Etude Bibliographique.....	8
I.1. Introduction	9
I.2. Description et propriétés du dioxyde d'uranium	10
I.2.a. Fabrication du combustible nucléaire fritté UO_2	10
I.2.b. Structure et principales propriétés physiques de l' UO_2	11
I.2.c. Comportement de l' UO_2 sous irradiation	12
I.2.d. Les défauts de polissage et d'irradiation dans UO_2	13
I.3. Le comportement des gaz de fission dans l' UO_2	15
I.3.a. La génération du xénon et du krypton en réacteur	15
I.3.b. La diffusion du xénon dans du dioxyde d'uranium irradié.....	16
I.3.b.i Les difficultés rencontrées	16
I.3.b.ii Estimation du coefficient de diffusion du xénon dans l' UO_2	18
I.3.c. La diffusion des gaz de fission dans de l' UO_2 implanté.....	20
I.3.d. La précipitation du xénon dans le dioxyde d'uranium.....	22
I.4. Comportement de l'He dans l' UO_2	24
I.4.a. Localisation et précipitation de l'hélium dans l' UO_2	24
I.4.b. La solubilité de l'hélium dans l' UO_2	25
I.4.c. La diffusion de l'hélium dans l' UO_2	26
I.5. Conclusion.....	30
Références	31
II. Techniques expérimentales.....	35
II.1. Introduction	36
II.2. Implantation d'hélium dans le dioxyde d'uranium	37
II.2.a. Interactions ions-matière	37
II.2.b. Conditions d'implantation au CERL.....	37

II.3.	Techniques d'analyse de l'He dans les solides.....	38
II.3.a.	SIMS.....	38
II.3.b.	TDS-MS	39
II.3.c.	Techniques nucléaires	39
II.3.c.i	Introduction	39
II.3.c.ii	RBS	40
II.3.c.iii	NDP	40
II.3.c.iv	NRA	40
II.4.	Techniques d'analyse NRA de l' ³ He dans l'UO ₂	41
II.4.a.	Mesures de relâchement au cours des recuits.....	41
II.4.a.i	Principe et optimisation des mesures de relâchement.....	41
II.4.a.ii	Calcul de la fraction relâchée au cours du recuit	42
II.4.a.iii	Présentation d'une courbe de relâchement	43
II.4.b.	Les analyses par μ -NRA	44
II.4.b.i	Principe général des mesures de distribution d'hélium par μ -NRA	44
II.4.b.ii	Mesure de la taille du microfaisceau.....	45
II.4.b.iii	Caractérisation et repérage des zones analysées par μ -NRA.....	46
II.4.b.iv	Correction du déplacement des échantillons par rapport au μ -faisceau... ..	48
II.4.b.v	Normalisation des cartographies d'hélium	49
II.4.b.vi	Quantification de l'hélium contenu à l'intérieur des grains	52
II.4.b.vii	Quantification des distributions d'hélium aux joints de grain	53
II.4.b.viii	Les limites de la technique d'analyse par μ -NRA	54
II.4.b.ix	Détail des configurations expérimentales utilisées	56
II.4.c.	Profils en profondeur.....	57
II.5.	Optimisation de la technique NRA en coïncidence	62
II.5.a.	Extraction des profils	62
II.5.b.	Programme RESNRA	63
II.5.b.i	Résolution en profondeur.....	63
II.5.b.ii	Extraction automatisée des profils d'hélium en profondeur.....	66
II.5.b.iii	Caractéristiques des profils d'hélium obtenus	69
II.6.	Présentation de l'outil d'analyse DIADDHEM.....	70
II.6.a.	Les mesures de charge d'analyse dans DIADDHEM.....	71
II.6.b.	Les conditions de recuit dans DIADDHEM	72
II.6.c.	Les mesures de relâchement d' ³ He par NRA lors des recuits.....	75
II.6.d.	Obtention des profils d'hélium en profondeur.....	77
II.6.d.i	Principe général de la mesure NRA des profils d'hélium en profondeur	77
II.6.d.ii	Choix de l'énergie d'analyse optimale en NRA en coïncidence.....	79
II.6.d.iii	Calibration de la chaîne de détection des particules α	81
II.6.d.iv	Détail des configurations expérimentales utilisées	83
II.7.	Conclusion.....	84
	Références	85

III.	Description des mécanismes mis en jeu	86
III.1.	Introduction	87
III.2.	Diffusion thermique de l'hélium.....	87
III.2.a.	Loi de Fick	87
III.2.a.i	Présentation du relâchement direct par les surfaces libres	89
III.2.b.	Rôle des défauts d'implantation et/ou des contraintes.....	89
III.2.c.	Diffusion de l'hélium au voisinage des joints de grain.....	90
III.2.c.i	Présentation des premières expériences par μ -NRA	90
III.2.c.ii	Analyses μ -NRA qualitatives d'échantillons tels qu'implantés.....	90
III.2.c.iii	Analyse μ -NRA qualitative d'un échantillon recuit à 800°C	91
III.2.c.iv	Analyses μ -NRA d'échantillons recuits à plus de 1080°C.....	92
III.3.	Simulation des résultats expérimentaux.....	93
III.3.a.	Modélisation unidimensionnelle du comportement de l'hélium	93
III.3.a.i	Présentation de l'équation différentielle utilisée.....	93
III.3.a.ii	Dépendance spatiale des coefficients D et k	93
III.3.a.iii	Présentation des polycristaux d'UO ₂ utilisés pour l'analyse.....	94
III.3.a.iv	Procédure de recherche de la meilleure solution.....	97
III.3.a.v	Simulation d'expériences et critiques du modèle 1D	97
III.3.b.	Modélisation bidimensionnelle de la migration de l'hélium	99
III.3.b.i	Description du modèle CASTEM 2000 utilisé	99
III.3.b.ii	La dépendance spatiale du coefficient D	101
III.3.b.iii	Procédure de recherche de la meilleure solution.....	102
III.3.b.iv	Application à l'échantillon Q5	103
III.4.	Conclusion.....	104
	Références	105
IV.	Comportement de l'hélium dans l'UO ₂	106
IV.1.	Introduction	107
IV.2.	Description des échantillons d'UO ₂ étudiés	108
IV.2.a.	Conditions de préparation des échantillons.....	108
IV.2.b.	Récapitulatif des échantillons.....	108
IV.2.c.	Caractérisation des échantillons	109
IV.2.c.i	Observations par microscopie optique	109
IV.2.c.ii	Observations par microscopie à force atomique AFM.....	111
IV.2.c.iii	Mesures par annihilation de positons PAS.....	112

IV.3.	Etudes du comportement de l'hélium dans UO ₂	113
IV.3.a.	Expériences préliminaires hors du dispositif DIADDHEM.....	113
IV.3.a.i	Conditions de recuit et d'analyse.....	113
IV.3.a.ii	Effet de la fluence d'implantation et des conditions de recuit.....	114
IV.3.a.iii	Effet de la profondeur d'implantation.....	115
IV.3.a.iv	Effet de la température sur le relâchement de l'He.....	116
IV.3.a.v	Récapitulatif des premières analyses NRA	117
IV.3.a.vi	Conclusions suite aux premiers résultats qualitatifs	118
IV.3.b.	Comportement de l'hélium dans l'UO ₂ polycristallin.....	118
IV.3.b.i	Échantillons polis et recuits à 1700°C pendant 24 heures (lot P)	118
	Recuits entre 800°C et 900°C	118
	Recuits à 1000°C.....	121
	Relation entre défauts d'irradiation et migration	123
IV.3.b.ii	Polycristaux à petits grains polis O.P.U (lot Q).....	124
IV.3.b.iii	Polycristaux à gros grains polis O.P.U (lot R)	127
IV.3.b.iv	Effet de la microstructure sur la migration de l'He à 1000°C	130
IV.3.b.v	Récapitulatif des analyses réalisées sur de l'UO ₂ polycristallin.....	132
IV.3.c.	Comportement de l'hélium dans des monocristaux d'UO ₂	135
IV.4.	Effets de microstructure sur la migration de l'He.....	138
IV.4.a.	Observation des cartographies d'hélium.....	138
IV.4.a.i	Échantillons d'UO ₂ polis et recuits à 1700°C pendant 24 heures.....	138
IV.4.a.ii	Échantillons d'UO ₂ ayant subi une étape finale de polissage fin	140
IV.4.b.	Données quantitatives extraites des analyses μ -NRA	142
IV.4.b.i	Concentration d'hélium à l'intérieur des grains	142
IV.4.b.ii	Grandeurs associées aux joints de grain.....	144
IV.4.c.	Synthèse des résultats.....	145
IV.4.d.	Modélisation des résultats	147
IV.5.	Conclusion.....	150
	Références	151
V.	Effets d'irradiations sur la migration de l'He dans l'UO ₂	152
V.1.	Introduction	153
V.2.	Effets d'irradiation par des ions lourds rapides	154
V.2.a.	Conditions expérimentales mises en œuvre	154
V.2.b.	Étude de la diffusion induite par irradiation RID.....	156
V.2.c.	Effet de l'endommagement électronique sur la diffusion de l'He	157
V.2.d.	Synthèse des résultats.....	158
V.3.	Effet d'irradiation : ions lourds de faible énergie	159
V.3.a.	Conditions expérimentales mises en œuvre	159
V.3.b.	Mise en évidence du piégeage ou de la précipitation de l'hélium	161
V.3.c.	Remise en solution de l'hélium.....	163
V.3.d.	Récapitulatif des analyses présentées.....	165

V.4. Conclusion.....	167
Références	168
CONCLUSION GÉNÉRALE	169
Annexe I : Calcul SRIM 2003.....	171
Annexe II : Relation entre relâchement et surface des grains	172
Annexe III : Mesures de densité du dioxyde d'uranium par immersion.....	173
Annexe IV : Limite de détection de la déplétion d'He aux joints de grain	175
Table des acronymes	177
Table des paramètres	179

INTRODUCTION

Actuellement, les combustibles utilisés dans la filière électronucléaire Française (réacteurs REP) sont le dioxyde d'uranium UO_2 et le "Mixed Oxide Fuel" (MOX), constitué d'un mélange d' UO_2 et de PuO_2 . Lors de leur séjour en réacteur, ces combustibles subissent d'importantes modifications chimiques et structurales. Le combustible utilisé contient notamment de nombreux actinides émetteurs alpha, produits par capture neutronique puis désintégration bêta des atomes d'uranium et de plutonium. Les faibles quantités d'hélium qui vont s'accumuler dans le combustible pendant son séjour en réacteur doivent être prises en compte afin d'être capable de prévoir grâce à des modèles les conséquences précises d'un taux de combustion plus élevé (contrat MATAV) ou encore le comportement du combustible en situation accidentelle. En outre, depuis la loi Bataille 91-1381 du 30 décembre 1991, l'étude de la gestion des déchets radioactifs est menée à différents niveaux dans le but de protéger durablement l'environnement. L'entreposage et le stockage définitif des assemblages de combustible utilisé font partie des solutions envisagées dans ce cadre (contrat PRECCI). À long terme, les concentrations d'hélium pourraient atteindre des concentrations importantes au sein du combustible nucléaire, jusqu'à 0,7 %at. par atome lourd initial dans l' UO_2 et jusqu'à 4 %at. par atome lourd initial dans le MOX après 10 000 ans [Piron *et al.* 2003].

Dans ce contexte, des études sur le comportement de l'hélium dans les oxydes nucléaires ont repris ces dernières années, peu d'études ayant porté sur ce sujet. Dans le cadre de ce travail, une étude à effets séparés du comportement de l'hélium a été menée sur de l' UO_2 appauvri et implanté, afin de faciliter la mise en oeuvre des échantillons et l'interprétation des résultats d'analyse. Le but de cette thèse fut de comprendre les mécanismes et d'estimer les grandeurs physiques qui régissent la migration des atomes d'hélium au sein de la matrice d' UO_2 , à différentes températures et éventuellement sous irradiation. La connaissance de ces grandeurs physiques, comme le coefficient de diffusion de l'hélium, devrait permettre dans un futur proche la simulation du comportement de l'hélium dans l' UO_2 en réacteur ainsi qu'en situation d'entreposage ou de stockage à long terme.

Il existe deux manières complémentaires de mener l'étude du comportement de l'hélium dans l' UO_2 . La première consiste à mesurer la quantité d'hélium qui est relâchée lors du recuit des échantillons implantés. La seconde est la détection de l'hélium qui se trouve au sein même du matériau. Cette seconde voie d'études offre de nombreuses possibilités, car au-delà du dosage de la quantité d'hélium restante, certaines techniques d'analyse permettent de mesurer la distribution spatiale de l'hélium dans les échantillons, qui évolue au fil du temps lors des cycles de recuit.

L'analyse par réactions nucléaires (NRA) de ^3He au sein des échantillons d' UO_2 en utilisant la réaction $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$ offre de nombreuses possibilités d'études. Cette méthode d'analyse permet de déterminer les profils d'hélium en profondeur au sein des échantillons analysés. De plus, l'installation DIADHEM (Dispositif d'Analyse de la Diffusion du Deutérium et de l'Hélium dans les Matériaux), un outil expérimental développé au Centre d'Etudes et de Recherches par Irradiation (CERI - CNRS), permet de mesurer de surcroît la quantité d'hélium restante dans les échantillons lors de leur recuit *in-situ*. Enfin, les microsondes du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan (CENBG - CNRS) et du Laboratoire Pierre Süe (LPS - CEA) offrent la possibilité d'étudier les effets de la microstructure de l' UO_2 sur la migration de l'hélium.

Couplées à d'autres méthodes expérimentales et à la caractérisation minutieuse des échantillons étudiés, les analyses par NRA ont constitué la majeure partie du travail expérimental réalisé.

Ce manuscrit comporte 5 parties :

- Le premier chapitre réunit les principaux éléments utiles dans le cadre du travail réalisé. Le matériau étudié, le dioxyde d'uranium, y est en premier lieu décrit. De nombreuses études sur le comportement des gaz de fission dans l' UO_2 ont été menées. Les principaux problèmes rencontrés lors de ces études dont certaines portent sur des échantillons implantés sont exposés à travers la description d'une partie de la bibliographie sur le sujet. Enfin, les quelques études antérieures ayant porté sur le comportement de l'hélium dans l' UO_2 sont présentées. La dispersion des coefficients de diffusion de l'hélium dans l' UO_2 disponibles dans la littérature se révèle être très importante.
- Les principales techniques expérimentales mises en oeuvre pour caractériser l'hélium dans le dioxyde d'uranium sont décrites dans le deuxième chapitre. Ce sont en premier lieu les 3 techniques d'analyse par faisceau d'ions qui utilisent la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ déjà introduites. Les conditions d'analyse et le traitement des résultats sont détaillés. Un soin particulier a été apporté à l'estimation des incertitudes standards des résultats expérimentaux.
- Le troisième chapitre s'attache à décrire les modèles qui ont été utilisés afin de simuler le comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium. Un modèle qui utilise une équation différentielle dérivée sur une seule dimension spatiale y est tout d'abord présenté. Ce modèle a évolué au fur et à mesure de l'obtention de nouveaux résultats. Cette évolution est exposée et il en ressort finalement que la description unidimensionnelle de la migration de l'hélium dans l' UO_2 polycristallin est insuffisante pour décrire l'ensemble des résultats expérimentaux. Une simulation par éléments finis de la migration de l'hélium dans un grain cylindrique, qui utilise une équation différentielle dérivée selon 2 dimensions de l'espace, est alors proposée. Ce nouveau modèle donne des résultats satisfaisants, sans contradiction apparente avec l'expérience.
- Au début du quatrième chapitre, la caractérisation de l'ensemble des échantillons de dioxyde d'uranium présentés dans l'ensemble de ce rapport est décrite. Ensuite, les résultats relatifs au comportement de l'hélium des échantillons de dioxyde d'uranium implantés en hélium sont présentés. Au moment de leur analyse, les échantillons étudiés dans cette partie n'ont subis aucune irradiation autre que leur implantation en hélium. Des polycristaux d' UO_2 de microstructure différente, préparés dans diverses conditions, ainsi que des monocristaux d' UO_2 ont été analysés. Les processus mis en jeu dans la migration de l'hélium sont discutés et les grandeurs physiques quantitatives caractéristiques de son comportement sont extraites à partir du modèle à 2 dimensions décrit dans la partie précédente.

- L'effet de l'irradiation massive du dioxyde d'uranium polycristallin sur le comportement de l'hélium implanté lors de recuits isothermes est étudié dans le cinquième chapitre. Les irradiations par des ions lourds de différentes énergies permettent d'étudier les effets liés à l'endommagement du combustible irradié lors des ralentissements électronique et nucléaire des produits de fission.

Dans la conclusion, la synthèse des principaux résultats est exposée. Ils concernent les mécanismes migratoires de l'hélium dans le dioxyde d'uranium, leur domaine de température respectif et les grandeurs quantitatives qui permettent de les décrire.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Le dioxyde d'uranium UO_2 est le principal combustible utilisé au sein du parc électronucléaire Français. L'énergie thermique dans les réacteurs est produite principalement par la fission des atomes d' ^{235}U contenus dans le combustible. Pendant son séjour en réacteur, le combustible subit d'importantes modifications chimiques et structurales. Lors de son stockage à long terme, la décroissance de type α dont l'énergie moyenne est d'environ 5 MeV est prépondérante dans l'activité totale du combustible irradié, comme l'indique la Figure I-1. Cette activité α conduit à l'accumulation d'importantes quantités d'hélium au sein du combustible : respectivement 0,25 %at. et 2,2 %at. au bout de 100 ans et 10000 ans de stockage suite à une irradiation en réacteur de $47,5 \text{ GWj.tU}^{-1}$.

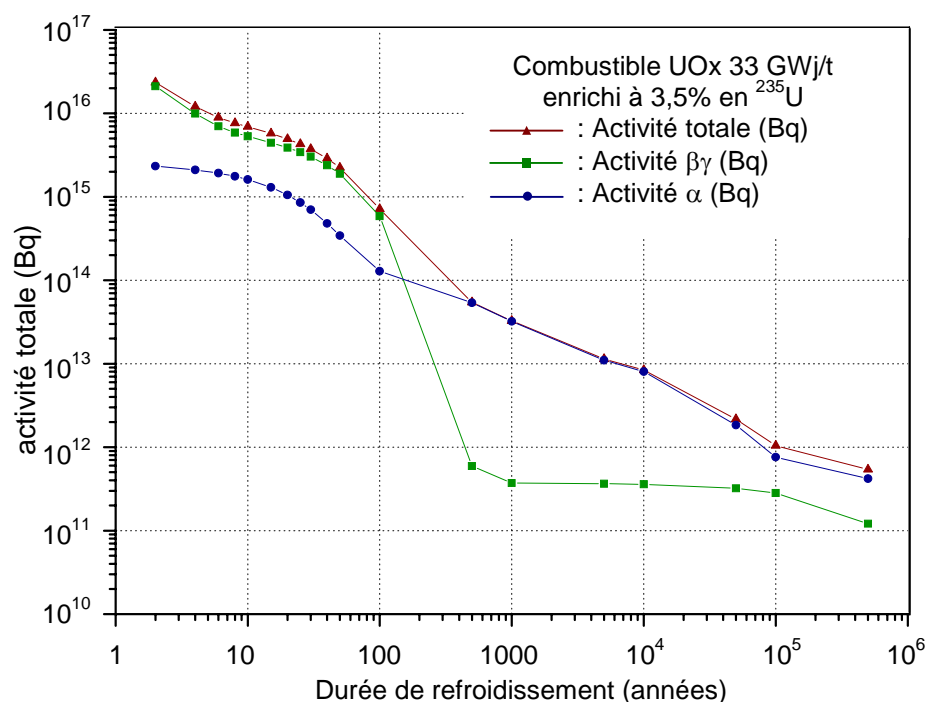


Figure I-1 : Décroissance de l'activité d'une tonne de combustible utilisé, enrichi initialement à 3,5 % en ^{235}U et irradié à 33 GWj.tU^{-1} , simulée par le code de calcul CESAR [Piron *et al.* 2003].

Afin de prévoir le comportement de l' UO_2 irradié lors de son stockage à long terme, il est capital d'identifier les mécanismes qui régissent le comportement et la migration de l'He dans l' UO_2 . La compréhension du comportement de l'He dans de l' UO_2 irradié revêt la même importance. Ces données permettraient par ailleurs de mieux simuler et de mieux prévoir le comportement du combustible irradié en réacteur dans lequel de petites quantités d'He sont également générées, à l'instar du combustible en situation d'entreposage ou de stockage.

Dans ce chapitre, la fabrication, la structure et les principales propriétés physiques de l' UO_2 sont décrites. Quelques éléments concernant les défauts induits par polissage et par irradiation dans la matrice d' UO_2 sont également apportés. D'importantes quantités de gaz de fission sont générées au sein du combustible dans les réacteurs nucléaires. Ces gaz sont principalement du Xe et dans une moindre mesure du Kr. C'est pourquoi l'étude de leur comportement dans l' UO_2 a fait l'objet d'un effort important. Les principaux problèmes rencontrés lors de ces études sont exposés à travers la présentation d'une partie de la littérature sur le sujet.

Le coefficient de diffusion du Xe dans le dioxyde d'uranium est ensuite estimé. Les quelques études portant sur le comportement de l'He dans l'UO₂ sont enfin présentées.

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

I.2.a. Fabrication du combustible nucléaire fritté UO₂

La poudre d'oxyde d'uranium actuellement utilisée pour la fabrication du combustible nucléaire des REP (réacteurs à eau sous pression) Français est obtenue par un procédé industriel de conversion en voie sèche d'hexafluorure d'uranium gazeux UF₆. L'UF₆ est transformé dans un réacteur d'hydrolyse en poudre d'UO₂F₂, qui est ensuite réduite sous atmosphère H₂O-H₂ en UO₂ dans un four de pyrohydrolyse. Les réactions d'hydrolyse et de réduction se déroulent dans une seule installation, schématisée sur la Figure I-2. Le bilan global de la réaction est encadré sur la Figure I-2 : les produits obtenus sont de l'acide fluorhydrique HF très pur, récupéré et valorisé, et du dioxyde d'uranium UO₂ :

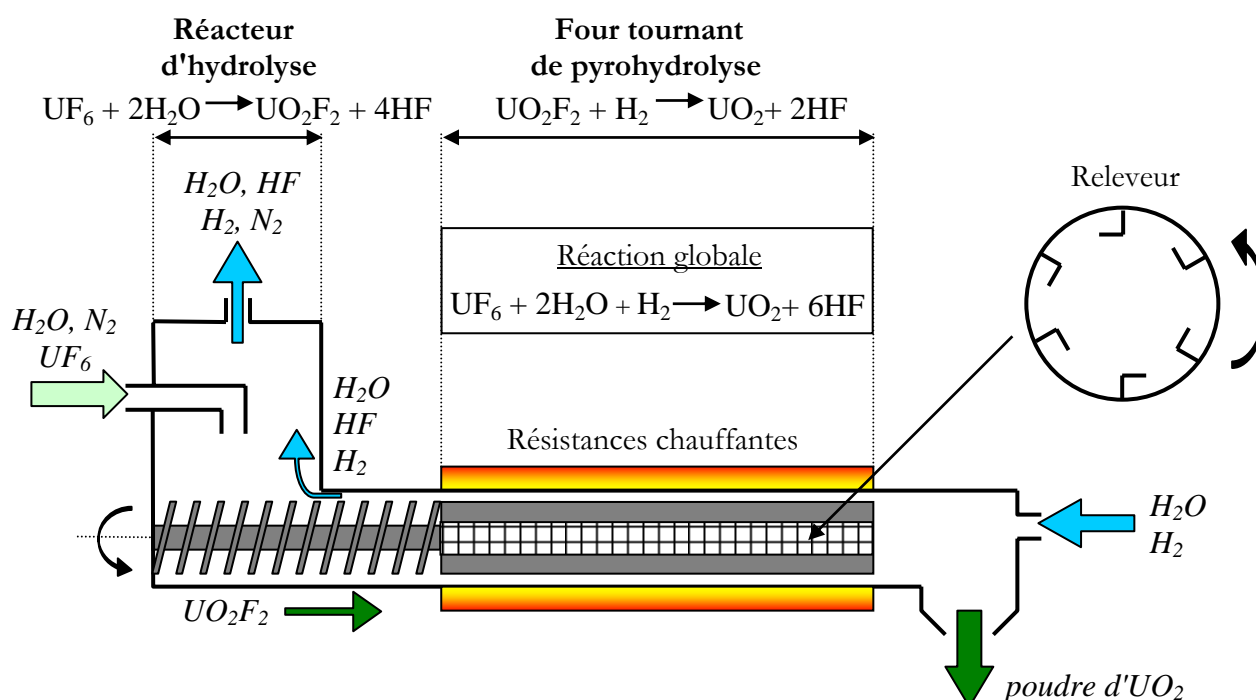


Figure I-2 : Schéma du réacteur d'hydrolyse et du four rotatif.

La poudre d'UO₂ issue du procédé a une surface spécifique assez basse, en moyenne légèrement supérieure à 2 m².g⁻¹, qui lui confère une bonne frittabilité et une excellente stabilité chimique, notamment vis-à-vis des risques d'oxydation spontanée. L'uranium a en effet une forte pyrophoricité, c'est-à-dire qu'il est susceptible de s'enflammer spontanément lorsqu'il est sous forme de poudre. Le frittage de cette poudre à partir de 1700°C, sans ajouts, conduit à des comprimés de densité égale à 98% de la densité théorique de l'UO₂.

Les pastilles d'UO₂ qui constituent le combustible nucléaire industriel utilisé dans les REP sont frittées sous atmosphère hydrogénée dans un four alimenté en continu, où elles restent environ 4 heures à 1700°C. La taille des grains dans les pastilles est de l'ordre de 8-10 µm après frittage.

Leur densité est égale à 95% de la densité théorique de l' UO_2 . La densité visée est obtenue en ajoutant un porogène et une certaine proportion d' U_3O_8 à la poudre d' UO_2 . L' U_3O_8 utilisé provient de la calcination des rebuts et de certains déchets non pollués. Les étapes de fabrication des pastilles sont regroupées sur la Figure I-3 [Bailly *et al.* 1997]. Les étapes de précompactage et de granulation du mélange obtenu permettent d'améliorer la coulabilité des granulés :

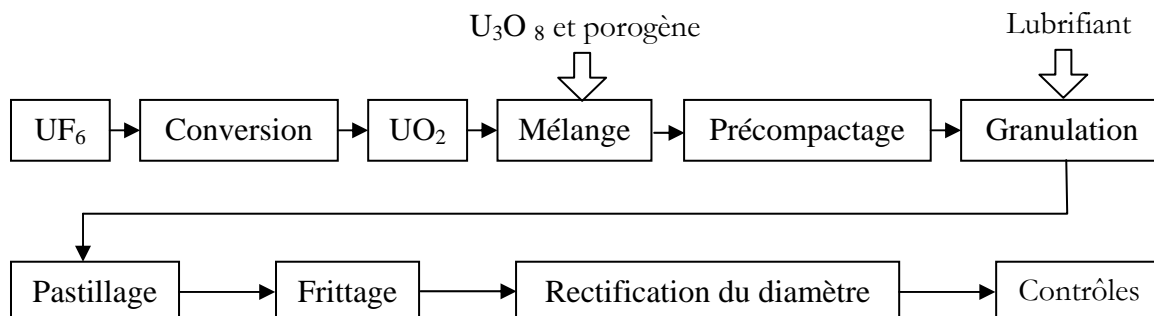


Figure I-3 : Procédure de fabrication des pastilles d' UO_2 [Bailly *et al.* 1997].

I.2.b. Structure et principales propriétés physiques de l' UO_2

Le dioxyde d'uranium stœchiométrique UO_2 cristallise dans une structure de type fluorine CaF_2 (groupe d'espace $\text{Fm}3\text{m}$). La maille élémentaire de l' UO_2 est présentée sur la Figure I-4 :

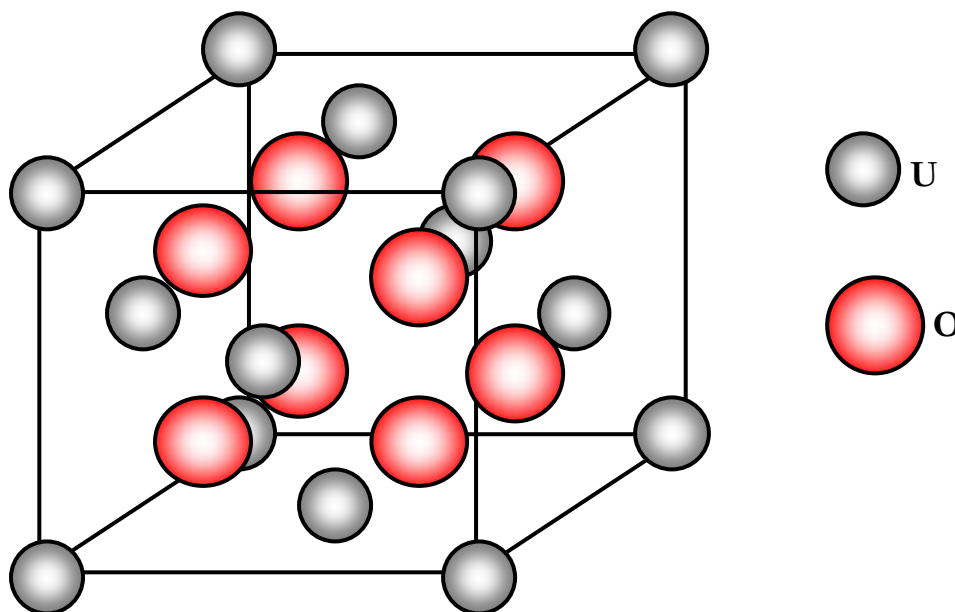


Figure I-4 : Structure cristallographique type fluorine du dioxyde d'uranium.

Le cristal est constitué de deux sous-réseaux cristallographiques : le sous-réseau des atomes d'uranium et celui des atomes d'oxygène. La maille élémentaire d' UO_2 peut ainsi être décrite de 2 manières différentes :

- Les atomes d'uranium forment un réseau cubique à faces centrées CFC dans lequel les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques.

- Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique simple dans lequel les atomes d'uranium occupent le centre de certains cubes. Seul un cube sur deux consécutifs contient un atome d'U en son centre. Les centres des cubes qui ne contiennent pas d'atomes d'uranium constituent les sites octaédriques du réseau.

Les atomes d'uranium de valence (+IV) ont une coordinence de 8 et ceux d'oxygène une coordinence de 4. Les liaisons entre les atomes sont ionocovalentes [Petit 1996]. Le paramètre de la maille de l' UO_2 est de $5,470 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [Belbéoch 1961]. Sa densité théorique est de $10,952 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa température de fusion de 2877°C [Matzke *et al.* 2000].

Le dioxyde d'uranium s'oxyde spontanément en milieu oxygéné et se transforme en oxyde sur-stœchiométrique UO_{2+x} par insertion dans le réseau d' UO_2 d'atomes d'oxygène supplémentaires. Des calculs *ab initio* en LDA-ASA indiquent que la position la plus stable pour les interstitiels d'oxygène sont les sites octaédriques du réseau [Crocombette *et al.* 2001]. La quantité d'oxygène insérée dépend de la pression partielle d'oxygène en équilibre et de la température [Eachern & Taylor 1998]. En effet, pour $0 < x < 0,33$, UO_{2+x} a une structure cristalline similaire à UO_2 . Cependant des défauts appelés clusters de Willis [Willis 1987] sont créés dans l' UO_2 sur-stœchiométrique. Ils sont composés de 2 interstitiels et de 2 lacunes d'oxygène. Lorsque $x > 0,33$, l'oxyde de formule U_3O_7 acquière une structure quadratique. Si x continue d'augmenter, la structure change de nouveau vers $x = 0,67$ pour devenir orthorhombique, sa composition est alors U_3O_8 . La formation d'oxyde hydraté n'a lieu qu'après complète oxydation de l'uranium à un état de valence (+VI) sous forme d' UO_3 .

I.2.c. Comportement de l' UO_2 sous irradiation

L'évolution des défauts générés dans un matériau est le résultat de la compétition entre leur création et leur élimination. Lors de l'irradiation d'un matériau, la nature et le nombre de défauts créés vont dépendre de la nature et de l'énergie des particules irradiantes ainsi que du flux et de la fluence totale d'irradiation. La perte d'énergie des particules d'irradiation dans la matrice d' UO_2 vont générer des défauts par déplacements des atomes d'oxygène ou d'uranium (formation de paires de Frenkel et de défauts de Schottky : lacunes et interstitiels) [Freyss 2005]. Les énergies seuil de déplacement dans les 2 sous-réseaux ont été déterminées expérimentalement [Soullard 1976] [Soullard 1985]. L'énergie seuil de déplacement d'un atome d'oxygène est de 20 eV, celle d'un atome d'uranium étant de 40 eV. Des calculs récents de dynamique moléculaire ont corroboré ces résultats expérimentaux [Meis & Chartier 2005] [Van Brützel & Crocombette 2006].

L'évolution du paramètre de maille de la matrice d' UO_2 a été étudiée lors d'irradiations avec des neutrons à des fluences comprises entre $1,14 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $2,92 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [Nakae *et al.* 1978] [Nakae *et al.* 1979]. Trois stades d'évolution du paramètre de maille ont été identifiés. Les 2 premiers stades montrent que le paramètre de maille augmente avec la densité de fissions (en fissions. cm^{-3}) et sont respectivement attribués à la formation de paires de Frenkel et à la formation de petits amas d'interstitiels. Pendant le dernier stade, aux fluences d'irradiation les plus élevées, le paramètre de maille diminue avec la densité de fissions. L'augmentation relative maximale du paramètre de maille que l'auteur a observé est de 0,012%.

Une autre étude sur l'évolution du paramètre de maille [Weber 1984] a été menée sur des échantillons d'UO₂ frittés et sur des échantillons monocristallins avec des particules α de 5,5 MeV provenant d'une source de ²³⁸PuO₂ jusqu'à une fluence de 3×10^{16} α .cm⁻². Il mesure une augmentation du paramètre de maille nettement inférieure dans les polycristaux que dans les monocristaux, ce qui indique que les joints de grain sont susceptibles d'absorber une partie du gonflement induit par irradiation, c'est-à-dire une partie des défauts d'irradiation. Dans les monocristaux, il mesure une augmentation relative maximale du paramètre de maille de 0,8%.

La restauration thermique des défauts dans UO₂ a été étudiée principalement par 3 auteurs [Weber 1983] [Matzke 1988] [Turos *et al.* 1990]. Le Tableau I-1 est un récapitulatif des données expérimentales sur le sujet :

Défaut associé	Température du stade de restauration (°C)	Énergie d'activation (eV)
Interstitial d'oxygène	150 - 250	1 - 1,4
Lacune d'oxygène	700 - 800	1,7 - 2,8
Interstitial d'uranium	-196	0,2
Lacune d'uranium	575 - 750	2,4

Tableau I-1 : Stades de restauration dans UO₂ et propositions de défauts associés.

En plus d'engendrer des défauts dans l'UO₂, les irradiations avec des ions lourds sont susceptibles de provoquer la pulvérisation de sa surface. Les taux de pulvérisation des atomes d'uranium induits par des ions ²³⁸U¹⁵⁺ de 3,5 MeV et par des ions ¹¹⁶Sn³⁶⁺ de 4,6 MeV, dont les pouvoirs d'arrêt respectifs en surface sont respectivement 57,5 keV.nm⁻¹ et 32 keV.nm⁻¹, ont été mesurés sur le dioxyde d'uranium [S.Bouffard *et al.* 1998]. Ils sont respectivement de 4800 ± 454 atomes par ions ²³⁸U¹⁵⁺ et de $54,4 \pm 9,3$ atomes par ions ¹¹⁶Sn³⁶⁺. La pulvérisation de l'UO₂ a également fait l'objet d'un travail de thèse [Schlutig 2001].

L'irradiation de l'UO₂ avec des ions lourds à des doses importantes est capable de modifier la structure du cristal. Plusieurs auteurs ont étudié la polygonisation du dioxyde d'uranium sous irradiation d'ions Xe [Matzke & Turos 1990] [Matzke *et al.* 1994] [Garrido *et al.* 1997]. Tandis que l'irradiation d'autres matériaux cristallins les rend amorphes, elle a pour effet dans l'UO₂ de produire une structure cristalline à grains fins au-dessus d'une fluence critique d'ions Xe de 300 keV comprise entre 3×10^{16} cm⁻² et 5×10^{16} cm⁻², en fonction de l'orientation du monocristal étudié.

I.2.d. Les défauts de polissage et d'irradiation dans UO₂

Les énergies de formation de défauts ponctuels dans la matrice d'UO₂ expérimentales [Matzke 1987] et calculées [Freyss *et al.* 2005] sont regroupées dans le Tableau I-2. Le calcul *ab initio* récent des énergies de formation présenté est basé sur la DFT (Density Functional Theory) en GGA (Generalized Gradient Approximation). Les valeurs ainsi calculées sont proches des quelques valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. L'énergie négative de formation de l'interstitiel d'oxygène en position octaédrique indique que l'UO₂ va avoir tendance à s'oxyder spontanément en présence d'oxygène.

Défauts ponctuels	Énergie de formation calculée par GGA (eV)	Énergie de formation expérimentale (eV)
Lacune d'oxygène	6,1	-
Lacune d'uranium	4,8	-
Interstitial d'oxygène	-2,5	-
Interstitial d'uranium	7,0	-
Paire de Frenkel d'oxygène	3,6	3,1 - 4,6
Paire de Frenkel d'uranium	11,8	9,5
Défauts de Schottky	5,6	6,5 ± 0,5

Tableau I-2 : Récapitulatif des énergies de formation de défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium, expérimentales [Matzke 1987] et calculées [Freyss *et al.* 2005].

Une étude a aussi été réalisée sur le recuit des défauts introduits lors des différentes étapes de préparation d'échantillons d'UO₂ frittés [Labrim 2006]. La technique utilisée est la spectroscopie par annihilation de positons (PAS). Cette technique est sensible à un certain type de défauts en particulier, aux défauts de type "ions négatifs" (dans UO₂, ce sont par exemple les lacunes d'uranium). Des mesures d'élargissement Doppler de la raie γ d'annihilation des positons, à 511 keV ainsi que des mesures de temps de vie des positons ont été réalisées jusqu'à une profondeur de 0,8 μm sous la surface des échantillons.

Les échantillons d'UO₂ étudiés sont préparés de la manière suivante : ils sont polis avec un abrasif d'une granulométrie de 1 μm puis subissent un traitement thermique, dans le but d'éliminer les défauts de polissage mais aussi de restaurer la composition stœchiométrique de l'oxyde, mesurée à $2,005 \pm 0,005$ par polarographie. Les mesures par PAS montrent que les défauts induits par polissage, très nombreux, s'agglomèrent et forment des amas lacunaires lors de recuits réducteurs sous atmosphère humidifiée d'argon et d'hydrogène Ar/10%H₂ à des températures inférieures à 1000°C. La taille de ces amas augmente avec la température de recuit entre 1000°C et 1300°C.

À partir de 1400°C, la dissociation de ces amas entre en compétition avec leur croissance. La méthode d'analyse PAS sensible à des concentrations de défauts de l'ordre du ppb ne détecte plus de défauts lacunaires à partir de 1600°C. Des défauts de type "ions négatifs" apparaissent cependant sur une faible profondeur de quelques dizaines de nanomètres sous la surface des échantillons. Ils sont vraisemblablement liés à une suroxydation de la surface des échantillons lors des recuits à des températures supérieures à 1600°C.

La caractérisation des défauts d'irradiation avec des ions ou des électrons dans des échantillons d'UO₂ très peu fautés, recuits à 1700°C pendant 24 heures sous atmosphère d'Ar/10%H₂ humide, a été réalisée dans la région des traces, jusqu'à une profondeur de 0,8 μm . Cette région est traversée par des particules d'énergie cinétique relativement élevée, et dont l'interaction avec les atomes de la matrice est majoritairement électronique (voir partie II.2.a page 37). Les défauts détectés, dont la concentration augmente avec la dose d'irradiation, sont des monolacunes d'uranium et/ou des complexes impliquant la lacune d'U comme des bilacunes d'U et/ou des défauts de Schottky. En effet, la méthode PAS n'est pas sensible aux lacunes d'oxygène dans la configuration utilisée.

Dans le cas d'une implantation avec des hélium 3 de 1 MeV à une fluence de 10^{16} at.cm⁻², les estimations de la concentration de défauts à partir des mesures PAS et à partir du code SRIM 2000 [Ziegler *et al.* 1985] ont été comparées.

Les atomes d'hélium ont ici été implantés à une profondeur de 2 µm. Les concentrations de défauts dans le matériau sont inférieures d'un peu plus d'un ordre de grandeur à celles calculées par SRIM 2000. Le code SRIM ne tient en effet pas compte des processus de restauration et de recombinaison de défauts, qui conduisent à la disparition des défauts introduits ou à la création de défauts complexes au sein de la matrice.

Enfin, un stade de recuit partiel des défauts d'implantation et d'irradiation a été observé au-dessus de 800°C. Ce stade de restauration a été attribué à la migration des monolacunes d'uranium, en s'appuyant sur les études des stades de restauration thermique des défauts dans l'UO₂ (voir partie I.2.c page 12). De plus, lors de recuits sous atmosphère hydrogénée entre 300°C et 400°C, la décoration des défauts lacunaires par des atomes d'hydrogène de l'atmosphère de recuit a été mise en évidence lors d'analyses par réactions nucléaires NRA en utilisant la réaction ${}^2\text{H}({}^3\text{He}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ [Labrim *et al.* 2005].

I.3. Le comportement des gaz de fission dans l'UO₂

I.3.a. La génération du xénon et du krypton en réacteur

Des quantités relativement importantes de gaz de fission, principalement du xénon et dans une moindre mesure du krypton, sont générées au sein du combustible nucléaire lors de son irradiation en réacteur. Ces gaz rares sont générés principalement lors de la fission des atomes d'uranium 235 et de plutonium 239. Le Tableau I-3 ci-après [Katcoff 1960] [Olander 1976] indique à titre d'exemple la quantité d'isotopes du xénon et du krypton qui sont produits lors de la fission d'atomes de ${}^{239}\text{Pu}$ soumis à un flux de neutrons thermiques de 25 meV. La fission d'un atome d'uranium ou de plutonium soumis à un flux de neutrons thermiques produit dans environ 15% des cas un atome stable de gaz de fission.

Isotope	Stabilité	Temps de vie	Production en pourcentage (%) ${}^{239}\text{Pu}$
${}^{83}\text{Kr}$	Stable		0,3
${}^{84}\text{Kr}$	Stable		0,5
${}^{85}\text{Kr}$	Stable	10,6 années	0,13
${}^{85\text{m}}\text{Kr}$	Instable	4,4 heures	
${}^{86}\text{Kr}$	Stable		0,8
${}^{87}\text{Kr}$	Instable	78 minutes	
${}^{88}\text{Kr}$	Instable	2,8 heures	
Isotopes stables du Kr			1,7
${}^{131}\text{Xe}$	Stable		3,8
${}^{132}\text{Xe}$	Stable		5,3
${}^{133}\text{Xe}$	Instable	5,3 jours	6,9
${}^{134}\text{Xe}$	Stable		7,5
${}^{135}\text{Xe}$	Instable	9,2 heures	
${}^{136}\text{Xe}$	Stable		6,6
Isotopes stables du Xe			23,2

Tableau I-3 : Production de Xe et de Kr par fission neutronique d'atomes de ${}^{239}\text{Pu}$.

Le combustible en réacteur contient aussi des émetteurs alpha générés par capture neutronique et désintégration bêta de différents actinides.

Cependant les quantités d'hélium générées dans le dioxyde d'uranium lors de sa combustion en réacteur sont faibles, du moins en conditions de fonctionnement normal. À titre d'exemple, du dioxyde d'uranium enrichi à 4% d'²³⁵U et irradié à un taux de combustion de 47,5 GWj.tU⁻¹ ("Giga Watts × jour par tonne d'U") dans un réacteur REP contient après 3 mois de refroidissement 0,015 %at./at.U d'hélium [Piron *et al.* 2003], en supposant que tout le gaz généré demeure au sein du combustible. Selon la même étude, un combustible MOX irradié dans les mêmes conditions après 3 mois de refroidissement contient 0,113 %at. d'hélium par atome lourd initial. La quantité de gaz de fission produite lors de l'irradiation du combustible en réacteur est supérieure d'environ 2 ordres de grandeur à la quantité d'hélium générée. C'est pourquoi la plupart des études réalisées jusqu'à présent sur la diffusion des gaz rares dans l'UO₂ portent sur le xénon et le krypton.

Dans la plupart de ces études, le xénon et le krypton sont produits par fission à l'intérieur du combustible. D'autres travaux portent sur des matériaux qui ont été implantés en gaz de fission. Les études les plus marquantes sont présentées dans les deux parties qui suivent, dans le but d'identifier les similitudes de comportement de ces gaz rares et de l'hélium (chimiquement proches), mais aussi leurs différences (effets stériques). Elles sont classées par rapport à la méthode utilisée pour introduire les gaz de fission étudiés dans les échantillons de dioxyde d'uranium.

I.3.b. La diffusion du xénon dans du dioxyde d'uranium irradié

I.3.b.i Les difficultés rencontrées

Les études qui suivent portent sur des échantillons irradiés à basse température, afin d'éviter la diffusion des gaz introduits par fissions à l'intérieur du combustible. Le relâchement des gaz de fission est mesuré au cours d'un recuit thermique après irradiation par spectrométrie γ d'un isotope radioactif. Afin d'interpréter les courbes de relâchement et d'en déduire des coefficients de diffusion, la plupart des auteurs utilisent le modèle de Booth [Booth 1957]. Ce modèle décrit le combustible comme un assemblage de cristallites sphériques de rayon a , appelés sphères équivalentes. La diffusion du gaz initialement à la concentration C_0 dans les cristallites est contrôlée par un coefficient de diffusion D . Sa concentration $C(r,t)$ à la distance r du centre d'une sphère équivalente évolue en fonction du temps t , suivant la deuxième loi de Fick en coordonnées sphériques et les conditions aux limites décrites dans le système d'équations (1.1) :

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

$$\text{Conditions aux limites : } \begin{cases} C(r,0) = C_0 \quad \forall r \in [0, a[\\ C(a,t) = 0 \quad \forall t \\ \frac{\partial C(0,t)}{\partial r} = 0 \quad \forall t \end{cases} \quad (1.1)$$

Dans ce modèle, les atomes de gaz qui atteignent la surface de la sphère équivalente sont relâchés. La connaissance précise de la surface spécifique S/V du combustible étudié garantit la pertinence des coefficients de diffusion D déduits des mesures. Dans ce modèle, la surface spécifique du matériau et le rayon a des sphères équivalentes sont reliés par la relation :

$$\frac{S}{V} = \frac{4\pi a^2}{\frac{4}{3}\pi a^3} \quad \text{ou encore} \quad a = \frac{3}{S/V} \quad (1.2)$$

Certains auteurs ont étudié l'effet de la stœchiométrie sur le coefficient de diffusion du Xe. Lindner et Matzke [Lindner & Matzke 1959] ont calculé un coefficient de diffusion 40 fois plus élevé dans $\text{UO}_{2,12}$ que dans $\text{UO}_{2,00}$ entre 750°C et 1150°C. Miekeley et Felix [Miekeley & Felix 1972] ont également constaté une augmentation du coefficient de diffusion dans des échantillons dont la stœchiométrie varie entre 1,934 et 2,240. Ces études mettent toutes deux en évidence que le coefficient de diffusion du Xe dépend de la stœchiométrie de l' UO_{2+x} et évolue dans le même sens.

MacEwan [MacEwan & Stevens 1964] [MacEwan & Morel 1966] a étudié l'influence de la dose d'irradiation, c'est-à-dire du taux de combustion, sur le coefficient de diffusion thermique du Xe dans UO_2 . Il a réalisé des recuits sous vide à 1400°C sur des échantillons d' UO_2 frittés (90% de densité théorique, taille de grain $\sim 7\mu\text{m}$) et sur des poudres monocristallines (Taille des monocristaux $\sim 30\mu\text{m}$). Ces échantillons ont au préalable été irradiés avec un flux d'environ 10^{17} neutrons. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à différents taux de combustion, qui s'étendent de 10^{20} à 10^{25} fissions. m^{-3} . Voici les principaux résultats de cette étude :

- Le coefficient de diffusion est à peu près constant, de l'ordre de 10^{-18} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, en deçà d'un certain taux de combustion, de 10^{21} fissions. m^{-3} dans le cas d'échantillons frittés et de 10^{22} fissions. m^{-3} dans le cas de poudres monocristallines. Ces taux de combustion correspondent respectivement à des concentrations atomiques en gaz de fission d'environ $1,1 \times 10^{-6}$ %at./at.U et $1,1 \times 10^{-5}$ %at./at.U.
- Lorsque le taux de combustion augmente jusque 10^{24} fissions. m^{-3} (concentration en gaz de fission d'environ $1,1 \times 10^{-3}$ %at./at.U) le coefficient de diffusion diminue dans les échantillons frittés d'un facteur 20, et dans les poudres monocristallines d'un facteur 1000.
- Au dessus de 10^{24} fissions. m^{-3} , le coefficient de diffusion est constant, d'environ 5×10^{-20} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ dans les échantillons frittés et de 10^{-21} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ dans les poudres monocristallines d' UO_2 .

À fort taux de combustion, une partie du gaz a probablement déjà précipité sous forme de bulles avant tout recuit. Lors des recuits, les atomes de gaz mobiles vont se déplacer et être piégés dans ces bulles. Les coefficients de diffusion déterminés sont par conséquent plus faibles que dans un matériau ne contenant pas de défauts, la distance de diffusion restant inférieure au micron sur des temps de recuit de l'ordre de la journée. La diffusion est entravée dans une plus large mesure à haute température, puisque la probabilité de piégeage augmente significativement avec la distance de diffusion.

Kaimal *et al.* ont réalisé une étude similaire [Kaimal *et al.* 1989] [Kaimal *et al.* 1990]. Ils ont irradié en réacteur à une température estimée inférieure à 120°C des pastilles d'UO₂ frittées caractérisées avant irradiation (92% de densité théorique, taille de grain ~ 7,9 µm). La surface spécifique des échantillons a été mesurée par adsorption gazeuse. La stœchiométrie des échantillons utilisés était de 2,0. Les échantillons ont été irradiés avec un flux d'environ 10⁷ neutrons.cm⁻².s⁻¹ à des taux de combustion qui s'étendent de 6×10²⁰ fissions.m⁻³ à 2,6×10²⁴ fissions.m⁻³. Lors de recuits à 1200°C sous hélium très pur, Kaimal *et al.* ont également observé la diminution du coefficient de diffusion du Xe d'un facteur 25, entre les taux de combustion 10²¹ fissions.m⁻³ et 10²⁴ fissions.m⁻³.

Ces 4 études mettent en évidence que la précipitation du Xe ou son piégeage dans les défauts de la matrice d'UO₂ peuvent jouer un rôle important sur sa diffusion. Sans recuit préalable, le gaz va précipiter si sa concentration locale dépasse la limite de solubilité du matériau. Lors des recuits, son piégeage va dépendre de la concentration de pièges au sein de la matrice, comme les défauts d'irradiation ou les bulles de gaz préexistantes. Dans le cas des études précitées, le rôle de la précipitation sur la diffusion du Xe s'accroît logiquement avec le taux de combustion, avec lequel les concentrations de gaz de fission et de défauts au sein du matériau augmentent également.

I.3.b.ii Estimation du coefficient de diffusion du xénon dans l'UO₂

La dispersion des nombreux coefficients de diffusion du Xe publiés dans la littérature est très importante. C'est pourquoi les éléments réunis dans la partie précédente I.3.b.i page 16 ont été utilisés afin de définir 3 critères [Carlot & Garcia 2003] permettant de sélectionner les études qui ont été retenues pour estimer le coefficient de diffusion du Xe dans UO₂. Voici quels sont ces 3 critères de sélection :

- Lorsque les échantillons étudiés se présentent sous la forme de poudres, le protocole expérimental doit comprendre la mesure par adsorption gazeuse de la surface spécifique des échantillons étudiés.
- La stœchiométrie des échantillons doit avoir été déterminée et doit être inférieure à 2,05, ou bien le recuit des échantillons doit avoir été effectué sous atmosphère réductrice, par exemple sous atmosphère hydrogénée.
- Le taux de combustion de l'UO₂ doit être faible, au maximum de l'ordre de 10²² fissions.m⁻³, ce qui correspond à une concentration de Xe d'environ 1,1×10⁻⁵ %at./at.U ou encore de 3,7×10⁻⁶ %at., afin d'éviter la précipitation des gaz de fission ou leur piégeage dans des défauts.

Cinq études vérifient ces critères : [Bostrom 1961] [Barnes *et al.* 1961] [Davies & Long 1963] [Long *et al.* 1964] [Kaimal *et al.* 1990]. Dans toutes ces études, le coefficient de diffusion thermique D mesuré suit une loi d'Arrhénius dans une certaine gamme de températures T. Il est décrit par une énergie d'activation E_a et par un coefficient préexponentiel D₀ selon l'équation (1.3) :

$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

Dans l'équation (1.3), T représente la température en kelvins et la constante de Boltzmann k_B est à peu près égale à $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$. Le Tableau I-4 regroupe les conditions expérimentales des 5 études retenues, ainsi que les valeurs de E_a et de D_0 qui en ont été déduites :

Auteur	Domaine de T (°C)	Matériel étudié	Dose (fissions.m ⁻³)	Atmosphère de recuit	Rapport O/U	D ₀ (m ² .s ⁻¹)	E _a (eV)
[Bostrom 1961]	800 - 1300	UO ₂ fritté	2×10 ²¹	5% H ₂ 95% He	-	6,6×10 ⁻¹⁰	3,3
[Barnes <i>et al.</i> 1961]	1200 - 1400	UO ₂ fritté	1,8×10 ²¹	He	2,004	5,4×10 ⁻¹²	2,5
[Davies & Long 1963]	1000 - 1600	UO ₂ fritté Poudre d'UO ₂	1,9×10 ²²	H ₂	-	7,6×10 ⁻¹⁰	3
[Long <i>et al.</i> 1964]	800 - 1600	Poudre d'UO ₂	8×10 ²¹	H ₂	2,0	5,6×10 ⁻¹⁰	3
[Kaimal <i>et al.</i> 1990]	1000 - 1500	UO ₂ fritté	6×10 ²⁰	He	2,0	4,9×10 ⁻¹¹	2,8

Tableau I-4 : Quelques coefficients de diffusion du Xe dans UO₂ sélectionnés d'après 3 critères.

La synthèse de ces résultats issus d'expériences post-irradiatoires permet d'estimer la valeur du coefficient de diffusion D_{Xe} du Xe dans UO₂ entre 800°C et 1600°C [Carlot & Garcia 2003]. Il est donné par la relation (1.4) suivante :

$$D_{Xe} \left(m^2 . s^{-1} \right) = 4.10^{-10} \left(m^2 . s^{-1} \right) \times \exp \left(\frac{-3(eV)}{k_B T} \right) \quad (1.4)$$

Quelques études en pile portant sur la diffusion des gaz de fission dans l'UO₂ ont également été réalisées. Celles-ci sont peu nombreuses car très lourdes à mettre en œuvre. De plus, elles présentent plusieurs inconvénients : la diversité des produits de fission rend la chimie du système complexe et il est difficile de contrôler la température d'irradiation dans l'échantillon étudié, au sein duquel la température peut ne pas être homogène. Citons seulement l'étude de Turnbull *et al.* [Turnbull *et al.* 1982] sur des échantillons d'UO₂ monocristallins et polycristallins enrichi en ²³⁵U à 20%. Il a déterminé les isothermes de relâchement du xénon et du krypton entre 225°C et 1400°C et en a déduit leur coefficient de diffusion. Il distingue 2 régimes de diffusion :

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

I.3.c. La diffusion des gaz de fission dans de l'UO₂ implanté

L'utilisation d'échantillons implantés rend les expériences beaucoup plus flexibles, puisqu'elle permet de mener facilement des examens de caractérisation et de réaliser des études à effets séparés sur de l'UO₂ appauvri. Cependant, elle nécessite comme précédemment le contrôle de certains paramètres, comme la stœchiométrie du combustible.

Trois études sur la diffusion des gaz de fission dans l'UO₂ ont été menées sur des matériaux non irradiés. Ces études permettent de séparer et de mieux contrôler certains paramètres influençant le comportement du xénon : notamment la stœchiométrie, la préparation des échantillons et les effets chimiques entre les différents produits de fission. Deux méthodes d'implantation ionique ont été utilisées afin d'introduire le xénon dans la matrice : l'implantation par recul des atomes de xénon issus de la fission de l'²³⁵U présent dans une feuille recouvrant l'échantillon ainsi que l'implantation d'ions Xe accélérés par des implanteurs. Dans le premier cas, de nombreux produits de fission s'implantent dans les échantillons en plus des gaz de fission.

Une seule étude utilisant l'implantation du xénon par recul de fragments de fission existe [Carter *et al.* 1972]. Les auteurs ont étudié des monocristaux d'UO₂ appauvri, de densité 10,94 g.cm⁻³ avec une concentration d'impuretés inférieure à 200 ppm et de stœchiométrie entre 2,0006 et 2,001. Les échantillons sont polis puis subissent un traitement thermique à 1300°C pendant 20 heures dans le but de recuire les défauts de polissage.

Une feuille d'uranium métallique enrichi à 90% en ²³⁵U est coincée entre les monocristaux d'UO₂ et des pastilles d'iodure de potassium KI. Ce montage est ensuite irradié sous vide avec un faible flux de neutrons de 10⁴ neutrons.cm⁻².s⁻¹ afin de limiter la production de défauts. La fluence en produits de fission PF atteint 3,6×10¹¹ PF.cm⁻³ correspondant à une concentration moyenne de 5,5×10⁻⁷ %at./at.U en gaz de fission sur une profondeur de 8 µm. Les échantillons sont ensuite disposés sous vide pendant 10 à 12 heures afin d'éliminer les gaz adsorbés en surface.

Les recuits sont effectués sous vide entre 1065°C et 1300°C. Au dessus de cet intervalle de température, les mesures de relâchement très importantes sont principalement le fait de l'évaporation de l'UO₂ et en dessous, le relâchement de gaz est trop faible pour pouvoir être mesuré. Un balayage en hélium est effectué dans l'enceinte du four avant chaque recuit afin d'éliminer l'oxygène résiduel. Après chaque recuit, les échantillons sont pesés afin de détecter par perte de masse une éventuelle évaporation de l'UO₂. Après un recuit de 40 heures à 1300°C, une évaporation de 0,5 µm a été calculée. Le relâchement en xénon 133 est mesuré par spectrométrie γ. La mesure de la quantité totale de radionucléide présente dans les échantillons avant recuit est effectuée par sublimation des échantillons de KI.

À une dose d'irradiation plus élevée de 3×10¹² PF.cm⁻³, qui correspond à une concentration moyenne en gaz de fission de 4,5×10⁻⁶ %at./at.U, les auteurs observent entre 1065°C et 1213°C des isothermes de relâchement moins rapides. Ils attribuent ce retard dans le relâchement à la précipitation de bulles de gaz. Ce résultat est cohérent avec la limite de précipitation de 1,1×10⁻⁶ %at./at.U annoncée par MacEwan dans le cas d'échantillons d'UO₂ frittés [MacEwan & Stevens 1964].

Matzke [Matzke 1966] a évalué le coefficient de diffusion du Xe dans de l'UO₂ fritté implanté à 40 keV. Le profil de différents isotopes du Xe dans le matériau est assimilable à une gaussienne centrée à 12 nm de profondeur et dont la largeur à mi-hauteur est de 8 nm (d'après une simulation effectuée grâce au logiciel SRIM 2003). La fluence d'implantation du radioisotope ¹²⁵Xe détecté par spectrométrie γ est de 8×10^{10} at.cm⁻², ce qui correspond à une concentration maximale de 2×10^{-4} %at./at.U (7×10^{-5} %at.). Certains de ces échantillons ont en plus été implantés avec un isotope stable du Xe à 4×10^{13} at.cm⁻² et à 2×10^{16} at.cm⁻², afin d'étudier l'effet de la fluence du xénon implanté sur sa migration. À 1350°C, l'effet de la concentration de xénon implanté sur le relâchement a été mis en évidence. Le relâchement diminue quand la fluence d'implantation augmente. Le précipitation du xénon explique ce phénomène, et est mise en évidence par microscopie électronique à transmission (MET), comme le montre la Figure I-5 page 22.

Une étude [Verrall *et al.* 1989] a également été effectuée sur le relâchement du krypton dans des échantillons d'UO₂ frittés implantés à 40 keV à 10^{12} at.cm⁻² (concentration maximale C_{max} d'environ $1,8 \times 10^{-3}$ %at./at.U ou 6×10^{-4} %at.) et à 10^{16} at.cm⁻² (C_{max} ~ 15 %at./at.U ou encore 5 %at.). Le profil du Kr dans le matériau est assimilable à une gaussienne centrée à 13 nm de profondeur et avec une largeur à mi-hauteur de 9 nm (d'après une simulation effectuée grâce au logiciel SRIM 2003). Les recuits sont effectués sous un mélange d'Ar/H₂ à 1500°C.

Pour la dose d'implantation la plus faible, la fraction de gaz relâchée varie linéairement avec la racine carrée du temps de recuit tandis qu'à plus forte dose, le relâchement est caractéristique d'un piégeage du krypton au cours des traitements thermiques. Les isothermes de relâchement sont beaucoup plus lents que ceux de Matzke malgré une température de recuit plus élevée. En effet, dans l'étude de Matzke, le relâchement est dans tous les cas supérieur à 60% au bout de 64 minutes de recuit à 1350°C tandis qu'il est de 30% aux deux doses d'implantation dans l'étude de Verrall *et al.* au bout de 64 minutes de recuit à 1500°C. Cette différence est explicable par une préparation de surface différentes et/ou par une cinétique de précipitation du krypton plus élevée que celle du xénon.

Le Tableau I-5 qui suit regroupe les conditions expérimentales ainsi que les coefficients de diffusion déterminés lors de l'analyse d'échantillons implantés :

Auteur	Domaine de T (°C)	Matériel étudié	[Xe] maximum (%at./atU)	Atmosphère de recuit	D ₀ (m ² .s ⁻¹)	Ea (eV)
[Matzke 1966]	800 - 1600	UO ₂ fritté	$2 \cdot 10^{-4}$	H ₂	$1 \cdot 10^{-6}$	3,6
	1400 - 1600	UO ₂ fritté	De $9,5 \cdot 10^{-2}$ à 35	H ₂	$7 \cdot 10^{-6}$	4,45
[Carter <i>et al.</i> 1972]	1065 - 1300	UO ₂ monocristallin	$5,5 \cdot 10^{-7}$	H ₂	$2,9 \cdot 10^{-1}$	4,8

Tableau I-5 : Coefficients de diffusion du Xe déterminés dans des échantillons d'UO₂ implantés.

Les coefficients de diffusion du xénon déterminés sur des échantillons d'UO₂ implantés, reportés sur le Tableau I-5, sont beaucoup plus élevés que ceux déterminés lors des études post-irradiatoires. Dans l'étude de Matzke [Matzke 1966], 60 secondes de recuit à 1400°C suffisent pour relâcher 75% de la quantité de xénon implantée dans l'échantillon.

Ce relâchement important peut être une bouffée liée aux effets de surface : rugosité, évaporation ou oxydation de surface. Dans l'étude de Carter [Carter *et al.* 1972], les auteurs considèrent que pendant les 6 premières heures de recuit, l'évaporation de l' UO_2 est négligeable. De plus, la stœchiométrie des échantillons n'est mesurée ni après l'implantation, ni après les recuits sous vide effectués après implantation. Il est donc possible que les échantillons s'oxydent au cours des recuits. Par conséquent, les auteurs surestiment certainement le coefficient de diffusion du xénon lors des études menées sur des échantillons implantés [Carlot & Garcia 2003].

I.3.d. La précipitation du xénon dans le dioxyde d'uranium

La précipitation du xénon peut jouer un rôle important sur le relâchement sous irradiation ou sous l'effet de la température et a fait l'objet de nombreuses études.

Lors de l'étude de Matzke sur le relâchement du xénon dans l' UO_2 [Matzke 1966] présentée dans la partie précédente, la précipitation du xénon a été mise en évidence par microscopie électronique à transmission (MET) sur des lames minces implantées à 2×10^{16} at.cm⁻² à 40 keV puis recuite entre 1200°C et 1500°C. Sur la Figure I-5, les images MET des échantillons implantés puis recuits à 1200°C sont présentées aux deux fluences d'implantation étudiées. Sur l'échantillon implanté à la plus haute fluence (encart b), des bulles et des dislocations sont visibles :



Figure I-5 : Observation MET de lames minces de dioxyde d'uranium implanté en xénon à 8×10^{10} at.cm⁻² (a) et à 2×10^{16} at.cm⁻² (b) puis recuit à 1200°C [Matzke 1966].

Kashibe *et al.* [Kashibe *et al.* 1993] ont étudié des échantillons irradiés à 3 taux de combustion : 23 GWj.t⁻¹, 44 GWj.t⁻¹ et 83 GWj.t⁻¹. La partie des échantillons étudiée a été soumise à une température d'environ 800°C pendant l'irradiation. À 23 GWj.t⁻¹, la taille des bulles est de 2 nm et leur densité de 9×10^{23} cm⁻³. Aux taux de combustion plus élevés, la taille des bulles augmente jusqu'à 4,7 nm et leur densité diminue jusqu'à 4×10^{23} cm⁻³. De plus, des grosses bulles de 10-20 nm apparaissent et la population de bulles devient bimodale. Les images MET de ces analyses sont reportées sur la Figure I-6. Ces bulles intragranulaires croissent et coalescent lors de recuits entre 1600°C et 1800°C, ce qui se traduit par une augmentation de leur taille et une diminution de la densité de bulles.

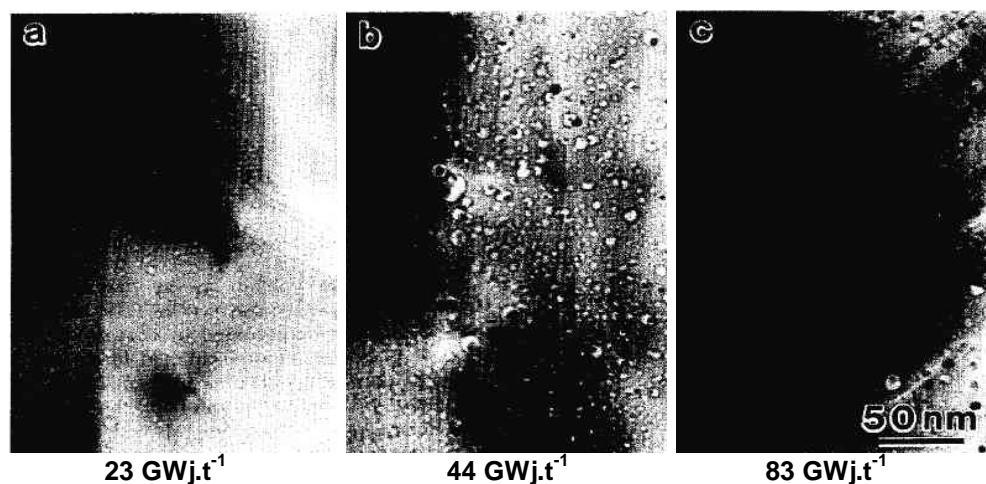


Figure I-6 : Observations par MET de pastilles d' UO_2 irradiées en réacteurs à des taux de combustion de 23 GWj.t^{-1} (a), de 44 GWj.t^{-1} (b) et de 83 GWj.t^{-1} (c) [Kashibe et al. 1993].

Enfin, Nogita et Une [Nogita & Une 1998] ont observé par MET en haute résolution la partie extérieure de pastilles d' UO_2 irradiés à 30 GWj/t , 44 GWj/t et 83 GWj/t (Figure I-7). La taille des bulles croît de nouveau avec le taux de combustion. À 30 GWd/t , elle est d'environ 1 nm tandis qu'au plus fort taux de combustion, elle est de $5\text{-}10 \text{ nm}$.

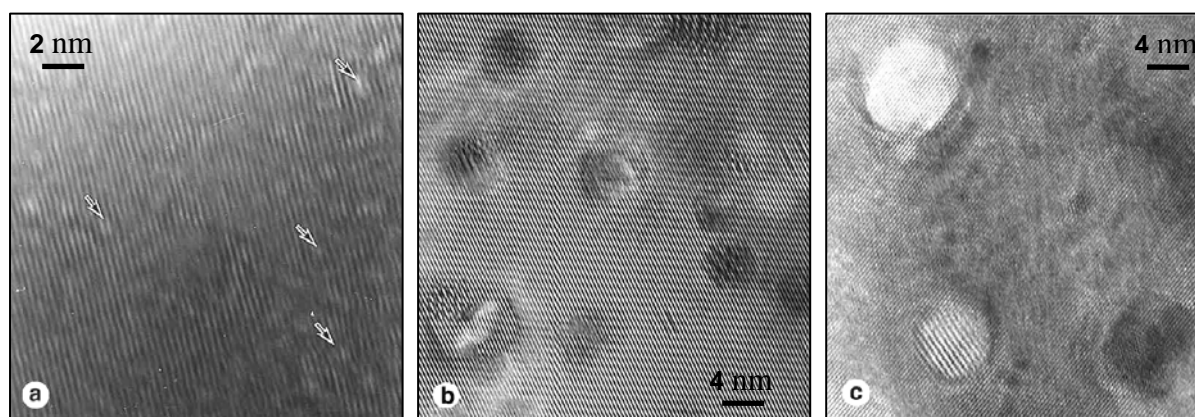


Figure I-7 : Images MET de la partie externe de pastilles d' UO_2 irradiées en réacteurs à des taux de combustion de 30 GWj/t (a), de 44 GWj/t (b) et de 83 GWj/t (c) [Nogita & Une 1998].

La densité des gaz de fission estimée par nano-EDX sur des bulles de $4\text{-}10 \text{ nm}$ est comprise entre $3,8 \text{ g.cm}^{-3}$ et 6 g.cm^{-3} . Les valeurs de densité les plus importantes suggèrent la présence de particules solides de xénon dans le dioxyde d'uranium. La relation entre la pression interne à l'intérieur des bulles et leur taille a été également présentée dans cette étude [Nogita & Une 1998]. La pression des gaz de fission dans les bulles diminue quand leur taille augmente.

De petites bulles à l'intérieur des grains ont été observées [Thomas & Guenther 1989] sur la partie extérieure d'une pastille de combustible PWR irradié à 30 GWj.t^{-1} qui n'a relâché que 1% des gaz de fission générés. La taille des bulles observées varie entre 1 nm et 10 nm . Dans une zone située plus au centre des pastilles irradiées, des bulles plus grandes de $50\text{-}100 \text{ nm}$ associées à des inclusions métalliques ont été observées. La densité de la phase xénon - krypton déterminée par EDX est élevée, de l'ordre de $2\text{-}3 \text{ g.cm}^{-3}$. La pression dans ces bulles est sans doute importante.

Pour finir, des échantillons d'UO₂ implantés à l'IPNL (Institut de Physique Nucléaire de Lyon) en Xe sur une profondeur d'environ 150 nm et à des concentrations atteignant 2 %at. ont été étudiés en XAS [Garcia *et al.* 2006]. Les échantillons ont été soumis à des recuits à 600°C et à des irradiations par des ions Kr de 790 MeV. Des petites bulles de xénon d'environ 2 nm, à l'intérieur desquelles la pression est très élevée entre 2 GPa et 5 GPa, apparaissent sous l'effet des recuits ou des irradiations externes.

I.4. Comportement de l'He dans l'UO₂

I.4.a. Localisation et précipitation de l'hélium dans l'UO₂

Contrairement au Xe qui présente un encombrement stérique important, l'hélium devrait être soluble dans certains sites de la matrice d'UO₂ du fait de sa petite taille. La localisation des atomes d'hélium au sein de la matrice d'UO₂ a été déterminée sur des monocristaux orientés [001], polis puis recuits à 1400°C sous atmosphère d'argon contenant 10% d'hydrogène [Garrido *et al.* 2004]. Les échantillons étudiés ont ensuite été implantés en hélions 3 de 100 keV à une fluence de 10¹⁶ at.cm⁻². La distribution en hélium après implantation a été simulée grâce au logiciel SRIM 2000. La profondeur d'implantation de l'hélium est de 330 nm pour une concentration maximale de 0,4 %at. au pic. L'analyse combinée par rétrodiffusion Rutherford RBS et par NRA en modes canalisés (C-RBS et C-NRA) grâce à un faisceau de deutons de 500 keV au CERI montre que la majeure partie des atomes d'hélium implantés occupent les sites octaédriques de la structure UO₂, c'est-à-dire le centre des cubes d'oxygène vides (voir partie I.2.b page 11). Ceci est corroboré par des calculs *ab initio* en DFT-GGA [Freyss *et al.* 2006] qui montrent que l'énergie de solution est minimale, de l'ordre du dixième d'eV, dans les sites octaédriques de la matrice d'UO₂.

La précipitation de l'hélium en fonction de la température a été étudiée [Satonnay *et al.* 2004] [Satonnay *et al.* 2006] dans des monocristaux également polis puis recuits à 1400°C sous atmosphère d'argon contenant 10% d'hydrogène. Des lames minces de ces échantillons ont été fabriquées en utilisant une étape finale d'amincissement par la technique de Manley (méthode chimique). Ces lames minces ont été implantées en hélions de 7 keV à 7×10¹⁵ at.cm⁻² et à 2,6×10¹⁶ at.cm⁻² (concentrations respectives d'environ 1 at.% et 5 at.% au centre des lames minces) ou en xénon puis recuites lors d'isothermes de 15 minutes entre 100°C et 700°C. Sur la Figure I-8 (a et b) sont présentées deux images MET consécutives à ces analyses.

Après implantation, des boucles de dislocation sont observées (Figure I-8.a). La température à laquelle des bulles d'hélium apparaissent en MET est de 600°C, comme le montre la Figure I-8.b. La taille des bulles formées est d'environ 25 nm à basse fluence et atteint 200 nm à la plus haute fluence. Dans les échantillons implantés en xénon à des concentrations équivalentes, des bulles de 3-5 nm apparaissent dès 400°C.

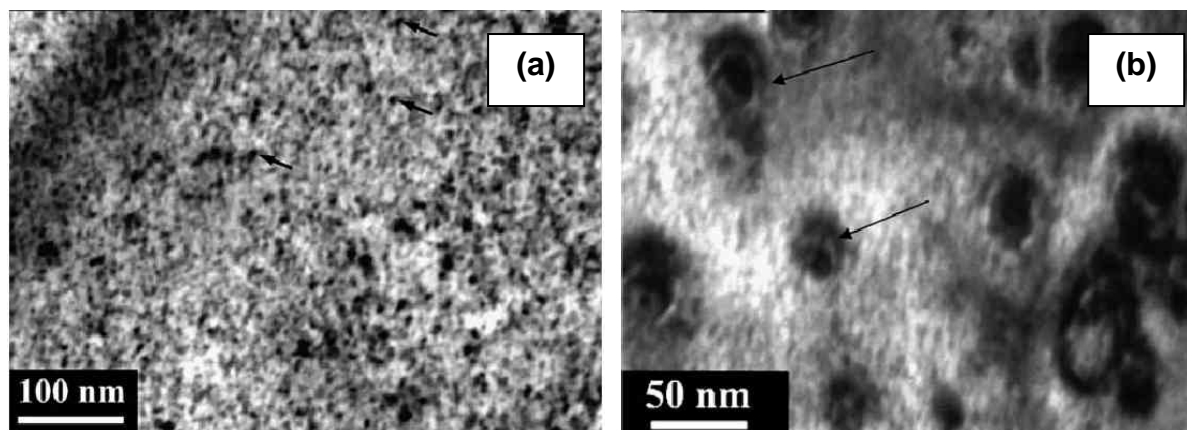


Figure I-8 : Images MET de lames minces de monocristaux d' UO_2 implantés en hélium à 7×10^{15} at.cm^{-2} . La partie (a) montre un échantillon tel qu'implanté. Sur la partie (b), qui correspond à l'échantillon recuit à 600°C , des bulles d'hélium sont observées, indiquées par des flèches.

Enfin une étude récente [Ronchi & Hiernaut 2004] relative à la diffusion de l'hélium a été menée sur des oxydes nucléaires irradiés en réacteur ou stockés pendant des temps suffisants pour permettre la production d'une quantité importante d'hélium. Les auteurs ont constaté la désintégration d'une pastille de PuO_2 stocké pendant 40 ans sous azote, et dans laquelle de fortes quantités d'hélium ont été générées par décroissance alpha. La Figure I-9 suggère que tous les grains qui constituait le polycristal se sont dissociés. Les auteurs soulignent par ailleurs que l'accumulation en hélium et la formation de bulles, en particulier aux joints de grain du polycristal, est certainement la cause de cette désintégration à température ambiante.

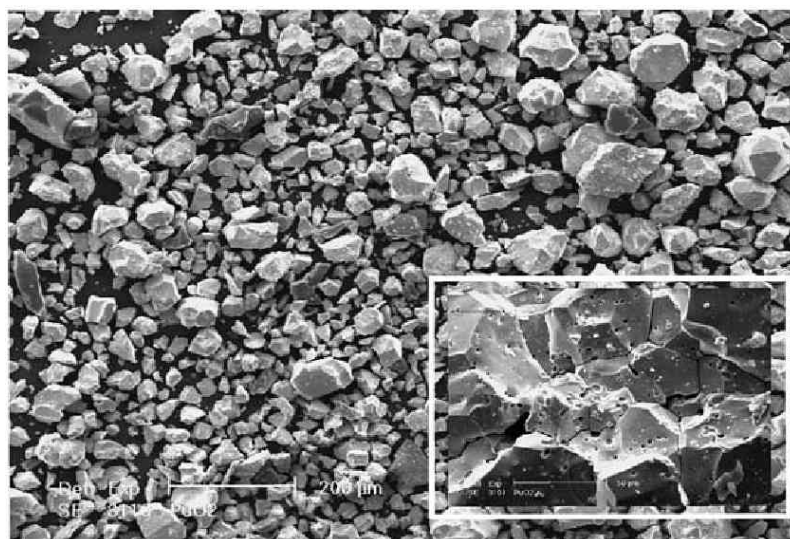


Figure I-9 : Image MEB (largeur ~ 1 mm) d'une pastille de PuO_2 stocké pendant ~ 40 ans.

I.4.b. La solubilité de l'hélium dans l' UO_2

Il existe très peu de mesures de solubilité de l'hélium dans l' UO_2 . Cependant, du fait de sa faible taille, il est possible d'en faire infuser dans du dioxyde d'uranium en procédant à son chauffage sous pression d'hélium.

Afin d'estimer la limite de solubilité de l'He dans UO_2 , Rufeh *et al.* [Rufeh *et al.* 1965] ont utilisé une poudre de dioxyde d'uranium (taille des fragments $\sim 4 \mu\text{m}$) recuite à 1500°C pendant 6 heures sous hydrogène afin de mettre l'oxyde à stœchiométrie. Cette poudre a ensuite été conservée pendant 2 mois sous vide à température ambiante puis recuits à 300°C pendant plusieurs heures, afin d'éliminer toute trace d'hélium dans les porosités ouvertes. Ensuite, cette poudre a été disposée sous une pression de 5 MPa à 10 MPa d'hélium entre 1200°C et 1300°C , pendant un temps jugé suffisamment long par les auteurs pour que l'hélium infusé soit à une concentration proche de la saturation. Afin d'estimer la quantité d'hélium infusé, les échantillons sont dissous dans un sel fondu de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-KNO}_3$ dans un four à induction. Une quantité connue d' ^3He est ajoutée au gaz qui s'échappe de l' UO_2 dissous. Le gaz est ensuite analysé grâce à un spectromètre de masse qui mesure le rapport d' ^3He sur ^4He . En supposant que la concentration d'hélium à la surface de l'échantillon suit une loi de Henry, l'auteur évalue la solubilité de l'hélium à 1200°C et à 1300°C respectivement à $6,71 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $3,23 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Des travaux similaires ont été menés [Sung 1967] sur des poudres monocristallines d' UO_2 recuites à 1750°C sous hydrogène humide, avec des grains d'environ $10 \mu\text{m}$ de diamètre et présentant une surface spécifique de $0,29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le fournisseur des échantillons étudiés a déterminé un rapport O/U de 2,0023 par la méthode de dosage coulométrique. Les échantillons ont ensuite été disposés sous des pressions d'hélium de 5 MPa, de 7 MPa et de 9 MPa. Les échantillons infusés sont ensuite dissous dans de l'acide nitrique. Le gaz est comme précédemment analysé grâce à un spectromètre de masse qui mesure le rapport d' ^3He sur ^4He . La solubilité de l'He que l'auteur en déduit varie entre $5,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (à 5 MPa à 1200°C) et $19,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (à 9 MPa à 1500°C). L'énergie de solution, qui augmente quand la température augmente ou la pression d'hélium décroît, est estimée à environ 1,3 eV par atome.

La solubilité de l'hélium dans l' UO_2 dans ces deux études pourtant similaires évolue selon des tendances contraires quand la température augmente. Cette contradiction est certainement due au fait que la solubilité dépend de paramètres qui n'ont pas été contrôlés et qui diffèrent dans les deux études. Elle soulève encore une fois la difficulté de mener des études sur les gaz rares dans l' UO_2 , lors desquelles les conditions expérimentales doivent être très soigneusement contrôlées.

I.4.c. La diffusion de l'hélium dans l' UO_2

Certains auteurs ont étudié la diffusion de l' ^4He , d'autres la diffusion de l' ^3He dans l' UO_2 , comme c'est le cas dans cette étude. Ces deux isotopes de l'hélium ont presque la même structure électronique, donc la même taille et les mêmes propriétés chimiques. Ils devraient par conséquent avoir un comportement similaire lors de leur diffusion au sein de la matrice de dioxyde d'uranium. Cependant les atomes d' ^4He étant plus lourds, leur mobilité devrait donc être inférieure à celle des atomes d' ^3He . Cette différence de masse devrait par conséquent avoir une influence sur le coefficient de diffusion, bien que cela dépende *a priori* des mécanismes de migration de l'hélium. Ainsi, la relation (1.5) devrait permettre de déduire le coefficient de diffusion de l' ^4He à partir de celui de l' ^3He dans les matériaux [Philibert 1991] :

$$D(^4\text{He}) = D(^3\text{He}) \times \sqrt{\frac{3}{4}} \quad (1.5)$$

Les auteurs qui ont étudié la solubilité de l'hélium dans l' UO_2 (voir partie I.4.b page 25) ont pu également déduire son coefficient de diffusion. Rufeh *et al.* [Rufeh *et al.* 1965] trouve un coefficient de diffusion compris entre 10^{-17} et $1,9 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($\sim 1,5 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Sung [Sung 1967] a déterminé une énergie d'activation indépendante de la pression de 0,55 eV pour la diffusion de l'hélium et des coefficients préexponentiels de $1,6 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $4,27 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $7,42 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 5 MPa, 7 MPa et 9 MPa respectivement.

Dans l'étude de Ronchi et Hiernaut [Ronchi & Hiernaut 2004], la technique d'analyse qui permet de doser la quantité d'hélium relâchée est la spectrométrie de masse, mise en oeuvre pendant que les échantillons sont recuits sous vide. Dans toutes les expériences, un fort relâchement est observé à 1100°C . Il n'y a plus du tout d'hélium dans les échantillons en quelques dizaines de minutes à cette température. Ce phénomène ne peut être expliqué par la seule diffusion thermique de l'hélium. Il mesure un coefficient de diffusion sur des fragments de $(^{238}\text{Pu}_{0,1}\text{U}_{0,9})\text{O}_2$ stocké pendant 2 ans caractérisé par un coefficient préexponentiel D_0 de $8 \pm 2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et par une énergie d'activation E_a de $2,00 \pm 0,01 \text{ eV}$. L'hélium au sein de ces échantillons est généré par la décroissance alpha des atomes de plutonium qu'ils contiennent.

Dans une autre étude récente [Roudil *et al.* 2004], le coefficient de diffusion de l'hélium dans l' UO_2 a été estimé entre 850°C et 1000°C . Les échantillons analysés sont appauvris à 0,2 %at. d' ^{235}U et leur densité correspond à 94 % de la densité théorique de l' UO_2 . Ils ont été frittés à 1700°C pendant 4 heures sous atmosphère humide d'argon (95 %vol.) et d'hydrogène (5 %vol.). Ils ont ensuite été polis sur les deux faces avec un abrasif d'une granulométrie inférieure à $1 \mu\text{m}$. Ils ont enfin été recuits à 1500°C pendant 4 heures et à 1000°C pendant 2 heures sous hydrogène sec afin d'éliminer les impuretés et les défauts introduits en surface durant le polissage, et afin de rétablir la composition stœchiométrique du matériau. Les grains du polycristal obtenu ont un diamètre d'environ $10 \mu\text{m}$. Les échantillons, de 8,2 mm de diamètre et de $400 \mu\text{m}$ d'épaisseur, ont ensuite été coupés en 4 afin d'en multiplier le nombre. Ces échantillons ont ensuite été implantés avec des ions $^3\text{He}^+$ de 2,9 MeV aux 2 fluences $3 \times 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $3 \times 10^{16} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$, ce qui correspond d'après les calculs SRIM 2000 à des profils d'implantation d'hélium dont le pic est situé à $6,5 \mu\text{m}$ sous la surface des échantillons et à des concentrations au pic comprises entre 0,06 %at. et 0,6 %at.. De plus amples informations au sujet de la simulation par le code SRIM des profils d'implantation d'hélium dans l' UO_2 figurent dans la partie V.2 page 154. Les échantillons sont ensuite recuits sous une atmosphère d'argon contenant 1 %vol. d'hydrogène. La pression partielle d'oxygène, mesurée pendant les recuits, n'excède pas 10^{-14} Pa . Les isothermes de recuit ont été effectuées à 850°C pendant 48 heures, à 900°C pendant 30 heures, à 950°C pendant 8 heures et à 1000°C pendant 4 heures.

La distribution de l'hélium contenu dans les échantillons est mesurée au LPS grâce à un microfaisceau de deutons de 8 nA balayé sur une surface d'analyse de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ afin d'éviter toute surchauffe de la zone analysée. La concentration d'hélium est mesurée par la détection (sur un détecteur annulaire positionné à 180° du faisceau d'analyse) des protons issus de la réaction nucléaire $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$ et transmis à travers un filtre en Mylar de $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'énergie du faisceau est d'environ 1300 keV. La résolution en profondeur de cette technique d'analyse, qui repose sur la détection des protons, est comparée dans la partie II.4.c page 57 à celle utilisée dans le cadre du travail de thèse et qui repose sur la détection des hélions 4 produits selon la même réaction nucléaire $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$.

Les profils obtenus sont simulés par des gaussiennes. Des coefficients de diffusion de l'hélium dans le dioxyde d'uranium entre 850°C et 1000°C aux deux fluences d'implantation ont été déduits de l'élargissement des profils lors des recuits. L'énergie d'activation E_a de l'He dans l' UO_2 est dans tous les cas égale à 2 eV. Le coefficient préexponentiel D_0 à la fluence d'implantation la plus faible est de $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et de $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à la fluence la plus élevée. Les auteurs déduisent de cet effet de fluence que les défauts introduits lors de l'implantation accélèrent la diffusion de l'He dans l' UO_2 entre 850°C et 1000°C.

Une autre étude récente [Guilbert *et al.* 2003] [Guilbert *et al.* 2004] a été réalisée sur des échantillons d' UO_2 appauvris à 0,2 %at. d' ^{235}U frittés à 98 % de densité théorique, polis puis recuits à 1300°C pendant une heure sous hydrogène. La partie supérieure d'échantillons implantés en $^3\text{He}^+$ de 1 MeV à une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$, c'est-à-dire à une concentration maximale de 1 %at., s'est détachée lors de recuits à partir 500°C. Ce phénomène d'exfoliation est expliqué par la précipitation massive de l'hélium à la profondeur d'implantation, d'environ 2 μm dans ces conditions.

Quatre autres échantillons préparés dans les mêmes conditions ont donc été implantés en hélium de 1 MeV à une fluence plus faible de $10^{16} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ sur l'accélérateur Van De Graaf du CERI. Trois de ces échantillons ont été recuits à 600°C, 700°C et 800°C pendant une heure. Ces 3 échantillons, ainsi que le 4^{ème} non recuit, ont été analysés par NRA grâce à un faisceau de deutons monocinétique. La méthode mise en œuvre utilise la détection en coïncidence des produits de la réaction nucléaire $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$ [Sauvage *et al.* 2004] et permet de connaître la distribution d'hélium en profondeur dans les échantillons. Cette technique d'analyse nucléaire a également été utilisée dans le cadre du travail de thèse qui fait l'objet de ce rapport. Les trois échantillons recuits à 600°C, 700°C et 800°C puis analysés ont de nouveau été recuits respectivement à 900°C, à 1000°C et à 1100°C. Ils ont enfin été une nouvelle fois analysés par NRA dans le but de connaître les profils d'hélium en profondeur après la deuxième série de recuits. Tous les recuits ont duré une heure sauf le recuit à 1100°C qui n'a duré que 15 minutes. Ils ont été réalisés dans un four tubulaire sous atmosphère d' $\text{Ar}/10\% \text{H}_2$, avec des pentes de montée et de descente en température de 10°C/min.

Les profils correspondants aux échantillons recuits à 600°C et 700°C sont très similaires à la distribution d'hélium implanté. Le relâchement d'hélium mesuré est nul. L'hélium s'est cependant déplacé légèrement vers la surface des échantillons, de 100 nm et de 200 nm respectivement. À 800°C, un déplacement vers la surface est observé, mais le profil s'est de plus élargi de 33% et le relâchement d'hélium atteint 18%. De 800°C à 1000°C, le profil n'évolue pas de manière significative. Ce phénomène a été attribué au piégeage de l'hélium, très probablement précipité sous forme de bulles au sein de la matrice d' UO_2 . À 1100°C, l'hélium peut à nouveau migrer dans le matériau. Le relâchement d'hélium atteint 33%. Ceci suggère qu'à 1100°C, l'hélium précipité ou piégé peut être à nouveau transféré au matériau dans lequel il peut diffuser : il y a remise en solution. Ce résultat corrobore les observations de Ronchi et Hiernaut [Ronchi & Hiernaut 2004].

Les coefficients de diffusion de l'hélium dans l' UO_2 sont estimés en simulant l'évolution de la concentration en d'hélium $C(z,t)$, en fonction de la profondeur z et du temps t de recuit isotherme. Cette simulation consiste à résoudre l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(z) \times \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right) - k(z) \times C(z,t) \quad (1.6)$$

$D(z)$ est ici le coefficient de diffusion de l'hélium et $C(z,t)$ décrit le profil de concentration d'hélium dans l'échantillon au temps t . L'équation (1.6) est une loi de Fick à une dimension à laquelle a été ajoutée un terme de perte directe $-k(z) \times C(z,t)$. Ce terme permet de simuler le relâchement accéléré de l'hélium par les surfaces libres à la surface des polycristaux étudiés, comme les porosités ouvertes ou les joints de grain. Le relâchement de l'hélium à la surface de l'échantillon est décrit grâce à la condition aux limites $C(0,t) = 0$. La modélisation unidimensionnelle de la diffusion de l'hélium dans le dioxyde d'uranium est décrite en détail dans la partie III.3.a page 93. La valeur du coefficient de diffusion de ${}^3\text{He}$ dans UO_2 à 1100°C est estimée avec ce modèle autour de $6 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Comme l'encombrement stérique d'un atome d'hélium est bien inférieur à celui des autres gaz de fission Kr ou Xe, les premiers auteurs à avoir étudié le comportement de l'hélium dans UO_2 , comme Rufeh *et al.* [Rufeh *et al.* 1965], s'attendaient à sa diffusion par un mécanisme interstitiel, au contraire de la diffusion des gaz de fission principalement supposée opérer via un mécanisme lacunaire. Sur la Figure I-10 sont récapitulés tous les coefficients de diffusion D de l'hélium dans UO_2 disponibles dans la littérature. De grandes disparités dans les énergies d'activation sont visibles. Les coefficients de diffusion de l'He disponibles dans la littérature sont bien supérieurs à ceux du Xe dans le dioxyde d'uranium, estimé à $10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1200°C d'après l'équation (1.4). Compte tenu des expériences de canalisation corroborées par les calculs *ab initio* présentées dans la partie I.4.a page 24, il est légitime de supposer que l'hélium migre via un mécanisme mettant en jeu le site octaédrique de la matrice d' UO_2 . La multiplicité de ces sites ainsi que la taille relativement petite des atomes d'hélium est en effet susceptible d'expliquer des coefficients de diffusion aussi élevés :

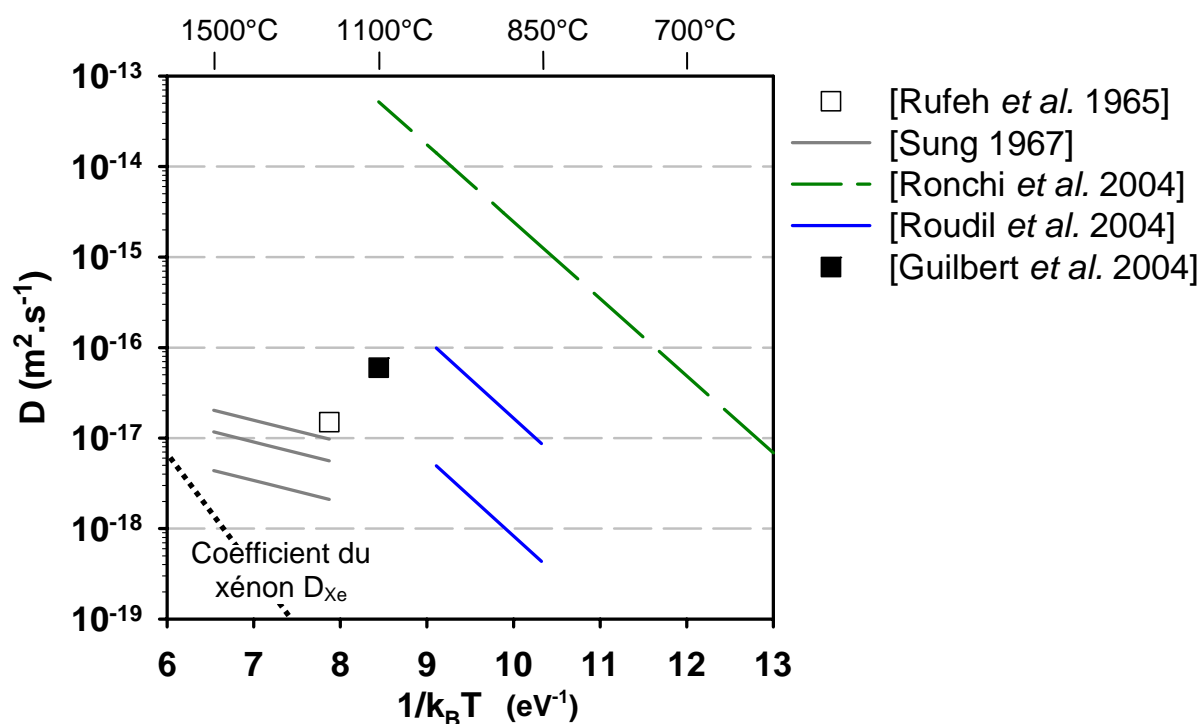


Figure I-10 : Récapitulatif des coefficients de diffusion D de l'He dans UO_2 issus de la littérature.

Il n'en reste pas moins que la dispersion des coefficients de diffusion de l'hélium dans le dioxyde de l'uranium disponibles dans la littérature est importante. Cette dispersion dénote encore une fois les difficultés rencontrées lors de l'étude des gaz rares dans UO_2 .

I.5. Conclusion

De nombreuses études portent sur la détermination du coefficient de diffusion de gaz rares, les gaz de fission, dans le dioxyde d'uranium. Les principaux problèmes rencontrés lors de ces études ont ainsi pu être identifiés. Premièrement, l' UO_2 étudié doit être proche de la stœchiométrie car le coefficient de diffusion de ces gaz rares est très sensible à la stœchiométrie des échantillons. Ensuite, la concentration de gaz rares introduits à l'intérieur des échantillons ne doit pas dépasser une certaine limite afin d'éviter leur précipitation à l'intérieur de l'oxyde nucléaire. Enfin, lorsque le modèle de Booth est utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion à partir des données expérimentales, la surface spécifique des échantillons doit être estimée. Dans le cas de l'analyse de poudres, elle doit être déterminée expérimentalement.

En sélectionnant les études répondant à ces critères, le coefficient de diffusion du Xe dans l' UO_2 suit une loi d'Arrhénius entre 850°C et 1600°C, dont le coefficient préexponentiel D_0 a pu être estimé à $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec une énergie d'activation E_a de 3 eV.

Peu d'études ont porté sur le comportement de l'hélium dans l' UO_2 . Contrairement au Xe, l'hélium est soluble, vraisemblablement dans les sites octaédriques de la matrice d' UO_2 , et il peut précipiter sous forme de bulles dès 600°C. Cependant, de nombreuses questions subsistent sur les mécanismes migratoires de l'hélium dans le dioxyde d'uranium. Il pourrait diffuser via un mécanisme interstitiel ou via les sites octaédriques de la matrice d' UO_2 , dans lesquels il a été localisé à température ambiante.

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'hélium dans l' UO_2 disponibles dans la littérature sont par ailleurs très dispersées. La dispersion des résultats de la littérature indique que l'influence de nombreux paramètres sur le comportement migratoire de l'hélium doit être vérifiée et qu'ensuite, des mesures doivent être effectuées dans des conditions contrôlées.

Les effets de précipitation de l'hélium ainsi que son comportement aux joints de grain du matériau doivent être mis en évidence. En outre l'effet des défauts, en particulier ceux induits par irradiation, sur le comportement de l'hélium dans l' UO_2 doit être étudié. Les phénomènes de remise en solution, propres au comportement de l'hélium par opposition aux gaz de fission, doivent aussi être l'objet d'une investigation approfondie. Enfin, les données quantitatives générées doivent être en nombre suffisant pour permettre la modélisation sans équivoque de tous les phénomènes qui interviennent dans sa migration. C'est dans l'optique de tous ces objectifs qu'a été mené le travail de thèse exposé dans ce rapport.

Références (B - G)

- [Bailly *et al.* 1997]
Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, conception et comportement, Éd. H.Bailly, D.Ménessier, C.Prunier, CEA, Eyrolles, Série Synthèses, 1996.
- [Barnes *et al.* 1961]
R.H.Barnes, M.Kangilaski, J.B.Melehan, F.A.Rough, US Report, BMI-1533, 1961.
- [Belbéoch 1961]
B.Belbéoch, Combinaisons avec l'oxygène, système uranium-oxygène, Nouveau traité de chimie minérale, Éd. Masson et Cie, 1961.
- [Booth 1957]
A.H. Booth, AECL Report, CRDC-721, 1957.
- [Bostrom 1961]
Bostrom cité par J.Belle, Uranium dioxide: properties and applications, USAEC, 1961.
- [Bouffard *et al.* 1998]
S.Bouffard, J.P.Duraud, M.Moshab, S.Schlutig, Nucl. Instr. & Meth. B 141, p.372, 1998.
- [Carlot & Garcia 2003]
G.Carlot, P.Garcia, Étude bibliographique et proposition d'expériences relatives à la diffusion thermique du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium - Premiers résultats de caractérisation, Note technique CEA Cadarache SESC/LLCC 03-010, septembre 2003.
- [Carter *et al.* 1972]
J.C.Carter, E.J.Driscoll, T.S.Elleman, Phys. Stat. Solid. a 14, p.673-680, 1972.
- [Crocombette *et al.* 2001]
J.P.Crocombette, F.Jollet, L.Thien, T.Petit, Phys. Rev. B 64, p.104-107, 2001.
- [Davies & Long 1963]
D.Davies, G.Long, UKAEA Report, AERE-R-4347, 1963.
- [Eachern & Taylor 1998]
R.J.McEachern, P.Taylor, J. Nucl. Mat. 254, p.87, 1998.
- [Freyss *et al.* 2005]
M.Freyss, T.Petit, J.P.Crocombette, J. Nucl. Mat. 347 (1-2), p.45-51, 2005.
- [Freyss *et al.* 2006]
M.Freyss, N.Vergnet, T.Petit, J. Nucl. Mat. 352, p.144-150, 2006.
- [Garcia *et al.* 2006]
P.Garcia, P.Martin, G.Carlot, E.Castelier, M.Ripert, C.Sabathier, C.Valot, F.D'Acapito, J.L.Hazemann, O.Proux, V.Nassif, J. Nucl. Mat. 352, p.136-143, 2006.
- [Garrido *et al.* 1997]
F.Garrido, C.Choffel, J.C.Dran, L.Thomé, L.Nowicki, A.Turos, Nucl. Instr. & Meth. B 127-128, p.634, 1997.
- [Garrido *et al.* 2004]
F.Garrido, L.Nowicki, G.Satonnay, T.Sauvage, L.Thomé, Nucl. Instr. & Meth. B 219-220, p.196-199, 2004.
- [Guilbert *et al.* 2003]
S.Guilbert, T.Sauvage, H.Erramli, M.F.Barthe, P.Desgardin, G.Blondiaux, C.Corbel, J.P.Piron, J. Nucl. Mater. 321, p.121, 2003.
- [Guilbert *et al.* 2004]
S.Guilbert, T.Sauvage, P.Garcia, G.Carlot, M.F.Barthe, P.Desgardin, G.Blondiaux, C.Corbel, J.P.Piron, J.M.Gras, J. Nucl. Mater. 327, p.88, 2004.

Références (K - M)

- [Kaimal *et al.* 1989]
K.N.G.Kaimal, M.C.Naik, A.R.Paul, J. Nucl. Mater. 168, p.188-190, 1989.
- [Kaimal *et al.* 1990]
K.N.G.Kaimal, M.C.Naik, A.R.Paul, Metals Mat. & Proc. 1, p.293-300, 1990.
- [Kashibe *et al.* 1993]
S.Kashibe, K.Une, K.Nogita, J. Nucl. Mater. 206, p.22, 1993.
- [Katcoff 1960]
S.Katcoff, Nucleonics 18, p.201, 1960.
- [Labrim *et al.* 2005]
H.Labrim, M.F.Barthe, T.Sauvage, P.Desgardin, G.Blondiaux, C.Corbel, J.P.Piron, Nucl. Instr. & Mat. Beam 240, p.434, 2005.
- [Labrim 2006]
H.Labrim, Propriétés des défauts lacunaires natifs et induits par irradiation et implantation dans le dioxyde d'uranium déterminées par spectroscopie d'annihilation de positons, Ph.D. Thesis, Orléans, France, 2006.
- [Lindner & Matzke 1959]
V.R.Lindner, Hj.Matzke, Z. Naturforschg 14a, p.582-584, 1959.
- [Long *et al.* 1964]
G.Long, W.P.Stanaway, D.Davies, UKAEA Memo, AERE-M-1251, 1964.
- [MacEwan & Morel 1966]
J.R.MacEwan, P.A.Morel, Nucl. Appl. 2, p.158-170, 1966.
- [MacEwan & Stevens 1964]
J.R.MacEwan, W.H.Stevens, J. Nucl. Mater. 11, p.77-93, 1964.
- [Matzke 1966]
Hj.Matzke, Nucl. Appl. 2, p.131-137, 1966.
- [Matzke 1987]
Hj.Matzke, J. Soc. Faraday Trans. II 83, p.1121, 1987.
- [Matzke 1988]
Hj.Matzke, Nucl. Instr. & Meth. B 32, p.455, 1988.
- [Matzke *et al.* 1994]
Hj.Matzke, A.Turos, G.Linker, Nucl. Instr. & Meth. B 91, p.294, 1994.
- [Matzke 1999]
Hj.Matzke, J. Nucl. Mater. 270, p.49-54, 1999.
- [Matzke *et al.* 2000]
Hj.Matzke, P.G.Lucuta, T.Wiss, Nucl. Instr. & Meth. B 166-167, p.920-926, 2000.
- [Matzke & Turos 1990]
Hj.Matzke, A.Turos, Nucl. Instr. & Meth. B 46, p.117, 1990.
- [Meis & Chartier 2005]
C.Meis, A.Chartier, J. Nucl. Mater. 341 (1), p.25, 2005.
- [Miekeley & Felix 1972]
W.Miekeley, F.W.Felix, J. Nucl. Mater. 42, p.297-306, 1972.

Références (N - S)

- [Nakae *et al.* 1978]
N.Nakae, T.Kirihara, S.Nasu, J. Nucl. Mater. 74, p.1, 1978.
- [Nakae *et al.* 1979]
N.Nakae, Y.Iwata, T.Kirihara, J. Nucl. Mater. 80, p.314, 1979.
- [Nogita & Une 1998]
K.Nogita, K.Une, Nucl. Instr. & Meth. B 141, p.481, 1998.
- [Olander 1976]
D.R.Olander, Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, Department of Nuclear Engineering, University of California, Berkeley, 1976.
- [Petit 1996]
T.Petit, Étude de la structure électronique des actinides et de leurs dioxydes, Ph.D. Thesis, Grenoble, France, 1996.
- [Piron *et al.* 2003]
J.P.Piron, M.Pelletier, J.Pavageau, Helium behaviour in spent UO₂ and MOX fuels, Proceedings on fission gas behaviour in water reactor fuels, p.319, Cadarache, 2000.
- [Philibert 1991]
Atom movements, diffusion and mass transport in solids, J. Philibert, Éd. Les éditions de physique, Les Ulis, 1991.
- [Ronchi & Hiernaut 2004]
C. Ronchi, J.P. Hiernaut, J. Nucl. Mat. 325, p.11, 2004.
- [Roudil *et al.* 2004]
D.Roudil, X.Deschanel, P.Trocellier, C.Jégou, S.Peuget, J.M.Bart, J. Nucl. Mater. 325, p.148-158, 2004.
- [Rufeh *et al.* 1965]
F.Rufeh, D.R.Olander, T.H.Pigford, Nucl. Sci. Eng. 223, p.335, 1965.
- [Satonnay *et al.* 2004]
G.Satonnay, F.Garrido, L.Thomé, Phil. Mag. Letters 84 vol.2, p.109-115, 2004.
- [Satonnay *et al.* 2006]
G.Satonnay, L.Vincent, F.Garrido, L.Thomé, J. Nucl. Mat. 355, p.131-135, 2006.
- [Sauvage *et al.* 2004]
T.Sauvage, H.Erramli., S.Guilbert, L.Vincent, M.F.Barthe, P.Desgardin, G.Blondiaux, C.Corbel, J.P.Piron., F.Labohm, J.Van Veen, J. Nucl. Mat. 327, p.159-164, 2004.
- [Schlutig 2001]
S.Schlutig, Contribution à l'étude de la pulvérisation et de l'endommagement du dioxyde d'uranium par les ions lourds rapides, Ph.D. Thesis, Caen, France, 2001.
- [Soullard 1976]
J.Soullard, Contribution à l'étude des défauts de structure dans le dioxyde d'uranium, Ph.D. Thesis, Poitiers, France, 1976.
- [Soullard 1985]
J.Soullard, J. Nucl. Mat. 135, p.190, 1985.
- [Sung 1967]
P.Sung, Equilibrium solubility and diffusivity of helium in single-crystal uranium dioxide, Ph.D. Thesis, Washington, U.S.A, 1967.

Références (T - Z)

[Thomas & Guenther 1989]

L.E.Thomas, R.J.Guenther, MRS Symp. Proc. 127, p. 293-300, 1989.

[Turnbull *et al.* 1982]

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

[Turos *et al.* 1990]

A.Turos, Hj.Matzke, S.Kwiatowski, Phys. Rev. Letters 65, p.10, 1990.

[Une & Kashibe 1990]

K.Une, S.Kashibe, J. Nucl. Sci. Technol. 27, p.1002, 1990.

[Verrall *et al.* 1989]

R.A.Verall, Hj.Matzke, I.J.Hastings, I.L.F.Ray, D.H.Rose, Fission Gas Mobility in UO₂ Simulating a Burnup of 30 MWd/kg U, 2nd International CNS CANDU Fuel Conference, AECL Report, Chalk River, 1989.

[Van Brützel & Crocombette 2006]

L.Van Brützel, J.P.Crocombette, Atomic scale modelling of the primary damage state of irradiated UO₂ matrix, MRS Fall Meeting 2006, submitted for publication in MRS Bulletin, Boston, 2006.

[Weber 1983]

W.J.Weber, J. Nucl. Mat. 114, p.213, 1983.

[Weber 1984]

W.J.Weber, Rad. Effects 83, p.145-156, 1984.

[Willis 1987]

B.T.M.Willis, Journal Chem. Soc. Faraday Trans. II 83, p.1073-1081, 1987.

[Ziegler *et al.* 1985]

J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The stopping and range of ions in solids, Pergamon, New York, 1985.

II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1. Introduction

L'étude du comportement de l'hélium dans l' UO_2 requiert une procédure expérimentale divisée en trois phases principales. Premièrement, de l'hélium est introduit ou généré dans les échantillons étudiés. Ensuite, les échantillons subissent un cycle thermique afin d'activer la diffusion de l'hélium au sein du matériau. Enfin, un bilan de l'hélium présent dans les échantillons ou qui a été relâché est effectué après recuit. L'hélium est un gaz rare difficile à détecter. De plus le dioxyde d'uranium est une matière nucléaire radioactive. La détection de l'hélium dans l' UO_2 impose par conséquent un certain nombre de contraintes.

La réglementation impose à juste titre des restrictions très importantes qui contraignent énormément les recherches sur les matériaux radioactifs. La manipulation d'un combustible irradié en réacteur doit être effectuée dans des boîtes à gant plombées, et peu nombreux sont les dispositifs expérimentaux autorisés à recevoir ce type de matériel. Plusieurs solutions sont envisageables pour s'affranchir de ces contraintes. La migration de l'He peut être étudiée dans de l' UO_2 en infusant l'He à haute température et à haute pression ou en implantant l'He dans les échantillons grâce à un accélérateur de particules. Dans cette étude, les échantillons ont tous été implantés en hélium pour des raisons pratiques. Cela offre une alternative à l'introduction de l'He par irradiation en réacteur du combustible nucléaire, qui devient alors très radioactif. L' UO_2 utilisé peut être également appauvri en ^{235}U jusqu'à 0,2 %_{at./at.U} (concentration isotopique naturelle 0,7 %_{at./at.U}) afin d'en diminuer la radioactivité intrinsèque. Ainsi le matériau obtenu est manipulable sans précautions lourdes particulières. Cet UO_2 reste toutefois répertorié dans la catégorie des matières nucléaires, tous les laboratoires ne sont par conséquent pas aptes à le recevoir et son transport reste contraignant.

Les techniques d'analyse nucléaires offrent de multiples possibilités de détection de l'hélium dans le dioxyde d'uranium. La NRA (Nuclear Reaction Analysis) basée sur la réaction nucléaire $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$ a été principalement utilisée ici afin de détecter l' ^3He dans les échantillons d' UO_2 implantés. Elle permet de quantifier l'hélium restant au sein des échantillons recuits, et ainsi de déduire le relâchement d'hélium dans ces échantillons. L'outil d'analyse DIADDEM (DISpositif d'Analyse de la Diffusion du Deutérium et de l'Hélium dans les Matériaux) a été développé au CERI afin de recuire sous vide les échantillons implantés tout en permettant leur analyse *in situ* par NRA. Ainsi, les courbes de relâchement dans les échantillons au cours des recuits ont pu être mesurées. De plus, en utilisant un faisceau d'analyse de taille micrométrique, les distributions d'hélium à la surface des polycristaux ont pu être cartographiées avec une précision spatiale de l'ordre de quelques micromètres aux microsondes du CENBG et du LPS.

Enfin, les profils d'hélium en profondeur dans UO_2 ont été déterminés en utilisant un mode de détection en coïncidence des produits de réaction de la réaction nucléaire $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$. La résolution en profondeur de la méthode est estimée à partir de considérations statistiques en utilisant le logiciel SIMNRA et un logiciel développé au CERI, appelé RESNRA. Une méthode de traitement automatisée a été développée afin d'accroître la précision des profils extraits des données expérimentales. Le dispositif DIADDEM a été conçu dans le but de réaliser ce type de mesures en coïncidence dans une configuration optimisée. La détermination des profils d'hélium est réalisée à température ambiante.

II.2. Implantation d'hélium dans le dioxyde d'uranium

II.2.a. Interactions ions-matière

Lorsqu'un ion pénètre au sein d'un matériau, il transfère progressivement son énergie cinétique au milieu traversé lors d'une succession d'interactions plus ou moins violentes, qui endommagent la cible. La perte d'énergie par unité de longueur parcourue par l'ion lors de son passage dans la matière s'appelle le pouvoir d'arrêt, noté $-dE/dx$, somme des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire de l'ion incident. En effet, le ralentissement d'un ion dans la matière est décrit par deux processus :

- 1) Les collisions élastiques durant lesquelles les ions incidents entrent en collision avec les noyaux des atomes de la cible. Le ralentissement des ions par chocs élastiques est prépondérant dans le domaine des basses vitesses, c'est-à-dire lorsque la vitesse de l'ion incident est inférieure à $Z \times V_B$ où Z est le numéro atomique de l'ion incident et V_B la vitesse de Bohr ($V_B \sim 2,2 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$). Cette vitesse correspond dans le cas d'hélium 3 à une énergie de 150 keV. Une expression analytique publiée dans la littérature [Biersack 1968] est communément employée afin d'estimer le ralentissement de l'ion par collisions élastiques, appelé pouvoir d'arrêt nucléaire.
- 2) Les collisions inélastiques, durant lesquelles les ions incidents perdent leur énergie lors d'interactions inélastiques avec les atomes de la cible (excitation électronique, ionisation des atomes au voisinage de la trajectoire des ions...). Le pouvoir d'arrêt électronique des ions incidents est prépondérant sur leur pouvoir d'arrêt nucléaire dans le domaine des grandes vitesses, quand la vitesse des ions incidents est supérieure à $Z \times V_B$. Dans ce domaine de vitesses, les ions incidents sont complètement épluchés de leurs électrons et leur état de charge est donc bien connu, le pouvoir d'arrêt électronique peut donc être estimé grâce à la formule de Bethe [Bethe 1933]. Aux vitesses inférieures, le calcul est plus compliqué car la capture électronique de l'ion incident entre en compétition avec son ionisation. L'ion n'est plus complètement épluché et son état de charge est par conséquent difficile à estimer.

II.2.b. Conditions d'implantation au CERI

Les échantillons d' UO_2 analysés ont été implantés en $^3\text{He}^+$, en utilisant dans la plupart des cas l'accélérateur électrostatique Van De Graaff (VDG) de type KN 3000 du CERI d'Orléans. Les tensions minimales et maximales d'accélération des ions légers, protons, deutons et hélium 3 et 4, dans cet équipement s'étendent de quelques centaines de kilovolts à 3,5 MV.

Les implantations d'échantillons d' UO_2 en ^3He au CERI ont été effectuées en balayant un faisceau d' ^3He sur un montage sur lequel sont disposés jusqu'à quatre échantillons d' UO_2 . Un collimateur de diamètre 28 mm est disposé en amont du porte-échantillon à une distance d'environ 150 mm. Le collimateur est polarisé à -400 V afin de récupérer les électrons secondaires éjectés lors du passage du faisceau. L'amplitude de balayage est réglée de telle manière que la surface balayée soit supérieure au diamètre du collimateur. La dimension de la surface balayée est d'environ $40 \times 40 \text{ mm}^2$.

La taille du faisceau d'implantation de forme carrée après son passage à travers deux paires de fentes de collimation, d'environ $2 \times 2 \text{ mm}^2$, est ajustée visuellement au centre du porte-échantillon en plaçant une cible luminescente sous faisceau à la place des échantillons. Le balayage du faisceau est de type Lissajous (126 lignes). Par conséquent, la distance entre 2 pas de faisceau, donnée par le rapport du diamètre balayé par le nombre de lignes, est d'environ 0,2 mm. La taille du faisceau étant substantiellement plus grand que le pas de faisceau, l'implantation des échantillons est ainsi homogène.

La fluence d'implantation est calculée en comptant le nombre de charges sur le porte-échantillon polarisé à +100 V. Cette mesure de charge est typiquement sujette à une imprécision de l'ordre de 5%, due notamment à l'émission d'électrons secondaires sous faisceau. Il faut donc mesurer la fluence d'hélium dans un des 4 échantillons implantés pour connaître la fluence d'implantation avec une meilleure précision. La mesure est réalisée par NRA en coïncidence. La fluence d'hélium implantée est calculée en intégrant le profil d'hélium en profondeur obtenu selon l'équation (2.16) page 69. Cet échantillon tel qu'implanté sert de référence aux échantillons implantés simultanément.

La forme des profils en profondeur d'hélium implanté dans le dioxyde d'uranium est approximativement gaussienne jusqu'à des énergies d'implantation de 100 keV. Dès 500 keV, ce n'est plus le cas, de larges concentrations d'hélium s'étendent entre la surface des échantillons et le pic de Bragg de la distribution implantée. À 500 keV, la profondeur moyenne d'implantation R_p des hélions 3 est approximativement de 1 μm . La plupart des échantillons ont été implantés à cette énergie.

Les disques polycristallins d' UO_2 de 8,2 mm de diamètre présentés dans ce rapport ont été implantés sur un diamètre de 7,5 mm. Les échantillons monocristallins carrés sont pris sur 2 de leurs coins et sont donc implantés sur quasiment la totalité de leur surface. Les échantillons sont implantés sur leur face polie. Lors de leur ralentissement, les ions implantés transfèrent leur énergie cinétique à la matrice d' UO_2 et l'endommagent. Cet endommagement constitue le principal inconvénient de cette technique, notamment par rapport à la technique d'introduction des atomes dans l' UO_2 par infusion.

II.3. Techniques d'analyse de l'He dans les solides

II.3.a. SIMS

La technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) par abrasion ionique permet de doser les éléments présents dans l'échantillon en fonction de la profondeur [Gurevich *et al.* 1987]. Cette technique consiste à éjecter des atomes neutres ou ionisés de la surface de l'échantillon grâce à un faisceau d'ions à angle rasant puis à détecter les ions secondaires avec un spectromètre de masse. La vitesse d'abrasion ionique peut être estimée en mesurant la hauteur des cratères formées ou en utilisant un étalon dans lequel la distribution de l'élément mesuré est connue. Cette dernière méthode donne aussi la sensibilité de la détection de la technique. Ainsi, il est en principe possible de déterminer le profil en profondeur de nombreux éléments dans les matériaux.

Dans le cas de la détection de l'hélium dans le dioxyde d'uranium, la pollution en ^{235}U , émetteur alpha, des appareillages est susceptible de fausser les mesures en ^4He . Il est donc

préférable de travailler sur des échantillons implantés en ^3He . Un test a été effectué sur une installation commerciale. Le très faible taux d'ionisation de l'He n'autorise malheureusement pas sa détection.

II.3.b. TDS-MS

La technique TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) consiste à chauffer l'échantillon de manière à ce qu'une partie du gaz qu'il contient soit relâché, puis à mesurer cette fraction relâchée. Généralement, la fraction de gaz relâchée est dosée par spectrométrie de masse MS. Cette technique peut être utilisée dans une configuration particulière qui permet la ionisation de l'hélium et sa détection à haute résolution [Liu *et al.* 2006]. Elle est mise en oeuvre au CNAB dans le cadre de la collaboration au sein du réseau Européen ACTINET (groupe de travail WP 01-35) et est actuellement en cours de mise au point.

II.3.c. Techniques nucléaires

II.3.c.i Introduction

Lorsque des particules sont envoyées au sein d'un matériau, elles vont interagir avec les noyaux qui le constituent. Ces interactions vont conduire à la rétrodiffusion des particules incidentes, à l'excitation du noyau cible et parfois à l'émission de particules issues de réactions nucléaires. Les techniques nucléaires consistent à détecter les rayonnements électromagnétiques qui suivent la désexcitation des noyaux cibles et les particules réémises hors du matériau pour la caractérisation de sa composition élémentaire. Ces techniques sont faiblement destructives, bien que le faisceau incident crée localement des défauts à la surface du matériau analysé.

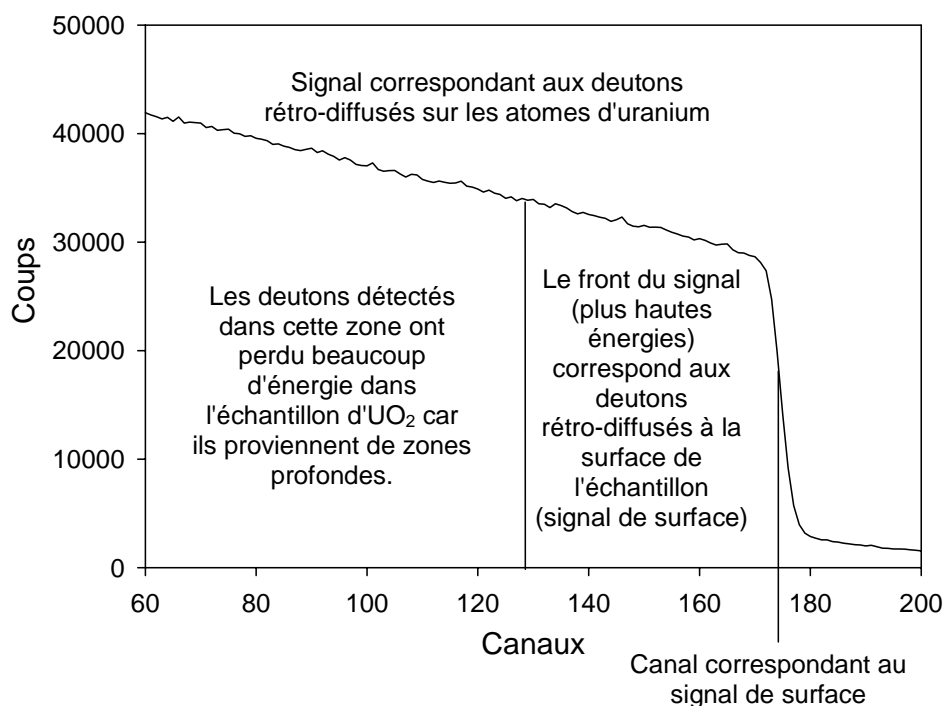


Figure II-1 : Signal RBS des deutons incidents sur les atomes d'uranium $\text{U}(^2\text{H}, ^2\text{H})$.

Dans les sous-parties qui suivent, seules quelques-unes de ces techniques sont décrites. Une réaction entre une particule incidente A et un atome B, et dont les produits de réaction sont désignés par C et D, se note B(A,C)D.

II.3.c.ii RBS

Lors des collisions élastiques entre des ions légers et des atomes plus lourds de la cible, les ions peuvent diffuser à fort angle, c'est-à-dire être rétrodiffusés. Ils peuvent donc, si leur énergie cinétique est suffisante, être réémis hors de l'échantillon. En RBS, les réactions de rétrodiffusion se notent B(A,A)B ou encore B(A,A) en notation simplifiée. L'énergie des ions légers après un choc élastique sur un noyau plus lourd dépend du nombre de masse de celui-ci. Ainsi, la détection des ions rétrodiffusés en fonction de leur énergie permet de connaître la composition d'un échantillon. Cette technique d'analyse s'appelle l'analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS). La réaction de RBS résonnante ${}^4\text{He}({}^1\text{H}, {}^1\text{H})$ offre en principe la possibilité d'analyser ${}^4\text{He}$ contenue dans des échantillons d' UO_2 . En pratique, cette technique ne peut être utilisée car le signal hélium qui en résulte est confondu dans les signaux RBS de l'uranium et de l'oxygène. La Figure II-1 montre le signal RBS $\text{U}({}^2\text{H}, {}^2\text{H})$ à la surface d'un substrat d' UO_2 (les canaux correspondent à l'énergie des particules détectées).

II.3.c.iii NDP

La technique NDP (Neutron Depth Profiling) est une technique d'analyse de surface communément employée pour obtenir les profils de concentration en profondeur d'éléments légers. La technique a été proposée en premier par Ziegler *et al.* [Ziegler *et al.* 1972] pour déterminer le profil en profondeur des impuretés de bore dans des substrats de silicium.

La NDP consiste à envoyer un faisceau de neutrons thermiques à travers le matériau analysé. Les réactions entre ces neutrons et certains isotopes de la cible conduisent à l'émission d'ions monoénergétiques. Cette technique n'est pas destructive, puisque les neutrons thermiques n'endommagent pratiquement pas le substrat analysé. Les ions qui sont réémis hors du matériau vont perdre plus ou moins d'énergie selon la profondeur à laquelle ils ont été générés. Ainsi, l'énergie des ions détectés peut être directement corrélée à la profondeur des isotopes détectés.

En utilisant la réaction ${}^3\text{He}(n, {}^1\text{H}){}^3\text{H}$, il est en principe possible de déterminer le profil d' ${}^3\text{He}$ dans le dioxyde d'uranium avec une bonne résolution en profondeur. Les protons émis ont une énergie initiale de 590 keV. Cependant, cette technique n'a pu être retenue car les neutrons thermiques activeraient l'échantillon d' UO_2 et y provoqueraient des fissions.

II.3.c.iv NRA

Des réactions nucléaires peuvent intervenir entre les ions incidents et les noyaux de la cible, qui conduisent à l'émission de photons ou de particules. En détectant les photons ou les particules émis, il est alors possible d'analyser certains éléments au sein de l'échantillon. Les ions incidents ne réagissent de cette manière qu'avec seulement certains isotopes. La technique d'analyse par réactions nucléaires est désignée par l'acronyme NRA lorsque les particules détectées sont des particules nucléaires.

En NRA non-résonnante, les particules incidentes ont une énergie initiale qui diminue sous l'effet des ralentissements électronique et nucléaire à mesure qu'elles pénètrent dans la matière. Ces particules sont susceptibles de provoquer des réactions nucléaires en entrant en collision avec certains noyaux de la cible. Si les produits de réaction ont une énergie cinétique suffisante pour pouvoir sortir de l'échantillon, ils sont détectés à des énergies différentes selon la profondeur à laquelle ils ont été générés dans l'échantillon. Des profils en profondeur de l'élément détecté par NRA peuvent par conséquent être déduits des spectres en énergie de ces produits de réaction.

La réaction non-résonnante ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ recensée dans [Pászti 1992] permet de déterminer le profil en profondeur de ${}^3\text{He}$ implanté dans des échantillons d' UO_2 . La détection de chacun des produits de cette réaction, des particules α ou des protons émis, permet de mesurer les concentrations d' ${}^3\text{He}$ dans les échantillons. Trois techniques distinctes basées sur cette réaction ont été mises en oeuvre dans différentes configurations expérimentales au CERI ainsi qu'au CENBG et au LPS, afin de réaliser une grande partie de cette étude.

II.4. Techniques d'analyse NRA de ${}^3\text{He}$ dans UO_2

II.4.a. Mesures de relâchement au cours des recuits

II.4.a.i Principe et optimisation des mesures de relâchement

La technique consiste à envoyer un faisceau de deutons sur l'échantillon et à compter les particules émises lors des réactions ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ tout en recuisant l'échantillon analysé. Au fur et à mesure du recuit, le gaz va progressivement être relâché et le nombre de particules détectées pour une même charge d'analyse Q_p va diminuer. Tandis que les particules α sont émises entre 2 MeV et 3 MeV, les protons sont émis à une quinzaine de MeV, une énergie suffisante pour être transmis à travers les échantillons d' UO_2 de 300 μm d'épaisseur. Il est ainsi possible de les détecter à l'arrière de l'échantillon, avec un détecteur relativement proche du porte-échantillon offrant ainsi un angle solide de détection élevé. Les particules détectées lors des mesures de relâchement sont donc les protons.

Bien que plusieurs auteurs aient publié une section efficace pour la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ ([Bonner *et al.* 1953] [Möller & Besenbacher 1980]...), celle-ci a été mesurée à nouveau au CERI [Sauvage *et al.* 2004]. La section efficace n'est pas constante en fonction des deutons incidents. Or, les particules du faisceau d'analyse perdent de l'énergie au cours de leur parcours dans l'échantillon. Le taux de comptage mesuré varie donc en fonction de la localisation de l'hélium dans l'échantillon.

La Figure II-2 montre l'allure de la section efficace de la réaction nucléaire non résonnante ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ en fonction de la profondeur de l' UO_2 à deux énergies de deutons incidents : 625 keV et 900 keV. La distribution d'hélium implantée à 500 keV déterminée par la méthode décrite partie II.6.d page 77 est tracée sur le même graphe.

Pour un tel profil d'hélium, les variations de section efficace sont plus faibles pour une énergie de 900 keV que pour une énergie de 625 keV dans la région implantée en hélium.

Ainsi, à 900 keV, les comptages proton sont quasiment proportionnels à la dose d' ^3He dans les échantillons de dioxyde d'uranium analysés. Cette approximation est en effet vérifiée dans le cas d'un profil homothétique au profil d'implantation et dans le cas d'un étalement du profil d'hélium symétrique au cours du recuit. Les valeurs de section efficace sont en revanche plus faibles dans la région implantée. La statistique de comptage, à charge d'analyse fixée (charge par point notée Q_p), est deux fois inférieure à 900 keV qu'à 625 keV :

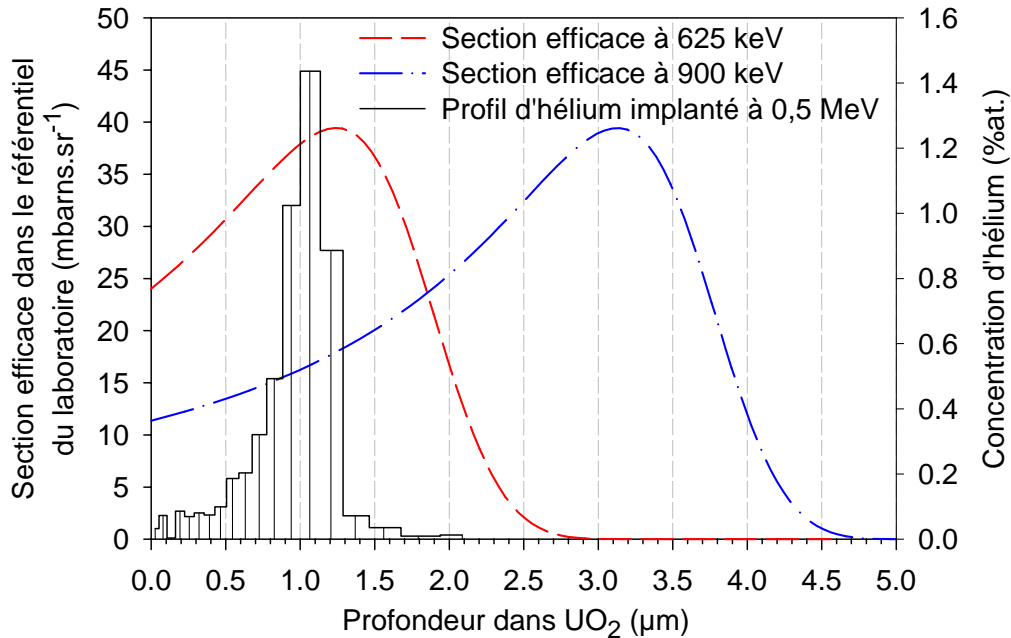


Figure II-2 : Sections efficaces [Sauvage et al. 2004] de la réaction $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$ pour des deutons en incidence normale de 625 keV et de 900 keV, superposées à un profil d'hélium en profondeur d'un échantillon implanté à en $^3\text{He}^+$ de 500 keV à une fluence de $4,5 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He} \cdot \text{cm}^{-2}$.

II.4.a.ii Calcul de la fraction relâchée au cours du recuit

Le nombre de protons détectés lors d'un point d'analyse par NRA pour une charge donnée Q_p de deutons incidents est supposé être grossièrement proportionnel à la concentration d'hélium restant dans l'échantillon. Le nombre de protons détectés N_n , obtenus en réalisant n points d'analyse ($5 \leq n \leq 10$) de charge Q_p avant le recuit de l'échantillon est donc une mesure relative de la fluence initiale Φ_I d'hélium implantée dans l'échantillon. Au cours du recuit de l'échantillon, les points d'analyse de charge Q_p sont également des mesures relatives de la fluence d'hélium Φ qu'il contient. En connaissant la fluence initiale Φ_I implantée dans l'échantillon, il est ainsi possible de calculer grâce à la relation (2.1) la fluence en atomes par cm^2 qui reste dans l'échantillon au temps t de son recuit, à la température T . La formule suivante détaille le calcul de Φ au temps t du recuit, N protons étant détectés lors du point d'analyse NRA de charge Q_p :

$$\Phi(t, T) \approx \Phi_I \frac{N(t, T) \times n}{N_n} \quad (2.1)$$

Le relâchement R en %, calculé par la relation (2.2) à partir des fluences Φ mesurées au cours du recuit des échantillons, peut ainsi être tracé en fonction du temps de recuit.

$$R = 100 \times \left(1 - \frac{\Phi(t, T)}{\Phi_I} \right) \quad (2.2)$$

Une des composantes de l'incertitude type composée [Sjöland *et al.* 2000] sur le relâchement R est l'incertitude de comptage, c'est-à-dire ici l'incertitude sur les mesures NRA. Soit N le nombre de protons détectés lors d'un point d'analyse NRA de charge Q_p . En considérant que le nombre de protons détectés suit une distribution gaussienne selon le théorème de Laplace-Liapounoff, l'écart type relatif des mesures NRA est donné par la relation (2.3) :

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.3)$$

Afin d'obtenir un nombre de coups N élevé en un temps suffisamment court, les échantillons analysés doivent contenir une dose d'hélium d'au moins $10^{14} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$, qui constitue la limite de sensibilité de la technique d'analyse. L'incertitude absolue ΔR sur le relâchement R est donnée par l'équation (2.4). Le calcul de l'incertitude type prend en compte l'incertitude εQ sur la charge d'analyse, de 3% (voir partie II.6.a page 71) ainsi que l'écart type sur la mesure N_n des n points de normalisation.

$$\Delta R \approx \left(100 \times \frac{\Phi}{\Phi_I} \right) \times \left[\sqrt{\varepsilon Q^2 + \frac{1}{N}} + \sqrt{\varepsilon Q^2 + \frac{1}{N_n}} \right] \quad (2.4)$$

II.4.a.iii Présentation d'une courbe de relâchement

Chaque courbe de désorption se présente sous deux formes différentes : en fonction du temps et en fonction de la température. Les points d'acquisition ont parfois été regroupés lorsque le relâchement était suffisamment lent, afin d'augmenter la statistique de comptage N, et donc la précision des taux de désorption mesurés, au détriment des plages de temps et de température sur lesquelles les mesures sont réalisées. Ainsi, le regroupement des points a été effectué parfois sur la totalité de la courbe de désorption, parfois en épargnant les premières minutes de celle-ci, quand les variations du taux de désorption sont importantes en début de recuit. En effet une bonne résolution en temps et en température garantie dans ce cas la pertinence des mesures. Ces commentaires sont illustrés sur la Figure II-3, sur laquelle sont présentées les courbes de désorption en temps des deux échantillons d' UO_2 frittés P13 et P16 implantés en hélium 3 de 500 keV à une fluence de $9,2 \times 10^{15} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$ puis recuits à 1000°C pendant une heure. Les plages de temps et de température sont reportées sur le graphique sous la forme de barres d'erreur horizontales de part et d'autre des points de mesure. Ces deux courbes se superposent parfaitement, ce qui démontre la reproductibilité des recuits et des mesures de relâchement en ligne dans le dispositif DIADDEM.

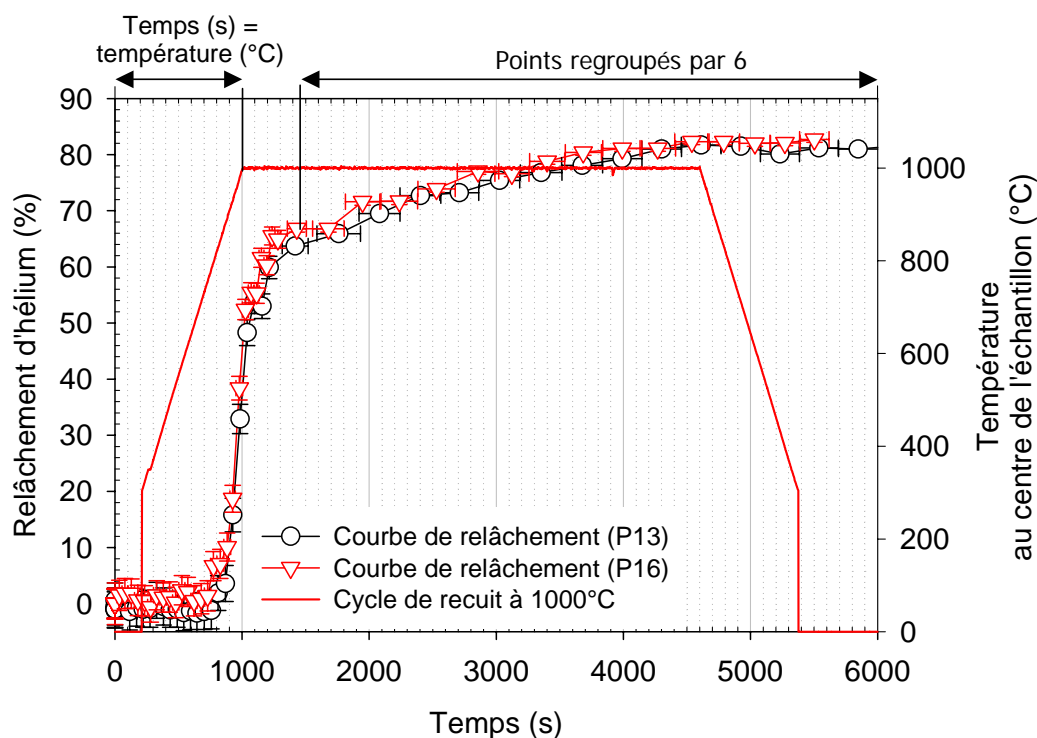


Figure II-3 : Cycles de recuit et courbes de relâchement en fonction du temps des échantillons d'UO₂ frittés P13 et P16, implantés à $9,2 \times 10^{15} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$ puis recuits à 1000°C pendant une heure.

II.4.b. Les analyses par μ -NRA

II.4.b.i Principe général des mesures de distribution d'hélium par μ -NRA

En utilisant un faisceau de taille micrométrique, il a été possible de mesurer la distribution radiale (ou cartographie) de l'hélium implanté afin de caractériser l'effet de la microstructure des échantillons d'UO₂ sur le comportement de l'hélium. Les analyses par μ -NRA sont effectuées à température ambiante sur des échantillons de dioxyde d'uranium implantés en ^3He . Ces mesures relatives (comptages proton) reposent sur le même principe que les mesures NRA de relâchement en ligne décrites dans la partie précédente II.4.a.

L'analyse par un faisceau de deutons de taille micrométrique est difficile à réaliser car le courant fourni est très faible, d'environ 200 - 300 pA. La faible valeur de courant peut être compensée par une forte section efficace, ce qui est le cas par exemple de la μ -RBS sur des éléments lourds. En revanche, la section efficace des réactions nucléaires avec des ions d'énergie de l'ordre du MeV est faible. La conséquence est un taux de comptage faible des produits de réaction émis. L'originalité de ce travail réside dans l'idée d'optimiser l'angle solide de détection.

Les microfaisceaux de deutons utilisés sont délivrés par les accélérateurs Van De Graaff des deux laboratoires suivants : le Centre d'Études Nucléaires de Bordeaux-Gradignan (CENBG) et le Laboratoire Pierre Süe (LPS). Les analyses μ -NRA dans ces deux laboratoires reposent sur le même principe. Une grille de microscopie électronique est préalablement déposée sur l'échantillon afin d'identifier et repérer les zones à analyser.

La surface du montage obtenu est balayé par le microfaisceau de deutons et les particules rétrodiffusées sur la diode annulaire permettent de retrouver l'image de la grille de Ni et des zones d'UO₂ à analyser. La Figure II-4 présente un schéma simplifié du dispositif expérimental utilisé :

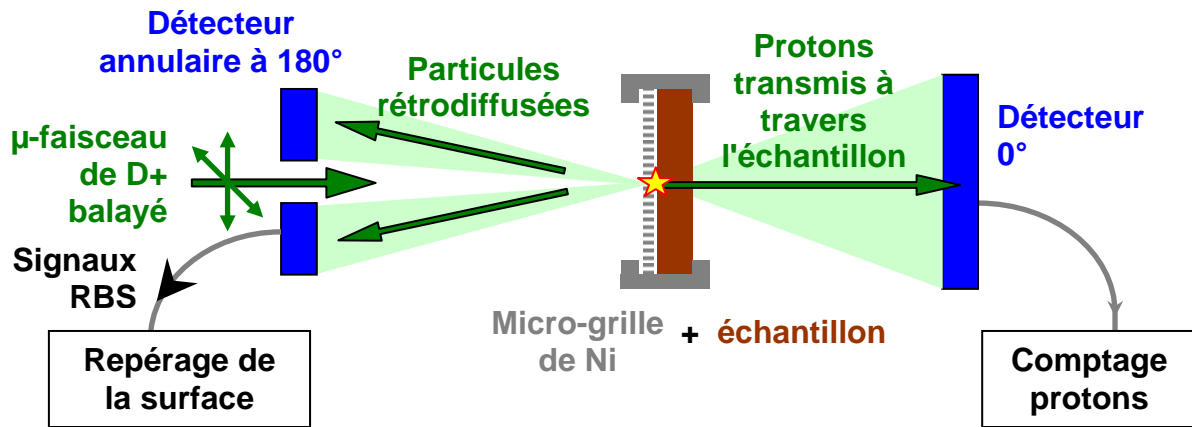


Figure II-4 : Schéma simplifié du dispositif d'analyse NRA par microfaisceau.

Le microfaisceau est balayé avec une fréquence de 1000 Hz à 2000 Hz sur une trame carrée de plusieurs milliers de pixels. Ce balayage répétitif permet la répartition de la charge d'analyse totale sur un certain nombre de pixels. Les protons issus des réactions nucléaires ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^1\text{H}){}^4\text{He}$, sont transmis à travers l'échantillon analysé et détectés par le détecteur arrière à 0° de la direction du faisceau. Ce comptage permet de connaître la concentration d' ${}^3\text{He}$ sur chaque pixel mesuré en supposant que les comptages proton réalisés sont proportionnels à la fluence d'hélium restante localement dans l'échantillon. Le traitement des données est cependant relativement complexe, et a nécessité le développement au CERI d'un logiciel spécialisé, en Visual Basic.

Le faisceau micrométrique balaye la surface de l'échantillon point par point en s'arrêtant un certain temps sur chaque point. Entre deux points, le faisceau met environ 10 µs à se stabiliser. Ce temps de stabilisation, estimé au LPS, doit rester négligeable devant le temps d'intégration du signal proton. C'est pourquoi la fréquence de balayage du faisceau n'excède pas 2000 Hz (temps par point > 500 ms). D'un autre côté, plus la fréquence est faible, plus le matériau va chauffer localement sous l'impact du faisceau. En outre, le faisceau en se déplaçant couvrira plusieurs fois la même zone si le pas de faisceau est plus faible que sa taille. Dans les conditions employées, l'élévation de température estimée [Plumereau 1998] n'excède cependant pas 250°C au point d'impact du faisceau.

II.4.b.ii Mesure de la taille du microfaisceau

L'estimation précise de la taille du microfaisceau d'analyse est importante car elle permet de connaître la résolution des images réalisées en balayant le faisceau à la surface de l'échantillon. Un échantillon a été élaboré au CERI dans le but d'effectuer des mesures standard de taille de faisceau à la fois au CENBG et au LPS, directement comparables d'une microsonde à l'autre. Cet échantillon est constitué d'un morceau de silicium sur lequel a été déposée une couche d'environ 50 nm de W au GREMI d'Orléans. Cet échantillon a été ensuite clivé en deux morceaux selon un axe cristallographique.

La faible épaisseur de la couche mince de W permet d'obtenir un bord franc, c'est-à-dire que l'épaisseur de W passe de 50 nm à 0 nm sur une distance très courte. Les deux morceaux sont scellés sur un substrat afin qu'ils forment deux bords droits avec un angle d'environ 90° entre eux. Une grille de microscopie en Ni comprenant des trous carrés de 132 μm de côté permet de repérer les différentes sections des deux bords francs de tungstène, successivement analysés par RBS. Pour mesurer la taille du faisceau, des balayages vertical et horizontal des deux bords francs, respectivement horizontal et vertical, sont effectués. La projection de l'intensité du faisceau sur un axe de balayage est supposée suivre une distribution gaussienne, et le bord de W obtenu par clivage est considéré parfaitement droit et perpendiculaire à cet axe de balayage. Par conséquent, le signal tungstène détecté sur le détecteur annulaire est en principe une fonction erreur Erf. La superposition du signal obtenu et d'une fonction approchée de Erf, présentée sur la Figure II-5, permet de déterminer la taille du faisceau. La taille du faisceau est égale à l'écart type utilisé pour tracer la fonction erreur Erf.

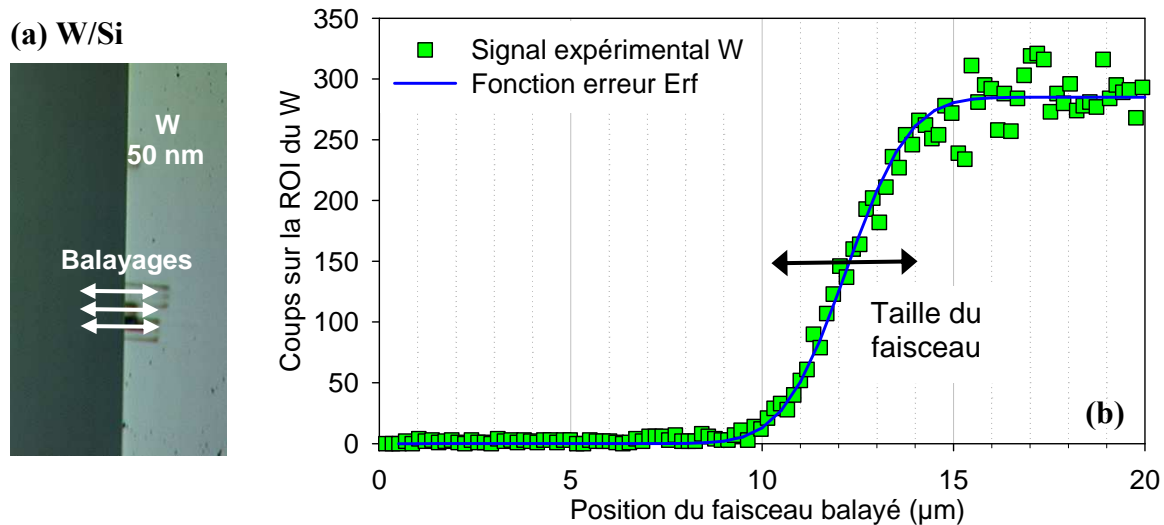


Figure II-5 : Balayages du μ -faisceau sur le bord franc vertical de l'échantillon W/Si (a) et signal RBS du W sur l'un des balayages horizontaux, qui permet d'estimer la taille du faisceau (b).

La taille et le courant des faisceaux délivrés par les microsondes sont étroitement corrélés. Un compromis est donc réalisé lors de chaque campagne d'analyse afin d'obtenir un courant de faisceau correct et une taille de faisceau carré de 2 - 3 μm . L'incertitude sur le pas de balayage du faisceau P_F est inconnue, donc celle sur la taille du faisceau proportionnelle à P_F l'est également.

II.4.b.iii Caractérisation et repérage des zones analysées par μ -NRA

Des grilles de microscopie en Ni ont été apposées sur les échantillons d' UO_2 afin de repérer facilement les surfaces analysées. Les grilles utilisées lors des premières analyses μ -NRA qui ont été réalisées au CENBG présentent des trous carrés de 42 μm de côté. Lors des campagnes ultérieures qui se sont déroulées au CENBG et au LPS, les grilles utilisées étaient percées de trous carrés de 63 μm de côté. Un montage en sandwich, réalisé dans le but de maintenir les grilles de microscopie à la surface des échantillons, est schématisé en section transverse sur la Figure II-6 page suivante.

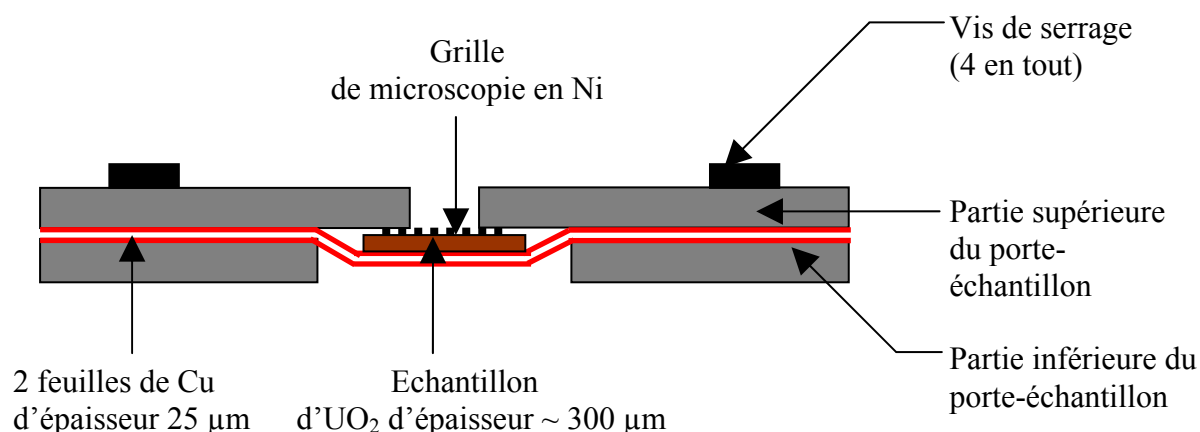


Figure II-6 : Schéma en section transverse du montage en sandwich des grilles de microscopie en Ni sur les échantillons d'UO₂.

La Figure II-7 présente l'image optique du centre d'un tel montage, vu de dessus. L'échantillon d'UO₂ visible sous la grille de microscopie provient du lot G, il a été recuit à 1700°C pendant 24 heures sous atmosphère Ar/10%H₂ après polissage. Les joints de grain sont bien visibles par microscopie optique, le diamètre moyen des grains d'UO₂ observés étant de 18 µm.

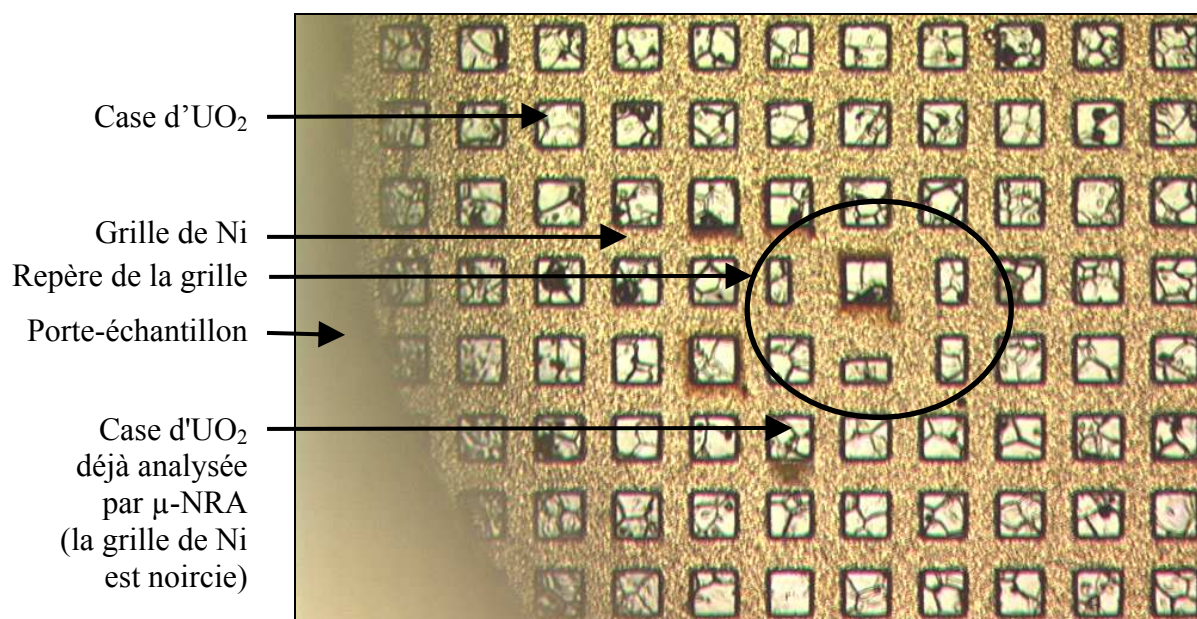


Figure II-7 : Image optique en vue de dessus du montage de la grille de microscopie en Ni sur un échantillon d'UO₂, percées de trous de 42 µm de côté (x100).

Deux types de polycristaux d'UO₂ ont été analysés par µ-NRA. Les premiers, issus des lots G et P ont été polis avec un abrasif micrométrique puis recuits à 1700°C pendant 24 heures sous atmosphère d'Ar/10%H₂. Ce dernier recuit à la température de frittage de l'UO₂ creuse les joints de grain à la surface des échantillons sur des profondeurs atteignant 400 nm. Les grains sont donc aisément visibles en microscopie optique. Les deuxièmes, issus des lots Q et R, ont en plus subi une étape finale de polissage fin à la silice colloïdale (abrasif ~ 50 nm), désigné par le sigle O.P.U. Ce polissage a pour effet de restaurer la planéité de la surface des échantillons, les grains ne sont donc pas visibles en microscopie optique.

Cependant, quelques joints de grain sont visibles en microscopie électronique à balayage (MEB) sur ces échantillons. Voilà pourquoi la microstructure des cases d' UO_2 analysées a été observée soit par microscopie optique à l'ISTO, soit par MEB à l'IRAMAT, à travers les grilles de repérage en Ni. Lorsque le microfaisceau de deutons balaye la surface du montage tel qu'il est présenté sur la Figure II-7, les deutons vont être successivement rétrodiffusés sur les atomes de Ni de la grille et sur les atomes d'U de l'échantillon. Comme les deutons rétrodiffusés sur les atomes d'U à la surface de l'échantillon d' UO_2 sont plus énergétiques, il est possible de récupérer par RBS sur le détecteur annulaire une image des cases d'uranium en sélectionnant sur les spectres en énergie une région d'intérêt (ROI) située dans une gamme d'énergie suffisamment élevée. Lors des analyses, des phénomènes de canalisation du faisceau sur certains grains orientés à la surface de l' UO_2 ont été observés et sont présentés sur les cartographies d'uranium de la Figure II-8 :

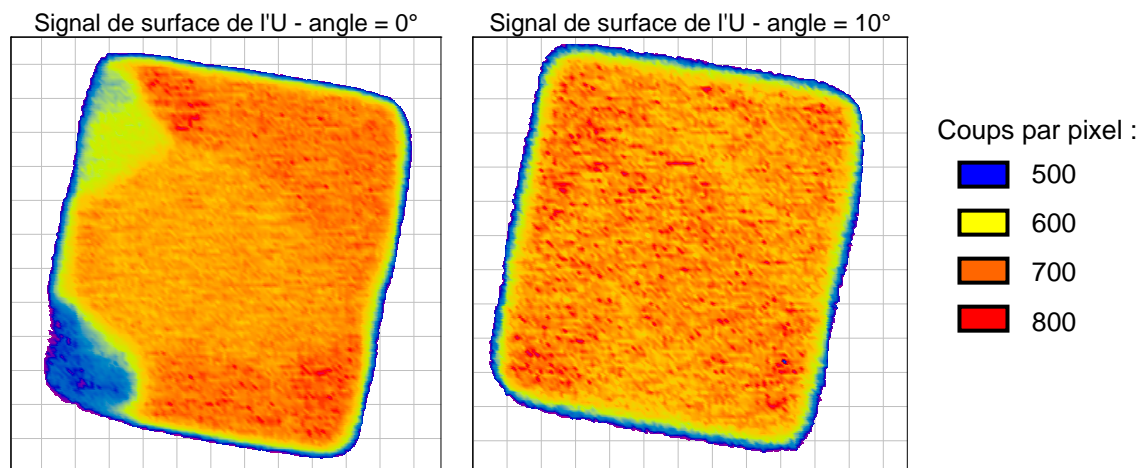


Figure II-8 : Cartographies en 128×128 pixels du signal RBS de surface de l'uranium d'une case d' UO_2 de $63 \mu\text{m}$ de côté, inclinée à différents angles.

Ces phénomènes de canalisation qui se manifestent par une perte relative du signal RBS de surface de l'uranium, ont été réduits dans la mesure du possible en effectuant une petite rotation ($< 2^\circ$) de l'échantillon avant toute analyse d'hélium.

II.4.b.iv Correction du déplacement des échantillons par rapport au μ -faisceau

L'intensité du microfaisceau est de l'ordre de 200 pA dans le cas de faisceaux de deutons moléculaires D_2^+ . Les temps d'analyse de ^3He par $\mu\text{-NRA}$ permettant l'obtention d'une statistique d'environ 20 coups par pixel sont par conséquent très longs, de l'ordre de la journée pour des cartographies qui comportent typiquement plusieurs milliers de pixels. Cela limite l'analyse $\mu\text{-NRA}$ à des échantillons qui contiennent des doses d'hélium supérieures à $5 \times 10^{15} \text{ } ^3\text{He} \cdot \text{cm}^{-2}$, quantité qui constitue la limite de sensibilité de la technique. Lors d'une analyse, le porte-échantillon est susceptible de se déplacer lentement au cours du temps par rapport au faisceau d'analyse, notamment sous l'effet des variations de la température ambiante au cours des cycles jour - nuit ou de relaxation mécanique de la tête goniométrique. Ce déplacement a été calculé, et peut atteindre $4 \mu\text{m}$ dans la microsonde du CENBG, comme le montre la Figure II-9 page suivante.

Au LPS, les déplacements constatés sont encore plus importants et peuvent parfois atteindre 10 μm . Ces déplacements sont calculés en subdivisant la cartographie d'uranium de surface mesurée pendant l'analyse en plusieurs cartographies qui se succèdent (découpage en temps). Ces cartographies constituent le film de la position de l'échantillon par rapport au faisceau d'analyse. La position des échantillons est directement déduite de la position du barycentre des pixels de chacune des cartographies d'uranium obtenue. Les déplacements de l'échantillon par rapport au faisceau ont été corrigés également sur les cartographies d'uranium en recalant le centre de masse de chacune des cartographies partielles en un même point.

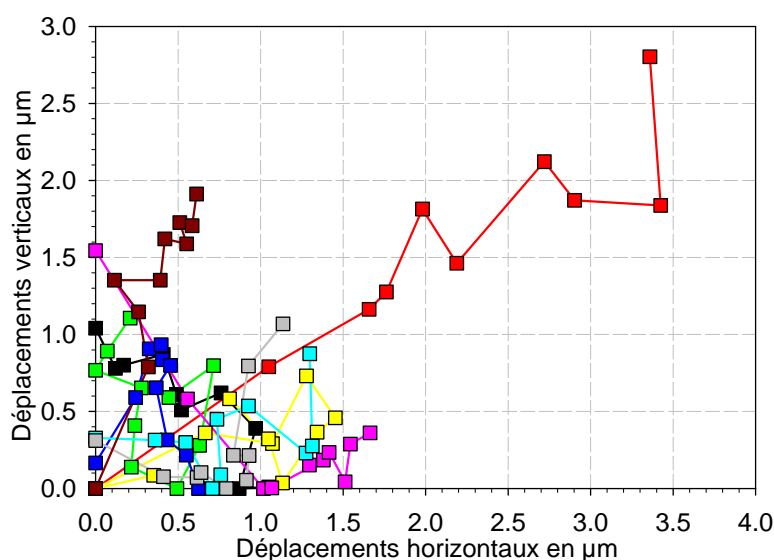


Figure II-9 : Déplacements des échantillons d' UO_2 analysés par $\mu\text{-NRA}$ au CENBG.

Ces déplacements ont également été corrigés sur les cartographies d'hélium. Pour ce faire, elles ont été subdivisées en plusieurs cartographies, recalées à l'instar des cartographies partielles d'uranium. Au LPS, l'observation en cours d'analyse de déplacements trop importants, qui auraient conduit à une troncature partielle de la cartographie, ont été corrigés en ligne dans la mesure du possible en déplaçant le point de référence du faisceau.

II.4.b.v Normalisation des cartographies d'hélium

Comme lors des mesures de relâchement d'hélium en ligne (voir partie II.6.c page 75), les comptages proton réalisés sur chaque pixel d'une cartographie d'hélium sont des mesures relatives de la quantité d'hélium au sein de l'échantillon, au point d'analyse considéré. La charge de mesure pour chaque pixel est égale à la charge totale d'analyse divisée par le nombre de pixels de la cartographie considérée. Au LPS comme au CENBG, la charge d'analyse totale a chaque fois été mesurée en comptant les charges collectées sur le porte-échantillon, polarisé positivement. Mais l'incertitude type d'une telle mesure de charge est typiquement de 5%. Afin de comparer les différents échantillons entre eux, les cartographies d'hélium ont été normalisées en se basant sur le signal RBS de la grille de nickel. Cette méthode présente beaucoup moins d'incertitude que la mesure de la charge d'analyse car le nombre de deutons rétrodiffusés sur les noyaux de Ni de la grille proportionnel à la charge réelle d'analyse est considérable. De plus, seule une petite zone de la grille de Ni (quelques % de la surface) est nécessaire. Ainsi le nombre de deutons rétrodiffusés est une mesure de charge relativement précise, sur laquelle l'incertitude est *a priori* une incertitude de comptage relativement faible.

Lors de l'analyse par μ -NRA de chaque échantillon, le spectre RBS du Ni sur une petite zone (zoneNi de la grille de Ni), a été extrait à partir du spectre total détecté sur la diode annulaire. La surface de zone Ni est notée S_{Ni} (en pixels de la cartographie). Le nombre de coups sur chaque canal du spectre Ni obtenu est noté N_{Ni} . La Figure II-10 montre le spectre Ni mesuré lors de l'analyse μ -NRA de l'échantillon tel qu'implanté, ainsi que la ROI qui a été choisie pour effectuer les comptages sur ce type spectre :

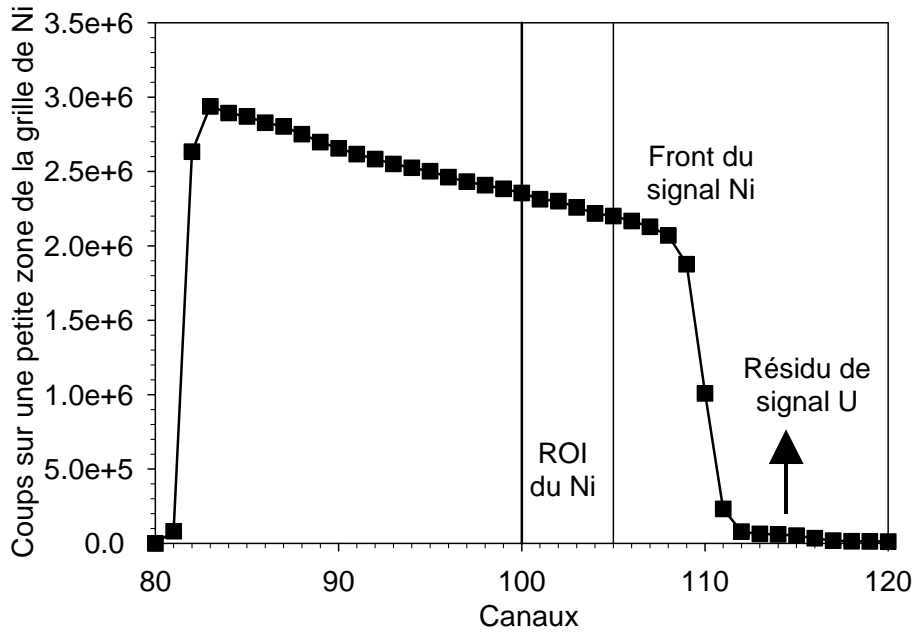


Figure II-10 : Spectre RBS du Ni, extrait des pixels situés sur une petite zone de la grille de Ni.

La ROI du Ni sur la Figure II-10 a été choisie en profondeur par rapport au front de surface pour éviter tout effet de surface, mais pas trop profondément non plus, car la partie gauche du spectre Ni est plus bruité.

L'intégrale du signal Ni normalisée par l'aire S_{Ni} pour chaque case est notée N_{Ni} , en coups.pixel⁻¹. Elle est calculée en intégrant le nombre de coups sur les pixels d'une petite zone de la grille de Ni, zoneNi, sur la ROI du Ni notée ROI-Ni. L'équation (2.5) présente le calcul réalisé, n_{ixy} représentant le nombre de coups sur chaque canal i , détecté lors de l'analyse d'un pixel de coordonnées $\{x;y\}$ à la surface de l'échantillon. Le calcul du spectre Ni brut est donné par la formule entre crochets du second membre de l'équation (2.5) :

$$N_{Ni} = \frac{\sum_{ROI-Ni} \left[\sum_{zoneNi} n_{ixy} \right]}{S_{Ni}} \quad (2.5)$$

Tout comme le signal Ni, le signal He de chaque cartographie est calculé en intégrant les coups détectés sur le détecteur à 0° sur une région d'intérêt notée ROI-He. Lors de chaque campagne d'analyse, un échantillon tel qu'implanté en ³He à une fluence connue Φ_I est analysé en μ -NRA.

Les cartographies d' ^3He obtenues lors de la campagne sont toutes normalisées par rapport à la cartographie d'hélium de cet échantillon de référence, homogène sur la case analysée. Le calcul consiste à faire le rapport des N_{Ni} pour normaliser les coups sur les pixels des échantillons par rapport à la référence telle qu'implantée. Les surfaces S des cases analysées sont délimitées par les trous de la grille en Ni. Les pixels $N\text{He}_{xy}$ d'une cartographie d'hélium, en pourcentages de la dose implantée dans l'échantillon de référence indicé par l'annotation Réf., sont calculés selon la relation (2.6) :

$$N\text{He}_{xy} = 100 \times \frac{\sum_{ROI-He} n_{ixy} / N_{Ni}}{\left[\sum_{ROI-He} \left[\sum_{x,y} n_{ixy} \right] / S \times N_{Ni} \right]_{Réf.}} \quad (2.6)$$

L'estimation de la fluence moyenne d'hélium Φ qui reste dans la case analysée après le recuit d'un échantillon est donnée par la relation (2.7) suivante. La fluence Φ ainsi calculée est donnée à titre de comparaison avec la fluence Φ calculée d'après la relation (2.16), à partir du profil d'hélium en profondeur de l'échantillon considéré. Il n'a par conséquent pas paru nécessaire dans ce cadre d'estimer l'incertitude sur la fluence présentée ici, calculée d'après les résultats expérimentaux de $\mu\text{-NRA}$.

$$\Phi = \Phi_I \times \frac{\left[\sum_{x,y} N\text{He}_{xy} \right]}{100 \times S} \quad (2.7)$$

Sur la Figure II-11 sont présentées les deux cartographies d' ^3He normalisées de $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ qui résultent de l'analyse des échantillons d' UO_2 frittés G11 et G10. G11 est tel qu'implanté, tandis que G10 a été recuit à 1180°C puis à 1280°C pendant une heure [Sauvage *et al.* 2005] :

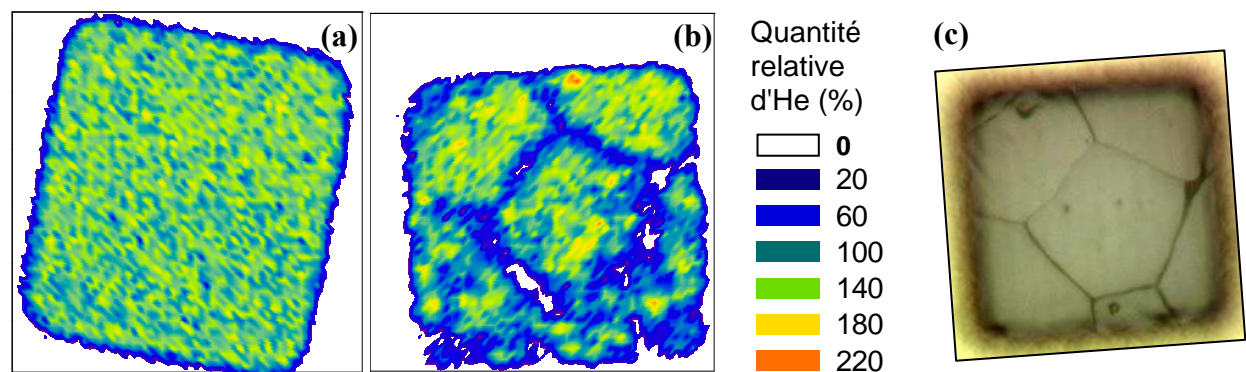


Figure II-11 : Cartographies d'hélium normalisées d'échantillons d' UO_2 implantés en $^3\text{He}^+$ de 1 MeV à $2 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He} \cdot \text{cm}^{-2}$: (a) G11 tel qu'implanté, (b) G10 recuit à 1180°C puis à 1280°C pendant une heure [Sauvage *et al.* 2005] et image optique correspondante (c).

Les zones dépourvues d'hélium au sein de la cartographie de l'échantillon G10, recuit à 1180°C puis à 1280°C pendant une heure, correspondent aux joints de grain visibles sur l'image optique de la case analysée. Étant donné que la statistique des cartographies issues des analyses par μ -NRA est très faible, le plus important est ici d'obtenir un fort contraste afin que les différences de relâchement à la surface du matériau en rapport avec sa microstructure locale soient bien visibles. Le calcul du relâchement d'hélium R total sur chacune des cases analysées, à partir des fluences Φ et Φ_1 , est ici secondaire. Il faut en outre rappeler que toutes les grandeurs présentées dans cette partie sont calculées en faisant l'hypothèse que le nombre de coups protons est proportionnel à la quantité d'hélium en chaque point analysé de la surface de l'échantillon, sans considérer les variations de la section efficace de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ en fonction de la profondeur (voir partie II.6.c page 75).

II.4.b.vi Quantification de l'hélium contenu à l'intérieur des grains

Une fois les cartographies normalisées par rapport au signal du nickel, les teneurs en hélium sont calculées dans un maximum de grains visibles sur les cartographies μ -NRA. (voir partie II.4.b.iii page 46). Pour ce faire, des bandes horizontales et verticales sont définies de manière à passer au centre des grains considérés, comme le montre l'image (a) de la Figure II-12. La moyenne des coups hélium sur la largeur de chaque bande est alors effectuée. La courbe obtenue est en pourcentage de la fluence d'hélium initialement implantée dans l'échantillon. Une zone est enfin sélectionnée au centre de chaque grain afin de connaître la dose d'hélium qu'il contient, comme le montre l'image (b) de la Figure II-12.

Sur une large zone des échantillons de référence non recuits, la dose d'implantation a chaque fois été contrôlée. Il a par ailleurs été constaté que l'origine principale de la dispersion des coups sur les pixels est bien l'incertitude de comptage [Sjöland *et al.* 2000]. L'incertitude sur la concentration d'hélium à l'intérieur des grains est également d'origine statistique.

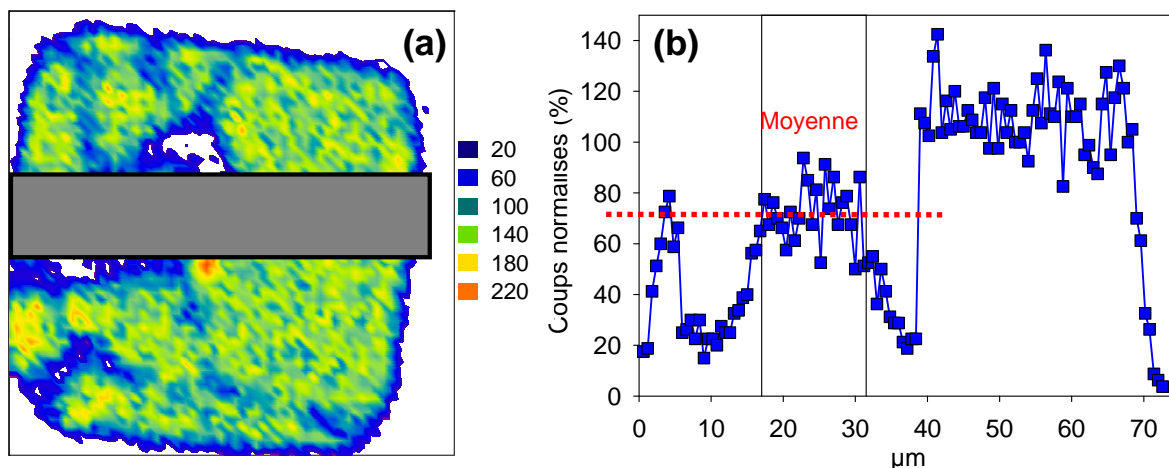


Figure II-12 : Calcul à partir d'une cartographie de la quantité d'hélium au centre d'un grain.

Des estimations de la taille des grains, tous visibles sur les images optiques de certaines cases analysées ont été effectuées dans la mesure du possible. L'image optique d'une case analysée est définie par un certain nombre de pixels. La taille de la grille de Ni apposée sur chaque échantillon permet d'avoir une estimation de la surface de cette case en μm^2 . Il suffit ensuite de dénombrer le nombre de pixels par lequel chaque grain est défini sur les images optiques pour en connaître la surface en μm^2 .

II.4.b.vii Quantification des distributions d'hélium aux joints de grain

En ce qui concerne la teneur en He dans les joints de grains, les données sont extraites de bandes horizontales et verticales sur les cartographies d'après la méthode décrite sur la Figure II-13 :

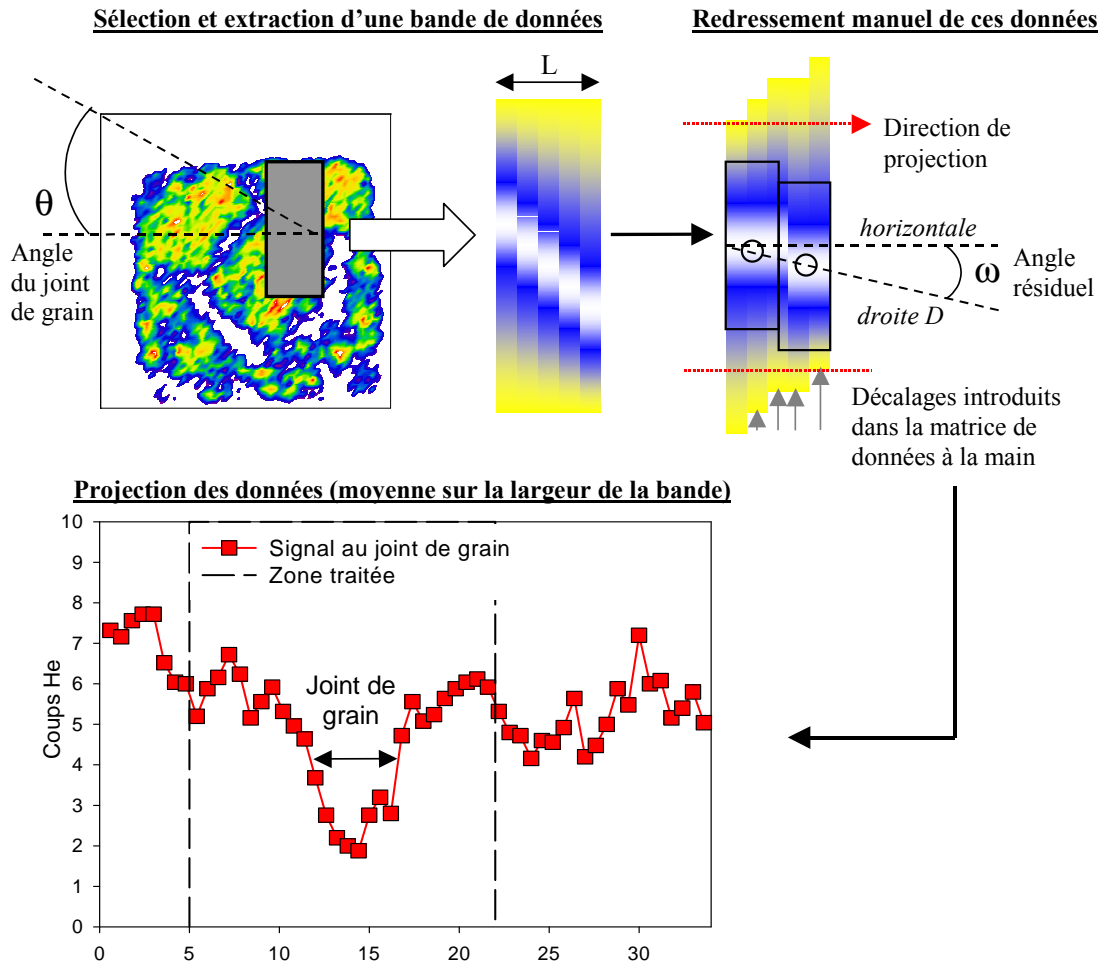


Figure II-13 : Étapes permettant l'obtention des signaux NRA aux joints de grain.

Une projection orthogonale du signal NRA au joint de grain est obtenue en moyennant simplement les coups sur la largeur de la bande de données. Dans chaque cas, l'inclinaison du joint de grain considéré par rapport à l'horizontale θ est relevé. Ensuite le joint de grain est redressé manuellement couche par couche. La projection de la distribution du faisceau perpendiculairement au joint de grain dépend de l'orientation initiale du joint de grain θ et de l'estimation, d'après la méthode décrite dans la partie II.4.b.ii page 45, des tailles de faisceau selon les axes X et Y, notées respectivement T_{FX} et T_{FY} . En faisant l'hypothèse que le faisceau est elliptique et que les axes de cette ellipse sont orientés suivant les directions des axes de mesure X et Y, la taille du faisceau perpendiculairement au joint de grain T_{F-JdG} peut être estimé par la relation (2.8) suivante :

$$T_{F-JdG} = \sqrt{\frac{(T_{FX} \times T_{FY})^2}{(T_{FY} \times \cos(\theta))^2 + (T_{FX} \times \sin(\theta))^2}} \quad (2.8)$$

La projection de l'intensité du faisceau sur un axe est supposée suivre une distribution gaussienne dont l'écart-type est déterminé par sa taille T_{F-JdG} . Quelle que soit la forme du signal d'He au joint de grain, le signal qui en résultera sur la cartographie He est la convolution de cette gaussienne avec la forme du profil d'He au joint de grain. C'est en effectuant ce type de convolution sur la concentration d'hélium perpendiculairement à un joint de grain que la simulation du signal aux joints de grain présentée sur la Figure II-14 a été réalisée.

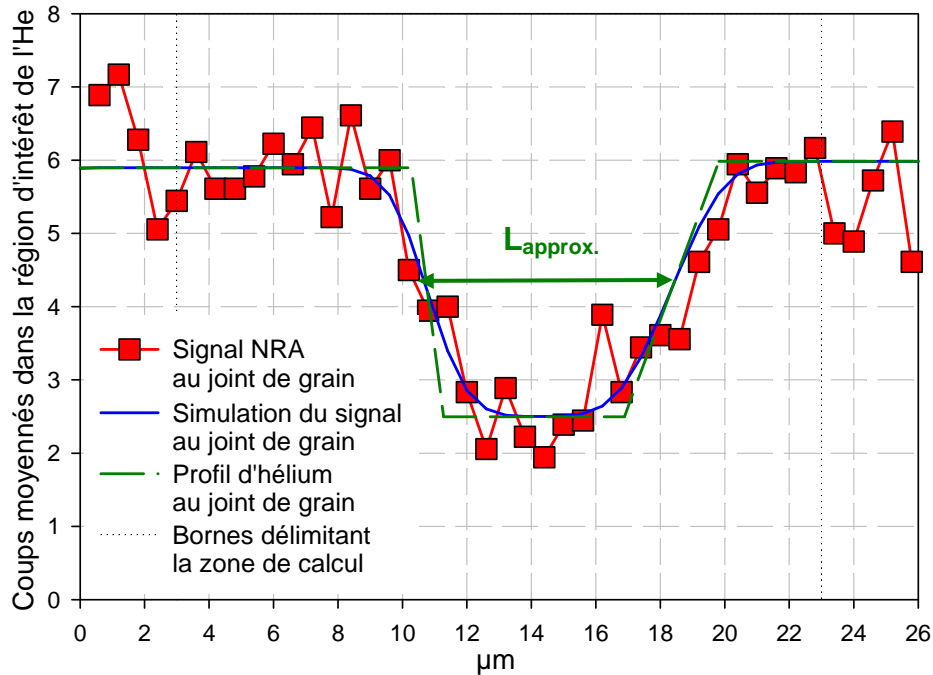


Figure II-14 : Estimation de la largeur de la déplétion d'hélium aux joints de grain $L_{approx.}$ calculée en simulant la concentration d'hélium perpendiculairement à ce joint de grain par une fonction multilinéaire délimitée par 2 rampes.

Une taille approximative L_{approx} de la largeur de la déplétion d'hélium au joint de grain est déduite de la simulation du signal au joint de grain. L_{approx} est égal à la FWHM de la déplétion d'hélium simulée. Il faut encore corriger L_{approx} grâce aux valeurs des angles θ et ω et de la largeur de la bande L relevés lors de l'extraction du signal au joint de grain (voir Figure II-13) afin d'obtenir une bonne estimation de la largeur de la déplétion d'hélium perpendiculairement au joint de grain L_{JdG} . Cette correction est effectuée en appliquant l'équation (2.9). La taille du pas de balayage du microfaisceau, ou encore la distance en μm qui sépare 2 pixels adjacents de la cartographie, est noté P_F :

$$L_{JdG} = \sqrt{(L_{approx.} \times \cos(\theta))^2 - (P_F \times L \times \cos(\omega))^2} \quad (2.9)$$

II.4.b.viii Les limites de la technique d'analyse par μ -NRA

Les conditions de température et d'irradiation peuvent influencer sur la diffusion de l'hélium contenu dans les échantillons. L'hélium contenu dans l' UO_2 a en effet migré pendant l'analyse dans certains cas.

Lors de l'analyse d'échantillons des lots P et R implantés en $^3\text{He}^+$ à 0,5 MeV ($R_p \sim 1 \mu\text{m}$) à une fluence de $1 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He} \cdot \text{cm}^{-2}$, le relâchement soudain de tout l'hélium contenu dans certains grains a été observé à trois reprises. Les trois charges d'analyse en D_2^+ de 1,2 MeV à partir desquelles l'hélium a été subitement relâché sont de 7,5 μC , de 7,5 μC et de 9 μC .

Ce relâchement brusque est due à l'exfoliation du dioxyde d'uranium à la profondeur d'implantation des deutons ($R_p \sim 4\mu\text{m}$), comme le démontrent les images optiques des cases étudiées avant et après leur analyse par microfaisceau. De telles images optiques sont exposées sur la Figure II-15 suivante :

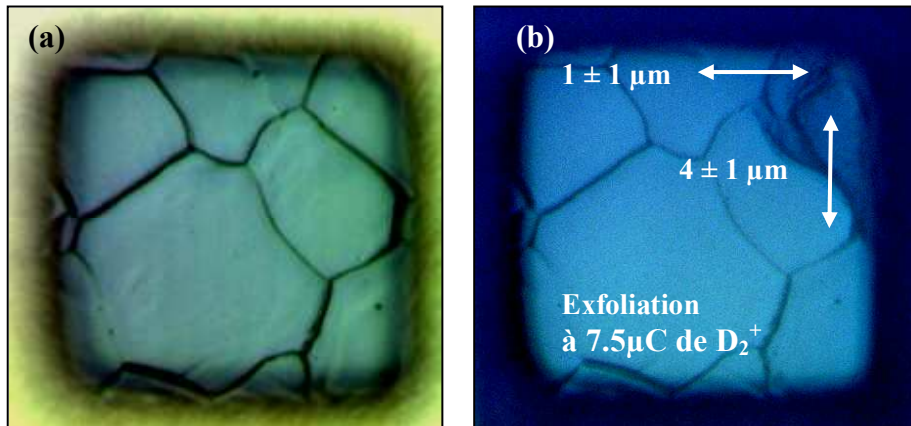


Figure II-15 : Images optiques en $\times 630$ d'une case de G31 avant analyse $\mu\text{-NRA}$ (a), et après (b).

Dans certains échantillons du lot G, implantés en $^3\text{He}^+$ de 1 MeV ($R_p \sim 2 \mu\text{m}$) à une fluence de $2 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He} \cdot \text{cm}^{-2}$, des tâches rosées ont été observées par microscopie optique au sein de certains grains (voir Figure II-17.a). Ces échantillons ont été recuits à des températures supérieures à 1100°C . Quelques grains exfoliés à partir de la profondeur d'implantation de l'hélium sont aussi observés à la surface de ce type d'échantillons. Une fine couche de Pt d'environ 20 nm a été déposée au GREMI sur des échantillons montés sous grille qui comportent de telles tâches rosées. Une fois la grille retirée, les cases comportant des tâches rosées ont ainsi pu être repérées et analysées en microscopie à force atomique (AFM) au CRMD. Les images AFM réalisées en mode "tapping" montrent que ces tâches rosées vont de pair avec un gonflement des grains sur des hauteurs atteignant le micromètre, comme le montre la Figure II-16 :

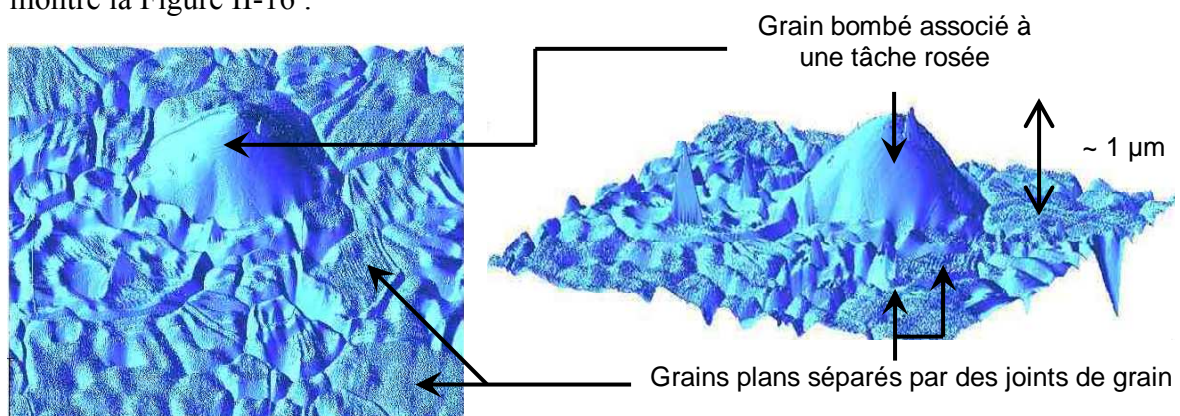


Figure II-16 : Image AFM de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ selon deux points de vue sur une zone de l'échantillon G46, sur laquelle une tâche rosée a été observée par microscopie optique.

L'analyse par μ -NRA des grains pourvus de tâches rosées a révélé le plus souvent une surconcentration en hélium au centre de ces grains, mais parfois au contraire une concentration très faible en hélium. La formation de tâches rosées est certainement le phénomène précurseur de l'exfoliation [Guilbert *et al.* 2003] dans les échantillons sur lesquels elles sont observées. Le relâchement total de l'hélium contenu dans une tâche rosée ainsi que dans un petit grain a été observé pendant une analyse μ -NRA à partir d'une charge d'analyse de 6 μ C de D_2^+ de 1,8 MeV. Cependant, l'exfoliation de la surface du grain n'a pas eu lieu dans ce cas. Ce relâchement est illustré sur la Figure II-17.

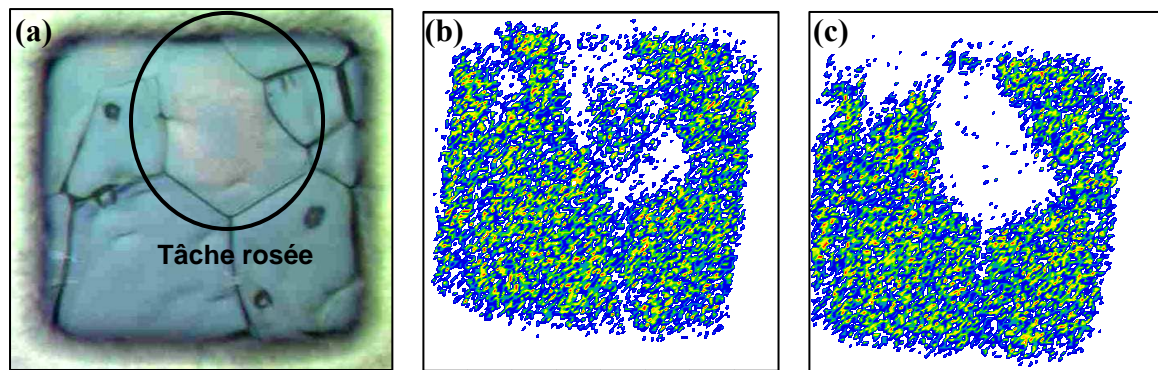


Figure II-17 : Image optique ($\times 630$) d'une case analysée sur l'échantillon G46 recuit à 1100°C (a), et cartographies d'hélium partielles au début (b) et à la fin de l'analyse par μ -NRA (c).

Notons pour finir que dans le cas d'une analyse, une partie de l'hélium contenu dans les joints de grain d'un échantillon a été relâchée à partir d'une charge d'analyse de 5 μ C de D_2^+ de 1,8 MeV. Quand la cartographie a évolué pendant l'analyse, seul le début des analyses a été conservé lors de la normalisation des cartographies d'hélium, au détriment de la statistique de comptage.

II.4.b.ix Détail des configurations expérimentales utilisées

Ci-dessous figure la description de la configuration utilisée dans le cadre des toutes premières analyses par μ -NRA, réalisées au CENBG :

- Énergie des deutons D^+ : 900 keV.
- Courant du faisceau : entre 80 pA et 200 pA.
- Distance échantillon - détecteur annulaire : 32 mm.
- Surface de la diode annulaire utilisée $\sim 73 \text{ mm}^2$.
- Angles extrêmes de détection sur le détecteur annulaire : 170.1° et 167.7° .
- Distance entre l'échantillon et le détecteur arrière à 0° : 8 - 10 mm.
- Surface de la diode arrière à 0° : 150 mm^2 .
- Temps d'analyse par point : 1 ms.
- Pas de faisceau P_F (distance entre 2 points) : 0,5 μ m.
- Temps d'incrémentation (passage d'un point au point suivant) : 1 μ s.
- Un filtre de 200 μ m d'Al a été disposé entre l'échantillon et le détecteur à 0° .
- Les e^- secondaires ne sont pas récupérés, le porte-échantillon n'étant pas polarisé.

Les points suivants décrivent les différentes configurations expérimentales mises en œuvre dans le cadre des analyses μ -NRA effectuées au LPS :

- Énergie des deutons :
 - o 900 keV D^+ ou 1800 keV D_2^+ dans le cas de l'analyse d'échantillons implantés en $^3He^+$ à 2 μm de profondeur (énergie d'implantation 1 MeV).
 - o 1200 keV D_2^+ dans le cas de l'analyse d'échantillons implantés en $^3He^+$ à 1 μm de profondeur (énergie d'implantation 0,5 MeV).
- Courant du faisceau : entre 150 pA et 210 pA.
- Distance échantillon - détecteur annulaire : 36 mm.
- Surface de la diode annulaire utilisée $\sim 73 \text{ mm}^2$.
- Angles extrêmes de détection sur le détecteur annulaire : 175.2° et 170.5° .
- Distance entre l'échantillon et le détecteur arrière à 0° : 8 - 10 mm.
- Surface de la diode arrière à 0° : 150 mm^2 .
- Temps d'analyse par point :
 - o 1 ms dans le cas des analyses avec des D^+ de 900 keV ou des D_2^+ de 1800 keV.
 - o 0,5 ms dans le cas des analyses avec des D_2^+ de 1200 keV.
- Pas de faisceau P_F (distance entre 2 points) :
 - o 0,5 μm pour les analyses avec des D^+ de 900 keV ou des D_2^+ de 1,8 MeV.
 - o 1 μm dans le cas des analyses avec des D_2^+ de 1200 keV.
- Temps de stabilisation du faisceau lors du passage d'un point au suivant : 10 μs .
- Un filtre de 200 μm d'Al a été disposé entre l'échantillon et le détecteur à 0° .
- Les électrons secondaires sont récupérés sur le porte-échantillon polarisé à +100 V.

II.4.c. Profils en profondeur

Le but de cette partie est de déterminer la meilleure configuration expérimentale dans l'objectif de déterminer par NRA, en utilisant la réaction $^3He(^2H, ^4He)^1H$, un profil d'hélium en profondeur dans le dioxyde d'uranium jusqu'à une profondeur de 2,5 μm dans l'échantillon. La discussion est axée sur le choix de la particule issue de la réaction nucléaire $^3He(^2H, ^4He)^1H$ qui va être détectée. Il faut également définir le meilleur angle d'incidence θ_{IN} du faisceau d'analyse, ainsi que le meilleur angle de sortie des particules θ_{OUT} par rapport à la normale de l'échantillon afin d'optimiser la résolution en profondeur de la méthode. La définition de ces angles est présentée sur la Figure II-18 :

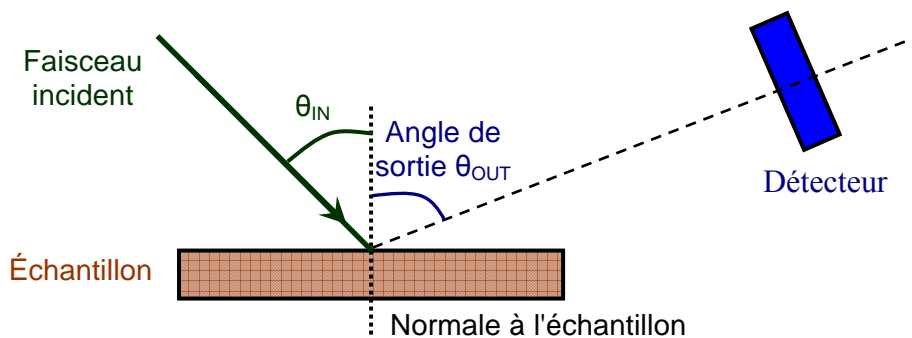


Figure II-18 : Définition des angles d'incidence θ_{IN} et de sortie θ_{OUT} en IBA.

Dans un premier temps, les meilleures configurations d'analyse en matière d'angles d'incidence et de détection vont être définies, en considérant la détection des protons puis celles des particules α issues des réactions ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$. Ensuite, afin de choisir quel produit de réaction doit être détecté, les résolutions en profondeurs des deux méthodes de détection dans la meilleure configuration expérimentale vont être calculées puis comparées.

Le calcul de la cinématique [Tesmer & Nastasi 1995] de la réaction exothermique ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ permet de connaître l'énergie des particules émises à un certain angle lors des réactions nucléaires entre des deutons incidents d'énergie E_0 et des noyaux d'hélium 3 de la cible, au repos. La section efficace de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ qui a été utilisée dans les calculs a été déterminée expérimentalement au CERI [Sauvage *et al.* 2004]. Les tables de pouvoir d'arrêt, les parcours ainsi que les dispersions spatiales des quatre particules impliqués dans la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ en fonction de leur énergie ont été estimés dans différents matériaux grâce au code de simulation SRIM 2003. Ces données ont été utilisées pour calculer l'énergie et la dispersion en énergie des produits de réaction détectés.

Sur la Figure II-19 sont présentées les énergies de détection des protons en fonction de la profondeur à laquelle ils sont générés dans l'échantillon. Les deux angles d'incidence testés sont de 0° et de 60° par rapport à la normale de l'échantillon. Dans le cas d'un faisceau incident θ_{IN} à 60° par rapport à la normale à la surface, les angles de sortie θ_{OUT} , 65° et 15° , correspondent respectivement à des angles de détection par rapport au faisceau de 5° et de 75° .

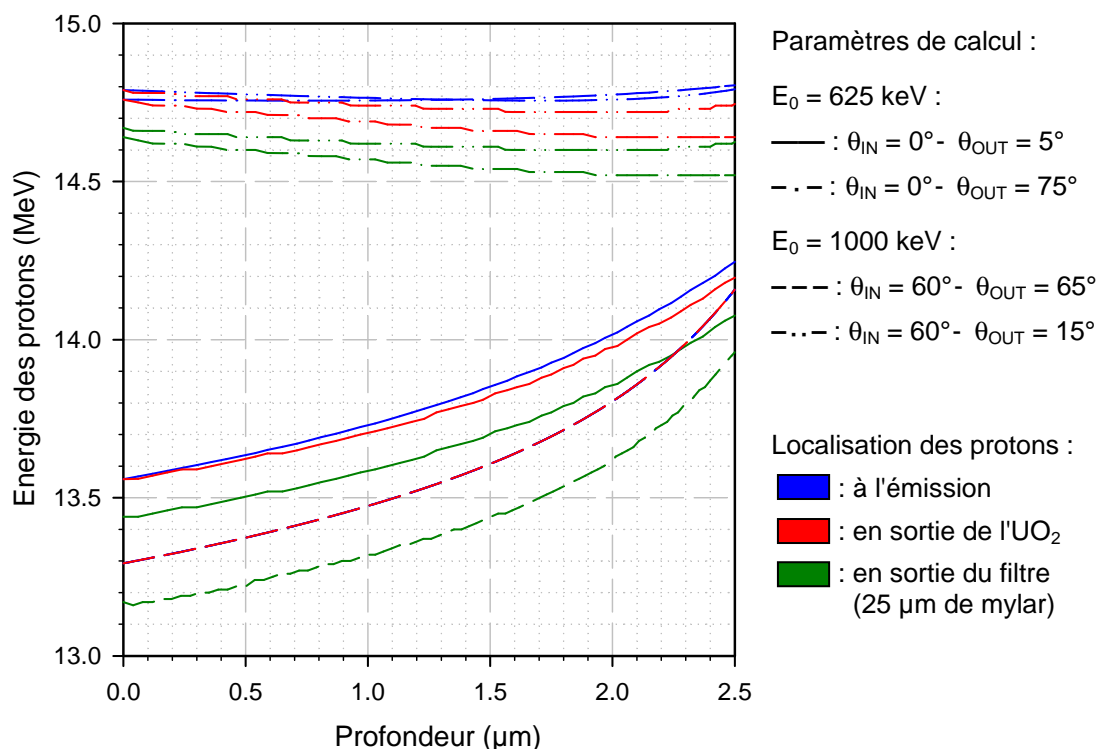


Figure II-19 : Énergie des protons lors de leur émission, de leur sortie en dehors de l'échantillon d' UO_2 analysé et après leur passage à travers un filtre en mylar de 25 μm d'épaisseur, dans 4 configurations expérimentales différentes.

Les différents angles ainsi que l'énergie des deutons incidents sont ajustés afin d'obtenir dans tous les cas une profondeur analysée d'environ 2,5 μm , déterminée pour 5% de la section efficace maximale. Pour une plus grande profondeur sondée, le classement de ces méthodes en termes de résolution en profondeur n'est pas modifié.

Dans les cas présentés ici, l'énergie d'émission des protons comprise entre 13,5 MeV et 15 MeV est très importante. La cinématique montre que l'énergie des protons augmente lorsque l'énergie des deutons incidents diminue, c'est-à-dire lorsque la profondeur augmente.

À haute énergie, le pouvoir d'arrêt des protons émis est très faible et l'énergie qu'ils perdent dans l' UO_2 est négligeable. Dans ce cas précis, la perte d'énergie des deutons amplifiée par la cinématique de la réaction est principalement à l'origine d'une différence d'énergie entre les protons émis à différentes profondeurs, donc à l'origine de la résolution en profondeur de la technique. Les différences d'énergie sont importantes dans les deux configurations expérimentales suivantes :

- Le faisceau est normal à l'échantillon et les protons émis sont détectés près de l'axe du faisceau : $E_0 = 625 \text{ keV}$, $\theta_{\text{IN}} = 0^\circ$ et $\theta_{\text{OUT}} = 5^\circ$.
- Le faisceau est incliné, il arrive sur l'échantillon en incidence rasante, et les protons émis sont détectés près de l'axe du faisceau : $E_0 = 1000 \text{ keV}$, $\theta_{\text{IN}} = 60^\circ$ et $\theta_{\text{OUT}} = 65^\circ$. Cette configuration, en termes de différences d'énergie, est meilleure que la précédente.

La zone de déplétion du détecteur utilisé doit être suffisamment importante pour que les protons y perdent toute leur énergie. Dans le cas de protons aussi énergétiques, c'est une contrainte supplémentaire à prendre en compte : en effet les détecteurs adaptés ont une résolution en énergie relativement faible, supérieure à 30 keV.

L'énergie très importante des protons permet sans peine de disposer un filtre en Mylar de 25 μm d'épaisseur, optimisé pour arrêter les deutons rétrodiffusés. Ainsi, le courant d'analyse peut être augmenté de manière importante sans que le détecteur ne sature.

Cependant, il faut garder à l'esprit que la dispersion en énergie des protons dans ce filtre est susceptible de dégrader la résolution en profondeur. La dispersion en énergie est définie comme l'écart-type de la distribution en énergie de la population transmise. La dispersion en énergie des protons a été calculée dans le cas des 2 meilleures configurations d'analyse retenues et est présentée sur la Figure II-20.

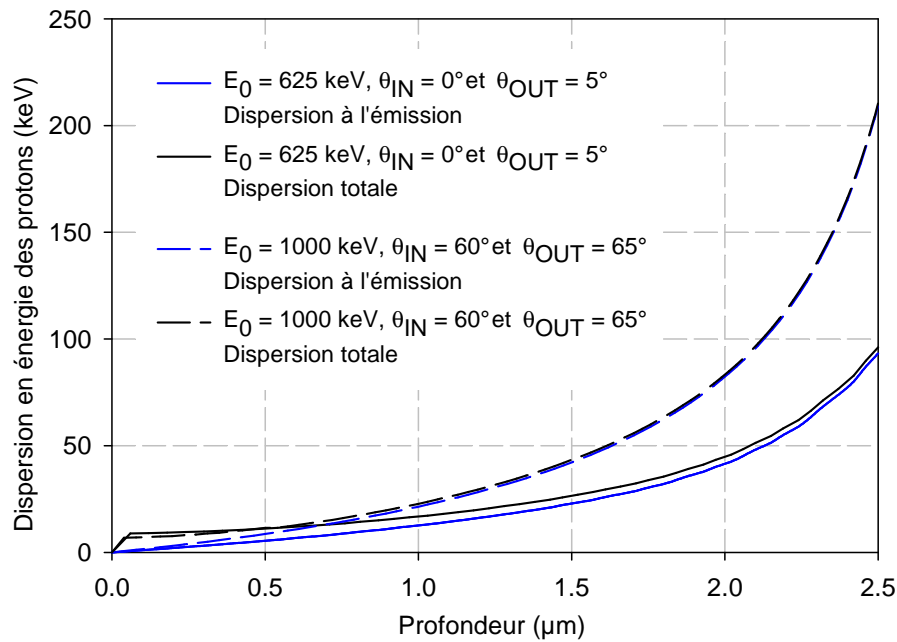


Figure II-20 : Dispersion en énergie des protons émis et totales, après leur passage à travers un filtre en Mylar de 25 μm d'épaisseur, dans deux configurations d'analyse favorables.

Les dispersions en énergie des protons à leur émission et en sortie du filtre en Mylar sont équivalentes. Le passage des protons à travers l'échantillon d' UO_2 et à travers le filtre en Mylar n'affecte donc pas significativement la dispersion en énergie des protons, qui a pour origine principale la dispersion en énergie des deutons incidents, amplifiée par la cinématique de la réaction. Ainsi, l'ajout d'un filtre en Mylar ne présente plus que des avantages. La configuration expérimentale qui présentait les différences d'énergie des protons les plus importantes est également celle qui présente les dispersions en énergie les plus élevées.

La détection des particules α dans le dioxyde d'uranium peut également être envisagée. Cependant, le spectre total détecté sur la diode comprend des signaux de multiples origines comme l'énergie des deutons rétrodiffusés sur les atomes d'uranium et les particules α émises par les noyaux émetteurs du matériau. Du fait de l'énergie relativement faible des α émis, le spectre de particules α est noyé parmi des signaux et un bruit de fond assez important.

Chaque réaction nucléaire entre un deuton et un atome d' ^3He génère l'émission de deux particules, une particule α et un proton, à des angles corrélés par la cinématique de la réaction $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$. Pour extraire les coups α des autres signaux reçus, il suffit de ne sélectionner que les coups qui sont reçus en coïncidence avec des protons aux angles d'émission correspondants. Cette contrainte impose un angle d'incidence θ_{IN} de 0° et un angle de détection θ_{OUT} proche de 0° . Dans ces conditions, la profondeur analysée dans l' UO_2 mesure 2,5 μm pour des deutons de 625 keV.

L'énergie des particules alpha détectées dans cette configuration expérimentale à l'émission et après avoir traversé l'échantillon de dioxyde d'uranium, est présentée sur la Figure II-21 sur la page suivante.

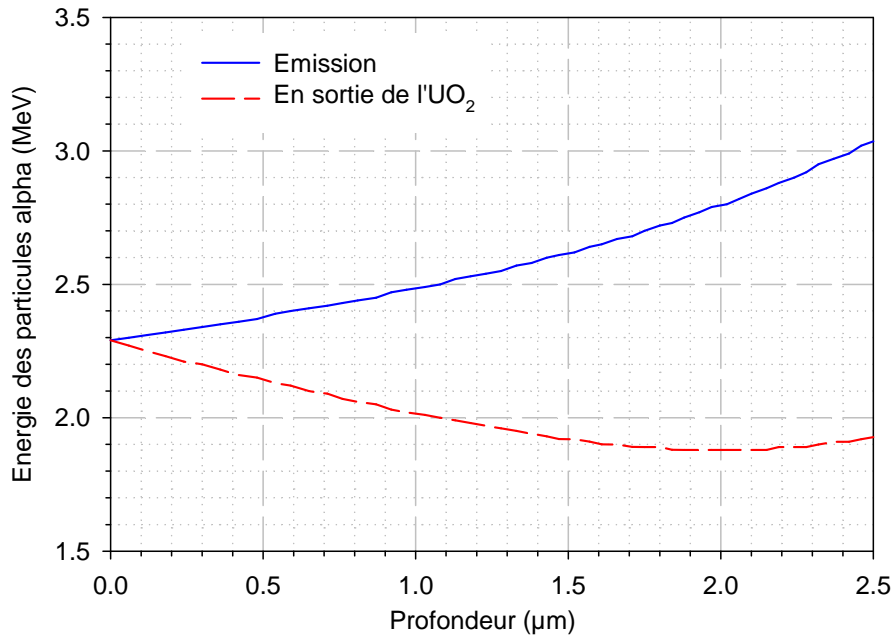


Figure II-21 : Énergie des particules α lors de leur émission et de leur sortie en dehors de l'UO₂ analysé, dans une configuration d'analyse de ^3He permettant leur détection en coïncidence.

L'énergie d'émission des particules α émises augmente avec la profondeur. Mais ici, la perte d'énergie de ces particules dans l'UO₂ est prépondérante, si bien que sur une large gamme de profondeurs, l'énergie des particules α effectivement détectées en dehors de l'échantillon diminue avec la profondeur d'émission (pente négative jusqu'à 1,5 μm). C'est donc la perte d'énergie du produit de réaction lors de son parcours dans le matériau analysé qui est dans ce cas à l'origine de la résolution en profondeur de la technique. Cette résolution est calculée grâce au logiciel RESNRA dans la partie II.5.b.i page 63. Elle est comparée sur la Figure II-22 aux résolutions en profondeur des deux techniques retenues en détection des protons :

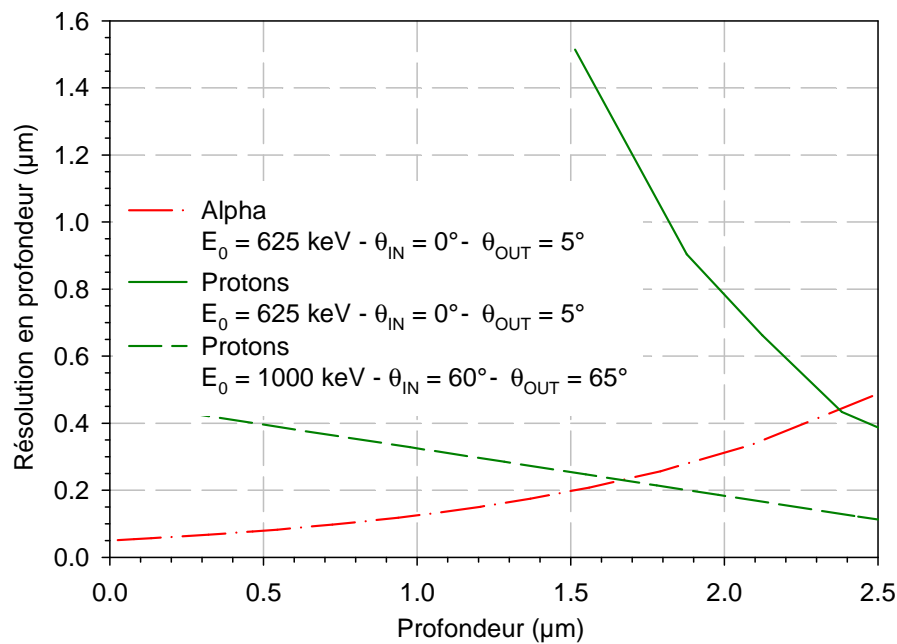


Figure II-22 : Résolutions en profondeur des trois techniques d'analyse envisagées afin de détecter par NRA ^3He en utilisant la réaction $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$.

Des deux techniques utilisant les protons, celle qui utilise un faisceau d'analyse incliné par rapport à la normale à la surface de l'échantillon est de loin la meilleure. La dégradation rapide de la résolution en surface quand l'angle d'incidence du faisceau diminue est certainement due dans ce cas à des différences d'énergie trop faibles devant la dispersion en énergie et la résolution du détecteur pour pouvoir être aisément discernées.

La zone sondée doit être plus profonde que les distributions d'hélium analysé car la diffusion d'hélium dans le volume des échantillons doit pouvoir être détectée. L'analyse de l'hélium jusqu'à 2,5 μm de profondeur est donc adaptée à des distributions implantées à 1 μm de profondeur. La résolution en profondeur de la méthode de détection des protons est meilleure que celle de la méthode de détection des particules α seulement entre 1,7 μm et 2,5 μm de profondeur, dans une zone dans laquelle les sections efficaces et donc la sensibilité des méthodes deviennent très faibles. À moins de vouloir analyser spécifiquement cette gamme de profondeurs, la meilleure méthode NRA utilisant la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ est sans conteste celle qui repose sur la détection des particules α . Cela est clairement illustré par la Figure II-23. Elle compare le profil d' ${}^3\text{He}$ de l'échantillon Q8 implanté à 1 μm de profondeur en hélium et extrait à partir d'un spectre α (a) avec les profils qui auraient été obtenus à partir de la détection des protons (b). La procédure mise en œuvre afin d'extraire les profils en profondeur est détaillée dans la partie II.5.b.ii page 66 :

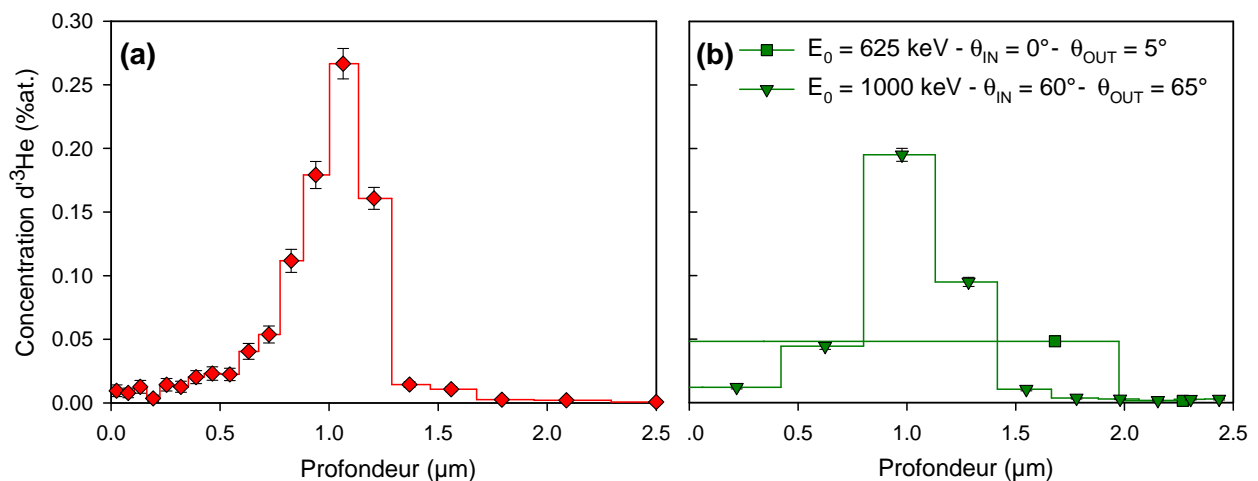


Figure II-23 : Profils en profondeur de l'échantillon Q8, obtenu à partir d'un spectre α (a) et recalculés en considérant les deux meilleures méthodes de détection des protons (b).

II.5. Optimisation de la technique NRA en coïncidence

II.5.a. Extraction des profils

En pratique, le spectre obtenu par la technique NRA est reproduit grâce à un logiciel de simulation. L'échantillon analysé est modélisé dans la plupart des logiciels, en particulier dans le logiciel SIMNRA 5.0 [Mayer 1997], par un matériau multicouche. Les couches de matériau successives de composition différente permettent de simuler les gradients de concentration de l'élément détecté au sein de l'échantillon analysé. Habituellement, la composition des couches est ajustée manuellement jusqu'à ce que les spectres expérimental et simulé se superposent.

Cependant dans le cadre de cette étude, une procédure automatique et objective (voir partie II.5.b.ii) a été développée [Martin *et al.* 2007] afin d'extraire les profils d'hélium en profondeur et de remplacer la procédure manuelle de traitement, jugée trop subjective. Le programme RESNRA qui s'appuie sur les simulations SIMNRA a été développé au CERI dans ce but.

II.5.b. Programme RESNRA

II.5.b.i Résolution en profondeur

Le calcul de la résolution en profondeur de la méthode revêt une importance considérable dans le traitement automatisé des spectres NRA. La résolution en profondeur d'une technique IBA est habituellement définie comme la plus petite différence de profondeur détectable δz , directement reliée à la plus petite différence d'énergie détectable δE sur le spectre de particules détectées dans des conditions données [Tesmer & Nastasi 1995].

Les sources de dispersion en énergie comprennent la résolution du détecteur, la dispersion en énergie des ions incidents ainsi que celle des ions détectés et la dispersion due à la géométrie de la configuration expérimentale utilisée. Comme la dispersion en énergie des ions détectés augmente au fur et à mesure qu'ils traversent l'échantillon, la résolution en profondeur se dégrade *a priori* avec la profondeur dans l'échantillon à laquelle les particules détectées sont émises. Pour calculer la résolution en profondeur à n'importe quelle profondeur, la plus petite différence d'énergie détectable δE doit être définie. En IBA non résonnantes, elle peut être reliée à un critère qui repose sur des considérations statistiques.

Considérons l'analyse par NRA d'un matériau épais contenant une concentration homogène de l'isotope analysé dans des conditions expérimentales données. Ce matériau étant modélisé par une cible multicouche, la réponse spectrale de cette analyse est la somme de n spectres, chaque spectre étant le résultat de l'analyse d'une couche. Une couche L_i d'épaisseur w_i centrée à la profondeur x_i va générer un spectre $S_i(E)$. La Figure II-24 montre la contribution de chacune des couches de matériau au spectre d'énergie total détecté suite à son analyse.

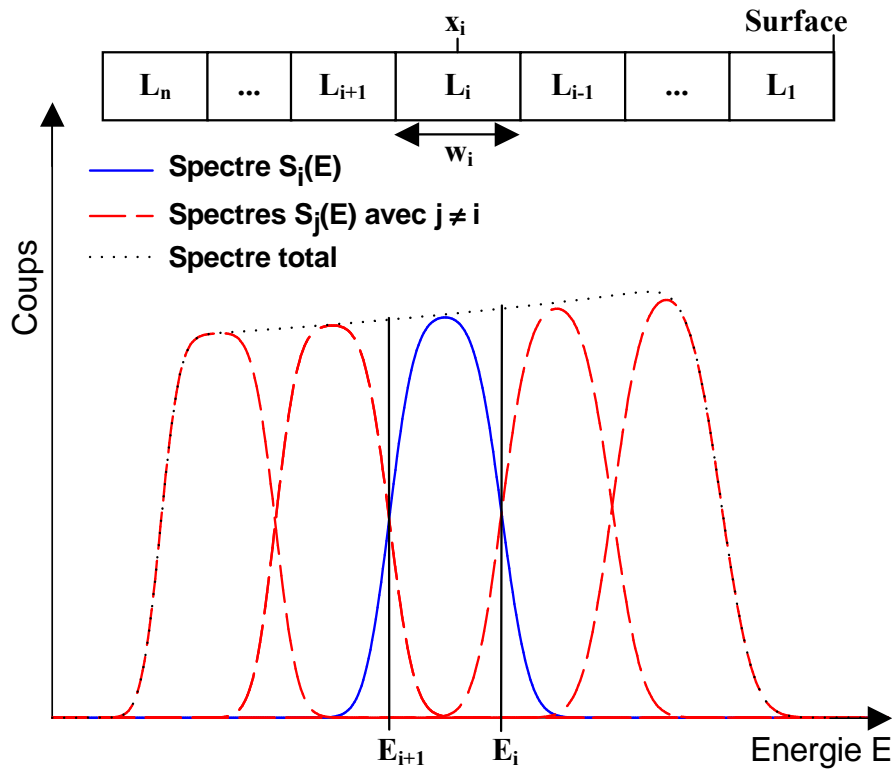


Figure II-24 : Signaux spectraux issus de l'analyse par NRA d'un matériau épais de composition homogène, subdivisé en une succession de couches relativement fines.

Le spectre $S_i(E)$ est intersecté par les autres spectres aux énergies E_{i+1} et E_i . La probabilité p_i pour que les particules détectées dans la gamme d'énergie $[E_{i+1}, E_i]$ soient émises à partir de la couche L_i est donnée par le rapport du nombre de coups dans $S_i(E)$ par le nombre total de coups dans cette gamme d'énergie, comme l'indique l'équation (2.10). Une approximation au premier ordre de ce rapport, proposée au dernier membre de l'équation (2.10), consiste à considérer que seules les particules provenant des trois couches L_{i-1} , L_i et L_{i+1} peuvent être détectées à des énergies comprises entre E_{i+1} et E_i :

$$p_i = \frac{\int_{E_{i+1}}^{E_i} S_i(E) dE}{\int_{E_{i+1}}^{E_i} \left[\sum_i S_i(E) \right] dE} \approx \frac{\int_{E_{i+1}}^{E_i} S_i(E) dE}{\int_{E_{i+1}}^{E_i} [S_{i-1}(E) + S_i(E) + S_{i+1}(E)] dE} \quad (2.10)$$

La probabilité p_i est directement corrélée à la gamme d'énergie $[E_{i+1}, E_i]$ et à l'épaisseur w_i de la couche L_i . Pour une probabilité donnée p_i , la plus petite différence d'énergie détectable est donnée par $\delta E = E_i - E_{i+1}$, la résolution en profondeur δx associée étant l'épaisseur w_i de la couche L_i à la profondeur x_i . Ainsi pour une probabilité P_c donnée, la résolution en profondeur peut être déterminée à toute profondeur en considérant trois couches successives, et en ajustant la taille des couches jusqu'à ce que les p_i prennent tous la même valeur P_c .

Le calcul de la probabilité p_i a pu être simplifié [Martin *et al.* 2007] en utilisant seulement deux couches successives, représentées sur la Figure II-25. Cette simplification, qui permet la résolution numérique du problème, a été effectuée grâce aux trois hypothèses suivantes :

- La dispersion en énergie des particules détectées ne dépend pas localement de la profondeur à laquelle elles ont été émises. La largeur des spectres résultant de l'analyse des trois couches consécutives L_{i-1} , L_i et L_{i+1} devrait être à peu près identique.
- Les pouvoirs d'arrêt et l'énergie d'émission des produits de réaction sont des fonctions localement linéaires de la profondeur. Par conséquent, l'énergie moyenne à laquelle les particules sont détectées est localement proportionnelle à la profondeur à laquelle elles ont été émises. Les différences d'énergie des maxima des trois spectres issus de l'analyse de trois couches de matériau consécutives L_{i-1} , L_i et L_{i+1} devraient être à peu près proportionnelles à l'épaisseur de matériau qui les séparent.
- La section efficace de la réaction est localement une fonction linéaire de la profondeur à laquelle les particules incidentes réagissent avec les atomes détectés. La corrélation entre le nombre de coups sur les trois spectres $S_{i-1}(E)$, $S_i(E)$ et $S_{i+1}(E)$ et les positions de couche x_{i-1} , x_i et x_{i+1} devrait être linéaire.

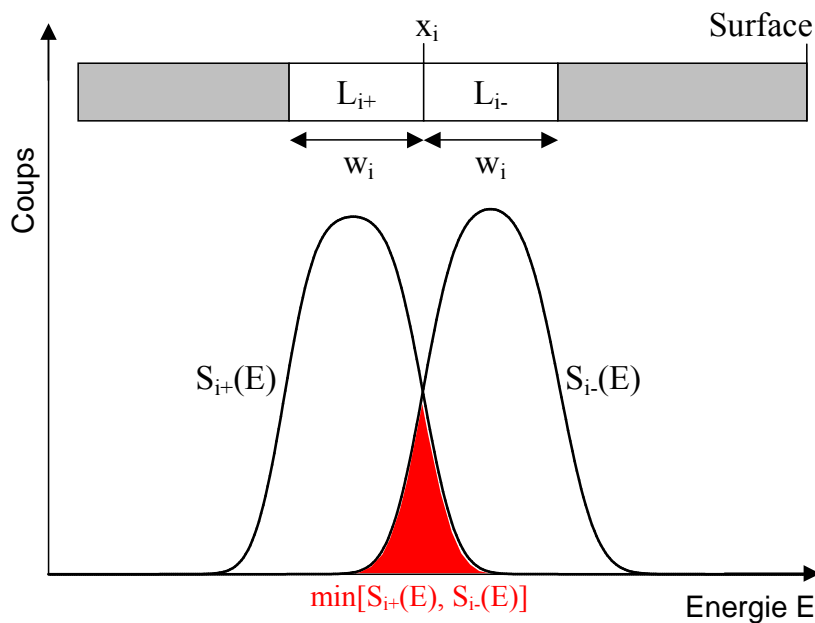


Figure II-25 : Configuration de deux couches de matériau successives L_{i-} et L_{i+} utilisées pour le calcul de la résolution en profondeur.

L'expression mathématique simplifiée (2.11), qui permet le calcul de la probabilité p_i en considérant seulement deux spectres $S_{i-}(E)$ et $S_{i+}(E)$ issus de l'analyse NRA de deux couches de matériau consécutives L_{i-} et L_{i+} , est :

$$p_i \approx 1 - \frac{\int_E \min[S_{i-}(E), S_{i+}(E)] dE}{\frac{1}{2} \int_E [S_{i-}(E) + S_{i+}(E)] dE} \quad (2.11)$$

En appliquant l'équation (2.11), il est possible de faire en sorte que les probabilité p_i soient égales à une même valeur P_c donnée. Il suffit pour cela d'ajuster l'épaisseur w_i des deux couches L_{i-} et L_{i+} . Ainsi, la résolution en profondeur de la méthode, donnée par w_i , peut être déterminée en tout point x_i pour une certaine probabilité P_c . L'étude publiée à ce sujet [Martin *et al.* 2007] a montré que la probabilité P_c pour laquelle le calcul de la résolution doit être réalisé est de 68,26%, probabilité qui correspond à la définition de l'écart type d'une distribution normale. L'incertitude sur la localisation de l'hélium est ainsi une incertitude type [Sjöland *et al.* 2000].

La Figure II-26 présente la résolution en profondeur de l'analyse par NRA de ^3He dans le dioxyde d'uranium en utilisant un faisceau d'analyse de deutons D^+ de 625 keV. Pour le calcul de la résolution, le logiciel baptisé RESNRA [Martin *et al.* 2007] a été développé en Visual Basic au CERI. Cet utilitaire utilise les spectres calculés par le logiciel de simulation SIMNRA 5.0, comme cela est décrit dans la partie qui suit :

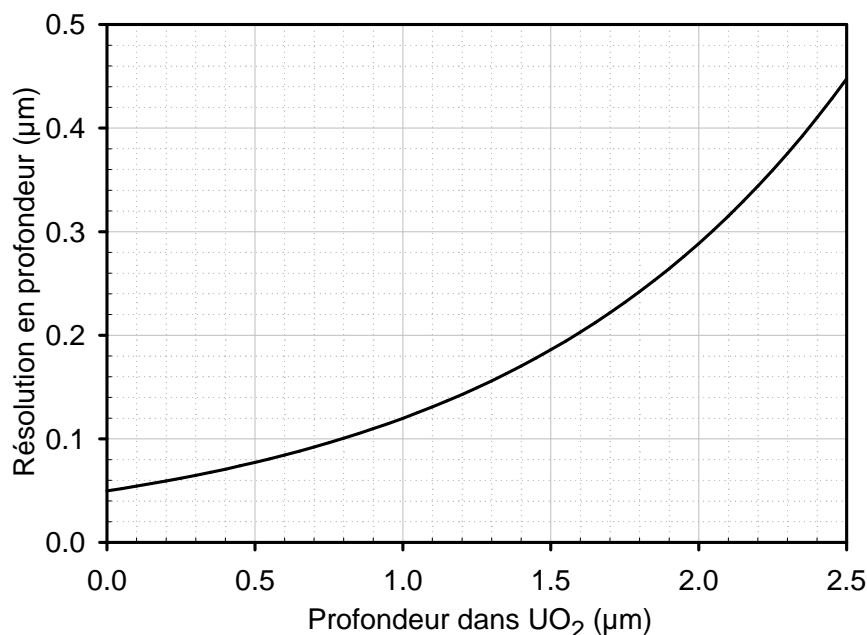


Figure II-26 : Résolution en profondeur de la méthode NRA dans l'UO₂ avec des D^+ de 625 keV.

II.5.b.ii Extraction automatisée des profils d'hélium en profondeur

Afin d'extraire les profils d'hélium automatiquement à partir des spectres expérimentaux obtenus par NRA, l'expérience a démontré que la taille des couches successives qui simulent l'échantillon analysé doit être soigneusement choisie [Martin *et al.* 2007]. L'épaisseur des couches en fonction de leur position en profondeur doit suivre la résolution en profondeur de la méthode. Le logiciel RESNRA permet le calcul de la résolution en profondeur $\text{Rés}(x)$ en fonction de la profondeur x en s'appuyant sur le logiciel de simulation SIMNRA 5.0 [Mayer 1997]. Les épaisseurs w_i et les positions centrales x_i des couches successives L_i qui vont permettre de simuler les concentrations au sein du matériau analysé sont calculées par RESNRA de manière à ce que $w_i(x_i)$ soit égale à $\text{Rés}(x_i)$. La détermination de la taille et de la position des couches successives revient à résoudre le système d'équations (2.12).

$$\begin{cases} x_i = \frac{w_i}{2} + \sum_{j=1}^{i-1} w_j \\ w_i = Rés(x_i) \end{cases} \quad (2.12)$$

La Figure II-27 montre la série des vingt spectres $S_i(E)$ déduits de la simulation par le logiciel SIMNRA 5.0 de l'analyse NRA de couches consécutives L_i d' UO_2 qui contiennent une concentration C_0 d' d^3He (1 %at.). Ces couches de matériau successives sont analysées avec des deutons D^+ de 625 keV pour une charge d'analyse Q_0 . La taille des couches d' UO_2 augmente avec leur position en profondeur au sein de l'échantillon suivant la résolution en profondeur présentée sur la Figure II-26 :

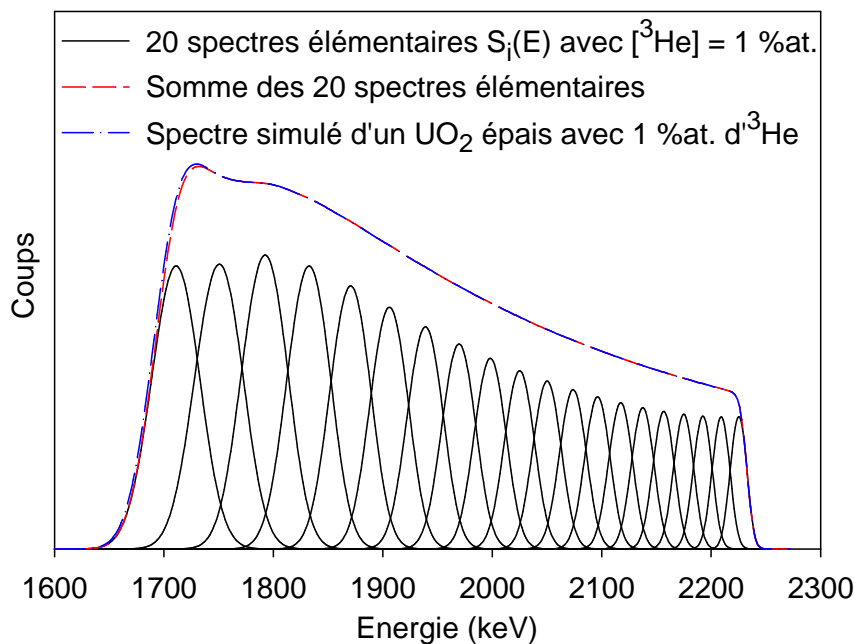


Figure II-27 : Spectres $S_i(E)$ issus de la simulation par SIMNRA de l'analyse NRA à 625 keV des couches d' UO_2 successives permettant l'extraction automatisée des profils d^3He .

Tous les spectres sur la Figure II-27 semblent se croiser à la même hauteur relative, ce qui est un résultat pertinent, étant donné leur forme semblable. La somme de tous les spectres élémentaires, simulations des couches d' UO_2 contenant 1 %at. d^3He dans une matrice exempte d'hélium, est identique au spectre issu de la simulation d'un échantillon d' UO_2 épais contenant 1 %at. d^3He . Ceci indique que les variations de concentration d^3He autour de 1 %at. dans chaque couche n'induisent pas de variations de pouvoir d'arrêt suffisamment importantes pour influencer sur le parcours des ions et donc sur les spectres d^3He des couches plus profondes. Ainsi, il est possible de faire une combinaison linéaire de ces spectres élémentaires pour retrouver les spectres expérimentaux et en déduire les profils d'hélium en profondeur dans l' UO_2 .

Soit C_i la concentration moyenne d^3He dans les couches L_i , Q_{exp} la charge totale de l'analyse NRA du matériau et $S_{exp}(E)$ le spectre expérimental qui en résulte. Le profil d'hélium simulé $S_{sim}(E)$ peut être exprimé comme une combinaison linéaire (2.13) des spectres simulés $S_i(E)$ déterminés pour une concentration d'hélium C_0 et une charge d'analyse Q_0 .

$$S_{sim.}(E) = \frac{Q_{exp.}}{C_0 Q_0} \sum_i C_i \times S_i(E) \quad (2.13)$$

Le problème revient ensuite à superposer au mieux le spectre simulé $S_{sim.}(E)$ avec le spectre expérimental $S_{exp.}(E)$. Pour cela, un algorithme de type GRG2 [Lasdon & Warren 1983], en pratique par le biais de l'utilisation de la macro Solveur du logiciel Microsoft Excel, permet de déterminer le jeu de concentrations C_i qui minimise la différence χ^2 , calculée par la relation (2.14), entre le spectre expérimental et le spectre simulé :

$$\chi^2 = \frac{\int_E [S_{exp.}(E) - S_{sim.}(E)]^2 dE}{\left[\int_E S_{exp.}(E) dE \right]^2} \quad (2.14)$$

L'algorithme GRG2 converge sans aucune contrainte de calcul vers un unique jeu de concentrations d'hélium C_i qui définit le profil d'hélium en profondeur obtenu. Le profil de l'échantillon P9 tel qu'implanté en $^3\text{He}^+$ de 500 keV à une fluence de $9 \times 10^{15} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$ est présenté sur la Figure II-28, ainsi que les spectres expérimental et simulé pour lesquels l'écart χ^2 a été numériquement minimisé :

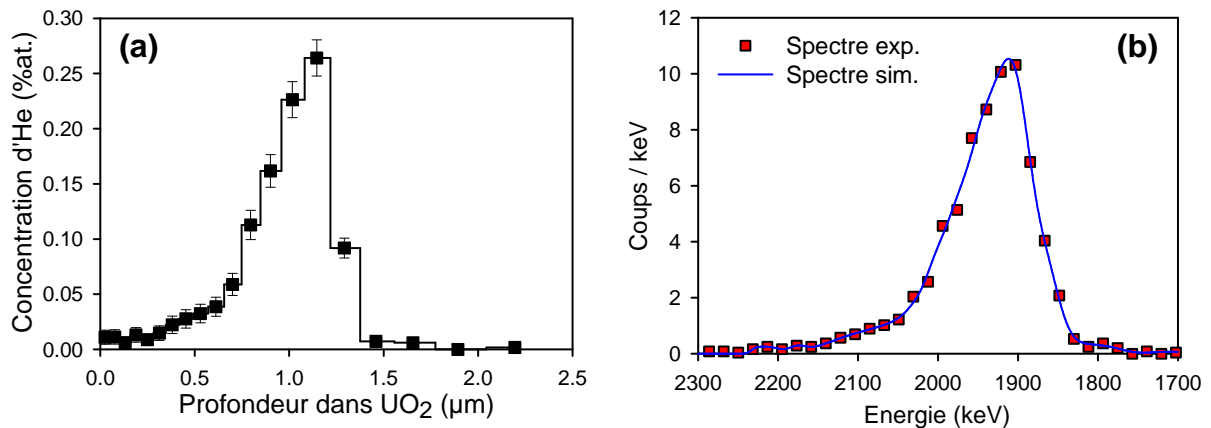


Figure II-28 : Profil d'hélium en profondeur de l'échantillon d'UO₂ P9, implanté en $^3\text{He}^+$ à 500 keV à une fluence de $9 \times 10^{15} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$ (a), et simulation automatisée du spectre α expérimental qui en a permis l'extraction (b).

Les barres d'erreur ΔC_i sur les concentrations d'hélium est une incertitude composée de deux erreurs non corrélées, dont le calcul est détaillé dans l'équation (2.15). Elles comprennent l'incertitude sur la charge d'analyse ϵ_Q , ainsi que les incertitudes de comptage par rapport aux couches L_i correspondantes. Les incertitudes de comptage sont calculées à partir des nombres de coups N_i sur les spectres qui résultent de la simulation des couches L_i , et dont la somme constitue le spectre total $S_{sim.}(E)$:

$$\Delta C_i \approx C_i \times \sqrt{\epsilon_Q^2 + \frac{1}{N_i}} \quad (2.15)$$

L'incertitude associée à la superposition des spectres expérimental et simulé, corrélée au coefficient χ^2 , a ici été négligée dans ce calcul. En effet, une excellente corrélation entre les données expérimentales et simulées a jusque-là toujours été constatée lors du traitement des analyses NRA de l'hélium dans l'UO₂.

II.5.b.iii Caractéristiques des profils d'hélium obtenus

Quatre grandeurs quantitatives permettent de caractériser les profils d'hélium en profondeur extraits. Les trois caractéristiques principales de la distribution d'hélium sont la concentration maximale C_{\max} d'hélium à l'intérieur de cette distribution, la position P_{\max} de ce maximum et la largeur à mi-hauteur FWHM de la distribution. En outre, comme les profils d'hélium sont souvent asymétriques, la profondeur moyenne à laquelle l'hélium se trouve, définie par la médiane de la distribution d'hélium et désignée classiquement par R_p , qui n'est pas strictement égale à la position du maximum du profil P_{\max} , a également été calculée. Les erreurs sur ces quatre paramètres sont directement corrélées aux barres d'erreur verticales sur les concentrations et à l'épaisseur des couches des profils d'hélium en profondeur qui leur correspondent.

Par ailleurs, la fluence d'hélium à l'intérieur de l'échantillon Φ peut être calculée en intégrant le profil obtenu. Soient w_i l'épaisseur en at.cm^{-2} des couches utilisées afin de simuler les gradients de concentration à l'intérieur de l'échantillon, et C_i les concentrations d'hélium dans les couches qui définissent le profil en profondeur, alors la fluence en at.cm^{-2} d'hélium à l'intérieur de l'échantillon est donnée par la relation (2.16) suivante :

$$\Phi = \sum_i w_i C_i \quad (2.16)$$

La corrélation entre les données expérimentales et simulées étant toujours excellente, l'incertitude associée à la superposition des données expérimentales et des données simulées est négligée comme précédemment. En considérant que lors de l'extraction du profil, le nombre de coups total N_{sim} dans le spectre $S_{\text{sim}}(E)$ est une mesure physique de la fluence d'hélium à l'intérieur de l'échantillon, l'incertitude type sur la fluence $\Delta\Phi$ est donc une incertitude combinée, somme quadratique (2.17) de l'incertitude de comptage associée au nombre de coups N_{sim} du spectre simulé, et de l'incertitude sur la charge d'analyse ϵ_Q :

$$\Delta\Phi \approx \Phi \times \sqrt{\epsilon_Q^2 + \frac{1}{N_{\text{sim}}}} \quad (2.17)$$

Le relâchement d'hélium R d'un échantillon recuit peut être simplement calculé à partir de la fluence Φ dans l'échantillon après recuit et de la fluence Φ_I initialement implantée en appliquant l'équation (2.2) page 43. Ces deux fluences peuvent être déterminées avec une bonne précision en intégrant les profils d'hélium d'après la relation (2.16). L'incertitude sur le relâchement ainsi calculé est alors donné par l'équation (2.18) :

$$\Delta R = \left(100 - \frac{\Phi}{\Phi_I}\right) \times \left[\frac{\Delta\Phi}{\Phi} + \frac{\Delta\Phi_I}{\Phi_I} \right] \quad (2.18)$$

La forme développée de cette équation ressemble beaucoup à l'expression de l'incertitude sur le relâchement donnée par la relation (2.4). Cependant, les incertitudes de comptage associées aux profils d'hélium en profondeur et aux N_{sim} , typiquement de 3000 coups, sont bien inférieures à celles qui sont associées aux mesures de relâchement en ligne, qui comptent chacune quelques centaines de coups.

Bien que les mesures de relâchement en ligne donnent de précieuses informations sur les cinétiques de relâchement au cours des isothermes de recuit, les profils en profondeur permettent de déterminer le taux de relâchement à la fin des recuits avec une bien meilleure précision.

II.6. Présentation de l'outil d'analyse DIADDHEM

Au CERI, l'étude de la diffusion de ^3He dans différents matériaux solides (UO_2 , tungstène, monazite, SiC , verre nucléaire R7T7...) représente une activité en plein essor. L'épaisseur des échantillons utilisés dans le cadre de ces études est typiquement de quelques centaines de micromètres. Les échantillons sont implantés en ^3He au VDG du CERI à des profondeurs de l'ordre du micromètre. Le comportement de ^3He en fonction de la température est notamment étudié en réalisant des recuits *in situ* sous vide secondaire des échantillons analysés par NRA dans un nouveau dispositif expérimental installé sur une ligne de faisceau du VDG du CERI : le Dispositif d'Analyse de la Diffusion du Deutérium et de l'HElium dans les Matériaux (DIADDHEM). Cet appareil totalement automatisé permet une acquisition des données expérimentales rapide et reproductible.

L'originalité de ce système réside dans son mode de détection qui permet un gain en sensibilité d'un facteur 100 en ce qui concerne la détection par NRA des atomes d' ^3He ou de ^2H . Ses spécificités sont l'implantation d'hélium ou de deutérium entre -160°C et 1400°C et le suivi en fonction de la température de la désorption d' ^3He ou de ^2H avec une fréquence de mesure de l'ordre de 30 secondes. Les équipements principaux de cet ensemble sont une tête goniométrique motorisée (deux translations et deux rotations), un four à bombardement électronique, un système de refroidissement par pinces rétractables et trois détecteurs de particules. Le cœur de ce dispositif est présenté sur la Figure II-29, après son démontage de la tête goniométrique :

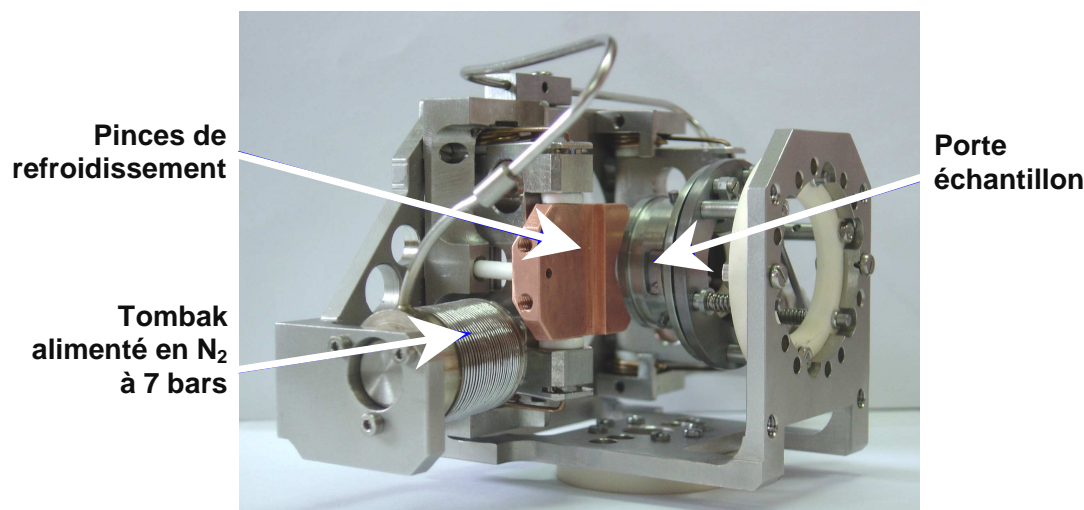


Figure II-29 : Cœur du dispositif DIADDHEM.

Les difficultés majeures dans la conception de cet outil étaient d'allier les hautes températures avec les techniques d'analyse par faisceau d'ions, tout ceci dans un encombrement restreint. Les différentes étapes de ce projet (cahier des charges, étude mécanique, réalisation, implantation sur l'accélérateur et validation) ont été réalisées en collaboration étroite avec les services techniques, de mécanique, d'électronique et d'informatique du CERI.

Le relâchement de l'hélium 3 introduit par implantation est mesuré en suivant le taux de protons issus de la réaction nucléaire ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^1\text{H}){}^4\text{He}$ pendant le recuit sous vide des échantillons (voir partie II.4).

Les profils en profondeur sont réalisés à température ambiante en utilisant la technique de détection en coïncidence, dans laquelle les deux produits de la réaction (particules α et protons) sont détectés. Il faut cependant noter que les premiers profils d'hélium dans l' UO_2 ont été mesurés grâce à cette technique, mais en dehors du dispositif DIADDHEM, qui était alors en phase de développement.

II.6.a. Les mesures de charge d'analyse dans DIADDHEM

Le nombre de particules détectées est proportionnel au nombre de particules incidentes envoyées sur l'échantillon analysé. Dans la mesure où les particules incidentes sont chargées, la connaissance de la charge d'analyse permet l'interprétation quantitative des données expérimentales.

Tout d'abord, il faut préciser qu'il est impossible de mesurer une charge d'analyse sur un échantillon recuit par un four à bombardement électronique, en polarisant par exemple le porte-échantillon. Au CERI, le dispositif utilisé pour mesurer la charge pendant les analyses est un doigt tournant qui n'intercepte qu'une partie des charges en amont du faisceau d'analyse. Une cage de Faraday qui stoppe le faisceau et en capte toutes les charges permet de mesurer la charge réelle d'analyse mais cette cage de Faraday doit être escamotée pendant l'analyse de l'échantillon. Elle est munie d'un repousseur d'électrons afin d'éviter la sortie des électrons secondaires. Ces dispositifs sont schématisés sur la Figure II-30 :

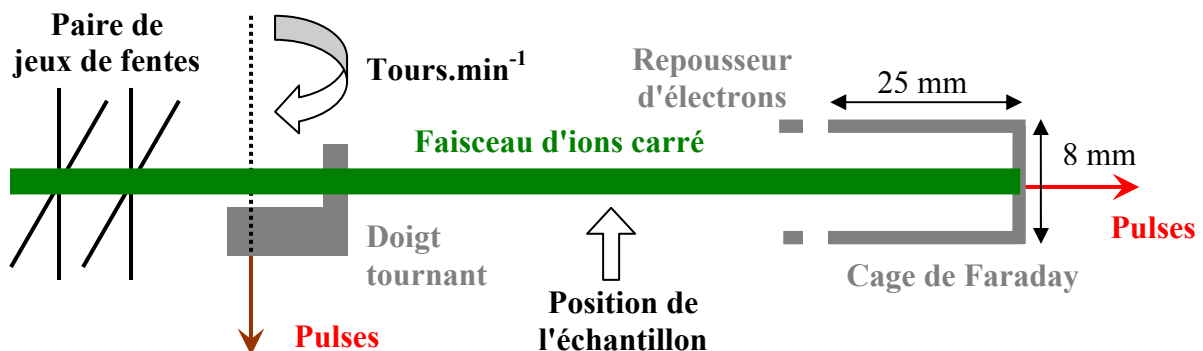


Figure II-30 : Schéma des dispositifs de mesure de charge.

Soient Q_{DT} et Q_{CF} les charges mesurées respectivement par le doigt tournant et la cage de Faraday pendant un temps donné, pour un faisceau d'analyse donné. Si le faisceau d'analyse est stable, le rapport R_Q des courants mesurés par le doigt tournant et la cage de Faraday, donné par la relation (2.19), est constant.

$$R_Q = \frac{Q_{CF}}{Q_{DT}} \quad (2.19)$$

Ce rapport est indépendant de la vitesse de rotation du doigt tournant et peu dépendante de la géométrie du faisceau, pour des faisceaux qui mesurent entre 0,5 mm et 3 mm de côté. La connaissance de ce rapport R_Q permet de connaître la charge réelle d'analyse reçue par l'échantillon uniquement grâce à la charge mesurée sur le doigt tournant. Des mesures fréquentes de R_Q sont donc réalisées en disposant la cage de Faraday dans l'axe du faisceau. Les mesures de charge en IBA sont données habituellement avec une précision de $\pm 5\%$.

Au CERI, la reproductibilité de la mesure de charge a été testée en appliquant la procédure expérimentale suivante : un échantillon d' UO_2 a été analysé une soixantaine de fois avec un faisceau de particules α d'énergie 2 MeV et d'angle d'incidence 0° par rapport à la normale de l'échantillon et une charge d'analyse de $0,5 \mu C$. Pour chaque analyse, le nombre de particules α rétrodiffusées sur les atomes d'uranium près de la direction du faisceau a été dénombré, dans une certaine gamme d'énergie fixée. La dispersion relative du nombre d'ions 4He rétrodiffusés (supérieur au million) est inférieure à 2%. Cependant, en considérant que le nombre de mesures est relativement faible, l'incertitude a été majorée à 3%, comme le montre la Figure II-31 suivante. Dans la suite de ce rapport, l'incertitude type ϵ_Q sur les charges d'analyses mesurées au CERI est assimilée systématiquement à cette dispersion de 3% :

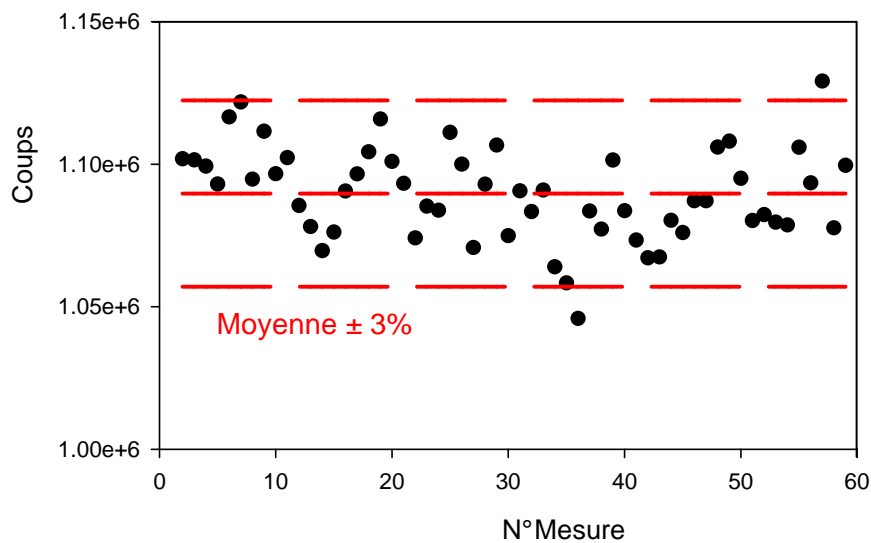


Figure II-31 : Dispersion du nombre d'ions 4He rétrodiffusés sur les atomes d'U d'une cible d' UO_2 à charge d'analyse constante.

II.6.b. Les conditions de recuit dans DIADDHEM

Dans le dispositif DIADDHEM, les échantillons sont recuits par la face arrière grâce à un four constitué d'un filament de tungstène polarisé. Le filament de W est alimenté par un courant continu de plusieurs ampères. Il chauffe l'échantillon par l'arrière par rayonnement, mais aussi au-dessus de $800^\circ C$ par bombardement électronique grâce à l'accélération des électrons qui s'échappent du filament polarisé jusqu'à -1 kV. La température maximale de recuit est de $1400^\circ C$.

La température sur la face implantée des échantillons est mesurée grâce à une visée pyrométrique qui voit les échantillons avec un angle de 165° par rapport à la direction du faisceau. Les recuits dans DIADDHEM sont effectués sous vide secondaire à des pressions inférieures à 10^{-6} mbar. Cette qualité de vide est obtenue par le couplage de trois pompes sèches : une pompe primaire, une pompe turbo-moléculaire et une pompe ionique. La surface implantée en ^3He des échantillons est analysée par NRA grâce à un faisceau incident de deutons. La configuration utilisée est schématisée sur la Figure II-33.

Les pastilles d' UO_2 de 8,2 mm de diamètre peuvent se briser facilement lors des recuits, notamment lorsque la température de ces recuits dépasse 800°C . Un porte-échantillon spécial a été étudié afin de maintenir la pastille pendant le recuit sans que celle-ci ne se casse. Ce porte-échantillon présenté Figure II-32 réduit par sa géométrie les gradients thermiques et les contraintes mécaniques sur la pastille en les répartissant sur toute sa circonférence. Le montage présenté a également été utilisé pour réaliser des profils d'hélium en profondeur dans DIADDHEM au centre des pastilles.

Un porte-échantillon similaire, mais avec une géométrie carrée en son centre, a été utilisé également lors du recuit et des analyses par NRA des échantillons monocristallins carrés, d'environ 5 mm de côté.

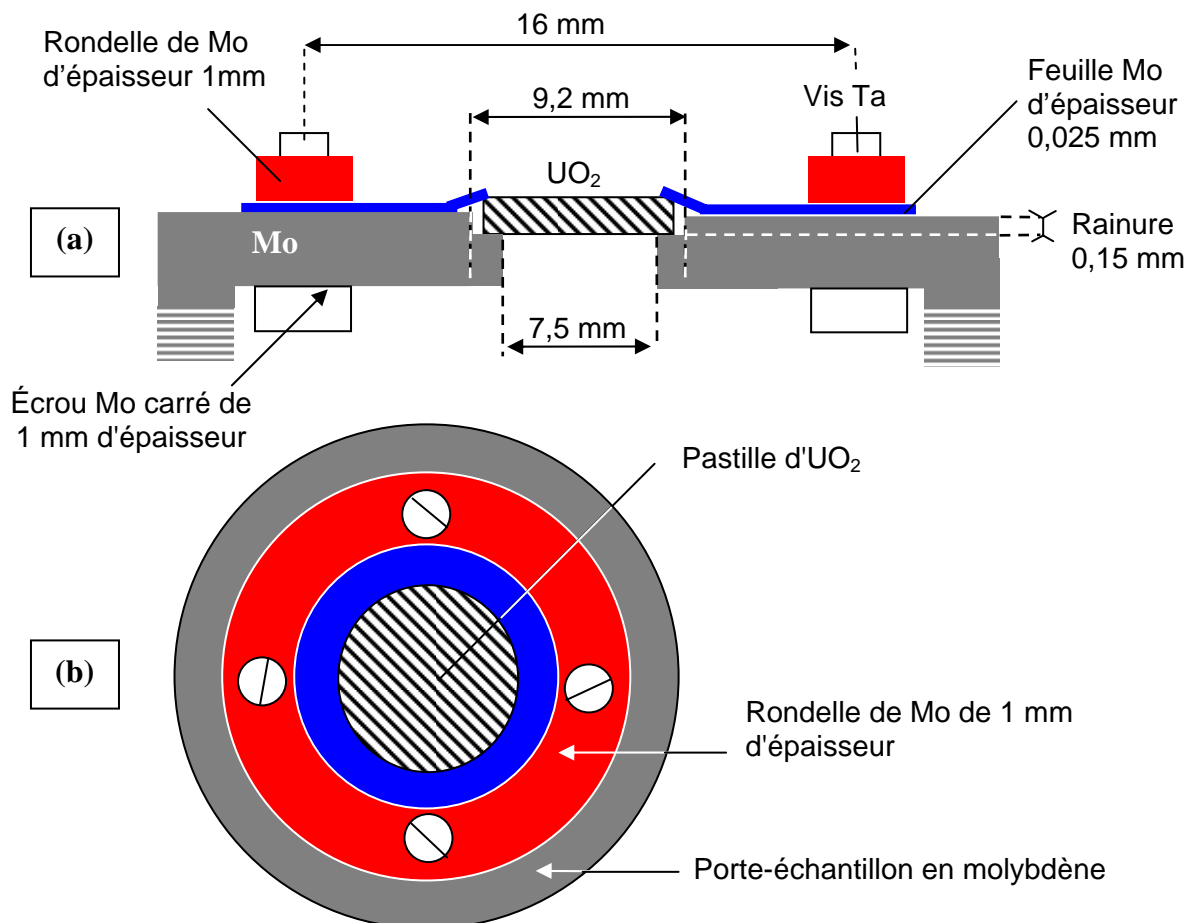


Figure II-32 : Porte-échantillon utilisé lors des recuits et des analyses par NRA de pastilles d' UO_2 polycristallin dans DIADDHEM. Image (a) : vue transverse, image (b) : vue de face.

La température des pastilles d' UO_2 lors des recuits dans DIADDHEM est mesurée au centre des échantillons de dioxyde d'uranium grâce à une visée pyrométrique (diamètre $\varnothing \sim 2,5$ mm). L'émissivité du dioxyde d'uranium varie peu avec la température, la longueur d'onde, la rugosité de sa surface et sa stœchiométrie [Held & Wilder 1969]. Une synthèse des valeurs d'émissivité provenant des différentes sources bibliographiques de la littérature figure à l'adresse internet suivante, sur le site de l'INSC (International Nuclear Safety Center) : <http://www.insc.anl.gov/matprop/uo2/emis>. L'émissivité du dioxyde d'uranium solide jusqu'à 1400 °C est comprise entre 0,82 et 0,83 à 630 nm. Le pyromètre utilisé au CERI intègre le signal infrarouge dont la longueur d'onde est comprise entre 1500 nm et 1600 nm. Tout en considérant que l'émissivité croît légèrement avec la longueur d'onde [Cabannes *et al.* 1967], l'émissivité normale du dioxyde d'uranium aux longueurs d'onde de fonctionnement du pyromètre est à peu près constante et égale à 0,85. L'absorption optique aux longueurs d'onde considérées par le hublot Kodial, par lequel la visée pyrométrique est en regard de l'échantillon avec un angle à 165° par rapport à la normale, est de 5%. La valeur d'émissivité de l' UO_2 considéré est donc de 0,8 en transmission du hublot tout en considérant qu'une incertitude de 0,02 sur l'émissivité se traduit par un écart de température de seulement 8°C à 1000°C.

Cependant, l'effet sur l'émissivité du matériau d'une couche mince à la surface de l'échantillon, comme une couche de carbone d'environ 2 nm qui serait déposée sous faisceau ou encore une couche d'oxyde qui se serait formée à l'air libre, est encore à étudier. Des phénomènes d'interférences pourraient en effet faire varier l'émissivité de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde d'émission considérée. Toutefois, des comparaisons ont été effectuées entre la température mesurée par pyrométrie et celle mesurée par un thermocouple de type K placé au niveau de l'échantillon. À 1000°C, les différences de température constatées ne dépassent pas 30°C.

L'écart de température entre différents points sur la surface de l'échantillon mesuré par pyrométrie peut parfois atteindre 50°C (gradients thermiques). La régulation au centre des échantillons (type P.I.D) s'avère efficace, les cycles de recuit sont très reproductibles et les fluctuations de température sont localement au maximum de l'ordre du degré. Les cycles de recuits des échantillons sont composés d'une montée en température, d'un palier isotherme et d'une descente en température. Les pentes de montée et de descente en température ont toutes été maximisées à 1°C.s⁻¹ afin de mettre en exergue l'importance des paliers isothermes de recuit. Un cycle de recuit comprenant une isotherme à 1000°C est présenté sur la Figure II-3 page 44. La correspondance temps - température a été établie de sorte à avoir pendant la pente de montée en température de 1°C.s⁻¹ le temps qui égale la température. Par exemple lors de la montée en température à 900°C, le temps 700 s correspond à la température 700°C, le temps 800 s à la température 800°C et le temps 900 s à la température 900°C. Le palier de recuit à 900°C débute à partir du temps 900 s. Les isothermes de recuit durent entre 1 heure et 10 heures.

Il faut enfin préciser que les recuits des quelques échantillons d' UO_2 analysés avant que le dispositif d'analyse DIADDHEM ne soit opérationnel et présentés dans ce rapport n'ont pas été réalisés sous vide. La description des conditions de recuit alors mises en œuvre figure dans la partie IV.3.a.i page 113.

II.6.c. Les mesures de relâchement d' ^3He par NRA lors des recuits

La détection des protons issus des réactions nucléaires $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$, très énergétiques transmis à travers l'épaisseur de l'échantillon analysé et à travers un filtre est réalisée grâce à 2 détecteurs, respectivement situés à 150° et à 0° par rapport à la direction du faisceau. Le comptage des protons permet de déterminer la quantité d'hélium présente au sein de l'échantillon (voir partie II.6.c page 75). Pendant les recuits, l'analyse de la désorption de l'hélium en ligne est réalisée grâce à un faisceau de deutons normal à la surface de l'échantillon en comptant les protons issus des réactions nucléaires $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$ avec les atomes d' ^3He . Les protons très énergétiques, transmis à travers l'épaisseur de l'échantillon, sont détectés sur le détecteur arrière à 0° de la direction du faisceau. Un détecteur à 150° (voir Figure II-33) de la direction du faisceau permet également de compter les protons émis vers l'avant :

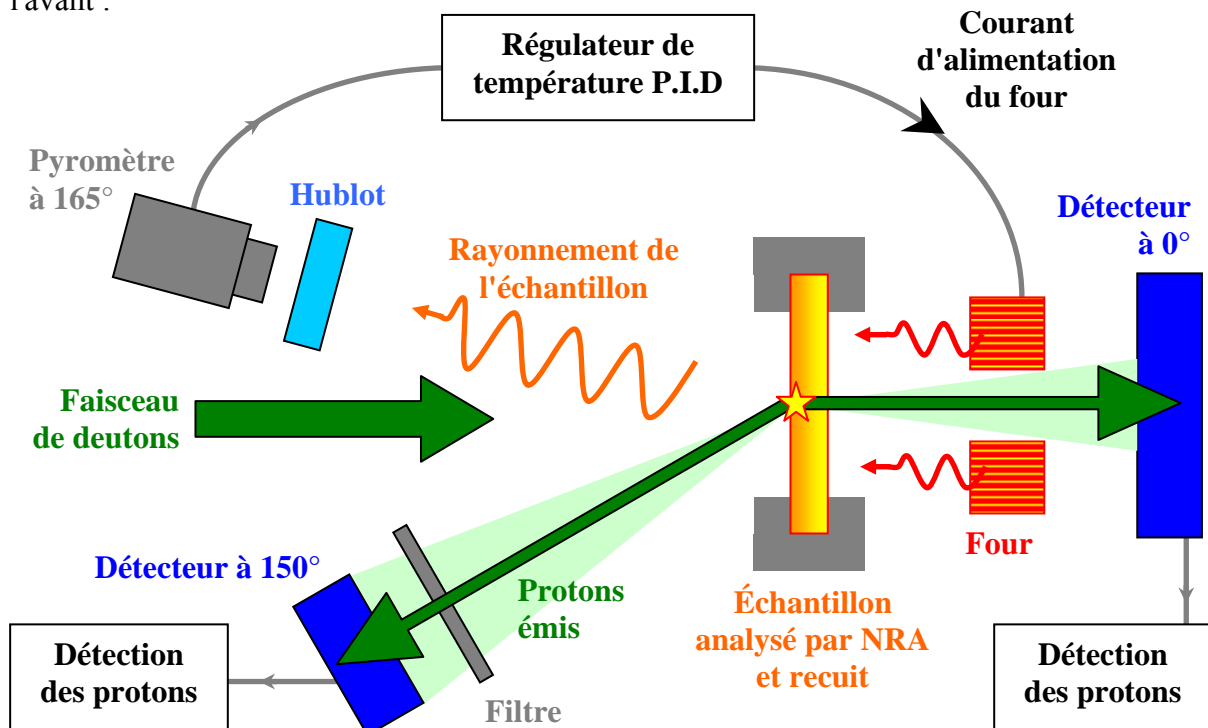


Figure II-33 : Schéma de la configuration expérimentale utilisée lors du recuit et de l'analyse NRA simultanés d'échantillons dans le dispositif DIADDHEM.

Ces deux détecteurs sont placés derrière un filtre composé de $50\ \mu\text{m}$ de Mo et de $75\ \mu\text{m}$ de kapton, afin de les protéger de la lumière du four, des particules α émises par l' UO_2 et éventuellement des deutons rétrodiffusés. À cause du four, l'angle de détection des protons transmis sur le détecteur à 0° est réduit et ce détecteur ne permet donc pas d'effectuer des cartographies d'hélium en envoyant le faisceau d'analyse sur différents points de sa surface. C'est pourquoi le détecteur à 150° a été ajouté. Ce détecteur permet en outre d'accroître la statistique des analyses réalisées au centre des échantillons.

Tous les échantillons recuits et analysés dans DIADDHEM ont été implantés au préalable à température ambiante en $^3\text{He}^+$ de $500\ \text{keV}$. La profondeur d'implantation dans les échantillons d' UO_2 est d'environ $1\ \mu\text{m}$.

Les analyses NRA de relâchement en ligne sont toutes effectuées exactement au centre des échantillons, à l'endroit visé par le pyromètre. Ainsi le relâchement est déterminé précisément dans la zone sur laquelle la température est mesurée. Le faisceau d'analyse, d'une intensité de 2 à 3 nA, a une taille maximum d'environ $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Il est par conséquent inclus à l'intérieur de la visée du pyromètre d'environ 2,5 mm de diamètre.

Le centre des échantillons est repéré en utilisant les deutons rétrodiffusés par les atomes d'uranium des échantillons d' UO_2 et par les atomes de molybdène de la feuille de maintien de l'échantillon détectés sur les spectres enregistrés par le détecteur annulaire à 178° .

Lorsque le faisceau de deutons incident irradie à la fois l'échantillon et le porte-échantillon, le spectre de deutons rétrodiffusés sur la diode annulaire est constitué par un front RBS du molybdène, duquel se détache un front RBS de l'uranium. Ce signal caractéristique en forme de "marche d'escalier" permet de repérer les coordonnées des bords de l'échantillon, et ainsi de connaître précisément les coordonnées de son centre.

Une cartographie d'hélium a été réalisée en déplaçant par rapport au faisceau d'analyse l'échantillon P15, implanté à faible fluence ($2 \times 10^{15} \text{ } ^3\text{He/cm}^2$) puis recuit à 1000°C pendant 35 minutes. La cartographie de cet échantillon P15 révèle un taux de désorption au point d'impact du faisceau d'analyse d'environ 30% supérieur au taux de désorption mesuré en d'autres points de sa surface. C'est pourquoi dans la majeure partie des cas, les mesures de désorption ont été espacées d'environ 10 minutes dans le cas des recuits les plus longs afin de s'affranchir de l'influence du faisceau d'analyse sur les phénomènes de diffusion. Les cartographies d'hélium effectuées après de telles analyses ont démontré l'homogénéité du taux de désorption à la surface des échantillons.

La liste qui suit est une description détaillée de la configuration utilisée dans le cadre des analyses NRA du relâchement d'hélium pendant le recuit des échantillons sous vide dans le dispositif d'analyse DIADDEM :

- Les ions incidents sont soit des deutons moléculaires D_2^+ de 1250 keV, soit des deutons D^+ de 900 keV.
- Le faisceau incident est normal à la surface des échantillons, son angle d'incidence est de 0° , sa forme rectangulaire et sa taille comprise entre 1 mm et 2 mm. La dispersion angulaire du faisceau d'analyse est inférieure à $0,1^\circ$.
- Le détecteur PIPS ("Pure Implanted Planar Silicon"), positionné à 0° de la direction du faisceau d'analyse derrière les échantillon étudiés, est déplété sur $1400 \text{ }\mu\text{m}$ et a une résolution en énergie de 35 keV. Il est placé à 91 mm de l'échantillon, en position éloigné. Il est circulaire et sa surface est de 1200 mm^2 . Dans cette configuration, l'angle solide du détecteur arrière est par conséquent de 145 msr.
- Le détecteur PIPS, positionné à 150° de la direction du faisceau d'analyse, est déplété sur $700 \text{ }\mu\text{m}$ et a une résolution en énergie de 27 keV. Il est placé à 91 mm de l'échantillon derrière un filtre, composé d'une feuille de Mo de $50 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur et d'une feuille de kapton de $75 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Il est circulaire, sa surface est de 1200 mm^2 et il couvre donc un angle solide de détection de 145 msr.

II.6.d. Obtention des profils d'hélium en profondeur

II.6.d.i Principe général de la mesure NRA des profils d'hélium en profondeur

Pour mesurer les profils d'hélium en profondeur dans le dispositif DIADDHEM, le faisceau de deutons incidents normal à la surface de l'échantillon passe par le trou d'un détecteur annulaire situé à 180° de la direction du faisceau.

Cette diode détecte les deutons rétrodiffusés sur l'échantillon de dioxyde d'uranium, les particules émises lors des réactions nucléaires entre les deutons incidents et les atomes d³He implantés dans l'échantillon, ainsi que toutes les autres particules qui participent au bruit de fond, comme par exemple les particules α issus de la décroissance des atomes d²³⁵U de l'échantillon. Les particules α émises vers la surface lors des réactions nucléaires perdent de l'énergie en traversant l'UO₂ et l'énergie des particules α détectées dépend donc de la profondeur à laquelle elles ont été émises. Les profils d'hélium en profondeur vont par conséquent pouvoir être déduits des spectres en énergie des particules α . La configuration expérimentale utilisée est schématisée sur la Figure II-34 qui suit :

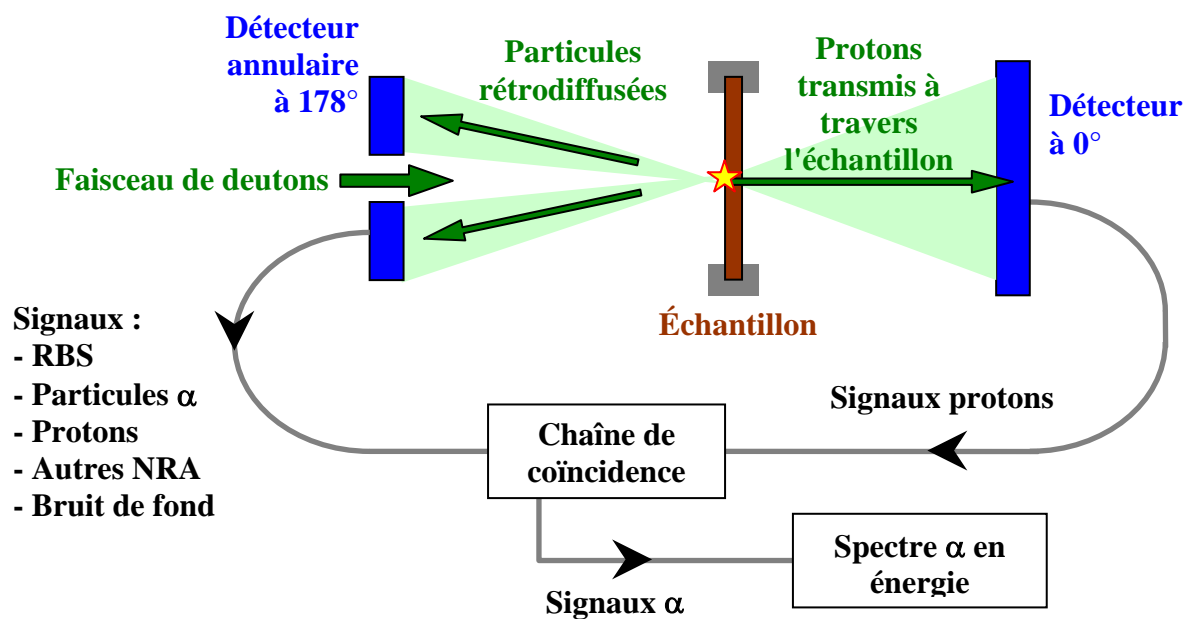


Figure II-34 : Schéma de la configuration expérimentale utilisée lors de la détermination par NRA des profils en profondeur dans le dispositif DIADDHEM.

Comme précédemment (voir partie II.4 page 41), la détection des protons issus des réactions nucléaires et transmis à travers l'épaisseur de l'échantillon analysé est réalisée grâce à un détecteur situé à 0° par rapport à la direction du faisceau. La diode arrière à 0° couvre un cône de détection suffisant pour détecter tous les protons générés simultanément aux particules α émises en direction de la diode annulaire à 178°.

Une chaîne électronique de coïncidence représentée sur la Figure II-34 permet de filtrer les signaux α reçus sur la diode annulaire chaque fois qu'un proton est détecté sur la diode arrière.

Les réglages de la chaîne de coïncidence déterminent le rapport de signal sur bruit de fond R_S des spectres α détectés. Soit φ_p le flux total de particules par seconde reçu sur la diode annulaire dans la région d'intérêt des particules α . La chaîne de coïncidence ouvre une porte logique pendant un certain temps t_d (typiquement de 0,15 μ s) à chaque fois qu'un proton est reçu sur le détecteur arrière. Seuls les signaux reçus sur la diode annulaire pendant l'ouverture de cette porte logique sont sélectionnés sur les spectres α . Le calcul (2.20) du rapport de signal sur bruit de fond R_S prend en compte la probabilité qu'une particule autre qu'une particule α arrive sur le détecteur à 180° pendant l'ouverture de la porte logique (coïncidence fortuite) :

$$R_S = \frac{1}{\varphi_p \times t_d} \quad (2.20)$$

La chaîne électronique permet d'extraire des spectres α dans les échantillons d'UO₂ implantés en hélium 3 avec un rapport de signal sur bruit de fond dans tous les cas supérieur à 4000. La méthode permet d'analyser dans de bonnes conditions des échantillons d'UO₂ contenant plus de 2×10^{15} ³He.cm⁻², fluence qui constitue la limite de détection de la mesure de profil. Les analyses par NRA en coïncidence sur les échantillons de dioxyde d'uranium doivent être effectuées avec un faisceau incident de faible intensité, n'excédant pas 1,5 nA. En effet, la section efficace de rétrodiffusion Rutherford RBS des deutons sur les atomes d'uranium est particulièrement élevée, puisqu'elle augmente avec le nombre de masse A des atomes de la cible. Le flux de deutons rétrodiffusés, proportionnel à l'intensité du faisceau incident, peut saturer le détecteur annulaire s'il est trop important.

Les mesures de charge lors de ces analyses sont réalisées grâce à un doigt tournant, à l'instar de la méthode décrite dans la partie II.6.a page 71. Il faut noter que le comptage des nombreux deutons rétrodiffusés par les atomes d'U de l'échantillon lors de l'analyse par NRA et détectés sur la diode annulaire permet de vérifier la correspondance des mesures de charge avec une très faible incertitude de comptage. Les charges d'analyse peuvent ainsi être corrigées : elles sont recalées par rapport à la charge d'analyse d'un échantillon pris comme référence. Cependant, l'incertitude type sur la charge ϵ_Q étant *a priori* de 3% sur l'échantillon de référence, l'incertitude sur la charge lors de la détermination des profils demeure dans tous les cas de 3% en dépit des corrections apportées.

Enfin, il est important de préciser que tous les profils d'hélium présentés dans ce travail n'ont pas été réalisés dans le dispositif expérimental DIADDHEM, relativement récent. Les premières analyses ont été effectuées sur le même principe, dans une configuration expérimentale similaire [Sauvage *et al.* 2004], décrite partie IV.3.a.i page 113. Par ailleurs, la reproductibilité des mesures par NRA en coïncidence a été vérifiée en analysant plusieurs fois un échantillon implanté en ³He : les profils obtenus sont identiques en considérant les barres d'erreur des concentrations d'hélium. Les profils d'hélium sont mesurés à température ambiante. L'échauffement de l'UO₂ au point d'impact du faisceau d'analyse ne dépasse pas, en s'inspirant des estimations de Plumereau [Plumereau 1998], quelques kelvins en ce qui concerne l'ensemble des analyses par NRA mises en œuvre au CERL.

II.6.d.ii Choix de l'énergie d'analyse optimale en NRA en coïncidence

L'énergie d'analyse optimale est déterminée en maximisant le nombre de coups détectés, tout en évitant l'obtention de spectres localisés trop bas en énergie et donc susceptibles d'être bruités et avec une résolution en profondeur trop dégradée. Il faut également s'assurer que la profondeur sondée est suffisante pour mesurer l'intégralité du profil d'He implanté, en gardant une marge suffisante au cas où l'hélium diffuserait vers la profondeur de l'échantillon lors de son recuit.

Dans cette partie, l'optimisation de l'énergie d'analyse va être décrite dans le cas de l'analyse par NRA d'échantillons d'UO₂ implantés en ³He⁺ de 500 keV, à environ 1 μm de profondeur :

- Quand l'énergie E_0 des deutons D⁺ incidents augmente entre 500 keV et 800 keV, l'énergie des deutons à 1 μm augmente et la section efficace de la réaction nucléaire ³He(²H, ⁴He)¹H varie (voir Figure II-2 page 41). Comme la majeure partie de l'He est *a priori* localisée à 1 μm de profondeur, la statistique de comptage varie dans le même sens que la section efficace à 1 μm. La Figure II-35 présente la statistique de spectres simulés avec le logiciel SIMNRA 5.0 issus de l'analyse à différentes énergies d'un échantillon d'UO₂ implanté en ³He⁺ de 500 keV à une fluence de 10¹⁶ ³He.cm⁻², pour une charge d'analyse de 1 μC de D⁺ :

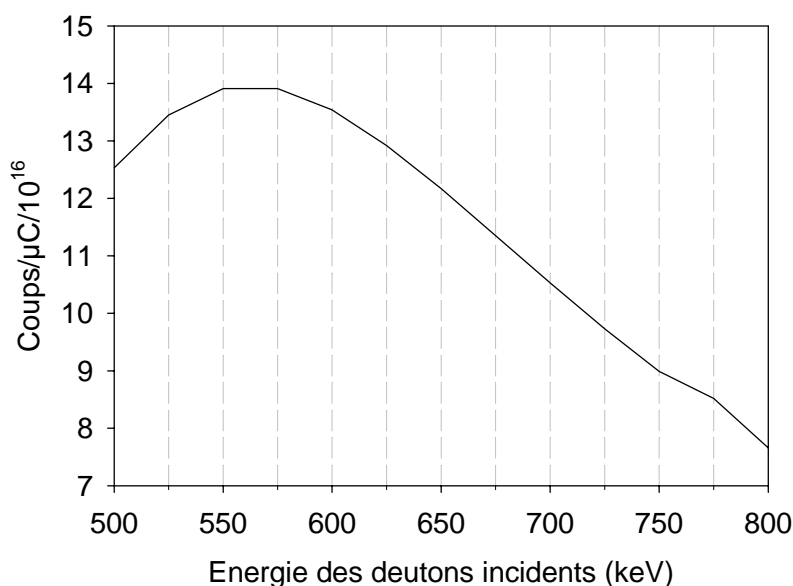


Figure II-35: Signal intégré alpha normalisé par la charge d'analyse et la fluence d'implantation puis en fonction de l'énergie des deutons incidents

- La cinématique de la réaction ³He(²H, ⁴He)¹H prévoit que l'énergie des particules α émises diminue quand E_0 augmente. Le spectre α expérimental va donc être décalé vers les basses énergies, comme le montre le Tableau II-1. L'énergie moyenne des α a été calculée en utilisant le logiciel de simulation SIMNRA. Dans le cas de l'analyse sur du dioxyde d'uranium, le bruit de fond est important et s'étend jusqu'à des énergies relativement élevées.

Le bruit de fond est constitué par les signaux RBS des deutons rétrodiffusés mais surtout dans le cas de l'UO₂ par un bruit de fond dû à l'émission de rayons X consécutifs à l'excitation électronique des atomes d'uranium (typiquement d'une centaine de keV) provoquée par le faisceau de deutons et son auto-irradiation α (décroissance des atomes d'²³⁵U). Or, si le flux de particules ϕ_p augmente dans la région d'intérêt des α issus des réactions nucléaires, le rapport de signal sur bruit de fond R_S des spectres α détectés augmente suivant la relation (2.20).

Énergie E_0 des ions incidents (keV)	500	550	600	650	700	750	800
Énergie moyenne des α détecté (keV)	2148	2061	2001	1918	1849	1780	1725

Tableau II-1 : Position du spectre α détecté en fonction de l'énergie des deutons incidents.

- Quand E_0 augmente, le pouvoir d'arrêt $-dE/dx$ total des deutons diminue, donc l'énergie et la dispersion en énergie des deutons à 1 μm de profondeur diminuent. Mais comme l'énergie des α émis diminue, le $-dE/dx$ des α va augmenter. Les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, respectivement notés $-(dE/dx)_e$ et $-(dE/dx)_n$, des deutons incidents et des particules α émises dans le dioxyde d'uranium sont regroupés sur le Tableau II-2 en fonction de leur énergie. Ils ont été calculés en utilisant le code SRIM 2003 :

Deutons incidents			Particules α émises		
Énergie E_0 (keV)	$-(dE/dx)_e$ (keV/ μm)	$-(dE/dx)_n$ (keV/ μm)	Énergie E_0 (keV)	$-(dE/dx)_e$ (keV/ μm)	$-(dE/dx)_n$ (keV/ μm)
500	172	0,24	1500	540	0,68
550	165	0,22	1600	527	0,65
600	158	0,21	1700	514	0,62
650	152	0,20	1800	502	0,59
700	146	0,18	2000	479	0,54
800	136	0,17	2250	454	0,49
			2500	432	0,45

Tableau II-2 : Pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire des deutons et des particules α dans l'UO₂, calculés par le code SRIM 2003 dans les gammes d'énergies de cette étude.

La diminution de la dispersion en énergie des deutons incidents va avoir tendance à améliorer la résolution en profondeur de la méthode, tandis que l'augmentation de la dispersion en énergie des α émis va conduire à sa dégradation. Dans le cas étudié ici, la diminution de la dispersion en énergie des deutons incidents va l'emporter et la résolution en profondeur, ici calculée grâce au logiciel RESNRA, va être améliorée à la profondeur de 1 μm quand E_0 augmente, comme le montre la Figure II-36.

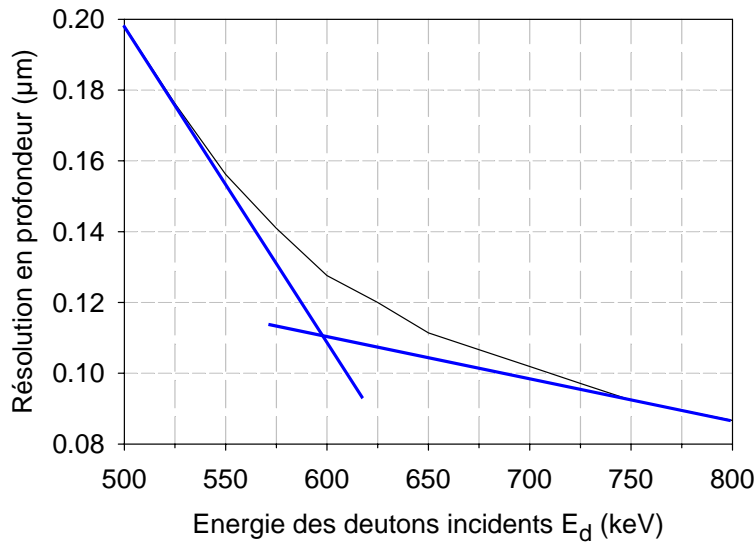


Figure II-36: Résolution en profondeur calculée par RESNRA en fonction de l'énergie E_d des deutons incidents à 1 μm de profondeur dans l' UO_2 .

- Quand l'énergie des deutons incidents E_0 augmente, la profondeur de la zone analysée va augmenter puisque les deutons vont parcourir une plus grande distance dans l'échantillon. La profondeur de la zone sondée a été définie ainsi : elle correspond à la profondeur à laquelle la section efficace est égale à 5% de son maximum. Le Tableau II-3 indique l'épaisseur de la zone analysée en fonction de l'énergie des deutons incidents dans l' UO_2 :

Énergie E_0 (keV)	500	550	600	650	700	750	800
Zone sondée à 5% (μm)	1,8	2,1	2,4	2,7	3,0	3,3	3,7

Tableau II-3: Épaisseur de la zone sondée par les deutons dans l' UO_2 en fonction de leur énergie initiale.

Dans le cas de l'analyse d'échantillons d' UO_2 implantés en $^3\text{He}^+$ de 500 keV, l'énergie du faisceau incident a été choisie égale à 625 keV. À cette énergie, la statistique d'analyse est presque maximale et la résolution en profondeur de la méthode très satisfaisante. L'énergie moyenne des particules α détectées est située autour de 2 MeV. La profondeur sondée est de 2,5 μm , ce qui est *a priori* largement suffisant pour l'analyse d'un échantillon implanté en ^3He à 1 μm et dont le profil dans un échantillon non recuit ne s'étend pas au delà de 1,5 μm (voir Figure II-28 page 68). Cependant, dans certains cas, lorsque l'hélium a diffusé profondément dans l'échantillon lors d'un recuit, des analyses par NRA en coïncidence avec des deutons D^+ de 750 keV ont été réalisées afin de le sonder sur une profondeur plus importante.

II.6.d.iii Calibration de la chaîne de détection des particules α

La calibration de la chaîne de détection permet de connaître l'énergie des particules détectées. Lors des analyses par NRA en coïncidence dans DIADDHEM, le détecteur annulaire à 178° de la direction du faisceau est dédié à la détection des particules α (voir Figure II-34 page 77).

Lorsqu'une particule α arrive sur ce détecteur PIPS, l'énergie qu'elle perd dans la partie active du détecteur (zone déplétée) est récupérée sous la forme de charges électriques. Dans les conditions d'analyse utilisées, l'énergie cinétique des α détectés est toujours suffisamment faible pour que les α perdent toute leur énergie et s'implantent dans la zone déplétée du détecteur. Par conséquent, le nombre de charges récoltées lors de l'implantation d'une particule α dans le détecteur est proportionnel à son énergie.

Le signal électronique est converti en tension puis le codeur délivre en fonction de la tension d'entrée un signal logique entre 0 V et 10 V. Un analyseur multicanal code ces signaux en un certain nombre de valeurs discrètes (typiquement 1024) appelés canaux. Le spectre α obtenu suite à l'analyse par NRA en coïncidence d'un échantillon se résume à des coups répartis sur un certain nombre de canaux. Afin d'obtenir les spectres de particules α en fonction de leur énergie, il est nécessaire de déterminer la correspondance linéaire qui existe entre l'énergie des particules incidentes et les canaux, appelée calibration de la chaîne électronique. La calibration dépend des réglages de la chaîne électronique. Elle doit être déterminée et connue lors de chaque campagne d'analyse.

Lors de chaque campagne d'analyse, des spectres totaux sont mesurés sur la chaîne d'acquisition du détecteur dédié à la détection des particules α sans coïncidence avec les protons détectés à l'arrière des échantillons. Plusieurs cibles sont ainsi analysées : de l' UO_2 , mais aussi du Mo, du SiC et un échantillon de SiO_2 sur Si. De nombreuses réactions RBS et NRA ont lieu entre les deutons incidents et les différents atomes qui constituent ces échantillons.

La cinématique de chacune des réactions entre les deutons incidents et les atomes des différentes cibles permet de prévoir l'énergie à laquelle les particules sont rétrodiffusées ou émises à la surface des échantillons (un utilitaire du logiciel SIMNRA réalise ce calcul). Ainsi, il est possible d'établir la correspondance entre l'énergie des signaux de surface d'un certain nombre de réactions et les canaux auxquels ces signaux de surface sont détectés expérimentalement. En effectuant une régression linéaire sur les points de correspondance obtenus, la relation linéaire qui existe entre les canaux C_n et l'énergie des particules E peut être déterminée selon :

$$E = a_c \times C_n + b_c \quad (2.21)$$

Les deux grandeurs a_c et b_c sur l'équation (2.21) sont appelés paramètres de calibration. Les différents points de correspondance ainsi que la droite de calibration obtenue par régression linéaire entre l'énergie et les canaux lors de la calibration d'une campagne d'analyse avec des D^+ de 625 keV sont reportés sur la Figure II-37. Les réactions entre les deutons incidents et les atomes des échantillons analysés sont notées de façon simplifiée : les deutons ^2H sont notés d et les protons ^1H sont notés p. La corrélation entre l'énergie et les canaux est bonne, le coefficient de corrélation de la régression linéaire r^2 étant dans tous les cas supérieur à 0,99. L'incertitude associée à la calibration sur la localisation de l'hélium en profondeur est par conséquent très faible devant la résolution de la technique, et peut être négligée.

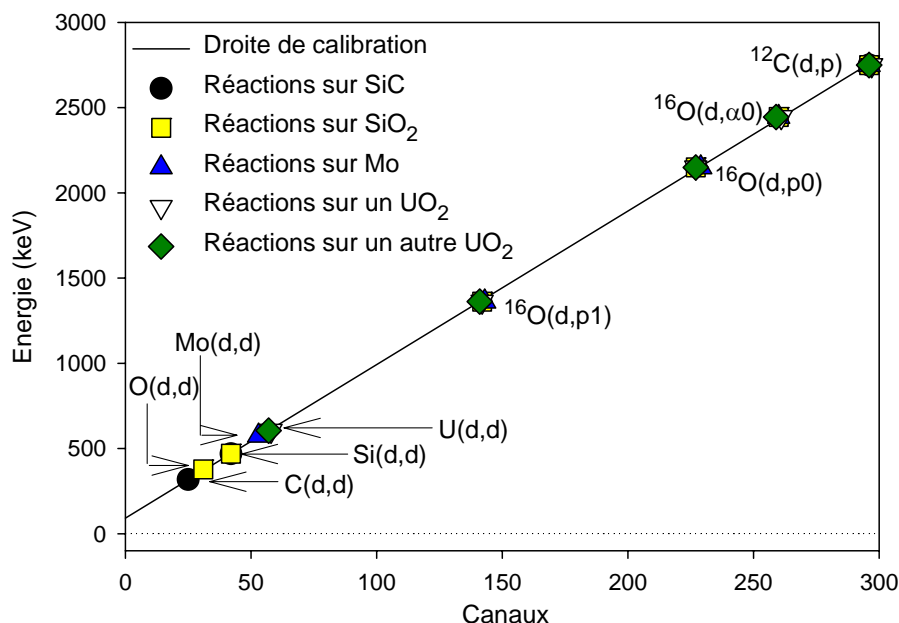


Figure II-37 : Calibration de la chaîne électronique avec un faisceau de deutons D⁺ de 625 keV.

Enfin, il est intéressant de noter que lors de l'analyse en anticoincidence d'échantillons d'UO₂, des réactions nucléaires ¹²C(²H, ¹H)¹³C ont lieu. Le carbone détecté provient d'un dépôt déposé à la surface des échantillons sous faisceau.

II.6.d.iv Détail des configurations expérimentales utilisées

Ci-dessous figure la description de la configuration utilisée dans le cadre des toutes premières analyses NRA en coïncidence dans l'ancien dispositif utilisé au VDG du CERI, avant que l'installation DIADDHEM ne soit mise en place :

- Les ions incidents sont des deutons D⁺ de 750 keV.
- Le faisceau d'analyse est normal à la surface des échantillons, son angle d'incidence est de 0°, sa forme rectangulaire et sa taille comprise entre 0,5 mm et 1 mm. Sa dispersion angulaire est inférieure à 0,1°.
- Le détecteur de type PIPS, positionné à 167° de la direction du faisceau d'analyse a une résolution en énergie de 11 keV. Ce détecteur est déplété sur une épaisseur de 300 μm. Il est placé à 64 mm de l'échantillon. Il est circulaire, sa surface de détection est de 25 mm² et son angle solide de détection est de 61 msr.
- Le détecteur PIPS dédié à la détection des protons transmis à travers les échantillons est positionné à 0° de la direction du faisceau d'analyse. Il a une épaisseur déplétée de 300 μm et une résolution en énergie de 13 keV. Il est placé à environ 1 cm de l'échantillon. Il est circulaire, sa surface de détection est de 300 mm². Un filtre d'Al de 200 μm d'épaisseur est placé devant ce détecteur.

Les points suivants décrivent la configuration expérimentale utilisée dans le cadre des analyses NRA en coïncidence dans le dispositif DIADDEM :

- Les ions incidents sont soit des deutons moléculaires D_2^+ de 1250 keV ou des deutons D^+ de 625 keV (équivalents), soit des deutons D^+ de 750 keV.
- Le faisceau d'analyse est normal à la surface des échantillons, son angle d'incidence est de 0° , sa forme rectangulaire et sa taille comprise entre 0,5 mm et 1 mm. Sa dispersion angulaire est inférieure à $0,1^\circ$.
- Le détecteur annulaire PIPS positionné à 178° de la direction du faisceau d'analyse a une épaisseur déplétée de 300 μm et une résolution en énergie de 12 keV. Il est placé à 106 mm de l'échantillon. Le diamètre intérieur de la diode annulaire est de 5,2 mm et son diamètre extérieur de 11,4 mm. L'angle moyen de détection de ce détecteur est par conséquent de $177,77^\circ$. Son angle solide de détection est de 65 msr.
- Le détecteur PIPS dédié à la détection des protons transmis à travers les échantillons est positionné à 0° de la direction du faisceau d'analyse. Il a une épaisseur déplétée de 1400 μm et une résolution en énergie de 35 keV. Il est placé à 66 mm de l'échantillon, en position rapprochée. Il est circulaire et sa surface est de 1200 mm^2 . Le four à bombardement situé entre l'échantillon et ce détecteur est percé en son centre pour laisser passer une partie des protons transmis. Il agit cependant comme un collimateur à l'égard de ce détecteur. Dans cette configuration, l'angle solide du détecteur arrière est par conséquent de 275 msr.

II.7. Conclusion

Dans le cadre de la détection de l'hélium dans le dioxyde d'uranium, les analyses par faisceaux d'ions offrent de nombreuses possibilités. Les analyses NRA qui utilisent la réaction nucléaire ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ permettent la détection de ${}^3\text{He}$ dans l' UO_2 avec une bonne sensibilité. Le dispositif expérimental DIADDEM permet de mesurer le relâchement d'hélium en ligne pendant le recuit sous vide des échantillons d' UO_2 , mais aussi de profiler la distribution d'hélium en profondeur. Dans les conditions d'analyse décrites dans cette partie, les mesures de relâchement permettent l'analyse d'échantillons de dioxyde d'uranium qui contiennent au moins $10^{14} {}^3\text{He}\cdot\text{cm}^{-2}$, tandis que les profils ne peuvent être mesurés dans de bonnes conditions qu'à partir de $2 \times 10^{15} {}^3\text{He}\cdot\text{cm}^{-2}$. Une procédure de traitement automatisé des données expérimentales a été mise en oeuvre afin d'obtenir des profils comparables, objectifs et comportant des barres d'erreur fiables.

Enfin les analyses par NRA effectuées au CENBG et au LPS avec un faisceau de taille micrométrique balayé à la surface des échantillons permettent d'observer les effets de la microstructure de l'échantillon sur le comportement de l'hélium. Les analyses sont relativement contraignantes et deviennent difficiles lorsque les doses d'hélium dans les échantillons analysés sont inférieures à $5 \times 10^{15} {}^3\text{He}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Références

- [Bethe 1933]
H.Bethe, Handbuch der Physik 14, p.491, 1933.
- [Biersack 1968]
J.P.Biersack, Z. Phys. 211, p. 495, 1968.
- [Bonner *et al.* 1953]
T.W.Bonner, J.P.Conner, A.B.Lillie, Phys. Rev. 88, p.473, 1953.
- [Cabannes *et al.* 1967]
F.Cabannes, J.P.Stora, J.Tsakiris, C.R. Acad. Sc. de Paris 264B, p.45-48, 1967.
- [Guilbert *et al.* 2003]
S.Guilbert, T.Sauvage, H.Erramli, M.F.Barthe, P.Desgardin, G.Blondiaux, C.Corbel, J.P.Piron, J. Nucl. Mater. 321, p.121, 2003.
- [Gurevich *et al.* 1987]
M.E.Gurevich, A.D.Krasjuk, L.H.Larikov, A.V.Rjasnuj, Phys. Met. 9/6, p.94, 1987.
- [Held & Wilder 1969]
P.C.Held, D.R.Wilder, Journal of the American Ceramic Society 52, p.182-186, 1969.
- [Lasdon & Warren 1983]
L.S.Lasdon, A.D.Waren, Computers & Chemical Engineering 7, p.159, 1983.
- [Liu *et al.* 2006]
X.Liu, T.Yamada, Y.Yamauchi, Y.Hirohata, T.Hino, Nucl. Instr. & Meth. B 243, p.83-86, 2006.
- [Martin *et al.* 2007]
G.Martin, T.Sauvage, P.Desgardin, P.Garcia, G.Carlot, M.F.Barthe, Nucl. Instr. & Meth. B 258, p.471-478, 2007.
- [Mayer 1997]
M.Mayer, SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.
- [Möller & Besenbacher 1980]
W.Möller, F.Besenbacher, Nucl. Instr. & Meth. B 168, p.111, 1980.
- [Pászti 1992]
Pászti, Nucl. Instr. & Meth. B 66, p.83-106, 1992.
- [Plumereau 1998]
G.Plumereau, Statistique des échauffements sous microfaisceau d'ions légers : Mesures, théorie et effets physiques, Ph.D. Thesis, Université Paris XI, France, 1998.
- [Sauvage *et al.* 2004]
T.Sauvage, H.Erramli., S.Guilbert, L.Vincent, M.F.Barthe, P.Desgardin, G.Blondiaux, C.Corbel, J.P.Piron, F.Labohm, J.Van Veen, J. Nucl. Mater. 327, p.159, 2004.
- [Sauvage *et al.* 2005]
T.Sauvage, P.Desgardin, G.Martin, P.Garcia, G.Carlot, H.Labrim, H.Khodja, P.Moretto, M.F.Barthe, G.Blondiaux, H.Erramli, J.P.Piron, Nucl. Instr. & Meth. B 240 (1-2), p.271-276, 2005.
- [Sjöland *et al.* 2000]
K.A.Sjöland, F.Munnik, U.Wätjen, Nucl. Instr. & Meth. B 161-163, p.275, 2000.
- [Tesmer & Nastasi 1995]
J.R.Tesmer, N.Nastasi, Handbook of modern ion beam materials analysis, MRS, Pittsburgh, 1995.
- [Ziegler *et al.* 1972]
J.F.Ziegler, G.W.Cole, J.E.E.Baglin, J. Appl. Phys. 43 (9), p.3809, 1972.

III. DESCRIPTION DES MECANISMES MIS EN JEU

III.1. Introduction

Les techniques d'analyse décrites dans la partie précédente fournissent différents modes de détection de ^3He dans les échantillons d' UO_2 implantés. Les résultats expérimentaux acquis dans le cadre de ce travail de thèse sont principalement des courbes de relâchement de l'hélium en fonction du temps de recuit, des profils de concentration d'hélium dans les échantillons ainsi que des cartographies de la distribution de l'He à la surface des échantillons. Ces distributions d'He sont corrélées à l'observation de leur microstructure de surface.

En premier lieu, l'analyse qualitative de ces résultats permet leur interprétation, et par conséquent la compréhension dans une large mesure des principaux mécanismes mis en jeu lors de la migration de l'hélium dans le dioxyde d'uranium. Des modèles de type diffusionnels sont développés pour rendre compte de ces observations. L'analyse des résultats avec ce type de modèle permet dans un premier temps la comparaison d'expériences dont les conditions (température, dose d'irradiation, temps de recuit...) sont très différentes. Dans un second temps, la comparaison des différents modèles élaborés permet d'étayer l'interprétation des phénomènes observés. Finalement, le modèle qui permet de mieux reproduire les expériences nous permettra dans le chapitre suivant de déterminer les grandeurs physiques associées au comportement de l'He (coefficients de diffusion...).

Les profils de concentration en fonction de la distance à la surface des échantillons étaient les premières données expérimentales dont nous disposions. Ainsi un modèle de diffusion à une dimension d'espace a été développé, permettant d'interpréter les évolutions de profils à la suite de recuits thermiques. Les données expérimentales ont ensuite été enrichies par des mesures de cinétique de désorption et de distribution spatiale de l'hélium à l'échelle des grains du matériau. Le modèle à une dimension s'est révélé incapable de reproduire pour une expérience donnée ces trois types de résultats d'analyse. Suite à ce constat, un nouveau modèle plus complexe de simulation par éléments finis de la migration de l'hélium, mettant en œuvre une équation de diffusion dépendante de deux dimensions de l'espace, a été développé. Ce modèle donne des résultats très satisfaisants, et permet d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux.

La simulation du comportement de l'hélium permet de déterminer des grandeurs physiques à partir des données expérimentales. Ces grandeurs, comme le coefficient de diffusion thermique de l'hélium dans l' UO_2 , régulent directement ou indirectement les cinétiques de transfert de l'hélium au sein du matériau. La rigueur des procédures de calcul utilisées garantit la pertinence des plages de variation des paramètres calculés à partir de la simulation.

III.2. Diffusion thermique de l'hélium

III.2.a. Loi de Fick

Lors d'études précédentes effectuées au CERI [Guilbert *et al.* 2004], présentées dans la partie I.4.c page 26, des échantillons d' UO_2 frittés ont été polis puis recuits à 1300°C pendant une heure sous atmosphère hydrogénée. Ils ont ensuite été implantés en hélium 3 de 1 MeV, à une profondeur moyenne d'implantation R_p d'environ $2\ \mu\text{m}$.

Parmi ces échantillons, un échantillon a été conservé comme référence et un autre a été recuit à 800°C pendant une heure puis à 1100°C pendant 15 minutes sous atmosphère Ar/4%H₂ avec des pentes de montée et de descente en température de 10°C/min. Les profils d'hélium en profondeur au sein de ces deux échantillons ont été mesurés grâce à la méthode par NRA en coïncidence décrite partie II.6.d page 77. Les deux échantillons non recuit et recuit jusqu'à 1100°C ont été implantés en même temps et avaient le même profil d'implantation avant tout recuit. Lors des recuits successifs à 800°C et à 1100°C, la migration de l'hélium a été activée thermiquement. Le profil d'hélium à l'intérieur de cet échantillon a donc évolué au cours de ces recuits. L'évolution du profil a tout d'abord été simulé grâce à une loi de Fick simple dérivée selon une dimension, la profondeur z au sein de l'échantillon. Dans cette équation (3.1), D représente le coefficient de diffusion de l'hélium dans l'UO₂, supposé constant, et C(z,t) le profil d'hélium dans l'échantillon au temps t :

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \times \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right) \quad (3.1)$$

Cette équation permet de simuler un étalement du profil tel qu'implanté caractéristique de la diffusion thermique de l'hélium. Comme indiqué dans la littérature [Guilbert *et al.* 2004], il n'a pas été possible de simuler le profil d'hélium à l'intérieur de l'échantillon recuit en utilisant une loi de Fick simple. Ce fait a été confirmé sur l'échantillon d'UO₂ fritté G5, poli puis recuit à 1700°C pendant 24 heures sous Ar/4%H₂ puis implanté en ³He⁺ de 1 MeV à une fluence de 1,7×10¹⁶ at.cm⁻², et enfin recuit à 800°C pendant 70 minutes sous une atmosphère d'Ar/H₂, étudié dans [Martin *et al.* 2006]. Sur la Figure III-1, les profils de concentration simulés sont comparés aux résultats expérimentaux. Il est impossible de retrouver le profil d'hélium après un recuit à 800°C. En effet, aucune valeur du coefficient de diffusion ne permet de retrouver à la fois les bords du profil et la concentration d'hélium au pic. Même en introduisant dans l'équation différentielle (3.1) un coefficient de diffusion D(z) qui varie en fonction de la profondeur dans l'échantillon (voir partie III.3.a.ii page 93), plus élevé entre la surface et Rp, la concentration d'hélium au pic du profil de l'échantillon recuit à 800°C n'a pu être retrouvée.

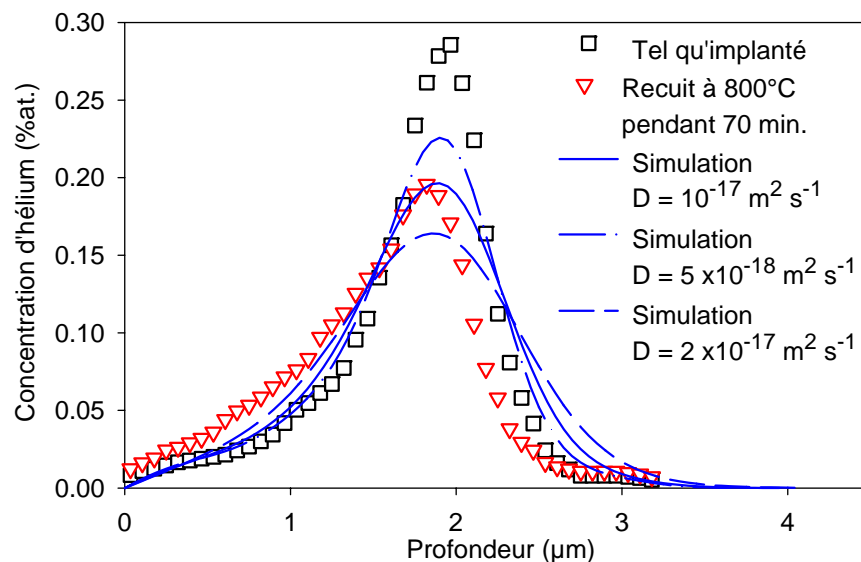


Figure III-1 : Simulation de l'évolution d'un profil tel qu'implanté C(z,0) vers un profil après un recuit à 800°C C(z,t) en utilisant l'équation différentielle (3.1).

III.2.a.i Présentation du relâchement direct par les surfaces libres

En partant de l'hypothèse qu'il existe un relâchement direct de l'He par les surfaces libres des échantillons polycristallins, un terme supplémentaire de perte directe $-k(z) \times C(z,t)$ a été ajouté dans le second membre de l'équation différentielle [Guilbert *et al.* 2004]. Ce terme permet de simuler le relâchement de l'hélium lorsque celui-ci atteint les surfaces libres du matériau comme les porosités ouvertes ou les joints de grain.

Les deux hypothèses suivantes justifient le terme de perte directe $-k(z) \times C(z,t)$ au second membre de l'équation (3.1) :

- la concentration d'hélium est nulle aux surfaces libres et en particulier aux joints de grain. Autrement dit, tous les atomes d'hélium qui atteignent ces surfaces libres par diffusion thermique sont immédiatement relâchés.
- l'évolution de la concentration au voisinage du joint de grain a atteint un régime permanent.

Lors d'un recuit pendant un temps donné t , le terme k peut être par conséquent relié au coefficient de diffusion D par la densité de surfaces libres contenues dans le matériau, autrement dit par le rapport de surface sur volume S/V qui caractérise sa microstructure. La distance moyenne δ de diffusion d'un atome pendant le temps t peut être estimée classiquement par la relation suivante :

$$\delta \approx \sqrt{D.t} \quad (3.2)$$

En faisant l'hypothèse que la distance moyenne de diffusion des atomes d'hélium situés au voisinage des joints de grain est donnée par la relation (3.2), il vient la relation (3.3) suivante entre D et k :

$$k \approx S/V \times \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (3.3)$$

III.2.b. Rôle des défauts d'implantation et/ou des contraintes

Dans l'étude de Guilbert *et al.*, un léger déplacement des profils après recuit vers la surface des échantillons, de l'ordre d'une centaine de nanomètres, a été mis en évidence. Les défauts d'implantation (voir Annexe I page 171) et les contraintes qu'ils engendrent, ainsi que le champ électrique en résultant pourraient jouer un rôle dans le déplacement de l'hélium vers la surface des échantillons.

Un gradient de contraintes dans un matériau peut avoir pour effet de modifier la migration des espèces. L'implantation a pour effet de créer dans une région localisée sous la surface de l'échantillon des défauts d'irradiation qui sont susceptibles d'induire un champ de contraintes macroscopique, bien que cela soit difficile à quantifier. Dans ce cas, la région des traces est sollicitée en traction et la région des cascades en compression. La manifestation de cet effet sur le coefficient de diffusion se traduit dans l'équation différentielle utilisée par l'introduction d'un terme de transport [Philibert 1991].

Enfin, des études récentes ont montré que l'irradiation avec des faisceaux de particules chargées sont susceptibles d'induire un champ électrique macroscopique à la surface de matériaux isolants ou dans les semi-conducteurs [Thome *et al.* 2004].

III.2.c. Diffusion de l'hélium au voisinage des joints de grain

III.2.c.i Présentation des premières expériences par μ -NRA

Afin de confirmer l'hypothèse de la diffusion accélérée de l'hélium aux joints de grain dans les polycristaux étudiés, des analyses par μ -NRA ont été menées au CENBG. Le principe de ces analyses est décrit dans la partie II.4.b page 44. Lors de ces premières analyses, le nombre de coups dans la fenêtre (ROI) de l'hélium détecté sur chaque cartographie était si faible (≤ 10) que leur aspect était très bruité (incertitude de comptage élevée).

Par conséquent, l'analyse quantitative des résultats selon la procédure décrite dans les parties II.4.b.vi et II.4.b.vii pages 52 à 534 n'a pu être effectuée. Néanmoins, les cartographies d'hélium obtenues en rapport avec l'observation optique des cases d' UO_2 analysées révèlent clairement un relâchement d'hélium plus important au niveau des pores et des joints de grain, conséquence de la perte de l'hélium par les surfaces libres des polycristaux étudiés. Le récapitulatif des analyses effectuées au CENBG figure dans le Tableau III-1 ci-dessous. Les relâchements d'hélium relatifs R sont calculées selon l'équation (2.16) page 69 à partir de la fluence implantée et des fluences estimées après recuit à partir des profils d'hélium mesurés par NRA en coïncidence. La nomenclature des échantillons est décrite dans la partie IV.2.b page 108 :

Nom des échantillons	Nombre d'analyses	Dose d'implantation $10^{16} \text{ } ^3\text{He}/\text{cm}^2$	Recuit en °C	Relâchement R en %
G11	2	$1,99 \pm 0,07$	-	0
G5	1	$1,70 \pm 0,07$	800 / 70 min.	14 ± 7
G46	1	$2,12 \pm 0,07$	1080 / 1h	17 ± 7
G10	3	$1,99 \pm 0,07$	800 / 1h + 1180 / 1h	32 ± 6
G34	2	$2,16 \pm 0,07$	1180 / 1h + 1280 / 1h	55 ± 5

Tableau III-1 : Récapitulatif des analyses par μ -NRA réalisées au CENBG

III.2.c.ii Analyses μ -NRA qualitatives d'échantillons tels qu'implantés

Les échantillons analysés par μ -NRA au CENBG ont été polis avec un abrasif micrométrique puis recuits à 1700°C pendant 24 heures sous $\text{Ar}/10\%\text{H}_2$ et proviennent tous du lot G. Ils ont ensuite été implantés en $^3\text{He}^+$ de 1 MeV à une fluence d'environ $2 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$, entre $1,7 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et $2,2 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$, à une profondeur moyenne R_p d'environ 2 μm .

Un échantillon tel qu'implanté et analysé deux fois, G11, révèle des cartographies d'hélium globalement homogènes. Sur la cartographie (a) de la Figure III-2, la distribution est clairement homogène. La statistique de la cartographie (b) est très faible et explique la dispersion des coups sur les pixels, relativement grande. Il n'est par conséquent pas possible d'établir que cette cartographie présente des inhomogénéités devant l'ampleur des fluctuations statistiques observées :

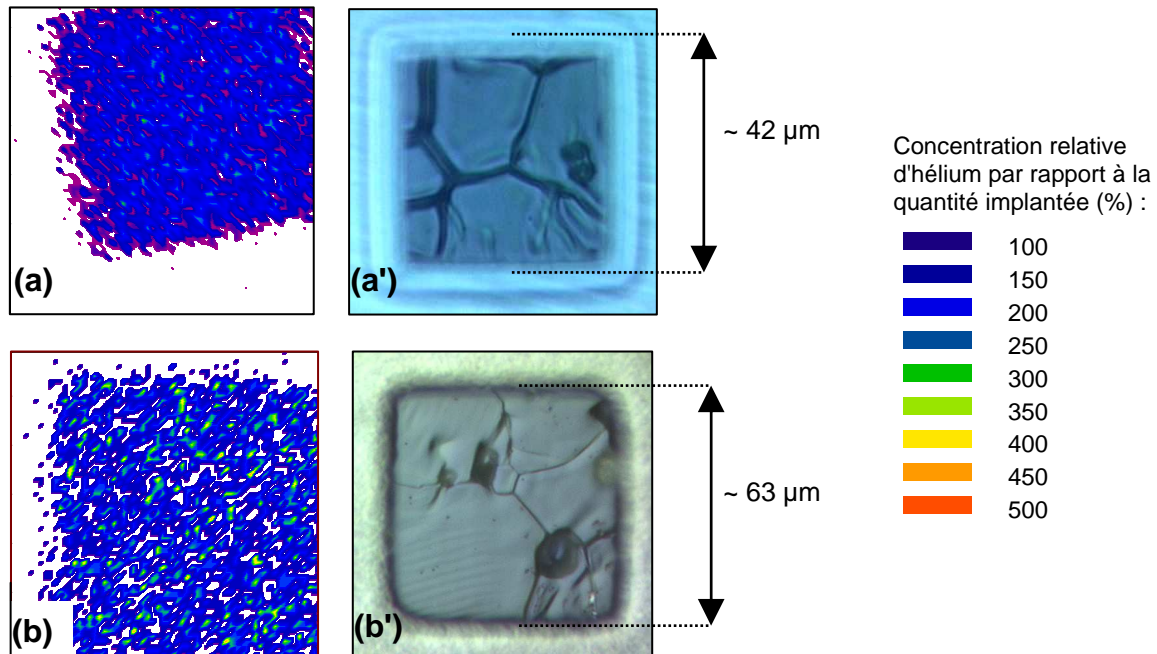


Figure III-2 : Cartographies d'hélium ((a) et (b)) et images optiques correspondantes des surfaces analysées ((a') et (b')) en $\times 630$ de l'échantillon tel qu'implanté G11.

III.2.c.iii Analyse μ -NRA qualitative d'un échantillon recuit à 800°C

La Figure III-3 présente la cartographie d'hélium ainsi que l'image optique de la zone analysée de l'échantillon G5 préparé comme précédemment (voir partie précédente III.2.c.ii) puis recuit à 800°C pendant 70 minutes sous une atmosphère d'Ar/H₂ (G5), étudié dans [Martin *et al.* 2006]. La cartographie obtenue a une statistique très faible et son aspect (image a) est par conséquent très bruité, sans qu'il soit possible d'en déduire qu'elle n'est pas homogène :

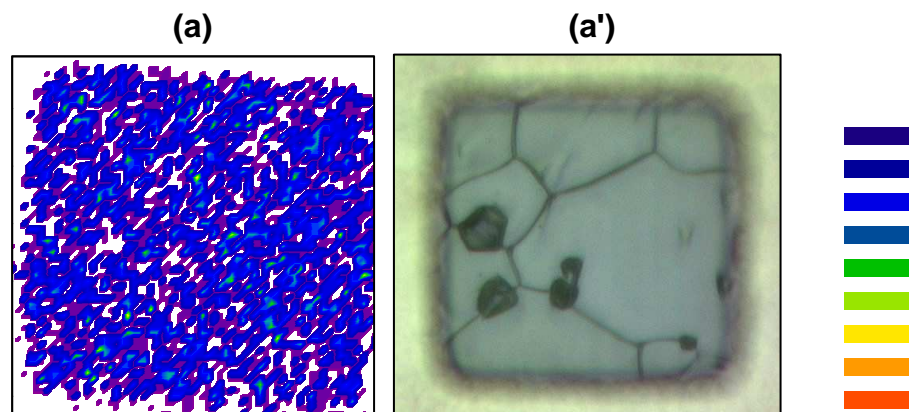


Figure III-3 : Cartographie d'hélium (a) et image optique correspondante en $\times 630$ (a') de l'échantillon G5 recuit à 800°C pendant 70 minutes (case de $63 \times 63 \mu\text{m}^2$).

Des zones relativement déplétées en hélium semblent apparaître à l'emplacement des pores et de certains joints de grain, cependant l'amplitude de ces inhomogénéités est de l'ordre de l'incertitude de comptage. Il n'a donc pas été possible de déterminer à partir de cette analyse si à 800°C, la microstructure a un effet notable sur la migration de l'hélium. Si la microstructure a un effet sur le relâchement de l'hélium, celui-ci reste relativement modeste à cette température.

III.2.c.iv Analyses μ -NRA d'échantillons recuits à plus de 1080°C

Malgré le bruit important d'origine statistique, de nombreuses zones déplétées en hélium sont visibles sur les cartographies présentées sur la Figure III-4 :

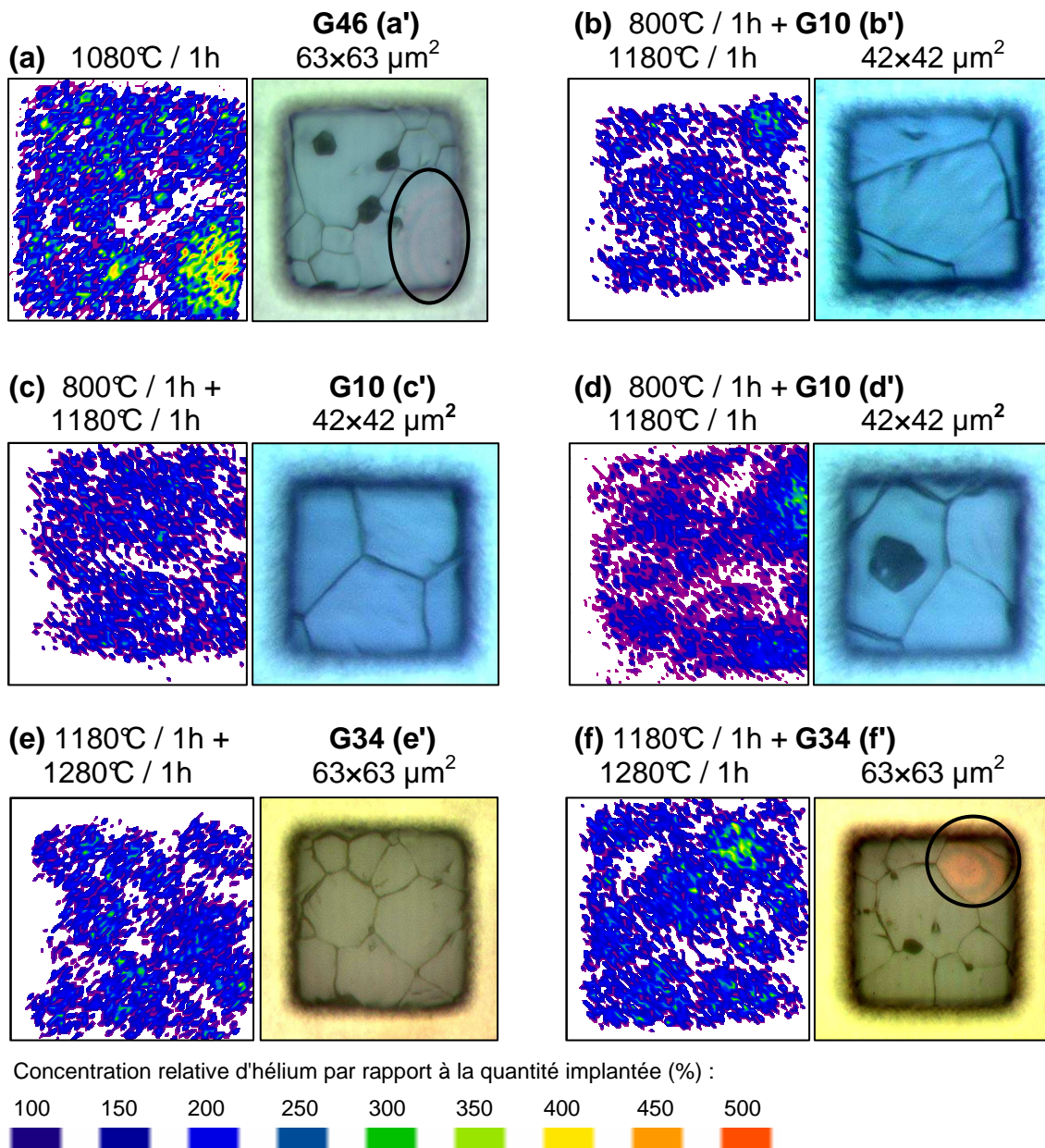


Figure III-4 : Cartographies d'hélium ((a), (b), (c), (d), (e) et (f)) et images optiques correspondantes en $\times 630$ ((a'), (b'), (c'), (d'), (e') et (f')) d'échantillons recuits à plus de 1080°C.

Ces zones déplétées sont situées au niveau de pores ou le long de joints de grain visibles sur les images optiques. Ces premières cartographies réalisées au CENBG ont donc permis de bien mettre en évidence la diffusion de l'hélium vers les surfaces libres du matériau et en particulier aux joints de grain.

Des zones surconcentrées en hélium, c'est-à-dire qui peuvent contenir localement plus de 2 fois la dose d'hélium initialement implantée, sont observées aux trois températures de recuit étudiées sur les cartographies (a), (d) et (f). Dans le cas de deux de ces cartographies, des tâches rosées entourées en noir et présentant des franges irisées sont visibles en microscopie optique sur les grains surconcentrés en He, indiquant que le matériau est contraint en surface. Ces tâches sont liées au gonflement de la matrice d'UO₂ sous l'effet de la précipitation massive de l'hélium. Ce phénomène est précurseur de l'exfoliation des grains.

III.3. Simulation des résultats expérimentaux

III.3.a. Modélisation unidimensionnelle du comportement de l'hélium

III.3.a.i Présentation de l'équation différentielle utilisée

L'évolution au cours de différents recuits des profils de concentration d'hélium en profondeur $C(z,t)$ a pu être simulée en utilisant une équation différentielle aux dérivées partielles en fonction de la profondeur z dans l'échantillon. L'équation différentielle linéaire utilisée dans le cadre de cette étude est décrite par la relation (3.4) :

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(z) \times \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right) - k(z) \times C(z,t) - v \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \quad (3.4)$$

Les conditions initiales sont données par le profil d'hélium avant recuit $C(z,0)$. Les conditions aux limites qui permet de décrire le relâchement de l'hélium qui atteint la surface de l'échantillon est donnée par $C(0,t) = 0$ et $C(\infty,t) = 0$.

Dans l'équation (3.4), D représente le coefficient de diffusion thermique de l'hélium en $m^2.s^{-1}$, k son coefficient de perte directe par les surfaces libres en s^{-1} et v le coefficient de transport en $m.s^{-1}$. La dépendance spatiale de D et k en fonction de z a été introduite afin d'obtenir des profils simulés très proches des profils expérimentaux.

III.3.a.ii Dépendance spatiale des coefficients D et k

Les variations de D et k ont été expliquées par la présence de défauts d'implantation entre la surface et R_p , susceptibles d'accélérer la diffusion de l'hélium en volume et vers les surfaces libres du matériau. La dépendance spatiale des coefficients de diffusion D et de perte directe k utilisée a toujours la même forme : entre R_p et la surface, ces deux coefficients ont une valeur constante relativement élevée D_{max} et k_{max} , et au delà de R_p une valeur constante inférieure D_{min} et k_{min} .

Les valeurs haute et basse des coefficients de diffusion et de perte directe sont reliées entre elle par une fonction tangente hyperbolique centrée à une profondeur située entre 100 nm et 500 nm avant le pic d'implantation, à la profondeur vers laquelle se situe le pic de défauts d'implantation d'après le logiciel SRIM 2003 (voir annexe I page 171). Ces profondeurs ont été déterminées afin d'optimiser la correspondance des profils simulés avec les profils expérimentaux. Les coefficients de diffusion et de perte directe qui ont servi à retrouver le profil de l'échantillon G5 recuit à 800°C sont présentés sur la Figure III-5 :

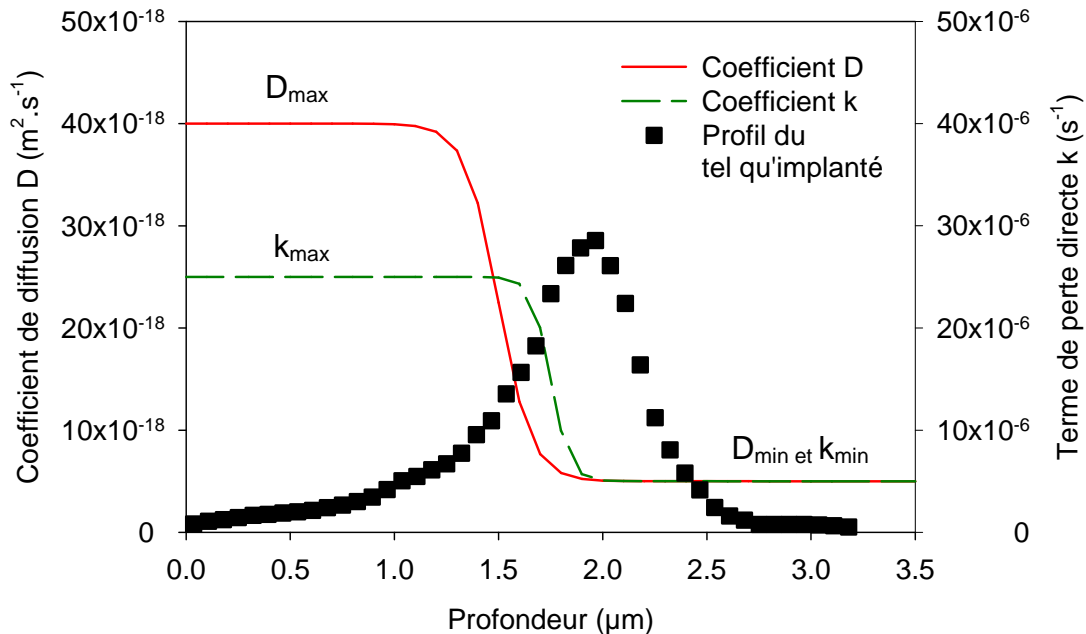


Figure III-5 : Coefficients de diffusion D et de perte directe k par rapport au profil d'hélium tel qu'implanté, utilisés pour le calcul du profil de l'échantillon G5 après son recuit à 800°C.

Les résultats sont sensibles à la forme des tangentes hyperboliques utilisées. Les variations de D et de k ont été déterminées dans le but de minimiser l'écart entre la simulation et l'expérience. Pour une énergie d'implantation donnée, les tangentes hyperboliques présentent les mêmes caractéristiques de largeur et de position.

III.3.a.iii Présentation des polycristaux d'UO₂ utilisés pour l'analyse

Dans cette partie, les résultats concernant des disques d'UO₂ d'environ 300 µm d'épaisseur, préparés selon deux procédures différentes, vont être présentés. Quatre échantillons proviennent du lot P tandis que quatre autres proviennent du lot Q. Les échantillons du lot P, appelés P1, P6, P7 et P13, ont été polis avec un abrasif micrométrique puis recuits à 1700°C pendant 24 heures sous Ar/10%H₂. Quant aux échantillons du lot Q, à savoir Q5, Q6, Q7 et Q8, ils ont été préparés de la même manière mais ont en plus subis une étape finale de polissage O.P.U à la silice colloïdale (granulométrie d'environ 50 nm).

L'état de surface final des disques dépend du mode de préparation employé. Les joints de grain sont creusés sur des profondeurs atteignant 400 nm sur les échantillons du lot P. La concentration résiduelle de défauts de polissage est supérieure dans les échantillons du lot Q, en revanche leur surface est particulièrement plane. La caractérisation par PAS et par AFM des différents types d'échantillons d'UO₂ étudiés dans le cadre de ce travail de thèse est présentée dans la partie IV.2.c page 109.

Ces échantillons ont ensuite été implantés en $^3\text{He}^+$ de 500 keV à une fluence d'environ $8,5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Les conditions d'implantation ont été choisies afin d'implanter l'hélium à des concentrations n'excédant pas 0,3 %at. et à une profondeur d'environ 1 μm . Six échantillons parmi les 8 implantés ont ensuite été recuits entre 700°C et 1000°C sous vide dans le dispositif d'analyse DIADDHEM, présenté dans la partie II.6 page 70.

Au cours des recuits dans DIADDHEM, les courbes de relâchement en hélium ont été mesurées en utilisant la méthode NRA décrite dans la partie II.4 page 41. Ces courbes de relâchement sont présentées sur la Figure III-6 suivante :

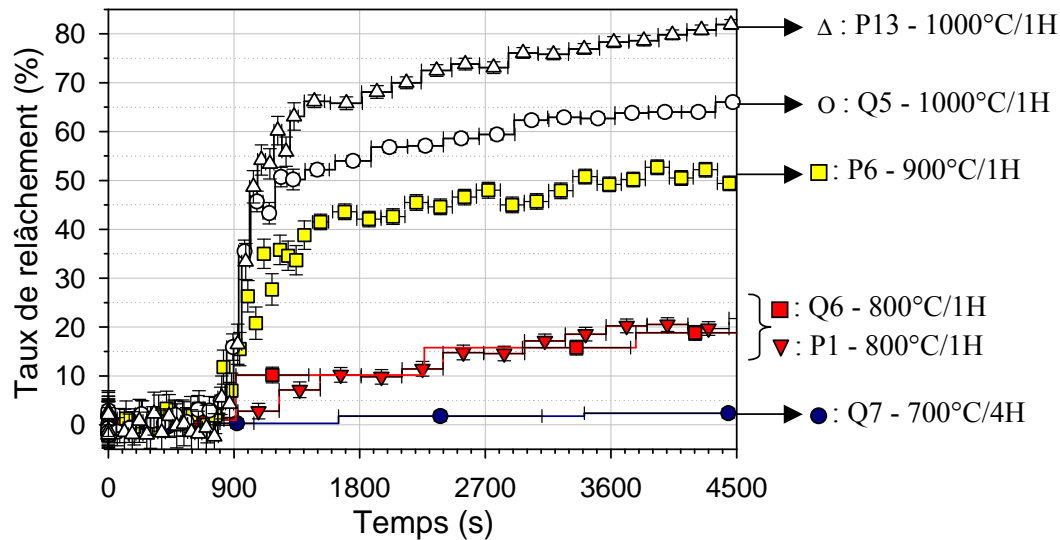


Figure III-6 : Courbes de relâchement d'échantillons d'UO₂ des lots P et Q recuits dans le dispositif DIADDHEM [Martin et al.].

La fraction d'hélium relâchée par l'échantillon Q7 recuit à 700°C pendant 4 heures est presque nulle. Les taux de désorption d'hélium dans les échantillons P1 et Q6 après une heure de recuit à 800°C atteignent 20%. Au-dessus de 900°C, les courbes de relâchement des échantillons P6, P13 et Q5 révèlent l'existence de deux régimes de relâchement. Le premier est un régime transitoire très rapide qui dure à peu près 5 minutes. Le régime de relâchement lent et continu qui lui succède et qui s'étend jusqu'à la fin des recuits évolue de façon similaire aux relâchements mesurés lors des recuits à 800°C. Par ailleurs à 1000°C, l'hélium migre plus rapidement en dehors du matériau dans l'échantillon P13 que dans l'échantillon Q5, qui présente une microstructure différente.

Les profils d'hélium en profondeur dans chacun des huit échantillons ont ensuite été déterminés par NRA en coïncidence (voir partie II.4.b page 44). Ces profils sont présentés sur la Figure III-7.

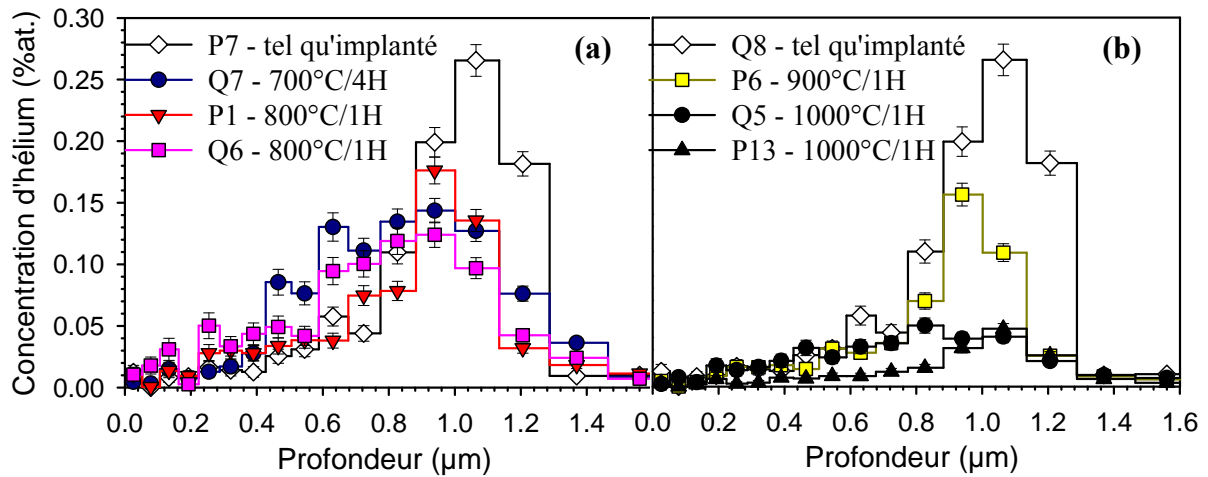


Figure III-7 : Profils d'hélium en profondeur d'échantillons d'UO₂ des lots P et Q [Martin *et al.*].

Les caractéristiques de ces profils telles qu'elles sont définies dans la partie II.5.b.iii page 69 sont regroupées dans le Tableau II-2. Les incertitudes type sur la fluence Φ , le relâchement R, la concentration maximale d'hélium C_{max} , la position du pic de la distribution d'hélium P_{max} et la largeur des distributions d'hélium FWHM sont respectivement au maximum de $0,5 \times 10^{15}$ at.cm⁻², 5%, 0,02 %at., 0,06 µm et 0,1 µm :

Échantillon	P7	P1	P6	P13	Q8	Q7	Q6	Q5
Recuit (°C)	-	800/1H	900/1H	1000/1H	-	700/4H	800/1H	1000/1H
Φ (at.cm ⁻²)	$8,5 \times 10^{15}$	6×10^{15}	$4,5 \times 10^{15}$	$1,5 \times 10^{15}$	$8,5 \times 10^{15}$	8×10^{15}	$6,5 \times 10^{15}$	3×10^{15}
R (%)	0	20	50	80	0	5	20	65
C_{max} (%at.)	0,28	0,18	0,16	0,05	0,28	0,14	0,12	0,05
P_{max} (µm)	1,06	0,94	0,94	1,06	1,06	0,94	0,94	0,83
FWHM (µm)	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,8	0,6	0,8

Tableau III-2 : Caractéristiques des profils d'hélium en profondeur d'échantillons d'UO₂ des lots P et Q [Martin *et al.*].

Les profils d'hélium dans les échantillons tels qu'implantés P7 et Q8 sont quasiment identiques. Leur largeur à mi-hauteur FWHM est de 0,4 µm.

Pendant le palier de recuit à 700°C, la distribution d'hélium dans l'échantillon Q7 s'est déplacée vers la surface ($P_{max} = 0,94$ µm), s'est aplatie ($C_{max} = 0,14$ %at.) et s'est élargie (FWHM = 0,8 µm). De même, le profil d'hélium de l'échantillon Q6 consécutif au recuit à 800°C indique un étalement caractéristique de la diffusion thermique de l'hélium entre la surface et la profondeur moyenne d'implantation R_p . L'hélium dans échantillon P1 affiche lors du recuit à 800°C un comportement très différent. Le profil dans cet échantillon ne s'est pas élargi du tout, comme l'indique sa FWHM de 0,3 µm.

Au-dessus de 900°C, le même phénomène est observé, à savoir que l'étalement des profils d'hélium dans les échantillons du lot Q s'accroît tandis qu'il reste constant dans les échantillons du lot P. Cette différence de comportement de l'hélium dans des échantillons préparés différemment indique que la migration de l'hélium dans l'UO₂ est très sensible à la configuration microstructurale du matériau.

III.3.a.iv Procédure de recherche de la meilleure solution

Lors de la simulation de l'évolution d'un profil d'implantation $C(z,0)$ au cours d'une isotherme de recuit de durée t_R , les cinq paramètres qui vont être ajustés sont les valeurs des coefficients de diffusion D_{max} , D_{min} , les valeurs des coefficients de perte directe k_{max} , k_{min} , et le coefficient de transport v . Le but de cette procédure est d'obtenir une solution $C(z,t_R)$ qui soit la plus proche possible du profil expérimental $C_{exp}(z)$ déterminé par NRA après recuit.

La solution optimale $C(z,t_R)$ est obtenue en minimisant χ^2 , dont l'expression est donnée par la formule (2.14) décrite page 66. La procédure utilisée est un ajustage itératif manuel des cinq paramètres. Quand la meilleure solution est obtenue, l'incertitude sur chacun des cinq paramètres D_{max} , D_{min} , k_{max} , k_{min} et v est estimée. Pour cela, les deux valeurs minimale et maximale entre lesquelles s'étendent chacun des paramètres sont déterminées. Par exemple, pour déterminer la borne supérieure de la valeur de D_{min} , sa valeur est progressivement augmentée et les modifications du profil simulé $C(z,t_R)$ sont observées. La valeur de D_{min} devient trop grande lorsqu'au moins un de ces deux critères est vérifié :

- Une ou plusieurs valeurs de concentration du profil $C(z,t_R)$ ne sont plus comprises dans les plages de valeur données par les barres d'erreur sur l'incertitude type [BIPM 2006] des concentrations du profil expérimental $C_{exp}(z)$.
- La différence entre les fluences calculées à partir des profils expérimental $C_{exp}(z)$ et simulé $C(z,t_R)$ dépasse l'incertitude type sur la fluence déduite du profil expérimental.

III.3.a.v Simulation d'expériences et critiques du modèle 1D

Les résultats d'optimisation des paramètres sont présentés ci-dessous (Tableau III-3) :

	Recuit (°C)	R (%)	D_{max} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	D_{min} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	k_{max} (s^{-1})	k_{min} (s^{-1})	v ($m \cdot s^{-1}$)
P1	800/1H	20	$< 2 \times 10^{-17}$	$1 \pm 0,5 \times 10^{-18}$	$2 \pm 1 \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-5}$	$4,5 \pm 1 \times 10^{-5}$
P6	900/1H	50	$1 \pm 0,5 \times 10^{-17}$	$1,5 \pm 0,5 \times 10^{-18}$	$5,5 \pm 1,5 \times 10^{-4}$	$< 3 \times 10^{-5}$	$6 \pm 1 \times 10^{-5}$
P13	1000/1H	80	$7 \pm 2 \times 10^{-17}$	$4 \pm 2 \times 10^{-18}$	$1,1 \pm 0,3 \times 10^{-3}$	$2 \pm 0,5 \times 10^{-4}$	$5,5 \pm 1 \times 10^{-5}$
Q7	700/4H	5	$3 \pm 1,5 \times 10^{-18}$	$1,5 \pm 0,5 \times 10^{-18}$	$< 1,5 \times 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$9 \pm 2 \times 10^{-6}$
Q6	800/1H	20	$2 \pm 1 \times 10^{-17}$	$4 \pm 2 \times 10^{-18}$	$1 \pm 0,5 \times 10^{-4}$	$< 3 \times 10^{-5}$	$6,5 \pm 1 \times 10^{-5}$
Q5	1000/1H	65	$8 \pm 2 \times 10^{-17}$	$6 \pm 2 \times 10^{-18}$	$3,5 \pm 0,5 \times 10^{-4}$	$1 \pm 0,3 \times 10^{-4}$	$9 \pm 2 \times 10^{-5}$

Tableau III-3 : Estimation des paramètres qui contrôlent la migration de l'hélium d'après la simulation de l'évolution de profils d'hélium en appliquant l'équation (3.4) [Martin *et al.* 2007].

Les coefficients de diffusion déduits des deux lots sont du même ordre de grandeur à 800°C et à 1000°C. Tous les paramètres présentés sur le Tableau III-3 ont été estimés en simulant les profils d'hélium dans les échantillons d'UO₂ recuits. Sur la Figure III-8 sont représentés les profils des échantillons recuits à plus de 900°C ainsi que le résultat de leur simulation à une dimension.

Les profils simulés concordent avec les profils expérimentaux. En revanche, la simulation à une dimension des courbes de relâchement lors des recuits au-dessus de 900°C, qui présentent deux étapes de désorption bien distinctes, n'est pas concluante, comme le montre la Figure III-9.

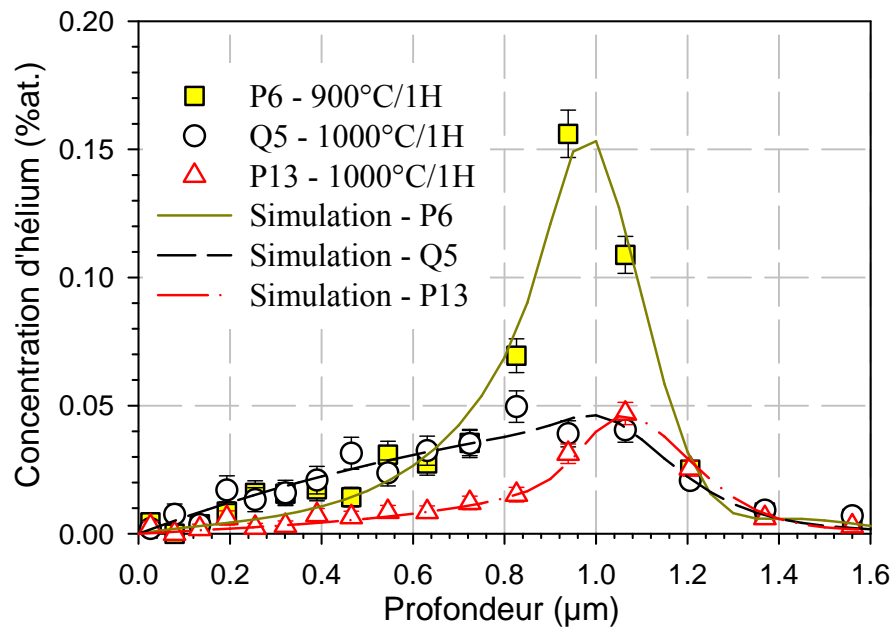


Figure III-8 : Profils d'hélium des échantillons recuits à plus de 900°C et simulation de leur évolution en appliquant l'équation (3.4) au profil d'hélium tel qu'implanté.

En utilisant l'équation (3.3), la surface spécifique de chaque lot étudié P et Q peut être estimé à partir des coefficients de diffusion et de perte directe calculés et regroupés dans le Tableau III-3. L'estimation des surfaces spécifiques S/V en μm^{-1} figure dans le Tableau III-4. La surface spécifique des échantillons appartenant à chacun des deux lots ne devrait pas varier avec la température de recuit. Les températures de recuit ne sont en effet pas assez importantes pour induire des transformations de la surface des échantillons. Pourtant, d'après le Tableau III-4, la surface spécifique des échantillons semble augmenter avec la température.

Recuit	800°C/1H	900°C/1H	1000°C/1H
Lot P	$\sim 3,5 \mu\text{m}^{-1}$	$\sim 10,5 \mu\text{m}^{-1}$	$\sim 8,0 \mu\text{m}^{-1}$
Lot Q	$\sim 1,5 \mu\text{m}^{-1}$	-	$\sim 2,5 \mu\text{m}^{-1}$

Tableau III-4 : Surfaces spécifiques des échantillons, estimées à partir de l'équation (3.3).

Cette augmentation du S/V résulte de la diffusion accélérée de l'hélium près des joints de grain à partir d'une certaine température comprise entre 800°C et 1000°C dans le cas des échantillons étudiés ici [Martin *et al.* 2007]. Ce phénomène peut être expliqué par des concentrations de défauts différentes près des joints de grain ou des surfaces libres comparées aux concentrations de défauts dans le volume des échantillons.

En effet, cette diffusion rapide dans la zone proche des joints de grain fournit aussi une explication à l'existence d'un point d'inflexion sur les courbes de relâchement au-dessus de 900°C, ce que le modèle unidimensionnel de la migration de l'hélium ne reproduit pas. De plus, les analyses par μ -NRA sur ce type d'échantillon révèlent des déplétions d'hélium au niveau des joints de grain de l'ordre de 3 μm (voir partie IV.4 page 138), alors qu'en appliquant la relation (3.2) de la partie III.2.a.i page 89 aux coefficients de diffusion du Tableau III-3, la largeur de la déplétion d'hélium aux joints de grain ne devrait pas excéder 1,2 μm .

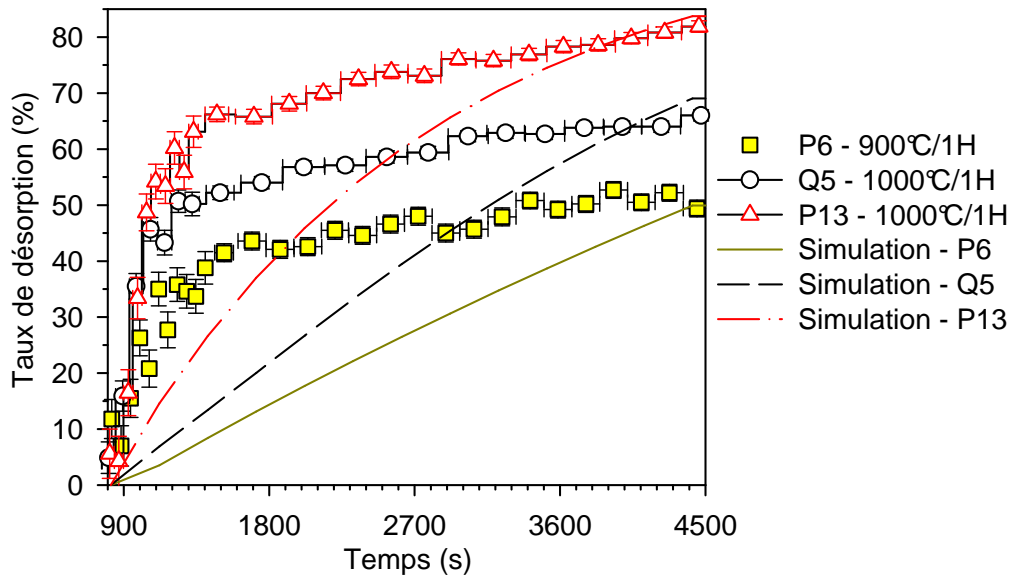


Figure III-9 : Simulation d'après l'équation (3.4) des courbes de relâchement des échantillons recuits au-dessus de 900°C et étudiés dans [Martin et al. 2007].

Bien que la modélisation unidimensionnelle permette de simuler les profils d'hélium de façon satisfaisante, elle ne permet pas de simuler correctement les cinétiques de relâchement au-dessus de 900°C, ni l'ampleur des dépletions d'hélium qui apparaissent aux joints de grain. C'est pourquoi un modèle plus complexe, reposant sur une représentation bi-dimensionnelle du problème, a été développé au CEA de Cadarache en utilisant le code de simulation par éléments finis CASTEM 2000.

III.3.b. Modélisation bidimensionnelle de la migration de l'hélium

III.3.b.i Description du modèle CASTEM 2000 utilisé

Le modèle à deux dimensions utilisé permet de simuler à la fois la migration de l'hélium à l'intérieur des grains et la diffusion accélérée de cet hélium près des joints de grain. La représentation géométrique repose sur l'idéalisation des grains par des cylindres semi-infinis. Le rayon du grain modélisé est celui d'un grain dont la surface correspond à la surface moyenne des grains de l'échantillon, ce qui permet de retrouver le relâchement d'hélium avec une distribution de grains de tailles différentes (voir annexe II page 172). On suppose que le problème est à symétrie cylindrique. La Figure III-10 présente la description géométrique retenue.

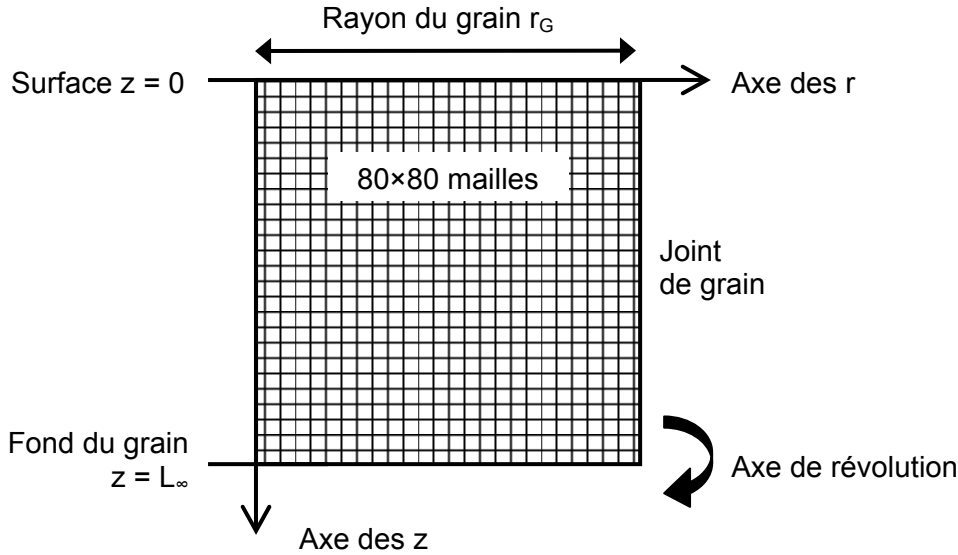


Figure III-10 : Modélisation axisymétrique à 2 dimensions d'un grain d'UO₂ en éléments finis.

Soit $C(r, z, t)$ la concentration d'hélium au cours du temps t en un point de coordonnées cylindriques (r, z) . La migration de l'hélium lors du recuit d'un échantillon est modélisée par l'équation différentielle en coordonnées cylindriques et les conditions aux limites suivantes :

$$\frac{\partial C(r, z, t)}{\partial t} = \text{div}\left(D(r) \times \overline{\text{grad}}(C(r, z, t))\right) - v \frac{\partial C(r, z, t)}{\partial z}$$

$$\text{Conditions aux limites : } \begin{cases} C(r_G, z, t) = 0, \forall z, \forall t \\ C(r, 0, t) = 0, \forall r, \forall t \\ C(r, l_\infty, t) = 0, \forall r, \forall t \\ \frac{\partial C(0, z, t)}{\partial r} = 0, \forall z, \forall t \end{cases} \quad (3.5)$$

Les opérateurs gradient et divergence dans l'équation différentielle (3.5) doivent être développés en coordonnées cylindriques. Les conditions aux limites imposent une concentration d'hélium nulle aux joints de grain, à la surface et dans le fond du grain. La concentration initiale d'hélium ne dépend que de la distance à la surface de l'échantillon : elle est donnée par le profil tel qu'implanté déterminé par NRA en coïncidence. Les surfaces moyennes des grains des échantillons des lots G et Q étant respectivement de $250 \mu\text{m}^2$ et de $100 \mu\text{m}^2$, les rayons R_G des grains cylindriques correspondants ont été choisis égaux à $9 \mu\text{m}$ et $6 \mu\text{m}$. La solution en deux dimensions à la fin du recuit de durée t_R s'écrit sous la forme $C(r, z, t_R)$. Cette solution doit être transformée afin d'être comparée aux données expérimentales, c'est à dire aux profils d'hélium en profondeur $C_{\text{exp.}}(z)$, aux courbes de relâchement $R(t)$ et aux largeurs moyennes de déplétion d'hélium aux joints de grain. Le profil d'hélium en profondeur simulé $C_{2-D}(z, t_R)$, comparé au profil expérimental $C_{\text{exp.}}(z)$, est déduit de la solution $C(r, z, t_R)$ simulée en effectuant le calcul (3.6) suivant :

$$C_{2-D}(z, t_R) = \frac{2}{r_G^2} \int_{r=0}^{r=r_G} r \times C(r, z, t_R) dr \quad (3.6)$$

La courbe de relâchement simulée $R_{2-D}(t)$ en pourcentages de la quantité d'hélium initialement implantée, comparée avec la courbe de relâchement expérimentale $R_{exp}(t)$, est calculée en comparant les intégrales suivant r et z de la concentration d'hélium initiale $C(r,z,0)$ et des solutions $C(r,z,t)$ calculées pour différents temps t selon la relation (3.7) :

$$R_{2-D}(t) = 100 - \frac{\int_{z=0}^{z=r_G} \int_{r=0}^{r=r_G} r \times C(r, z, t) dr dt}{\int_{z=0}^{z=r_G} \int_{r=0}^{r=r_G} r \times C(r, z, 0) dr dt} \quad (3.7)$$

Enfin la largeur de la déplétion d'hélium aux joints de grain peut être estimée en observant la déplétion simulée sur le profil d'hélium $P_{2-D}(r, t_R)$ projeté suivant la direction z sur l'axe des r selon :

$$P_{2-D}(r, t_R) = \frac{1}{l_\infty} \int_{z=0}^{z=l_\infty} C(r, z, t_R) dz \quad (3.8)$$

III.3.b.ii La dépendance spatiale du coefficient D

Le coefficient de diffusion D introduit dans le modèle à 2 dimensions est isotrope. Les premiers tests qui ont été effectués avec un coefficient de diffusion identique dans tout le maillage ont montré que la largeur de déplétion aux joints de grain évaluée à partir du profil aux joints de grain $P_{2-D}(r, t_R)$ était toujours bien inférieure aux grandeurs microstructurales extraites expérimentalement par μ -NRA (voir partie IV.4 page 138). Ces tests confirment les résultats du modèle à une dimension, à savoir que le coefficient de diffusion est certainement plus élevé près des joints de grain.

Un coefficient de diffusion plus élevé a donc été introduit dans une zone autour des joints de grain, comme le montre la Figure III-11. La taille de la zone à l'intérieur de laquelle le coefficient reste relativement faible est notée r_{IG} . Le coefficient de diffusion selon r évolue entre deux valeurs D_{intra} et D_{inter} . La plus faible valeur du coefficient de diffusion D_{intra} est visible entre 0 et r_{IG} et la plus haute D_{inter} entre r_{IG} et r_G . D varie linéairement entre ces deux valeurs sur une largeur de 200 nm.

L'explication physique de cette variation du coefficient de diffusion repose sur l'influence des joints de grain sur les concentrations de défauts à l'intérieur des échantillons de dioxyde d'uranium. Les joints de grain peuvent agir comme des sources ou comme des puits de défauts lors du recuit des échantillons. Au voisinage des joints de grain, la concentration ou même la nature des défauts est susceptible d'être modifiée. Le comportement de l'hélium au voisinage des joints de grain peut ainsi être différent de ce qu'il est à l'intérieur des grains, les caractéristiques d'endommagement dans ces zones étant différentes. Dans la suite de ce rapport et dans un souci de simplification, D_{intra} est appelée coefficient de diffusion intragranulaire et D_{inter} coefficient de diffusion intergranulaire.

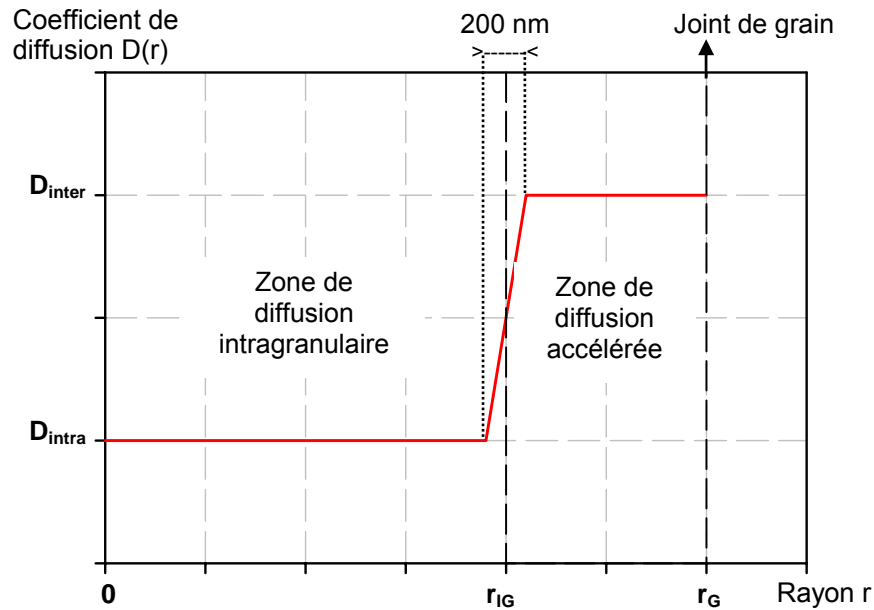


Figure III-11 : Variation spatiale du coefficient de diffusion $D(r)$ en fonction de r .

III.3.b.iii Procédure de recherche de la meilleure solution

La plage de variation des paramètres est déterminée par minimisation des indicateurs χ_v^2 correspondant aux profils de concentration et aux courbes de relâchement. Ces indicateurs s'écrivent de la façon suivante :

$$\chi_v^2 = \frac{1}{(N - (n+1))} \sum_i \frac{(S_i - M_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (3.9)$$

où N représente le nombre de points expérimentaux, et $n+1$ le nombre de paramètres indépendants. Ainsi, le dénominateur $(N - (n+1))$ de l'expression (3.9) représente le nombre de variables indépendantes du problème. S_i et M_i sont respectivement les grandeurs calculées et mesurées de variance associée σ_i . La minimisation de ces indicateurs vis-à-vis des courbes de relâchement et des profils de concentration fournit deux grandeurs notées χ_v^{min} définissant le jeu de paramètres optimaux. On définit alors des valeurs spécifiques de χ_v , appelées χ_v^{seuil} et dépendantes du nombre de variables indépendantes du problème. Ces valeurs sont définies de sorte qu'il y ait 70% de chances pour que les solutions dont l'indicateur χ_v leur est inférieur soient acceptables. Le domaine de variation des paramètres du modèle est alors défini par l'ensemble des triplets $(r_{ig}, D_{intra}, D_{inter})$ tels que :

$$\chi_v \leq (\sqrt{\chi_v^{min^2}} + \sqrt{\chi_v^{seuil^2}}) \quad (3.10)$$

La méthode consiste donc à déterminer chacun des minima des indicateurs χ_v^{min} puis à déterminer l'ensemble des paramètres vérifiant la relation 3.10 pour les profils de concentration ainsi que les courbes de relâchement. La plage de variation des paramètres acceptables est ensuite réduite en ne sélectionnant que les paramètres qui correspondent à des doses d'hélium correctes.

III.3.b.iv Application à l'échantillon Q5

Les profils de concentration de l'échantillon Q5 sont indiqués sur la Figure III-12. Aussi sont indiqués sept profils calculés avec des paramètres de modèle dans la plage de variation déterminée par application de la procédure présentée ci-dessus. Les profils calculés qui se superposent sur la Figure III-12 présentent le même coefficient de diffusion intragranulaire mais un coefficient de diffusion rapide dans la zone proche du joint de grain différent : la cinétique de diffusion dans cette zone ne modifie donc pas fondamentalement le profil de concentration final :

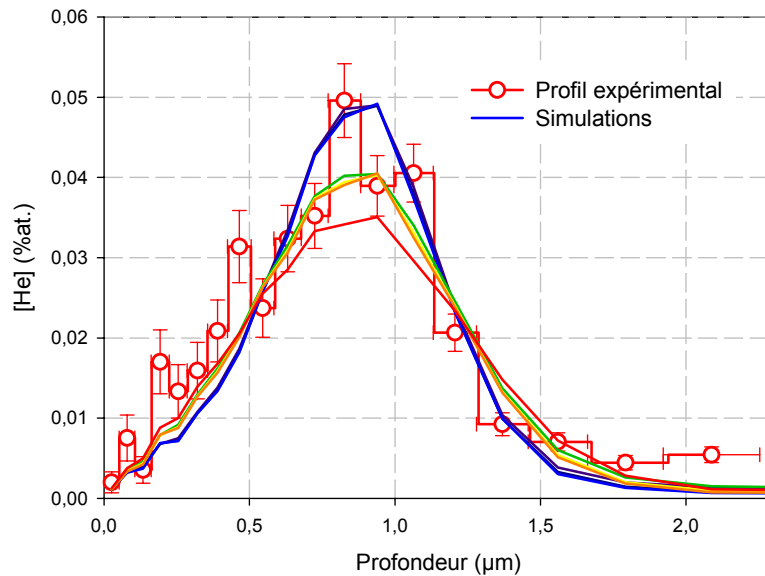


Figure III-12 : Simulations du profil d'hélium de l'échantillon Q5.

En revanche la Figure III-13, sur laquelle les groupes de courbes superposées concernent des calculs présentant des coefficients de diffusion intergranulaire différents montre que ce paramètre contrôle dans une large mesure la cinétique de désorption :

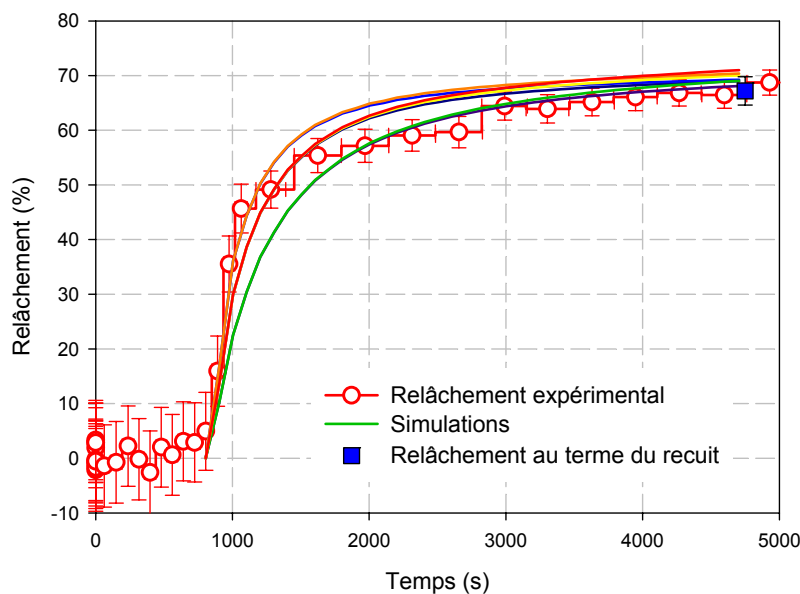


Figure III-13 : Simulations des courbes de relâchement de l'échantillon Q5.

Enfin, la Figure III-14 montre bien pourquoi la valeur finale de la fraction d'hélium relâchée est quasiment la même pour tous ces calculs : la durée du recuit a été suffisamment longue pour que tout l'hélium contenu dans la zone proche du joint de grain et concernée par la diffusion rapide du gaz rare soit relâché :

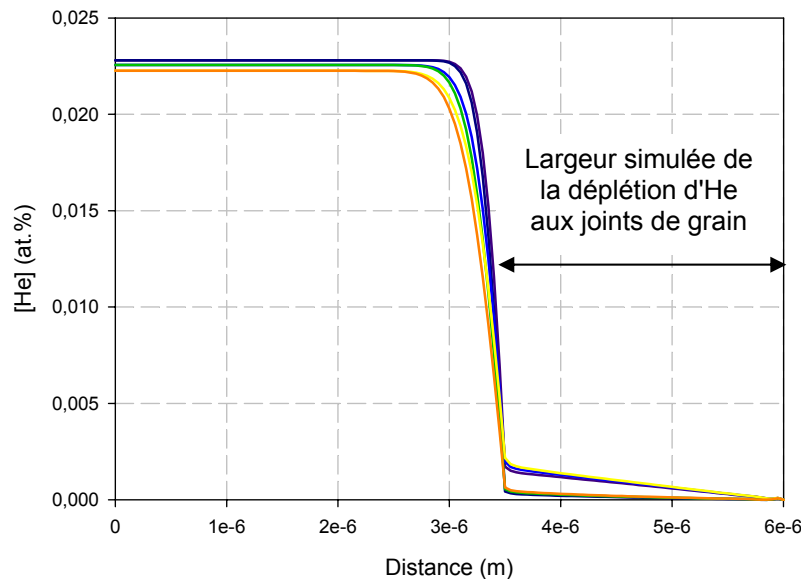


Figure III-14 : Largeur de déplétion d'hélium dans les grains de l'échantillon Q5.

En résumé, cette petite étude illustre bien le rôle de chaque paramètre : le coefficient de diffusion à cœur de grain contrôle plutôt la forme du profil de concentration final ; le coefficient de diffusion dans la zone où celle-ci est accélérée contrôle la cinétique de relâchement et la largeur de la zone ($R_G - R_{IG}$) où cette diffusion rapide a lieu contrôle la valeur finale de la fraction relâchée. Cette grandeur fera l'objet d'une détermination expérimentale dans la partie IV.4.d page 147.

III.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré les principes des modèles à une et deux dimensions de l'espace qui ont été développés pour interpréter la majorité des résultats expérimentaux obtenus. Nous avons montré que bien qu'utile pour interpréter les évolutions de profils de concentration, la modélisation mono-dimensionnelle n'est en mesure de reproduire ni les cinétiques de relâchement, ni les résultats de μ -NRA.

En se basant sur les résultats expérimentaux, une dépendance spatiale est pressentie pour le coefficient de diffusion en volume associé au modèle bi-dimensionnel. Ainsi, une procédure de détermination de la plage de paramètres de modèle optimale a été mise au point et appliquée avec succès à l'échantillon Q5. La bonne adéquation entre le modèle et l'expérience indique d'une part que les joints de grains n'ont aucune capacité de rétention de l'hélium, du moins lorsqu'il est implanté à un micron de la surface de l'échantillon. D'autre part, la diffusion de l'hélium dans le grain semble être plus rapide dans un voisinage assez large autour des joints de grains, peut-être du fait que ceux-ci jouent un rôle particulier vis-à-vis des défauts d'implantation. Ces points seront abordés de manière systématique dans la partie suivante.

Références

[BIPM 2006]

Le Système international d'unités 8^{ème} édition, Éd. BIPM Bureau international des poids et mesures, p.45, 2006.

[Corni *et al.* 1999]

F.Corni, G.Calzolari, S.Frabboni, C.Nobili, G.Ottaviani, R.Tonini, G.F.Cerofolini, D.Leone, M.Servidori, R.S.Brusa, G.P.Karwasz, N.Tiengo, A.Zecca, J. Appl. Phys. 85, p.1401, 1999.

[Dudarev *et al.* 2006]

S.L.Dudarev, P.M.Derlet, D.Nguyen-Manh, Stable one-dimensional migration of radiation defects in tungsten, MRS Fall Meeting 2006, submitted for publication in MRS Bulletin, Boston, 2006.

[Guilbert *et al.* 2004]

S.Guilbert, T.Sauvage, P.Garcia, G.Carlot, M.F.Barthe, P.Desgardin, G.Blondiaux, C.Corbil, J.P.Piron, J.M.Gras, J. Nucl. Mater. 327, p.88, 2004.

[Martin *et al.* 2006]

G.Martin, P.Garcia, H.Labrim, T.Sauvage, G.Carlot, P.Desgardin, M.F.Barthe, J.P.Piron, J. Nucl. Mat. 357, p.198-205, 2006.

[Martin *et al.*]

G.Martin, P.Desgardin, P.Garcia, T. Sauvage, G.Carlot, M.F.Barthe, Helium migration mechanisms in polycrystalline uranium dioxide, submitted for publication in MRS Bulletin, Boston, 2006.

[Matzke 1999]

Hj.Matzke, J. Nucl. Mater. 270, p.49-54, 1999.

[Neeft *et al.* 2001]

E.A.C.Neeft, A.Van Veen, R.P.C.Schram, F.Labohm, Prog. Nucl. Energy 38, p.287, 2001.

[Philibert 1991]

Atom movements, diffusion and mass transport in solids, J. Philibert, Éd. Les éditions de physique, Les Ulis, 1991.

[Sauvage *et al.* 2007]

T.Sauvage, G.Carlot, G.Martin, L.Vincent, P.Garcia, M.F.Barthe, A.Gentils, P.Desgardin, accepté pour publication dans Nucl. Instr. and Meth. B.

[Thome *et al.* 2004]

T.Thome, D.Braga, G.Blaise, J. Appl. Phys. 95 (5), p.2619, 2004.

[Ziegler *et al.* 1985]

J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The stopping and range of ions in solids, Pergamon, New York, 1985.

IV. COMPORTEMENT DE L'HELIUM DANS L'UO₂

IV.1. Introduction

Cette partie présente l'analyse d'échantillons d'UO₂ implantés en ³He. Les échantillons étudiés sont endommagés uniquement du fait de l'implantation d'hélium et n'ont pas subi d'irradiations additionnelles. Les effets de l'irradiation sur le comportement de l'hélium sont étudiés au chapitre V, qui débute page 152.

En premier lieu, les six différents types de polycristaux ainsi que les deux différents types de monocristaux étudiés sont décrits. La préparation des échantillons se résume par des étapes successives de polissage et de traitements thermiques. Tandis que les étapes de polissage garantissent une certaine planéité de la surface des échantillons de dioxyde d'uranium, les étapes de traitement thermique ont pour but de réduire les concentrations de défauts induits par le polissage. Les caractéristiques microstructurales à la surface des échantillons varient en fonction des conditions opératoires utilisées pendant leur préparation. Ces différences de microstructure ont été caractérisées en utilisant plusieurs techniques d'analyse (techniques de microscopie, PAS).

Ensuite, les résultats expérimentaux issus du recuit et de l'analyse de nombreux échantillons polycristallins sont exposés. Ces résultats se présentent sous la forme de profils d'hélium en profondeur ou sous la forme de courbes de relâchement. La comparaison des différents résultats permet de dégager clairement les principaux mécanismes qui régissent le comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium. L'interprétation des mécanismes mis en jeu est ainsi possible au regard des éléments fournis dans la littérature. L'analyse NRA de monocristaux d'UO₂ vient corroborer les résultats obtenus sur les échantillons polycristallins.

L'effet de la microstructure de surface des échantillons sur la migration de l'hélium a été quantifié grâce aux dernières analyses μ -NRA effectuées au LPS. Les largeurs et les amplitudes de déplétion d'hélium aux joints de grain du matériau, ainsi que les relâchements d'hélium à l'intérieur des grains sont présentés. Ces données constituent des grandeurs utilisables pour vérifier la validité du modèle par éléments finis utilisé pour simuler les résultats expérimentaux.

Enfin, la simulation des résultats expérimentaux est présentée. Elle confirme les tendances observées dans la partie III.3.b page 99 et permet de déduire deux coefficients de diffusion différents à partir des expériences. Le premier semble peu ou pas dépendant de la température : il correspond à une migration ralentie dans une zone endommagée par l'implantation. Le second dont la dépendance à la température est plus marquée correspond à une migration dans une zone peu ou pas endommagée de la matrice d'UO₂.

IV.2. Description des échantillons d'UO₂ étudiés

IV.2.a. Conditions de préparation des échantillons

Les disques d'UO₂ polycristallins utilisés dans le cadre de cette étude, de 8,2 mm de diamètre et d'épaisseur comprise entre 200 µm et 800 µm, ont été découpés à partir de pastilles épaisses de dioxyde d'uranium fritté. Le frittage de la poudre d'UO₂ est réalisé sous une atmosphère d'argon et d'hydrogène à 1700°C pendant 10 heures. La densité des échantillons ainsi obtenus est égale à 98% de la densité théorique de l'UO₂. Des échantillons monocristallins d'UO₂, formant des carrés d'environ 5 mm de côté, ont été également étudiés dans le cadre de ce travail de thèse. Ils ont été découpés puis amincis par abrasion mécanique à une épaisseur d'environ 300 µm au LLCC (CEA Cadarache).

Les échantillons ont subi un polissage avant tout traitement thermique. Ce polissage a été effectué en utilisant comme abrasif le plus fin une poudre dont la granulométrie est de l'ordre du micromètre.

Les échantillons ainsi polis ont été recuits sous une atmosphère sèche ou humidifiée d'Ar/4%H₂ dans le but d'éliminer de leur surface les défauts induits par le polissage et de ramener l'oxyde à une composition stœchiométrique. Des cycles thermiques réalisés au CEA de Cadarache à des températures variables (jusqu'à 1700°C) pendant des temps différents (détaillés dans la partie suivante) ont permis d'obtenir des échantillons présentant des caractéristiques de surface différentes.

Enfin, pour certains échantillons, une dernière étape de polissage utilisant une suspension colloïdale dite O.P.U, a été réalisée avec un abrasif très fin, dont la granulométrie est de l'ordre de 50 nm. Cette étape préparatoire a permis de restaurer la planéité de la surface d'échantillons dont l'état de surface a été fortement modifié lors du traitement thermique, (cf. partie IV.2.c.ii page 111).

IV.2.b. Récapitulatif des échantillons

L'ensemble des échantillons étudiés ainsi que leur mode de préparation est présenté dans le Tableau IV-1. Les conditions du traitement thermique effectué pour chaque lot après la première étape de polissage y sont également indiquées. Seul le traitement thermique à 1700°C pendant 24 heures a été effectué sous atmosphère d'Ar/4%H₂ humidifiée (rapport pH₂O/pH₂ de 1,7%), les autres ayant été réalisés sous Ar/4%H₂ sec. Le Tableau IV-1 regroupe les lots ayant été préparés dans les mêmes conditions. Les lots M et N sont constitués exclusivement d'échantillons monocristallins. Au final, huit types d'échantillons peuvent être distingués.

Deux types d'échantillons ayant subi une étape finale de polissage O.P.U sont obtenus. Les échantillons du lot Q ont été sciés après le recuit à 1700°C pendant 24 heures, tandis que tous les autres échantillons ont été sciés avant recuit. La taille des grains à la surface des échantillons du lot Q est en conséquence inférieure à la taille des grains à la surface des autres échantillons polis O.P.U (voir partie suivante IV.2.c.i).

Lot d'échantillons	Recuit	Polissage	Échantillons étudiés
D ¹	-	µm	D16
E ¹	1300°C / 1h	µm	E1 - E11
F ¹	1400°C / 4h	µm	F15
G ¹	1700°C / 24h	µm	G5 - G9 - G10 - G11 - G12 - G13 - G15 - G21 - G22 - G34 - G42 - G43 - G44 - G45 - G46 - G47
P ¹			P1 - P2 - P4 - P5 - P6 - P7 - P9 - P13 - P14 - P15 - P16 - P17 - P31
Q ¹	1700°C / 24h, avant sciage	O.P.U ~ 50 nm	Q1 - Q2 - Q3 - Q4 - Q5 - Q6 - Q7 - Q8
R ¹	1700°C / 24h	O.P.U ~ 50 nm	R6 - R7 - R8 - R10 - R11 - R13 - R14
S ¹			S1 - S2 - S3 - S4 - S5 - S6
T ¹			T1 - T2 - T3 - T4 - T5 - T6
M ²	1700°C / 24h	µm	M1 - M2 - M3 - M4 - M5
N ²	1700°C / 24h	O.P.U ~ 50 nm	N9

Tableau IV-1 : Récapitulatif des échantillons d'UO₂ dont l'analyse est présentée dans ce rapport (¹ : échantillons frittés, ² : échantillons monocristallins).

La stœchiométrie d'échantillons du lot G a été mesuré après préparation par polarographie. Elle est égale à $2,005 \pm 0,005$. Lors du recuit et de l'analyse des échantillons dans le dispositif DIADDEM, cette stœchiométrie ne devrait pas varier, ainsi cette étude a été réalisé *a priori* sur des échantillons tous proches de la stœchiométrie, et de stœchiométrie identique.

IV.2.c. Caractérisation des échantillons

IV.2.c.i Observations par microscopie optique

Sur la

Figure IV-1 sont présentées les images optiques en grossissement 200 d'échantillons issus de chacun des huit types d'échantillons vierges définis précédemment. Les lettres entre accolades désignent les lots qui correspondent à chaque type d'échantillons observés ici. La figure montre que le traitement thermique a pour effet de révéler les joints de grains.

Les disques de dioxyde d'uranium ont tous subi au moins une étape de polissage sur une face. En revanche, si une étape de polissage suit une étape de traitement thermique, les joints de grain qui étaient apparus lors du traitement thermique ne peuvent plus être discernés par microscopie optique (

Figure IV-1.e). De nombreuses porosités sont révélées à la surface de tous les polycristaux étudiés, leur densité étant approximativement 98% de la densité théorique (voir Annexe I page 172). La surface des monocristaux (

Figure IV-1.f) ne révèle également contraste.

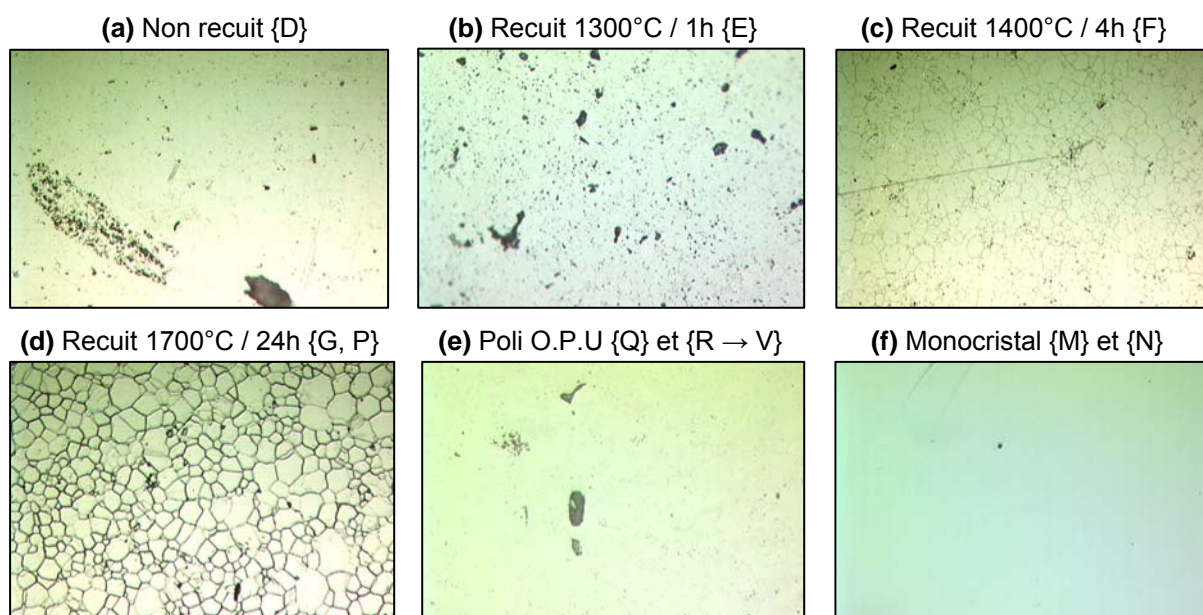


Figure IV-1 : Images optiques de la surface des échantillons d'UO₂ étudiés (×200).

Des images optiques en grand champ de la surface de certains échantillons ont permis d'estimer deux paramètres susceptibles de décrire la microstructure du matériau. Ces deux paramètres sont la surface moyenne des grains S_G en μm^2 et la longueur moyenne de joints de grain par unité de surface λ_s en $\mu\text{m} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ (μm^{-1}). Le rayon d'un grain circulaire idéalisé, dont la surface correspond à S_G est calculé de la façon suivante (4.1) :

$$r_G = \sqrt{\frac{S_G}{\pi}} \quad (4.1)$$

Le Tableau IV-2 récapitule l'ensemble de ces paramètres, pour les huit types d'échantillons différents. Ces types d'échantillons sont désignés chacun par une chaîne de caractères dénotant les caractéristiques de la dernière étape de préparation :

Lots	Type d'échantillons	S_G (μm^2)	r_G (μm)	λ_s (μm^{-1})
D	Non Recuit	non mesurée	non mesuré	non mesurée
E	1300/1H	non mesurée	non mesuré	non mesurée
F	1400/4H	non mesurée	non mesuré	non mesurée
G et P	1700/24H	250	9	0,12
Q	O.P.U #1	100	6	0,17
R, S, T, U et V	O.P.U #2	250	9	0,12
M	Mono 1700	-	-	-
N	Mono OPU	-	-	-

Tableau IV-2 : Récapitulatif des huit types d'échantillons d'UO₂ et présentation des grandeurs décrivant l'agencement des grains à la surface des polycristaux : S_G désigne la surface moyenne des grains, r_G leur rayon moyen et λ_s la longueur surfacique de joints de grain.

En supposant que tous les grains émergents à la surface des échantillons ont des formes circulaires de rayon r_G , la longueur moyenne de joints de grain λ_S est donnée par la relation (4.2) suivante :

$$\lambda_S = \frac{1}{r_G} \quad (4.2)$$

Les paramètres λ_S et r_G indiqués dans le Tableau IV-2 vérifient cette relation. Ainsi, ces deux paramètres sont équivalents : si une propriété du matériau est fortement dépendante de λ_S , alors il sera possible de décrire cette dépendance en exprimant le comportement d'un grain dont le rayon est égal à r_G .

IV.2.c.ii Observations par microscopie à force atomique AFM

Les effets des différents modes de préparation des échantillons sur leur état de surface ont été caractérisés à l'aide du microscope à force atomique (AFM) du CRMD. Les cartographies AFM sur une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de la surface des lots D, F, P et Q sont présentées sur la Figure IV-2 :

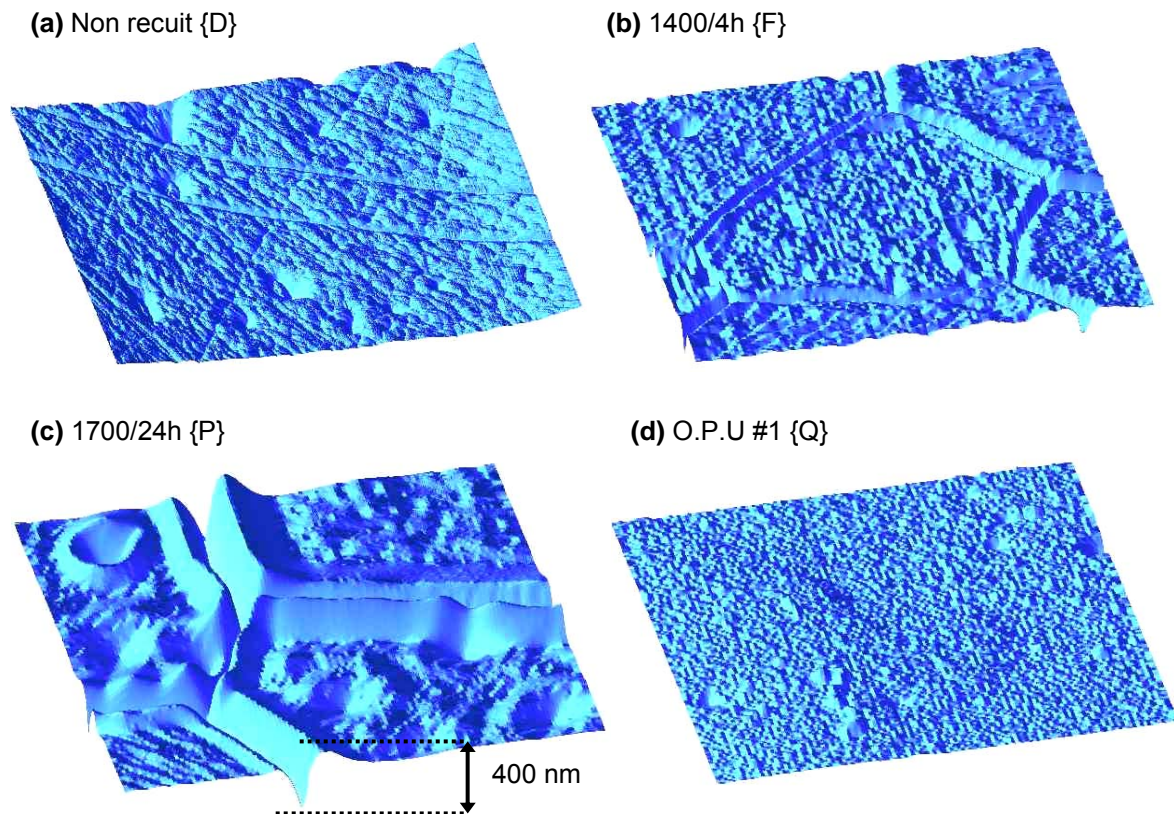


Figure IV-2 : Images AFM à la surface de polycristaux d'UO₂ vierges (sur $10 \times 10 \mu\text{m}^2$).

La surface de l'échantillon poli avec un abrasif micrométrique (Figure IV-2.a) est relativement plane et régulière. De nombreuses rayures et de nombreuses porosités émergentes y sont cependant visibles. En revanche, les grains du matériau ne sont pas discernables.

Après traitement thermique à 1400°C pendant 4 heures et polissage (Figure IV-2.b), les joints de grain commencent à apparaître. Ils sont creusés sur des profondeurs typiquement de l'ordre d'une centaine de nanomètres, et le bord des grains est légèrement relevé. La surface de l'échantillon à proximité des joints de grain prend une forme caractéristique qui se rapproche de l'équilibre comme décrit dans [Lee & Case 1999]. Le recuit à 1700°C pendant 24 heures (Figure IV-2.c) creuse les joints de grain sur des profondeurs plus importantes, qui atteignent typiquement 400 nm. Le bord des grains est encore plus relevé. La surface entière de certains grains peut être affectée par ce recuit (Figure IV-2.c) qui présente des stries parallèles. Les contraintes de surface sont relaxées par le recuit à 1700°C.

Le polissage fin O.P.U réalisé avec un abrasif dont les particules ont des tailles d'environ 50 nm restaure la planéité de la surface des échantillons, comme le montre la cartographie AFM présentée sur l'image (Figure IV-2.d). Cependant, à la surface des polycristaux O.P.U, un grain se trouve parfois légèrement au-dessus de ses voisins. La différence de hauteur est typiquement d'une centaine de nanomètres, mais peut parfois atteindre 1 µm. L'efficacité du polissage fin O.P.U varie certainement avec l'orientation cristallographique des grains. Il est donc possible de distinguer certains joints de grain à la surface de ce type d'échantillons en microscopie électronique à balayage MEB. La surface des monocristaux après polissage est plane.

IV.2.c.iii Mesures par annihilation de positons PAS

Les mesures par annihilation de positons (PAS) ont été réalisées au CERI grâce à un faisceau de positons lents couplé à un spectromètre d'élargissement Doppler. Elles permettent la détection des défauts lacunaires dans l'UO₂.

Les premiers résultats obtenus grâce à cette technique d'analyse ont été présentés dans la partie I.2.d page 13 et ont été publiés [Labrim 2006]. Dans cette étude, des défauts lacunaires sont détectés sur toute la profondeur de matériau sondée par les positons (0,8 µm), dans les échantillons non recuits et recuits à 1300°C et 1400°C après polissage. Cependant dans les échantillons du lot F recuits à 1400°C pendant 4 heures, les caractéristiques d'annihilation des positons se rapprochent de celles du réseau d'UO₂ à partir d'une profondeur de 20 nm, ce qui suggère que la concentration des défauts détectés par les positons diminue. Après un recuit à 1700°C pendant 24 heures, tous les défauts détectables ont été recuits.

De même, des monocristaux d'UO₂ du lot M et des polycristaux polis O.P.U du lot Q ont été récemment analysés par PAS : les monocristaux polis puis recuits à 1700°C pendant 24 heures ne présentent aucun défaut détectable en PAS tout comme les polycristaux préparés de la même manière.

Le polissage fin O.P.U introduit de faibles concentrations de défauts détectables en PAS dans la première centaine de nanomètres sous la surface des échantillons, ce qui correspond à entre deux et trois fois la granulométrie de la silice colloïdale. Ce phénomène est connu dans les matériaux métalliques.

IV.3. Etudes du comportement de l'hélium dans UO₂

IV.3.a. Expériences préliminaires hors du dispositif DIADDHEM

IV.3.a.i Conditions de recuit et d'analyse

Pendant le développement du dispositif expérimental DIADDHEM (partie II.6 page 70), des études ont été menées afin d'appréhender le comportement de l'hélium dans l'UO₂ et de déterminer les futures conditions d'expériences. Ces études portent sur l'effet des conditions de préparation des échantillons, de recuit et d'implantation sur le comportement de l'hélium.

Des expériences sur la diffusion de l'hélium dans des disques d'UO₂ des lots E et G ont été menées *ex situ*. Les échantillons ont tout d'abord été implantés en ³He. Ils ont ensuite été recuits au CERI dans des fours tubulaires sous un flux d'argon et d'hydrogène sec (10 %vol.).

Deux types de four ont été utilisés : un four horizontal appelé four H dans lequel les recuits sont réalisés sous flux Ar/H₂ à pression atmosphérique et dans un four vertical appelé four V avec une surpression de 0,2 bar d'Ar/H₂. La gamme de température utilisée est comprise entre 600 et 1280°C.

Tous les recuits réalisés dans les fours H et V connaissent quatre étapes successives : un palier de température à 120°C pendant 30 minutes qui permet le dégazage de l'enceinte du four, une montée en température, un palier isotherme à la température de recuit et enfin une phase de refroidissement. Les vitesses de montée en température sont relativement faibles, de 10°C par minute (contre 60°C par minute dans le dispositif DIADDHEM). La pente de descente en température est plus faible que celle de la montée, de l'ordre de quelques degrés par minute. Des courbes de recuit à 1100°C dans les deux fours tubulaires sont présentées sur la Figure IV-3 :

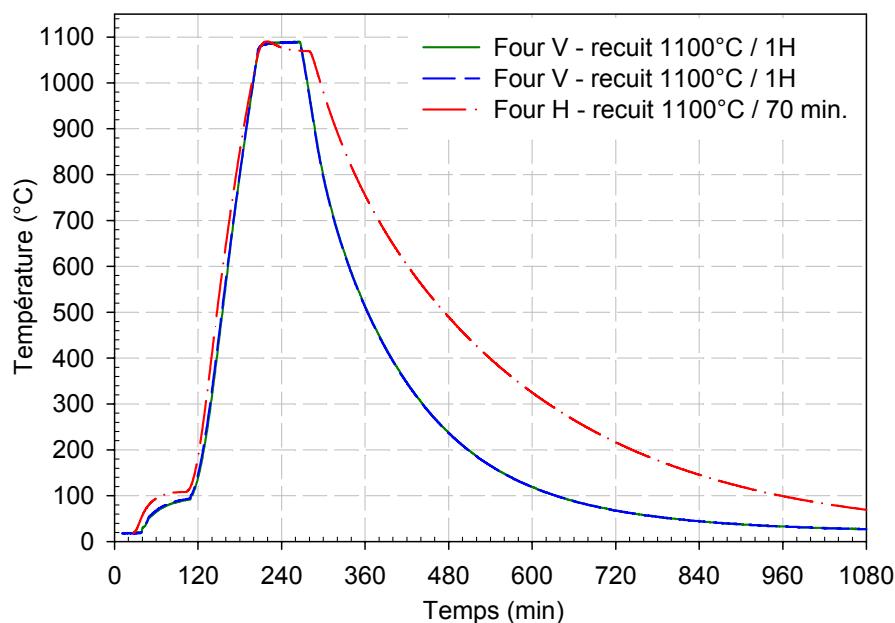


Figure IV-3 : Recuits à 1100°C dans les fours tubulaires du CERI (H et V) sous atmosphère sèche d'Ar/H₂ (10% vol.). La température moyenne du palier isotherme est en réalité de 1080°C.

Les deux cycles de recuit à 1100°C effectués dans le four V se superposent parfaitement. Les recuits effectués dans chacun des fours tubulaires se sont avérés reproductibles. Les recuits dans les fours H et V ne sont toutefois pas reproductibles entre eux. Le refroidissement est à peu près 2 fois plus rapide dans le four V que dans le four H. Enfin, l'allure des paliers isothermes à la température de recuit à 1100°C sur la Figure IV-3 révèle que la régulation est bien meilleure dans le four V. Dans les deux fours, lorsque la température de consigne dépasse 1000°C, la température du four est légèrement inférieure à cette température de consigne. Ici, la température moyenne lors des isothermes de recuit à 1100°C est en toute rigueur de 1080°C.

Les effets des différents recuits sur le comportement de l'hélium dans les échantillons d'UO₂ implantés ont été étudiés en effectuant des analyses par NRA en coïncidence dans le dispositif expérimental qui a précédé DIADDEM. La procédure expérimentale utilisée est décrite dans la partie II.6.d.iv page 83 [Sauvage *et al.* 2004]. Les distributions d'hélium en profondeur sont déterminées à partir des spectres NRA d'après la méthode automatisée décrite dans la partie II.4 page 41 [Martin *et al.* 2007]. Les profils d'hélium sont mesurés avant et après recuit, puis comparés entre eux. Les résultats qualitatifs obtenus sont présentés dans les parties qui suivent.

IV.3.a.ii Effet de la fluence d'implantation et des conditions de recuit

Après polissage, les échantillons du lot E ont été recuits à 1300°C pendant une heure tandis que les échantillons du lot G ont été recuits à 1700°C pendant 24 heures (voir partie IV.2.b page 108). Sur la Figure IV-4 sont représentés les profils d'hélium d'échantillons des lots E et G implantés en ³He⁺ de 1 MeV à des fluences d'environ 10¹⁶ at.cm⁻² et 2×10¹⁶ at.cm⁻². Un échantillon de chaque lot a été recuit à 800°C pendant une heure :

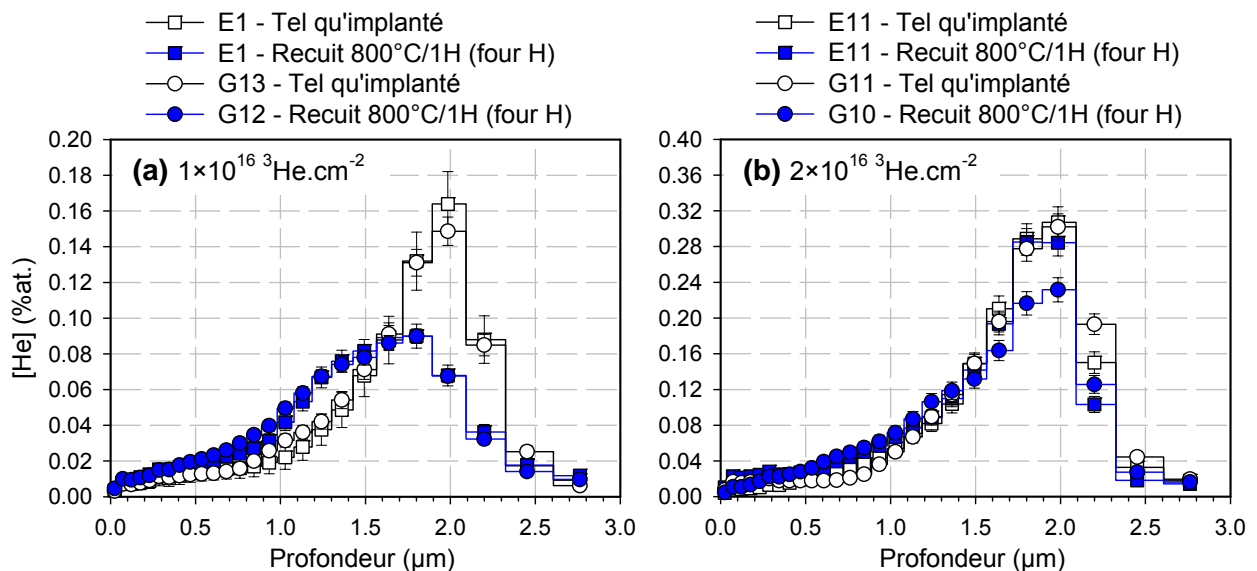


Figure IV-4 : Profils d'hélium d'échantillons d'UO₂ des lots E et G implantés en ³He⁺ de 1 MeV à 10¹⁶ ³He.cm⁻² (a) et à 2×10¹⁶ ³He.cm⁻² (b), puis recuits à 800°C pendant une heure.

Les profils d'hélium dans les échantillons tels qu'implantés E1, E11, G11 et G13 (en blanc), sont similaires, ce qui montre que l'implantation ionique est reproductible et qu'il n'y a pas d'artefact lié au mode de préparation des échantillons au cours de l'implantation.

Sur la Figure IV-4.b, l'effet de la fluence d'implantation commence à être visible dès 800°C puisque l'hélium est parfois moins mobile dans les échantillons implantés à la plus haute fluence.

L'effet de la dose sur des échantillons du lot G a également été étudié à 1080°C. Les profils d'hélium dans des échantillons du lot G implantés à 10^{16} et 2×10^{16} $^3\text{He.cm}^{-2}$ puis recuits à 1080°C sont représentés sur la Figure IV-5. La migration de l'hélium à 1080°C est moins importante à la fluence d'implantation la plus élevée. L'étalement des profils après recuit n'est pas très marqué. Le relâchement de l'hélium après le recuit d'une heure effectué dans le four V est de 40% de la quantité d'hélium introduit initialement à la fluence la plus basse et de 15% à la fluence la plus élevée (voir Tableau IV-3 page 117). Il est respectivement de 55% et de 25% après le recuit de 70 minutes réalisé dans le four H. Deux interprétations peuvent être avancées pour expliquer cet effet. D'une part, il est possible que les défauts d'implantation puissent stabiliser les atomes d'hélium dans le matériau. D'autre part, la précipitation de bulles contenant de l'hélium n'est pas non plus à exclure.

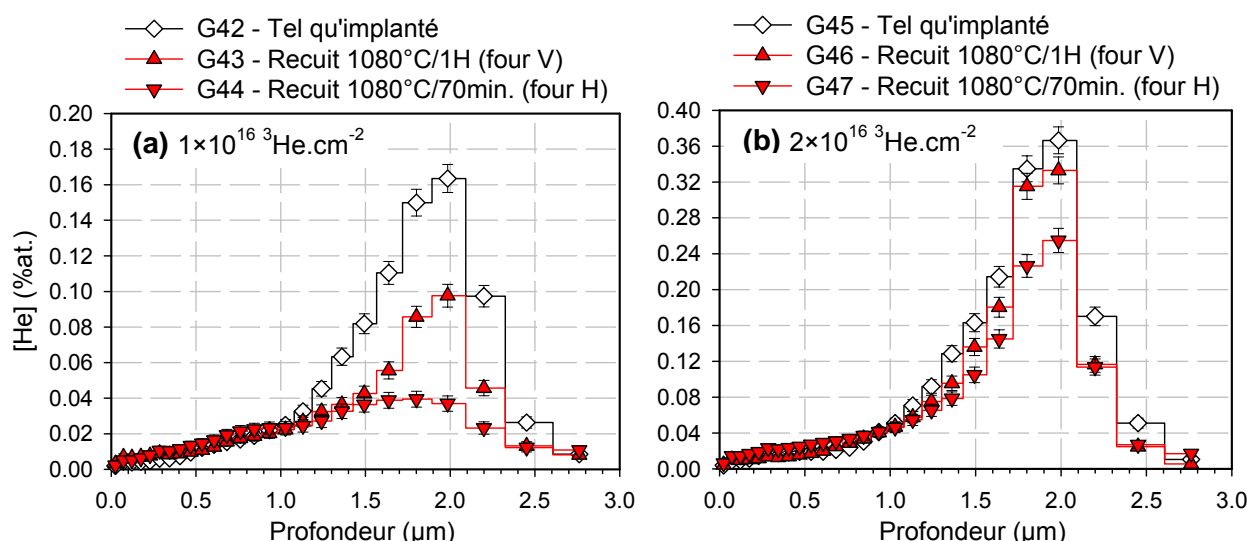


Figure IV-5 : Profils d'hélium d'échantillons d'UO₂ du lot G implantés en $^3\text{He}^+$ de 1 MeV à 10^{16} $^3\text{He.cm}^{-2}$ (a) et à 2×10^{16} $^3\text{He.cm}^{-2}$ (b) puis recuits à 1080°C.

Notons aussi que l'écart entre les valeurs de relâchement après le recuit à 1080°C dans chacun des deux fours utilisés est compris entre 10% et 15%. Bien que les temps de recuit soient légèrement différents, ils ne suffisent pas à expliquer les différences de comportement observées. Le four utilisé a donc un effet important sur la migration de l'hélium. Une explication possible est la différence de pression partielle d'oxygène (voir partie IV.3.a.i page 113) dans les deux fours mais nous n'avons pu vérifier cette hypothèse lors de ce travail et l'écart constaté entre les valeurs de relâchement n'a pas trouvé d'explications définitives à ce jour.

IV.3.a.iii Effet de la profondeur d'implantation

Quelques disques de dioxyde d'uranium du lot G ont été implantés en $^3\text{He}^+$ de 100 keV (G22) et de 50 keV (G15), à de faibles profondeurs de respectivement 30 nm et 15 nm sous leur surface.

Un recuit à 800°C pendant une heure a ensuite été réalisé dans le four H sur chacun d'entre eux. La Figure IV-6 regroupe les profils tels qu'implantés et après le recuit à 800°C de G22 (graphique Figure IV-6.a) et de G15 (graphique Figure IV-6.b). L'hélium est implanté à des concentrations similaires d'environ 0,25 %at. au pic du profil d'implantation dans ces deux échantillons. Ils sont très comparables en termes de concentration aux échantillons G11 et G10 implantés à une profondeur d'environ 2 µm et présentés sur la Figure IV-4.b page 114.

Après le recuit à 800°C, les quantités d'hélium qui restent dans l'échantillon G22 implanté à une profondeur de 30 nm sont très faibles. Le relâchement est de 90% (voir Tableau IV-3 page 117). Dans l'échantillon G15 implanté à 15 nm sous la surface, il ne reste plus d'hélium. Dans l'échantillon G10 implanté à 2 µm de profondeur, le relâchement n'était que de 15%. Ainsi, plus l'hélium est proche de la surface, plus il sort facilement du matériau.

Aucun effet de surface indésirable comme le piégeage ou la précipitation préférentielle de l'hélium dans certains défauts de surface n'est observé dans les échantillons du lot G où aucun défaut de polissage n'avait été détecté par PAS.

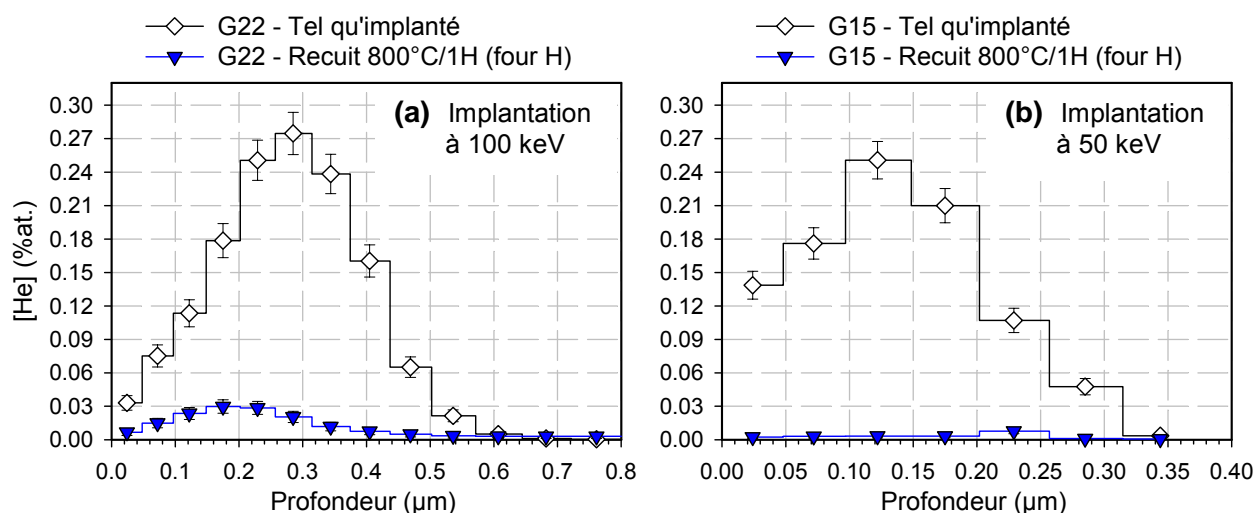


Figure IV-6 : Profils d'hélium dans des échantillons d'UO₂ du lot G implantés en ³He⁺ de 100 keV (a) et de 50 keV (b) à des concentrations équivalentes puis recuits à 800°C.

IV.3.a.iv Effet de la température sur le relâchement de l'He

Les profils en profondeur d'échantillons du lot G implantés en ³He⁺ de 1 MeV à 2×10^{16} ³He.cm⁻² puis recuits dans le four V entre 1080°C et 1280°C sont réunis sur la Figure IV-7. Tandis que le profil correspondant à l'échantillon recuit à 1080°C est resté quasiment identique au profil d'implantation, les profils des échantillons recuits à 1180°C et à 1280°C se sont considérablement affaïssés. Le relâchement est de 15% à 1080°C puis passe à 25% à 1180°C pour finir à 30% à 1280°C (voir Tableau IV-3 page 117). Dans les conditions expérimentales mises en oeuvre ici, le relâchement augmente brusquement entre 1080°C et 1180°C. Un tel comportement a déjà été observé vers 1100°C [Guilbert *et al.* 2004] [Ronchi & Hiernaut 2004] et a alors été associé à la remise en solution thermique de tout ou partie de l'hélium qui a précipité (voir partie I.4.c page 26).

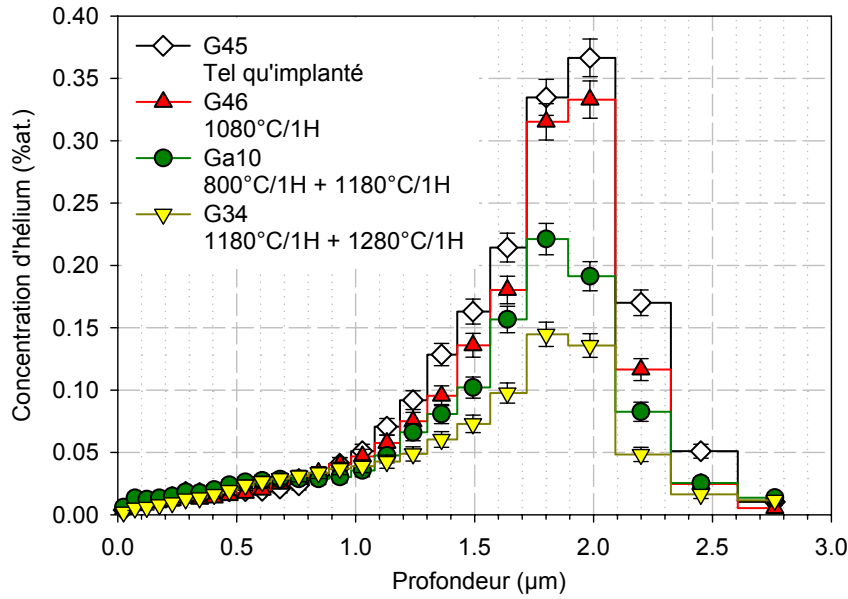


Figure IV-7 : Profils d'hélium dans des échantillons d'UO₂ du lot G implantés en ³He⁺ de 1 MeV à 2x10¹⁶ ³He.cm⁻² puis recuits dans le four V à haute température de 1080°C à 1280°C.

IV.3.a.v Récapitulatif des premières analyses NRA

Dans le Tableau IV-3 sont reportés les résultats correspondant à tous les échantillons des lots E et G (voir partie IV.2.b page 108) présentés dans cette partie :

Échantillon	Implantation en ³ He ⁺		Recuits en °C (effectués dans les fours H ou V)	R (%)	Caractéristiques du profil			
	Énergie (keV)	Dose (10 ¹⁶ at.cm ⁻²)			C _{max} (%at.)	P _{max} (µm)	FWHM (µm)	R _p (µm)
E1	1000	0,94 ± 0,04	-	0	0,32	2,0	0,6	1,8
E1	1000	0,94 ± 0,04	800/1h (H)	15	0,10	1,8	1,0	1,6
E11	1000	1,89 ± 0,07	-	0	0,16	2,0	0,6	1,8
E11	1000	1,89 ± 0,07	800/1h (H)	5	0,28	1,8	0,6	1,8
G13	1000	0,98 ± 0,04	-	0	0,16	2,0	0,6	1,8
G42	1000	1,05 ± 0,04	-	0	0,16	2,0	0,6	1,8
G12	1000	0,98 ± 0,04	800/1h (H)	15	0,10	1,8	1,0	1,6
G43	1000	1,05 ± 0,04	1080/1h (V)	40	0,10	2,0	0,5	1,8
G44	1000	1,05 ± 0,04	1080/70min. (H)	55	0,04	1,8	1,5	1,6
G11	1000	1,99 ± 0,07	-	0	0,30	2,0	0,6	1,8
G45	1000	2,12 ± 0,07	-	0	0,36	2,0	0,6	1,8
G10	1000	1,99 ± 0,07	800/1h (H)	15	0,24	2,0	0,8	1,8
G46	1000	2,12 ± 0,07	1080/1h (V)	15	0,32	2,0	0,5	1,8
G47	1000	2,12 ± 0,07	1080/70min. (H)	25	0,24	2,0	0,5	1,8
G10	1000	1,99 ± 0,07	800/1h (H) + 1180/1h (V)	30	0,22	1,8	0,6	1,8
G34	1000	2,16 ± 0,07	1180/1h + 1280/1h (V)	55	0,16	1,8	0,6	1,7
G22	100	0,56 ± 0,03	-	0	0,28	0,30	0,25	0,30
G22	100	0,56 ± 0,03	800/70min. (H)	90	0,03	0,18	0,25	0,25
G15	50	0,34 ± 0,03	-	0	0,25	0,12	0,20	0,15
G15	50	0,34 ± 0,03	800/70min. (H)	100	~ 0	-	-	-

Tableau IV-3 : Récapitulatif des profils d'He dans l'UO₂ issus d'analyses hors DIADDEM.

IV.3.a.vi Conclusions suite aux premiers résultats qualitatifs

Ces premières analyses par NRA en coïncidence réalisées avant que le dispositif DIADDEM ne soit développé permettent de soulever plusieurs points relatifs au comportement de l'hélium dans l'UO₂ :

- La préparation des échantillons d'UO₂ fritté, qui va déterminer les concentrations résiduelles de défauts de polissage près de la surface ainsi que la topologie de la surface des échantillons, a une influence sur la migration de l'hélium.
- La quantité d'hélium implanté a une influence sur la migration de l'hélium.
- Il existe une température au-dessus de laquelle la migration de l'hélium augmente subitement.
- Plus l'hélium est implanté près de la surface de l'échantillon, plus le relâchement mesuré après recuit augmente.
- La migration de l'hélium dans l'UO₂ semble particulièrement sensible aux conditions expérimentales de recuit.

Cette étude nous a permis d'une part de montrer que la migration de l'hélium était sensible à l'ensemble des paramètres expérimentaux et d'autre part d'estimer l'influence de ces paramètres. Il est donc capital que dans la suite de l'étude, ces paramètres soient contrôlés le plus précisément possible. En particulier, le dispositif d'analyse DIADDEM du CERI a été développé dans ce but.

IV.3.b. Comportement de l'hélium dans l'UO₂ polycristallin

IV.3.b.i Échantillons polis et recuits à 1700°C pendant 24 heures (lot P)

Recuits entre 800°C et 900°C

Dans cette partie, les résultats de l'analyse des échantillons du lot P, recuits à 1700°C pendant 24 heures après polissage, sont présentés. La plupart des défauts ont été recuits dans ces échantillons, mais leur état de surface a été modifié de façon importante par le traitement thermique (voir partie IV.2.c page 109). Les joints de grain sont creusés sur des profondeurs atteignant 400 nm. La surface moyenne des grains est de 250 μm², correspondant à un rayon moyen r_G des grains à leur surface de 9 μm. Ces échantillons ont ensuite été implantés en ³He⁺ de 0,5 MeV à environ 0,85×10¹⁶ ³He.cm⁻², hormis l'échantillon P15 qui a été implanté à 0,2×10¹⁶ ³He.cm⁻². Dans ces conditions, la profondeur moyenne d'implantation R_p est approximativement de 1 μm. Au maximum, les concentrations d'hélium implantées approchent 0,3 %at. pour les échantillons implantés à la plus haute fluence. Ces échantillons ont été recuits sous vide entre 700°C et 1000°C et analysés par NRA dans le dispositif DIADDEM. Les caractéristiques des courbes de relâchement ainsi que des profils d'hélium en profondeur mesurés sont récapitulées dans le Tableau IV-4 page 134.

Les profils des échantillons P4 et P1 recuits à 800°C pendant respectivement un temps très court (moins d'une minute) et pendant une heure sont comparés sur la Figure IV-8 au profil d'hélium tel qu'implanté de l'échantillon P2. A l'issue du recuit très court à 800°C, la distribution d'hélium s'est déplacée vers la surface de l'échantillon et s'est déjà considérablement affaïssée, bien que le relâchement d'hélium soit à peu près nul.

Après une heure de recuit, le profil d'hélium s'est encore plus affaïssé. Le relâchement atteint une vingtaine de pourcents. Des concentrations d'hélium relativement faibles, de l'ordre de 0,03 %at., sont apparues entre Rp et la surface de l'échantillon. Il semble également que l'hélium initialement contenu dans l'échantillon au-delà de Rp ait migré, puisque la concentration d'hélium a considérablement diminué au-delà de 1 µm. La FWHM du profil en profondeur de l'échantillon P1 n'est que de 0,3 µm, alors qu'elle est de 0,4 µm dans l'échantillon tel qu'implanté P2. Cette différence sur un cas isolé n'est pas significative, du fait de l'incertitude type de 0,1 µm associée à l'estimation de la FWHM :

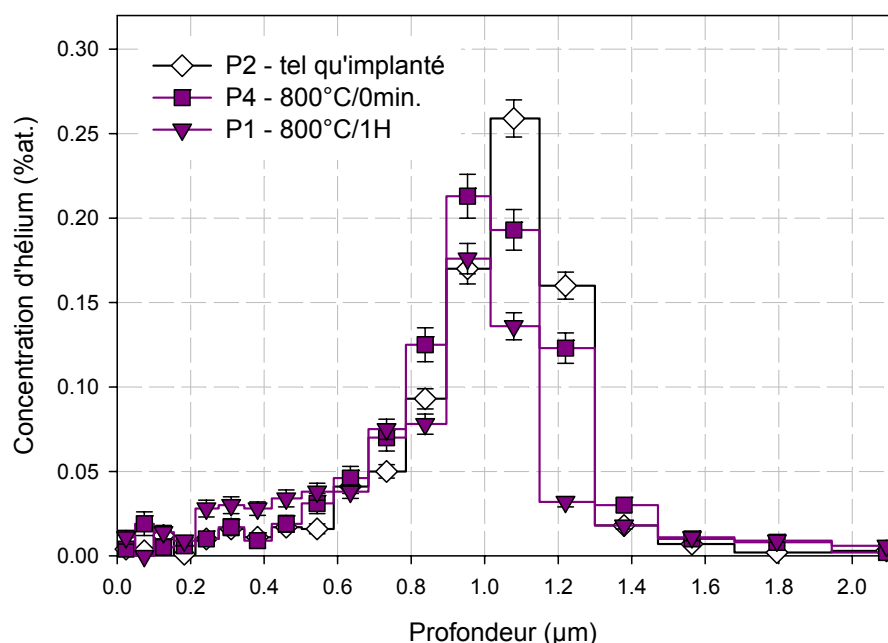


Figure IV-8 : Profils d'échantillons du lot P tel qu'implanté et recuits à 800°C.

Sur la Figure IV-9 sont présentés les profils d'hélium en profondeur des échantillons P5 et P6 recuits à 900°C pendant un temps très court et pendant une heure respectivement. Après une montée en température jusqu'à 900°C suivie d'un refroidissement immédiat, la distribution d'hélium s'est affaïssée et étalée entre 0,4 et 1,6 µm. Cet étalement indique que l'hélium implanté a diffusé de façon à peu près symétrique, à la fois dans le volume et vers la surface de l'échantillon. Le profil s'est également déplacé vers la surface de l'échantillon. Le relâchement est déjà d'une quinzaine de pourcents.

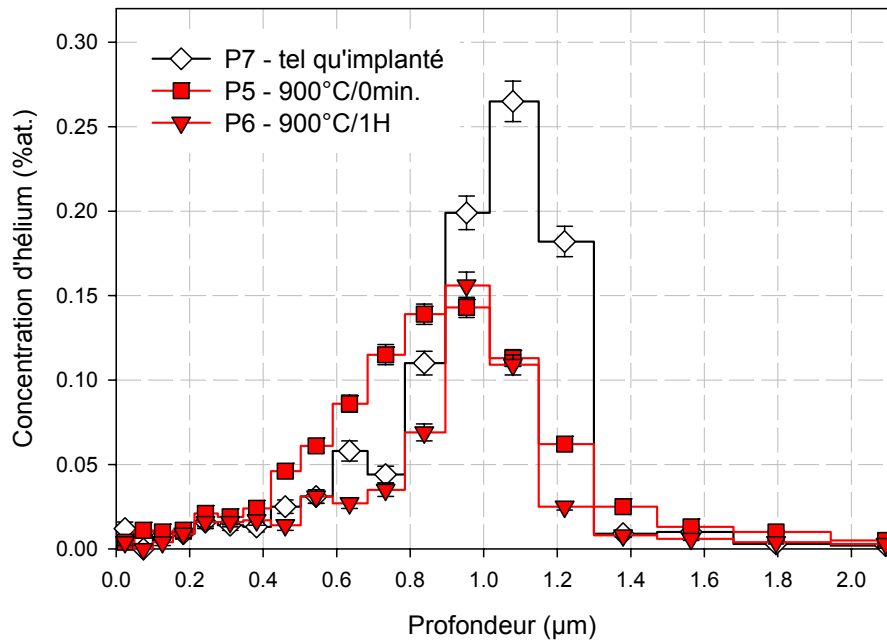


Figure IV-9 : Profils d'échantillons du lot P tel qu'implanté et recuits à 900°C.

En revanche, après une heure de recuit à 900°C, un tel étalement n'est plus visible sur le profil d'hélium. La concentration d'hélium au maximum de la distribution est restée identique à la concentration dans le pic du profil de l'échantillon P5 recuit pendant moins d'une minute. Cependant, les concentrations d'hélium de part et d'autre du pic ont considérablement diminué, si bien que le relâchement d'hélium est presque de 50%. La FWHM du profil de l'échantillon recuit pendant une heure est à nouveau inférieure à la FWHM de la distribution d'hélium implantée.

À 900°C, les mécanismes qui interviennent en début de recuit sont vraisemblablement différents de ceux qui interviennent à la fin du recuit. Pendant la première partie du recuit, les défauts d'implantation ont commencé à migrer et/ou à se recuire au voisinage des joints de grain. La diffusion rapide de l'hélium au voisinage des joints de grain a donc débuté, tandis que la diffusion de l'hélium à l'intérieur des grains est encore peu importante. À 900°C, la diffusion isotrope de l'hélium au voisinage des joints de grain est telle que le relâchement d'hélium est déjà significatif au début du recuit, alors que ce n'est pas le cas à 800°C, comme le confirme la Figure IV-10 qui regroupe les courbes de relâchement des échantillons du lot P recuits à 800°C et à 900°C.

La courbe de désorption de l'échantillon P6 recuit à 900°C pendant une heure présente deux étapes de relâchement successives. La première est une étape de relâchement rapide, au terme de laquelle environ 40% de l'hélium initialement implanté dans l'échantillon a été relâché. La cinétique de relâchement pendant le second stade à 900°C est similaire à la cinétique de relâchement à 800°C. Notons qu'ici, l'isotherme de recuit à 900°C débute à 900 secondes sur la Figure IV-10.

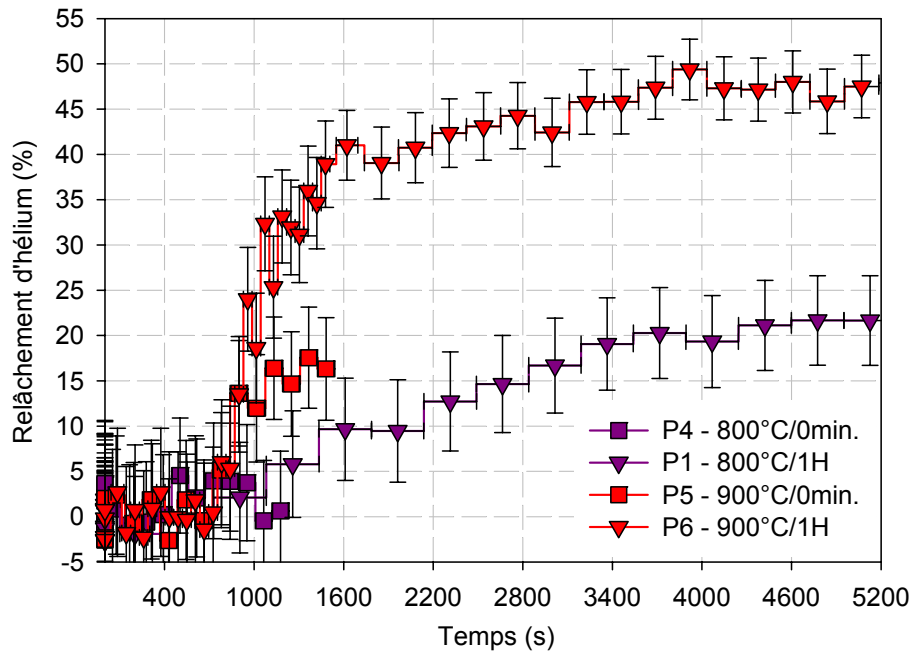


Figure IV-10 : Courbes de relâchement d'échantillons du lot P recuits jusqu'à 900°C.

Le profil d'hélium de l'échantillon P5 après une brève montée en température à 900°C est la somme du profil d'hélium à l'intérieur des grains, sensiblement identique à la distribution implantée, et du profil d'hélium au voisinage des joints de grain. L'isotherme de recuit n'a pas duré assez longtemps pour que l'hélium soit relâché totalement au voisinage des joints de grain, mais suffisamment pour que le profil d'hélium en profondeur dans cette zone soit étalé du fait de sa diffusion isotrope rapide. Ceci suggère qu'au-dessus de 900°C, la migration des défauts est plus rapide que la diffusion de l'hélium au voisinage des joints de grain. Par comparaison des courbes de relâchement à 900°C, il est d'ailleurs possible d'estimer qu'il reste à peu près 60% de l'hélium implanté au voisinage des joints de grain, en considérant que le relâchement n'est que de 15% après le recuit pendant moins d'une minute, alors qu'il atteint presque 40% après le premier stade de recuit à 900°C.

Pendant le recuit d'une heure à 900°C, la majeure partie de l'hélium contenu au voisinage des joints de grain a tout d'abord été relâché (premier stade transitoire de relâchement rapide). Ensuite, le profil, alors principalement constitué du profil d'hélium à l'intérieur des grains, s'est un peu déplacé, mais quasiment pas étalé (deuxième stade continu de relâchement lent).

Recuits à 1000°C

Les deux profils d'hélium des échantillons P31 et P13 recuits à 1000°C sont présentés sur la Figure IV-11. Le relâchement d'hélium atteint respectivement 50% et 80% après les recuits à 1000°C pendant moins d'une minute et une heure. Comme précédemment, les FWHM des profils d'hélium dans les échantillons recuits à 1000°C sont plus faibles, de 0,3 μm , que la FWHM de la distribution implantée. Un tel phénomène, même s'il n'est pas significatif dans un cas isolé, semble se produire systématiquement dans les échantillons du lot P. L'amincissement plutôt que l'étalement du profil est attribuable à une migration hétérogène dans le matériau. Cette hétérogénéité peut être liée à un mécanisme de diffusion ralentie ou à une précipitation dans les zones les plus endommagées de la matrice, sans que ces deux hypothèses soient exclusives.

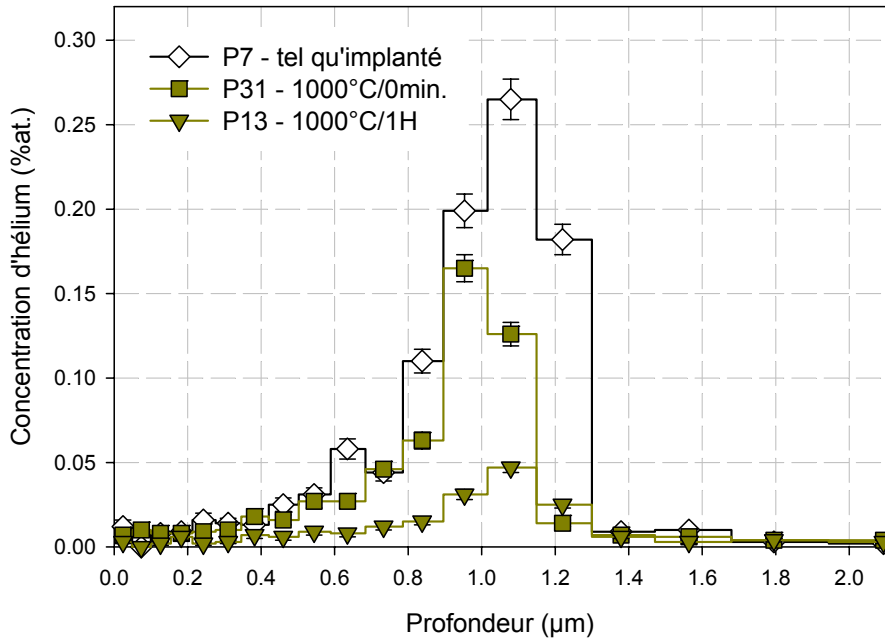


Figure IV-11 : Profils d'échantillons du lot P tel qu'implanté et recuits à 1000°C.

Le profil de l'échantillon P5 présenté sur la Figure IV-9 page 120 présentait un étalement particulièrement important après une montée en température à 900°C. Le fait qu'un tel étalement ne soit pas visible après la montée en température à 1000°C sur le profil de l'échantillon P31 s'explique par le fait que presque tout l'hélium au voisinage des joints de grain a déjà été relâché pendant le premier stade de relâchement. La Figure IV-12, qui regroupe toutes les courbes de relâchement des échantillons du lot P recuits à 1000°C permet de corroborer cette affirmation.

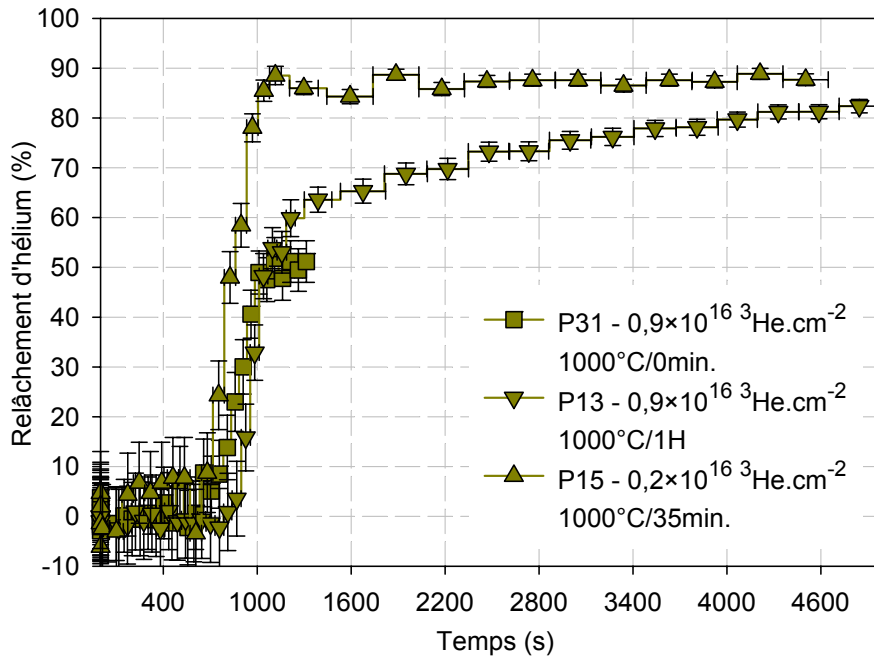


Figure IV-12 : Courbes de relâchement d'échantillons du lot P recuits à 1000°C.

Le relâchement d'hélium dans l'échantillon P31 atteint une cinquantaine de pourcents. Or, c'est à partir de cette valeur de relâchement que s'amorce le stade de relâchement lent et continu dans l'échantillon P13 recuit pendant une heure. Ainsi, quasiment tout l'hélium qui a pu migrer rapidement au voisinage des joints de grain et a été relâché dans l'échantillon P31 à la suite du recuit à 1000°C pendant moins d'une minute. Le profil d'hélium en profondeur dans cet échantillon ne reflète par conséquent que la diffusion de l'hélium à l'intérieur des grains.

Relation entre défauts d'irradiation et migration

Dans la partie III.3.b page 99, les principaux mécanismes de migration ont été présentés. Le coefficient de diffusion de l'hélium au voisinage des joints de grain est *a priori* plus rapide qu'à l'intérieur des grains. Ce phénomène a été attribué au fait que les joints de grain agissent comme des sources ou puits de défauts, si bien que la concentration voire la nature des défauts est modifiée dans leur voisinage. Ce sont les résultats de l'étude à faible fluence d'implantation qui permettent de trancher. En effet la Figure IV-12 présente également la courbe de relâchement de l'échantillon P15 implanté en hélium à faible fluence, à $0,2 \times 10^{16}$ ³He.cm⁻². Cette figure montre que seule la phase de relâchement rapide est discernable dans l'expérience de recuit réalisée à faible dose d'implantation. De plus, la migration rapide de l'hélium concerne ici 90% de l'hélium initialement implanté. Ces résultats suggèrent qu'à cette fluence d'implantation, les quantités de défauts implantées sont si faibles que la migration rapide de l'hélium intervient aussi bien au voisinage des grains qu'à l'intérieur des grains. Les joints de grain agissent donc comme des puits de défauts, permettant la diffusion rapide de l'hélium dans une matrice d'UO₂ peu ou pas endommagée. Ce résultat peut être rapproché des observations présentées dans la partie I.2.d page 13 [Weber 1984].

Pour étudier la relation entre la présence de défauts d'irradiation et la migration de l'hélium, il est aussi intéressant d'estimer dans quelle gamme de températures le premier stade de relâchement commence à intervenir. Les courbes de relâchement de tous les échantillons du lot P recuits au-dessus de 900°C ont été tracées sur la Figure IV-13 en fonction de la température de recuit. Les zones grisées permettent d'estimer les deux températures auxquelles débute le stade de relâchement rapide dans les échantillons implantés, pour chacune des deux fluences d'implantation. Ainsi, la température à laquelle le relâchement est décelé dans l'expérience à faible dose d'implantation (600°C-700°C) correspond à la température à laquelle l'hélium migre dans un matériau dépourvu de défauts. En revanche dans les expériences à plus fortes doses, cette température (800°C-900°C) correspond vraisemblablement à une température de migration des défauts susceptibles de piéger l'hélium. D'après la littérature relative aux différents stades de recuit de défauts [Weber 1983] [Matzke 1988] [Turos *et al.* 1990] [Labrim 2006] exposée dans la partie I.2.d page 13, les défauts qui migrent et sont recuits vers 800°C sont les lacunes d'uranium.

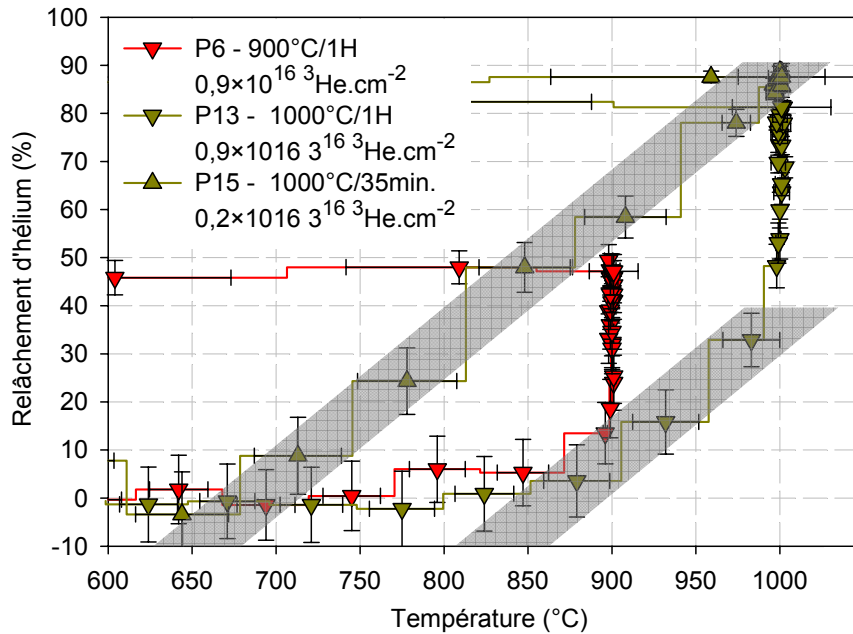


Figure IV-13 : Courbes de relâchement en fonction de la température dans les échantillons du lot P recuits à plus de 900°C pendant une isotherme de plus d'une demi-heure.

IV.3.b.ii Polycristaux à petits grains polis O.P.U (lot Q)

Dans cette partie, les résultats de l'analyse des échantillons du lot Q, recuits à 1700°C pendant 24 heures puis polis O.P.U sont présentés. Ces échantillons ont été découpés après recuits, si bien que le rayon r_G des grains à leur surface est relativement faible, de l'ordre de 6 μm . La surface de ces échantillons est plane, mais de faibles concentrations de défauts de polissage ont été introduits sur une centaine de nanomètres lors de l'étape finale de polissage fin (voir partie IV.2.c page 109). Ces échantillons ont ensuite été implantés en $^3\text{He}^+$ de 0,5 MeV ($R_p \sim 1 \mu\text{m}$) à 2 fluences : $0,43 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$ et $0,85 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$. La fluence la plus élevée correspond à la fluence d'implantation de la plupart des échantillons du lot P, présentés dans la partie IV.4.a.i précédente. Les concentrations maximales d'hélium à R_p sont proches de 0,3 %at. dans les échantillons implantés à la plus haute fluence et de 0,15 %at. dans les autres.

Ces échantillons ont été recuits sous vide entre 600°C et 1000°C et analysés par NRA dans le dispositif d'analyse DIADDEM. Les caractéristiques des courbes de relâchement ainsi que des profils d'hélium en profondeur obtenus sont récapitulées dans le Tableau IV-4 page 134. La Figure IV-14 regroupe les profils des échantillons du lot Q implantés à $0,85 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$.

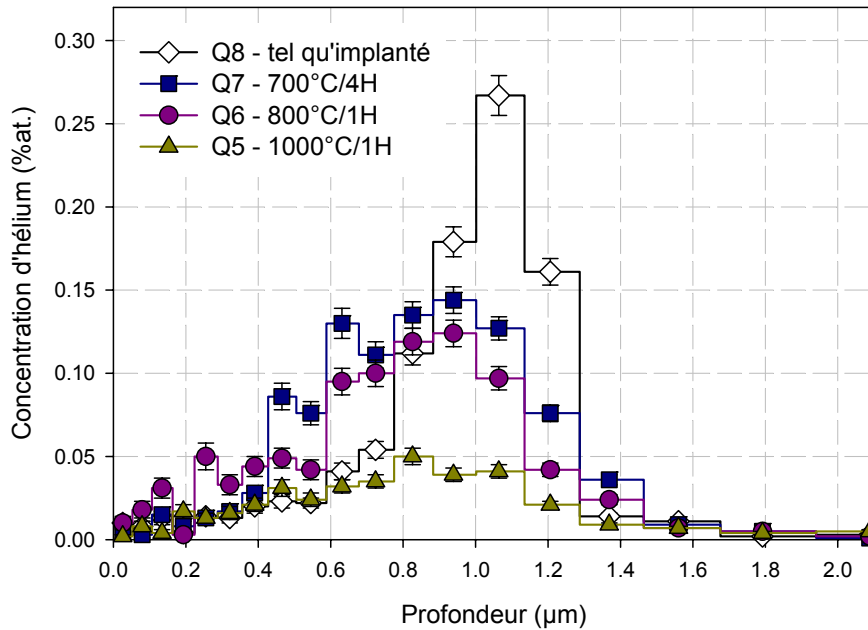


Figure IV-14 : Profils d'échantillons du lot Q implantés à $0,85 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$.

Il faut noter que toutes les distributions d'hélium présentées sur la Figure IV-14 se sont légèrement déplacées vers la surface de l'échantillon au cours des recuits. Les profils des échantillons Q7 et Q6, recuits respectivement à 700°C pendant 4 heures et à 800°C pendant une heure, se sont considérablement étalés vers la surface des échantillons. À 700°C, la diffusion de l'hélium vers la surface de l'échantillon est le résultat de la migration de l'hélium dans une zone contenant un gradient de défauts d'implantation. La diffusion vers la surface est ralentie mais est tout de même bien visible après 4 heures de recuit. Dans l'échantillon Q6, après une heure de recuit à 800°C, L'hélium a également diffusé vers la surface de l'échantillon. Le relâchement est d'une vingtaine de pourcents, ce qui est équivalent au relâchement dans l'échantillon P1 recuit à 800°C pendant une heure. Ces deux échantillons sont comparés sur la Figure IV-15. La forme du profil est cependant très différente, beaucoup plus étalée et avec une concentration maximale plus faible. Nous pouvons avancer plusieurs types d'hypothèses pour expliquer les différences constatées entre les profils des échantillons des deux lots, P et Q.

D'une part, le polissage fin O.P.U va induire l'accumulation, le piégeage ou la précipitation de l'hélium entre Rp et la surface de l'échantillon :

- Les défauts introduits lors du polissage fin O.P.U dans la première centaine de nanomètres sous la surface des échantillons du lot Q pourraient s'agglomérer à 800°C [Labrim 2006] pour former des amas lacunaires (voir partie I.2.d page 13). Ces défauts vont constituer des sites qui vont faciliter le piégeage, voire la précipitation de l'hélium.
- Le polissage O.P.U utilise une suspension de silice colloïdale en phase aqueuse légèrement basique ce qui pourrait entraîner une oxydation de la surface du dioxyde d'uranium.

D'autre part, la densité de joints de grain par unité de surface est plus faible dans les échantillons du lot Q que dans ceux du lot P (voir partie IV.2.c.i page 109).

La largeur de la zone dans laquelle les défauts sont guéris dans le voisinage du joint de grain est indépendante de la taille des grains. Ainsi, la fraction volumique de grain correspondant à la zone dans laquelle l'hélium est piégé ou diffuse plus lentement est plus importante dans les échantillons à gros grains.

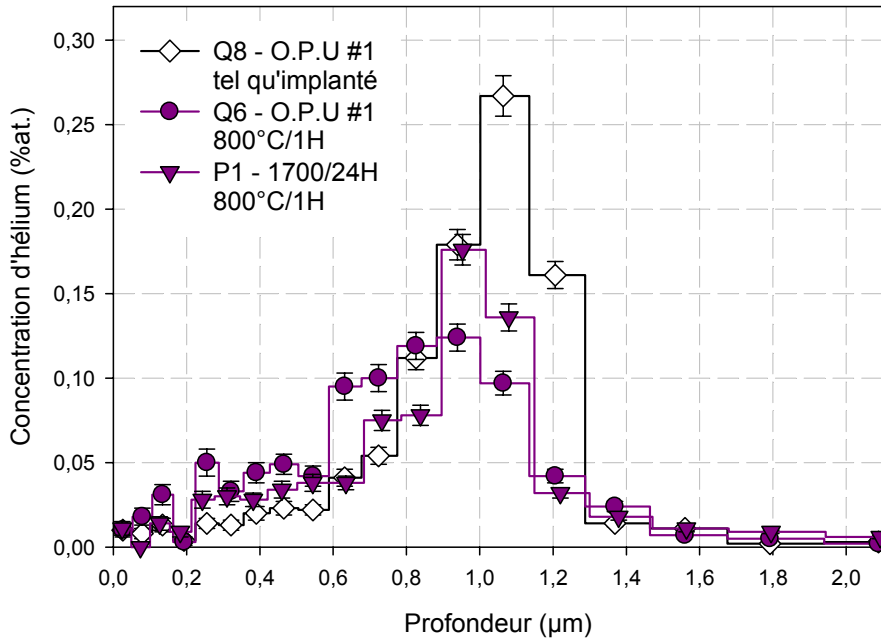


Figure IV-15 : Échantillons des lots P et Q recuits à 800°C pendant une heure.

La courbe de relâchement de l'échantillon Q5 en fonction de la température est présentée sur la Figure IV-16. La température à laquelle la migration de l'hélium est initiée correspond tout à fait aux températures correspondantes dans des échantillons implantés à la même fluence. Ceci confirme l'hypothèse émise (voir partie IV.3.b.i précédente) sur le ralentissement par les défauts d'implantation de la diffusion de l'hélium :

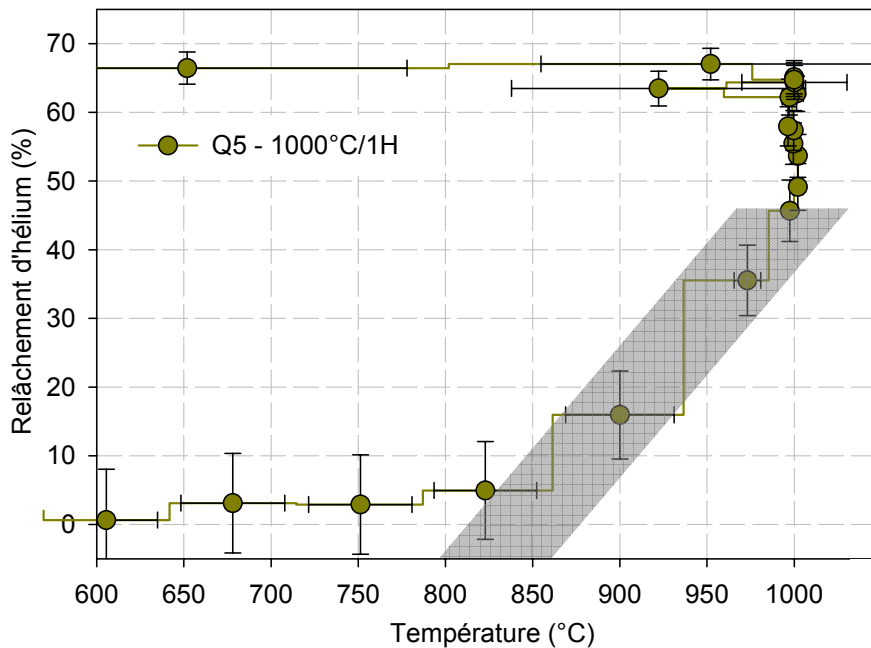


Figure IV-16 : Relâchement en fonction de la température de l'échantillon Q5.

Sur la Figure IV-17 sont présentés les profils d'hélium des échantillons du lot Q implantés en hélium à $0,43 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$:

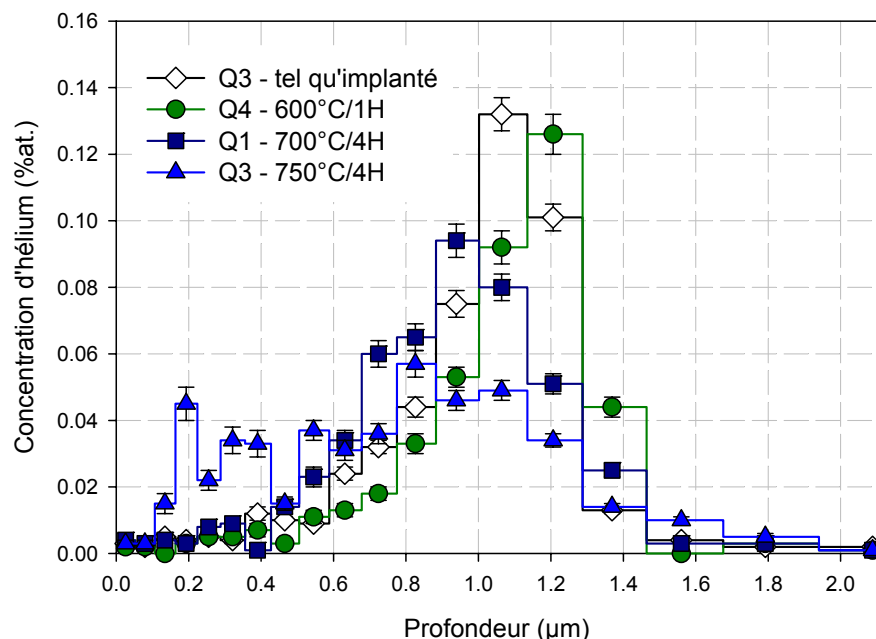


Figure IV-17 : Profils d'échantillons du lot Q implantés à $0,43 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$, ayant subi des temps de recuit inférieurs à 4 heures.

Le comportement de l'hélium dans ces échantillons est très similaire à celui dans les échantillons implantés à plus haute fluence, notamment à 700°C. Le profil de l'échantillon Q4 (en vert) recuit à 600°C pendant 10 heures est identique au profil tel qu'implanté (en blanc) issu de l'analyse de l'échantillon Q3, sauf qu'il s'est déplacé vers la profondeur de l'échantillon. Un déplacement dans ce sens est très étonnant, et n'a jamais été constaté par ailleurs. Ce déplacement est cependant d'une centaine de nanomètres et en première approximation, il est raisonnable d'affirmer que l'hélium ne migre pas dans le dioxyde d'uranium à 600°C, du moins en présence de quantités de défauts d'implantation suffisantes pour ralentir sa diffusion. Le profil de l'échantillon Q3 recuit à 750°C pendant 4 heures présente un étalement important. Il confirme le fait que l'étape de polissage O.P.U contribue à piéger l'hélium à la surface de l'échantillon.

IV.3.b.iii Polycristaux à gros grains polis O.P.U (lot R)

Dans cette partie, les résultats de l'analyse des échantillons du lot R, recuits à 1700°C pendant 24 heures puis polis O.P.U sont présentés. Le rayon r_G des grains est de 9 µm. La surface de ces échantillons est plane, mais des défauts de polissage ont été introduits sur une centaine de nanomètres lors de l'étape finale de polissage (voir partie IV.2.c page 109). Ces échantillons ont ensuite été implantés en $^3\text{He}^+$ de 0,5 MeV ($R_p \sim 1 \text{ } \mu\text{m}$) à une fluence d'environ $0,85 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He.cm}^{-2}$. La concentration maximale d'hélium implantée approche 0,3 %at.

Ces échantillons ont été recuits sous vide entre 750°C et 1100°C et analysés par NRA dans le dispositif d'analyse DIADDEM. Les caractéristiques des courbes de relâchement ainsi que des profils d'hélium en profondeur obtenus sont récapitulées dans le Tableau IV-4 page 134.

La Figure IV-18 regroupe les profils des échantillons du lot R recuits jusqu'à 850°C. Le profil de l'échantillon R11 recuit à 750°C pendant 4 heures présente un étalement important entre Rp et la surface de l'échantillon. Un tel étalement a également été observé lors du recuit dans les mêmes conditions de l'échantillon Q3, présenté dans la partie IV.3.b.ii précédente. L'évolution de ces deux profils est tout à fait comparable, et leur interprétation reste identique. D'une part, dans les échantillons du lot R tout comme dans les échantillons du lot Q, la diffusion de l'hélium à l'intérieur des grains est ralentie par les défauts d'implantation. D'autre part, une partie de l'hélium est piégée, précipite ou s'accumule dans les premières centaines de nanomètres sous la surface des échantillons après la dernière étape de polissage fin O.P.U :

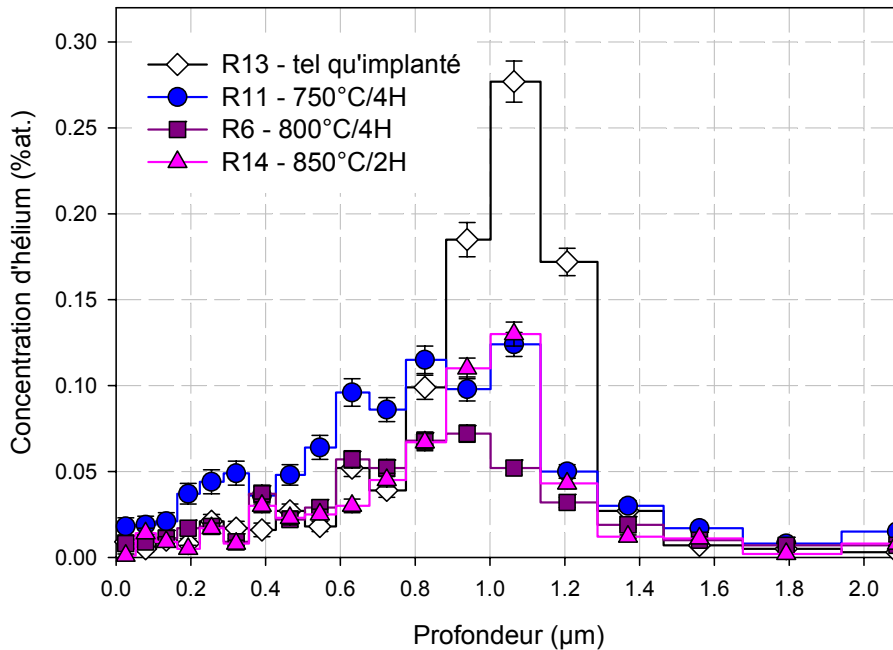


Figure IV-18 : Profils d'échantillons du lot R tel qu'implanté et recuits jusqu'à 850°C.

Les profils des échantillons R6 et R14 recuits respectivement à 800°C pendant 4 heures et à 850°C pendant 2 heures sont également présentés sur la Figure IV-18. La précipitation ou l'accumulation de l'hélium entre la surface et Rp est bien moins visible sur ces profils que sur le profil de R11, recuit à 750°C pendant 4 heures. Une interprétation de cette différence peut être que les défauts qui conduisent à l'accumulation d'hélium en surface sont recuits à partir de 800°C. La Figure IV-19 présente les courbes de relâchement des échantillons R11, R6 et R14, recuits respectivement à 750°C, à 800°C et à 850°C.

Les cinétiques de relâchement de l'hélium des échantillons R6 et R14 sont bien supérieures à la cinétique de relâchement dans l'échantillon R11. Par ailleurs, les cinétiques de relâchement à 800°C et à 850°C sont très similaires. À ces températures, seul un régime de relâchement est visible. Cependant, il est probable qu'il y ait diffusion rapide de l'hélium au voisinage des joints de grain dès 800°C. Ce fait est confirmé plus loin par les cartographies d'hélium de la partie IV.4 page 138. La cinétique de migration et/ou de recuit des défauts qui ralentissent sa diffusion n'est certainement pas suffisamment forte pour qu'un stade de relâchement rapide soit discernable.

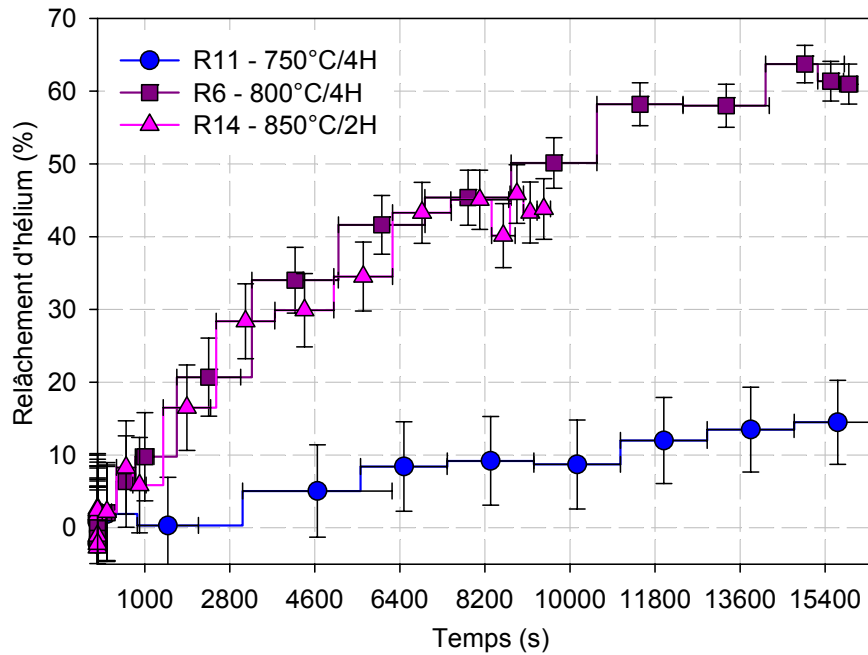


Figure IV-19 : Courbes de relâchement d'échantillons du lot R recuits jusqu'à 850°C.

Les courbes de relâchement du lot R recuits entre 900°C et 1100°C sont présentées sur la Figure IV-20 (temps de début de palier 900s, 1000s et 1100s). Dès 900°C, les 2 stades de relâchement successifs sont discernables. Deux enseignements peuvent être tirés de cette figure. Tout d'abord le niveau de relâchement atteint à l'instant où le deuxième stade commence est une fonction croissante de la température. En effet, plus la température est élevée, plus la zone déplétée en défauts au voisinage du joint de grain est large. La largeur de cette zone détermine au premier ordre le niveau de relâchement. Ensuite, la durée du premier stade de relâchement est d'autant plus faible que la température est élevée. Ceci s'explique par le fait que la cinétique de migration des défauts au joint est plus rapide à haute température.

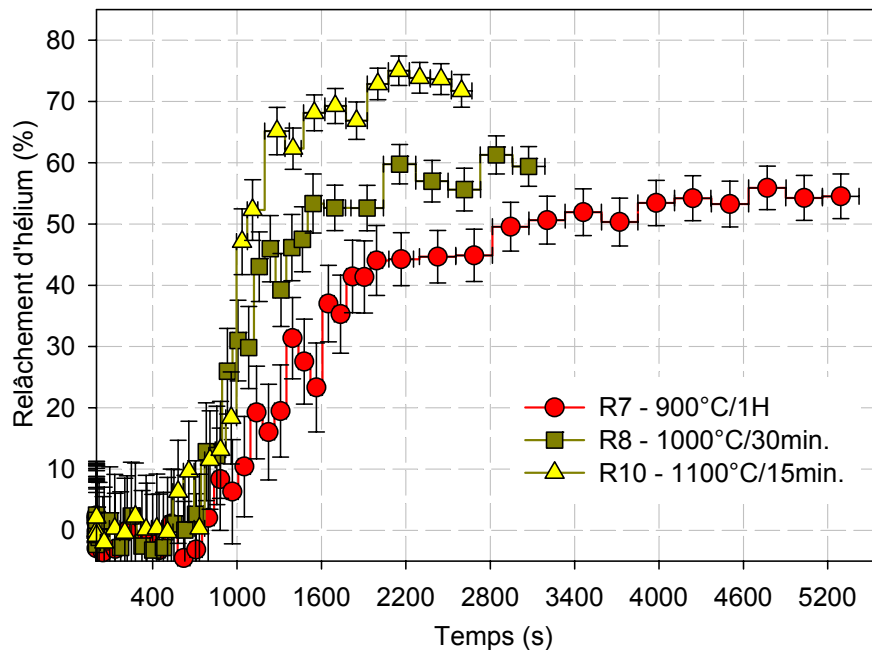


Figure IV-20 : Courbes de relâchement d'échantillons du lot R recuits à partir de 900°C.

Le recuit des défauts associés à une migration plus lente de l'hélium intervient vers 800°C, comme le montre la Figure IV-21 qui présente les courbes de relâchement en fonction de la température dans les échantillons R7, R8 et R10 recuits au-dessus de 900°C :

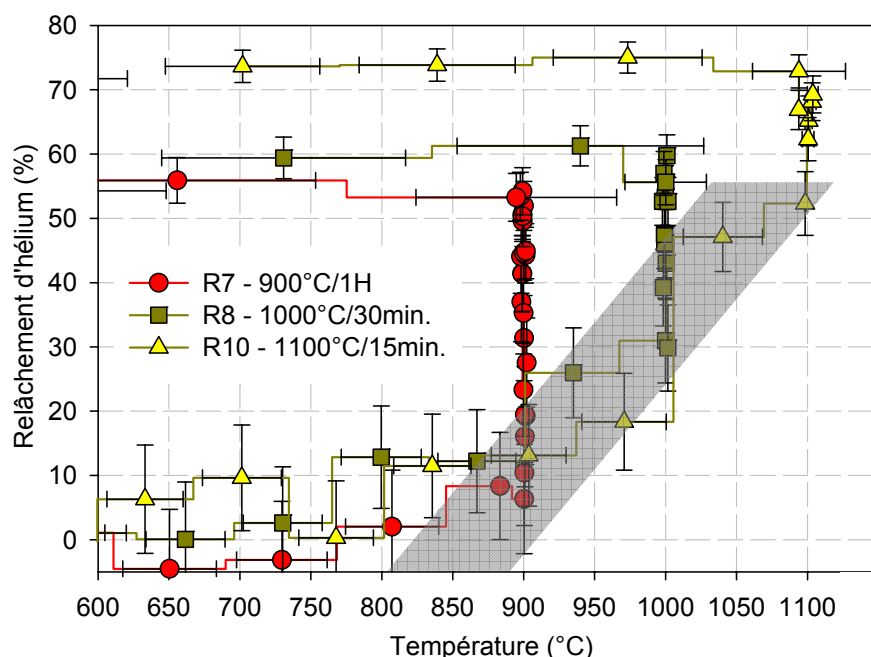


Figure IV-21 : Relâchements en fonction de la température d'échantillons du lot R recuits au-dessus de 900°C.

IV.3.b.iv Effet de la microstructure sur la migration de l'He à 1000°C

Des échantillons polycristallins d'UO₂ de microstructure différente implantés en ³He⁺ de 0,5 MeV à environ $0,9 \times 10^{16}$ ³He.cm⁻² ont été recuits à 1000°C puis analysés par NRA dans le dispositif DIADDEM. Les caractéristiques des différents échantillons issus des lots D, F, P, Q et R sont détaillées dans la partie IV.2.c page 109. Les profils d'hélium des échantillons Q5, P13, F15 et D16 sont présentés sur la Figure IV-22.

Le profil de l'échantillon Q5 recuit à 1000°C est plus étalé et présente un relâchement moins important que l'échantillon P13 recuit dans les mêmes conditions, ce qui corrobore l'interprétation des différences de comportement de l'hélium constatées dans les deux lots à 800°C (cf. partie IV.3.b.ii124). L'échantillon F15 a subi un traitement thermique à 1400°C pendant 4 heures après polissage. Ce recuit n'élimine qu'une partie des défauts de polissage dans l'échantillon, et a peu d'effet sur la surface des échantillons. Le profil de cet échantillon est quasiment identique au profil de l'échantillon Q5. Les défauts résiduels de polissage vont induire également la précipitation, le piégeage ou l'accumulation d'une partie de l'hélium dans ce cas. Les concentrations d'hélium à l'intérieur de l'échantillon D16 simplement poli au micron sont importantes, et suggèrent que le piégeage ou la précipitation à l'intérieur des nombreux défauts de polissage à la surface des échantillons est beaucoup plus importante que dans les échantillons Q5 et F15.

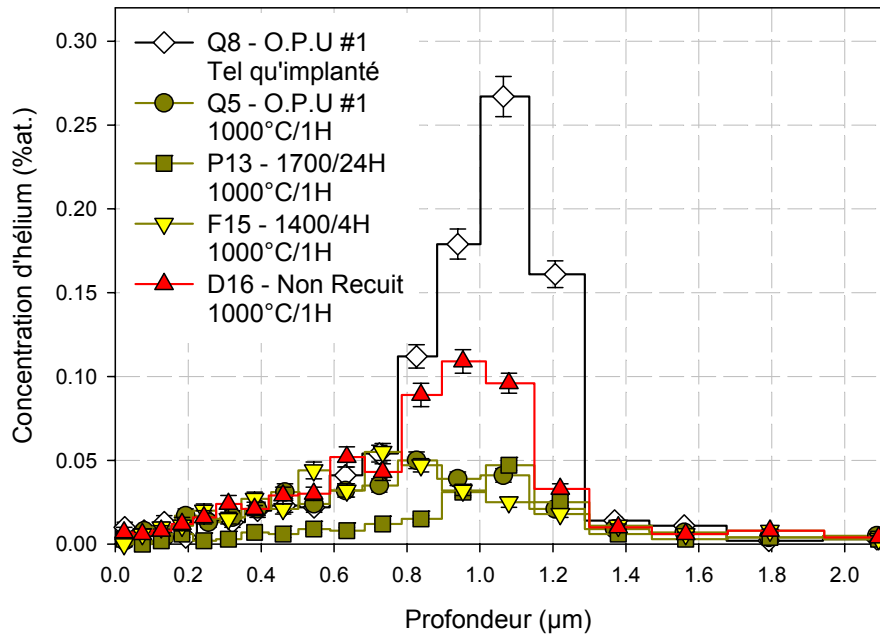


Figure IV-22 : Profils d'hélium de polycristaux d'UO₂ recuits à 1000°C pendant une heure.

Les premiers stades de relâchement rapide des courbes de désorption des échantillons R8, Q5, P13, F15 et D16, tous recuits à 1000°C, sont visibles sur la Figure IV-23. Deux courbes extrêmes se dégagent, celles de l'échantillon P13 et D16 à l'intérieur desquelles les concentrations de défauts sont respectivement très faibles et très importantes :

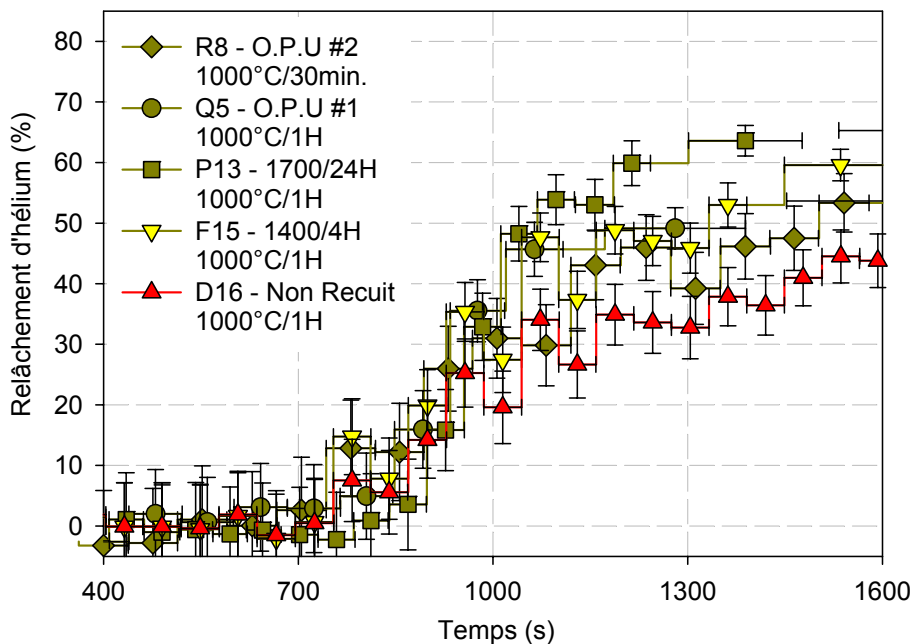


Figure IV-23 : Courbes de relâchement de polycristaux d'UO₂ recuits à 1000°C pendant au moins une demi-heure.

Cependant, il est plus difficile de comprendre pourquoi les courbes de désorption des échantillons R8 et Q5 sont comparables compte tenu du fait que les tailles de grains de ces échantillons sont très différentes. L'explication pourrait venir d'une largeur de déplétion au voisinage des joints de grain plus importante pour l'échantillon R8 que pour l'échantillon Q5.

Les contraintes à la surface des échantillons du lot Q seraient plus élevées que les contraintes de polissage dans les échantillons du lot R. En effet, les échantillons du lot Q ont été sciés après recuit, si bien que des contraintes mécaniques induites lors du découpage des échantillons peuvent s'ajouter aux contraintes induites par l'étape finale de polissage O.P.U. Ces contraintes pourraient restreindre la migration des défauts dans le sous-réseau uranium. Dans les échantillons les plus contraints du lot Q, la diffusion rapide de l'hélium interviendrait par conséquent dans un volume plus restreint autour des joints de grain.

Enfin, il a été vérifié que les stades de relâchement rapide dans les échantillons F15 et D16 débutent bien entre 800°C et 900°C. Les courbes de relâchement de ces échantillons sont visibles sur la Figure IV-24. Encore une fois, la diffusion rapide de l'hélium dans une matrice d'UO₂ peu endommagée au voisinage des joints de grain intervient vers 800°C :

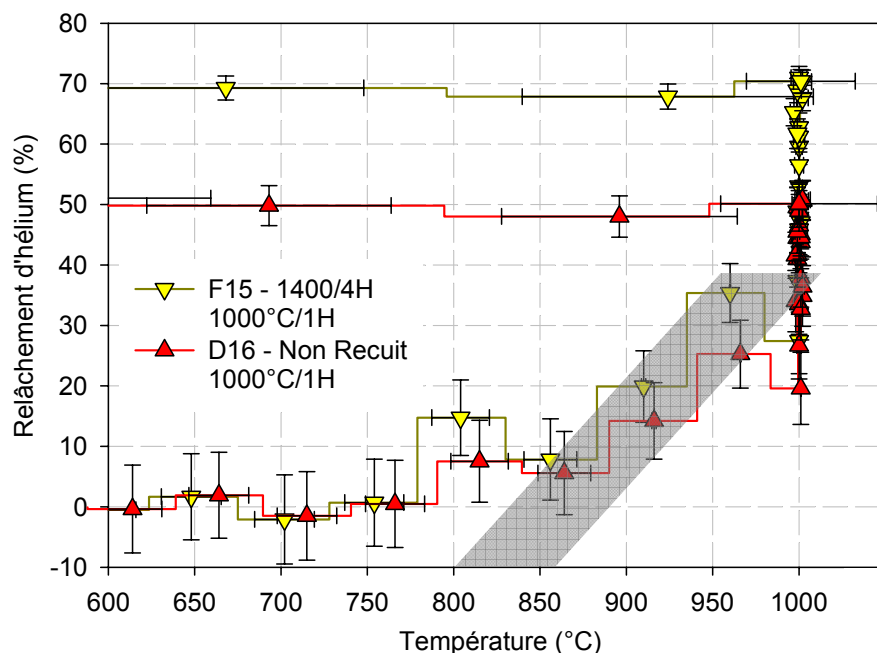


Figure IV-24 : Relâchement en fonction de la température dans les échantillons F15 et D16.

IV.3.b.v Récapitulatif des analyses réalisées sur de l'UO₂ polycristallin

Dans le Tableau IV-4 est reporté l'ensemble des résultats d'analyses de tous les polycristaux étudiés dans la partie IV.3.b. La description qualitative des résultats expérimentaux a permis de valider et d'étayer l'interprétation de la migration de l'hélium dans le dioxyde d'uranium :

- L'hélium est capable de diffuser rapidement au sein d'une matrice de dioxyde d'uranium peu endommagée entre 600°C et 700°C. Les atomes d'hélium stables dans les sites octaédriques du réseau vont migrer via ces mêmes sites. Ainsi, dès que le sous-réseau uranium est endommagé, la diffusion de l'hélium devient difficile. Jusqu'à 750°C, la migration des atomes d'hélium jusqu'à la surface des échantillons polycristallins étudiés et leur relâchement est par conséquent fortement ralenti.
- Vers 800°C, les lacunes uranium commencent à migrer, la restauration du sous-réseau uranium est alors possible. Le recuit des défauts dans le sous-réseau uranium fait intervenir les surfaces libres du matériau.

Il est significatif dès 800°C au voisinage des joints de grain, qui constituent des puits pour les défauts. L'hélium peut alors diffuser rapidement près des joints de grain et être relâché.

- Le polissage modifie par des effets mécaniques et/ou chimiques la surface des échantillons jusqu'à une profondeur d'environ 500 nm. Ces modifications semblent conduire au piégeage, à la précipitation ou à l'accumulation d'une partie de l'hélium entre Rp et la surface des échantillons, du moins à partir de 700°C.
- Il apparaît par ailleurs que les contraintes mécaniques à la surface du matériau induites lors du découpage et/ou lors du polissage des échantillons ralentissent la migration des défauts du sous-réseau uranium et/ou de l'hélium.

Ces points seront quantifiés lors de l'analyse avec un modèle de diffusion de l'ensemble des résultats expérimentaux de cette partie.

Nom et lot	Type	Dose implantée en ³ He ⁺ (1 MeV) (10 ¹⁶ ³ He.cm ⁻²)	Recuit DIADDHEM (°C)	Dose d' ³ He (10 ¹⁶ at.cm ⁻²)	Relâchement R déduit du profil (%)	C _{max} (%at.)	Pmax à 0,1 µm près (µm)	FWHM à 0,1 µm près (µm)	Médiane à 0,1 µm près (µm)	Relâchement R déduit de la désorption en %, à 5% près
P7	1700/24H	0,88 ± 0,03	Non Recuit	0,88 ± 0,03		0,27 ± 0,01	1,1	0,4	1,0	
P2	1700/24H	0,79 ± 0,03	Non Recuit	0,79 ± 0,03		0,26 ± 0,01	1,1	0,4	1,0	
P4	1700/24H	0,79 ± 0,03	800/0min.	0,79 ± 0,03	0 ± 7	0,21 ± 0,01	1,0	0,5	0,9	0
P1	1700/24H	0,79 ± 0,03	800/1H	0,63 ± 0,02	20 ± 6	0,18 ± 0,01	1,0	0,3	0,9	20
P5	1700/24H	0,88 ± 0,03	900/0min.	0,74 ± 0,02	16 ± 6	0,14 ± 0,01	1,0	0,6	0,8	15
P6	1700/24H	0,88 ± 0,03	900/1H	0,46 ± 0,02	48 ± 4	0,16 ± 0,01	1,0	0,3	0,9	45
P31	1700/24H	0,92 ± 0,03	1000/0min.	0,47 ± 0,02	49 ± 4	0,16 ± 0,01	1,0	0,3	0,9	50
P13	1700/24H	0,92 ± 0,03	1000/1H	0,17 ± 0,01	82 ± 2	0,047 ± 0,003	1,1	0,3	1,0	80
P15	1700/24H	0,2	1000/35min.							90
Q8	O.P.U #1	0,84 ± 0,03	Non Recuit	0,84 ± 0,03		0,27 ± 0,01	1,1	0,4	1,0	
Q7	O.P.U #1	0,84 ± 0,03	700/4H	0,79 ± 0,03	6 ± 7	0,14 ± 0,01	0,9	0,8	0,8	5
Q6	O.P.U #1	0,84 ± 0,03	800/1H	0,66 ± 0,03	21 ± 6	0,12 ± 0,01	0,9	0,6	0,8	20
Q5	O.P.U #1	0,84 ± 0,03	1000/1H	0,29 ± 0,01	65 ± 3	0,050 ± 0,005	0,8	0,8	0,8	65
Q3	O.P.U #1	0,43 ± 0,03	Non Recuit	0,43 ± 0,01		0,13 ± 0,01	1,1	0,4	1,0	
Q4	O.P.U #1	0,43 ± 0,01	600/10H	0,40 ± 0,01	7 ± 6	0,13 ± 0,01	1,2	0,4	1,1	5
Q1	O.P.U #1	0,43 ± 0,01	700/4H	0,41 ± 0,01	5 ± 6	0,094 ± 0,005	0,9	0,6	0,9	5
Q2	O.P.U #1	0,43 ± 0,01	700/8H	0,39 ± 0,01	9 ± 6	0,079 ± 0,005	0,8	0,7	0,9	10
Q3	O.P.U #1	0,43 ± 0,01	750/4H	0,36 ± 0,01	16 ± 6	0,057 ± 0,004	0,8	1,1	0,8	15
R13	O.P.U #2	0,87 ± 0,03	Non Recuit	0,87 ± 0,03		0,28 ± 0,01	1,1	0,4	1,0	
R11	O.P.U #2	0,85 ± 0,03	750/4H	0,74 ± 0,03	13 ± 7	0,12 ± 0,01	1,1	0,7	0,8	15
R6	O.P.U #2	0,85 ± 0,03	800/4H	0,40 ± 0,01	52 ± 3	0,07 ± 0,01	0,9	0,8	0,8	60
R14	O.P.U #2	0,87 ± 0,03	850/2H	0,49 ± 0,02	44 ± 4	0,13 ± 0,01	1,1	0,4	0,9	45
R7	O.P.U #2	0,87 ± 0,03	900/1H	0,39 ± 0,01	55 ± 3	0,086 ± 0,005	1,1	0,5	0,9	55
R8	O.P.U #2	0,87 ± 0,03	1000/30min.	0,36 ± 0,01	59 ± 3	0,072 ± 0,005	0,9	0,7	0,9	60
R10	O.P.U #2	0,85 ± 0,03	1100/15min.	0,21 ± 0,01	75 ± 2	0,041 ± 0,003	0,9	0,5	0,9	75
F15	1400/4H	0,9	1000/1H	0,29 ± 0,01	71 ± 6	0,05 ± 0,005	0,7	0,6	0,7	70
D16	Non Recuit	0,9	1000/1H	0,48 ± 0,02	52 ± 9	0,11 ± 0,01	1,0	0,4	0,9	50

Tableau IV-4 : Récapitulatif de l'ensemble des analyses dans le dispositif DIADDHEM de polycristaux d'UO₂ non irradiés.

IV.3.c. Comportement de l'hélium dans des monocristaux d'UO₂

L'interprétation des expériences de désorption réalisées sur des polycristaux est basée sur les hypothèses suivantes :

- La diffusion de l'hélium est ralentie par les défauts d'implantation.
- Les défauts d'implantation s'annihilent préférentiellement aux joints de grains.

Ainsi, nous avons vu une perte d'hélium dans le polycristal tout à fait inhomogène, et avons pu associer cette déplétion à la présence de joints de grain. La surface de l'échantillon et les joints de grains ne jouent donc pas du tout le même rôle vis-à-vis des défauts. De ce fait, dans les monocristaux, les défauts d'implantation devraient se recuire plus difficilement ce qui devrait donner lieu à une mobilité nettement réduite de l'hélium. En outre, le relâchement d'hélium devrait être nettement inférieur à ce qu'il est dans les polycristaux.

Les profils d'hélium en profondeur des monocristaux M5, M2 et M4 recuits jusqu'à 900°C sont comparés au profil tel qu'implanté de l'échantillon M1 sur la Figure IV-25. L'affaissement des profils dans les échantillons recuits est faible, comparé à l'affaissement des profils dans les polycristaux d'UO₂. Les taux de relâchement sont quasiment nuls même après des recuits de 4 heures, comme le montre le Tableau IV-5 page 137 qui récapitule les analyses réalisées sur des monocristaux d'UO₂. Ceci indique bien que l'hélium diffuse relativement lentement dans ces échantillons endommagés lors de leur implantation et que les défauts d'implantation se recuisent avec une cinétique lente :

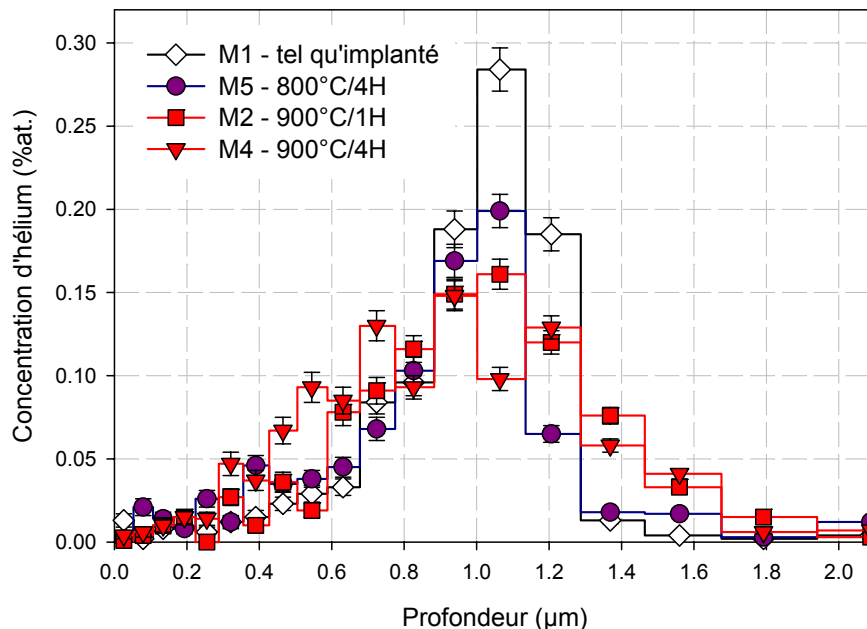


Figure IV-25 : Profils de monocristaux d'UO₂ tel qu'implanté et recuits jusqu'à 900°C.

L'étalement des profils vers la surface des échantillons n'est pas très important sauf pendant le recuit à 900°C pendant 4 heures. En revanche, l'étalement des profils vers le volume de l'échantillon à 900°C est important.

Dans les polycristaux du lot P, l'hélium pouvait diffuser rapidement vers les joints de grain et risquait d'être relâché. En revanche dans les monocristaux, il ne peut pas être relâché par diffusion intergranulaire et s'accumule donc de part et d'autre de la profondeur moyenne d'implantation R_p.

Un tel étalement vers la profondeur de l'échantillon est encore plus flagrant sur la Figure IV-26, qui présente les profils d'hélium dans les monocristaux recuits au-dessus de 900°C pendant une heure. Le relâchement dépasse 30% dans l'échantillon M3 recuit à 1000°C pendant une heure. La diffusion de l'hélium vers le volume de l'échantillon pourrait expliquer une partie de ce relâchement, tout l'hélium dans le volume de l'échantillon n'étant vraisemblablement pas analysé :

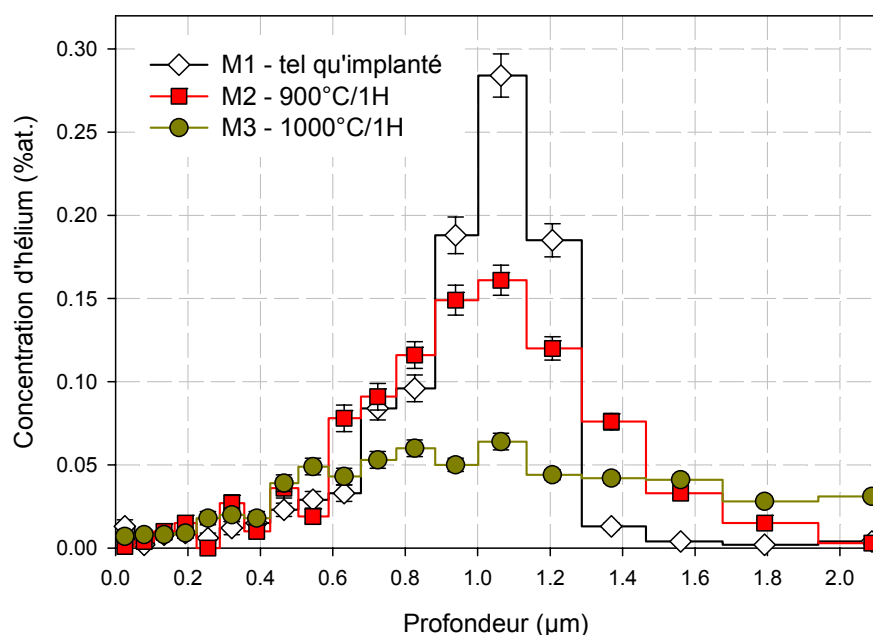


Figure IV-26 : Profils de monocristaux ayant subi un traitement thermique à 1700°C pendant 24 heures d'UO₂, tel qu'implanté et recuits pendant une heure.

Les monocristaux du lot M ont été recuits à 1700°C pendant 24 heures, ils contiennent par conséquent très peu de défauts de surface. Un monocristal du lot N a en plus subi une étape finale de polissage fin O.P.U afin de confirmer clairement l'effet des défauts de polissage introduits. Les profils des échantillons M3 et N9 sont présentés sur la Figure IV-27.

Sur le profil du monocristal N9 poli O.P.U et recuit à 1000°C pendant une heure, des concentrations importantes d'hélium entre R_p et la surface de l'échantillon sont observées. De telles concentrations ne sont pas observées sur le profil de l'échantillon M3. Ce résultat corrobore le fait que l'hélium est piégé, précipite ou s'accumule après un polissage O.P.U.

La diffusion de l'hélium dans l'UO₂ devient donc assez rapide à 1000°C pour qu'une partie substantielle de l'hélium atteigne la surface des échantillons et soit relâchée. Soit, à cette température, les défauts peuvent s'annihiler à la surface du monocristal et le sous-réseau uranium est restauré sur une certaine profondeur, soit la diffusion dans la matrice d'UO₂ endommagée est activée thermiquement et devient suffisamment rapide pour que de l'hélium soit relâché.

Dans le cas où la diffusion de l'hélium serait une conséquence de la guérison des défauts, l'évolution du profil du monocristal M3 devrait pouvoir être modélisée avec un coefficient de diffusion isotrope et constant dans tout l'échantillon.

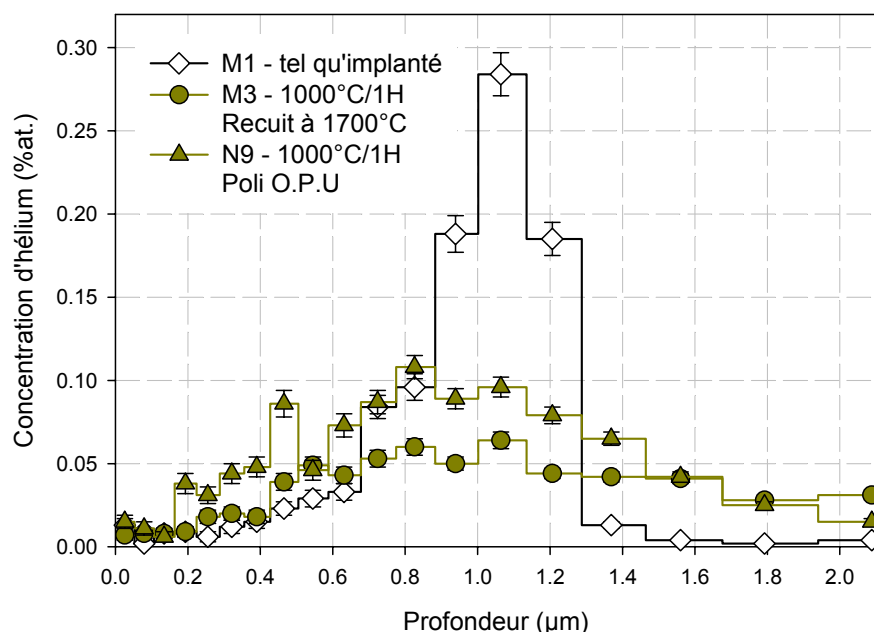


Figure IV-27 : Profils de monocristaux d'UO₂ tel qu'implanté et recuits à 1000°C.

Toutes les analyses réalisées sur des échantillons de dioxyde d'uranium monocristallins dans DIADDHEM sont récapitulées dans le Tableau IV-5 :

Nom et lot	M1	M5	M2	M4	M3	N9
Type	1700/24H	1700/24H	1700/24H	1700/24H	1700/24H	Mono OPU
Fluence implantée en ³ He ⁺ de 1 MeV en 10 ¹⁶ ³ He.cm ⁻²	0,88	0,88	0,88	0,89	0,88	0,89
Recuit dans DIADDHEM (°C)	Non Recuit	800/4H	900/1H	900/4H	1000/1H	1000/1H
Fluence en ³ He après recuit (10 ¹⁶ at.cm ⁻²)	0,88 ± 0,03	0,74 ± 0,03	0,85 ± 0,03	0,89 ± 0,03	0,59 ± 0,02	0,83 ± 0,03
Relâchement déduit du profil R en %		16 ± 6	3 ± 7	0 ± 8	33 ± 5	7 ± 7
Cmax (%at.)	0,28 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,064 ± 0,005	0,11 ± 0,01
Pmax à 0,1 µm près (µm)	1,1	1,1	1,1	0,9	1,1	0,8
FWHM à 0,1 µm près (µm)	0,4	0,4	0,7	0,8	1,3	1,1
Médiane à 0,1 µm près (µm)	1,0	0,9	1,0	0,9	1,1	0,9
R déduit de la désorption en %, à 5% près		15	5	0	35	5

Tableau IV-5 : Récapitulatif des analyses de monocristaux d'UO₂ dans le dispositif DIADDHEM.

IV.4. Effets de microstructure sur la migration de l'He

IV.4.a. Observation des cartographies d'hélium

IV.4.a.i Échantillons d'UO₂ polis et recuits à 1700°C pendant 24 heures

Afin de quantifier les effets de microstructure sur la migration de l'He, des mesures par μ -NRA ont été effectuées au laboratoire Pierre Süe de Saclay (LPS). Les cartographies d'hélium mesurées ont une statistique suffisante pour permettre leur traitement quantitatif selon la procédure décrite dans les parties II.4.b.vi et II.4.b.vii page 52. Les échantillons analysés proviennent des lots G et P.

Les échantillons ont été polis au micron puis recuits à 1700°C pendant 24 heures. Les échantillons du lot G ont ensuite été implantés en $^3\text{He}^+$ de 1 MeV, à environ 2 μm de profondeur, entre 1×10^{16} $^3\text{He}/\text{cm}^2$ et $2,2 \times 10^{16}$ $^3\text{He}.\text{cm}^{-2}$. Les recuits ont été effectués dans un four tubulaire sous atmosphère d'Ar/H₂ (10 %vol.), comme décrits dans la partie IV.3.a.i page 113. Les cartographies d'hélium normalisées des échantillons en pourcentage de la quantité d'hélium initialement implantée sont obtenues d'après la méthodologie décrite dans la partie II.4.b page 44. Elles sont présentées sur la Figure IV-28 [Martin *et al.* 2006]. Le cercle noir sur l'image optique (g') désigne une tâche rosée.

Sur la cartographie (a) de l'échantillon G11 tel qu'implanté, la répartition de l'hélium est homogène. Sur l'échantillon G5 recuit dans le four H à 800°C pendant 70 minutes, des inhomogénéités sur la cartographie (b) commencent à apparaître, sans pour autant que les joints de grain soient vraiment visibles. À partir de 1000°C, dans les échantillons implantés au dessus de 2×10^{16} $^3\text{He}.\text{cm}^{-2}$, les joints de grain deviennent clairement visibles sur les cartographies d'hélium (c), (e), (g) et (h). Ensuite, plus la température de recuit augmente, plus ils sont visibles.

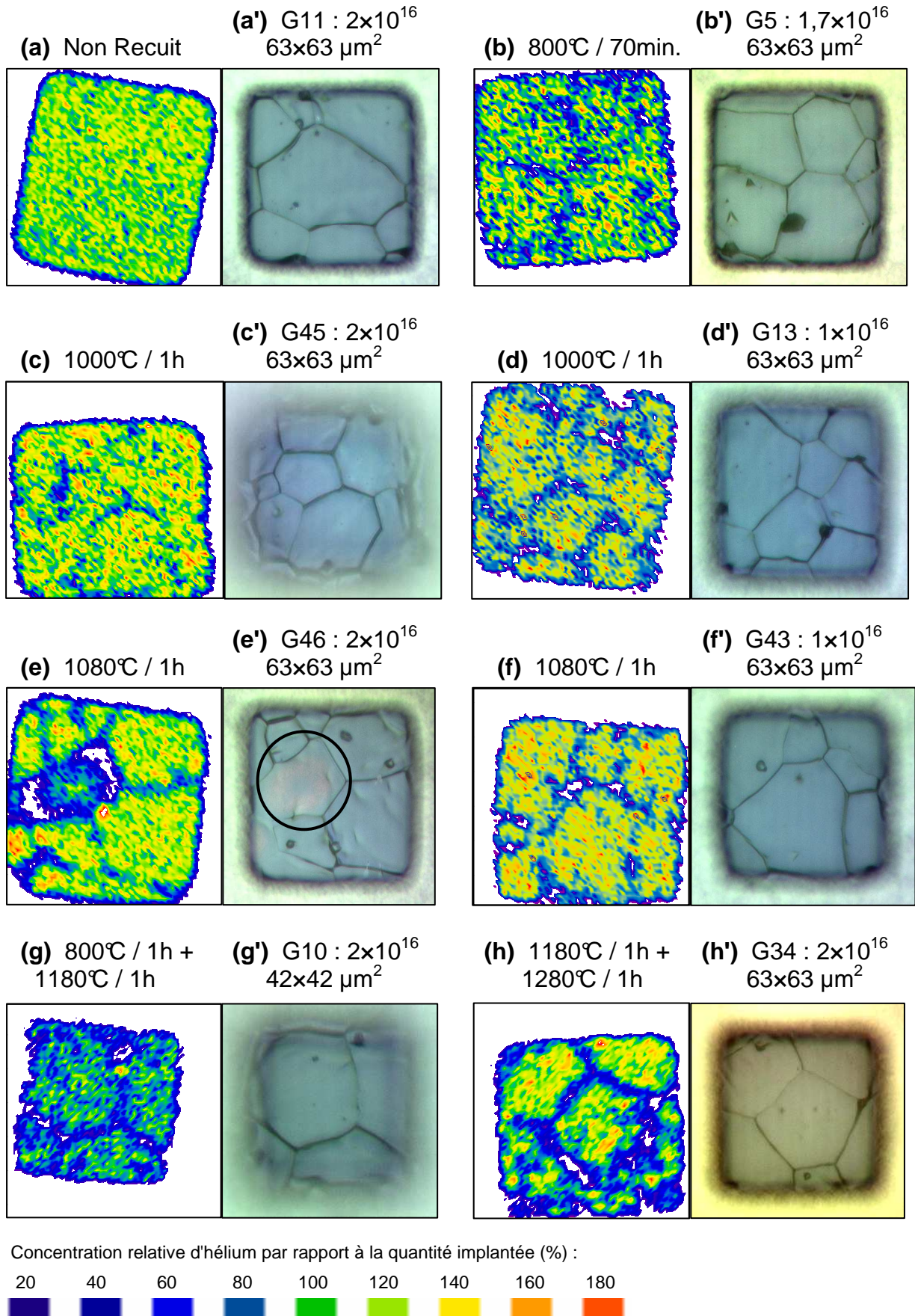


Figure IV-28 : Cartographies d'hélium normalisées d'échantillons du lot G réalisées au LPS (a, b, c, d, e, f, g et h) et images optiques en $\times 630$ des cases analysées (a', b', c', d', e', f', g' et h').

Les concentrations d'hélium à l'intérieur des grains restent identiques à la concentration initialement introduite dans les échantillons implantés à environ 2×10^{16} ³He.cm⁻², excepté dans l'échantillon G10 recuit à 800°C pendant une heure puis à 1180°C pendant une heure. La diffusion au voisinage des joints de grains de l'hélium débute dès 800°C.

Les joints de grain sont également visibles sur les cartographies d'hélium des deux échantillons G13 et G45 (images (d) et (f) de la Figure IV-28) implantées à la fluence de 1×10^{16} ³He/cm² puis recuits respectivement à 1000°C et à 1080°C pendant une heure. La comparaison des expériences réalisées à deux doses différentes montre que la quantité de défauts implantés augmente avec la dose et que ces défauts sont plus difficilement éliminés. Ainsi, ils contribuent plus efficacement au piégeage de l'hélium.

L'échantillon P31 a été implanté en ³He⁺ de 0,5 MeV à une profondeur d'environ 1 μm, à une fluence de 1×10^{16} ³He/cm². Les concentrations d'hélium implanté sont au maximum de l'ordre de 0,3 %at., comme lors d'une implantation à 1 MeV à 2×10^{16} ³He/cm². Il a ensuite été recuit sous vide dans le dispositif expérimental DIADDHEM. La procédure de recuit est décrite dans la partie II.6.b page 72. Il a subi une montée en température de 60°C/min jusqu'à 1000°C, suivie d'une redescente immédiate. L'échantillon P31 est resté moins d'une minute à 1000°C. Cependant, l'hélium aux joints de grain a eu largement le temps de s'échapper du matériau lors de ce recuit, comme le montre la cartographie d'hélium sur la Figure IV-29 ci-dessous :

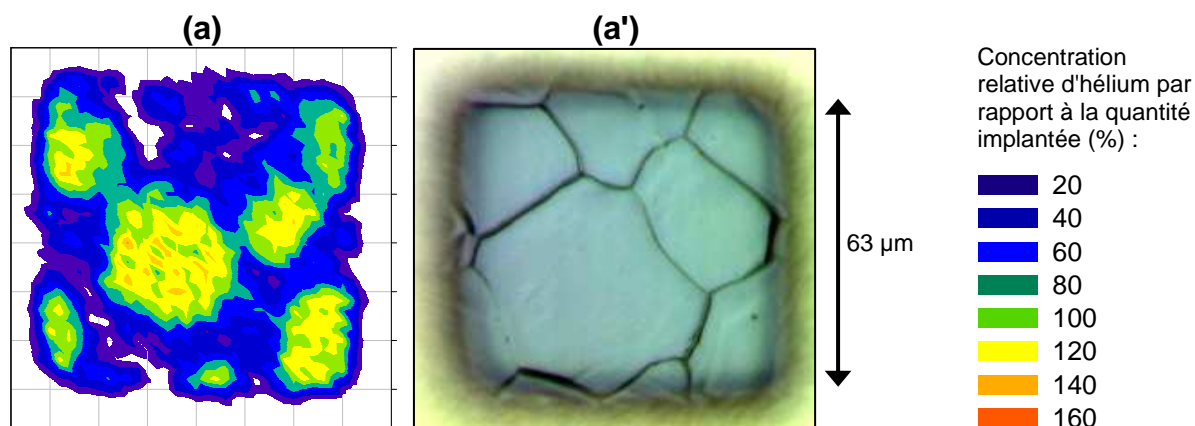


Figure IV-29 : Cartographie d'hélium (a) et image optique correspondante en $\times 630$ (a') de l'échantillon P31, après une montée en température jusqu'à 1000°C dans DIADDHEM.

Les largeurs des déplétions aux joints de grain sont de l'ordre de quelques microns. L'hélium qui se trouve près du joint de grain est par conséquent capable de diffuser très rapidement sur des distances de l'ordre de quelques microns pour s'échapper du matériau. En revanche, l'hélium à l'intérieur des grains parcourt donc moins de 1 μm, distance qui le sépare de la surface de l'échantillon, puisque la quantité d'hélium à l'intérieur des grains est égale à la quantité initialement implantée.

IV.4.a.ii Échantillons d'UO₂ ayant subi une étape finale de polissage fin

Les autres échantillons d'UO₂ qui ont été analysés au LPS proviennent des lots Q et R (voir partie IV.2.b page 108). Ils ont été polis et recuits à 1700°C pendant 24 heures, puis ils ont été polis O.P.U avec une suspension de silice colloïdale d'une granulométrie d'environ 50 nm.

Les grains à la surface des polycristaux du lot Q sont plus petits que dans ceux du lot R. Ces échantillons ont été implantés en ³He⁺ de 500 keV, à environ 1 µm de profondeur à une fluence de 1×10¹⁶ ³He/cm², à des concentrations de l'ordre de 0,3 %at. au maximum de la distribution implantée. Les cycles de recuit ont été effectués sous vide dans le dispositif d'analyse DIADDEM. La procédure de recuit est décrite dans la partie IV.3.a.i page 113. Les cartographies d'hélium normalisées en pourcentage de la quantité d'hélium initialement implantée sont obtenues d'après la méthodologie décrite partie II.4.b.v page 49 et sont présentées sur la Figure IV-30. Les joints de grain ne sont pas tous visibles à la surface des échantillons polis O.P.U, dont la surface est très plane (voir partie IV.2.c.ii page 111). Ainsi, sur les images MEB des zones analysées par µ-NRA (a', b', c' et d'), les joints de grain visibles ont été surlignés afin d'en permettre une meilleure lisibilité :

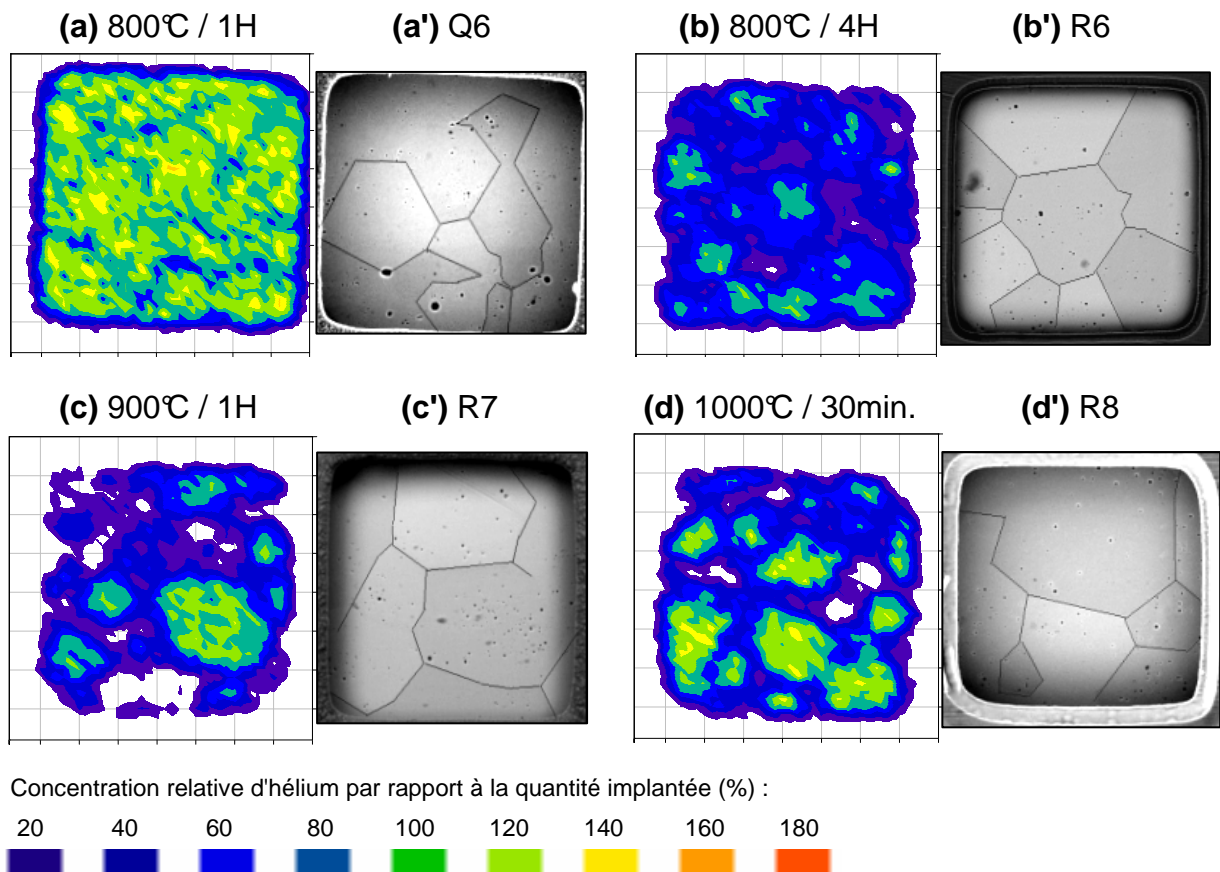


Figure IV-30 : Cartographies d'hélium normalisées d'échantillons polis O.P.U réalisées au LPS (a, b ,c et d) et images MEB (a', b', c' et d') des cases analysées, qui mesurent 63×63 µm². Les joints de grain visibles ont été surlignés.

La cartographie d'hélium de l'échantillon Q8 tel qu'implanté n'est pas présentée ici, elle est homogène et très similaire à la cartographie de l'échantillon tel qu'implanté G11 présenté sur l'image (a) de la Figure IV-28 page 139.

Comme sur les cartographies d'hélium des échantillons du lot P recuits à 1700°C pendant 24 heures après polissage présentés dans la partie précédente IV.4.a.i, la diffusion intergranulaire de l'hélium est mise en évidence dès 800°C, bien qu'elle soit assez peu remarquable après une heure de recuit (a). Les dépletions d'hélium ne sont visibles que sur seulement une petite partie des joints de grain.

Après un recuit à 800°C pendant 4 heures, les déplétions d'hélium aux joints de grain sont beaucoup plus marquées sur la cartographie d'hélium (b). De plus, les grains contiennent relativement peu d'hélium, ce qui suggère que l'hélium à l'intérieur des grains a pu migrer sur plus d'un micromètre. Cependant, les joints de grain ne sont pas tous visibles sur l'image MEB (b') de l'échantillon R6. Ainsi, les grains à l'intérieur de la case analysée pourraient bien être suffisamment petits pour que la baisse de la concentration d'hélium à l'intérieur des grains ne soit l'unique conséquence de la diffusion rapide de l'hélium au voisinage des joints de grain. De même, sur la cartographie d'hélium de l'échantillon R7 recuit à 900°C (c), les grains vidés de leur hélium sont vraisemblablement les plus petits, tandis que la concentration d'hélium à l'intérieur d'un gros grain en bas à droite de la cartographie reste proche de la concentration initialement implantée. Les concentrations d'hélium à l'intérieur des plus gros grains de l'échantillon recuit à 1000°C sont également proches de la concentration implantée (d).

IV.4.b. Données quantitatives extraites des analyses μ -NRA

IV.4.b.i Concentration d'hélium à l'intérieur des grains

La concentration d'hélium au centre d'un maximum de grains a été estimée en pourcentage de la quantité d'hélium implanté selon la méthode décrite dans la partie II.4.b.vi page 52. Loin des joints de grain, l'hélium devrait migrer principalement par diffusion thermique. Ce mécanisme étant thermiquement activé, la concentration à l'intérieur des grains devrait varier avec la température. La Figure IV-31 présente la concentration d'hélium mesurée à l'intérieur des grains en fonction de la température maximale de recuit des échantillons. Les résultats mettent en évidence la dispersion qui existe sur les valeurs de concentration d'hélium à l'intérieur des grains d'un même échantillon. Par ailleurs, la concentration au centre des grains ne semble pas évoluer significativement en fonction de la température de recuit des échantillons :

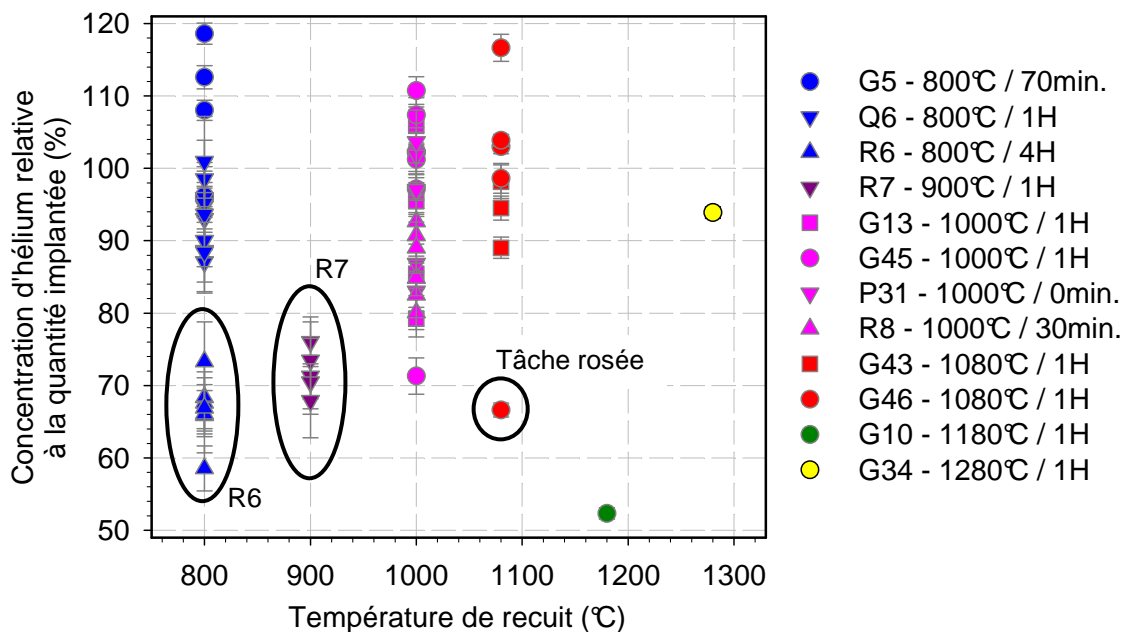


Figure IV-31 : Concentration d'He au centre des grains en fonction de la température de recuit.

La concentration d'hélium dans les grains de la plupart des échantillons est restée aux alentours de 100% de la concentration initialement implantée. Certains grains après recuits à 800°C, 1000°C et 1100°C sont nettement surconcentrés en hélium. Les surconcentrations peuvent dépasser 115% de la quantité d'hélium implantée. Ce phénomène est certainement dû à la précipitation de l'hélium, comme cela était le cas dans des grains présentant des tâches rosées dont l'analyse par μ -NRA est décrite dans la partie II.4.b.viii page 54. Un grain présentant une tâche rosée a bien été analysé, mais celui-ci contient des concentrations d'hélium relativement faibles. Cela indique que la structure du grain s'est détériorée, permettant le relâchement d'une partie de l'hélium. En effet, l'apparition des tâches rosées est vraisemblablement un phénomène précurseur de l'exfoliation de l'UO₂.

Trois échantillons R6, R7 et G10 présentent des concentrations d'hélium à l'intérieur des grains significativement inférieures à la concentration implantée. La microstructure locale particulière des zones analysées dans les échantillons R6 et R7, constituée de grains relativement petits, pourrait être à l'origine des faibles concentrations calculées à l'intérieur des grains, comme expliqué dans la partie précédente IV.4.a.ii.

Tous les joints de grain sont visibles sur la surface des échantillons des lots G et P, suite à leur traitement thermique à 1700°C pendant 24 heures (voir partie IV.2.c.ii page 111). Ainsi la surface S_G en μm^2 d'un certain nombre de grains a pu être estimée à partir des images optiques des zones analysées sur ces échantillons (partie IV.2.c.i page 109). La concentration au centre des grains en fonction de leur diamètre est présentée sur la Figure IV-32. Les cercles représentent les échantillons implantés en $^3\text{He}^+$ de 1 MeV à $2 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He} \cdot \text{cm}^{-2}$, les carrés ceux implantés à 1 MeV à $10^{16} \text{ } ^3\text{He} \cdot \text{cm}^{-2}$ et les triangles un échantillon implanté à 0,5 MeV à $10^{16} \text{ } ^3\text{He} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Comme précédemment, l'échantillon G10 se singularise par des concentrations d'hélium particulièrement faibles à l'intérieur des grains. Le grain de l'échantillon G46 qui présente une tâche rosée et à l'intérieur duquel il reste peu d'hélium, repéré par un cercle noir sur la Figure IV-32, se détache également du reste des grains analysés. La concentration à l'intérieur des grains évolue clairement en fonction de la taille de ceux-ci [Martin *et al.* 2006]. La concentration d'hélium est plus faible que la quantité implantée dans les grains de moins de 20 μm de diamètre, tandis qu'elle a tendance à être plus importante dans les grains de plus de 20 μm . Dans les échantillons de plus de 20 μm de diamètre, une partie de l'hélium (voir partie IV.4.a.i page 138) doit précipiter, ce qui entraîne parfois localement la formation de surconcentrations.

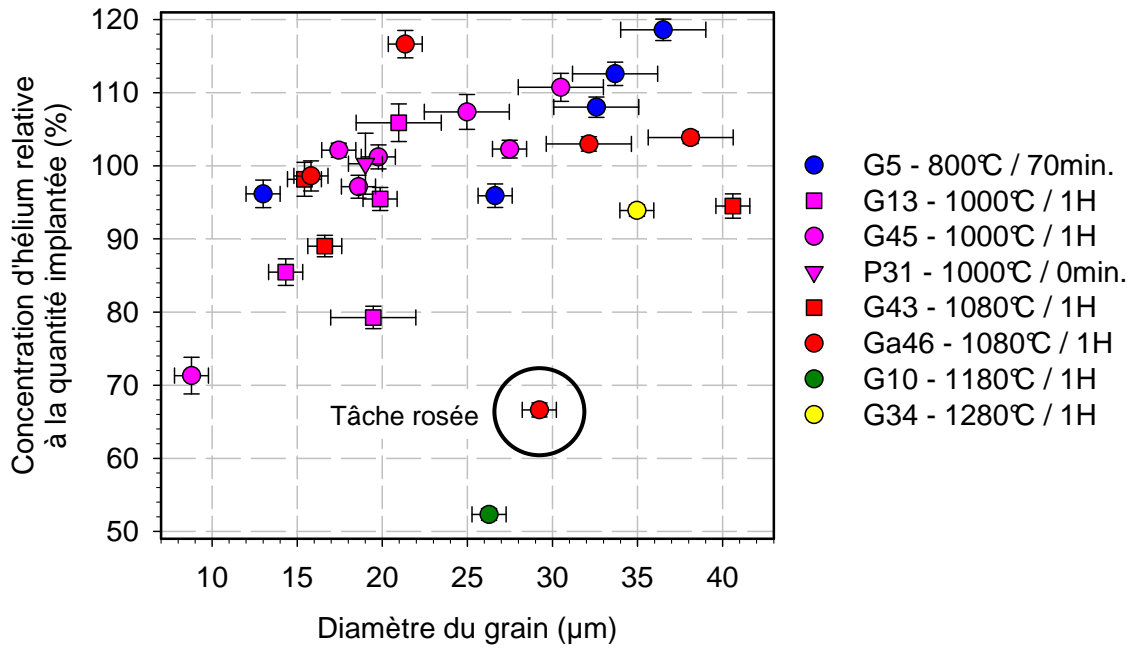


Figure IV-32 : Concentration d'He au centre des grains en fonction de leur diamètre $2 \times r_G$.

IV.4.b.ii Grandeurs associées aux joints de grain

Les concentrations d'hélium aux joints de grain ont pu être estimées en pourcentage de la quantité initialement implantée selon la méthode décrite dans la partie II.4.b.vii page 53. La dispersion des résultats est très importante. La concentration d'hélium aux joints de grain ne semble pas évoluer significativement en fonction de la température entre 800°C et 1280°C.

La largeur de la déplétion d'hélium L_{JdG} sur chaque joint de grain traité a été estimée à partir des spectres NRA extraits des cartographies d'hélium perpendiculairement aux joints de grain selon la méthode décrite dans la partie II.4.b.vii page 53. Les résultats sont présentés en fonction de la température sur la Figure IV-33.

Là encore, les résultats affichent une dispersion importante et ne semblent pas dépendre de la température entre 800°C et 1280°C. Les cartographies d'hélium exposées dans la partie IV.4.a page 138 montrent que la dispersion des largeurs de déplétion aux joints de grain semble due à la configuration locale, comme l'angle du joint de grain par rapport à la surface, la présence de pores... Par ailleurs, la limite de détection de la méthode ne permet pas de détecter les déplétions les plus petites aux joints de grain. Il est à l'évidence difficile de détecter une déplétion d'hélium à un joint de grain dont la taille est inférieure au pas de faisceau P_F , largeur de laquelle sont séparés deux pixels consécutifs de la cartographie d'hélium (voir annexe II page 175).

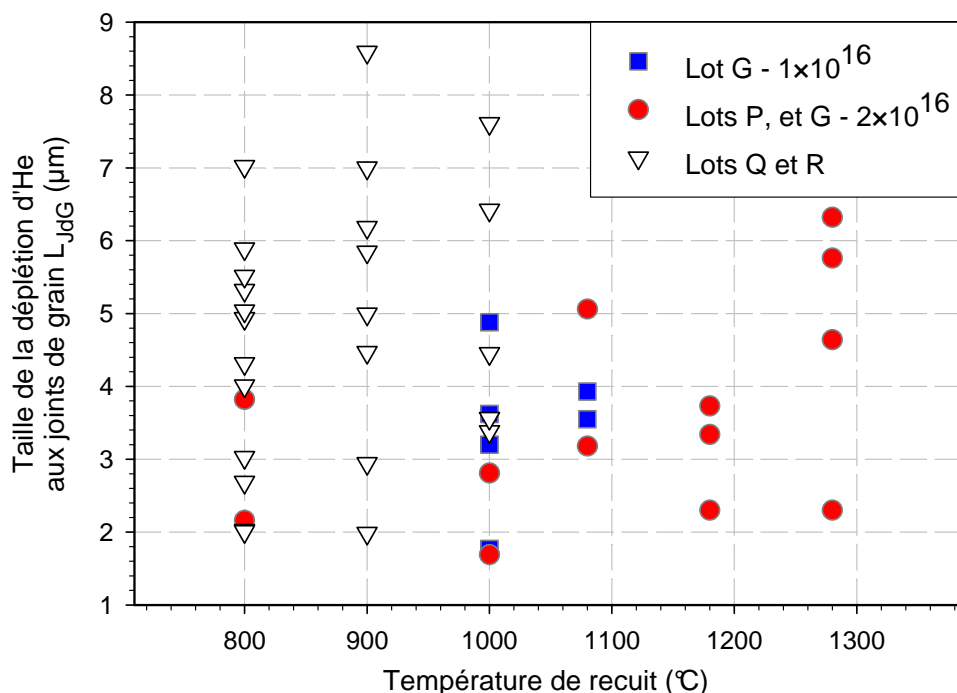


Figure IV-33 : Largeur des déplétions d'He aux joints de grain en fonction de la température.

IV.4.c. Synthèse des résultats

Dans les parties précédentes, les teneurs en hélium dans les grains et au niveau des joints de grain analysés par μ -NRA ont été déterminées. La largeur de déplétion d'hélium L_{JdG} au niveau de chaque joint de grain traité a également été estimée. La dispersion sur ces trois grandeurs est importante. Devant cette difficulté, ces grandeurs ont été moyennées sur chaque échantillon, dans le but d'extraire trois paramètres qui reflètent leur configuration microstructurale.

Premièrement, la moyenne G de la teneur relative en hélium au centre des grains dans chaque échantillon a été calculée. Cette moyenne arithmétique n'a pas pu être pondérée par la surface des grains. En effet, la surface des grains n'a pu être estimée sur les échantillons des lots Q et R polis O.P.U, puisque la plupart des joints de grains ne sont pas observables sur ces échantillons.

Deuxièmement, la moyenne arithmétique J de la concentration aux joints de grain a également été calculée sur chaque échantillon.

Enfin, les valeurs de largeurs de déplétion d'hélium aux joints de grain ont été moyennées sur chaque échantillon. Tout d'abord, la moyenne arithmétique $L_{moy.}$ de la largeur de la déplétion d'hélium mesurée sur les joints de grain visibles qui ont été traités a été calculée. Cependant ce paramètre ne reflète pas la répartition spatiale de l'hélium par rapport à la microstructure dans les échantillons dans la mesure où certains joints de grain ne sont pas visibles sur les cartographies d'hélium. C'est pourquoi cette moyenne $L_{moy.}$ a été pondérée par la fraction de joints de grain visibles par rapport au nombre total de joints de grain, en supposant que les joints de grain qui ne sont pas visibles sur les cartographies d'hélium ont une largeur à peu près nulle (voir annexe II page 175).

Le pourcentage de joints de grain visibles sur les échantillons des lots G et P étant noté V, la largeur moyenne de la déplétion d'hélium aux joints de grain L_{eff} caractéristique d'un échantillon est donnée par la relation (4.3).

$$L_{eff} = L_{moy} \times \frac{V}{100} \quad (4.3)$$

Les valeurs de V sont estimées en comparant la longueur de joints de grain visibles sur les cartographies d'hélium et la longueur de joints de grain sur les images optiques correspondantes des échantillons des lots G et P. Dans le cas des échantillons polis O.P.U à la surface desquels tous les joints de grain ne sont pas visibles en MEB, V n'a pu être estimé et a donc comme valeur par défaut 100%. Les valeurs de G, J, L_{moy} , V et L_{eff} sont présentées dans le Tableau IV-6 suivant à 5% près ou à 0,5 μm près. La présentation de certaines de ces valeurs a fait l'objet d'une publication [Martin *et al.* 2006] :

Nom	Implantation d' ³ He		Dernier recuit (°C)	Grandeurs micro-structurales					R en % selon (4.4)	R en % d'après profil
	Énergie (MeV)	Fluence (at.cm ⁻²)		G (%)	J (%)	L_{moy} (μm)	V (%)	L_{eff} (μm)		
G5	1	1,7×10 ¹⁶	800/70min.	105	30	3,0	35	1,0	5	10
G13	1	1×10 ¹⁶	1000/1H	90	45	3,6	75	2,5	25	inconnu
G45	1	2,1×10 ¹⁶	1000/1H	100	45	3,2	40	1,5	10	inconnu
G43	1	1×10 ¹⁶	1080/1H	85	20	3,4	90	3,0	40	40
G46	1	2,1×10 ¹⁶	1080/1H	95	60	5,1	95	5,0	25	15
G10	1	2×10 ¹⁶	1180/1H	50	15	2,5	100	2,5	60	15
G34	1	2,2×10 ¹⁶	1280/1H	95	15	5,0	100	5,0	55	55
P31	0,5	9×10 ¹⁵	1000/0min.	100	20	7,3	100	7,5	70	50 (60)
Q6	0,5	8,5×10 ¹⁵	800/1H	95	15	2,7	100	2,5	40	20 (25)
R6	0,5	8,5×10 ¹⁵	800/4H	65	45	4,9	100	5,0	45	50 (40)
R7	0,5	8,5×10 ¹⁵	900/1H	70	30	5,3	100	5,5	55	55 (55)
R8	0,5	8,5×10 ¹⁵	1000/30min.	95	10	5,1	100	5,0	55	60 (55)

Tableau IV-6 : Synthèse et vérification de la pertinence des grandeurs microstructurales liées aux migrations intergranulaire et intragranulaire de l'hélium dans le dioxyde d'uranium.

Supposons que la concentration moyenne à l'intérieur des grains G, que la concentration moyenne au niveau des joints de grain J, et que la largeur moyenne de la déplétion d'hélium aux joints de grain L_{eff} sont caractéristiques de la configuration microstructurale de l'hélium sur toute la surface de chaque échantillon. Il est alors possible de calculer le relâchement d'hélium total R dans chaque échantillon, en calculant le relâchement d'hélium à l'intérieur des grains et aux joints de grain. La longueur moyenne de joints de grain par unité de surface dans chaque échantillon λ_s (voir partie IV.2.c.i page 109) entre également dans le calcul du relâchement R, donné par la relation (4.4) :

$$R = \lambda_s L_{eff} (100 - J) + (1 - \lambda_s L_{eff}) (100 - G) \quad (4.4)$$

Le premier terme de la somme du second membre de l'équation (4.4) représente le relâchement aux joints de grain, tandis que le deuxième terme est une estimation du relâchement de l'hélium à l'intérieur des grains.

Le Tableau IV-6 compare les valeurs de relâchement R calculées d'après la relation (4.4) aux valeurs de R calculées à partir des profils d'hélium en profondeur de ces échantillons selon l'équation (2.16) page 69. Les valeurs de R déduites des courbes de désorption réalisées pendant le recuit dans DIADDEM de ces échantillons ont également été reportées dans ce Tableau IV-6 entre parenthèses.

La plupart des valeurs de relâchement d'hélium calculées à partir des paramètres G , J , L_{eff} et λ_s sont proches de celles qui ont été déduites des profils et des courbes de désorption. Cela indique que ces grandeurs microstructurales, et en particulier la largeur de la déplétion aux joints de grain L_{eff} , reflètent bien la configuration moyenne de l'hélium dans les polycristaux, et ce malgré la faible surface des zones analysées. Les ordres de grandeur estimés sont par conséquent utilisables, en particulier dans le cadre de la modélisation de la migration de l'hélium à deux dimensions.

IV.4.d. Modélisation des résultats

La méthode de simulation des résultats expérimentaux par éléments finis décrite dans la partie III.3.b page 99 était encore en développement au début de l'année 2007. Par conséquent, tous les profils présentés dans ce rapport n'ont pu être simulés. Cependant deux lots polycristallins ont fait l'objet d'une attention particulière : il s'agit des lots Q et R poli « O.P.U » présentés dans la partie IV.2. Rappelons qu'ils présentent des tailles de grains (au sens de la surface moyenne des grains) un peu différentes, de 6 μm et 9 μm respectivement.

Trois grandeurs permettent de reproduire les trois types de résultats expérimentaux générés : il s'agit des deux coefficients de diffusion intragranulaire et intergranulaire et de la largeur déplétée en hélium au voisinage du joint de grain, dans laquelle la diffusion de l'hélium semble être plus rapide. Les deux premières sont présentées dans un diagramme d'Arrhénius sur la Figure IV-34 :

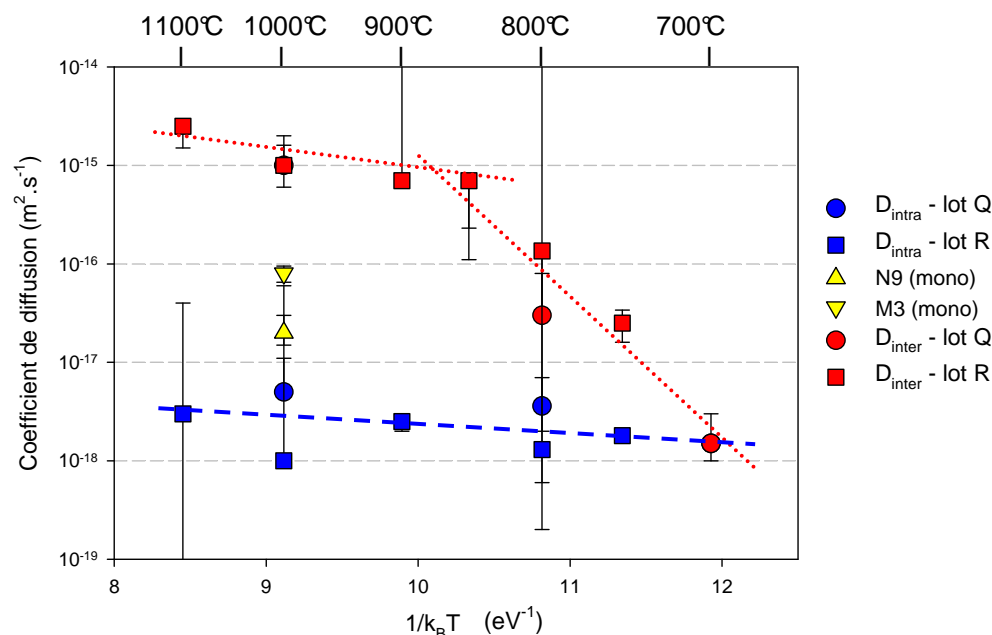


Figure IV-34 : dépendance en température des coefficients de diffusion au cœur et en périphérie des grains.

Les coefficients de diffusion calculés pour les deux lots présentant des tailles de grain différentes s'alignent sur les mêmes droites d'Arrhénius, montrant bien que les grandeurs extraites du modèle bi-dimensionnel sont indépendantes de la microstructure. Les écarts entre les coefficients de diffusion dans les deux zones du grain augmentent avec la température : ces deux grandeurs sont identiques à 700°C et différentes de deux ordres de grandeur à 1000°C.

La faible énergie d'activation apparente du coefficient de diffusion dans le cœur du grain pourrait être associée à des phénomènes de précipitation. Le coefficient de diffusion dans la zone corticale du grain semble présenter une inflexion entre 800°C et 900°C. Ceci pourrait corroborer le fait qu'en dessous de ces températures, les défauts qui migrent vers les joints de grain ne seraient pas encore éliminés. Au-delà de 900°C, le recuit serait total et la diffusion présenterait une énergie apparente d'activation plus faible.

Un point intéressant et qui semble confirmer le rôle des joints de grains dans les mécanismes de recuit des défauts concerne les points de la Figure IV-34 déterminés à 1000°C à partir de l'étude de deux monocristaux ; les deux ont subi un recuit préparatoire à 1700°C pendant 24h mais un seul (N9) a subi une dernière étape de polissage dit « O.P.U ». Ainsi, le point correspondant sur la Figure IV-34 est tout à fait cohérent avec les autres points D_{intra} déterminés à partir des zones correspondant au cœur des grains dans des matériaux polycristallins.

Les énergies d'activation estimées à partir de la Figure IV-34 pour les deux phénomènes identifiés entre 700°C et 1100°C sont de 0,15 eV et 1,9 eV par atome respectivement. Cette dernière valeur se rapproche remarquablement de la valeur de l'énergie d'activation pour la lacune d'uranium estimée dans la littérature [Soullard 1976] [Turos *et al.* 1990].

Concernant la largeur de la zone déplétée, celle-ci est reportée dans un diagramme d'Arrhénius sur la Figure IV-35. La dépendance avec la température illustrée sur ce graphe indique que ce paramètre est associé à un mécanisme diffusionnel. Son énergie d'activation est elle aussi proche de celle de la migration des lacunes d'uranium (1,5 eV/at.) :

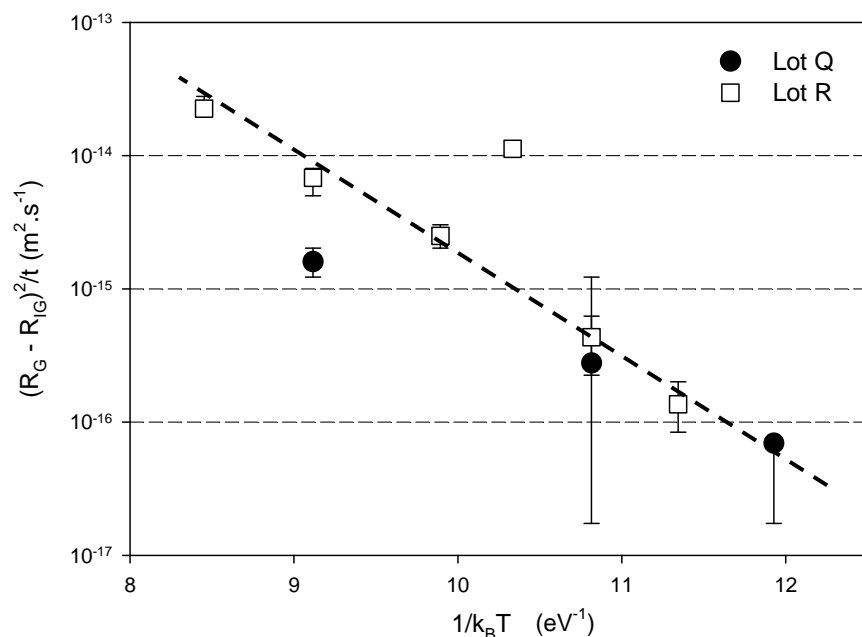


Figure IV-35 : Largeur de la zone dans laquelle le coefficient de diffusion est accélérée, convertie en coefficient de diffusion.

Les caractéristiques des droites d'Arrhénius des trois paramètres D_{intra} , D_{inter} et $(R_G-R_{IG})^2/t_R$ sont reportées dans le Tableau IV-7 :

$700^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$	$D_{intra} \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$D_{inter} \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$(R_G-R_{IG})^2/t_R \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
$D_0 \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$9,5 \times 10^{-18}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$7,7 \times 10^{-9}$
$E_a \text{ (eV)}$	0,15	1,9	1,5

Tableau IV-7 : Récapitulatif des grandeurs quantitatives extraites de cette étude

Ces trois paramètres sont comparés aux coefficients de diffusion de l'UO₂ disponibles dans la littérature sur la Figure IV-36 :

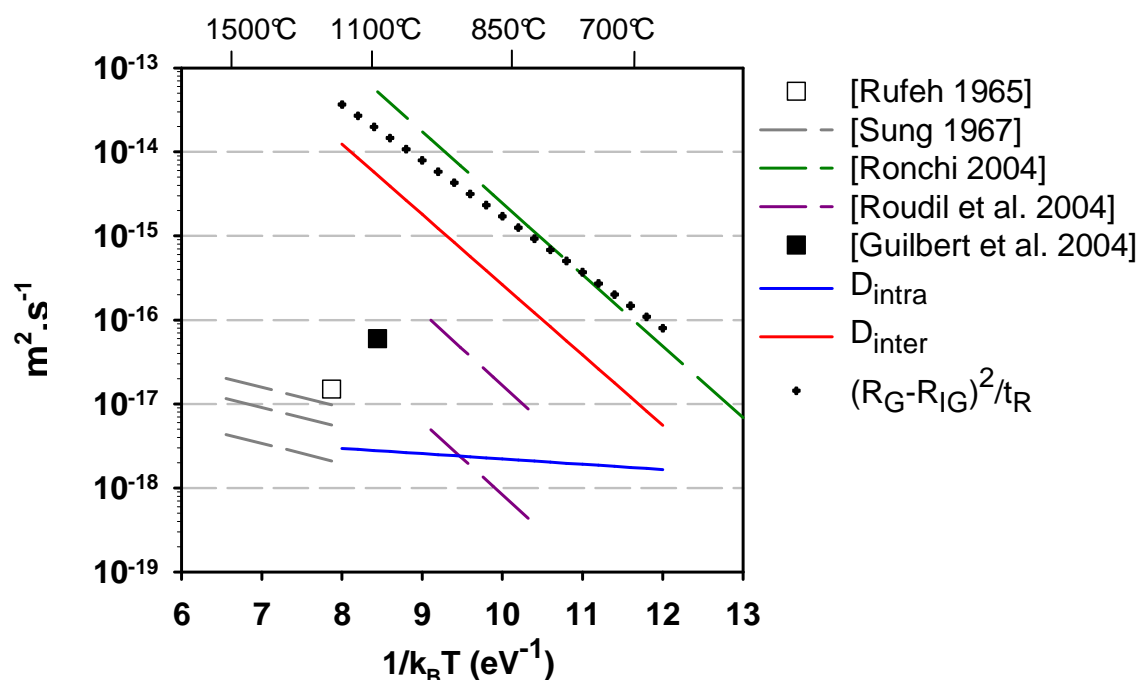


Figure IV-36 : D_{intra} , D_{inter} et $(R_G-R_{IG})^2/t_R$ comparés aux coefficients de diffusion de l'hélium dans l'UO₂ disponibles dans la littérature.

Le D_{intra} , qui reflète le coefficient de diffusion à l'intérieur des grains du polycristal, est comparable aux coefficients de diffusion déterminés sur des monocristaux de dioxyde d'uranium infusés en hélium [Rufeh 1965] [Sung 1967] bien que le domaine de températures sur lequel il a été déterminé est différent. La relativement faible valeur de ce coefficient de diffusion a été associée à la présence de défauts d'implantation. Pourtant, l'endommagement des monocristaux infusés lors des deux études précitées est en principe très faible. Ainsi, la présence ou non de défauts d'implantation ne peut expliquer à elle seule le ralentissement de la diffusion de l'hélium.

Les valeurs et l'énergie d'activation de D_{inter} sont beaucoup plus élevées. D_{inter} est proche du coefficient de diffusion de l'hélium déterminé dans de l'(²³⁸Pu_{0,1}U_{0,9})O₂ stocké pendant 2 ans [Ronchi & Hiernaut 2004], à un ordre de grandeur près. Dans cette étude, les auteurs observent des bouffées de relâchement d'hélium dans un matériau très fauté par son auto-irradiation.

Ce phénomène est associé au relâchement de l'hélium localisé près des joints de grain du matériau. Près des joints de grain, les défauts se recuisent et permettent la diffusion rapide de l'hélium. L'hélium pourrait diffuser plus rapidement dans une matrice d'UO₂ peu endommagée. Cependant, étant donnée la similitude de D_{intra} avec les coefficients de diffusion déterminés dans des monocristaux infusés, sa diffusion rapide pourrait également former des complexes avec les défauts, qui ne migreraient rapidement qu'au voisinage des joints de grain.

IV.5. Conclusion

L'étude qualitative des résultats d'analyse sur des polycristaux ainsi que sur des monocristaux d'UO₂ a permis d'identifier les principaux mécanismes qui régissent la migration de l'hélium. L'hélium est capable de diffuser rapidement au sein d'une matrice d'uranium peu endommagée entre 600°C et 700°C. Dans un matériau endommagé par l'implantation, l'hélium est piégé ou précipite dans les défauts et la diffusion à l'intérieur des grains est difficile. Il apparaît par ailleurs que les contraintes mécaniques à la surface du matériau induites lors du découpage et/ou lors du polissage des échantillons ralentissent la migration des défauts du sous-réseau uranium et/ou de l'hélium, du moins à partir de 700°C.

Vers 800°C, les lacunes uranium commencent à migrer, la restauration du sous-réseau uranium est alors possible. Il est significatif dès 800°C au voisinage des joints de grain, qui constituent des puits pour les défauts. L'hélium peut alors diffuser rapidement près des joints de grain et être relâché.

Enfin, la simulation de certains résultats a permis de déterminer les coefficients de diffusion de l'hélium dans le dioxyde d'uranium polycristallin. Tandis que le D_{intra} qui correspond à la diffusion de l'hélium à l'intérieur des grains et relativement faible, de l'ordre de $10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ entre 700°C et 1100°C, le D_{inter} est beaucoup plus élevé avec un énergie d'activation de 1,9 eV. Cette énergie d'activation est proche de celle qui a été associée à la migration des lacunes d'uranium [Soullard 1976] [Turos *et al.* 1990].

Références

- [Guilbert *et al.* 2004]
S.Guilbert, T.Sauvage, P.Garcia, G.Carlot, M.F.Barthe, P.Desgardin, G.Blondiaux, C.Corbel, J.P.Piron, J.M.Gras, J. Nucl. Mater. 327, p.88, 2004.
- [Labrim 2006]
H.Labrim, Propriétés des défauts lacunaires natifs et induits par irradiation et implantation dans le dioxyde d'uranium déterminées par spectroscopie d'annihilation de positons, Ph.D. Thesis, Orléans, France, 2006.
- [Lee & Case 1999]
K.Y.Lee, E.D.Case, Eur. Phys. J. AP. 8, 197-214 (1999).
- [Martin *et al.* 2006]
G.Martin, P.Desgardin, T.Sauvage, P.Garcia, G.Carlot, H.Khodja, M.F.Barthe, Nucl. Instr. & Meth. B 249, p.509-512, 2006.
- [Martin *et al.* 2007]
G.Martin, T.Sauvage, P.Desgardin, P.Garcia, G.Carlot, M.F.Barthe, Nucl. Instr. & Meth. B 258, p.471-478, 2007.
- [Matzke 1988]
Hj.Matzke, Nucl. Instr. & Meth. B 32, p.455, 1988.
- [Ronchi & Hiernaut 2004]
C. Ronchi, J.P. Hiernaut, J. Nucl. Mat. 325, p.11, 2004.
- [Roudil *et al.* 2004]
D.Roudil, X.Deschanel, P.Trocellier, C.Jégou, S.Peuget, J.M.Bart, J. Nucl. Mater. 325, p.148-158, 2004.
- [Rufeh *et al.* 1965]
F.Rufeh, D.R.Olander, T.H.Pigford, Nucl. Sci. Eng. 223, p.335, 1965.
- [Sartorius 2004]
Mode d'emploi des dispositifs de détermination de masse volumique Sartorius YDK 01, YDK 01-0D et YDK 01 LP, Sartorius, Goettingen, Allemagne, 2004.
- [Sauvage *et al.* 2004]
T.Sauvage, H.Erramli., S.Guilbert, L.Vincent, M.F.Barthe, P.Desgardin, G.Blondiaux, C.Corbel, J.P.Piron, F.Labohm, J.Van Veen, J. Nucl. Mater. 327, p.159, 2004.
- [Soullard 1976]
J.Soullard, Contribution à l'étude des défauts de structure dans le dioxyde d'uranium, Ph.D. Thesis, Poitiers, France, 1976.
- [Sung 1967]
P.Sung, Equilibrium solubility and diffusivity of helium in single-crystal uranium dioxide, Ph.D. Thesis, Washington, U.S.A, 1967.
- [Turos *et al.* 1990]
A.Turos, Hj.Matzke, S.Kwiatowski, Phys. Rev. Letters 65, p.10, 1990.
- [Weber 1983]
W.J.Weber, J. Nucl. Mat. 114, p.213, 1983.
- [Weber 1984]
W.J.Weber, Rad. Effects 83, p.145-156, 1984.

**V.EFFETS D'IRRADIATIONS SUR LA MIGRATION
DE L'HE DANS L'UO₂**

V.1. Introduction

Au cours du cycle du combustible, les oxydes nucléaires sont soumis à des taux d'irradiation importants. Le combustible est tout d'abord irradié en réacteur. Dans le cadre du stockage à long terme des assemblages irradiés, le refroidissement du combustible va également induire son auto-irradiation. Les noyaux issus de la fission d'actinides ont des masses de l'ordre 90 - 130 u.m.a. et des énergies cinétiques comprises entre 70 MeV et 100 MeV. Lors de leur ralentissement, les fragments de fission vont endommager le matériau par interaction électronique et par interaction nucléaire avec les atomes de la matrice d'UO₂.

Dans cette partie, la migration de l'hélium dans une matrice de dioxyde d'uranium endommagée par des ions lourds a été étudiée et comparée à sa diffusion dans de l'UO₂ endommagé uniquement du fait de son implantation en hélium. L'étude visait à identifier et distinguer les effets d'irradiation balistiques de ceux liés au ralentissement des ions par excitation électronique.

Ainsi, des échantillons ont été irradiés avec des ions lourds rapides de plus de 200 MeV, tandis que d'autres ont été irradiés avec des ions iode de 8 MeV. L'interaction des ions lourds rapides avec les atomes de la matrice devrait être essentiellement électronique. En revanche, les collisions nucléaires devraient représenter une part importante du ralentissement des ions iode de 8 MeV. De plus, l'énergie des ions a été choisie de manière à ce que les cascades de collisions se produisent dans la zone où l'hélium est implanté.

Par ailleurs, des échantillons ont été irradiés après leur implantation en hélium, afin de détecter l'éventuel déplacement de l'hélium induit par l'effet purement balistique d'une irradiation ultérieure à température ambiante. La diffusion induite par irradiation ou RID se traduit par la diffusion athermique des espèces. Ce phénomène a été décrit par plusieurs auteurs dans la littérature [Matzke 1983] [Turnbull *et al.* 1982] [Höh & Matzke 1973].

Les résultats indiquent que les défauts créés par le passage d'ions lourds vont induire dans tous les cas la précipitation massive de l'hélium. Cet hélium commence à être remis en solution à 1000°C. La remise en solution est plus massive et très rapide à 1100°C. La remise en solution de l'hélium à 1100°C a déjà été observée dans la littérature [Guilbert *et al.* 2004] [Ronchi & Hiernaut 2004]. La diffusion de l'hélium induite par irradiation RID n'a en revanche pas été clairement observée au cours de cette étude.

V.2. Effets d'irradiation par des ions lourds rapides

V.2.a. Conditions expérimentales mises en œuvre

L'effet sur le comportement de l'hélium des dommages produits dans la matrice d'UO₂ par le ralentissement d'ions lourds rapides, comme ceux qui sont émis lors de la fission d'atomes lourds, a été étudié [Martin *et al.* 2006]. Quatre échantillons d'UO₂ du lot G polis avec un abrasif micrométrique puis recuits à 1700°C pendant 24 heures ont été implantés en ³He⁺ de 1 MeV à une fluence de 1,7×10¹⁶ ³He.cm⁻² (G5 et G9), ou en ³He⁺ de 0,1 MeV à une fluence de 5,6×10¹⁵ ³He.cm⁻² (G22 et G21). Les profondeurs moyennes d'implantation sont respectivement de 2 μm et de 0,3 μm. Les concentrations d'hélium implanté sont au maximum de l'ordre de 0,3 %at. dans les deux cas. Après avoir été implantés en hélium, deux de ces échantillons ont été irradiés avec des ions lourds au Vivitron de l'IReS (Institut de recherches subatomiques de Strasbourg). L'échantillon G9 a été irradié avec des ions ¹²⁷I¹⁴⁺ de 250 MeV à une dose de 1,4×10¹⁵ at.cm⁻² et l'échantillon G21 avec des ions ⁷⁹Br¹²⁺ de 220 MeV à une dose de 1,3×10¹⁵ at.cm⁻².

Tous ces échantillons ont ensuite subi deux cycles de recuit successifs à 800°C pendant 70 minutes puis à 1080°C pendant 25 minutes. Chaque échantillon a été analysé par NRA en coïncidence avec un faisceau de deutons ²H⁺ de 750 keV avant et après chaque recuit afin de déterminer la distribution d'hélium en profondeur sous leur surface. Les conditions expérimentales de recuit et d'analyse utilisées, mises en oeuvre avant que le dispositif DIADDEM ne soit opérationnel, sont détaillées dans la partie IV.3.a.i page 113.

Le Tableau V-1 montre les calculs avec SRIM 2003 des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire des ions qui traversent l'UO₂ lors de son implantation, de son irradiation et de son analyse :

	Implantation		Irradiation		Analyse		
(a) G9	Hélium 1 MeV		Iode 250 MeV		Deutérium 750 keV		
	dE/dx él. keV.nm ⁻¹	dE/dx nucl. keV.nm ⁻¹	dE/dx él. keV.nm ⁻¹	dE/dx nucl. keV.nm ⁻¹	dE/dx él. keV.nm ⁻¹	dE/dx nucl. keV.nm ⁻¹	
	z < 1 μm	0,6	0,001	31	0,11	0,15	0,0002
	1 μm < z < 2,2 μm	0,3	0,003	30	0,13	0,18	0,0002
z > 2,2 μm	-	-	28	0,15	0,14	0,001	
(b) G21	Hélium 0,1 MeV		Brome 220 MeV		Deutérium 750 keV		
	dE/dx él. keV.nm ⁻¹	dE/dx nucl. keV.nm ⁻¹	dE/dx él. keV.nm ⁻¹	dE/dx nucl. keV.nm ⁻¹	dE/dx él. keV.nm ⁻¹	dE/dx nucl. keV.nm ⁻¹	
	z < 1 μm	0,2	0,003	22	0,04	0,15	0,0002
	1 μm < z < 2,2 μm	-	-	22	0,04	0,18	0,0002
z > 2,2 μm	-	-	21	0,04	0,14	0,001	

Tableau V-1 : Pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire moyens des hélions, des deutons et des ions lourds rapides dans l'UO₂ dans trois gammes de profondeur z, calculés par SRIM 2003.

Dans les gammes de profondeur auxquelles l'hélium est localisé (dans chacun des cas indiquée dans une case bleue de la colonne de gauche), l'interaction électronique est beaucoup plus importante dans le cas de l'irradiation avec des ions lourds que les autres interactions, que ce soit lors de l'implantation des échantillons en hélium ou de leur analyse avec des deutons de 750 keV.

Dans cette configuration, les irradiations aux ions lourds devraient contribuer dans une mesure importante à la création de défauts dans la matrice d'UO₂, dans la région où l'hélium est implanté. Le dépôt d'énergie électronique des ions lourds devrait être la principale source de défauts, même en supposant que la perte d'énergie électronique induit moins de déplacements dans la matrice d'UO₂ que les cascades nucléaires. Afin de le vérifier, des analyses en μ -RAMAN ont été effectuées au CRMHT (Centre de recherches sur les matériaux à haute température) [Martin *et al.* 2006] avec un spectromètre triple monochromateur Jobin-Yvon T64000 sur une ligne de 7 mW de 647,1 nm (raie d'excitation du Krypton). Les spectres RAMAN de l'échantillon P27 vierge, préparé comme les échantillons du lot G, et des échantillons G22 et G21 après le deuxième recuit à 1080°C pendant 25 minutes, sont présentés sur la Figure V-1 :

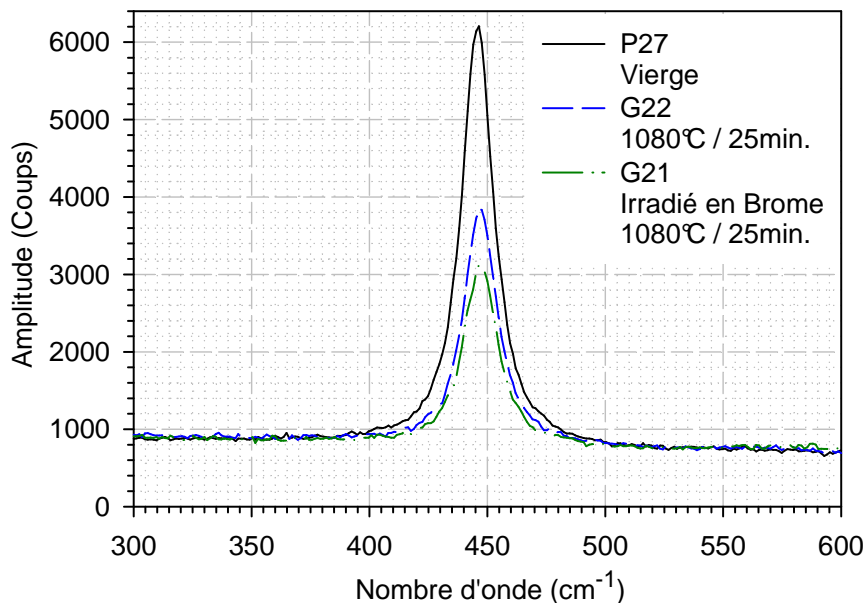


Figure V-1 : Spectres RAMAN de l'échantillon vierge P21 et des échantillons G22 et G21 après le deuxième palier de recuit à 1080°C pendant 25 minutes.

La diminution de l'amplitude de la raie à 445 cm⁻¹, attribuée à l'énergie de vibration symétrique $\nu_{(T_{2g})}$ de la liaison U-O du dioxyde d'uranium [Allen *et al.* 1987], indique que la matrice d'UO₂ est désordonnée. Le désordre dans la matrice est plus important dans les échantillons G22 et G21 implantés et recuits que dans l'échantillon vierge P27, car la température maximale de recuit de 1080°C n'est pas suffisamment élevée pour recuire les défauts d'implantation introduits dans la matrice d'UO₂ (voir partie I.2.d page 13). De plus, dans l'échantillon G21 qui a subi une irradiation avec des ions Brome de 220 MeV après implantation, le désordre résiduel dans la matrice d'UO₂ est plus important que dans l'échantillon G22 qui n'a pas été irradié. Hormis l'irradiation aux ions lourds, ces deux échantillons ont pourtant suivi le même parcours expérimental. Les ions lourds rapides contribuent donc de manière significative au désordre dans le matériau.

V.2.b. Étude de la diffusion induite par irradiation RID

Le terme RID désigne la migration d'espèces induite directement par le passage de particules irradiantes. Ce phénomène a notamment été identifié dans des échantillons implantés en iode à 930 keV à une fluence de 10^{13} at.cm⁻², dont certains ont en plus été irradiés avec des ions d¹²⁷I de 72 MeV à des doses de 5×10^{14} at.cm⁻² et de 5×10^{15} at.cm⁻² [Hocking *et al.* 2001]. L'analyse SIMS révèle un élargissement substantiel du profil d'iode dans les échantillons irradiés. Certains auteurs ont aussi observé de la migration d'espèces à basses températures dans des échantillons irradiés en réacteur [Turnbull *et al.* 1982] [Höh & Matzke 1973] [Matzke 1983]. Ils définissent un coefficient de diffusion D_{ath} , relié à la densité de fission F par une constante de proportionnalité A selon :

$$D_{ath} = A \times F \quad (5.1)$$

Hocking *et al.* [Hocking *et al.* 2001] déduisent de leur expérience un coefficient A compris entre $0,5 \times 10^{-19}$ cm⁻⁵ et 2×10^{-19} m⁻⁵. La constante A calculée par Turnbull *et al.* [Turnbull *et al.* 1982] pour le RID des gaz de fission et de l'iode est de 2×10^{-20} m⁻⁵.

Les profils d'hélium en profondeur présentés sur la Figure V-2 sont ceux des échantillons G5 et G9 (a) et des échantillons G22 et G21 (b) avant tout recuit. Ils ont été extraits en utilisant la méthode publiée dans [Martin *et al.* 2007]. Les profils d'hélium à l'intérieur des échantillons G9 et G21 qui ont subi une irradiation avec des ions lourds rapides consécutivement à leur implantation sont identiques aux profils d'hélium non irradiés G5 et G22 :

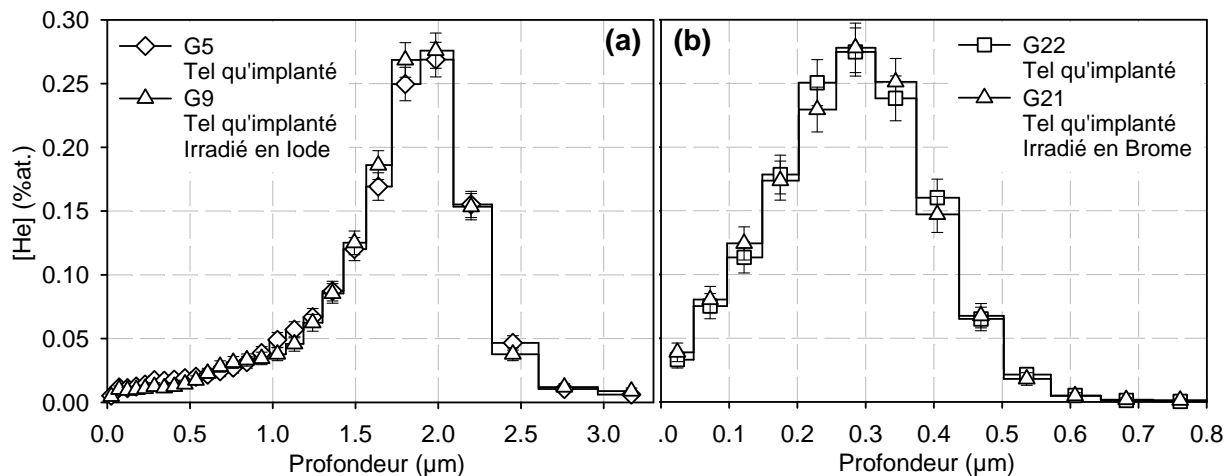


Figure V-2 : Profils d'hélium en profondeur dans quatre échantillons implantés deux à deux à environ 2 µm de profondeur (a) et à environ 0,3 µm de profondeur (b). G9 et G21 ont en plus été irradiés avec des ions lourds rapides.

Par ailleurs, en appliquant la relation (5.1) aux profils d'implantation d'hélium avec les coefficients A exposés ci-dessus, l'élargissement du profil d'hélium qui devrait être observé se situe entre 20 nm et 60 nm. Un tel élargissement n'est clairement pas observé ici. Ou bien le coefficient A est surestimé dans le cas de la diffusion athermique de l'hélium, ou bien l'hélium ne migre pas via un processus athermique lié à l'excitation électronique. Il pourrait également migrer par RID sur de courtes distances pour immédiatement précipiter suivant un mécanisme de nucléation hétérogène [Cornell & Turnbull 1971] aux concentrations d'hélium étudiées, relativement élevées.

Dans le travail d'Hocking *et al.* [Hocking *et al.* 2001], l'iode est introduit à des concentrations suffisamment faibles pour s'affranchir des phénomènes de piégeage ou de précipitation.

V.2.c. Effet de l'endommagement électronique sur la diffusion de l'He

Sur la Figure V-3 ci-dessous sont présentés en bleu les profils d'hélium des échantillons G5 et G9 (a) et des échantillons G22 et G21 (b) recuits à 800°C pendant 70 minutes. Les profils d'hélium tel qu'implanté sont ceux des échantillons G5 et G22 :

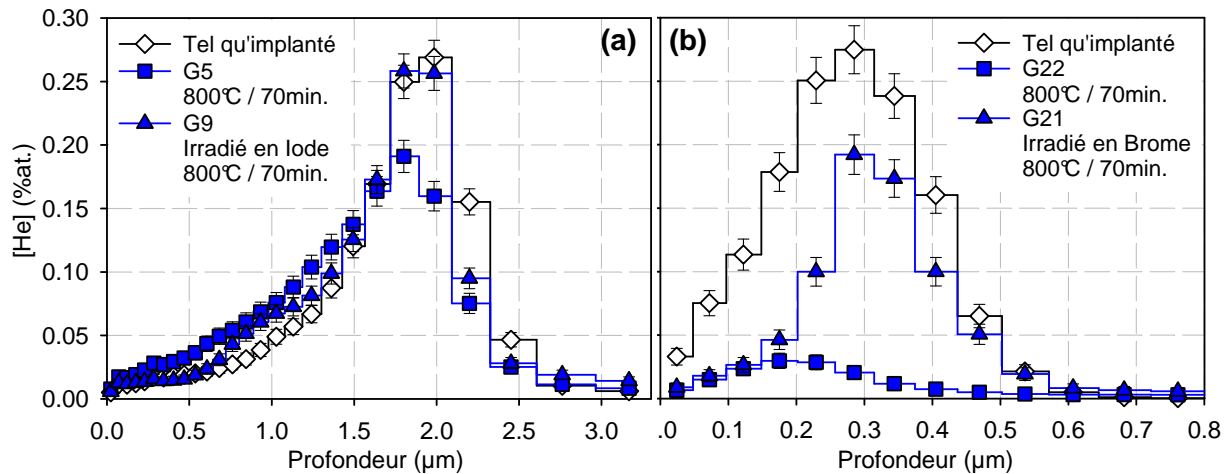


Figure V-3 : Profils d'hélium en profondeur dans des échantillons d'UO₂ implantés, puis recuits à 800°C, dont certains ont été irradiés avec des ions lourds rapides (G9 et G21).

Sur le graphique (a), le profil d'hélium de l'échantillon G5 s'est étalé et affaissé lors du recuit à 800°C. En revanche, le profil d'hélium de l'échantillon G9 qui a subi une irradiation avec des ions lourds rapides est quasiment inchangé. De même, dans le cas des implantations à environ 0,3 µm sous la surface des disques d'UO₂, le relâchement dans l'échantillon G22 après un recuit à 800°C est d'environ 90% tandis qu'il n'est que de 45% dans l'échantillon G21 irradié (voir Tableau V-2 page 159). La mobilité de l'hélium a donc été réduite de manière importante du fait de la présence de défauts d'irradiation à la surface des échantillons.

La Figure V-4 montre les profils des échantillons G5 et G9 (a) et des échantillons G22 et G21 (b) après un recuit à 800°C pendant 70 minutes, suivi d'un recuit à 1080°C pendant 25 minutes. Les profils d'hélium tel qu'implanté sont ceux des échantillons G5 et G22. Sur le graphique (a), le profil de l'échantillon G9 irradié qui s'est affaissé présente un maximum légèrement plus faible que celui du profil de l'échantillon G5 non irradié. Le profil de l'échantillon G9 semble par ailleurs s'être plus étalé que le profil de l'échantillon G5 aux profondeurs supérieures à 2,5 µm. D'après les différences observées sur les profils des échantillons G5 et G9 recuits à 1080°C, la diffusion de l'hélium serait accélérée par les défauts d'irradiation résiduels à cette température quoique les différences observées sur les spectres soient minimales. Le relâchement dans ces deux échantillons est identique, d'environ 35% d'après le Tableau V-2 page 159.

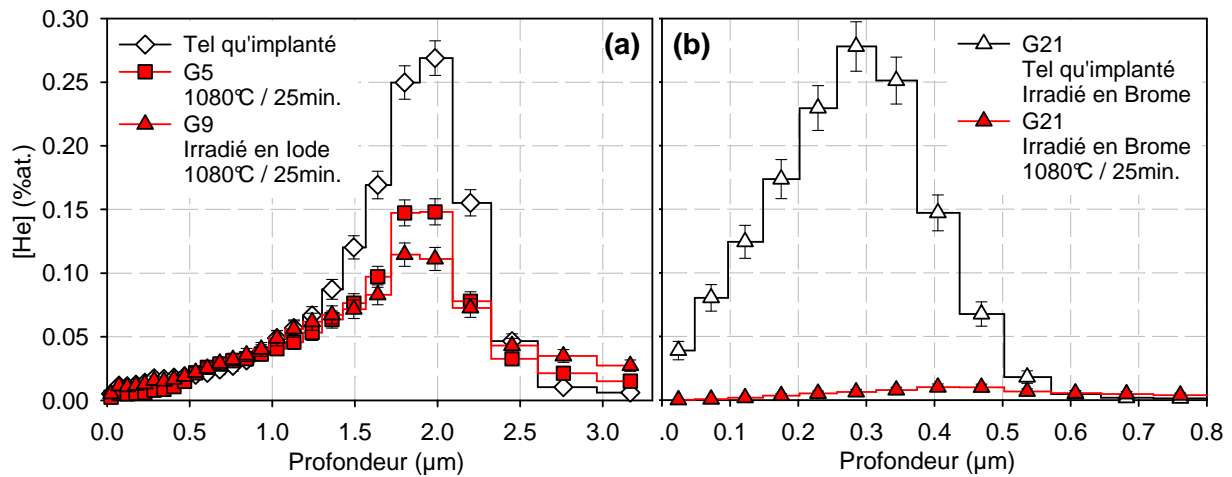


Figure V-4 : Profils d'hélium en profondeur dans des échantillons d'UO₂ implantés (G5 et G22), puis recuits à 1080°C, dont certains ont été irradiés avec des ions lourds rapides (G9 et G21).

Dans les échantillons implantés en hélium à 0,3 μm de profondeur (Figure V-4-b), presque tout l'hélium a été relâché lors du recuit à 1080°C, ainsi seul le profil de l'échantillon irradié est présenté.

V.2.d. Synthèse des résultats

Le Tableau V-2 regroupe les caractéristiques des profils d'hélium des échantillons G5, G9, G22 et G21 avant et après chacune des deux étapes de recuit à 800°C et à 1080°C.

L'excitation électronique simulant les effets des produits de fission n'est pas suffisante pour induire un déplacement substantiel de l'hélium par RID. C'est une conclusion importante dans l'optique du stockage à long-terme des déchets nucléaires.

Le ralentissement électronique d'ions lourds induit l'accumulation de défauts au sein de la matrice d'UO₂. La présence de ces défauts induit le ralentissement de la migration, le piégeage ou la précipitation de l'hélium à basse température, à 800°C.

Échantillon	G5	G9	G22	G21
Énergie d'implantation	1 MeV	1 MeV	100 keV	100 keV
Énergie d'irradiation		250 MeV		220 MeV
Fluence d'irradiation		$1,4 \times 10^{15} \text{ }^{127}\text{I.cm}^{-2}$		$1,3 \times 10^{15} \text{ }^{79}\text{Br.cm}^{-2}$
C _{max} (%at.)	0,29 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,28 ± 0,01
P _{max} (µm)	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1	0,30 ± 0,03	0,30 ± 0,03
FWHM (µm)	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,25 ± 0,03	0,28 ± 0,03
R _p (µm)	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1	0,32 ± 0,03	0,33 ± 0,03
Fluence (10 ¹⁶ ³ He. cm ⁻²)	1,70 ± 0,07	1,70 ± 0,07	0,56 ± 0,03	0,56 ± 0,03
Premier recuit	800°C / 70 min.			
C _{max} (%at.)	0,20 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,031 ± 0,005	0,22 ± 0,01
P _{max} (µm)	1,8 ± 0,1	1,9 ± 0,1	0,18 ± 0,03	0,30 ± 0,03
FWHM (µm)	0,9 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,23 ± 0,03	0,18 ± 0,03
R _p (µm)	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1	0,27 ± 0,03	0,37 ± 0,03
Fluence (10 ¹⁶ ³ He. cm ⁻²)	1,52 ± 0,05	1,67 ± 0,05	0,07 ± 0,02	0,31 ± 0,03
Relâchement R (%)	10 ± 4	0 ± 4	90 ± 5	45 ± 4
Deuxième recuit	1080°C / 25 min.			
C _{max} (%at.)	0,18 ± 0,005	0,13 ± 0,006	~ 0	0,010 ± 0,003
P _{max} (µm)	1,9 ± 0,1	1,9 ± 0,1	-	0,45 ± 0,03
FWHM (µm)	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1	-	0,49 ± 0,03
R _p (µm)	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1	-	0,38 ± 0,03
Fluence (10 ¹⁶ ³ He. cm ⁻²)	1,11 ± 0,04	1,11 ± 0,04	~ 0	0,07 ± 0,02
Relâchement R (%)	34 ± 4	34 ± 4	~ 100	88 ± 5

Tableau V-2 : Récapitulatif des profils d'hélium mesurés dans le cadre de l'étude de l'effet de l'irradiation par des ions lourds rapides (interaction électronique) sur le comportement de l'He.

V.3. Effet d'irradiation : ions lourds de faible énergie

V.3.a. Conditions expérimentales mises en œuvre

La désintégration de noyaux instables dans le combustible utilisé induit l'émission de noyaux de recul, qui vont créer des dommages par interaction électronique mais aussi nucléaire avec la matrice de dioxyde d'uranium. L'effet sur le comportement de l'hélium des dommages produits par le ralentissement essentiellement nucléaire d'iode de 8 MeV, qui vont s'implanter dans le dioxyde d'uranium à environ 1,5 µm de profondeur, a donc été étudié. Les polycristaux d'UO₂ fritté des lots S et T utilisés ont été polis avec un abrasif micrométrique puis recuits à 1700°C pendant 24 heures. Ils ont ensuite été polis O.P.U avec de la silice colloïdale (granulométrie 50 nm).

La microstructure des échantillons est en tout point identique à la microstructure des échantillons du lot R à ce stade de leur préparation. Ils ont ensuite été irradiés avec des ions iode de 8 MeV sur l'accélérateur ARAMIS du Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM). Les échantillons du lot S ont été irradiés à une fluence de 10^{15} I.cm⁻² et les échantillons du lot T à 5×10^{15} I.cm⁻². Ces échantillons ainsi endommagés ont ensuite été implantés en ³He⁺ de 0,5 MeV à une fluence d'environ $0,9 \times 10^{16}$ ³He.cm⁻². Ils sont donc directement comparables aux échantillons du lot R qui ont été implantés en hélium dans les mêmes conditions, mais qui n'ont pas été irradiés préalablement. La profondeur moyenne d'implantation de l'hélium est d'environ 1 μm. Les concentrations maximales d'hélium implantées sont de 0,3 %at. environ.

Les échantillons non irradiés du lot R et irradiés des lots S et T ont ensuite été recuits puis analysés par NRA dans le dispositif DIADDEM. Sur le Tableau V-3 ci-dessous, les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire lors de l'irradiation, de l'implantation et de l'analyse des échantillons ont été calculés avec le code de simulation SRIM 2003 :

	Implantation		Irradiation		Analyse	
	Hélium 0,5 MeV		Iode 8 MeV		Deutérium 625 keV	
	dE/dx él. keV.nm ⁻¹	dE/dx nucl. keV.nm ⁻¹	dE/dx él. keV.nm ⁻¹	dE/dx nucl. keV.nm ⁻¹	dE/dx él. keV.nm ⁻¹	dE/dx nucl. keV.nm ⁻¹
z < 0,5 μm	0,56	0,002	2.68	1.45	0,14	0,0002
0,5 μm < z < 1 μm	0,22	0,006	1.86	1.95	0,17	0,0002
z > 1 μm	-	-	0,58	2.89	0,16	0,001

Tableau V-3 : Pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire moyens des hélium et des ions iode de 8 MeV dans l'UO₂ dans trois gammes de profondeur z, calculés par SRIM 2003.

Les pouvoirs d'arrêt électroniques et nucléaires des ions lourds sont beaucoup plus importants que les pouvoirs d'arrêt des hélium implantés ou des deutons d'analyse. Dans ces conditions, des quantités de défauts non négligeables devraient être introduites dans les échantillons. Des analyses en spectroscopie par annihilation de positons PAS ont été réalisées afin de le confirmer. Dans les échantillons des lots S et T après irradiation et implantation, le signal positons est complètement saturé sur les 0,8 μm de profondeur sondé. Ce résultat indique que les concentrations de défauts détectés par les positons dans les échantillons dépassent le seuil de saturation de la technique. En revanche, le signal positon est loin d'être saturé dans un échantillon tel qu'implanté qui n'a pas été irradié.

Dans ces conditions, les ions lourds vont transférer une énergie cinétique importante aux atomes de la matrice, qui à leur tour vont déplacer d'autres atomes par collision. Ce déplacement d'atomes à la chaîne s'appelle une cascade nucléaire. Des calculs récents de simulation des cascades nucléaires dans le dioxyde d'uranium [Van Brützel & Crocombette 2006] ont montré que ces cascades pouvaient conduire à la formation de gros amas de lacunes, c'est-à-dire de nanocavités.

Comparés aux ions lourds, les hélium ou les deutons introduits pendant l'implantation et l'analyse du dioxyde d'uranium vont transférer peu d'énergie aux atomes de la matrice. Ils perturberont les sous-réseaux d'uranium et d'oxygène mais ne devraient pas induire la formation de nanocavités. La nature des défauts introduits par l'irradiation est donc *a priori* différente de la nature des défauts d'implantation.

V.3.b. Mise en évidence du piégeage ou de la précipitation de l'hélium

Les échantillons des lots S et T ont été irradiés avec des ions iode de 8 MeV à des fluences respectives de 10^{15} I.cm⁻² et 5×10^{15} I.cm⁻² avant leur implantation en hélium. Par conséquent, la distribution d'hélium implantée devrait être identique au profil d'He dans un échantillon qui n'a pas été irradié (R13). Cependant, l'He implanté dans l'échantillon T6 semble localisé plus profondément, mais cette différence n'est pas significative, comme le montre la Figure V-5. Le déplacement observé est inférieure à la résolution en profondeur de la technique d'analyse utilisée, et n'est visible que par de légères différences de concentration dans les couches de matériau au voisinage du pic de concentration de l'hélium :

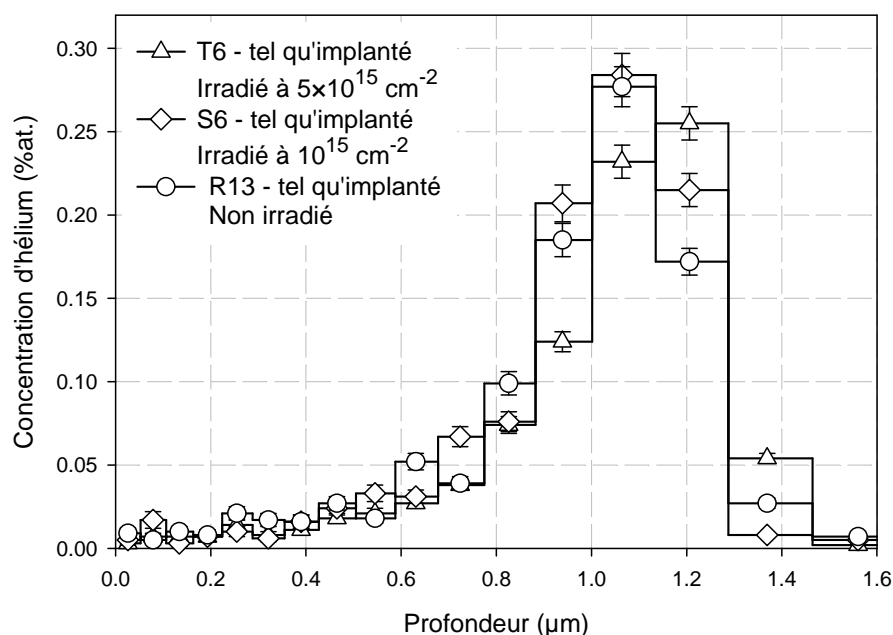


Figure V-5 : Profils d'hélium tels qu'implanté d'échantillons d'UO₂ irradiés en iode à 8 MeV.

Sur la Figure V-6, les profils d'hélium en profondeur des échantillons T1, S1 et R11 recuits à 750°C pendant 4 heures sont exposés. Les profils dans les échantillons irradiés T1 et S1 sont semblables. Il est clair que l'hélium est mobile à cette température malgré l'irradiation. Ces deux profils diffèrent cependant légèrement du profil d'hélium dans l'échantillon non irradié R11. Ils présentent des concentrations plus importantes dans le volume de l'échantillon et moins importantes vers sa surface.

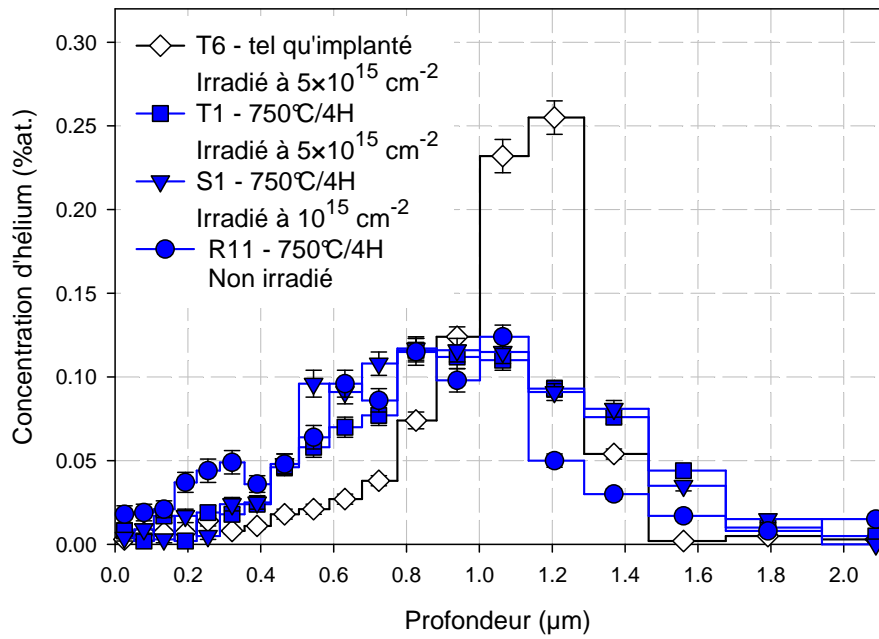


Figure V-6 : Profils d'hélium d'échantillons d'UO₂ irradiés en iode à 8 MeV puis recuits à 750°C.

Les profils de tous les échantillons des lots S et T irradiés puis recuits entre 750°C et 900°C sont regroupés sur la Figure V-7. Ces profils sont tous semblables, ce qui indique que tout l'hélium a déjà été piégé ou a précipité dans les défauts d'irradiation dès 750°C. La forme sous laquelle cet hélium a été piégé ou précipité est stable jusqu'à 900°C.

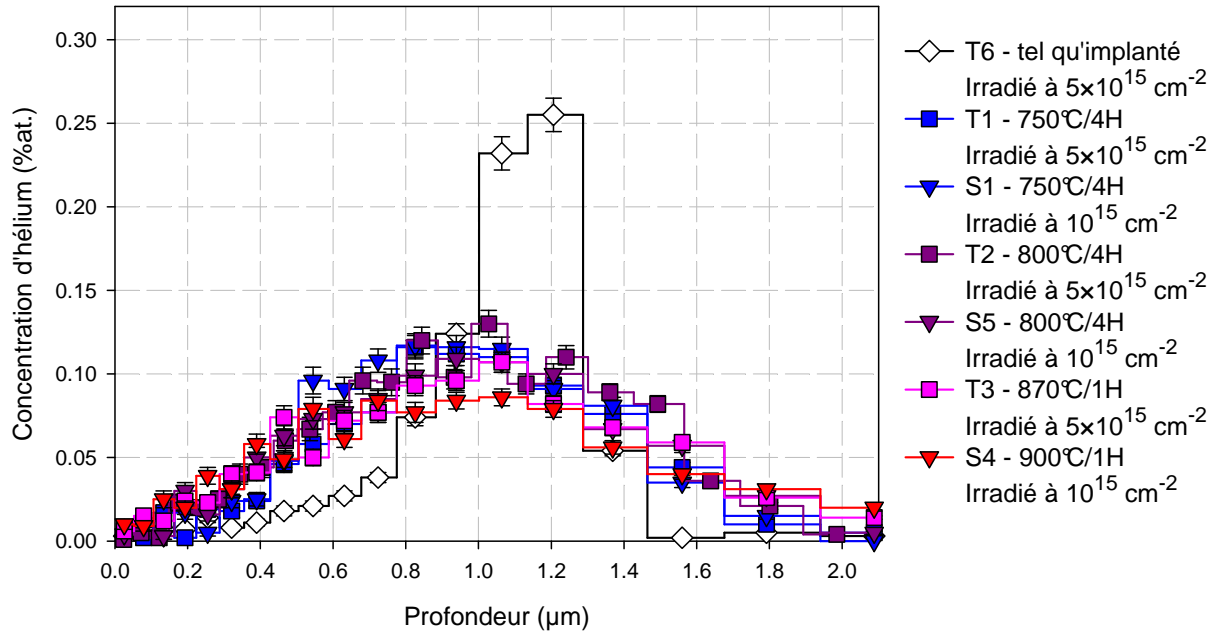


Figure V-7 : Profils d'hélium d'échantillons irradiés en iode à 8 MeV et recuits jusqu'à 900°C.

V.3.c. Remise en solution de l'hélium

Dès 1000°C, le relâchement d'hélium devient important dans les échantillons endommagés par irradiation puisqu'il atteint 50% comme le montre la Figure V-8. Deux interprétations voisines peuvent être avancées pour expliquer cela. La première consiste à supposer que la migration d'hélium se produit en deux phases successives, la première correspondant à une étape de formation des bulles d'hélium et la seconde à une remise en solution de l'hélium qui diffuse. La seconde interprétation repose sur le fait qu'à haute température les lacunes du matériau s'agrègent plus difficilement et stabilisent donc moins l'hélium dans des bulles. L'hypothèse que des défauts résiduels isolés empêchent les bulles d'hélium de coalescer et réduisent la mobilité de He n'est pas cohérente avec les résultats PAS qui mettent en évidence au contraire une croissance des agrégats de lacunes entre 1000°C et 1300°C [Labrim 2006]. Des observations par MET sont actuellement en cours dans l'objectif de mieux comprendre le rôle de la formation et de la stabilité des bulles vis-à-vis de la mobilité de l'hélium mise en évidence dans ces expériences (des bulles ont déjà été observées au CEA Cadarache sur l'échantillon R8 recuit à 1000°C pendant une demi-heure). Par ailleurs, il serait certainement très instructif de réaliser des expériences de recuit à haute température sur les échantillons T3 et S4. En effet, le rôle et l'importance de la remise en solution thermique pourraient être mieux appréhendés.

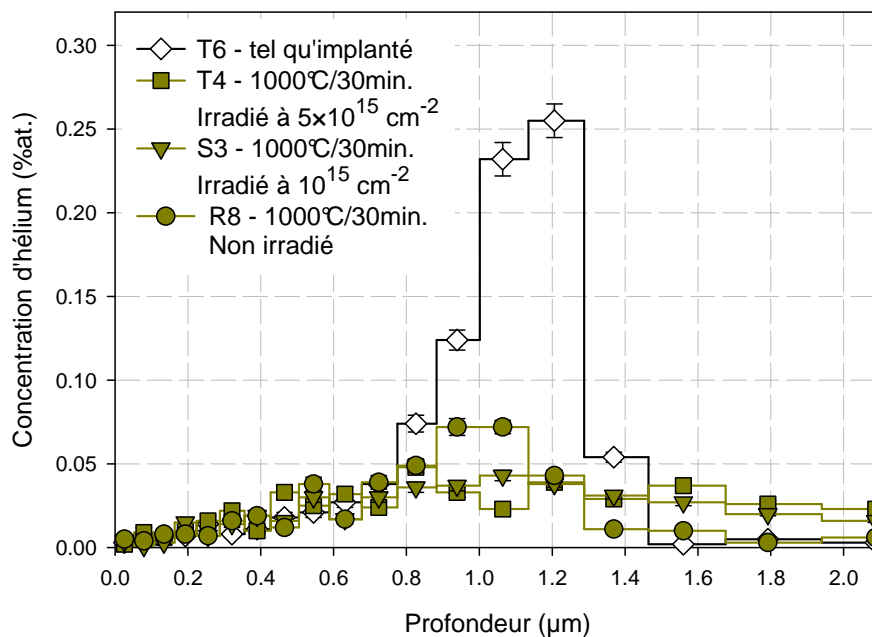


Figure V-8 : Profils d'hélium d'échantillons irradiés en iode à 8 MeV puis recuits à 1000°C.

Bien que le relâchement des deux échantillons irradiés T4 et S3 soit similaire au relâchement dans l'échantillon R8 non irradié, leur profil présente quelques différences. La concentration maximale dans le profil de R8 est plus importante et l'hélium a clairement moins diffusé vers le volume de cet échantillon non irradié. Ces observations rejoignent celles concernant les échantillons irradiés avec des ions iode de 250 MeV (voir partie V.2.c page 157).

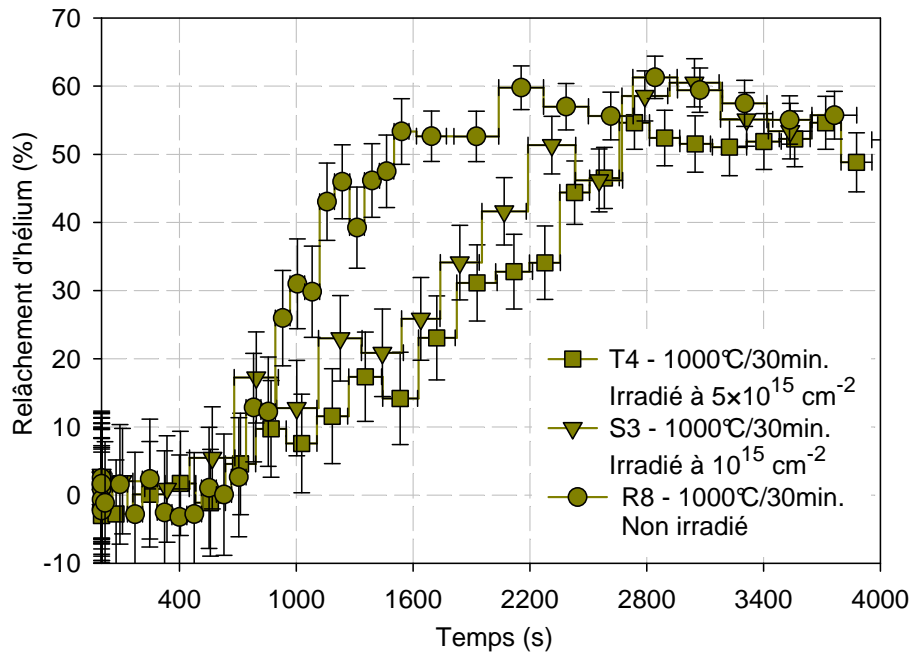


Figure V-9 : Relâchements d'échantillons d'UO₂ irradiés en iode à 8 MeV et recuits à 1000°C.

Les profils et les courbes de relâchement des échantillons T5, S2 et R10 recuits à 1100°C pendant un quart d'heure sont présentés sur les Figure V-10 et Figure IV-13 respectivement.

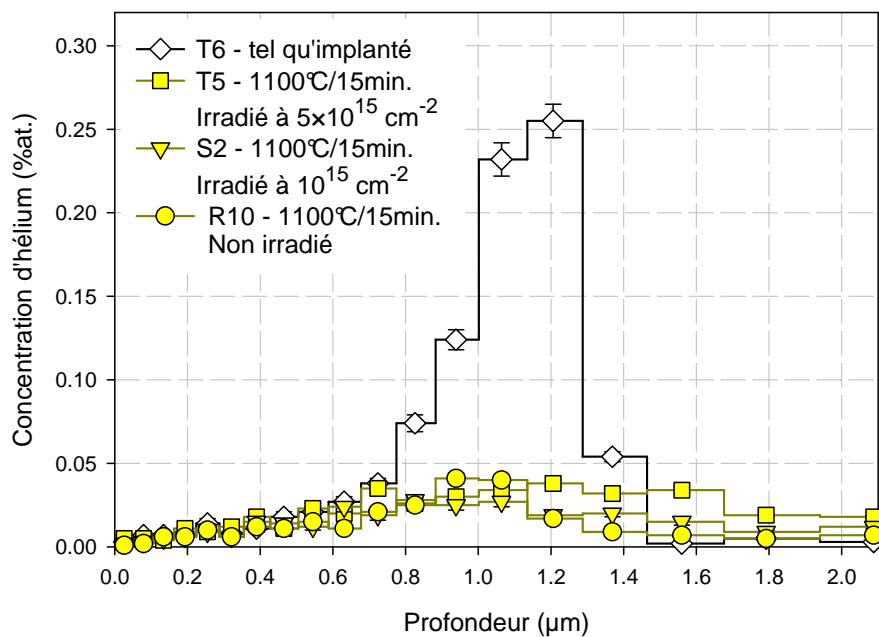


Figure V-10 : Profils d'hélium d'échantillons irradiés en iode à 8 MeV puis recuits à 1100°C.

Les échantillons R10 non irradié et S2 irradié en iode de 8 MeV à la plus basse fluence de 10^{15} I.cm⁻² présentent des profils et des courbes de relâchement très similaires. En revanche, les concentrations dans le profil de T5 irradié à 5×10^{15} I.cm⁻² sont plus importantes, notamment dans le volume de l'échantillon au delà de Rp. L'effet de la fluence d'irradiation est clairement visible ici : la guérison des défauts se fait d'autant mieux que la dose d'irradiation est plus faible.

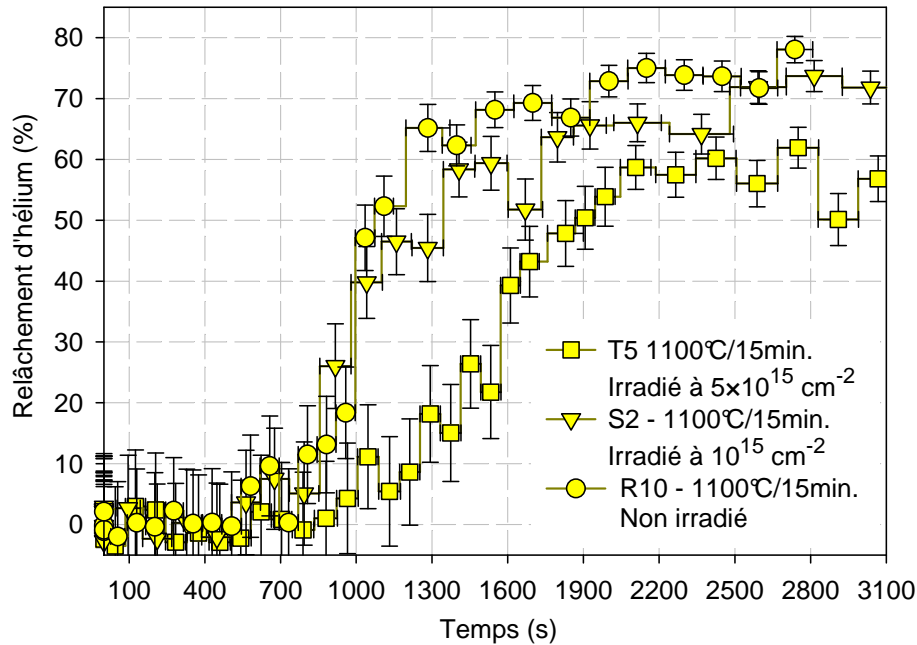


Figure V-11 : Relâchements d'échantillons d'UO₂ irradiés en iode à 8 MeV et recuits à 1100°C.

V.3.d. Récapitulatif des analyses présentées

Le Tableau V-4 récapitule toutes les analyses présentées dans la partie V.3.

Nom et lot	implantation en ³ He (10 ¹⁶ at.cm ⁻²)	Irradiation en I (10 ¹⁵ l.cm ⁻²)	Recuit DIADDEM (°C)	Dose d' ³ He (10 ¹⁶ at.cm ⁻²)	Relâchement R déduit du profil (%)	C _{max} (%at.)	Pmax à 0,1 µm près (µm)	FWHM à 0,1 µm près (µm)	Médiane à 0,1 µm près (µm)	R déduit de la désorption en %, à 5% près
T6	0,84	5	Non Recuit	0,84 ± 0,03		0,25 ± 0,01	1,2	0,4	1,0	
T6	0,86	5	Non Recuit	0,86 ± 0,03		0,33 ± 0,02	1,1	0,3	1,0	
T1	0,89	5	750/4H	0,78 ± 0,03	12 ± 6	0,12 ± 0,01	0,8	0,9	1,0	10
T2	0,89	5	800/4H	0,89 ± 0,03	0 ± 7	0,13 ± 0,01	1,0	1,0	1,0	0
T3	0,89	5	870/1H	0,84 ± 0,03	6 ± 6	0,11 ± 0,01	1,1	1,2	1,0	
T4	0,89	5	1000/30min.	0,43 ± 0,02	52 ± 3	0,048 ± 0,004	0,8	1,2	1,1	50
T5	0,89	5	1100/15min.	0,37 ± 0,01	58 ± 3	0,038 ± 0,002	1,2	1,3	1,1	55
S6	0,89	1	Non Recuit	0,89 ± 0,03		0,28 ± 0,01	1,1	0,4	1,0	
S1	0,89	1	750/4H	0,84 ± 0,03	6 ± 7	0,12 ± 0,01	0,8	1,0	0,9	5
S5	0,89	1	800/4H	0,87 ± 0,03	2 ± 7	0,11 ± 0,01	0,9	1,2	1,0	0
S4	0,89	1	900/1H	0,79 ± 0,03	11 ± 6	0,09 ± 0,01	1,1	1,2	1,0	
S3	0,89	1	1000/30min.	0,38 ± 0,01	57 ± 3	0,043 ± 0,003	1,1	1,3	1,1	55
S2	0,89	1	1100/15min.	0,25 ± 0,01	72 ± 2	0,028 ± 0,003	0,8	1,2	1,0	70
R13	0,87		Non Recuit	0,87 ± 0,03		0,28 ± 0,01	1,1	0,4	1,0	
R11	0,85		750/4H	0,74 ± 0,03	13 ± 7	0,12 ± 0,01	1,1	0,7	0,8	15
R6	0,85		800/4H	0,32 ± 0,01	62 ± 3	0,07 ± 0,01	0,9	0,8	0,8	60
R14	0,87		850/2H	0,49 ± 0,02	44 ± 4	0,13 ± 0,01	1,1	0,4	0,9	45
R7	0,87		900/1H	0,39 ± 0,01	55 ± 3	0,086 ± 0,005	1,1	0,5	0,9	55
R8	0,87		1000/30min.	0,36 ± 0,01	59 ± 3	0,072 ± 0,005	0,9	0,7	0,9	60
R10	0,85		1100/15min.	0,21 ± 0,01	75 ± 2	0,041 ± 0,003	0,9	0,5	0,9	75

Tableau V-4 : Récapitulatif des analyses dans DIADDEM d'échantillons d'UO₂ irradiés en iode à 8 MeV.

V.4. Conclusion

Les effets de l'irradiation de la matrice de dioxyde d'uranium par des ions lourds de différentes énergies sur la migration de l'hélium ont été mis en évidence. Tout d'abord, les résultats sont similaires dans le cas d'irradiations à haute énergie ou à plus faible énergie. Ce résultat tend à indiquer que les ralentissements des ions lourds par perte d'énergie électronique ou par perte d'énergie nucléaire pourrait produire le même type de défauts au sein de la matrice d'UO₂. Le passage de ces ions lourds génère des défauts qui conduisent probablement à la formation de cavités dans le matériau, capables de fixer les atomes d'hélium et d'inhiber leur migration.

La diffusion athermique induite par irradiation RID n'a pas été mise en évidence dans nos études. Il faut aussi noter que même dans les échantillons les plus endommagés pour lesquels il y a une forte présomption que les atomes d'hélium précipitent, une très large fraction de l'hélium initialement implanté est susceptible d'être relâchée. Ceci est vrai même aux températures modérées de 1000°C – 1100°C. Ces conclusions sont importantes d'un point de vue opérationnel.

L'effet d'une irradiation par des ions lourds de basse énergie qui perdent une grande part de leur énergie par collisions nucléaires avec la matrice d'uranium dans la zone de profondeurs étudiée a été mis en évidence. Jusqu'à 900°C, les défauts créés par l'irradiation ont pour effet de faire précipiter l'hélium dans sa totalité. A partir de 1000°C, le relâchement de l'hélium recommence à avoir lieu. Néanmoins, les cinétiques de relâchement sont plus lentes du fait de l'irradiation. Ceci suggérerait que les défauts d'irradiation s'éliminent plus difficilement aux joints de grain lorsque les concentrations de défauts deviennent importantes.

Finalement, les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude ne remettent pas en cause l'interprétation du comportement de l'hélium dans les échantillons polycristallins non irradiés. Cependant, les résultats mériteraient d'être étayés par des expériences et des caractérisation complémentaires, notamment par MET et μ -NRA.

Références

- [Allen *et al.* 1987]
G.Allen, I.Butler, N.Tuan, J. Nucl. Mat. 144, p.17, 1987.
- [Cornell & Turnbull 1971]
R.M.Cornell, J.A.Turnbull, J. Nucl. Mater. 41, p.87, 1971.
- [Garrido *et al.* 2004]
F.Garrido, L.Nowicki, G.Satonnay, T.Sauvage, L.Thomé, Nucl. Instr. & Meth. B 219-220, p.196-199, 2004.
- [Guilbert *et al.* 2004]
S.Guilbert, T.Sauvage, P.Garcia, G.Carlot, M.F.Barthe, P.Desgardin, G.Blondiaux, C.Corbel, J.P.Piron, J.M.Gras, J. Nucl. Mater. 327, p.88, 2004.
- [Hocking *et al.* 2001]
W.H.Hocking, R.A.Verrall, I.J.Muir, J. Nucl. Mater. 294, p.45, 2001.
- [Höh & Matzke 1973]
A.Höh, H.J.Matzke, J. Nucl. Mater. 48, p.157, 1973.
- [Kashibe *et al.* 1993]
S.Kashibe, K.Une, K.Nogita, J. Nucl. Mater. 206, p.22, 1993.
- [Labrim 2006]
H.Labrim, Propriétés des défauts lacunaires natifs et induits par irradiation et implantation dans le dioxyde d'uranium déterminées par spectroscopie d'annihilation de positons, Ph.D. Thesis, Orléans, France, 2006.
- [Martin *et al.* 2006]
G.Martin, P.Garcia, H.Labrim, T.Sauvage, G.Carlot, P.Desgardin, M.F.Barthe, J.P.Piron, J. Nucl. Mat. 357, p.198-205, 2006.
- [Martin *et al.* 2007]
G.Martin, T.Sauvage, P.Desgardin, P.Garcia, G.Carlot, M.F.Barthe, Nucl. Instr. & Meth. B 258, p.471-478, 2007.
- [Matzke 1983]
H.J.Matzke, Radiation Effects 75, p.317, 1983.
- [Ronchi & Hiernaut 2004]
C. Ronchi, J.P. Hiernaut, J. Nucl. Mat. 325, p.11, 2004.
- [Turnbull *et al.* 1982]
J.A.Turnbull, C.A.Friskney, J.R.Findlay, F.A.Jonhson, A.J.Walter, J. Nucl. Mater. 107, p.168, 1982.
- [Van Brützel & Crocombette 2006]
L.Van Brützel, J.P.Crocombette, Atomic scale modelling of the primary damage state of irradiated UO₂ matrix, MRS Fall Meeting 2006, submitted for publication in MRS Bulletin, Boston, 2006.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a été réalisé dans le but d'identifier les mécanismes qui interviennent dans la migration de l'hélium et de générer suffisamment de données pour simuler les cinétiques de relâchement avec précision.

Les échantillons d' UO_2 étudiés, appauvris à 0,2% d' ^{235}U , ont été implantés en ^3He afin de permettre la détection de l'hélium qu'ils contiennent en utilisant principalement la technique nucléaire $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$. Trois modes de détection de l'hélium ont été utilisés. Le premier permet de mesurer le relâchement d'hélium dans les échantillons au cours de leur recuit sous vide. Le second permet de mesurer la distribution en profondeur de l'hélium dans l'échantillon. Un dispositif d'analyse spécifique, DIADDHEM, a été développé dans le but de réaliser ces deux types d'analyse dans des conditions optimisées. Une méthode d'extraction automatisée des profils d'hélium a également été développée afin d'accroître la précision des profils d'hélium en profondeur mesurés. Le troisième mode de détection utilise un faisceau de deutons micrométrique, et permet de mesurer la distribution de l'hélium à la surface des échantillons polycristallins. Le relâchement d'hélium a pu ainsi être directement corrélé à la microstructure des échantillons.

Les résultats révèlent que le comportement de l'hélium dans l' UO_2 est très sensible à la microstructure du matériau ainsi qu'aux défauts qui y ont été introduits. L'hélium est capable de migrer dès 600°C dans une matrice d' UO_2 faiblement endommagée. En revanche, la diffusion de l'hélium est fortement ralentie lorsque l'endommagement du sous-réseau uranium dans les échantillons devient important. La restauration de ce sous-réseau débute à 800°C . Elle commence au voisinage des joints de grain, qui agissent comme des puits de défauts. Par ailleurs, ils n'agissent pas en ce sens comme la surface libre du matériau, puisqu'on n'observe pas de migration substantiellement plus rapide de l'hélium vers la surface des polycristaux étudiés. À partir de 800°C , la diffusion de l'hélium est donc plus rapide au voisinage des joints de grain dans les polycristaux d' UO_2 implantés qu'à l'intérieur des grains.

Cette analyse a pu être étayée par la simulation de la diffusion de l'hélium dans l' UO_2 . Celle-ci repose sur la modélisation d'un grain par un cylindre. Les bords de ce cylindre représentent les joints de grain de l'échantillon, par lesquels l'hélium peut s'échapper. En introduisant un coefficient de diffusion plus important près des joints de grain, le modèle est parvenu à simuler à la fois l'évolution des profils d'hélium, les cinétiques de relâchement de l'hélium et la distribution d'hélium à la surface des échantillons au cours des recuits. La simulation a permis d'évaluer les coefficients de diffusion de l'hélium dans la matrice d' UO_2 , dans un sous-réseau d'uranium endommagé ou non.

Tandis que le D_{intra} qui correspond à sa diffusion à l'intérieur des grains est relativement faible, de l'ordre de $10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ entre 700°C et 1100°C , D_{inter} qui correspond à la diffusion de l'hélium au voisinage des joints de grain et dont la valeur se situe autour de $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1000°C est beaucoup plus élevée avec une énergie d'activation de 1,9 eV. Cette énergie d'activation est proche de celle qui a été associée dans la littérature à la migration des lacunes d'uranium [Soullard 1976] [Turos *et al.* 1990]. La diffusion rapide de l'hélium fait certainement intervenir ce type de défauts.

Pour finir, des expériences ont été réalisées dans le but d'identifier les effets de l'irradiation sur le comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium. L'irradiation par des ions lourds d'échantillons implantés a permis de simuler l'endommagement du combustible lors de son irradiation en réacteur, principalement dû à l'émission de produits de fission. Les résultats indiquent que les défauts d'irradiation précipitent l'hélium. À partir de 1000°C – 1100°C, l'hélium peut recommencer à migrer au sein des échantillons. L'hélium ne peut plus précipiter ou bien est remis en solution au dessus de cette température.

L'interprétation de certains phénomènes qui régissent le comportement de l'hélium dans l'UO₂, comme sa précipitation, pourrait être étayée en effectuant des observations MET. Le rôle des contraintes sur le recuit des défauts aux joints de grain est par ailleurs en cours d'investigation par μ -DRX.

Annexe I : Calcul SRIM 2003

L'implantation d' ^3He dans un disque de dioxyde d'uranium a été simulée en utilisant le code de simulation SRIM 2003 [Ziegler *et al.* 1985]. Ce code permet la simulation Monte Carlo de la trajectoire d'un ion dans un matériau. Au cours de son trajet et de son ralentissement dans la matière, un ion est soumis à un certain nombre d'événements qui peuvent intervenir avec une probabilité plus ou moins grande en fonction de son énergie cinétique (voir partie II.2.a page 37). Sur la Figure 1, le profil mesuré expérimentalement de l'échantillon d' UO_2 G5 tel qu'implanté en $^3\text{He}^+$ de 1 MeV à une fluence de $1,7 \times 10^{16}$ at.cm $^{-2}$ est comparé avec son profil d'implantation simulé par SRIM 2003. Le calcul des déplacements occasionnés lors de l'implantation, en utilisant des énergies seuil de déplacement respectives pour les atomes d'U et d'O de 40 eV et de 20 eV, est également représenté sur cette Figure 1 en dpa (déplacements par atome). Seuls les déplacements occasionnés lors des interactions nucléaires sont simulés par le code SRIM 2003, sans tenir compte des éventuelles recombinaisons de défauts :

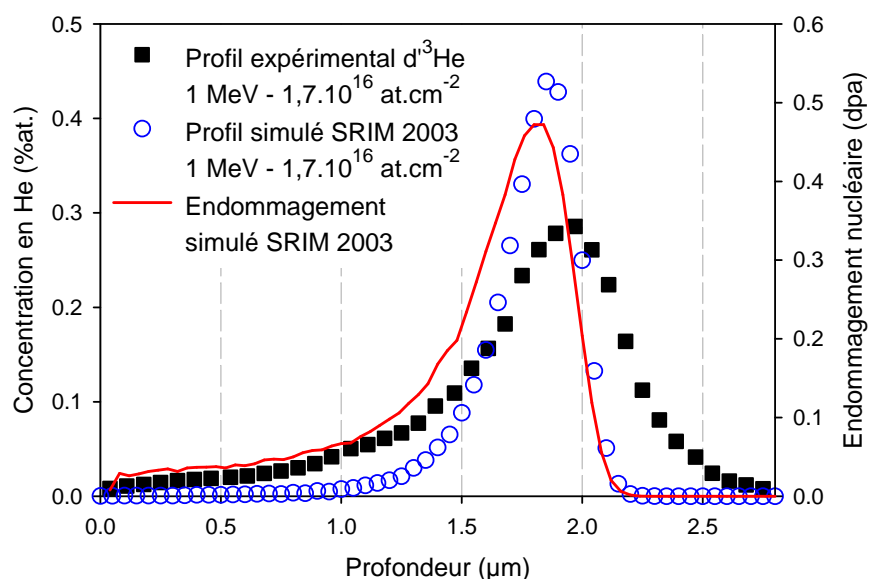


Figure 1 : Profils d'implantation d' ^3He dans un échantillon d' UO_2 , expérimental et calculé par le code SRIM 2003, et simulation SRIM 2003 des déplacements occasionnés par l'implantation.

Les maxima des profils d'hélium expérimental et simulé présentés sur la Figure 1 sont localisés à peu près à la même profondeur. Les valeurs de pouvoir d'arrêt utilisées par le code SRIM sont donc à peu près correctes dans l' UO_2 , comme une étude l'a démontré dans le cas de l'implantation de particules α [Matzke 1999]. En revanche, le profil simulé par SRIM 2003 est beaucoup plus fin et atteint des concentrations en hélium beaucoup plus élevées que le profil expérimental. Cela indique que les valeurs de dispersion en énergie estimées par le code afin de simuler le parcours des ions $^3\text{He}^+$ dans l' UO_2 sont fortement sous-évaluées. Enfin, le maximum de la courbe des déplacements occasionnés par interactions nucléaires dans le dioxyde d'uranium se trouve à une profondeur légèrement inférieure à la profondeur du maximum de concentration d'hélium (voir Figure 1). Cette différence est de l'ordre d'une centaine de nanomètres. La concentration de défauts créés par implantation devrait évoluer comme la courbe de déplacements, bien qu'ils aient été calculés sans tenir compte des recombinaisons de défauts dans la matrice d' UO_2 . La précipitation de l'hélium dans la région du pic de défauts d'implantation pourraient intervenir, comme cela a été observé dans le silicium [Corni *et al.* 1999], dans MgAl_2O_4 [Neeft *et al.* 2001] ou dans SiC [Sauvage *et al.* 2007].

Annexe II : Relation entre relâchement et surface des grains

Pour un grain de surface S , la fraction surfacique de la zone à l'extérieur du grain définie par r compris entre R_{IG} et R_G est donnée par l'expression (1) suivante en fonction de S :

$$\pi R_G^2 - \pi R_{IG}^2 = 2L_{eff} \cdot \sqrt{\pi} \sqrt{S} - \pi L_{eff}^2 \quad (1)$$

Soit $\rho(S)$ la loi de répartition des grains en fonction de leur surface S . On suppose que le relâchement d'hélium à la surface de l'échantillon est donné par la perte d'hélium au voisinage des joints de grain au premier ordre. La largeur moyenne de déplétion autour des joints de grain L_{eff} étant considérée comme constante, le relâchement R peut être estimé par la relation (2) suivante :

$$R \approx \frac{\int_S (2L_{eff} \cdot \sqrt{\pi} \sqrt{S} - \pi L_{eff}^2) \rho(S) dS}{\int_S S \rho(S) dS} = \frac{2L_{eff} \cdot \sqrt{\pi} \int_S \sqrt{S} \rho(S) dS - \pi L_{eff}^2}{\int_S S \rho(S) dS} \quad (2)$$

L'intégrale au dénominateur de cette expression représente la surface moyenne des grains. Par ailleurs, le relâchement sur un grain dont la surface est égale à la surface moyenne des grains à la surface de l'échantillon est donné par la relation (3) suivante :

$$R \approx \frac{2L_{eff} \cdot \sqrt{\pi} \sqrt{\bar{S}} - \pi L_{eff}^2}{\bar{S}} = \frac{2L_{eff} \cdot \sqrt{\pi} \sqrt{\int_S S \rho(S) dS} - \pi L_{eff}^2}{\int_S S \rho(S) dS} \quad (3)$$

Estimer le relâchement en le calculant dans un grain dont la surface est égale à la surface moyenne des grains sur l'échantillon revient à effectuer l'approximation (4) suivante :

$$\int_S \sqrt{S} \rho(S) dS \approx \sqrt{\int_S S \rho(S) dS} \quad (4)$$

Cette approximation est à peu près vérifiée dans le cas d'une loi de répartition normale $\rho(S)$. Ainsi, le rayon du grain R_G introduit dans le modèle bi-dimensionnel a été calculé afin de correspondre à la surface moyenne des grains dans les échantillons. Cette manière de procéder maintient la cohérence qui existe entre la simulation sur un grain et le relâchement macroscopique mesuré dans les échantillons et moyenné sur les grains contenus à l'intérieur de la surface de l'échantillon analysée par NRA.

Annexe III : Mesures de densité du dioxyde d'uranium par immersion

Des mesures de densité des échantillons d'UO₂ étudiés ont été effectuées au CERI par immersion. Le principe de ces mesures est simple : le poids du solide est mesuré dans l'air sur le plateau supérieur (voir Figure 2) puis dans le panier, immergé dans un liquide dont la densité est connue avec précision. La différence de poids est égale à la pression hydrostatique exercée par le liquide sur le solide, elle-même égale au volume du solide multiplié par la densité du liquide. La poussée hydrostatique exercée sur le cadre est déduite en tarant la balance avec le dispositif à vide avant d'y placer l'échantillon.

Soient ρ_a la densité de l'air, ρ_l la densité du liquide utilisée pour remplir le Becher, et d la densité du solide à déterminer. P_a est le poids du solide dans l'air et P_l son poids dans le liquide. Le calcul qui permet de mesurer d est donnée par l'équation (5) :

$$d = \frac{P_a (\rho_l - \rho_a)}{(P_a - P_l)} + \rho_a \quad (5)$$

Pour calculer d , le constructeur recommande d'utiliser plutôt l'équation (6), qui tient compte de la tension hydrostatique induite sur les tiges par le déplacement de liquide provoqué par l'immersion du solide [Sartorius 2004]. Le coefficient de correction introduit, de 0,99983, ne dépend que de la géométrie du dispositif expérimental utilisé :

$$d \approx \frac{P_a (\rho_l - \rho_a)}{0,99983 \times (P_a - P_l)} + \rho_a \quad (6)$$

En pratique, l'échantillon solide est d'abord plongé et agité dans un Becher contenant le même liquide que celui qui est utilisé pour effectuer la mesure de densité (eau ou éthanol), afin d'éliminer les bulles qui pourraient s'accrocher à sa surface. La mouillabilité de l'éthanol est par ailleurs bien meilleure que celle de l'eau et les mesures de densité dans l'éthanol posent moins ce genre de problèmes. De plus, la sensibilité de la densité de l'éthanol à la température, de 0,02 %·K⁻¹, est plus faible à l'ambiante que celle de l'eau, de 0,11 %·K⁻¹. Les fluctuations de température de l'environnement ambiant ont donc une plus faible incidence sur les mesures de densité réalisées dans l'éthanol. Des abaques permettent de connaître précisément la densité de l'eau pure et la densité de l'éthanol pur en fonction de la température.

En revanche la densité de l'éthanol étant plus faible, les différences de poids mesurées sont plus faibles dans l'éthanol que dans l'eau. Ainsi, la précision des mesures de densité est susceptible d'être inférieure dans l'éthanol. En effet, en supposant que l'incertitude sur les mesures de densité est donnée par l'incertitude constante et systématique qui existe sur les mesures de poids, lorsque la différence de poids mesurée diminue, l'incertitude sur la densité va augmenter.

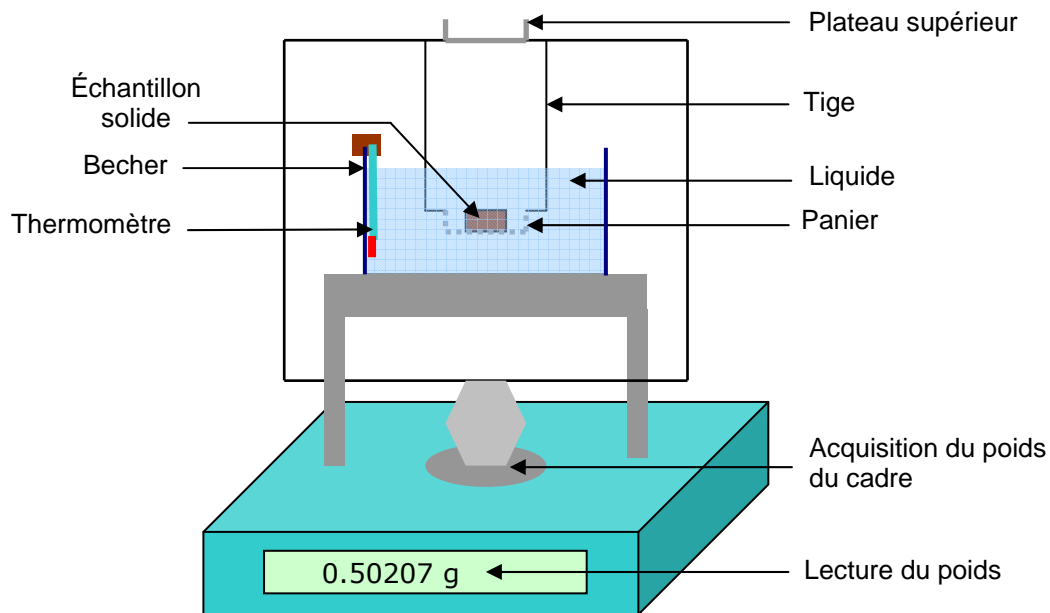


Figure 2 : Dispositif de mesure de la densité par immersion utilisé au CERI.

Des mesures ont par conséquent été effectuées dans l'éthanol ainsi que dans l'eau. La synthèse en est présentée sur le Tableau 1. Les lots d'échantillons présentés ici ont tous été polis avec un abrasif d'environ $1 \mu\text{m}$ avant recuit. Ils ont finalement subis un traitement thermique dont les conditions sont décrites dans le tableau 1. La densité de tous ces échantillons a été prise égale à 10,74. Cette valeur de densité a été annoncée pour les échantillons du lot G par la société SICN qui les a préparé et correspond à 98% de la densité théorique de l' UO_2 . En première approximation, l'erreur introduite sur l'abscisse des profils d'hélium en profondeur déterminés par NRA reste dans tous les cas minimale ($< 3\%$).

Lot d'échantillons	Recuit après polissage	Densité d	
		Mesures	Écart type des mesures
Lot D	Non Recuit	10,53	0,06
Lot E	1300°C/1H	10,56	0,03
Lot G	1700°C/24H	10,72	0,23
Lot P	1700°C/24H	10,88	0,14

Tableau 1 : récapitulatif des mesures de densité par immersion effectuées au CERI.

Annexe IV : Limite de détection de la déplétion d'He aux joints de grain

En premier lieu, il n'est pas possible de détecter par μ -NRA une déplétion d'hélium à un joint de grain dont la taille est inférieure au pas de balayage du faisceau P_F , largeur de laquelle sont séparés deux pixels consécutifs de la cartographie d'hélium.

Considérons que seuls sont discernables les signaux NRA aux joints de grain qui ont une amplitude inférieure à la dose initialement implantée d'au moins deux fois l'incertitude type des mesures de la cartographie de la case analysée, sur leur largeur $L_{approx.}$ estimée. Sur la largeur $L_{approx.}$, le nombre n de points sur le spectre, qui correspondent chacun à une moyenne sur une bande large de 1 pixel, est donné par la relation (7) suivante, où la fonction $Ent(x)$ désigne la partie entière de x :

$$n = Ent\left(\frac{L_{approx.}}{P_F}\right) \approx Ent\left(\frac{L_{JdG}}{P_F}\right) \quad (7)$$

L'incertitude type σ de la cartographie de la case analysée qui comprend un certain nombre de coups moyen par pixel sur un nombre de points n dont chacun correspond à la moyenne de L pixels est donnée par la relation (8) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{P_F}{n}} \times \frac{1}{\sqrt{N_{pix.}}} \quad (8)$$

Soient J la concentration relative d'hélium au niveau du joint de grain et G la concentration moyenne d'hélium dans les grains. Le joint de grain est discernable seulement si la concentration J est inférieure de deux fois l'incertitude standard des grains adjacents. Il vient par conséquent :

$$J \leq G \times (1 - 2.G.\sigma) \quad (9)$$

En appliquant la formule (9) à la cartographie d'une case d' UO_2 comportant 15 coups par pixels, avec une concentration G relative au centre des grains en moyenne de 100% et un profil de joint de grain obtenu en moyennant une bande de la cartographie d'une largeur de 6 pixels, la limite de détection d'un joint de grain défini par ses caractéristiques J et L_{JdG} peut être calculée. La Figure 3 montre cette limite de détection pour ces valeurs typiques de P_F , G , $N_{pix.}$ et L .

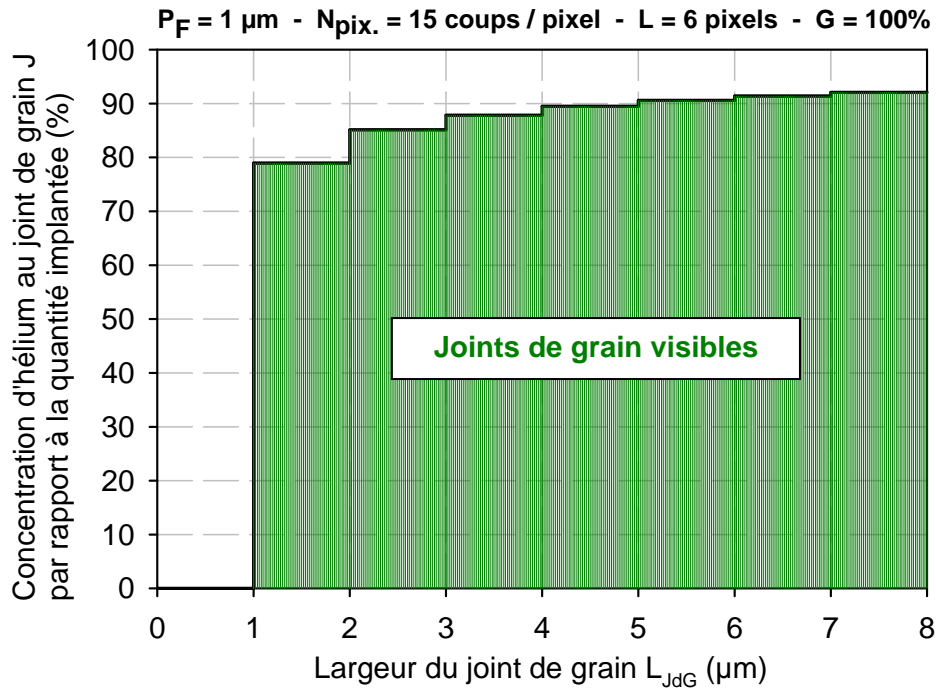


Figure 3 : Limite de détection des joints de grain lors du traitement des signaux NRA perpendiculaires aux joints de grain issus des cartographies d'hélium.

Le calcul de la limite de détection montre clairement que les joints de grain détectables sont quasiment tous ceux dont la largeur L_{JdG} est supérieure au pas de faisceau. Ainsi, il est possible d'affirmer que les joints de grain qui ne sont pas visibles sur les cartographies d'hélium ont une largeur à peu près nulle dans la mesure où P_F est relativement faible devant les déplétions mesurées.

Table des acronymes

ACTINET : Réseau Européen de recherches en sciences des actinides.

AFM : Microscopie à force atomique.

ARAMIS : Accélérateur d'ions tandem du laboratoire CSNSM d'Orsay.

CEA : Commissariat à l'énergie atomique.

CEMHTI : Future structure réunissant les 2 laboratoires CERI et CRMHT, CNRS Orléans.

CENBG : Centre d'études nucléaires de Bordeaux-Gradignan, CNRS Bordeaux-Gradignan.

CERI : Centre d'études et de recherches par irradiation, CNRS Orléans.

CNAB : Chimie nucléaire analytique et bioenvironnementale, CNRS Bordeaux-Gradignan.

C-NRA : Analyses par réactions nucléaires en canalisation.

CNRS : Centre national de la recherche scientifique.

C-RBS : Spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford en canalisation.

CRMD : Centre de recherches sur la matière divisée, CNRS Orléans.

CRMHT : Centre de recherches sur les matériaux à haute température, CNRS Orléans.

CSNSM : Centre de spectrométrie nucléaire et de spectrométrie de masse, Orsay, IN2P3.

DIADDEM : Dispositif d'analyse de la diffusion du ^2H et de ^3He dans les matériaux.

DFT : "Density Functional Theory", théorie utilisée dans le calcul *ab initio*.

EDF : Électricité de France.

EDX : Spectroscopie dispersive en énergie par rayons X.

FWHM : "Full Width at Half-Maximum", largeur à mi-hauteur.

GGA : "Generalized Gradient Approximation", méthode de calcul *ab initio* basée sur la DFT.

GREMI : Groupe de recherches sur l'énergétique des milieux ionisés, université d'Orléans.

GRG2 : Algorithme de résolution de problèmes non linéaires "Generalied Reduced Gradient".

IBA : Analyses par faisceau d'ions.

IN2P3 : Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules.

INSC : "International Nuclear Safety Center".

IPNL : Institut de Physique Nucléaire de Lyon, IN2P3.

IRAMAT : Institut de recherches sur les archéomatériaux, CNRS Orléans.

IReS : Institut de recherches subatomiques de Strasbourg, IN2P3.

ISTO : Institut des sciences de la terre d'Orléans, CNRS Orléans.

LDA-ASA : "Local-Density Approximation", méthode de calcul *ab initio* basée sur la DFT.

LLCC : Laboratoire des lois de comportement du combustible, CEA Cadarache.

LPS : Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay.

LWR : Type de réacteur électronucléaire : "Light Water Reactor".

MATAV : Projet CEA sur le comportement des gaz de fission en réacteur.

MS : Spectrométrie de masse.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MET : Microscopie électronique à transmission.

μ -NRA : Analyses par réactions nucléaires en utilisant un faisceau d'analyse micrométrique.

μ -RAMAN : Spectrométrie d'absorption Raman en utilisant un rayon laser micrométrique.

μ -RBS : Spectroscopie Rutherford avec un faisceau d'analyse micrométrique.

NDP : Analyses par réaction nucléaires avec des neutrons : "Neutron Depth profiling".

NRA : Analyses par réactions nucléaires.

O.P.U : Polissage fin utilisant de la silice colloïdale (granulométrie 50 nm) comme abrasif.

PAS : Spectroscopie par annihilation de positons.

P.I.D : Algorithme de régulation : "Proportionnelle - Intégrale - Dérivée".

PIPS : "Planar Implanted Pure Silicon", type de détecteur de particules.

PRECCI : Programme CEA - EDF sur le comportement à long terme des déchets nucléaires.

RBS : Spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford.

RESNRA : Logiciel de calcul de la résolution en profondeur en NRA, développé au CERI.

REP : Type de réacteur électronucléaire : "Réacteur à Eau Pressurisé".

RID : Diffusion induite directement par le passage de particules irradiantes.

RIM : Modification d'une pastille de combustible nucléaire lors de son irradiation en réacteur.

ROI : "Region of interest", Région d'intérêt.

SIMNRA ***: Logiciel de simulation d'analyses par faisceau d'ions (***) : version).

SIMS : "Secondary Ions Mass Spectrometry", spectrométrie de masse par abrasion ionique.

SRIM **** : Logiciel de simulation des interactions ions-matière (****) : version).

TDS : "Thermal Desorption Spectroscopy", analyse du relâchement des gaz lors de recuits.

TIG : Type de soudure.

VB : "Visual Basic", langage de programmation.

VDG : Accélérateur de particules de type Van De Graaf.

WP : "Work Package", groupe de travail.

XAS : "X-Ray Absorption Spectroscopy".

Table des paramètres

a	Rayon d'une sphère équivalente	μm
a _C	Pente d'une droite de calibration en IBA	$\text{keV}\cdot\text{canal}^{-1}$
A	Constante de proportionnalité décrivant la diffusion RID	m^5
b _C	Ordonnée à l'origine d'une droite de calibration en IBA	keV
C	Profil de concentration simulé	%at.
C ₀	Concentration fixée	%at.
C _{2-D}	Profil de concentration simulé par éléments finis	%at.
C _{exp.}	Profil de concentration expérimental	%at.
C _i	Concentration moyenne d'un élément dans L _i	%at.
C _{max}	Valeur de la concentration maximale d'un profil d'hélium	%at.
C _n	Canaux d'un codage électronique	-
d	Densité	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
dE/dx	Pouvoir d'arrêt total d'une particule	$\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$
dE/dx él.	Pouvoir d'arrêt électronique d'une particule	$\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$
dE/dx nucl.	Pouvoir d'arrêt nucléaire d'une particule	$\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D ₀	Coefficient de diffusion préexponentiel	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D _{ath.}	Coefficient de diffusion athermique	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D _{inter}	Coefficient de diffusion au voisinage des joints de grain	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D _{intra}	Coefficient de diffusion à l'intérieur des grains	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D _{max}	Valeur maximale d'un coefficient de diffusion variable	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D _{min}	Valeur minimale d'un coefficient de diffusion variable	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D _{Xe}	Coefficient de diffusion du xénon dans l'UO ₂	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
δ	Distance moyenne de diffusion d'une espèce	m
E	Énergie de particules	keV, MeV
E ₀	Énergie des ions d'un faisceau d'analyse	keV, MeV
E _a	Énergie d'activation	eV
E _i	Énergie d'intersection des spectres S _{i-1} et S _i	keV
Erf	Fonction intégrale d'une fonction gaussienne	-
εQ	Incertitude relative sur la mesure de charge	%
F	Densité de fission	$\text{fissions}\cdot\text{m}^{-3}$
FWHM	Largeur à mi-hauteur	μm
φP	Flux de particules reçues sur un détecteur	$\text{particules}\cdot\text{s}^{-1}$
Φ	Fluence	$\text{at}\cdot\text{cm}^{-2}$
Φ _I	Fluence implantée	$\text{at}\cdot\text{cm}^{-2}$
G	Concentration relative moyenne à l'intérieur des grains	%
J	Concentration relative moyenne aux joints de grain	%
k	Coefficient de relâchement direct aux surfaces libres	s^{-1}
k _B	Constante de Boltzmann	$\sim 8,617\times 10^{-5} \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$
k _{max}	Maximum d'un coefficient de perte directe variable	s^{-1}
k _{min}	Minimum d'un coefficient de perte directe variable	s^{-1}
L	Largeur d'une bande de données sur une cartographie	pixels
L _{approx.}	Largeur approchée de la déplétion d'He à un joint de grain	μm
L _{JdG}	Largeur de la déplétion d'hélium à un joint de grain	μm
L _i	Nom de la i ^{ème} couche d'un matériau	-
L _{moy.}	Moyenne des L _{JdG} sur un échantillon	μm
L _{eff.}	Moyenne des L _{JdG} sur un échantillon, multipliée par V	μm
λ _S	Longueur moyenne de joints de grain par unité de surface	μm^{-1}
n	Entier naturel strictement positif	-
n _{ixy}	Coups au canal i sur un pixel {x,y} d'une cartographie	coups
N	Nombre de particules détecté lors d'une mesure	coups
Nn	Nombre de particules détecté lors de n mesures	coups
N _{sim.}	Nombre de coups total d'un spectre simulé	coups

NHe _{xy}	Coups hélium sur un pixel {x;y} d'une cartographie	coups
N _{Ni}	Coups sur chaque canal d'un spectre RBS du nickel	coups
N _{pix.}	Nombre de coups moyen sur les pixels d'une cartographie	coups
v	Coefficient de transfert	m.s ⁻¹
p _i	Probabilité de détection sur S _i d'un ion provenant de L _i	-
P _a	Poids d'un échantillon mesuré dans l'air	mg
P _l	Poids d'un échantillon mesuré dans un liquide	mg
P _{2-D}	Profil d'He simulé parallèlement à la surface de l'UO ₂	%at.
P _C	Probabilité fixée	-
P _F	Pas de balayage du faisceau d'analyse	µm
P _{max}	Position du maximum de concentration d'un profil d'He	µm
Q ₀	Charge arbitraire	µC
Q _{CF}	Charge mesurée par une cage de Faraday	µC
Q _{DT}	Charge mesurée par un doigt tournant	µC
Q _{exp.}	Charge expérimentale d'une analyse IBA	µC
Q _P	Charge d'analyse d'un point de mesure	µC
r	Coordonnée spatiale	µm
r _G	Rayon moyen des grains à la surface d'un polycristal	µm
r _{IG}	Rayon sur lequel s'applique le coefficient D _{intra}	µm
R	Fraction de gaz relâchée	%
R _{2-D}	Courbe de relâchement simulée par éléments finis	%
Réf.	Annotation désignant un échantillon de référence	-
Rés	Résolution en profondeur d'une technique d'analyse	µm
R _p	Profondeur moyenne d'implantation	µm
R _Q	Rapport de mesure de charge	-
R _S	Rapport de signal sur bruit	-
ROI-He	Région d'intérêt sur un spectre NRA de l'hélium	[canal;canal]
ROI-Ni	Région d'intérêt sur un spectre RBS du nickel	[canal;canal]
ρ _a	Densité de l'air	g.cm ⁻³
ρ _l	Densité d'un liquide	g.cm ⁻³
S	Surface d'une zone carrée vu à travers une grille de Ni	µm ²
S/V	Rapport de surface sur volume	µm ⁻¹
S _{exp.}	Spectre de particules expérimental	coups(E)
S _i	Spectre NRA simulé de la i ^{ème} couche d'un matériau	coups(E)
S _{sim.}	Spectre de particules simulé par SIMNRA	coups(E)
S _G	Surface moyenne des grains visibles sur un polycristal	µm ²
S _{Ni}	Surface d'une petite zone zoneNi d'une grille de nickel	µm ²
σ	Écart type relatif	-
t	Temps	s
td	Temps de détection	µs
t _R	Durée d'une isotherme de recuit	s
T	Température	K
T _{F-JdG}	Taille du faisceau perpendiculairement à un joint de grain	µm
T _{FX}	Taille du faisceau projeté sur l'horizontale	µm
T _{FY}	Taille du faisceau projeté sur la verticale	µm
θ	Angle d'un joint de grain par rapport à l'horizontale	Degrés
θ _{IN}	Angle d'incidence du faisceau d'analyse	Degrés
θ _{OUT}	Angle de sortie des particules détectées	Degrés
V	Fraction visible de joints de grain sur une cartographie	-
w _i	Épaisseur de la i ^{ème} couche d'un matériau	µm
ω	Angle résiduel d'un joint de grain redressé manuellement	Degrés
x,y	Coordonnées des pixels d'une cartographie	pixel,pixel
x _i	Position de la i ^{ème} couche d'un matériau	µm
z	Profondeur	µm
zoneNi	Petite zone à la surface d'une grille de nickel	-

TITRE :**Étude et modélisation du comportement sous irradiation de l'hélium dans le dioxyde d'uranium****RÉSUMÉ :**

Une grande quantité d'hélium est produite par désintégration α dans le combustible nucléaire pendant son fonctionnement en réacteur et pendant son entreposage/stockage. Il est important de comprendre le comportement de l'hélium dans ces matrices afin de bien modéliser l'évolution et la tenue de l'élément combustible.

Durant ce travail de thèse, nous avons utilisé l'analyse par réaction nucléaire (NRA) pour suivre l'évolution de l'hélium implanté dans du dioxyde d'uranium (UO_2) polycristallin et monocristallin. Un dispositif expérimental a été développé pour suivre en temps réel la desorption de l'hélium dans l' UO_2 et l'évolution des profils d' ^3He en fonction de la température de recuit. Une procédure automatisée du traitement des profils d'hélium tenant compte de l'évolution de la résolution en profondeur a été développée. Des analyses avec une μ -sonde nucléaire ont permis de caractériser la distribution spatiale d'hélium à l'échelle d'un grain et d'étudier l'influence de la microstructure des échantillons sur la migration de l'hélium.

Ce travail a mis en évidence le rôle particulier des joints de grain et des défauts d'irradiation dans le processus de relâchement de l'hélium. Les résultats expérimentaux indiquent que les joints de grain sont des puits de défauts beaucoup plus efficaces que les surfaces libres.

L'analyse des résultats expérimentaux avec un modèle de diffusion corrobore ces interprétations. Elle a permis de déterminer des grandeurs physiques quantitatives caractéristiques du comportement de l'hélium dans UO_2 (coefficient de diffusion, énergie d'activation...).

MOTS-CLÉS :**Hélium, Dioxyde d'uranium, Analyse par réaction nucléaire, Microstructure, Coefficient de diffusion****TITLE:****Study and simulation of the behaviour under irradiation of helium in uranium dioxide****ABSTRACT:**

Large quantities of helium are produced from α -decay of actinides in nuclear fuels during its in-pile operating and its storage. It is important to understand the behaviour of helium in these matrix in order to well simulate the evolution and the resistance of the fuel element.

During this thesis, we have used nuclear reaction analyses (NRA) to follow the evolution of the helium implanted in polycrystalline and monocrystalline uranium dioxide (UO_2). An experimental rig was developed to follow the on-line helium release in UO_2 and the evolution of ^3He profiles as a function of annealing temperature. An automated procedure taking into account the evolution of the depth resolution was developed. Analyses performed with a nuclear microprobe allowed to characterise the spatial distribution of helium at the grain scale and to study the influence of the sample microstructure on the helium migration.

This work put into evidence the particular role of grain boundaries and irradiation defects in the helium release process. The analyse of experimental results with a diffusion model corroborates these interpretations. It allowed to determine quantitatively physical properties that characterise the helium behaviour in uranium dioxide (diffusion coefficient, activation energy...).

KEYWORDS:**Helium, Uranium dioxide, Nuclear Reaction Analysis, UO_2 , Microstructure, Diffusion coefficient****SPECIALITÉ DOCTORALE : Physique des Matériaux et des Surfaces****LABORATOIRE : CNRS / CERI - 3A rue de la Férollerie - 45071 ORLEANS CEDEX 2**