



HAL
open science

Effets de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur la corrosion de la couche d'oxyde du Zircaloy-4 oxydé

Claire Guipponi

► **To cite this version:**

Claire Guipponi. Effets de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur la corrosion de la couche d'oxyde du Zircaloy-4 oxydé. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : . tel-00490984v1

HAL Id: tel-00490984

<https://theses.hal.science/tel-00490984v1>

Submitted on 14 Jun 2010 (v1), last revised 3 Feb 2011 (v2)

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.



IRSN
INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

N° d'ordre 298-2009
LYCEN – T 2009-18



Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon-I

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT

Spécialité : Sciences Analytiques

(arrêté du 7 août 2006)

par

Claire GUIPPONI

Effets de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur la corrosion de la couche d'oxyde du Zircaloy-4 oxydé

Soutenue le 15 décembre 2009
devant la Commission d'Examen

Jury :	M.	M.	Mostafavi	Rapporteur
	M.	A.	Galerie	Rapporteur
	M.	P.	Lanteri	Président du jury
	Mme	N.	Millard Pinard	Directrice de thèse
	Mme	M.	Pijolat	Co-Directrice de thèse
	Mme	V.	Wasselin Trupin	
	M.	N.	Bérerd	
	M.	M.	Tupin	



Thèse
présentée devant
L'Université Claude Bernard Lyon-I
pour l'obtention du
DIPLOME de DOCTORAT

Effets de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur la corrosion de la
couche d'oxyde du Zircaloy-4 oxydé

Claire Guipponi

Soutenue le 15 décembre 2009
devant la Commission d'Examen

Jury :	M.	M.	Mostafavi	rapporteur
	M.	A.	Galerie	rapporteur
	M.	P.	Lanteri	président du jury
	Mme	N.	Millard Pinard	
	Mme	M.	Pijolat	
	Mme	V.	Wasselin Trupin	
	M.	N.	Bérerd	
	M.	M.	Tupin	

Remerciements

Cette étude a été réalisée à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, en co-direction avec l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Elle a été co-financée par le Centre National de Recherche Scientifique et l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire. Je remercie donc tout d'abord Mrs B. Ille et M. Thomas de m'avoir accueillie au sein de l'IPNL et de l'ENSMSE ainsi que les personnes à l'initiative de ce sujet de thèse.

Je tiens également à remercier mes encadrants qui tout au long de ces trois années m'ont soutenue.

Je remercie Mme Nathalie Millard-Pinard pour m'avoir fait confiance depuis le master, pour sa rigueur lors de la rédaction des rapports et plus particulièrement dans celle de ce manuscrit. Je souhaiterais également la remercier pour son implication « expérimentales » et par là, je pense aux longues soirées au 4 MeV.

Je remercie Mme Michèle Pijolat pour sa rigueur scientifique, ses remarques pertinentes et pour m'avoir constamment poussée.

Je remercie également mes « sous chefs », Mrs Nicolas Béreud et Eric Serris. Merci à Nicolas pour sa bonne humeur. Merci Eric pour ses conseils et son optimisme à tout épreuve.

Je tiens également à remercier Mme Virginie Wasselin Trupin, pour son implication tout au long de la thèse, sa précieuse aide dans le domaine de la radiolyse et les nombreuses réflexions qui ont permis de faire avancer le dernier chapitre.

Je remercie Mr Pierre Lanteri d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens également à remercier Mrs Mehran Mostafavi et Alain Galerie pour avoir accepté de rapporter ce travail, et Mr Marc Tupin pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit.

Travailler sur deux laboratoires n'a pas toujours été évident mais cela aura été très enrichissant tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je tiens donc à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé lors de ces trois années.

Dans le « nord », je remercie Mr Laurent Roux pour son accueil, sa disponibilité et son aide lors de mes expériences d'irradiation gamma. Je garde un agréable souvenir de ces quelques jours à Saclay.

A Lyon, je remercie le groupe Accélérateur, malgré le bruit ou le froid l'hiver, ça a toujours été un réel plaisir de descendre au 4 MV. Merci à Mr Alain Gardon, pour son aide, pour le faisceau bien sûr, mais également pour tout autre petite bricole que l'on peut avoir à faire pour adapter les dispositifs expérimentaux. Merci à Mr Christophe Peaucelle, qui comprend les besoins des thésards en terme de temps de faisceau. Merci à Mrs Yves Champelovier et Raphaël Fillol pour leur aide quelle que soit la demande. Enfin, un énorme merci à Mme Angela Perrat-Mabilon, pour ses implantations, son aide en microscopie et pour tout le reste (la liste est longue).

Je remercie également le Laboratoire des Matériaux Avancés, et plus particulièrement Mrs Laurent Pinard et Benoit Sassolas, Mmes Danièle Forest et Aline Lacoudre, pour les très nombreuses analyses de rugosité. Le manuscrit ne reflète malheureusement pas l'ampleur des caractérisations effectuées mais je les remercie pour leur disponibilité et les réflexions qu'on amenés les résultats.

A Saint Etienne, j'ai reçu l'aide de nombreuses personnes que je souhaite remercier pour leur constante disponibilité et bonne humeur. Je remercie Mr Gilles Blanc pour l'enrobage des échantillons, Mr Paul Jouffrey pour son soutien lors des analyses MEB, Mme

Anne-Marie Danna pour son aide lors des analyses AFM, Mme Yamina Ouabbas pour son implication des les caractérisations Raman, Mr Olivier Valfort pour les analyses DRX, Mr Frédéric Gallice pour toutes les analyses ICP effectuées, Mr Jean-Pierre Poyet pour les analyses en chromatographie. Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier Mr Pierre Passet pour tous les spectres XPS réalisés (j'ai vite arrêté de compter).

J'ai travaillé sur deux laboratoires, cela m'a permis de rencontrer pas mal de monde.

Je remercie tout d'abord les personnes du groupe ACE au sein duquel j'aurai passé presque quatre ans. Je remercie Mme Nathalie Moncoffre pour ses conseils, merci aussi de l'opportunité brésilienne, j'en garde un souvenir inoubliable. Je remercie Mme Nelly Toulhoat pour sa gentillesse et de m'avoir « chaperonner » à Munich. Je remercie Mme Clotilde Gaillard pour nos discussions. Je remercie Mr Yves Pipon pour son aide lors des TP, pour son écoute (même pour les discussions de filles) et de m'avoir hébergée à Saclay (on ne se sera pas ennuyé). Un merci tout particulier à Mr Stéphane Gavarini, j'aurai beau chercher, je ne trouverai jamais les bons mots pour te remercier tant il y'a à dire donc merciiii (PTP). Je remercie également les doctorants du groupe, pour la bonne ambiance générale, merci à Claire-Emilie, Gaëlle, l'ours René et Benoît. Merci mes comparses du bureau 415 pour les bons moments passés, et pour (entre autre) avoir supporté mon obsession du calme lors de la rédaction et les mystérieuses disparitions de stylo près du téléphone.

A Saint-Etienne, je voudrais remercier le C0 pour la bonne ambiance qu'il y règne. Merci à Mme Véronique Péres pour sa disponibilité, son écoute et son investissement dans ma thèse. Merci à Mr Loic Favergeon pour ses conseils, de m'avoir rassuré lors de ma 1^{ère} soirée SPIN. Merci à Marc pour aide lors des oxydations et sa bonne humeur. Merci aux doctorants Marie, Lydie (fan des verts, mais bon, personne n'est parfait), Geoffroy et Christophe de m'avoir supportée. Enfin, un énorme merci à Richard pour ton investissement dans la setsys et le nombre incalculable d'oxydations réalisées, ton aide a été très importante et je t'en remercie (allez l'OL).

Il paraît que dire merci n'est pas ma spécialité, donc j'en profite pour remercier mes amis qui durant ces dernières années m'ont supportée, écoutée et aidée à leur façon. Elodie, même à 500 km, tu as été d'une aide précieuse. Suzanne, nos longues conversations m'ont plus d'une fois remonté le moral, et je me souviendrai longtemps de France-Nouvelle Zélande (enfin je crois). Merci à toutes les deux d'avoir accepté ma proposition. Merci également à Marie, topine de thèse et maintenant future témoin (en même temps, c'est de ta faute). Bon courage pour la fin de ta thèse, le plus dur est derrière toi (dans les deux sens du terme), accroches toi. Merci également à Caro, secoueuse de puce et confidente, qui possède un canapé, qu'on est bien pour dormir dedans ☺.

Merci aux lyonnais toujours prêts pour une soirée « chut, c'est un secret » jusqu'au bout de la nuit, de m'avoir supporter malgré mon sale caractère. Plus d'une fois vous m'avez montré à quel point l'amitié est quelque chose de précieux. Je vous attends pour goûter à mes pâtisseries réalisées grâce à mon super robot.

Je tiens à remercier ma belle famille pour leur accueil. Merci également à ma marraine et à mes cousins d'être venu pour la soutenance (même si je n'ai pas pu goûter un seul macaron).

Je voudrais remercier mes parents, Laurent et mes grands parents, qui m'ont toujours soutenue même sans comprendre ce que je faisais, ni dans quoi je m'embarquais. Enfin, le meilleur pour la fin, merci Rémi, pour ton soutien au quotidien, et j'en passe ... (vivement tu sais quoi !!!).

Sommaire

Sommaire	1
Résumé	5
Introduction	7
Chapitre I : Contexte de l'étude	9
1. Les déchets nucléaires : de leur origine à leur gestion	9
1.a) Origine	9
1.b) Les déchets issus de l'industrie électronucléaire	9
1.c) Classification et gestion des déchets radioactifs	11
2. Les Colis Standards de Déchets Compactés (CSD-C)	12
2.a) Procédé de fabrication des CSD-C	13
2.b) Le stockage en couche géologique profonde	14
3. Problématique : évolution à long terme des CSD-C	14
Chapitre II : Etat de l'art et démarche	15
1. Le Zircaloy-4 oxydé	15
1.a) Composition du Zircaloy-4	15
1.b) Evolution de la gaine en réacteur	16
i) Oxydation de la gaine	16
ii) Hydruration de la gaine	17
iii) Irradiation de la gaine	17
iv) Contamination de la gaine	18
v) Effet du circuit primaire sur la gaine	18
1.c) Caractéristiques du Zircaloy-4 oxydé	19
i) Différentes formes cristallographiques de la zircone	19
ii) Cinétique d'oxydation	20
iii) Organisation des éléments d'alliage au sein de l'oxyde	22
1.d) Bilan : état de l'oxyde de Zircaloy-4 avant l'entreposage	23
2. Interactions solide/milieux d'étude	23
2.a) Interaction solide/milieu gazeux	23
2.b) Interaction solide/milieux aqueux	25
3. La radiolyse	29
3.a) Interaction rayonnement matière	29
i) Notions fondamentales	29
3.b) Mécanisme de la radiolyse et définition du rendement radiolytique	31
3.c) Radiolyse des gaz	32
3.d) Radiolyse de l'eau	34
i) Espèces produites en fonction du temps	34
ii) Structure des dépôts d'énergie	37
iii) Rendements radiolytiques	38
iv) Paramètres influençant la radiolyse de l'eau	38
4. Démarche proposée pour l'étude des effets de la radiolyse de l'air et de l'eau sur le Zircaloy-4 oxydé	42
4.a) Choix des paramètres expérimentaux	42
4.b) Démarche de l'étude	43
i) Etude relative à l'effet de la radiolyse de l'air humide sur le Zircaloy-4 oxydé	43
ii) Etude relative à l'effet de la radiolyse de l'eau sur le Zircaloy-4 oxydé	45
Chapitre III : Méthodologie et moyens expérimentaux	47
1. Préparation et caractérisation des échantillons initiaux	47

1.a) Oxydation et implantation des échantillons.....	47
i) Oxydation du Zircaloy-4	47
ii) Implantation de l'oxyde par l'ion europium.....	49
1.b) Caractérisation des échantillons initiaux.....	51
i) Morphologie et structure cristallographique de la couche d'oxyde.....	51
ii) Rugosité.....	55
iii) Profils de concentration de l'europium, de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'oxyde et à l'interface métal/oxyde.....	57
iv) Analyse de l'extrême surface du Zircaloy-4 oxydé.....	62
2. Mise en œuvre des milieux d'étude.....	64
2.a) Composition de l'atmosphère gazeuse	64
2.b) Compositions des solutions.....	65
i) Protocole de préparation de la verrerie et des solutions	66
ii) Analyses des solutions	66
3. Description des moyens d'irradiations.....	67
3.a) Radiolyse de l'air humide et de l'eau induite par protons	67
i) Utilisation de la voie de faisceau extrait.....	67
ii) Expériences d'irradiation « radiolyse de l'air humide ».....	68
iii) Expériences d'irradiation « radiolyse de l'eau ».....	70
3.b) Radiolyse de l'air humide et de l'eau induite par rayonnement gamma.....	73
Chapitre IV : Effet de la radiolyse de l'air humide sur le Zircaloy-4 oxydé.....	77
1. Effet de l'air humide sur le Zircaloy-4 oxydé.....	77
1.a) Évolution du signal NBS de l'oxygène et profil de concentration atomique en hydrogène et	78
1.b) Analyse de l'extrême surface	79
2. Effet de la radiolyse de l'air humide induite par protons sur le Zircaloy-4 oxydé	83
2.a) Evolution de la texture de la Zircaloy-4 oxydé.....	83
2.b) Evolution des profils de concentration en oxygène et hydrogène	84
i) Evolution de la quantité relative d'oxygène en fonction de la pression partielle d'eau et de la durée de contact.....	84
ii) Evolution de la concentration en hydrogène en fonction de la pression partielle d'eau et de la durée de contact.....	85
2.c) Etudes des modifications de l'extrême surface.....	87
i) Observation qualitative des spectres obtenus	87
ii) Analyse semi-quantitative : évolution des rapports atomiques	91
2.d) Formation d'un composé de type $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$	95
2.e) Effet de la présence d'eau dans l'air irradié sur l'extrême surface du Zircaloy-4 oxydé.....	96
2.f) Etude de l'influence des radicaux azotés	99
3. Effet de la radiolyse de l'air humide induite par rayonnements gamma.....	100
4. Interprétation et description phénoménologique.....	103
Chapitre V : Effet de la radiolyse de l'eau sur le Zircaloy-4 oxydé	107
1. Corrosion du Zircaloy-4 oxydé dans l'eau hors irradiation.....	107
2. Effet de la radiolyse de l'eau induite par protons sur le Zircaloy-4 oxydé	109
2.a) Mise en solution de la couche d'oxyde en fonction des conditions expérimentales.....	110
2.b) Evolution de la concentration en H_2O_2 en fonction des conditions expérimentales.....	111
i) Concentration théorique en H_2O_2 en fonction de l'énergie déposée, dans l'eau pure, dans nos conditions expérimentales.....	111
ii) Dosage de H_2O_2	111
2.c) Analyse du Zircaloy-4 oxydé après contact avec l'eau irradiée	112
i) Evolution du profil du marqueur de surface	112
ii) Analyse de l'extrême surface du Zircaloy-4 oxydé.....	113
iii) Analyse de la surface par spectroscopie Raman.....	114
2.d) Essai en mode couplage	114
3. Effet de la radiolyse de l'eau induite par rayonnements gamma sur le Zircaloy-4 oxydé .	115

3.a) Mise en solution de la couche d'oxyde en fonction des conditions expérimentales.....	116
i) Relâchements lors des essais avec la solution modèle	116
ii) Relâchements en solution basique.....	117
iii) Relâchements en eau déminéralisée	119
3.b) Evolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction des conditions expérimentales	121
3.c) Analyse du Zircaloy-4 oxydé après contact avec l'eau irradiée	124
i) Analyse de la couche d'oxyde après les essais en solution modèle et en solution basique	124
ii) Analyse de la couche d'oxyde après les essais en eau déminéralisée.....	124
3.d) Effet du couplage entre le Zircaloy-4 oxydé et l'alliage 718	126
4. Discussion.....	128
<i>Conclusion</i>	<i>133</i>
<i>Annexe A : Préparation des échantillons et courbes thermogravimétriques des échantillons</i>	<i>137</i>
<i>Annexe B : Techniques analytiques</i>	<i>143</i>
<i>Annexe C : Effet de l'état de surface sur les résultats des analyses par faisceau d'ions ...</i>	<i>157</i>
<i>Annexe D : Calcul de la transparence de la grille</i>	<i>161</i>
<i>Annexe E : Détermination des conditions expérimentales pour les irradiations gamma ..</i>	<i>165</i>
<i>Bibliographie</i>	<i>171</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>179</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>186</i>

Résumé

Les Colis Standards de Déchets Compactés (CSD-C) sont des déchets issus du retraitement des assemblages de combustibles nucléaires. Ils sont en partie constitués des gaines oxydées de Zircaloy-4. Ces pièces métalliques sont cisailées avant d'être placées dans un étui en acier et compactées sous forme de galettes. Ces galettes contiennent des traces de produits d'activation, de produits de fission et d'actinides présents à la surface du Zircaloy-4 oxydé. Dans l'hypothèse d'un éventuel stockage en couche géologique profond, le relâchement des radioéléments contenus dans les CSD-C s'effectuerait après l'altération des pièces métalliques par corrosion au contact de l'eau de re-saturation du site. En effet, cette eau, sous forme vapeur lors de l'entreposage (due à l'humidité résiduelle), puis liquide pendant le stockage sera irradiée. L'irradiation provoque le phénomène de radiolyse de l'eau susceptible d'accélérer les processus de corrosion du Zircaloy-4 oxydé.

Cette thèse a pour objectifs de comprendre les mécanismes d'altération du Zircaloy-4 oxydé au contact de l'air humide et de l'eau liquide soumis à des rayonnements ionisants. Nous avons choisi de porter notre attention sur l'impact de la radiolyse induite par irradiations protons et par irradiations gamma. Pour cela, différentes atmosphères gazeuses et différents milieux aqueux ont été utilisés. Pour l'atmosphère gazeuse, nous avons fait varier la pression partielle de vapeur d'eau présente dans un mélange représentatif de l'air. Pour l'eau, l'effet de trois compositions de solutions aqueuses sur le comportement du Zircaloy-4 oxydé a été étudié (eau déminéralisée, eau basique et eau simulant l'eau de re-saturation). Nous avons également fait varier l'énergie déposée dans la solution.

Deux comportements distincts ont été mis en évidence dans les conditions expérimentales étudiées. La radiolyse de l'air humide donne lieu à des réactions chimiques en surface du Zircaloy-4 oxydé conduisant à la formation du composé $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ et du complexe $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$. La radiolyse de l'eau augmente la vitesse de dissolution du Zircaloy-4. Ce phénomène semble s'effectuer par formation de l'ion HZrO_3^- à la surface de l'oxyde puis par sa mise en solution. Les vitesses de dissolution dépendent des conditions d'irradiations et de la composition initiale de la solution aqueuse. Elles sont de l'ordre de quelques nanomètres par an à quelques micromètres par an.

Introduction

En France, 80 % de l'énergie électrique produite est d'origine nucléaire. Cette activité crée des déchets dont la gestion constitue un enjeu majeur du point de vue économique et environnemental. La loi Bataille de 1991 a défini un programme de recherche dont les axes étaient :

- la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue,
- le stockage, réversible ou irréversible, en formation géologique profonde,
- le conditionnement et l'entreposage de longue durée en surface des déchets d'origine nucléaire.

En 2006, la synthèse des résultats obtenus a donné lieu à un nouveau projet de loi. Cette nouvelle loi reprend les précédents axes en les précisant et fixe un échéancier. Ainsi, dans le cadre du stockage réversible en couche géologique profonde, les études doivent à présent déterminer le site d'accueil et concevoir un centre de stockage. La demande d'autorisation du site d'exploitation doit pouvoir être instruite en 2015. Sous réserve de cette autorisation, le centre serait alors utilisé à partir de 2025.

Les colis standard de coques et embouts compactés (CSD-C) sont des déchets issus du retraitement des assemblages de combustibles irradiés en partie constitués des gaines en Zircaloy-4. Les pièces métalliques sont cisailées pour donner les coques et embouts avant d'être placées dans un étui en acier et compactées sous forme de galettes. Les gaines se sont oxydées pendant leur utilisation en réacteur. Elles contiennent des traces de produits d'activation, de produits de fission et d'actinides en surface. Dans la perspective d'un stockage en couche géologique profonde, il est nécessaire de connaître le comportement des colis CSD-C au fil des années. Le relâchement des radioéléments contenus dans les CSD-C s'effectuerait après l'altération des pièces métalliques par corrosion au contact de l'eau de re-saturation du site de stockage. En effet, cette eau, sous forme vapeur puis liquide, est irradiée par des particules alphas émises par les traces de produits d'activation notamment, mais également par un rayonnement gamma et bêta, induisant alors un phénomène de radiolyse de l'eau.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les mécanismes d'altération du Zircaloy-4 oxydé au contact de la vapeur d'eau ou de l'eau liquide radiolysée au cours du temps. Ces recherches concernent plus précisément la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du contact de l'oxyde avec l'air humide et l'eau radiolysés.

Cette étude est co-financée par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) et le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Elle s'effectue dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSMSE) et l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL).

L'objectif étant fixé, il a été nécessaire de choisir les paramètres d'étude, les moyens expérimentaux et la démarche scientifique à adopter.

Ne pouvant utiliser d'échantillons radioactifs issus ou représentatifs de la gaine oxydée en réacteur, nous avons choisi de travailler sur des échantillons « modèles ». La première étape de la démarche expérimentale a été de contrôler la couche d'oxyde du Zircaloy-4 oxydé afin d'obtenir une microstructure et une composition chimique similaires d'un échantillon à l'autre. Pour cela, nous avons fixé les paramètres d'oxydation du Zircaloy-4 à savoir la

dimension de la surface de l'échantillon, la température d'oxydation et la composition du gaz oxydant (pression d'oxygène).

Nous avons choisi de focaliser cette étude sur les effets de la radiolyse induite par particules chargées et par rayonnement gamma. Les expériences de radiolyse par particules chargées ont été réalisées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPN de Lyon. En raison de contraintes expérimentales, nous avons simulé la radiolyse alpha à l'aide de protons, les mécanismes de radiolyse de l'eau induite par ces deux types de particules étant proches. Les expériences de radiolyse induite par rayonnement gamma ont été effectuées à l'aide d'une source de ^{60}Co à l'IRradiateur des MATériaux (IRMA) de l'IRSN à Saclay. Des cellules d'irradiation ont été mises au point afin de réaliser des expériences au cours desquelles seul le milieu en contact du solide est irradié. D'autres paramètres tels qu'une composition stable du milieu au cours du temps et une géométrie adaptée aux dimensions des échantillons ont également du être pris en compte.

Dans le but de déterminer au mieux les effets de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur le Zircaloy-4 oxydé, nous avons fait appel à un grand nombre de techniques expérimentales. Pour mettre en évidence les effets dus au phénomène de radiolyse, nous avons, parallèlement aux expériences sous radiolyse, effectué des expériences au cours desquelles les échantillons sont au contact de l'air humide ou de l'eau sans radiolyse.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres. Les trois premiers chapitres ont pour but de présenter de manière détaillée le contexte de l'étude et ses enjeux, les données bibliographiques nécessaires pour définir les axes de recherche, et enfin, les outils expérimentaux mis en œuvre. Le quatrième chapitre présente les résultats relatifs à l'étude de l'évolution du Zircaloy-4 oxydé après contact avec l'air humide irradié. La cinquième et dernière partie, expose les effets de la radiolyse de l'eau sur l'altération du Zircaloy-4 oxydé. Enfin, la conclusion rappelle les points importants de ce travail ainsi que les perspectives envisagées.

Chapitre I : Contexte de l'étude

Cette thèse s'inscrit dans la thématique de recherche sur l'aval du cycle électronucléaire et plus précisément, sur l'entreposage et le stockage d'une catégorie de déchets radioactifs produits. Ce chapitre a pour but de présenter le contexte de l'étude et d'en fixer les objectifs.

Dans une première partie, l'origine et la gestion des déchets nucléaires sont abordées. La seconde partie détaille de manière précise les déchets sur lesquels porte cette étude. Enfin, la troisième partie expose les objectifs de ce travail.

1. Les déchets nucléaires : de leur origine à leur gestion

1.a) Origine

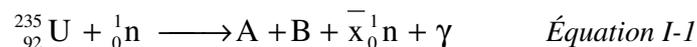
Toute substance radioactive pour laquelle aucune utilisation ultérieure n'est prévue ni envisagée est considérée comme un déchet radioactif. De plus, « les déchets radioactifs ultimes sont des déchets radioactifs qui ne peuvent plus être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de leur part revalorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux » [GOUVERNEMENT].

En France, les déchets radioactifs ont une origine variée. Environ 85 % d'entre eux sont issus de l'industrie électronucléaire, les 15 % restants proviennent des activités industrielles, médicales et de recherche [GOUVERNEMENT].

Nous allons exclusivement nous intéresser aux déchets issus de l'industrie électronucléaire. Celle-ci fournit 80 % de l'électricité française et met en jeu cinquante huit réacteurs à eau pressurisée (REP) répartis sur dix-neuf sites du territoire français.

1.b) Les déchets issus de l'industrie électronucléaire

Dans les REP, la production d'énergie fait suite à la libération d'énergie lors de réactions de fission induites sur les noyaux d'uranium 235 (ou ^{239}Pu) par des neutrons suivant la réaction suivante :



avec \bar{x} le nombre moyen de neutrons émis lors de la fission (entre 2,45 et 2,91). Cette réaction donne également lieu à la formation de deux produits de fission A et B et à l'émission de photons γ . La production de neutrons entretient la réaction. L'énergie libérée est alors transmise à un circuit primaire sous forme de chaleur, elle-même échangée vers un circuit secondaire engendrant de la vapeur d'eau. Cela entraîne alors des turbines qui génèrent ainsi l'électricité.

Dans le cœur d'un REP sont introduits des assemblages de combustible. Le combustible se présente sous forme de pastilles d'oxyde d'uranium empilées dans une **gaine en Zircaloy-4** formant ainsi un crayon de combustible. Un assemblage est composé en moyenne de 264 crayons de combustibles maintenus entre eux par des grilles de maintien en alliage 718 ainsi que le montre la Figure I-1.

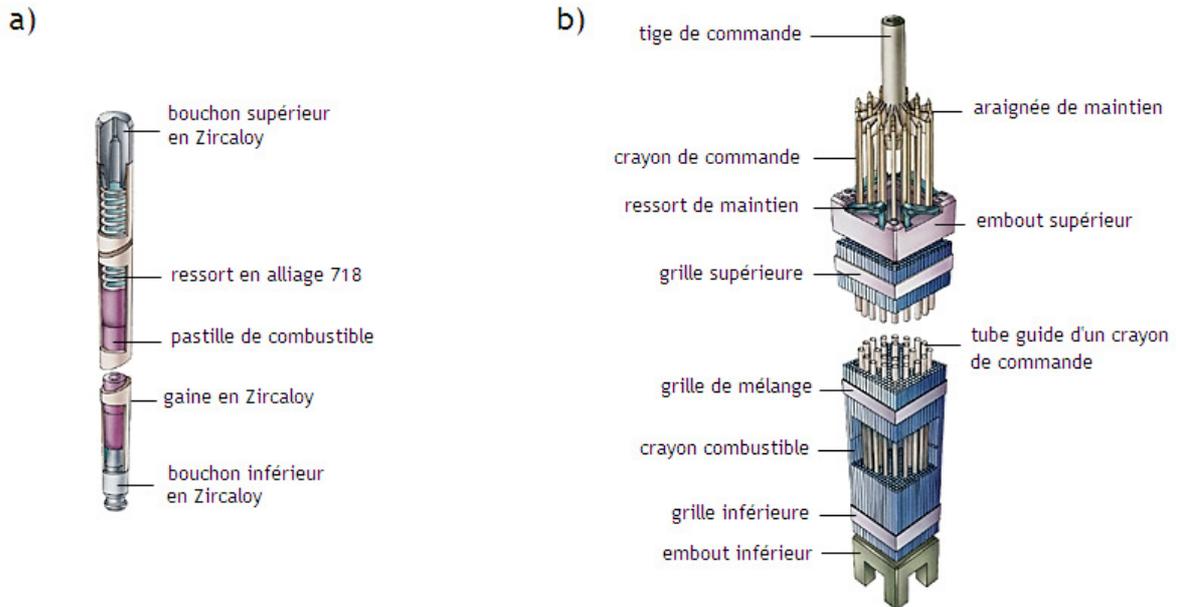


Figure I-1 : Détail d'un crayon de combustible et b) d'un assemblage de combustible

A l'issue de son utilisation en réacteur, la composition du combustible est modifiée. Les réactions nucléaires ont donné lieu à la formation des produits de fission (notés A et B dans l'équation I-1) essentiellement émetteurs β et γ . L'uranium peut également capturer un neutron sans subir de fission. Ces captures, souvent suivies d'émission β^- , donnent lieu à une augmentation du numéro atomique. Il se forme alors des transuraniens classés en deux catégories selon leur proportions :

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

Le combustible, initialement constitué d'environ 3% d'uranium 235, s'est donc appauvri en cet isotope. Il n'en contient alors plus que 1%. Il est alors constitué d'un mélange de produits de fissions et d'actinides comme le montre la Figure I-2.



Figure I-2 : Evolution de la composition du combustible après utilisation [CEA]

Les éléments métalliques composants l'assemblage du combustible (la gaine, les ressorts et les embouts) sont irradiés par des neutrons. Aussi, les éléments d'alliage tels que le Zircaloy,

l'alliage 718 et l'acier sont activés. Les principaux produits d'activation sont le ^{93}Zr et le ^{59}Ni dont les périodes sont respectivement de $1,5 \cdot 10^6$ et $7,6 \cdot 10^5$ années.

En France, le combustible usé est traité. Ce traitement est effectué à l'usine AREVA de la Hague où le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) est mis en œuvre. Après leur sortie du réacteur, les assemblages sont entreposés dans des piscines de refroidissement afin de laisser décroître la température et l'activité des assemblages. Cet entreposage est de l'ordre de 5 ans avant traitement. Les crayons de combustibles sont ensuite cisailés en morceaux de deux à trois centimètres de long appelés **coques** qui tombent dans le dissolvant. Ce dernier contient un bain d'acide nitrique à chaud dont le rôle est de séparer les éléments de structure du combustible. L'étape suivante appelée la clarification (centrifugation ou filtration) permet d'extraire les produits de fission insolubles et les petits fragments de gaine appelés « fines et éclats » de dissolution. Dans la suite du procédé, le tributyl-phosphate (TBP) permet de séparer l'uranium et le plutonium des produits de fission. Le procédé PUREX donne lieu à trois types de déchets ultimes comme le schématise la Figure I-3 :

- les déchets de structures (coques - tronçons de gaines, ressorts, embouts et fines),
- les déchets de procédé (produits de fission et actinides mineurs),
- les déchets technologiques dus au procédé PUREX (les effluents liquides).

Ces déchets non réutilisables doivent faire l'objet de traitements en vue de leur entreposage ou stockage.

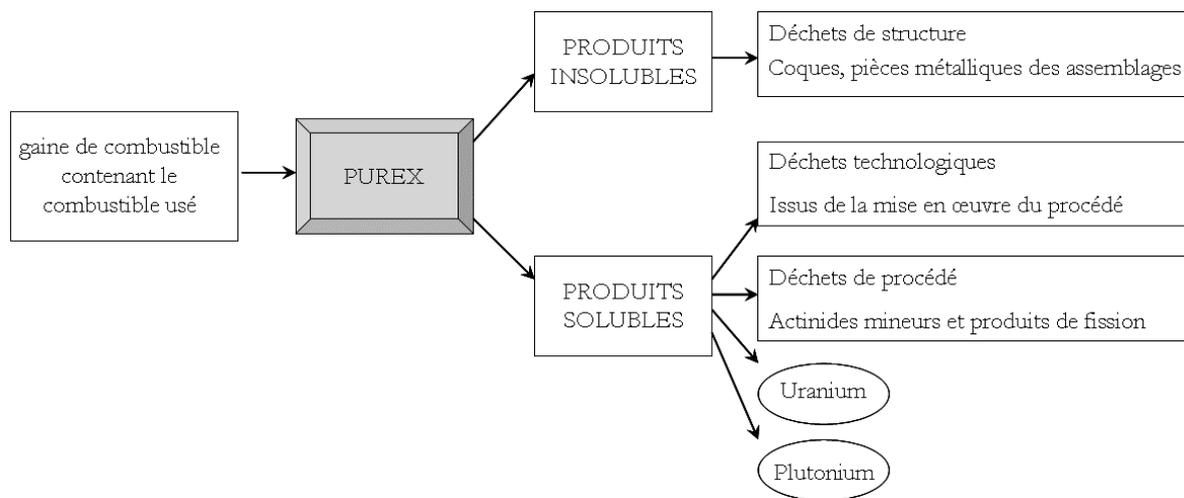


Figure I-3 : Schéma du procédé PUREX

A l'issue du retraitement des assemblages de combustible REP, les matières revalorisables (U, Pu) et les déchets ultimes sont séparés. Il est donc nécessaire de distinguer le mode de gestion de ces déchets. Dans cette étude, nous étudierons les **déchets de structure**. Ces déchets sont constitués de **coques** issues du cisailage des gaines mais également des embouts des assemblages de combustible.

1.c) Classification et gestion des déchets radioactifs

La classification des déchets radioactifs en France prend en compte à la fois l'activité massique et la période des radioéléments contenus dans les déchets.

Le Tableau I-1 récapitule les différentes catégories de déchets et le mode de gestion prévu et actuellement en cours d'étude.

Activité	Activité massique	Période très courte < 100 jours	Période courte < 30 ans	Période longue > 30 ans
très faible activité	< 100 Bq/g	Gestion par décroissance radiative	Stockage dédié en surface	
faible activité	Entre 100 et 100 000 Bq/g environ		Stockage de surface (Centre de stockage de l'Aube) sauf déchets tritiés et sources scellées	Stockage dédiés de faible profondeur à l'étude
moyenne activité	Entre 100 kBq/g et 100 MBq/g environ			Filières à l'étude dans le cadre de l'article 3 de la loi du 28 juin 2006
haute activité	10 GBq/g			

Tableau I-1 : Classification des déchets radioactifs [PNGMDR]

La loi sur la gestion des déchets radioactifs adoptée en juin 2006 résulte de la synthèse des résultats des recherches menées dans le cadre de la loi Bataille. Cette nouvelle loi permet de poursuivre et de finaliser les recherches, avec pour principal objectif de proposer au parlement une solution industrielle durable pour la gestion des déchets à l'horizon 2015.

Les axes d'études se divisent en trois volets :

- la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue,
- le stockage, réversible ou irréversible, en formation géologique profonde,
- le conditionnement et l'entreposage de longue durée en surface des déchets.

Notre étude s'inscrit dans le cadre du second axe de recherche.

Les déchets faisant l'objet de cette thèse sont des **déchets de structure de moyenne activité à vie longue (MA-VL)**. Ils ont été conditionnés et sont pour le moment entreposés sur le site de la Hague. La partie suivante va décrire leur mode de conditionnement et leur mode de gestion à long terme.

2. Les Colis Standards de Déchets Compactés (CSD-C)

Afin d'étudier l'évolution de ces déchets au cours du temps, il est nécessaire de connaître la forme sous laquelle ils se trouvent après conditionnement ainsi que l'environnement (gazeux, liquide ...) au contact duquel ils seront en situation d'entreposage ou de stockage.

2.a) Procédé de fabrication des CSD-C

Le procédé de traitement permettant d'isoler les déchets de structure du combustible a été décrit dans le paragraphe 1.b). La figure ci-dessous rappelle en partie ce procédé et illustre la suite du procédé de conditionnement de ces déchets de structure.

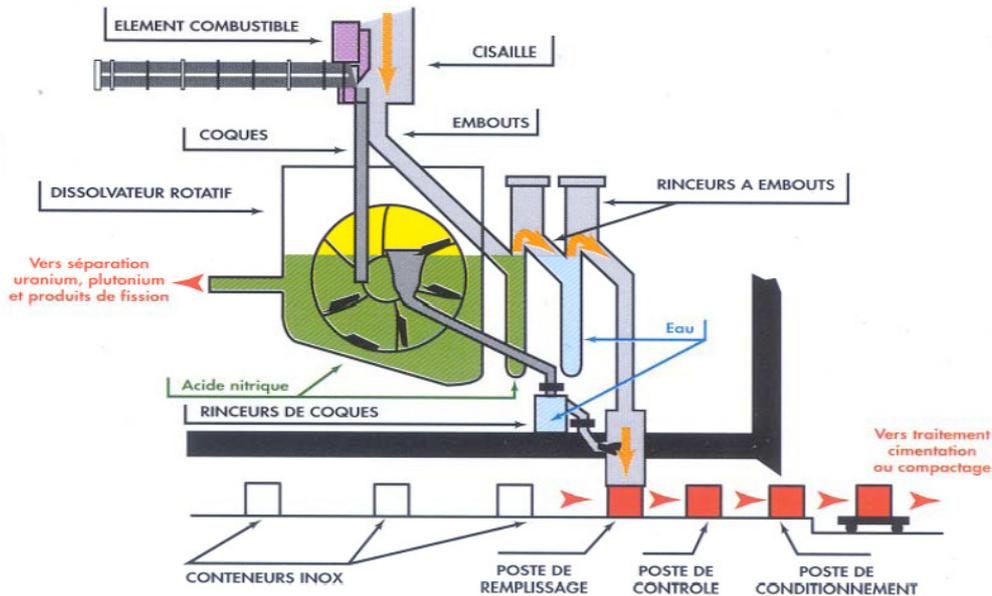


Figure I-4 : Cisailage-dissolution continue et conditionnement provisoire des coques et embouts [AREVA]

Les coques (Figure I-5a), les embouts et les ressorts en alliage 718 (Figure I-1a) sont rincés à l'eau, séchés, puis disposés dans un étui. Cet étui est ensuite compacté sous forme de galette (Figure I-5b). En fonction de l'activité de chaque galette et de sa dimension, six à huit galettes vont alors être empilés dans un conteneur en acier inoxydable (Figure I-5c). Il est prévu de placer ces conteneurs dans des colis de stockage en béton (Figure I-5d).

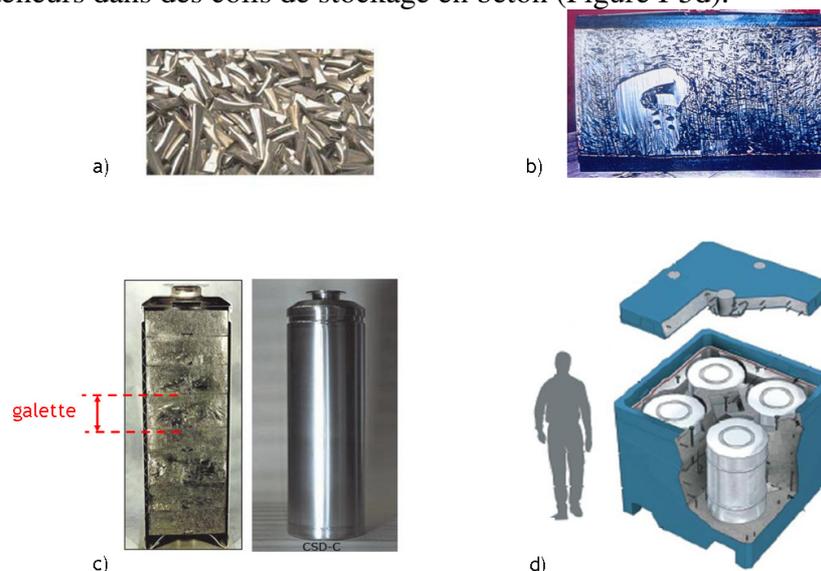


Figure I-5 : a) photographies de coques [ANDRA-inventaire], b) d'une galette [AREVA], c) d'un colis en coupe et tel quel [ANDRA-inventaire], d) d'un conteneur de stockage standard [ANDRA-argile]

Ce procédé de compactage a été mis en place en 2000 afin de diviser par cinq le volume de du conditionnement de ces déchets. En effet, auparavant, ces déchets étaient cimentés. L'étude bibliographique du chapitre II explique l'évolution de la gaine en réacteur et la présence de produits de fission implantés dans la gaine.

Les **CSD-C** contiennent donc majoritairement du Zircaloy-4, mais également de l'alliage 718 (alliage à base de nickel) provenant des grilles et ressorts des assemblages de combustible ainsi que de l'acier (embouts et étuis).

2.b) Le stockage en couche géologique profonde

Il est prévu de stocker ces colis dans un stockage en couche géologique profonde qui est à l'étude par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs). Ce stockage repose sur le concept de « multi-barrières ».

Les différentes barrières entre les éléments radioactifs et la biosphère ont pour but de diminuer le risque de relâchement des radionucléides en cas de défaillance de l'une de ces barrières. Les différentes barrières sont constituées par le colis, la barrière ouvragée ainsi que la couche hôte.

3. Problématique : évolution à long terme des CSD-C

Les paragraphes précédents ont montré que les déchets étudiés sont hétérogènes. Ils contiennent différents matériaux et notamment le Zircaloy-4, l'alliage 718 et l'acier. Ces pièces métalliques contiennent des traces d'éléments radioactifs émetteurs α , β et γ .

Dans la mesure où un relâchement des radioéléments serait dû à l'altération des matériaux présents dans les CSD-C, il est nécessaire de déterminer les conditions auxquelles ils vont être soumis au cours du temps. Lors de l'entreposage, une humidité résiduelle peut être présente malgré l'étape de séchage intégrée dans le procédé de fabrication des CSD-C. Lors du stockage, après la perte d'intégrité des containers, de fines pellicules d'eau pourront être présentes au sein des galettes. Cette eau, appelée eau de re-saturation, serait une eau de type argileuse et contiendrait de nombreux composés tels que des espèces carbonatées. Dans les deux cas, ces milieux seront soumis à des irradiations α , β et γ . Le phénomène de radiolyse se produisant au voisinage de la surface des matériaux sont susceptibles d'en accélérer la dégradation et par la suite la dissémination des radionucléides.

Le but de ce travail est de comprendre et de proposer des mécanismes d'altération susceptibles de se produire au cours du temps. Pour cela, nous étudierons les conséquences de la radiolyse de l'air humide et de l'eau au contact du Zircaloy-4 oxydé. Nous comparerons les caractéristiques physico-chimiques du solide avant et après contact afin de déterminer l'effet de la radiolyse. La radiolyse induite par particules chargées a été simulée par irradiations protons à l'IPNL sur la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff de 4 MV. La radiolyse induite par rayonnement gamma a été effectuée à l'aide d'une source ^{60}Co à l'IRradiateur des MATériaux (IRMA) de l'IRSN à Saclay.

Chapitre II : Etat de l'art et démarche

Après avoir présenté le contexte de ce travail, ce chapitre fait le point sur toutes les connaissances nécessaires à cette étude. Dans une première partie, nous nous intéresserons à l'état du solide. Pour cela il est important de connaître l'évolution de la gaine en réacteur afin de préciser l'état sous lequel se trouve le Zircaloy-4. Puis les interactions entre le solide et les différents milieux d'étude, à savoir l'air humide et l'eau, seront décrites. Enfin nous terminerons par la description du phénomène de radiolyse.

1. Le Zircaloy-4 oxydé

1.a) Composition du Zircaloy-4

Le Zircaloy-4 est un alliage à base de zirconium. Différents éléments sont solubilisés dans ce métal afin d'améliorer ses propriétés physiques. Dans l'industrie nucléaire, notamment, de nombreux alliages transparents aux neutrons ont été mis au point afin d'augmenter la résistance mécanique des gaines en réacteur tout en étant peu sensible à la corrosion. Les éléments d'addition solubilisés dans le zirconium pour obtenir le Zircaloy-4 sont l'oxygène, l'étain, le fer et le chrome. Les proportions massiques sont consignées dans le Tableau II-1.

	Sn	Fe	Cr	O
% massique	1,2-1,7 %	0,18-0,24 %	0,07-0,13 %	0,1-0,14 %

Tableau II-1 : Composition massique du Zircaloy-4 [TUPIN]

L'étain se trouve sous forme β -Sn, tandis que le fer et le chrome forment des précipités métalliques $Zr(Fe,Cr)_2$ de tailles comprises entre 100 et 200 nm.

Malgré les éléments d'alliage destinés à améliorer sa tenue en réacteur, le Zircaloy-4 subit de nombreuses modifications.

1.b) Evolution de la gaine en réacteur

En réacteur, la gaine en Zircaloy-4 est soumise à différents phénomènes ainsi que le schématise la Figure II-1.

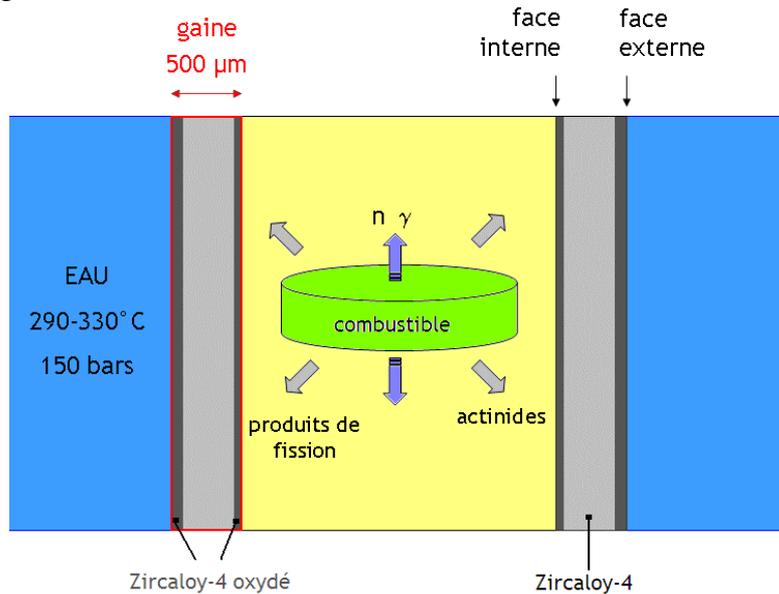


Figure II-1: Représentation schématique d'un segment de crayon de combustible entouré de l'eau du circuit primaire

La face externe de la gaine est au contact de l'eau du circuit primaire. Cette eau sous pression a une température de l'ordre de 300°C et contient également du bore et du lithium. Le bore est additionné sous forme d'acide borique H_3BO_3 et sert de modérateur à la réaction de fission dans la mesure où le bore est neutrophage. La lithine est utilisée pour maintenir l'eau à un pH de 7,2 et ainsi diminuer la corrosion des éléments du circuit primaire [ANTHONI].

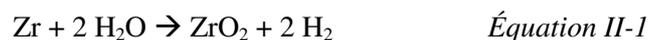
Du point de vue de la surface interne de la gaine, celle-ci est soumise à l'irradiation neutronique mais également à l'irradiation par les produits de fission (irradiation de la partie externe également) et par les produits d'activation.

Les paragraphes suivants détaillent le comportement de la gaine en réacteur.

i) Oxydation de la gaine

❖ Oxydation de la face externe

En réacteur, la réaction d'oxydation du zirconium de la face externe de la gaine est la suivante :



La couche de zircone formée devient progressivement poreuse et elle peut atteindre une épaisseur de plusieurs micromètres. Les assemblages de combustible sont retirés tous les trois ans environ pour éviter entre autres le risque de desquamation de la couche. Les mécanismes d'oxydation ont fait l'objet d'un grand nombre d'études dans le monde [COX-1]. Ils sont détaillés dans la partie 1.c) de ce chapitre.

❖ Oxydation de la face interne

La face interne s'oxyde également au contact du combustible. Les mécanismes sont moins bien établis. La formation de la zircone s'effectuerait par contact avec le combustible par diffusion de l'oxygène. Différentes hypothèses sont émises [DENIS] [GUERIN] et montrent que l'épaisseur d'oxyde formé dépend de l'évolution du couple pastille de combustible/gaine. La couche se formant sur la partie interne de la gaine n'évoluerait pas au delà d'une épaisseur de 8 à 10 μm . L'irradiation neutronique induirait une amorphisation des précipités intermétalliques [PECHEUR-2]. Concernant la morphologie de la couche, elle ne présenterait pas de fissures contrairement à l'oxyde formé sur la couche externe de la gaine.

ii) Hydruration de la gaine

Au sein du réacteur, il existe trois sources d'hydrogène dont majoritairement l'hydrogène issu de la réaction d'oxydation de la gaine (Equation II-1). C'est également un produit de la radiolyse de l'eau. Enfin, une certaine quantité d'hydrogène dissout est ajoutée dans le circuit primaire pour favoriser la recombinaison de certains radicaux formés lors de la radiolyse de l'eau.

Une partie de l'hydrogène diffuse dans l'oxyde de Zircaloy-4 jusqu'au métal. La solubilité de l'hydrogène est directement liée à la température. Elle est de l'ordre de 100 ppm à 350°C [KEARNS]. Elle augmente légèrement sous irradiation [MCMINN] [VIZCAINO]. Cependant, au-delà de cette limite, l'hydrogène précipite sous forme de plaquette d'hydrure dont la géométrie et l'orientation dépend de différents facteurs tels que la concentration en hydrogène, la température, les contraintes du solide. Dans tous les cas, la formation d'hydrure affecte les propriétés mécaniques de la gaine et la fragilise [KIM].

iii) Irradiation de la gaine

Différents types d'irradiations ont lieu en réacteur : neutronique, ionique, électronique et photonique.

Sous irradiation, les vitesses d'oxydation et d'hydruration du Zircaloy-4 augmentent. La Figure II-2 illustre l'augmentation de la vitesse d'oxydation en réacteur par comparaison à une expérience réalisée en autoclave. Pour une même température expérimentale, ici 346°C, l'épaisseur formée est plus importante sous flux neutronique [GUERIN].

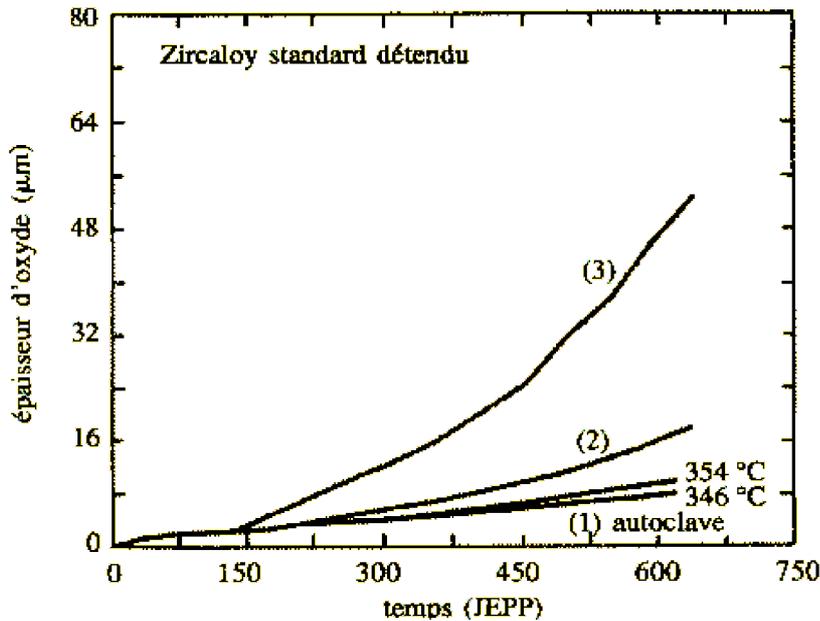


Figure II-2 : Cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 en fonction des conditions expérimentales à savoir 1) conditions isothermes en autoclave à 346 et 354°C, 2) en boucle expérimentale à 346°C et 3) en réacteur à eau pressurisée à 346°C (effet thermique et flux neutronique) [GUERIN]

D'après les travaux d'Iltis [ILTIS-1] [ILTIS-2], l'irradiation aurait les conséquences suivantes sur la structure de la zircone :

- modification de la croissance cristalline des grains de zircone,
- modification de la distribution du fer dans les précipités intermétalliques et amorphisation de ces derniers,
- enrichissement localisé en fer corrélé avec une modification de la structure cristallographique de la zircone.

iv) Contamination de la gaine

Ainsi que le montre la Figure II-1, la gaine est contaminée par des actinides et par des produits de fission. Elle contient également de produits d'activation issus de l'activation des éléments d'alliages ainsi que des impuretés par capture neutronique. Ils sont répartis dans la masse de la gaine. Il est intéressant de noter la présence de l'isotope ^{93}Zr de période $1,5 \cdot 10^6$ années. Les produits de fission, tel que le ^{134}Cs , sont implantés par recul dans la face interne de la gaine.

v) Effet du circuit primaire sur la gaine

De nombreuses études ont porté sur l'effet de la lithine, LiOH, sur la résistance à la corrosion du Zircaloy-4 en réacteur. Une augmentation de la corrosion a été constatée [JEONG]. En raison de la non reproductibilité des résultats des différentes études menées, les mécanismes ne sont pas très bien compris pour le moment. J. Kim envisage trois hypothèses [KIM] :

- la substitution du Zr^{4+} par Li^+ donnerait lieu à des lacunes anioniques favorisant alors la diffusion d'espèces oxydantes,
- le lithium pourrait dissoudre de manière préférentielle une des deux structures cristallographiques de la zircone créant alors des pores,
- la formation de groupes $-\text{OLi}$ en surface des grains de zircone modifierait leur croissance.

Pour résumer, à l'issue de son utilisation en réacteur, la gaine de Zircaloy-4 s'oxyde et s'hydrate. La couche d'oxyde formée contient également des radioéléments émetteurs α , β et γ . Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi de nous focaliser sur le Zircaloy-4 oxydé.

1.c) Caractéristiques du Zircaloy-4 oxydé

i) Différentes formes cristallographiques de la zirconite

Il existe trois formes cristallographiques de la zirconite (Figure II-3) : monoclinique (α -ZrO₂), quadratique (β -ZrO₂) et cubique (γ -ZrO₂). Dans les conditions normales de pression ces formes sont stables dans les domaines de températures suivants (Tableau II-2) :

- α -ZrO₂, jusqu'à 1075°C,
- β -ZrO₂, de 1075 à 1900°C,
- γ -ZrO₂, au-delà de 2000°C.

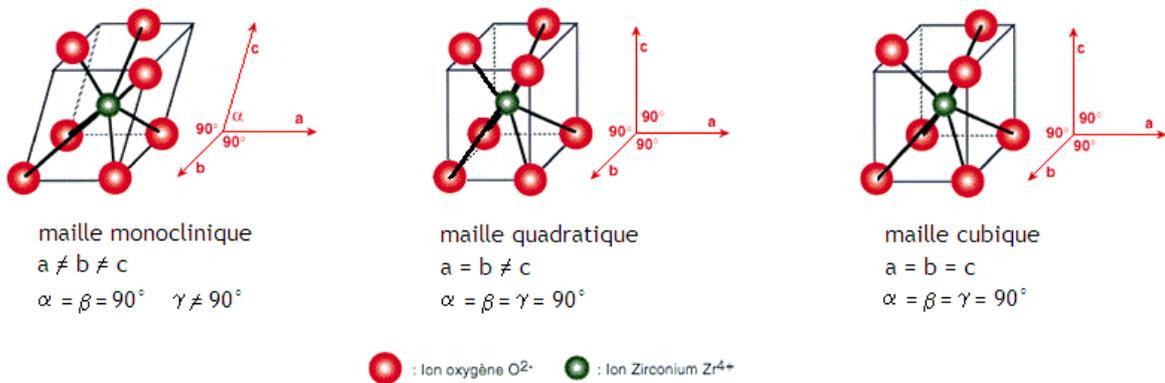


Figure II-3 : Structures cristallographiques de la zirconite

structure	Fiche JCPDS	Paramètres de maille			masse volumique en g.cm ⁻³
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	
monoclinique	36-420	0,5146	0,5214	0,531	5,8
quadratique	17-923	0,512	0,512	0,525	5,947
cubique	27-997	0,509	0,509	0,509	

Tableau II-2 : Paramètres de maille des différentes formes allotropiques de la zirconite

Les paramètres de maille reportés dans le Tableau II-2 montrent que les trois structures sont relativement proches d'un point de vue cristallographique. Les nombreuses études relatives à l'influence de la pression sur la structure de la zirconite ont permis d'établir un diagramme d'existence ainsi que le montre la Figure II-4. D'après ce diagramme, une augmentation de la pression diminue la température de transition de la phase monoclinique vers la phase quadratique.

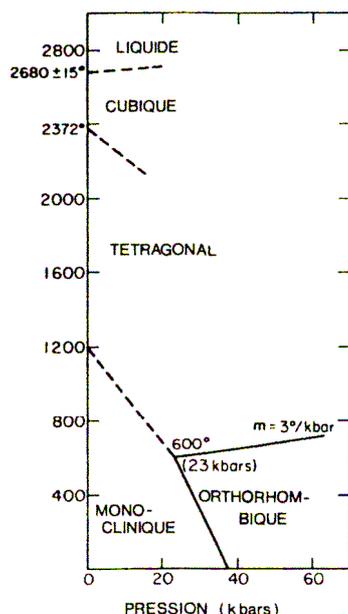


Figure II-4: Diagramme pression-température de la zircone

Dans les conditions normales de température et de pression, la forme cristallographique thermodynamiquement stable est la zircone monoclinique. Or, le Zircaloy-4 oxydé est composé d'un mélange des formes quadratique et monoclinique. La zircone quadratique est principalement concentrée à l'interface métal-oxyde. De nombreuses études ont conduit à diverses interprétations de l'origine de la stabilisation de la phase quadratique :

- la taille des grains de zircone [METHIVIER] [BARBERIS-1] [BARBERIS-3],
- le dopage [Li],
- les contraintes dans l'oxyde [GODLEWSKI] [PETIGNY]

De nombreuses études montrent une corrélation entre les contraintes de compression à l'interface métal/oxyde et la concentration en zircone quadratique. Cependant ces résultats sont sujets à discussion car la quantification des contraintes dans la couche d'oxyde varie en fonction de la technique expérimentale utilisée. D'autres auteurs estiment que les précipités jouent également un rôle de stabilisateur [HUTCHINSON]. Au contraire, dans ces travaux, P. Barbéris montre que le facteur stabilisant de premier ordre de stabilisation de la zircone quadratique est la taille de grains. Au-delà d'une taille de 30 nm la zircone quadratique serait moins stable [BARBERIS-3].

Les avis sur la stabilisation de la zircone quadratique sont donc très divergents.

ii) Cinétique d'oxydation

L'oxydation de tout métal passe par une première étape pendant laquelle celui-ci est en contact direct avec le milieu oxydant. Ensuite, deux évolutions sont possibles : la couche d'oxyde croît par diffusion des cations métalliques vers l'extérieur de la surface, ou par diffusion des anions oxydants vers le métal. Dans le cas du Zircaloy, il s'agit d'une diffusion des espèces oxydantes à travers la couche d'oxyde, conduisant à un développement de l'oxyde vers l'intérieur du matériau.

La Figure II-5 représente la prise de masse (en noir) et la vitesse d'oxydation (en gris) en fonction du temps d'un échantillon de Zircaloy-4 dans les conditions suivantes : H_2O/H_2 (13 hPa/10 hPa) à 530°C.

Lors de l'oxydation, la prise de masse augmente avec le temps. En début d'oxydation, l'évolution de la prise de masse est assimilée à une loi parabolique (modèle de Wagner). Lors de cette étape, la vitesse d'oxydation décroît. Cette phase cinétique est appelée « pré-transition ». Une transition a alors lieu pendant laquelle une accélération de la vitesse d'oxydation est observée. Cette étape de « transition » est alors suivie d'une nouvelle diminution de la vitesse d'oxydation, analogue à la phase de pré transition. Cette étape est nommée « post transition ». Le profil de la prise de masse en fonction du temps présente une succession de maxima [COX-4].

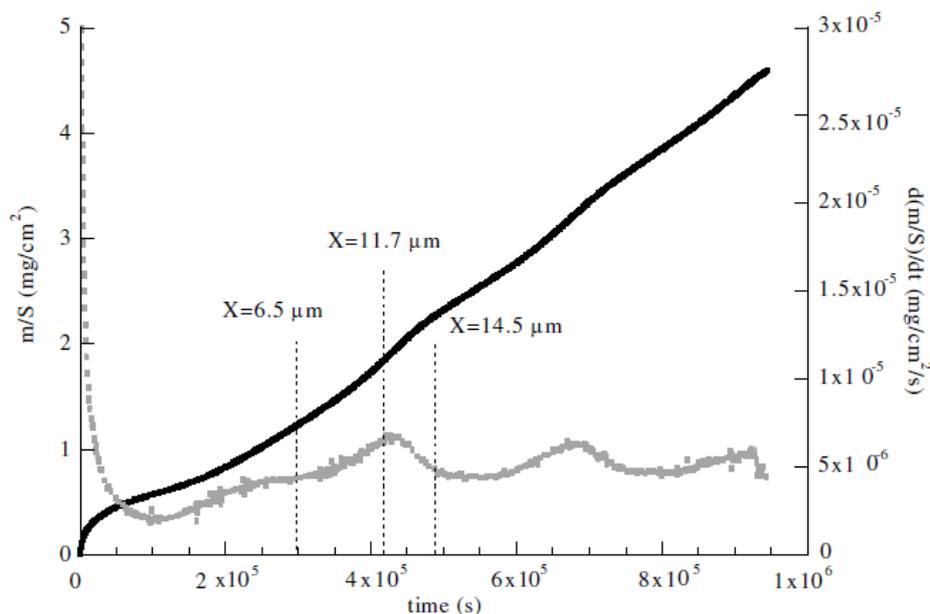


Figure II-5 : Gain de masse (en noir) et sa dérivée (en gris) en fonction du temps d'un échantillon de Zircaloy-4 à 530°C dans un mélange vapeur d'eau/hydrogène (13 hPa/10 hPa) [TUPIN].

Nous avons précédemment vu que la croissance de l'oxyde conduit à l'établissement de contraintes internes en compression. Celles-ci donnent lieu à la formation de fissures parallèles à l'interface métal/oxyde. Pendant la transition cinétique, les contraintes diminuent. Les fissures se propagent alors perpendiculairement à l'interface, se connectent à la surface (porosité ouverte) et offrent un accès direct au milieu oxydant. Cela se traduit alors par une augmentation de la vitesse d'oxydation.

Durant la phase pré-transitoire, l'oxyde formé est un oxyde dense et protecteur (Figure II-6a), contrairement à l'oxyde formé lors de la phase post transitoire qui est poreux du fait des nombreuses fissures présentes (Figure II-6b).

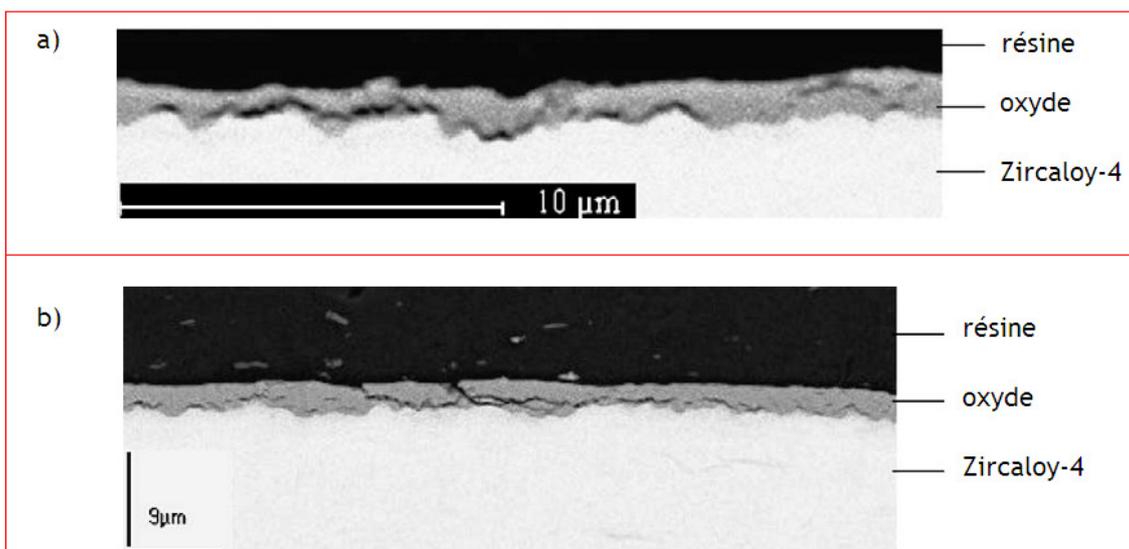


Figure II-6 : Clichés MEB a) d'un échantillon pré transitoire et b) post transitoire [TUPIN].

On constate alors que la nature de l'oxyde formé est un paramètre essentiel pour notre étude, et les conditions d'oxydation seront fixées par rapport à la morphologie souhaitée.

iii) Organisation des éléments d'alliage au sein de l'oxyde

Nous avons précédemment présenté les éléments d'alliage du Zircaloy-4 ainsi que leur organisation. Cette partie décrit leur arrangement au sein de la couche de Zircaloy-4 oxydé.

❖ Etain

Les études de D. Pêcheur [PECHEUR-2] ont montré la présence d'étain sous forme métallique. Lors que l'oxyde a passé la transition cinétique, la forme chimique majoritaire de cet élément est Sn^{4+} . Cependant, le rôle de l'étain dans l'oxydation de l'alliage n'est pas élucidé. En effet, l'étain peut être un précurseur de la transition cinétique, ou l'oxydation de l'étain peut être le résultat de cette transition.

Concernant sa localisation, des études par Microscopie Electronique à Transmission (MET) ont mis en évidence sa concentration aux joints de grains [TAKEDA] [COX-3]. D'après cette étude, au cours de laquelle le Zircaloy-4 est oxydé sous vapeur d'eau à 400°C, la concentration en étain est alors cinq fois plus importante aux joints de grains que dans le volume. Les analyses par rayons X ont identifié l'étain sous la forme SnO_2 ou Sn_3O_4 . D'autres études ont montré l'enrichissement en étain aux joints de grains [SUDARMINTO] et la présence d'étain en solution dans l'oxyde sous forme SnO_2 [SAWICKI].

❖ Fer et chrome

A l'aide d'une approche thermodynamique et d'analyses MET, D. Pêcheur a proposé un mécanisme d'oxydation du fer et du chrome [PECHEUR-1]. Cette organisation est résumée dans la Figure II-7.

Dans l'oxyde, à l'interface avec le métal, les précipités $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ ne sont pas oxydés. Le rapport Fe/Cr est le même que dans l'alliage. Au-delà de quelques nanomètres de l'interface, le zirconium des précipités s'oxyde et un léger appauvrissement en fer du précipité apparaît. Au-delà du micromètre, la plupart des précipités sont oxydés. A leur périphérie, une nouvelle

phase métallique Fe-Cr est observée, tandis que dans les précipités, le chrome est réparti de manière homogène. Dans la couche poreuse de l'oxyde, tous les précipités sont oxydés et le fer est mis en solution dans la couche d'oxyde. Il a également mis en évidence la présence des phases Fe_2O_3 et $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ dans les précipités [COX-3] [BOZZANO]. En réacteur, les précipités $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ s'amorphisent.

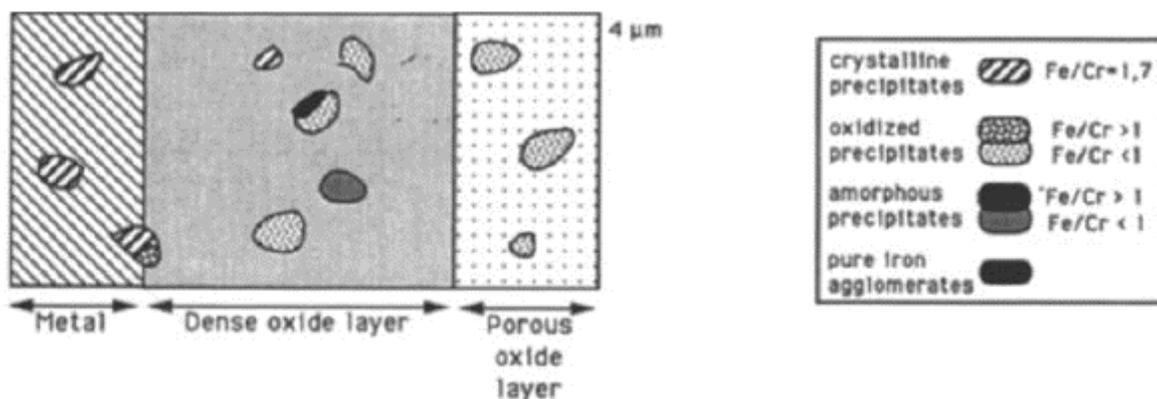


Figure II-7 : Organisation des éléments d'alliage dans la couche d'oxyde [PECHEUR-1]

1.d) Bilan : état de l'oxyde de Zircaloy-4 avant l'entreposage

L'étude bibliographique sur l'état du Zircaloy-4 en réacteur a mis en évidence les points suivants :

- en réacteur, la gaine en Zircaloy-4 s'oxyde sur ses faces externe et interne. L'oxyde formé est épais et post transitoire (épaisseur de l'ordre du micromètre). Il contient des fissures parallèles et perpendiculaires à l'interface métal/oxyde ;
- la couche d'oxyde formée contient des produits d'activation et des produits de fission.
- la gaine est également hydrurée, activée et contaminée ;
- l'étain se trouve dans l'oxyde sous la forme +IV. Sa concentration dans l'oxyde est égale ou supérieure à sa concentration dans l'alliage ;
- le fer et le chrome se trouvent sous leur forme oxydée près de la surface, d'un mélange Fe_2O_3 et d'un oxyde mixte $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ et sous forme de précipités $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ amorphisés à l'interface métal/oxyde.

Lors du cisailage, des contraintes supplémentaires vont être appliquées. Certaines coques obtenues seront pincées à leur extrémité. Ainsi, la couche d'oxyde peut être par le traitement mécanique, rendant alors le métal accessible aux milieux environnants.

Dans cette étude, la couche d'oxyde sera différente de celle obtenue en réacteur dans la mesure où l'oxydation sera effectuée sous oxygène et non sous irradiation neutronique et sous eau. Les échantillons que nous réaliserons seront donc considérés comme échantillons « modèles ».

2. Interactions solide/milieux d'étude

2.a) Interaction solide/milieu gazeux

A notre connaissance, aucune étude concernant l'effet de la radiolyse de l'air humide sur la zircone n'a été réalisée jusqu'ici. Dans le cadre des études sur l'évolution des surconteneurs en aciers, des études relatives au fer ont montré l'influence de l'eau et de sa pression partielle

dans l'oxydation du métal [LAPUERTA-2]. Notre problème n'étant pas celui de l'oxydation du zirconium mais plutôt lié à l'interaction entre l'eau et l'oxyde déjà formé, nous nous intéresserons d'abord au phénomène d'adsorption des gaz et en particulier d molécules d'eau à la surface des oxydes.

L'adsorption gazeuse est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz se fixent sur des surfaces solides (des adsorbants) soit par physisorption, soit par chimisorption.

La physisorption est un processus non activé, renversable, assez proche de la condensation d'une vapeur, et pour lequel les forces d'interaction avec le solide sont du type Van der Waals. La chimisorption met en jeu des énergies de liaison beaucoup plus fortes (de l'ordre de grandeur des liaisons chimiques). Il peut y avoir chimisorption moléculaire ou dissociative, l'interaction molécule/surface dépendant fortement de la nature des molécules et de la surface considérées. A des températures proches de la température ambiante, l'interaction H₂O/oxyde se caractérise par une chimisorption dissociative conduisant à des ions hydroxydes localisés, sur lesquels peuvent être physisorbées des molécules d'eau formant un réseau tridimensionnel dit « multi-couche ». En présence de pores (fissures) de rayon supérieur à 2 nm, la physisorption de l'eau peut conduire, pour des pressions de vapeur d'eau de plus en plus fortes, au phénomène de condensation capillaire [RODIER]. L'adsorption physique de certains gaz (N₂ à 77 K par exemple) est couramment utilisée pour la mesure de la surface spécifique des poudres, notamment par la méthode BET. Elle consiste à construire l'isotherme d'adsorption (quantité adsorbée à l'équilibre) en fonction de la pression du gaz.

La Figure II-8 représente l'allure typique d'un isotherme d'adsorption sur un solide poreux. L'axe des abscisses P/P_0 est le rapport de la pression partielle du gaz à la pression d'équilibre de condensation.

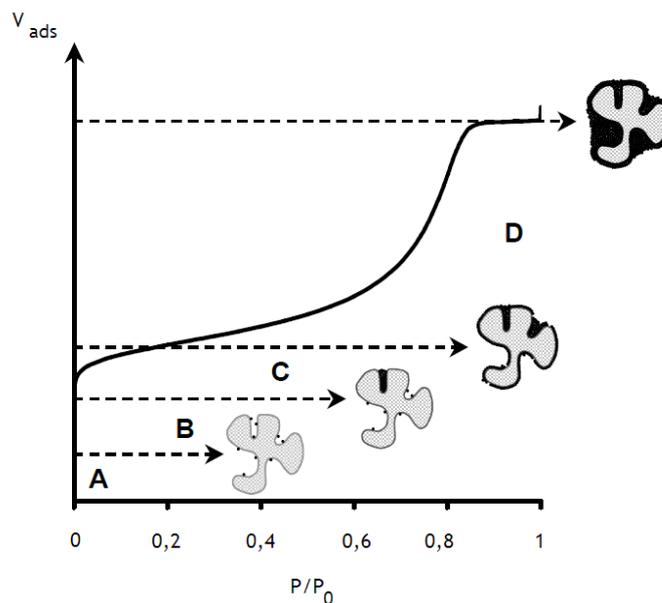


Figure II-8 : Interprétation d'un isotherme d'adsorption : A : adsorption du gaz sur les « centres actifs » de la surface, B : les micropores se remplissent, C : adsorption progressive jusqu'à la constitution d'une monocouche, D : adsorption multimoléculaire, entre 0,8 et 1 : condensation capillaire.

Pour une valeur donnée de P/P_0 , les molécules de gaz physisorbées contribuent à la formation d'un film dont l'épaisseur statistique est d'autant plus grande que P/P_0 est élevé. Aux faibles P/P_0 , l'adsorption sera plutôt localisée sur les sites les plus réactifs, tandis que pour les fortes valeurs de P/P_0 , l'adsorption se produit en « multi-couches » (Figure II-9)

❖ Etude de la formation et de la dissolution de la zircone sous irradiation gamma

Cette partie synthétise les études menées dans un milieu liquide irradié ou dans un liquide de composition proche de l'eau de resaturation des sites de stockage.

Dans leur étude, Y. Nishino et al. ont étudié la formation et la dissolution de la couche d'oxyde de Zircaloy dans l'eau et sous irradiation gamma [NISHINO]. Les expériences de dissolution ont été réalisées dans l'eau pure et en milieu basique (pH = 9,6), à 25°C pendant 200 heures sous et hors irradiation gamma. La dose délivrée dans l'eau est de 72 000 kGy. Ils ont également réalisé des essais avec des échantillons de zircone stabilisée avec de l'oxyde d'yttrium (8% molaire) à 288°C dans les mêmes conditions de temps et d'irradiation.

La dissolution de la zircone a été suivie par diffraction des rayons X (DRX) et par mesure de la perte de poids des échantillons. La Figure II-11 présente les résultats obtenus pour la zircone stabilisée.

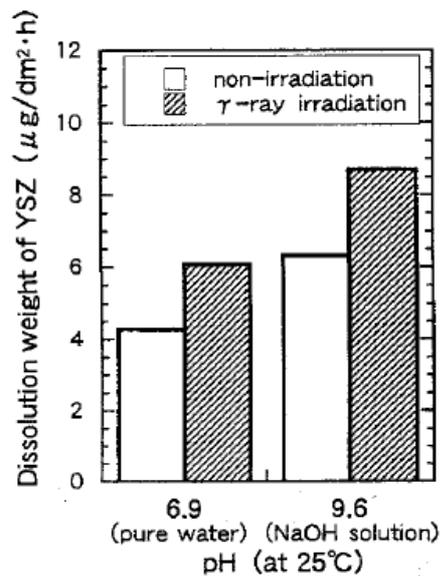


Figure II-11 : Dissolution de la zircone stabilisée à 288°C dans l'eau pure

On observe un relâchement plus important à pH basique en accord avec la Figure II-10. On constate également que la dissolution est plus importante dès que l'eau a été irradiée. Le mécanisme proposé par les auteurs et illustré par la Figure II-13, s'appuie sur les diagrammes de Pourbaix du zirconium [POURBAIX] représenté par la Figure II-12.

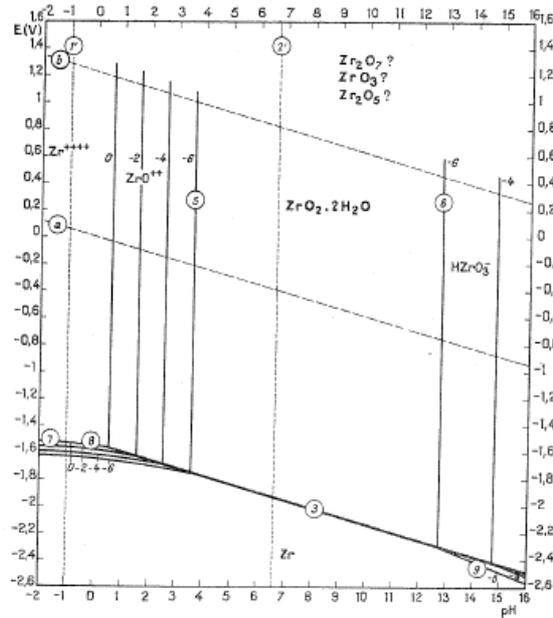


Figure II-12 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système zirconium-eau à 25°C [POURBAIX]

Les équilibres en fonction du pH sont :

- pour $\text{pH} < 6,6$: $\text{ZrO}_2 + 2\text{H}^+ = \text{ZrO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- pour $\text{pH} > 6,6$: $\text{ZrO}_2 + \text{OH}^- = \text{HZrO}_3^-$

L'adsorption dissociative de l'eau à la surface de l'oxyde puis les échanges entre les groupements OH et les espèces radiolytiques (espèces issues de la radiolyse de l'eau) pourraient favoriser la formation de HZrO_3^- qui passerait ensuite en solution.

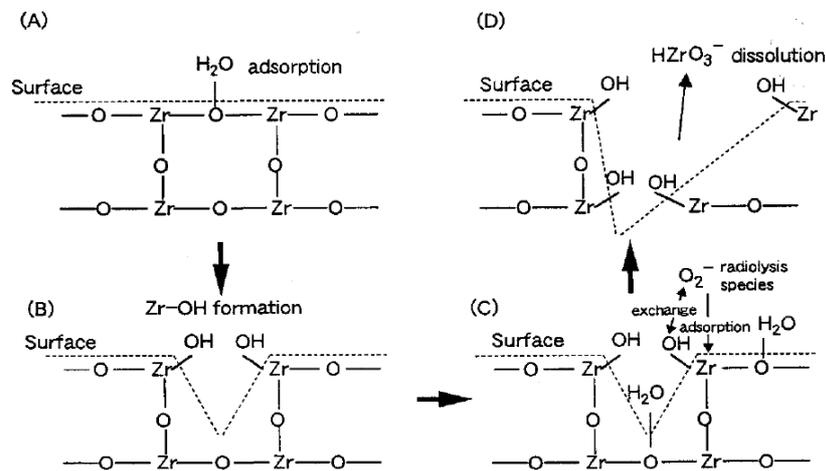


Figure II-13 : Mécanisme de dissolution de la zircone sous eau [NISHINO]

La formation des espèces radiolytiques semble donc accélérer le mécanisme de dissolution.

❖ Etude de la solubilité de la zircone dans une eau de composition proche de l'eau de re-saturation

Nous avons précédemment vu que la solubilité de la zircone en eau pure est maximale aux pH extrêmes. Dans le cadre du stockage en couche géologique profonde, le pH de l'eau de re-saturation est de l'ordre de 9 et la composition de l'eau est complexe. Les valeurs de la solubilité de la zircone à ce pH sont calculées à l'aide de données thermodynamiques et sont inférieures à 10^{-8} mol.L⁻¹. Ces valeurs indiqueraient une bonne tenue de la zircone, cependant cela ne tient pas compte des autres composés présents en solution. Des études expérimentales ont été dédiées à la solubilité de la zircone dans une solution contenant des espèces carbonatées. En effet, l'eau de re-saturation en contient. Cela est intéressant pour notre étude dans la mesure où une des solutions aqueuses étudiées contiendra des carbonates.

Les travaux menés par E. Curti et al. ont abouti à un modèle de spéciation basé sur la réaction de dissolution de la zircone monoclinique suivante :



L'ion Zr^{4+} réagirait ensuite avec de nombreuses espèces pour former des composés tels que $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$, $\text{Zr}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ et $\text{Zr}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$. Suite à l'établissement de leur modèle, les auteurs ont conclu que l'espèce minoritaire dans la spéciation du zirconium est $\text{Zr}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$. La Figure II-14 illustre leur résultat.

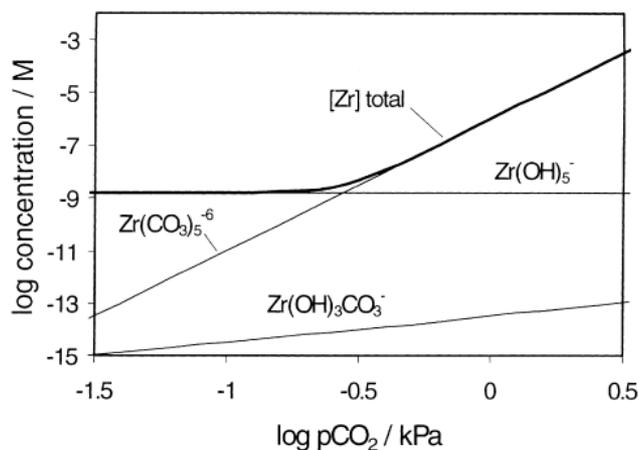


Figure II-14 : Spéciation du zirconium en équilibre avec la zircone monoclinique en fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone, pour un pH égal à 9 [CURTI]

Les auteurs ont mis en évidence une augmentation de la solubilité de la zircone avec la concentration d'espèces carbonatées en solution. La solubilité est supérieure à celle prévu par la Figure II-10. Elle augmente jusqu'à 10^{-4} mol.L⁻¹.

En résumé, le rapport de la pression partielle d'eau sur la pression de vapeur saturante détermine l'épaisseur statistique de la couche adsorbée à la surface d'un solide non poreux ou macroporeux. Le choix de la pression partielle d'eau dans l'air permet de se placer dans le cas d'une adsorption d'eau localisée ou sous forme de multi-couche.

En milieu liquide, le comportement de la zircone est mieux connu. Sa solubilité en solution varie en fonction du pH. Elle est maximale pour les pH extrêmes (inférieur à 2 et supérieur à 12). Cependant, à pH intermédiaire, et plus précisément, à un pH de 9, la présence de carbonate augmente la valeur de la solubilité de l'oxyde en solution. Une mise en solution de la zircone est également observée lorsqu'elle au contact d'une solution irradiée. En effet, les espèces radiolytiques issues de la radiolyse de la solution favorisent la formation du composé HZrO_3^- qui se dissout alors dans l'eau.

3. La radiolyse

Nous avons vu précédemment que les déchets de type CSD-C seront successivement en contact d'une atmosphère gazeuse puis d'une fine pellicule d'eau. A chaque instant, ces colis seront radioactifs dans la mesure où ils contiennent des radioéléments à vie longue et de moyenne activité. L'air humide, puis l'eau, seront soumis à des rayonnements α , β et γ . Ces irradiations initient le phénomène de « radiolyse », au cours duquel les molécules constitutives des deux milieux seront excitées ou ionisées puis se recombineront ou non. La partie suivante présentera différentes notions telles que les interactions entre un rayonnement ionisant et la matière, les mécanismes de la radiolyse de l'air et de l'eau.

3.a) Interaction rayonnement matière

i) Notions fondamentales

Il existe différents types de rayonnement. Selon leur nature, les interactions avec un milieu traversé est différent. Les irradiations réalisées au cours de l'étude utilisant des protons et des gammas, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux interactions entre la matière et les particules chargées et entre la matière et les photons.

❖ Interactions particules chargées/matière

En ce qui concerne les particules chargées, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux ions. Ils ionisent et excitent les molécules du milieu qu'ils traversent en lui cédant une partie de leur énergie. Cette perte s'effectue par collisions inélastiques avec les électrons du milieu. A haute énergie (de l'ordre de 1000 MeV), le passage de ces particules chargées donne lieu à l'émission d'un rayonnement de freinage. A plus faible énergie (de l'ordre du MeV et du keV), les particules chargées de haute énergie traversent le milieu sans être déviées de leur trajectoire. La trajectoire des ions est alors rectiligne. Enfin, à plus faible énergie, leur parcours est ératique.

❖ Interactions photons/matière

Les photons gamma perdent une grande partie de leur énergie lors de leur interaction avec les atomes de la matière traversée. Selon l'énergie initiale et le numéro atomique du milieu, l'interaction s'effectue par effet photoélectrique, effet Compton ou par création de paires d'électrons ainsi que le montre la Figure II-15.

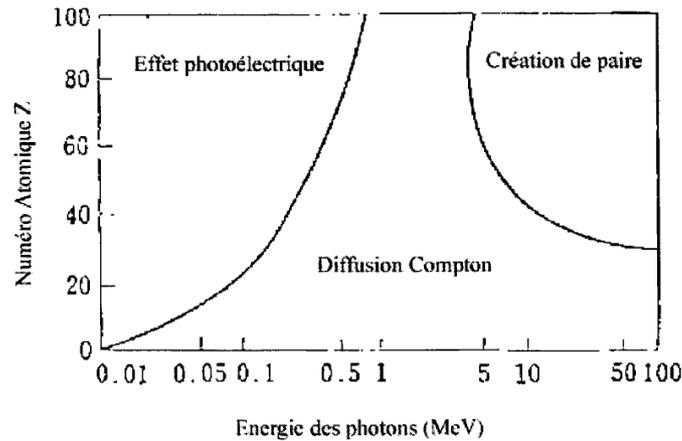


Figure II-15 : Contribution des différentes interactions en fonction du numéro atomique du matériau et de l'énergie du photon [TABATA]

- Les photons de faible énergie cèdent une partie de leur énergie à un électron lié. Cet électron est alors éjecté de l'atome avec une énergie égale à la différence entre l'énergie initiale du photon et l'énergie de liaison de l'électron. Le photon incident est diffusé avec une énergie inférieure à son énergie initiale. Cet effet est appelé l'effet photoélectrique.
- Lors de l'effet Compton, une partie de l'énergie du photon est cédée à un électron libre. L'électron rencontré est accéléré et sa trajectoire modifiée. L'énergie du photon incident diminue.
- Lorsque l'énergie du photon incident est supérieure à 1,02 MeV, ce photon donne naissance à une paire électron – positron. C'est le phénomène de matérialisation (ou création de paire).

❖ Transfert d'Énergie Linéique ou « TEL »

Le paramètre permettant de traduire la densité de ces ionisations est le Transfert d'Énergie Linéique. Il s'exprime en $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ (l'unité officielle est le $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$). Il est défini comme étant la perte d'énergie de la particule chargée incidente par unité de longueur parcourue dans le milieu.

Le Tableau II-3 donne des valeurs de TEL dans l'eau pour différents rayonnements. Il est important de noter que le TEL n'est pas défini pour un rayonnement électromagnétique, on considère alors le TEL des électrons Compton qui sont les électrons secondaires éjectés.

Rayonnement	TEL en $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$
Rayon γ du ^{60}Co (1,17 et 1,33 MeV)	0,2 – 0,3
Protons de 1 MeV	28
Protons de 100 MeV	0,65
Particule α de 5,3 MeV	92
Ion carbone de 25 MeV	520

Tableau II-3 : Valeurs de TEL dans l'eau pour différents rayonnements [FERRADINI]

Remarques :

- Compte tenu des milieux d'études, la perte d'énergie provient essentiellement des chocs avec les électrons du milieu et non les noyaux du milieu. La perte d'énergie est donc majoritairement électronique.
- Il est à noter que le TEL est à distinguer du pouvoir d'arrêt. Celui-ci est défini comme étant la perte moyenne d'énergie d'une particule par distance parcourue. Le TEL va traduire l'énergie cédée au milieu par une particule. La valeur du TEL est indépendante du milieu traversé, tandis que le pouvoir d'arrêt évalue la distance à laquelle une particule va être arrêtée dans un milieu donné.

❖ Courbe de Bragg

Lorsqu'une particule traverse un milieu, elle perd de plus en plus d'énergie par unité de longueur, puis l'énergie diminue brutalement. En terme de TEL, cela signifie que celui-ci augmente jusqu'à un maximum et chute. Ce maximum est appelé le pic de Bragg. La densité d'ionisation du milieu est liée au TEL, plus celui-ci est élevé, plus la densité d'ionisation est grande.

La Figure II-16 représente le TEL en fonction de l'énergie des protons dans l'eau, déterminé à l'aide du programme de calcul SRIM [ZIEGLER].

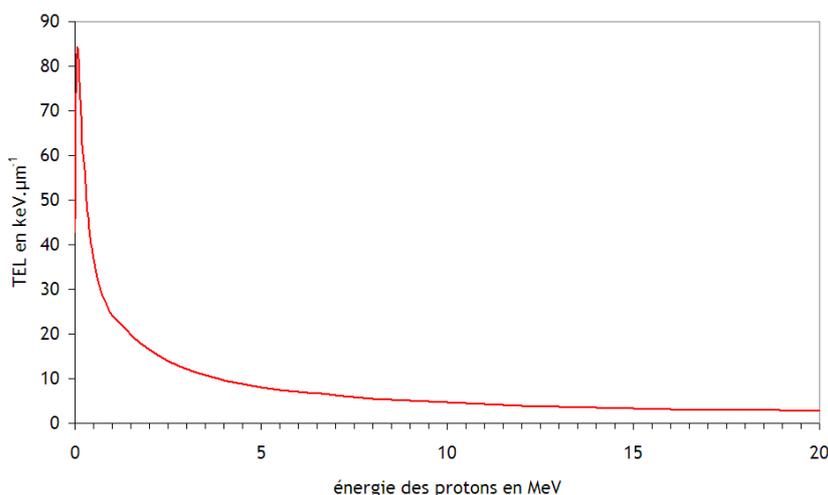


Figure II-16 : Evolution du TEL en fonction de l'énergie des protons. Cette courbe a été obtenue à l'aide du logiciel SRIM [ZIEGLER].

3.b) Mécanisme de la radiolyse et définition du rendement radiolytique

❖ Mécanisme général de la radiolyse

Lorsqu'une particule chargée ou un photon traverse un milieu donné, les molécules constitutives du milieu vont être excitées ou ionisées en fonction de l'énergie du rayonnement incident (étape physique). Les molécules se dissocient, formant alors des espèces radicalaires, dont la durée de vie est extrêmement courte (étape physico-chimique). Celles-ci se recombinent alors pour former de nouvelles espèces moléculaires ou radicalaires (étape chimique). Un grand nombre de réactions de recombinaison expliquent la formation des nouvelles espèces.

Ce mécanisme est valable aussi bien dans l'air que dans l'eau. Cependant, des différences apparaissent du point de vue des bilans des espèces formées. En effet, dans un gaz, les entités diffusent librement et ne sont pas confinées dans la trajectoire du rayonnement incident. L'effet de TEL est donc peu important. Les espèces intermédiaires ont une durée de vie plus importante que dans le cas de la radiolyse de l'eau dans la mesure où la probabilité de rencontre de ces espèces est plus faible.

❖ Définition du rendement radiolytique

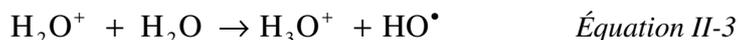
La formation d'espèces radicalaires et moléculaires est le résultat de la radiolyse de l'air et ou de l'eau. On définit le rendement radiolytique comme la quantité d'espèces formées ou détruites dans le milieu pour une absorption d'énergie égale à 100 eV. L'unité S.I. est en mol.J⁻¹, l'unité couramment utilisée est en molécule/100 eV. G(x) désigne le rendement radiolytique primaire de l'espèce x.

3.c) Radiolyse des gaz

Dans le cas de la radiolyse des gaz, la composition du milieu gazeux est un paramètre important à prendre en compte. Il est nécessaire de connaître les espèces radiolytiques issues de l'irradiation de chaque constituant de l'air (O₂, N₂ et H₂O en cas d'air humide) mais également leurs interactions dans le cas d'un mélange. Nous verrons ainsi l'importance de la présence de vapeur d'eau dans l'air sur les espèces radiolytiques formées et leur rendement.

❖ Echelle de temps du processus [ARMSTRONG]

Entre 10⁻¹⁶ et 10⁻¹³ secondes après le passage du rayonnement, les molécules sont excitées et/ou ionisées (espèces primaires). Entre 10⁻¹³ et 10⁻¹⁰ secondes, elles se dissocient. Entre 10⁻¹⁰ et 10⁻⁸ secondes, les espèces radicalaires réagissent entre elles. Parmi les réactions possibles, la présence d'eau va donner lieu à la formation de clusters selon les réactions suivantes :



La constante de vitesse de cette réaction est 1,26.10⁻⁹ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ [DIXON]. L'ion H₃O⁺ va alors réagir avec H₂O pour former le composé H⁺(H₂O)₂ [WAYNE]. Le produit de la réaction va également réagir avec une molécule d'eau pour former H⁺(H₂O)₃, jusqu'à la formation du cluster H⁺(H₂O)_n.

Les produits stables de la radiolyse sont formés une seconde après le début de l'irradiation.

❖ Rendements radiolytiques et bilan des espèces moléculaires formées

Le Tableau II-4 répertorie les espèces primaires formées dans les gaz O_2 , N_2 et H_2O purs. Pour obtenir le rendement dans l'air, il faut multiplier le rendement radiolytique par sa fraction massique du gaz pur dans l'air.

Gaz radiolysé	Espèces primaires formées	G en molécule.100 eV ⁻¹
O_2	O_2^{+*}	2,07
	O_2^*	1,90
	O	1,41
	O^+	1,23
	O^*	0,18
	e^-	3,30
N_2	N_2^{+*}	2,27
	N_2^*	0,29
	N^+	0,69
	N	3,05
	e^-	2,96
H_2O	H_2O^+	1,99
	OH	4,17
	H	4,07
	H^+	0,67
	OH^+	0,57
	O	0,46
	H_2	0,51
	H_2^+	0,01
	e^-	3,30

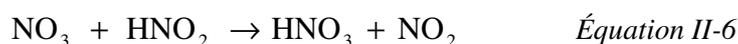
Tableau II-4 : Espèces formées et rendements radiolytiques primaires lors de l'irradiation électronique de gaz pur O_2 et N_2 [WILLIS]

Les réactions des espèces primaires entre elles et avec les espèces radicalaires donnent lieu à la formation d'espèces moléculaires. Le milieu est alors globalement oxydant dans la mesure où de l'ozone et du dioxyde d'azote sont formés. En air sec, l'espèce N_2O_5 est également formée, tandis qu'en air humide on forme alors HNO_2 et HNO_3 .

Espèces produites	Air sec		Air humide	
	Vitesse de production en ppm.mA-1.min-1	Pourcentage relatif	Vitesse de production en ppm.mA-1.min-1	Pourcentage relatif
O ₃	7,9x10 ⁻²	1	7,6x10 ⁻²	1
NO ₂	7,7x10 ⁻³	0,10	5,6x10 ⁻³	0,07
N ₂ O ₅	1,2x10 ⁻²	0,15		
HNO ₃			1,4x10 ⁻²	0,19
HNO ₂			7,1x10 ⁻⁴	0,009

Tableau II-5 : Rendement radiolytique, vitesse de production et pourcentage relatif des espèces stables produites lors de la radiolyse de l'air sec et de l'air humide [KANDA-1], [ARMSTRONG].

La principale différence entre l'air sec et l'air humide est donc la formation de HNO₃. Différentes explications sur sa formation sont connues parmi lesquelles [KANDA-1], [NAGAISHI] :



Il est intéressant de noter que le rendement en acide nitrique est proche après irradiation par proton ou par rayonnement électromagnétique. Il est respectivement de 1,46 +/- 0,12 pour des protons de 32 MeV [KANDA-2] et de l'ordre de 1,5 pour un rayonnement gamma [LESS].

3.d) Radiolyse de l'eau

i) Espèces produites en fonction du temps

La radiolyse de l'eau, comme la radiolyse de l'air, est constituée des trois étapes :

- physique,
- physico-chimique,
- chimique.

La Figure II-17 représente les évènements en fonction du temps.

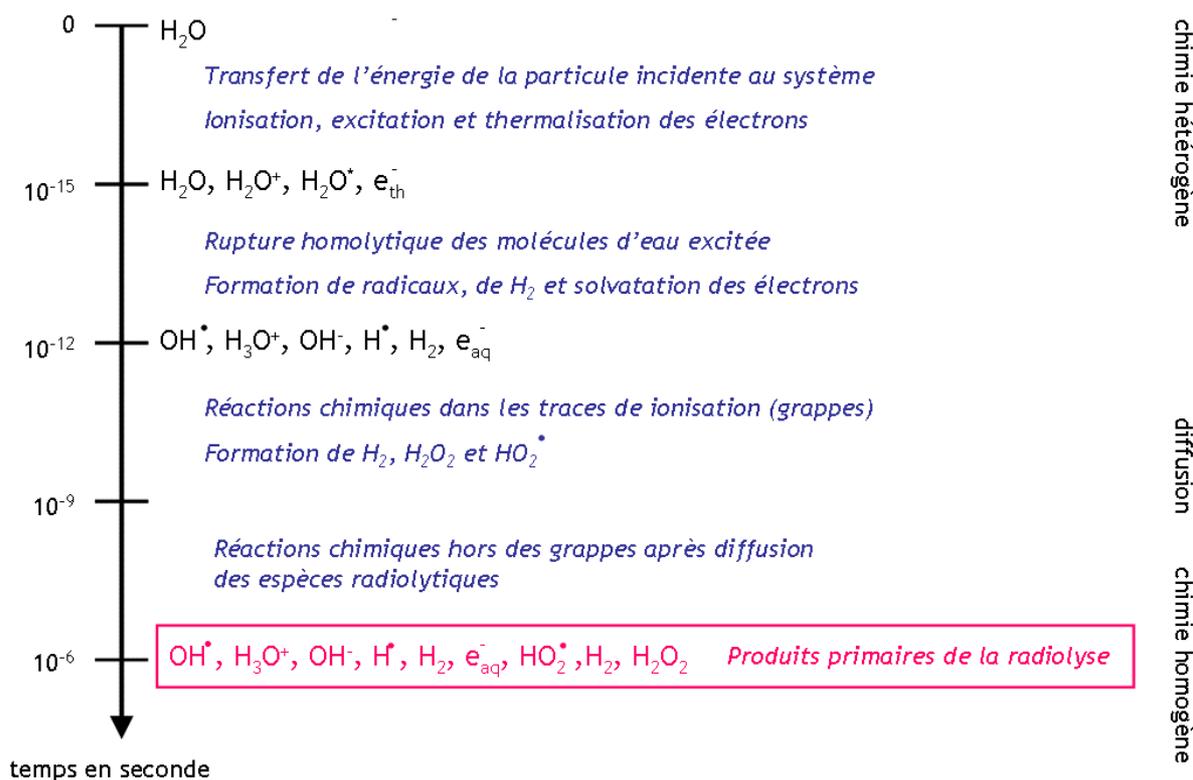
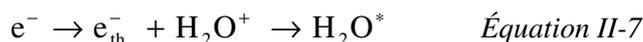


Figure II-17 : Chronologie des événements initiaux de la radiolyse [WASSELIN]

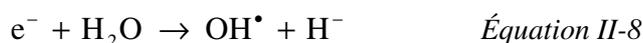
Sous rayonnement, l'eau se décompose donc pour former H₂O^{*} et H₂O⁺.

Lors de l'ionisation, des électrons, appelés électrons de subexcitation sont formés [FRONGILLO]. Ces derniers peuvent [BERNAS] :

- se recombiner avec leur ion parent :



- interagir avec une molécule d'eau pour former le dihydrogène et le radical OH^{*}

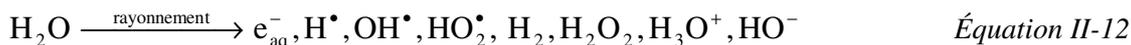


Lors de l'étape physico-chimique, la formation de l'ion H₂O⁺ n'est pas stable et il va réagir avec une molécule d'eau pour former l'ion H₃O⁺ et le radical OH^{*}.

Lors de la troisième réaction chimique, la diffusion des espèces radicalaires conduit à un équilibre chimique au cours duquel les espèces moléculaires, telles que H₂O₂ et H₂, se forment.



Dans un premier temps, les réactions entre les radicaux ont lieu dans les régions où le passage de la particule chargée a donné lieu à une ionisation. Ces zones sont appelées grappes. Entre 10^{-11} et 10^{-8} secondes, la concentration élevée des radicaux favorise leur recombinaison et la formation des produits moléculaires (espèces primaires). Puis ces espèces diffusent dans la masse de la solution. De nombreuses espèces intermédiaires peuvent être formées telles que $O_2^{\bullet-}$ ou O_2^{\bullet} . Lors de cette phase de chimie homogène, de nouvelles réactions peuvent avoir lieu entre les radicaux et le soluté ou les radicaux de différentes grappes. Après 10^{-6} secondes, la distribution des espèces radiolytiques est considérée comme étant homogène. Le résultat de la radiolyse de l'eau est résumé par l'équation suivante où les produits primaires de radiolyse sont présentés.



Il est à noter que la radiolyse de l'eau ne donne pas lieu à la formation d' HNO_3 .

Cas particulier : le radical superoxyde

Ce radical superoxyde HO_2^{\bullet} se forme à haut TEL. Il se forme lors de la phase hétérogène. Différents mécanismes sont avancés pour en expliquer la formation :

↪ réaction entre H_2O_2 et le radical hydroxyle pendant l'étape de chimie hétérogène :



Du point de vue cinétique, cette réaction ne permet pas d'expliquer le rendement en HO_2^{\bullet} .

↪ réaction entre le radical OH^{\bullet} et la forme basique de H_2O_2 [SCHWARTZ] :



↪ dans le domaine de la picoseconde, réaction entre l'hydrogène radicalaire et l'oxygène moléculaire issue dans l'interaction de deux molécules d'eau excitées [BURNS] :



↪ réaction entre le radical OH^{\bullet} et un atome d'oxygène [KUPPERMANN]

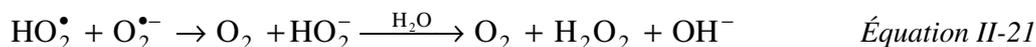
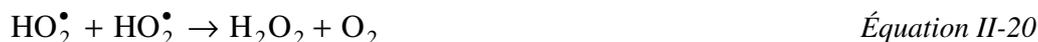


Cet atome d'oxygène pourrait être un produit primaire de la radiolyse de l'eau en phase liquide.

↪ la multionisation [FERRADINI] au cours de laquelle soit deux électrons ou plus peuvent être éjectés de la même molécule dans une succession d'ionisation ou en une seule interaction donnant lieu à la formation du radical superoxyde :



Ces différentes explications quant à la formation du radical montrent que celle-ci n'est pas clairement établie. Cependant, il est su que ce radical a une durée de vie plus longue en milieu alcalin, de l'ordre de la seconde. En effet, le radical disparaît suivant les réactions de dismutations suivantes :



La constante de vitesse de cette réaction, qui dépend du pH, diminue à partir d'un pH de 7.

↳ Quelque soit le type de rayonnement ionisant, en milieu aéré, le radical superoxyde peut se former suivant des réactions entre l'oxygène et l'électron aqueux ou le radical hydrogène :



La solution contient alors le radical sous ses formes protonées et déprotonées en proportion dépendantes du pH (Equation V-3).

ii) Structure des dépôts d'énergie

Nous avons vu que lors du passage d'un rayonnement, des excitations et des ionisations se produisent le long de la trajectoire des particules ionisantes. La géométrie des traces formées dépend du type de rayonnement.

Dans le cas des photons, ou des électrons, les zones d'ionisation sont fonction de la quantité d'énergie E déposée :

- E < 100 eV : formation de grappes,
- 100 eV < E < 500 eV : formation de gouttes où les dépôts d'énergie sont plus proches que dans les grappes,
- 500 eV < E < 5 000 eV : les grappes sont proches, forment une trace cylindrique.

Dans le cas des particules chargées, les zones précédemment décrites se recouvrent. La trace de forme cylindrique se compose de deux parties :

- une « gaine » d'ions positifs et d'électrons dans laquelle la densité d'ionisation est la plus élevée. C'est dans cette région, appelée le cœur de la trace, que les produits moléculaires sont produits.
- la pénombre de la trace. Cette région correspond aux électrons éjectés. Lors de leur parcours, ils cèdent une partie de leur énergie par collisions. Une cascade d'ionisation a lieu. La majorité des produits radicalaires sont formés dans cette région.

La Figure II-18 représente les traces d'ionisation induites par particules chargées.

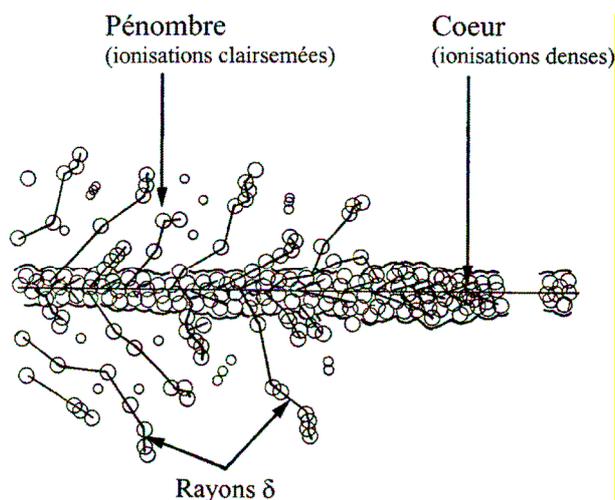


Figure II-18 : Représentation schématique du nuage d'ionisation autour de la trace d'une particule chargée [FERRADINI]

iii) Rendements radiolytiques

Le Tableau II-6 présente un bilan des rendements radiolytiques de l'eau déminéralisée à la température ambiante irradiée pour des rayonnements différents.

Rayonnement	G (e_{aq}^-)	G (HO^\bullet)	G (H_2)	G (H_2O_2)
γ du ^{60}Co	2,65	2,8	0,45	0,7
Protons de 1 MeV	0,8	1,0	0,88	1
Protons de 4,5 MeV	1,2	1,6	0,7	0,7

Tableau II-6 : Rendements radiolytiques des espèces radicalaires et moléculaires principales lors de la radiolyse de l'eau, en fonction des types de rayonnement [FERRADINI] [FRONGILLO]

La nature du rayonnement, ou l'énergie des particules chargées étant différentes, le TEL est également différent influençant alors le rendement radiolytique. Le TEL a donc un effet sur le rendement radiolytique. La partie suivante détaille les effets de divers paramètres, tels que le TEL, le pH ou la composition de l'eau, sur les rendements radiolytiques.

iv) Paramètres influençant la radiolyse de l'eau

❖ TEL

Lorsque le TEL augmente, la densité d'ionisation augmente. La concentration de radicaux formés est alors élevée. La probabilité de recombinaison de ces espèces est donc plus importante. Cela explique pourquoi le rendement en espèces moléculaires, telles que H_2O_2 et H_2 , augmente avec le TEL, tandis que les rendements en e_{aq}^- et HO^\bullet diminuent ainsi que l'illustre la Figure II-19.

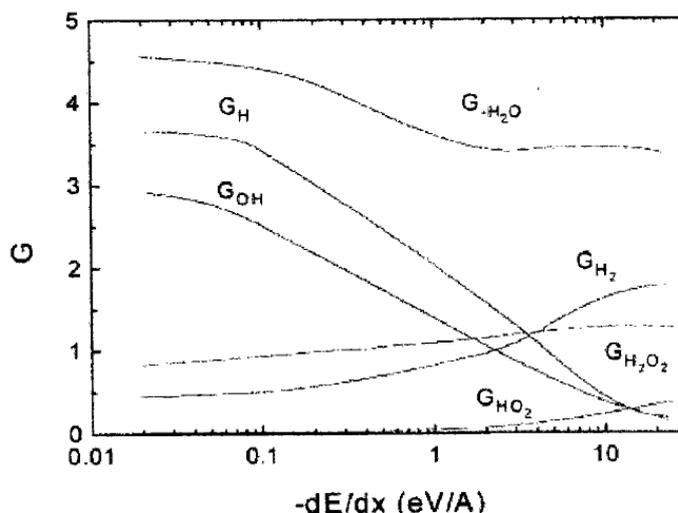


Figure II-19 : Evolution des rendements des produits radiolytiques en molécules/100eV en fonction du TEL [TABATA]

On remarque la formation du radical superoxyde à TEL élevé.

❖ pH

La Figure II-20 représente les rendements radiolytiques des principaux produits de radiolyse, en fonction du pH.

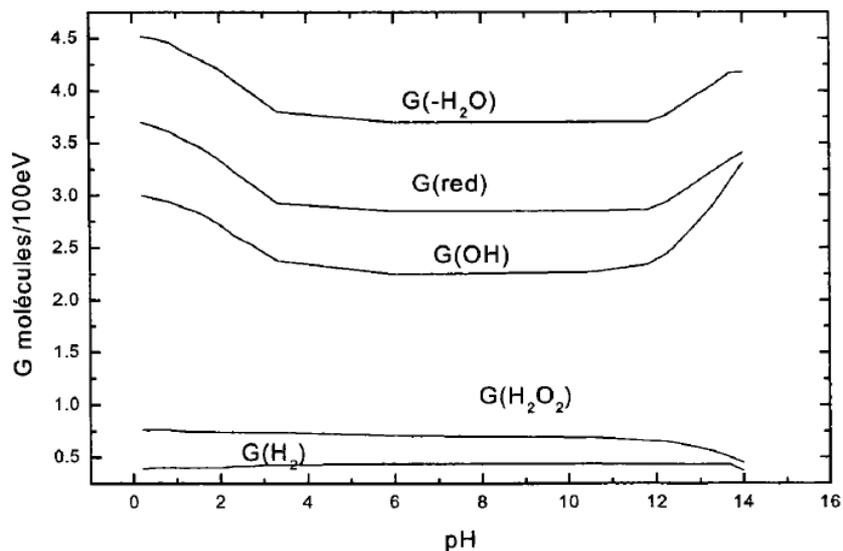


Figure II-20 : Evolution des rendements radiolytiques en fonction du pH [HAYON]

Entre les valeurs de pH de 3 à 12, le rendement de décomposition de l'eau $G(-H_2O)$ reste constant. Cependant, les variations de pH peuvent induire des variations des constantes de diffusion et de la réactivité. En effet :

- lorsque $\text{pH} < 3$, H^\bullet diffuse plus rapidement que les électrons, la probabilité de réaction avec les autres radicaux augmente,
- lorsque $\text{pH} > 12$, le radical OH^\bullet est sous la forme $\text{O}^{\bullet-}$, moins réactive. La probabilité de combinaison pour former H_2O_2 est donc moins importante. [FERRADINI].

❖ Présence de capteurs

Un radical R^\bullet issu de la radiolyse de l'eau peut réagir avec un autre radical suivant la réaction :



Un soluté S , peut également réagir avec ce radical pour former un produit P :



Les constantes de vitesses sont notées k_{RR} et k_{RS} .

Le soluté S capture donc ces radicaux R^\bullet qui ne pourront plus réagir dans les grappes. On définit alors le pouvoir de capture du soluté S comme le produit de k_{RS} par la concentration en soluté. Ce produit s'exprime en s^{-1} et son inverse traduit la durée de vie du radical en présence du soluté. Lorsque la concentration en soluté augmente, l'inverse du produit de capture diminue, tout comme la durée de vie des radicaux. La quantité de produit moléculaire diminue donc également. Le rendement en H_2O_2 est donc inférieur à ce qu'il serait en l'absence de soluté du fait de la compétition entre les deux réactions (Equation II-24 et Equation II-25).

❖ Débit de dose

Le débit de dose correspond à l'énergie déposée dans un volume donné (dose délivrée) par unité de temps. Il s'exprime en $Gy.s^{-1}$. Les effets de l'augmentation du débit de dose sont similaires à ceux du TEL. Lorsque le débit de dose augmente, la densité d'ionisation. Le nombre de radicaux formé est donc plus important et favorise la formation d'espèces moléculaires. L'augmentation du débit de dose se traduit donc par une augmentation des produits moléculaires au détriment des espèces radicalaires.

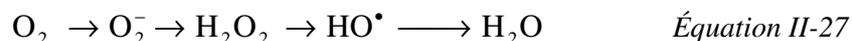
❖ Influence de la présence d'oxygène

O_2 est un gaz soluble dans l'eau. Sa concentration dans l'eau à la pression atmosphérique et à température ambiante est de l'ordre de $2,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'atome d'oxygène se caractérise par le fait qu'il peut échanger quatre électrons. La réaction globale s'écrit :



Cependant, cette réaction passe par des intermédiaires :



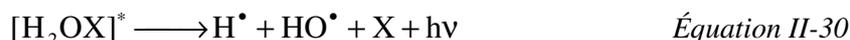
Lorsque l'eau est aérée, on observe donc la formation de peroxyde d'hydrogène.

❖ Rôle de la zircone dans les rendements radiolytiques

Une étude a montré l'influence de quatre oxydes, BeO , SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 sur les rendements radiolytiques des espèces H_2 , O_2 et HO^\bullet [RAMASUBRAMIAN]. La zircone, plus particulièrement, favoriserait la réduction des espèces HO_2 et O_2 par émission d'électrons dans l'oxyde.

Elle peut également jouer le rôle de catalyseur [CECAL]. Sous l'effet du rayonnement gamma, un catalyseur est activé puis forme un complexe instable avec l'eau. La décomposition de ce

complexe donne alors lieu à la formation des espèces radicalaires H^\bullet et HO^\bullet . Les réactions se produisant lors de la radiolyse induite par rayonnement gamma peuvent être présentées ainsi :



La recombinaison des radicaux H^\bullet donnant l'hydrogène moléculaire, on comprend pourquoi les auteurs ont analysé sa production par spectrométrie de masse. La présence des catalyseurs testés, parmi lesquels la zircone, a donné lieu à une quantité d'hydrogène détecté plus importante. L'explication avancée est que la production des espèces radiolytiques est facilitée par le complexe activé. Ceci est illustré par la Figure II-21.

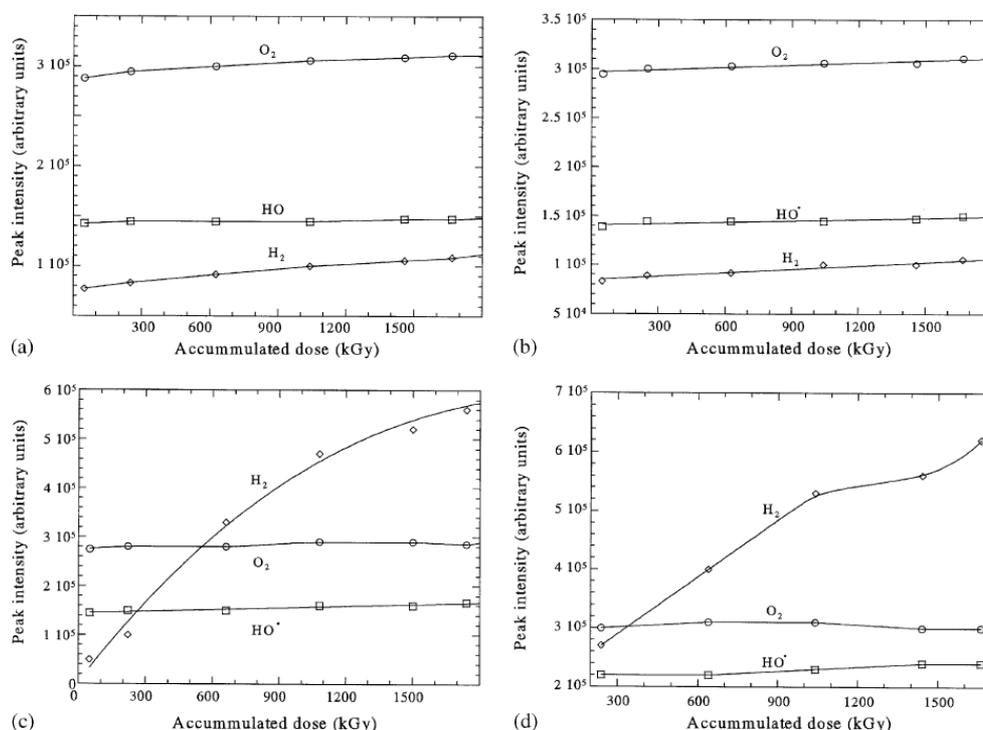


Figure II-21 : Variation de la quantité de produits de radiolyse en fonction de la dose absorbée avec 0,1 g de catalyseur (a) BeO, (b) SiO₂, (c) TiO₂ et (d) ZrO₂ [CECAL]

On constate alors que des quatre catalyseurs testés, la zircone est celui favorisant le plus la production de l'hydrogène.

4. Démarche proposée pour l'étude des effets de la radiolyse de l'air et de l'eau sur le Zircaloy-4 oxydé

4.a) Choix des paramètres expérimentaux

❖ Solide d'étude

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence les modifications de la gaine en Zircaloy-4 durant son utilisation en réacteur. Au vue des données obtenues, nous avons fait le choix de travailler sur des échantillons de Zircaloy-4 oxydés en régime post-transitoire, non hydrurés ni irradiés. Les conditions d'oxydation seront précisées ultérieurement (Chapitre III.1).

❖ Milieu d'étude

Pour simuler les conditions d'entreposage et de stockage, deux milieux sont étudiés : l'air humide et l'eau. Nous avons choisi de travailler à deux rapports P/P_0 distincts avec des pressions partielles de vapeur d'eau de 6 et 50 mbar, soit respectivement à un rapport P/P_0 de 0,05 et 0,41 à 50°C (température d'expérience). Pour P/P_0 égal à 0,05, la surface de l'oxyde ne sera pas complètement recouverte de molécule d'eau. Par contre, pour P/P_0 égal à 0,41 l'adsorption se produit en multi-couches et on pourra considérer un film continu d'eau adsorbée.

Nous avons choisi de travailler avec trois compositions d'eau :

- une solution modèle dont la composition est proche de l'eau de re-saturation (eau ayant percolé à travers l'argile),
- une solution basique, dont le pH sera semblable à celui de l'eau qui aura percolé au travers le béton des blocs performés qui accueillent les CSD-C,
- une eau déminéralisée car cela nous permet d'effectuer une étude dans un milieu pour lequel les réactions de radiolyse sont bien définies.

❖ Type de rayonnement

Lors de l'entreposage et du stockage des CSD-C, l'air humide et l'eau seront soumis à des irradiations γ , α et β . Dans notre étude nous avons choisi d'étudier les effets de la radiolyse induite par rayonnement gamma et par particules chargées.

La radiolyse de l'air humide et de l'eau induite par rayonnement gamma est effectuée à l'IRradiateur des MAtériaux (IRMA) de l'IRSN à Saclay à l'aide d'une source ^{60}Co .

La radiolyse de l'air humide et de l'eau induite par particules chargées est effectuée à l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPN de Lyon. Cet accélérateur permet d'utiliser un faisceau d'ions tels que les protons ou les particules alphas. Ces ions ont une énergie maximale de 3,6 MeV (pour un ion mono-chargé). En pratique, l'énergie maximale des particules alphas est de 7,2 MeV. Dans l'eau, le parcours projeté de ces ions à cette énergie est de 60 μm . L'irradiation d'un film d'eau aussi mince est techniquement difficile à réaliser. Les protons interagissent de la même façon que les particules alphas avec la matière. Les rendements radiolytiques des espèces sont donc proches. Dans l'eau leur pouvoir d'arrêt est plus petit que celui des particules alphas. A l'énergie maximale, dans nos conditions expérimentales des protons 3,6 MeV parcourent une distance de l'ordre de 200 μm dans l'eau.

Expérimentalement, ces expériences sont réalisables. L'irradiation alpha a donc été simulée par des expériences de radiolyse induite par protons.

4.b) Démarche de l'étude

i) Etude relative à l'effet de la radiolyse de l'air humide sur le Zircaloy-4 oxydé

L'organigramme représenté en Figure II-22 récapitule les différentes étapes du protocole expérimental de cette étude.

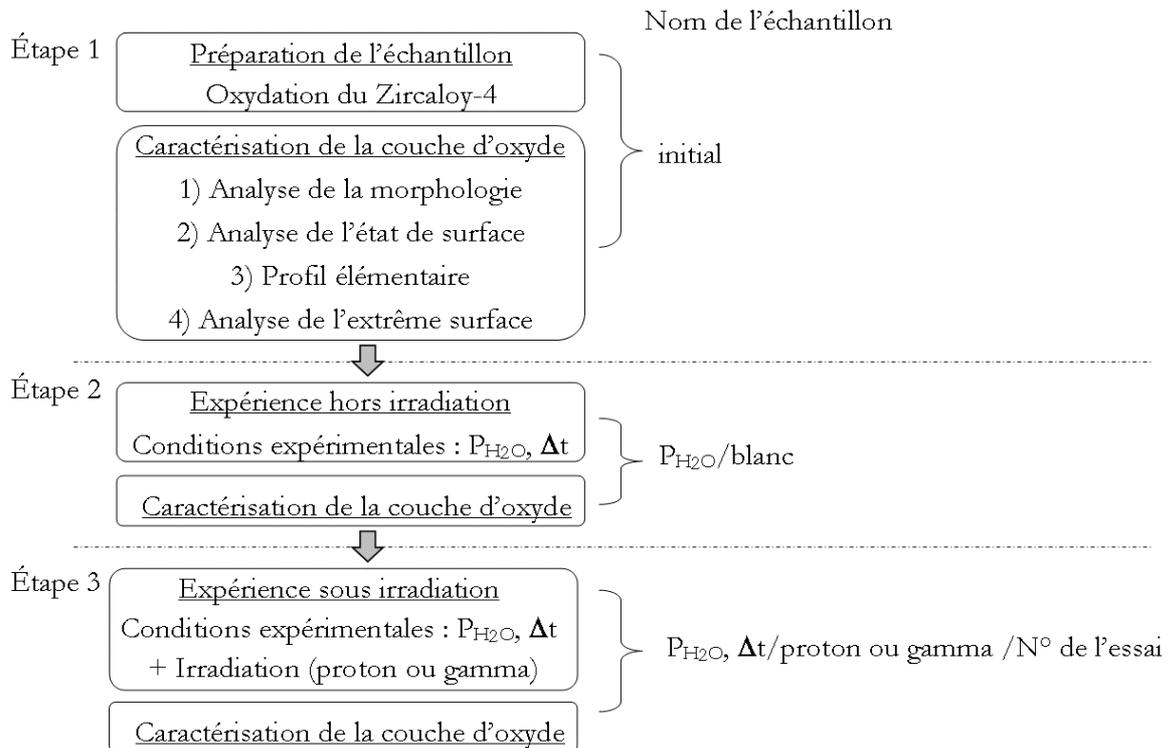


Figure II-22 : Synoptique des expériences pour l'étude de l'effet de la radiolyse de l'air humide sur la zircone

Les trois étapes dépendent l'une de l'autre car pour une condition expérimentale donnée, le même échantillon est utilisé.

❖ Etape 1 : Echantillon « initial » : préparation et caractérisation de la couche d'oxyde

Dans un premier temps, des plaquettes de Zircaloy-4 sont oxydées à 550°C dans un mélange O_2/He . Le suivi de l'oxydation s'effectue par thermogravimétrie à l'ENSME. Les échantillons oxydés sont ensuite caractérisés par différentes techniques divisées en quatre catégories :

1) L'analyse de la morphologie de la couche d'oxyde est effectuée par observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface et de la tranche des échantillons. Ainsi l'état de fissuration de la couche d'oxyde peut être étudié. La structure cristallographique de la zircone est également vérifiée par spectroscopie Raman et par Diffraction des Rayons X (DRX). Ces deux techniques permettent d'identifier la structure cristallographique de la zircone.

2) La rugosité des échantillons a été caractérisés par profilométrie optique et par Microscopie à Force Atomique (AFM).

3) L'évolution des profils élémentaires de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'oxyde et à l'interface métal/oxyde est suivie par méthodes nucléaires d'analyse. Le profil de la distribution en profondeur de l'oxygène est obtenu par NBS (Nuclear Backscattering Spectrometry) et le profil d'hydrogène est déterminé par ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis).

4) L'analyse de l'extrême surface a été réalisée par Spectroscopie de Photoélectrons de rayons X (XPS). Dans cette étude, l'XPS permet de réaliser une analyse élémentaire qualitative et semi-quantitative des éléments présents sur les dix premiers nanomètres de la couche d'oxyde.

La figure suivante récapitule les techniques mises en œuvre dans cette étude tout en précisant la profondeur sondée. Il est à noter que l'analyse MEB permet de faire des observations sur des régions ponctuelles de la surface et de l'épaisseur de l'échantillon (oxyde et métal).

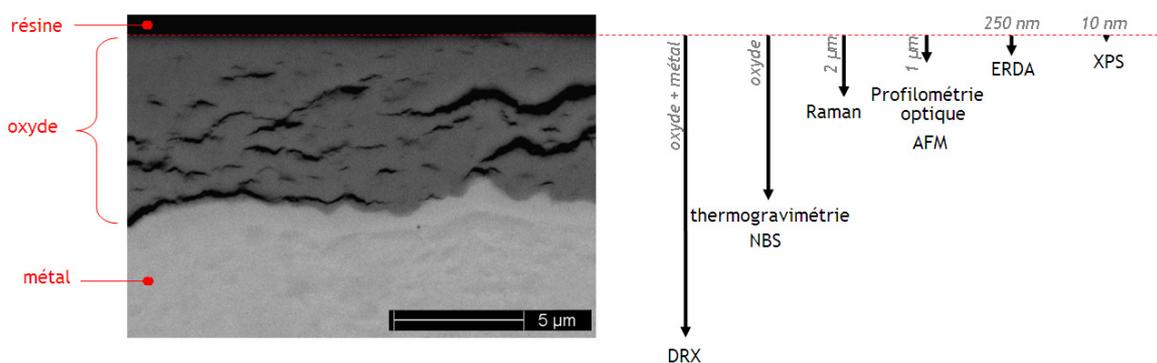


Figure II-23 : Profondeur sondée en fonction de la technique analytique employée

Ces techniques sont complémentaires en termes d'informations et de profondeur sondée. Leur principe est détaillé dans l'0. L'intérêt de leur utilisation à notre étude est présenté et illustrées par la caractérisation d'un échantillon initial dans le chapitre III.

❖ Etape 2 : Réalisation de l'expérience de « blanc »

Après les analyses physico-chimiques de l'échantillon initial, celui-ci est mis en contact avec de l'air humide dans des conditions expérimentales données en temps et en pression de vapeur d'eau. L'échantillon nommé alors $P_{H_2O}/durée/blanc$ est à nouveau caractérisé par les techniques précédemment citées. P_{H_2O} correspond à la pression partielle de vapeur d'eau. Elle est égale à 6 ou 50 mbar.

❖ Etape 3 : Expérience de « radiolyse »

Lors de l'expérience de « radiolyse », l'échantillon est mis en contact avec de l'air humide. Les conditions de temps et de pression partielle d'eau sont identiques à celle de l'étape 2 mais l'air humide est alors irradié.

A l'issue de cette expérience l'échantillon, appelé « $P_{H_2O}/durée/proton/N^{\circ}essai$ » (ou « $P_{H_2O}/gamma/N^{\circ}essai$ ») est analysé une troisième fois.

A l'issue de cette étape la **comparaison** des résultats des diverses analyses permet de déterminer l'effet du contact avec l'air humide irradié ou non sur la couche d'oxyde.

Les paramètres expérimentaux que nous avons choisi de faire varier sont donc la pression partielle de vapeur d'eau (6 ou 50 mbar) et la durée d'irradiation (12 ou 24 heures).

ii) Etude relative à l'effet de la radiolyse de l'eau sur le Zircaloy-4 oxydé

Le principe est le même que précédemment à savoir l'analyse du solide entre chaque étape : l'initial, le blanc et après l'expérience de radiolyse.

La Figure II-24 détaille la démarche suivie :

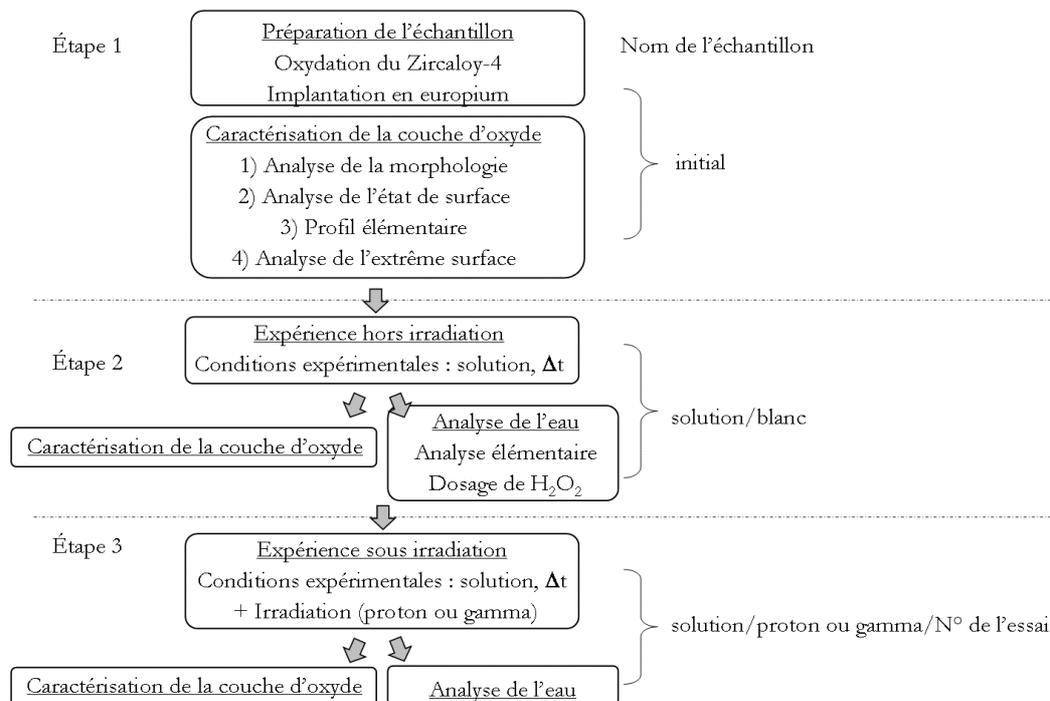


Figure II-24 : Synoptique des expériences pour l'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la zircone

Ce mode opératoire présente de nouvelles conditions :

- lors de la préparation de l'échantillon, celui-ci est implanté en europium après oxydation,
- les solutions en contact avec le solide sont analysées lors des étapes 2 et 3.

❖ Implantation

Dans le but de suivre la dissolution de l'oxyde, nous avons implanté un marqueur de surface. Son profil d'implantation est déterminé par spectrométrie de rétrodiffusion coulombienne (RBS). La Figure II-25 représente les modifications du profil du marqueur susceptibles d'avoir lieu. Le trait bleu représente la surface de l'échantillon, les tracés rouge et blanc correspondent respectivement au profil du marqueur dans l'échantillon initial et après traitement.

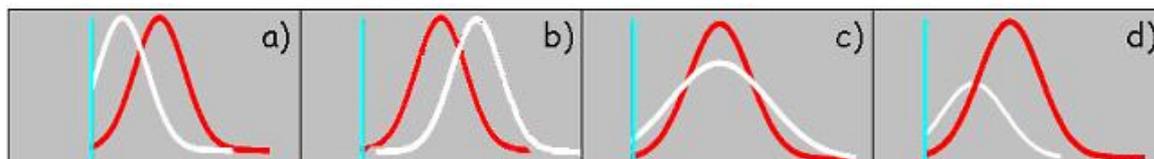


Figure II-25 : Evolution des profils du marqueur en fonction du phénomène physique mis en évidence

Les cas a) et b) correspondent à une dissolution et croissance uniformes de la couche d'oxyde (même profil en hauteur et largeur, mais décalage par rapport à la surface). Le cas c) correspond à la diffusion de l'élément (mêmes aires). Le cas d) correspond à une dissolution non uniforme de l'oxyde (élargissement du signal).

❖ Analyse de la solution

Dans l'hypothèse d'un relâchement en solution des éléments constitutifs du Zircaloy-4 oxydé, nous avons décidé de suivre l'évolution de la composition de l'eau aux diverses étapes définies dans la démarche expérimentale. La technique analytique employée est la spectrométrie d'émission couplée à un plasma inductif (ICP-AES) permettant une quantification élémentaire des éléments présents en solution pour des teneurs allant jusqu'à 1-10 ppb. Enfin, nous avons vu précédemment que le peroxyde d'hydrogène est l'une des principales espèces moléculaires formées lors de la radiolyse de l'eau. Sa réactivité pouvant avoir des conséquences importantes, nous avons déterminé sa concentration par la méthode de Ghormley à l'issue des expériences.

En résumé, nous étudierons les échantillons suivants :

- **intial** : échantillon après oxydation et avant toute expérience
- **P_{H₂O}/durée/blanc** ou **solution/blanc** : échantillon après contact avec un milieu donné pendant un temps donné
- **P_{H₂O}/durée/proton** ou **gamma/N°essai** ou **solution/durée/proton** ou **gamma/N°essai** : échantillon après contact avec un milieu donné pendant un temps donné MAIS le milieu est alors irradié.

Chapitre III : Méthodologie et moyens expérimentaux

Ce chapitre a pour objectif de décrire les différentes composantes de la méthodologie mises en œuvre pour cette étude. Dans une première partie, la préparation et la caractérisation des échantillons sont détaillées. De nombreuses techniques d'analyse du solide ont été employées. Dans ce chapitre, leur utilisation est illustrée par l'analyse des échantillons initiaux. Les parties suivantes présentent la mise en place des expériences avec d'une part la définition des milieux d'étude (air humide et eau) et d'autre part, les irradiations réalisées à l'IPNL et à IRMA.

1. Préparation et caractérisation des échantillons initiaux

Les démarches suivies pour les expériences relatives à l'effet de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur la zircone ont précédemment été décrites. La première étape est l'oxydation des échantillons de Zircaloy-4. Dans le cas de l'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau, l'échantillon est implanté en europium après oxydation.

1.a) Oxydation et implantation des échantillons

i) Oxydation du Zircaloy-4

Afin de travailler sur des échantillons dont la morphologie est proche de celle des coques conditionnées dans les CSD-C, nous avons choisi de travailler avec des échantillons de Zircaloy-4 oxydés de type post-transitoire. Ces oxydes présentent des fissures parallèles à l'interface métal-oxyde mais également des fissures perpendiculaires qui pour certaines d'entre elles mettent en contact l'air et une couche d'oxyde de plus faible épaisseur.

L'oxydation est effectuée dans une thermobalance équipée d'une cellule de mesure SETSYS de Sétaram à l'École des Mines de Saint-Etienne. La Figure III-1 est une photographie du dispositif utilisé.

Les échantillons, sous forme de plaquette de 1x1 cm² ont été découpés dans une tôle de Zircaloy-4 de 420 µm d'épaisseur fournie par la société AREVA NP (CEZUS). Ils sont percés dans un de leurs coins afin de les suspendre dans le tube en alumine de la thermobalance. Ils sont nettoyés puis séchés avant oxydation (Annexe A). Nous avons choisi de ne pas polir les échantillons. En effet, l'oxydation réalisée sur des échantillons n'était pas homogène.

Pour oxyder les échantillons, un mélange gazeux (200 mbar d'oxygène dans l'hélium) est utilisé. Ce mélange circule dans le tube en alumine. Ce dernier est chauffé dans un four dont la température est régulée grâce à un thermocouple (type K). Le système informatique d'acquisition permet d'enregistrer la variation de masse de l'échantillon en fonction du temps.

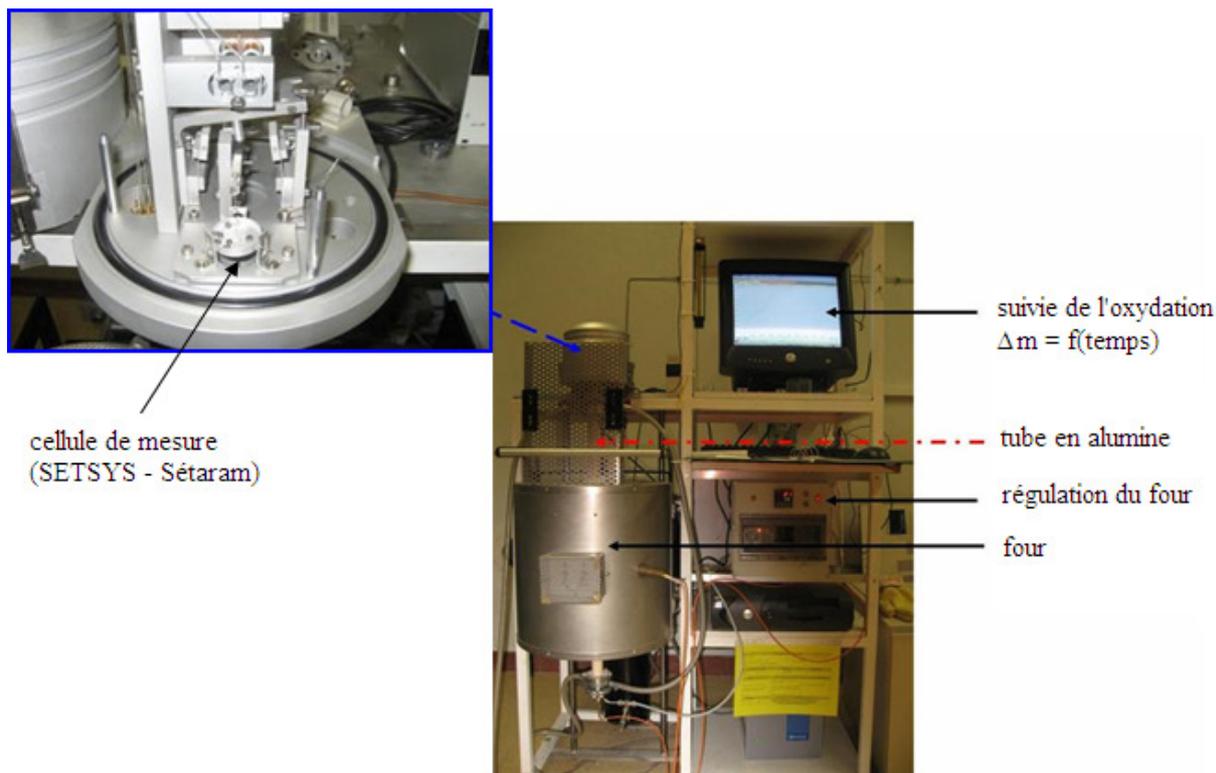


Figure III-1: Photographie de la thermobalance

Le protocole d'oxydation est le suivant :

- mise en place de l'échantillon et tare de la balance,
- purge du système en appliquant un débit gazeux d'hélium et d'oxygène de 10 L.h⁻¹ pendant 2 heures,
- démarrage du four avec une rampe de température de 10°C.min⁻¹ jusqu'à 550°C pour un débit total de gaz de 2 L.h⁻¹,
- oxydation pendant un temps tel que l'oxyde formé est post-transitoire,
- refroidissement du four jusqu'à la température ambiante.

L'oxydation s'effectue suivant la réaction suivante :



L'épaisseur d'oxyde (x) est alors déduite de la prise de masse (Δm) de l'échantillon par la relation suivante :

$$x = \frac{\Delta m \cdot M_{\text{ZrO}_2}}{2.S \cdot \rho_{\text{ZrO}_2} \cdot M_{\text{O}_2}} \quad \text{Équation III-2}$$

avec :

- M_{ZrO_2} , M_{O_2} , les masses molaires respectives de la zircone et du dioxygène en g.mol⁻¹,
- ρ_{ZrO_2} , la masse volumique de la zircone ($\rho_{\text{ZrO}_2} = 5,8 \text{ g.cm}^{-3}$ d'après la fiche JCPDS 36-420),
- S, la surface d'une face l'échantillon en cm² (les deux faces de l'échantillon s'oxydent).

La Figure III-2 représente la courbe de prise de masse en fonction du temps $\Delta m = f(t)$ et la vitesse d'oxydation. Ces courbes sont conformes à celles décrites précédemment. Une diminution de la vitesse suivie d'une augmentation, correspondant à la transition cinétique, est observée. L'oxyde formé à l'issue de cette oxydation est de type post-transitoire.

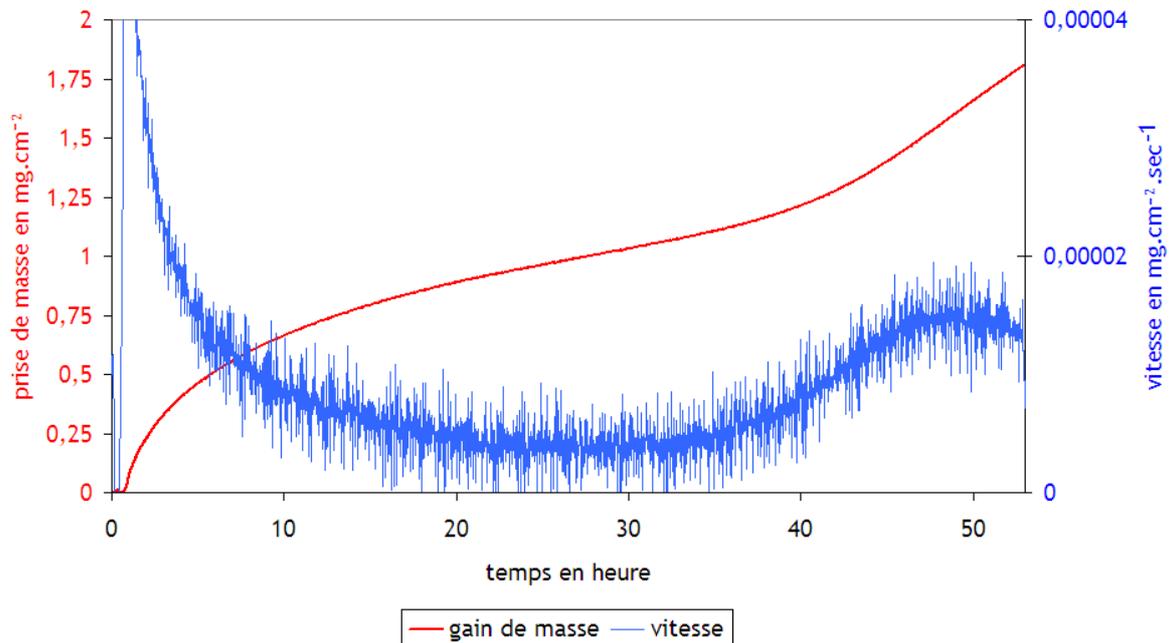


Figure III-2 : Prise de masse et vitesse d'oxydation en fonction du temps d'un échantillon de Zircaloy-4 à 550°C sous O_2/He

Remarques :

- La couche d'oxyde formée après 53 heures a une épaisseur de l'ordre de 6 μm . Suite au déplacement de la thermobalance, les paramètres de fonctionnement ont été modifiés impliquant une modification de la durée d'oxydation. Quelques échantillons ont alors été oxydés durant 27 heures pour obtenir une épaisseur d'oxyde comparable.
- La courbe d'oxydation (Figure III-2) est une courbe type. Les courbes des différents échantillons réalisés au cours de cette thèse sont présentées dans l'annexe A.

ii) Implantation de l'oxyde par l'ion europium

Cette préparation concerne uniquement les échantillons utilisés pour l'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau.

Le marqueur doit satisfaire à différentes conditions :

- ne pas diffuser à la température de l'expérience (température ambiante dans notre cas),
- avoir un signal distinct du zirconium, de l'oxygène et de l'étain (élément d'alliage détecté par RBS),
- être présent à moins de 3 % atomique afin de ne pas modifier la structure de l'échantillon.

Le choix de l'élément europium comme marqueur de surface s'appuie sur une précédente étude concernant la dissolution de la zircone [POULARD]. Les auteurs ont implanté ce marqueur dans la zircone et ont montré que cet élément ne diffuse pas à la température ambiante.

Nous avons utilisé le logiciel de calcul SRIM [ZIEGLER] pour estimer une énergie d'implantation correspondant à un pic de concentration situé dans les deux cents premiers nanomètres. A 200 keV, l'euporium est implanté à (42 +/- 15) nm. La Figure III-3 représente le profil d'implantation obtenu en atomes implantés dans la zircone en unités normalisées.

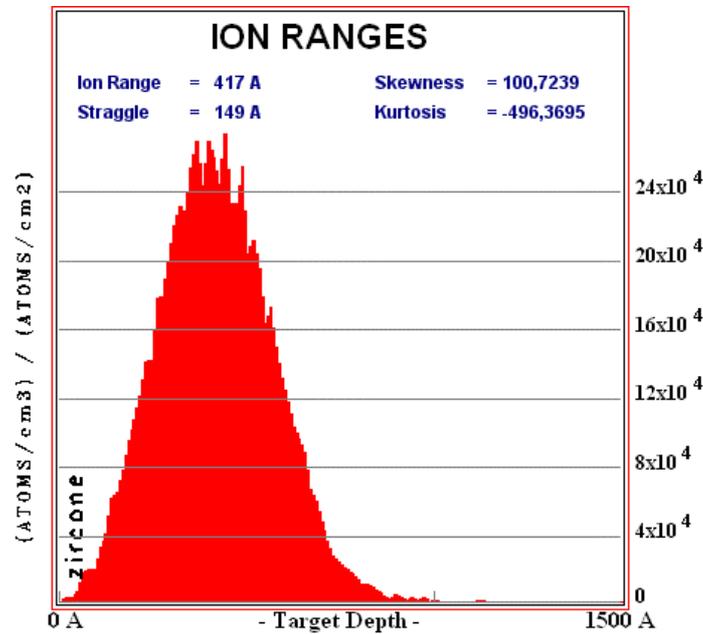


Figure III-3 : Simulation de l'implantation de l'euporium à 200 keV à l'aide du logiciel SRIM.

La concentration atomique (pour une fluence d'implantation donnée) est obtenue en calculant le rapport du nombre d'ions implantés sur le nombre d'atomes présents dans la matrice par la relation ci-dessous.

$$C = \left(\frac{Y \cdot \phi}{Y \cdot \phi + \frac{x \cdot \rho \cdot N_A}{M}} \right) \times 100 \quad \text{Équation III-3}$$

avec :

- C : concentration locale de l'élément implanté (en % atomique)
- Y : concentration locale simulée par SRIM en unité normalisée
- ϕ : dose d'implantation (en $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$)
- x : nombre d'atomes dans la matrice (3 dans le cas de ZrO_2)
- ρ : masse volumique de la matrice ($\rho = 5,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
- M : Masse molaire de la matrice ($M_{\text{ZrO}_2} = 123 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- N_A : Nombre d'Avogadro (soit $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

En fixant la fluence d'implantation à $8 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$, la concentration théorique maximale en euporium est de 1,6 % atomique.

1.b) Caractérisation des échantillons initiaux

Nous avons vu dans la démarche expérimentale que de nombreuses techniques analytiques sont employées. Nous allons ici illustrer les informations recherchées par les différentes analyses effectuées sur les échantillons initiaux. Les principes des différentes techniques employées sont détaillés dans l'annexe B.

i) Morphologie et structure cristallographique de la couche d'oxyde

❖ Morphologie de la couche d'oxyde

Deux types d'analyses ont été réalisés : l'analyse de la surface de l'échantillon et l'analyse transverse de la couche d'oxyde. Pour réaliser l'analyse transverse de la couche d'oxyde, il est nécessaire d'enrober à froid l'échantillon dans une résine époxy. La Figure III-4 est une photographie d'un échantillon enrobé et poli. Le protocole de préparation mis au point par Mr Blanc du centre SMS de l'ENSMSE, permet de ne pas induire de contraintes sur la couche d'oxyde.

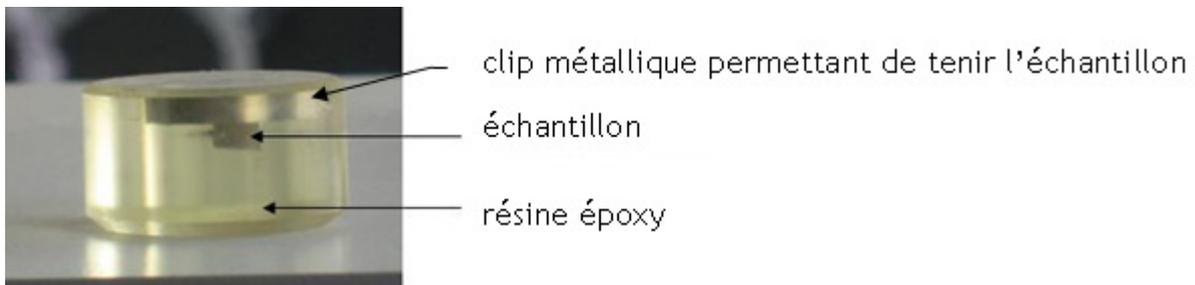


Figure III-4 : Echantillon enrobé dans une résine époxy

La Figure III-5 présente les clichés d'une coupe et de la surface d'un échantillon initial (obtenu avec des grossissements x2022 et x8000). L'oxyde présente des fissures parallèles et perpendiculaires à la surface. Cependant, nous pouvons constater que ces fissures ne sont pas identiques du point de vue de leur largeur qui va de 0,1 à 1 μm .

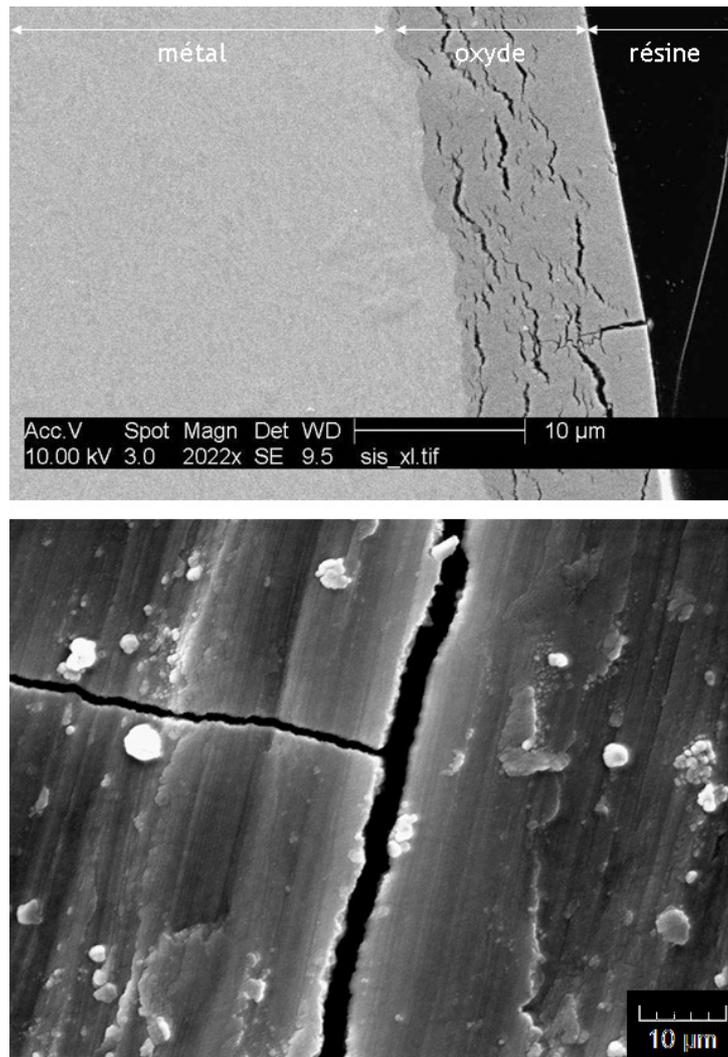


Figure III-5 : Clichés MEB de la couche d'oxyde (en haut) et de la surface de l'oxyde (en bas).

❖ Détermination des phases cristallines de la couche d'oxyde

La Figure III-6 représente le diffractogramme d'un échantillon de Zircaloy-4 obtenu dans nos conditions d'oxydation. Le logiciel EVA associé à la base de données JCPDS permet de mettre en évidence la présence des phases monoclinique et quadratique (fiches 36-42 et 17-923).

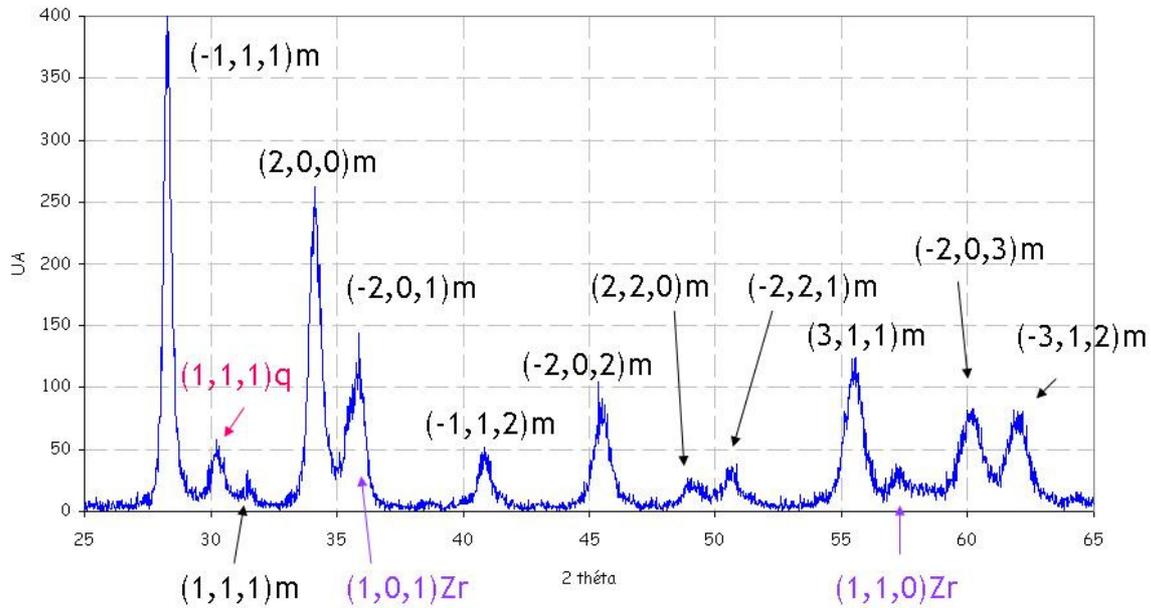


Figure III-6 : Diffractogramme d'un échantillon oxydé initial : m (ZrO_2 monoclinique) et q (ZrO_2 quadratique)

Après identification des deux phases, la mesure des intensités relatives pour certains plans permet de déterminer le pourcentage de chaque phase. La relation utilisée est celle proposée par Garvie et Nicholson [GARVIE] :

$$c = \frac{I(111)_q}{I(111)_q + I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m + I(111)_m} \quad \text{Équation III-4}$$

avec c, la fraction volumique en phase quadratique et I les intensités des plans des deux phases.

Sur la série d'échantillons initiaux analysés, le pourcentage moyen de zircone quadratique est de (14 +/- 3) %.

❖ Analyse de la structure de la couche d'oxyde

La Figure III-7 représente les spectres Raman des deux faces d'un même échantillon. Après oxydation, une seule des deux faces a été implantée en europium.

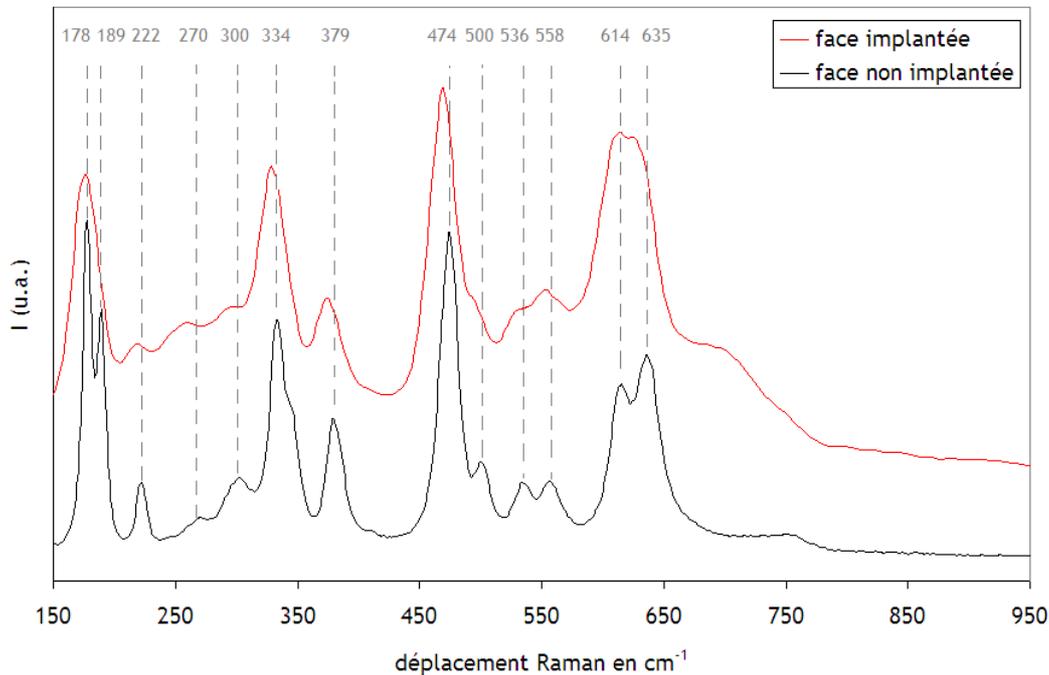


Figure III-7 : Spectres Raman obtenus sur le même échantillon après oxydation, seule une face est implantée en europium.

Sur le spectre de la face non implantée, les bandes caractéristiques de la zircone monoclinique sont observées entre 150 et 700 cm^{-1} [BARBERIS-2]. En comparant ce spectre avec celui réalisé sur une face oxydée préalablement implantée en europium, des différences sont observées. Les bandes du spectre de cet échantillon sont plus larges. Les doublets à 178 et 189 cm^{-1} , 536 et 558 cm^{-1} , et 614 et 635 cm^{-1} ne sont pas résolus et le signal à 500 cm^{-1} est un épaulement de celui à 474 cm^{-1} . Cette modification de la largeur des bandes traduit un désordre dans la couche d'oxyde [GOUADEC]. L'implantation de l'euporium induit un désordre structural de la zircone.

L'épaulement à 700 cm^{-1} n'est plus observable sur le spectre de la face implantée en europium. Il est masqué par un nouvel épaulement présent aux environs de 700 cm^{-1} . Dans leur étude, J. A. Valdez et al. ont étudié l'effet de l'irradiation de l'ion néon à 150 keV dans la zircone pour différentes fluences (entre 5.10^{19} et 1.10^{21} atomes Ne.m^{-2}) [VALDEZ]. A l'issue des irradiations, ils ont observé par spectroscopie Raman cet épaulement à 700 cm^{-1} . La comparaison avec des échantillons de zircone monoclinique, quadratique ou de zircone cubique stabilisée ne leur ont pas permis d'attribuer ce signal. Cette bande n'étant pas due à l'ion implanté, il est probable qu'elle soit due à des défauts créés lors de l'implantation de l'ion dans la couche d'oxyde ; ceux-ci pourraient modifier certaines liaisons de l'oxyde créant ainsi de nouveaux modes de vibration actifs en spectroscopie Raman.

Remarque : Une analyse DRX effectuée sur une face oxydée et implantée n'a pas montré de modification de la structure de la zircone. En effet, les raies de diffraction n'ont pas été déplacées ni élargies. Dans notre cas, la spectroscopie Raman est plus sensible au désordre structural créé par l'implantation de l'euporium dans l'oxyde.

ii) Rugosité

Les clichés MEB de la surface de l'échantillon (Figure III-5) révèlent un état de surface rugueux. En effet, les échantillons sont issus de l'oxydation de plaquettes de Zircaloy-4 non préalablement polies. Les traits de laminage des échantillons de Zircaloy-4 sont toujours présents après oxydation. Afin de déterminer la rugosité des échantillons initiaux, deux techniques non destructives ont été mises en œuvre : l'interférométrie optique et la microscopie à force atomique.

Dans un premier temps, la notion de rugosité est définie.

❖ Définition de la rugosité

Le paramètre pris en compte pour traduire la rugosité de l'échantillon est appelé RMS (Root Mean Square). Cette valeur est égale à la moyenne quadratique des valeurs absolues des écarts entre les pics (aspérités) et les creux (cavités) par rapport à la moyenne [ISO 4287]. La Figure III-8 représente les paramètres pris en compte.

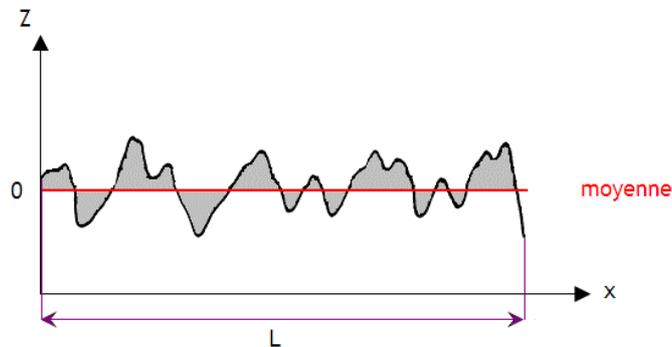


Figure III-8 : Définition des grandeurs utilisées pour définir la rugosité

L'Équation III-5 permet de calculer la valeur de la rugosité RMS d'un échantillon :

$$R_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(x) dx} \quad \text{Équation III-5}$$

où $Z(x)$ est l'ordonnée du profil, et L la longueur sur laquelle la rugosité est déterminée.

❖ Rugosité des échantillons

La rugosité a été mesurée par deux techniques différentes l'interférométrie optique et la microscopie à force atomique (AFM).

↳ Interférométrie optique

Le microscope est équipé d'un dispositif permettant de repérer à l'aide de coordonnées latérales les zones d'analyse. C'est pourquoi les mêmes zones peuvent être analysées avant et après un traitement. La surface d'analyse est de $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Nous avons choisi d'effectuer une analyse sur cinq zones différentes comme le montre la Figure III-9.

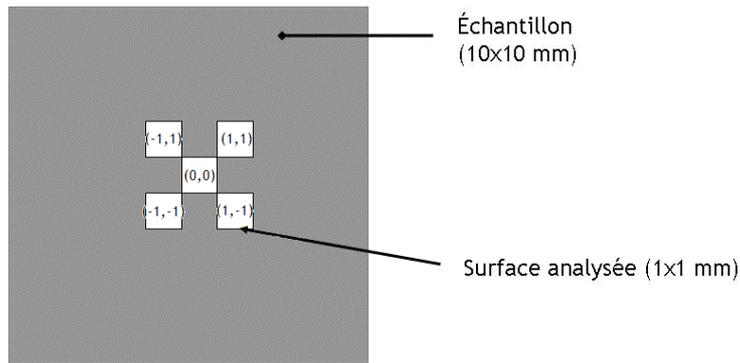


Figure III-9 : Définition des zones d'analyse de rugosité effectuées sur les échantillons

La moyenne des valeurs de rugosité et l'écart-type des résultats donnent la valeur moyenne de la rugosité et son incertitude. Dans le cas des échantillons initiaux, la rugosité est de l'ordre de 510 ± 50 nm.

La Figure III-10 représente les résultats obtenus sur un échantillon initial sur l'une des cinq zones. La figure a) représente la topographie d'une surface analysée. On observe de nombreuses rayures parallèles dues au laminage de la tôle de Zircaloy-4 dans laquelle ont été découpées les plaquettes. Afin d'apprécier les aspérités et les cavités de l'échantillon, une section peut être réalisée sur l'image en deux dimensions (image b)).

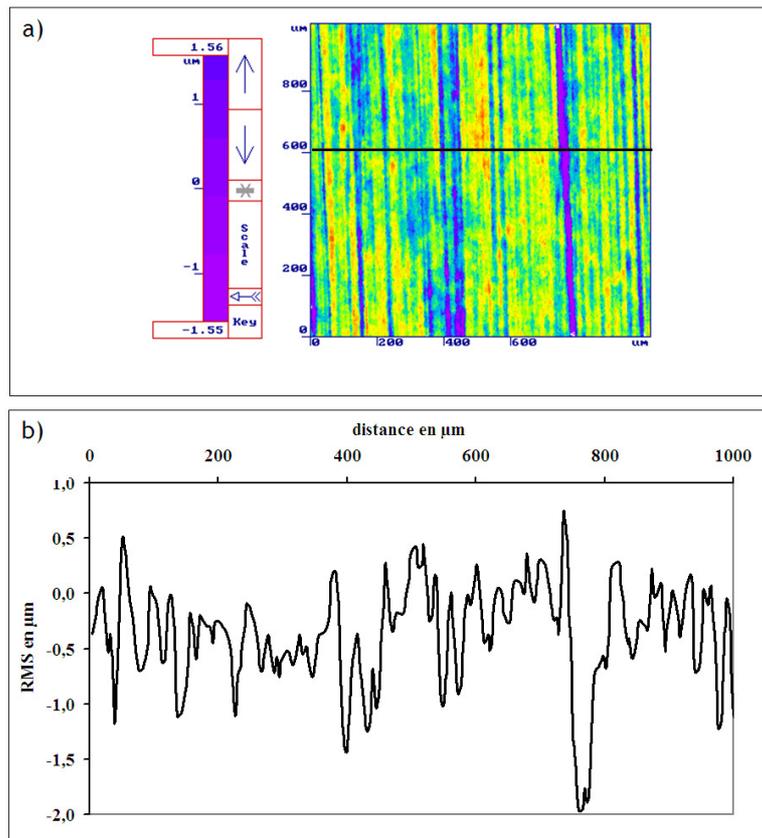


Figure III-10 : a) Etat de surface en deux dimensions de l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé (1mm x 1mm) et b) profil sur la section à $600 \mu\text{m}$

↳ Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon à l'aide d'images en trois dimensions de la surface ainsi que l'illustre la Figure III-11.

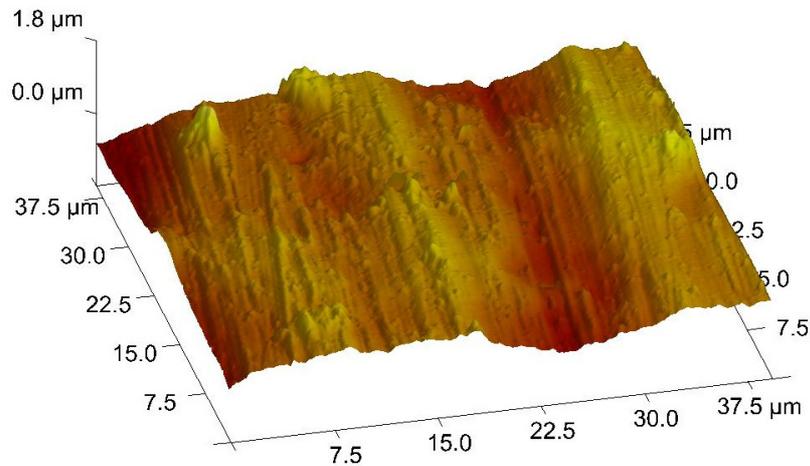


Figure III-11 : Vue en 3 dimensions de la surface d'un échantillon initial obtenue par AFM

La surface est au maximum de $37,5 \times 37,5 \mu\text{m}^2$. Elle est donc moins importante qu'en interférométrie optique et il n'y a pas possibilité d'analyser la même zone avant et après traitement. Néanmoins, les mesures effectuées sur un échantillon initial ont donné une rugosité moyenne de $440 \pm 150 \text{ nm}$ en assez bon accord avec l'interférométrie optique.

iii) Profils de concentration de l'euprimum, de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'oxyde et à l'interface métal/oxyde

Cette partie présente les méthodes nucléaires utilisées pour déterminer le profil de concentration de l'euprimum et de l'hydrogène dans la couche d'oxyde en fonction de la profondeur. Le signal de l'oxygène dans l'oxyde et à l'interface métal/oxyde a également été étudié. Le principe de ces techniques est détaillé dans l'Annexe B.

❖ Analyse RBS

La technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) est une méthode d'analyse non destructive basée sur la détection d'ions rétrodiffusés avec perte d'énergie. Le nombre de rétrodiffusions provoquées par un même élément contenu dans la cible dépend de la concentration des éléments dans l'échantillon et de leur section efficace de diffusion. Les principes de diffusion coulombienne et de pertes d'énergie dans les solides permettent l'identification des éléments présents ainsi que leurs profils de concentration sur une profondeur allant d'une dizaine de nanomètres à quelques micromètres suivant les conditions expérimentales.

La Figure III-12 est un spectre RBS expérimental caractéristique d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé implanté en euprimum. Cette analyse a été effectuée avec des particules α incidentes de 3 MeV. A cette énergie la profondeur d'analyse est inférieure à $6 \mu\text{m}$.

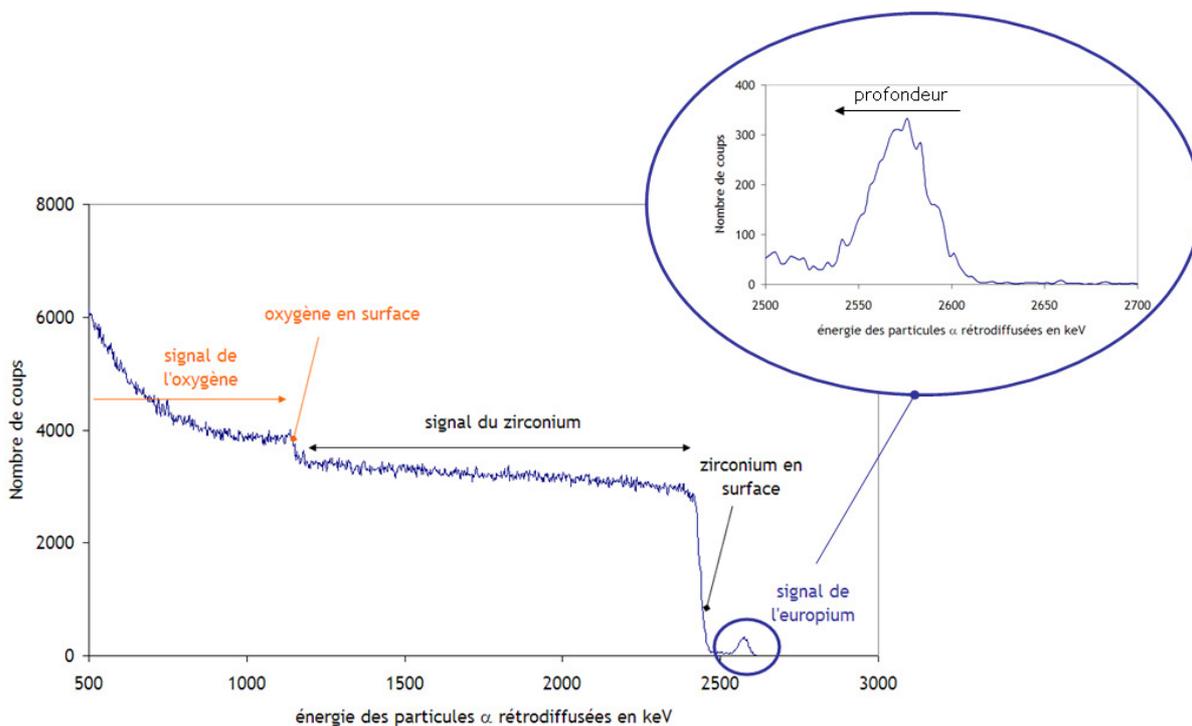


Figure III-12 : Spectre RBS brut d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé implanté en europium

Les fronts de montée à 2500 et 1200 keV correspondent respectivement aux signaux du zirconium et de l'oxygène en surface. L'europium est un élément plus lourd que le zirconium et l'oxygène. Son signal est donc détecté à des énergies plus importantes. Dans nos conditions expérimentales d'analyses, le profil de distribution de l'europium est observable entre 2520 et 2630 keV.

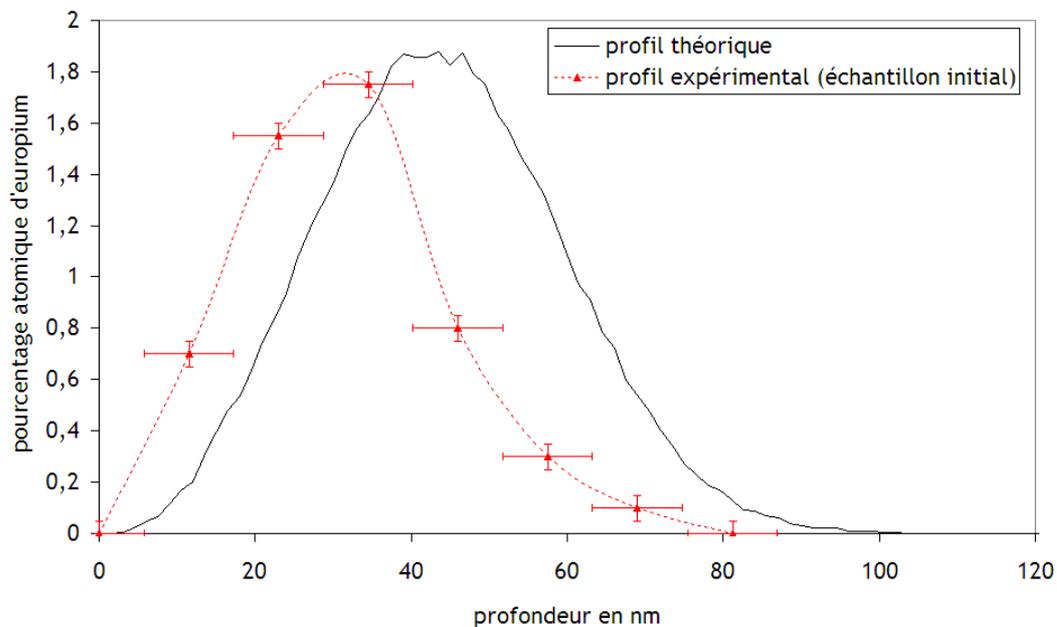


Figure III-13 : Concentration atomique en europium en fonction de la profondeur. La courbe noire représente le profil de distribution théorique et la courbe rouge le profil expérimental d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé et implanté.

La Figure III-13 représente la superposition des profils théoriques et expérimentaux de la concentration en europium en fonction de la profondeur. Le tracé noir a été réalisé en utilisant le logiciel de simulation SRIM [ZIEGLER]. Le tracé rouge est le résultat du traitement par le logiciel de simulation SIMNRA [MAYER] du spectre brut. Expérimentalement, le maximum d'implantation est à 35 nm. Un décalage d'environ 10 nm est observé entre les deux profils malgré l'incertitude. Une étude a été réalisée afin de déterminer l'influence de la rugosité sur les résultats des analyses obtenus par RBS, ERDA et NBS. Elle est présentée dans l'Annexe C. Dans le cas de l'analyse RBS, l'incertitude est expérimentale et ne dépend pas de la rugosité.

La simulation par le logiciel SRIM nous a permis de fixer les paramètres d'implantations (énergie et fluence). La réalisation des profils de distribution expérimentaux des échantillons initiaux est donc nécessaire pour comparer les échantillons issus des expériences en eau liquide.

❖ Analyse NBS

Le principe de la technique NBS (Nuclear Backscattering Spectrometry) est basé sur celui de la RBS précédemment décrit. Cependant, la section efficace différentielle n'est plus de type Rutherford. Dans notre cas, les particules α ont une énergie initiale de 7,5 MeV. Cette énergie est supérieure à l'énergie coulombienne nécessaire pour induire la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$. La section efficace de cette réaction étant 800 fois supérieure à la section efficace de type Rutherford [CHEVARIER], la sensibilité sur le signal de l'oxygène est supérieure à celle obtenue par RBS.

La Figure III-14 représente le spectre NBS brut obtenu sur un échantillon de Zircaloy-4 oxydé.

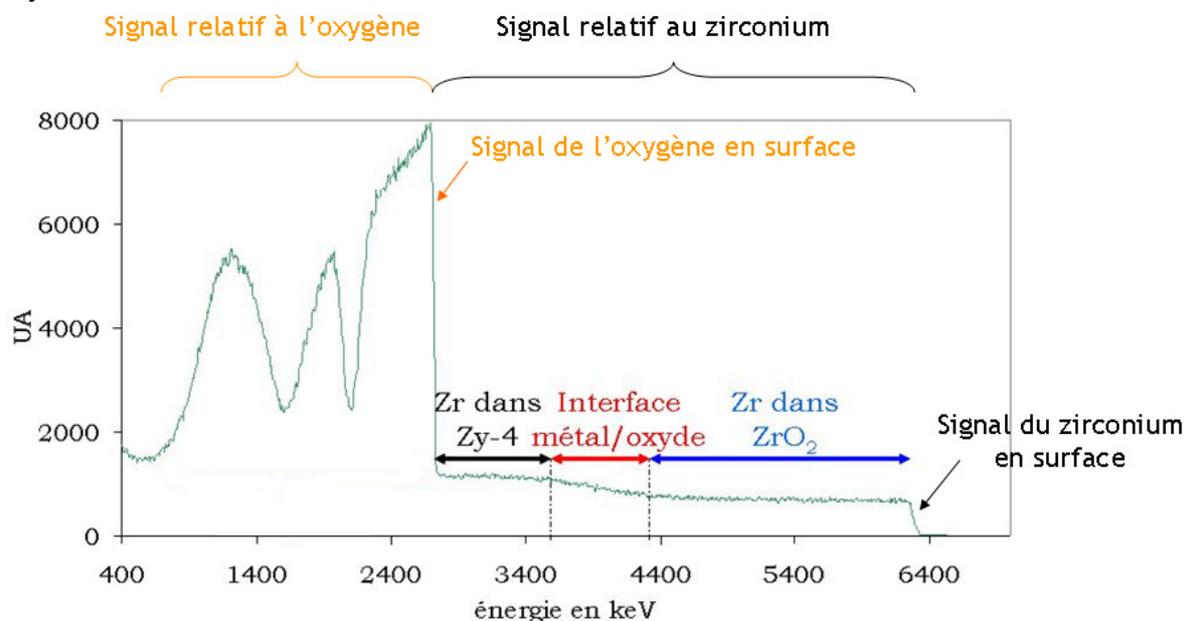


Figure III-14 : Spectre NBS expérimental d'un échantillon initial

Ce spectre présente deux signaux distincts :

- le signal relatif à l'oxygène entre 500 et 2600 keV : ce signal correspond à la détection des particules α' issues de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$ et l'allure générale s'explique par la section efficace de la réaction ;

- le signal relatif au zirconium : ce signal correspond à la rétrodiffusion Rutherford des particules α incidentes sur les atomes de zirconium de l'échantillon dans la mesure où la réaction nucléaire est spécifique aux noyaux d'oxygène. A 7,5 MeV, la profondeur d'analyse dans le Zircaloy-4 oxydé est de l'ordre de 6 à 7 μm . L'analyse NBS dans ces conditions permet l'observation du signal du zirconium dans la couche d'oxyde, à l'interface métal/oxyde et dans le métal.

Lors de ces analyses nous n'avons pas tracé le profil en profondeur de l'oxygène mais comparé les interfaces métal/oxyde et la quantité relative d'oxygène des échantillons avant et après expériences.

❖ Analyse ERDA

L'analyse par détection des ions de recul (ERDA) est utilisée pour le dosage de l'hydrogène. Elle est basée sur la détection d'atomes de recul éjectés de la cible par les particules incidentes. Les analyses ERDA ont été effectuées avec des particules incidentes α ayant une énergie de 1,7 MeV. La profondeur d'analyse est de 250 nm. La Figure III-15 représente le spectre ERDA expérimental brut d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé. Le pic est dû à une contamination en hydrogène de la surface. Le signal d'intérêt se situe entre 300 et 550 keV.

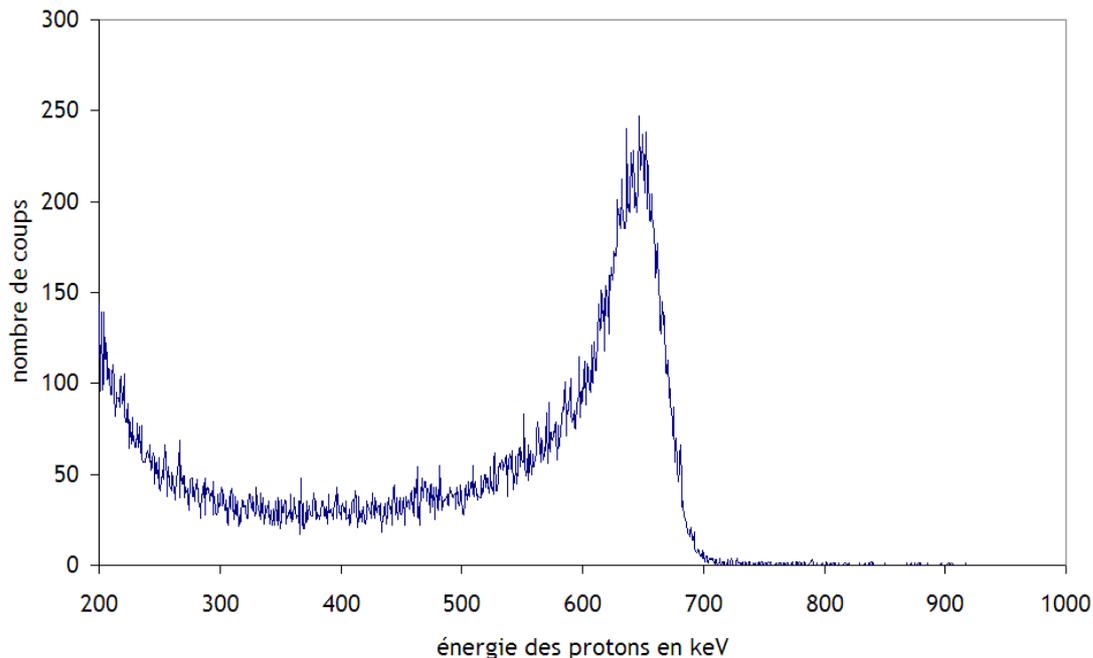


Figure III-15 : spectre ERDA brut d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé

L'utilisation du logiciel SIMNRA [MAYER] et l'utilisation d'un étalon contenant de l'hydrogène permettent l'exploitation du spectre brut et l'analyse quantitative de l'hydrogène. La Figure III-16 représente le profil de distribution de l'hydrogène en fonction de la profondeur obtenu pour un échantillon de Zircaloy-4 oxydé.

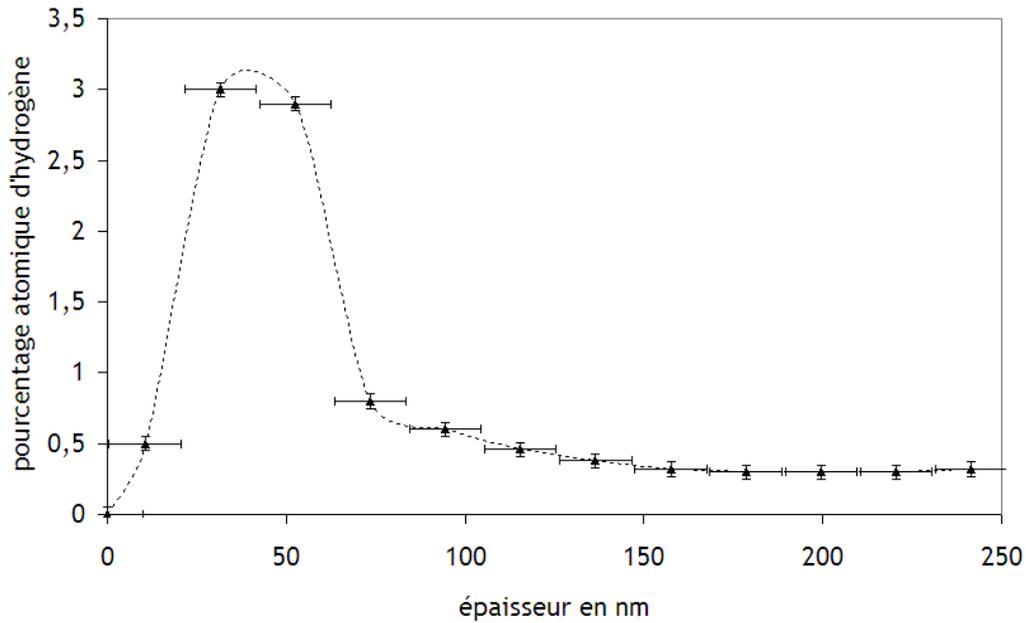


Figure III-16 : Profil de concentration atomique de l'hydrogène dans un échantillon initial de zircone

Le pic dont le sommet est situé à 25 nm, correspond à la contamination de surface. Entre 100 et 250 nm, la concentration atomique en hydrogène est stable et de l'ordre de 0,4%. Il est important de noter que les barres d'erreur indiquées sur le profil de concentration correspondent aux incertitudes de la technique. Elles ne tiennent pas compte de l'incertitude liée à la rugosité de l'échantillon. En effet, cette technique s'effectue à des angles incidents et de détections plus petits qu'en RBS et nous avons montré dans l'étude présentée dans l'annexe C que la rugosité des échantillons n'est pas négligeable dans le cas des analyses ERDA.

iv) Analyse de l'extrême surface du Zircaloy-4 oxydé

La Figure III-17 représente le spectre XPS d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé sur lequel les signaux des photoélectrons correspondant à l'oxygène et au zirconium sont observés. On note également une contamination classique en carbone qui sert de référence pour l'axe des abscisses. Tous les spectres seront donc comparés en positionnant le pic dû aux photoélectrons 1s du carbone à 284,8 eV [NIST].

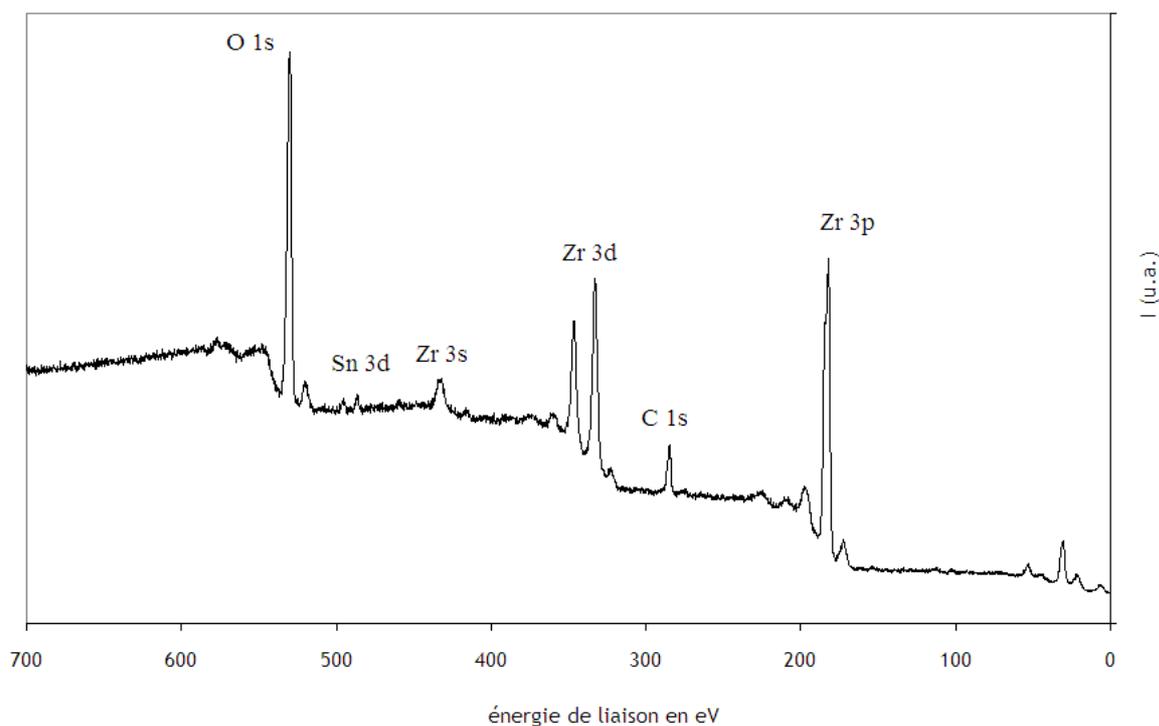


Figure III-17 : Spectre XPS d'un échantillon initial

Le principe et l'utilisation de cette technique sont détaillés dans l'Annexe B.

Le Tableau III-1 récapitule les rapports atomiques N_O/N_{Zr} et N_{Sn}/N_{Zr} déterminés pour neuf échantillons initiaux à partir de l'équation suivante :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{I_i}{I_j} \cdot \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_j}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i} \quad \text{Équation III-6}$$

avec :

- N_i et N_j , les nombres d'atomes des éléments i et j ,
- $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i$ et $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_j$, les sections efficace des photoionisation en barns [SCOFIELD].

Pour l'oxygène, le zirconium et l'étain, nous avons considérés les sections efficaces des photoélectrons de l'oxygène O1s, du zirconium 3d (Zr 3d_{3/2} et Zr 3d_{5/2}) et de l'étain 3d_{5/2}. Les rapports sont notés O/Zr et Sn/Zr.

La moyenne et l'écart-type des résultats obtenus, ainsi que la valeur des rapports théoriques ont été calculés. Pour l'étain, la détermination du rapport théorique a été effectuée à partir de la concentration en étain dans l'alliage en considérant qu'il s'oxyde en même temps que le zirconium (Chapitre II-1.c).

échantillons	O/Zr	Sn/Zr
a	2,4	0,000
b	2,5	0,000
c	2,5	0,000
d	2,4	0,000
e	2,3	0,018
f	2,3	0,023
g	2,4	0,018
h	2,5	0,000
i	2,4	0,000
moyenne	2,4	0,007
Ecart type	0,1	0,01
rapport théorique	2	0,008

Tableau III-1 : Rapport atomique d'échantillons initiaux

On observe expérimentalement un rapport O/Zr égal à 2,4 +/- 0,1, ce qui est supérieur à la valeur théorique. Cela s'explique par de l'eau qui s'adsorbe à la surface des échantillons à l'air ambiant.

La limite de détection de cette technique est de l'ordre de 1 % atomique. Le signal de l'étain est donc difficile à exploiter dans la mesure où il peut être confondu avec le bruit de fond (teneur de l'étain dans l'alliage de l'ordre de 1,4 %). Cela se traduit par un rapport Sn/Zr nul ou surestimé. Par ailleurs, la limite de détection de cette technique ne permet pas l'observation des signaux relatifs aux deux autres éléments d'alliage, à savoir le fer et le chrome, leur teneur dans l'alliage étant de l'ordre de 0,1-0,2 %. Ainsi l'oxydation du Zircaloy-4 ne conduit pas à un enrichissement superficiel notable en un quelconque élément d'addition de l'alliage.

L'erreur sur les rapports O/Zr et Sn/Zr sont respectivement de 0,1 et 0,01

Résumé :

Pour caractériser les échantillons initiaux de Zircaloy-4 oxydés, de nombreuses techniques analytiques ont été utilisées en fonction des informations recherchées.

L'oxydation des échantillons dans une thermobalance permet de suivre la prise de masse en fonction du temps. Ainsi, nous avons fixé les paramètres d'oxydation pour former des oxydes de 6 μm d'épaisseur ayant atteint le régime cinétique de post-transition.

L'observation par MEB de la surface et de la couche d'oxyde en coupe a permis de vérifier l'épaisseur de couche formée et de révéler le caractère poreux attendu (fissures parallèles et perpendiculaires à l'interface).

Les échantillons n'ayant pas été polis, la rugosité initiale des échantillons estimé par interférométrie optique et AFM ; est d'environ 500 nm.

Les analyses Raman et DRX ont mis en évidence la forte proportion de zircone monoclinique par rapport à la zircone quadratique. Il a également été noté que l'implantation de la couche d'oxyde en europium induit un désordre structural dans les cent premiers nanomètres de la couche d'oxyde (spectroscopie Raman).

Les analyses par faisceau d'ions ont permis de réaliser les profils de concentration en fonction de la profondeur de l'europium implanté et de l'hydrogène.

Enfin, les analyses XPS permettent l'identification des signaux relatifs au zirconium, à l'oxygène et à l'étain ainsi qu'une analyse semi-quantitative. Les rapports atomiques moyens dans les échantillons initiaux O/Zr et Sn/Zr sont respectivement égaux à 2,4 et 0,008. L'oxydation du Zircaloy-4 ne conduit pas à un enrichissement superficiel notable étain, fer ou chrome.

2. Mise en œuvre des milieux d'étude

Lors de leur entreposage des CSD-C, puis lors de leur stockage, nous avons précédemment émis l'hypothèse qu'une atmosphère humide d'abord, puis un film mince d'eau sera en contact des colis. L'étude bibliographique a permis de préciser les paramètres importants des milieux gazeux ou liquide sont la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air ou la composition chimique des solutions d'étude.

2.a) Composition de l'atmosphère gazeuse

Pour étudier l'effet de la radiolyse de l'air humide sur la couche d'oxyde du Zircaloy-4 oxydé, deux pressions partielles d'eau ont été choisies : 6 et 50 mbar (Chapitre II-4.a).

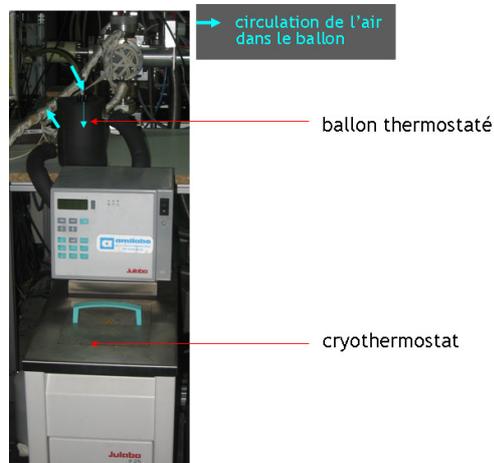


Figure III-18 : Photographie du dispositif permettant de régler la pression partielle d'eau

La Figure III-18 est une photographie du dispositif expérimental. Pour fixer ces pressions, un ballon à double enveloppe contenant de l'eau déminéralisée est thermostaté par un cryothermostat. En fonction de la température, la pression partielle en vapeur d'eau en équilibre avec l'eau liquide est connue. Une circulation d'air reconstitué (20 % O₂) entraîne la vapeur d'eau à un débit de 3,5 L.h⁻¹. Pour obtenir des pressions de 6 et 50 mbar, la température de l'eau doit respectivement être de 1 et 33°C. La température ambiante de la salle où sont réalisées les expériences est de l'ordre de 25°C. Le ballon et les tuyaux de circulation du gaz sont chauffés à 50°C pour éviter la condensation de l'eau. A cette température, la pression de vapeur saturante est égale à 123 mbar, ce qui conduit aux valeurs de 0,05 et 0,41 pour les pressions relatives P/P₀.

L'étude bibliographique a également mis en évidence l'influence de la présence d'eau dans l'air sur les espèces radiolytiques formées. C'est pourquoi des essais sous air sec ont également été effectués. L'utilisation d'un piège d'eau composé d'une zéolithe permet d'éliminer les éventuelles traces d'eau contenues dans l'air reconstitué.

2.b) Compositions des solutions

Lorsque l'eau entrera en contact avec les colis, elle aura percolé à travers différents milieux dont l'argile et le béton. L'eau argileuse, appelé eau porale est basique et contient différents ions que le montre le Tableau III-2.

Cl ⁻	1,2.10 ⁻² à 3.10 ⁻² mol.L ⁻¹
SO ₄ ²⁻	3,4.10 ⁻³ à 3,4.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
Ca ²⁺	10 ⁻² à 1,5.10 ⁻² mol.L ⁻¹
Na ⁺	2,5.10 ⁻² à 4,4.10 ⁻² mol.L ⁻¹
HCO ₃ ⁻	7,5.10 ⁻⁴ à 3,4.10 ⁻³ mol.L ⁻¹

Tableau III-2 : Composition de la solution porale

Après percolation à travers le béton, la composition de l'eau sera également basique. Pour étudier l'influence de la radiolyse de l'eau sur la couche d'oxyde du Zircaloy-4, trois solutions ont été testées :

- une solution, appelé solution modèle, représentative de l'eau porale,
- une solution basique, à pH égal à 12, pour simplifier la compréhension des phénomènes,
- une eau déminéralisée pour mettre en évidence l'effet des ions tels que les chlorures et les carbonates présents dans la solution modèle.

Cette partie décrit dans un premier temps les conditions de préparation de la verrerie et des solutions, puis les techniques d'analyse des solutions.

i) Protocole de préparation de la verrerie et des solutions

❖ Verrerie

Les impuretés organiques présentes sur la verrerie peuvent réagir avec les radicaux formés lors de la radiolyse de l'eau, modifiant alors les rendements des espèces primaires. La verrerie utilisée est donc préalablement lavée et rincée à l'eau déminéralisée puis placée dans une étuve à 450°C pendant trois heures pour éliminer toute trace de résidus organiques [WASSELIN].

L'eau déminéralisée utilisée pour la préparation de la verrerie et des solutions est prélevée à l'ENSMSE. Il s'agit d'une eau ultra pure d'une résistivité de 18,2 MΩ.cm. Cette eau est utilisée pour les essais en eau déminéralisée.

❖ Préparation des solutions

La solution modèle a été réalisée en prélevant les masses de NaHCO₃, NaCl et CaSO₄ données dans le Tableau III-3. Ces masses sont utilisées pour réaliser un litre de solution.

Produit	NaHCO ₃	NaCl	CaSO ₄
M en g.mol ⁻¹	172,2	58,4	88,0
masse en g	0,4	3,4	4,0

Tableau III-3 : Composition de la solution préparée

Certains produits ne se dissolvant pas entièrement, la solution modèle préparée a donc été filtrée à l'aide d'un filtre de 0,2 µm. Des analyses de la solution ainsi préparée ont révélé que ce protocole permet d'obtenir une solution dont les concentrations en chlorure, carbonate et sulfate restent constantes au cours du temps.

Le pH de la solution ainsi préparé est de 8.

La solution basique a été préparée par dissolution de 210 mg d'hydroxyde de sodium dans 500 mL d'eau déminéralisée. Le pH de la solution est de 11,8.

ii) Analyses des solutions

❖ Analyse élémentaire

Les solutions sont analysées par ICP-AES à l'ENSMSE par F. Galice. Cette technique est basée sur la détection de la lumière émise par les électrons des atomes excités par le plasma qui retournent à leur état fondamental. En effet, le retour à cet état fondamental s'accompagne de l'émission de photons dont l'énergie, et donc la longueur d'onde, est caractéristique de l'élément. L'intensité du signal lumineux est proportionnelle à la concentration de l'élément en solution. La réalisation de courbes d'étalonnage est donc nécessaire pour tous les éléments que l'on souhaite doser, à savoir le zirconium, l'étain, le fer et le chrome. Ces éléments peuvent être dosés jusqu'à des concentrations de l'ordre du ppb avec une précision de 20 %. La limite de détection est de 1 ppb pour le zirconium et de 10 ppb pour l'étain, le fer et le chrome.

Une attention particulière est apportée au dosage du zirconium puisque cet élément est le signe d'une éventuelle dissolution de la zircone en solution. La raie observée pour doser le

zirconium est à 343 cm^{-1} . Trois mesures successives sont effectuées par échantillon à analyser.

❖ Dosage du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est dosé par spectroscopie UV visible en utilisant la méthode de Ghormley. Celle-ci est basée sur un titrage en retour de I_2 et sur la loi de Beer-Lambert. Les analyses ont été effectuées à l'IPNL.

3. Description des moyens d'irradiations

3.a) Radiolyse de l'air humide et de l'eau induite par protons

Les expériences de radiolyse de l'air humide et de l'eau induite par protons ont été réalisées sur la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL. Dans un premier temps, cette voie de faisceau extrait sera décrite, puis l'application à l'étude sera détaillée par la description des dispositifs expérimentaux mis en œuvre avec l'aide de A. Gardon et F. Mounier pour les études des effets de la radiolyse de l'air humide et de l'eau.

i) Utilisation de la voie de faisceau extrait

Une voie de faisceau extrait permet d'extraire un faisceau d'ions du vide (10^{-7} mbars) à la pression atmosphérique dans un milieu liquide ou gazeux. Selon sa configuration, elle peut être utilisée pour réaliser des analyses ou pour irradier des cibles. La Figure III-19 est un schéma de cette voie à laquelle une cellule d'irradiation a été ajoutée.

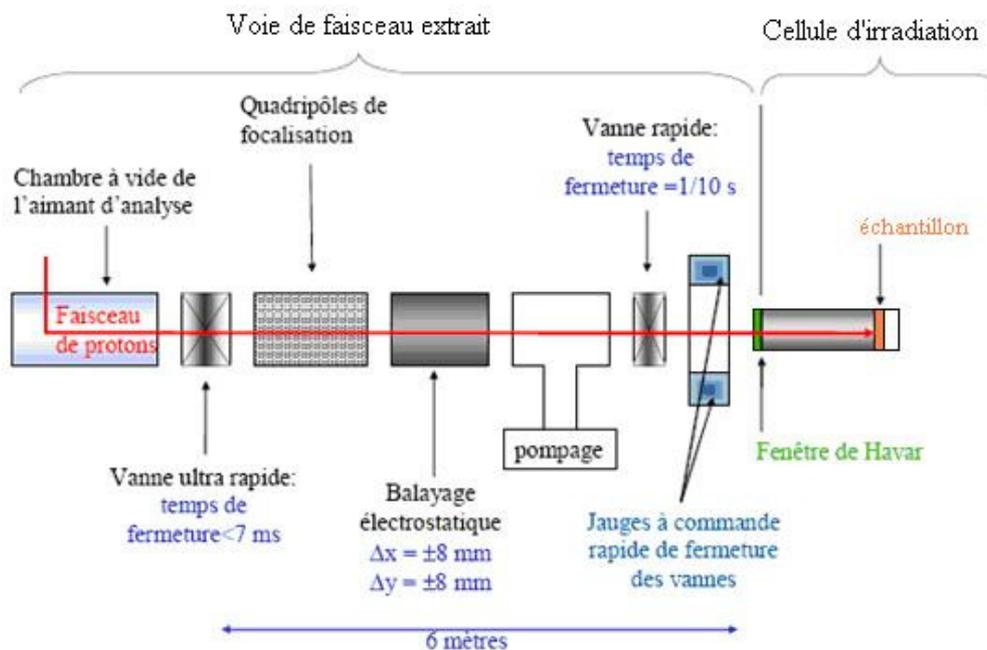


Figure III-19 : Schéma de la voie de faisceau extrait de l'IPNL

Placée à l'avant la cellule d'irradiation, une fenêtre en Havar permet d'extraire le faisceau. Cet alliage à base de fer possède une bonne résistance mécanique (étanchéité au

vide, faible déformation, résistance à la différence de pression) et une bonne tenue sous faisceau. Son épaisseur est optimisée de manière à résister aux contraintes tout en minimisant la perte d'énergie des particules lorsque celles-ci la traversent. Dans notre montage, l'épaisseur de la fenêtre d'extraction est de 10 μm .

Du point de vue expérimental, un système de balayage électrostatique installé sur la voie permet d'irradier la surface de manière uniforme. Ce système est placé avant la fenêtre d'extraction et se compose de plaques de déflexion horizontales et verticales. Dans le cadre de cette étude, la surface balayée est un carré de 6 mm de coté.

De manière à déterminer le nombre de particules arrivant dans la cellule et ainsi de calculer le nombre de particules incidentes par unité de temps (fluence), une mesure de courant est réalisée. Pour réaliser ce comptage, un « beam chopper » est disposé en amont de la fenêtre d'extraction. Il est constitué de deux fils métalliques fixés sur un bras isolé tournant perpendiculairement au faisceau. La calibration est réalisée par comparaison entre l'intensité captée par les fils et l'intensité reçue par une plaque escamotable sur laquelle on mesure le nombre réel de particules incidentes. Afin d'éviter des phénomènes de charges et l'apparition d'électrons secondaires modifiant la mesure, la plaque est entourée d'un repousseur d'électrons polarisé négativement.

ii) Expériences d'irradiation « radiolyse de l'air humide »

❖ Description du dispositif expérimental

La cellule d'irradiation, fixée à l'extrémité de la voie de faisceau extrait, se divise en deux parties. La première partie est un support en PVC dans lequel l'air circule tout en étant irradié (Figure III-20). Ce support sert également de porte-échantillon. Une encoche aux dimensions de l'échantillon a été réalisée. La seconde partie est un bouchon étanche en téflon. L'échantillon est donc fixé entre le support et le bouchon. Une face de l'échantillon est directement en contact avec l'air. Le téflon et le PVC ont été choisis en raison de leur absence de réactivité chimique, leur facilité d'usinage et essentiellement pour éviter tout couplage électrochimique avec les échantillons.

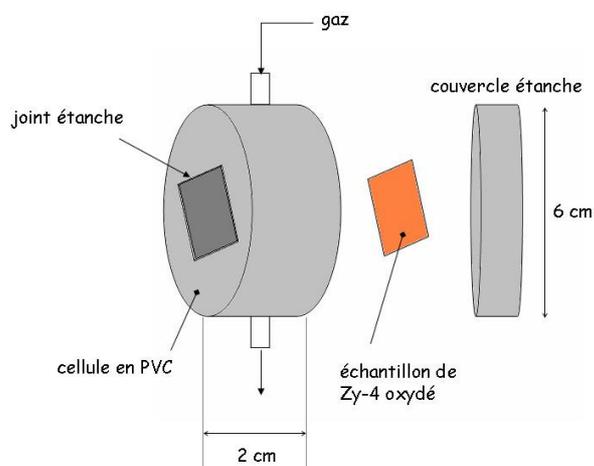


Figure III-20 : Schéma de la cellule zircone/air humide/proton

La Figure III-21 est une photographie du montage expérimental sur laquelle on peut voir la cellule et les tuyaux de circulation de gaz.

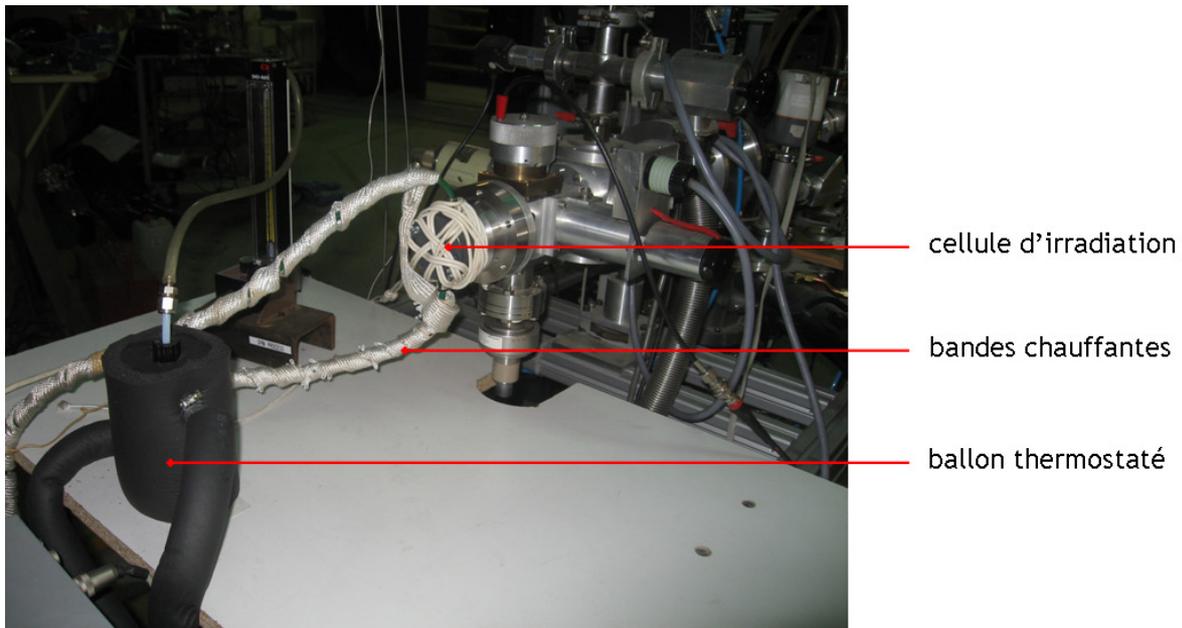


Figure III-21 : Photo de la cellule d'irradiation zircon/air humide/proton

❖ Définition des conditions expérimentales

Nous avons choisi d'irradier l'air humide avec des protons d'énergie initiale 1,5 MeV. Le logiciel SRIM a permis de déterminer les pertes d'énergie successives dans la fenêtre de Havar puis dans l'air [ZIEGLER].

Après traversée de la fenêtre d'extraction, les protons perdent 827 keV. Les protons pénètrent l'air avec une énergie de 673 keV. Avec cette nouvelle énergie, les protons parcourent alors 6,5 +/- 1,0 mm dans l'air. Compte tenu du fait que la distance séparant la fenêtre de Havar de l'échantillon est de 8 mm, les protons s'arrêtent donc à moins de 2 mm de la surface de l'échantillon. La Figure III-22 récapitule l'énergie perdue par les protons le long de leur parcours, ainsi que la distance parcourue dans l'air.

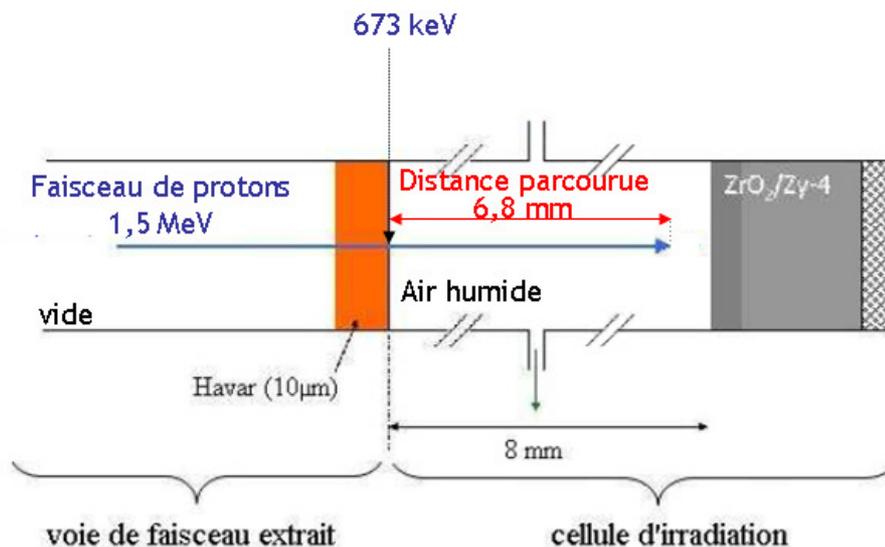


Figure III-22 : Représentation schématique des conditions d'irradiation

La Figure III-23 est le résultat de la simulation obtenue par le logiciel SRIM du parcours des particules dans la cellule. Pour une énergie initiale des protons de 1,55 MeV, seulement 5 % des protons s'arrêtent dans le solide. Cependant, il est à noter que l'énergie des protons est alors minimale et ne permet pas de conduire à des dégâts balistiques. Une expérience au cours de laquelle le solide a été irradié a permis de vérifier que l'irradiation du solide par des protons n'a pas d'incidence sur la surface de l'oxyde.

Ainsi nous observons uniquement l'effet de la radiolyse de l'air humide.

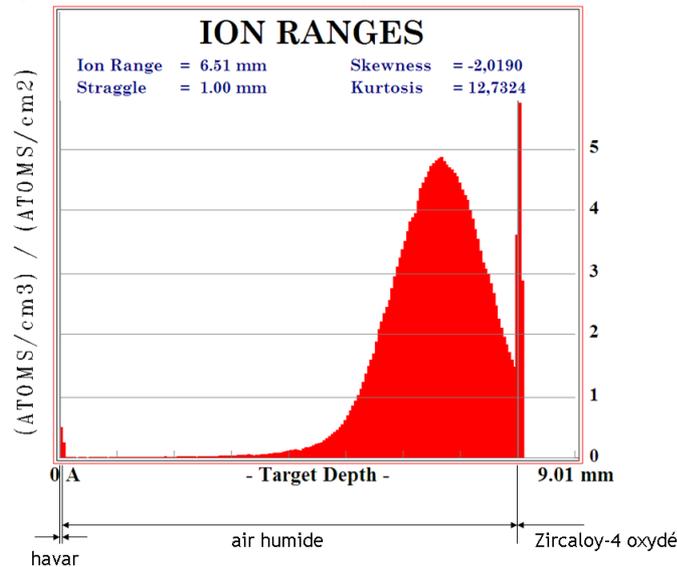


Figure III-23 : Simulation du parcours des protons de 1,5 MeV dans notre cellule (calcul SRIM)

Les paramètres intensité et temps d'irradiation ont été choisis en s'inspirant de l'étude de S. Lapuerta concernant l'influence de la radiolyse de l'air humide sur la corrosion du fer [LAPUERTA-1].

Les paramètres expérimentaux fixés sont :

- l'intensité du faisceau, $i = 20$ nA,
- le temps d'irradiation, $t = 12$ et 24 heures (pour 24 heures, il s'agit en fait de deux fois 12 heures sur deux jours),
- la pression partielle de vapeur d'eau (6 et 50 mbar),
- la surface balayée par le faisceau $S = 36$ mm².

Cela correspond à une fluence de l'ordre de $1,4 \times 10^{16}$ p.cm⁻² pour une durée de 12 heures. L'énergie déposée au pic de Bragg dans le volume de la cellule est de 738 joules quelle que soit la durée de l'expérience du fait de la circulation gazeuse.

iii) Expériences d'irradiation « radiolyse de l'eau »

❖ Description du dispositif expérimental

Le principe d'irradiation est le même que précédemment mais la conception de la cellule est plus délicate. Le faisceau de protons pénètre dans la cellule et rencontre une fine pellicule d'eau (centaine de micromètres) de façon à reproduire au mieux la configuration des gaines compactées. Seule l'eau doit être irradiée. L'échantillon au contact de l'eau est disposé en aval du dispositif expérimental.

L'irradiation d'un film d'eau mince induit de nombreuses contraintes expérimentales. Pour minimiser la déformation de la fenêtre d'extraction liée à la différence de pression entre le vide de l'intérieur de la voie de faisceau et l'eau à la pression atmosphérique, il est nécessaire d'utiliser un support pour la feuille de Havar. Une grille micro-perforée est donc placée devant la fenêtre ainsi que le schématise la Figure III-24.

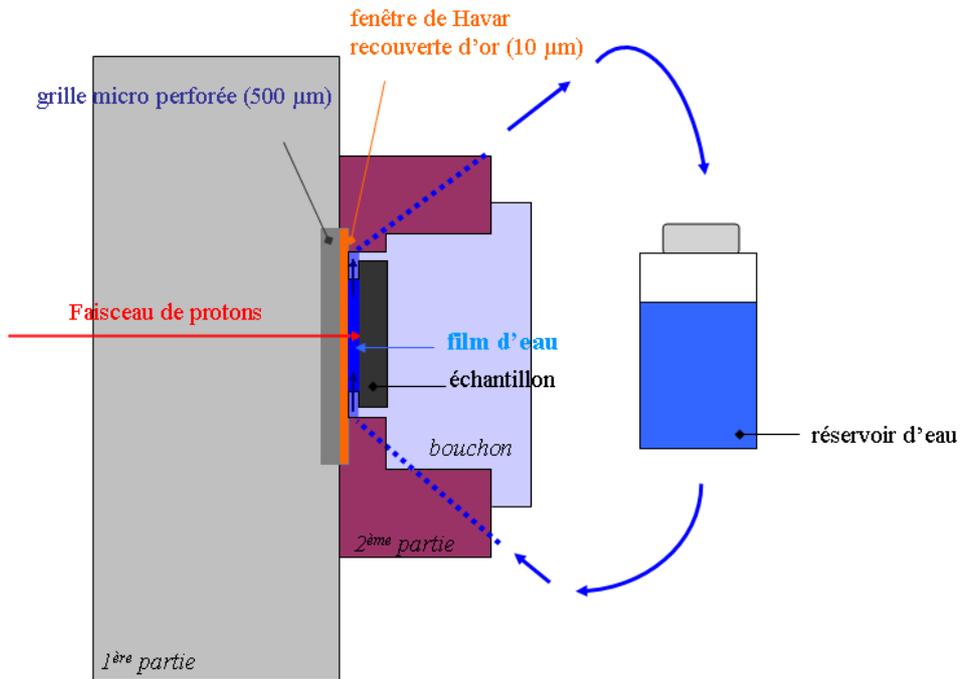


Figure III-24 : Schéma du dispositif expérimental pour les expériences d'irradiation sous air humide

Une partie du faisceau est alors arrêté par cette grille. Il est donc indispensable de déterminer la transparence de ce support (les détails sont consignés dans l'Annexe D). Pour maintenir constante l'épaisseur de la pellicule d'eau, l'échantillon est glissé dans le bouchon de la cellule comme l'illustre la Figure III-25. Il est ainsi maintenu à une distance constante du Havar, égale à l'épaisseur du film d'eau irradié. Le bouchon a été usiné dans du plexiglas, matériau transparent, afin de pouvoir surveiller l'écoulement de l'eau dans la cellule.

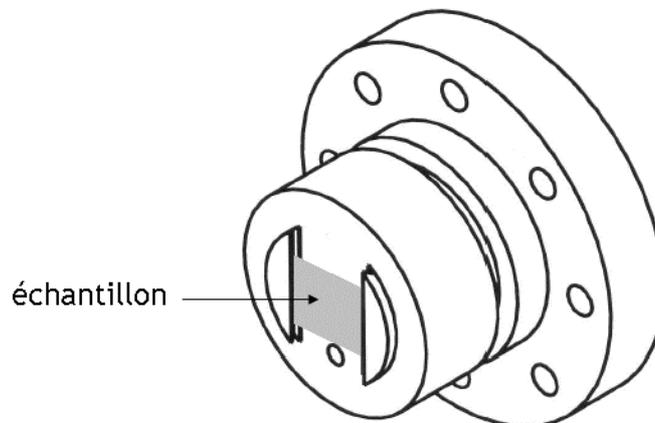


Figure III-25 : Bouchon/Porte échantillon du dispositif eau/proton

Concernant le choix du matériau de la cellule, contrairement au dispositif en air, celui-ci ne doit pas être en polymère fluoré car un relâchement en fluor en solution est possible en cas

d'irradiation des parois de la cellule. D'autre part, la cellule doit être maniable car régulièrement utilisée. Un montage en verre était donc exclu. Le meilleur compromis a été d'usiner la cellule dans du laiton. Cependant pour éviter une pollution éventuelle en zinc, principal constituant de cet alliage, la cellule a été recouverte d'or sur une épaisseur de 10 nm.

Un des principaux produits de la radiolyse de l'eau est le dihydrogène. Afin d'éviter une accumulation de gaz dans le faible volume irradié, et ainsi éviter une irradiation de ce gaz et non de l'eau, une circulation fermée d'eau permet d'évacuer le gaz radiolytique. Cette circulation est assurée par une pompe péristaltique à une vitesse de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour permettre un bon renouvellement de l'eau. Un réservoir est placé dans le système de circulation de l'eau. Le volume total d'eau est de 18 mL ; il a été choisi égal à celui des expériences d'irradiation gamma.

La Figure III-26 est une photographie du montage.

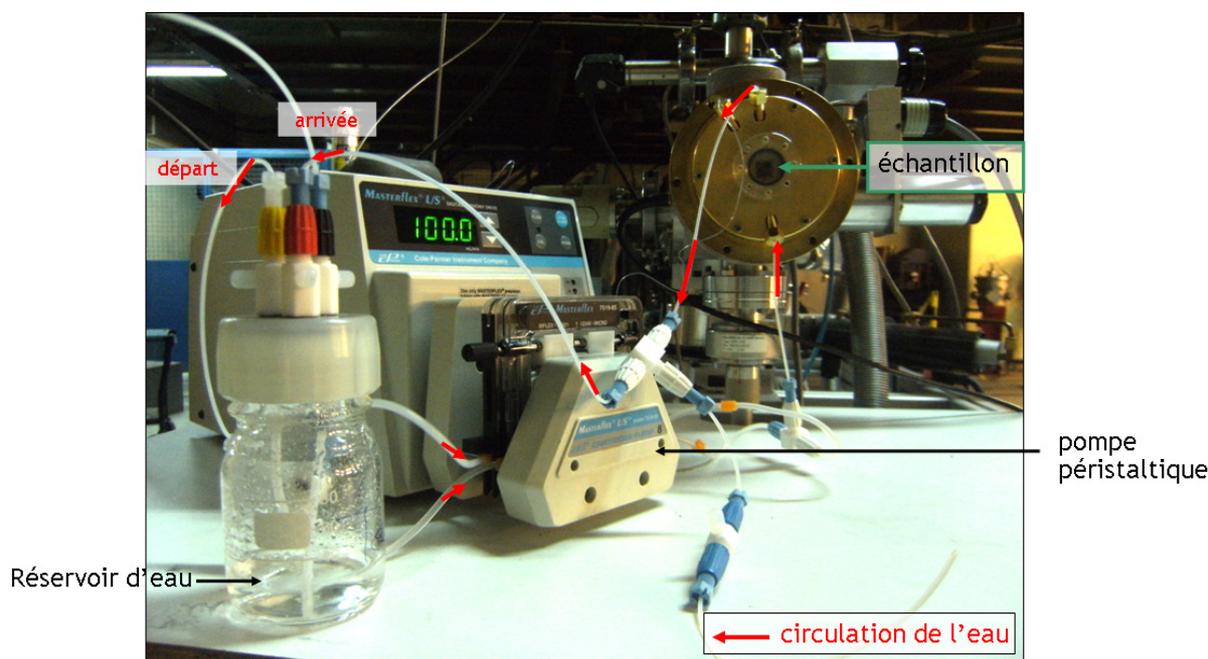


Figure III-26 : Photo de la cellule d'irradiation zircon/eau/proton

❖ Définition des conditions expérimentales

Le logiciel SRIM [ZIEGLER] a été utilisé pour déterminer l'énergie initiale afin de placer le pic de Bragg au plus près de la surface de l'échantillon.

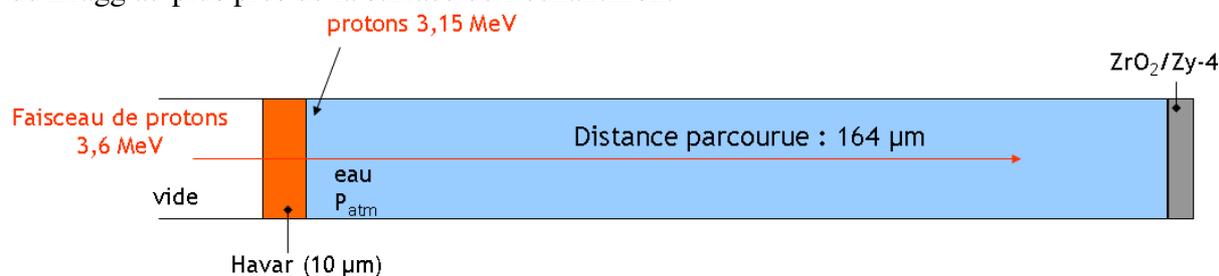


Figure III-27 : Représentation schématique des conditions d'irradiation

La Figure III-27 représente la perte d'énergie des protons ainsi que leur parcours dans les conditions expérimentales choisies. Dotées d'une énergie initiale de 3,6 MeV, les protons

perdent 450 keV dans la fenêtre d'extraction de Havar. Les protons pénètrent alors dans l'eau avec une énergie de 3,15 MeV. A cette énergie, les protons parcourent alors 164 +/- 5 µm dans l'eau ainsi que le montre la Figure III-28.

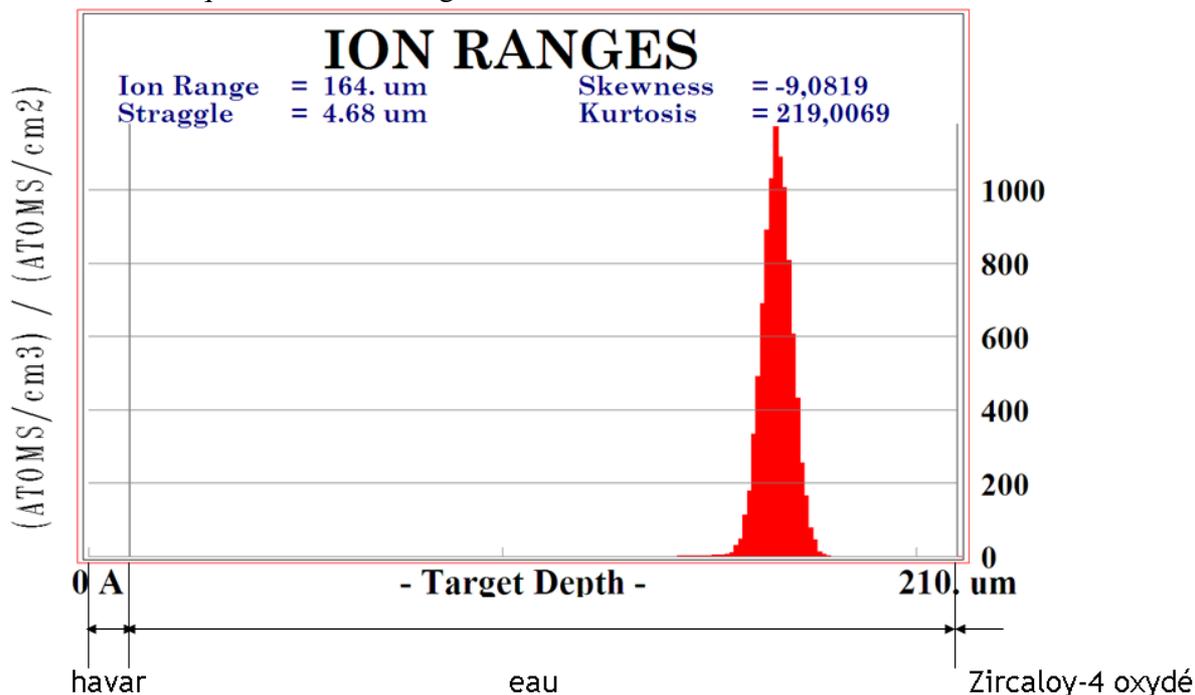


Figure III-28 : Simulation du parcours des protons de 3,6 MeV dans la configuration Havar/eau/échantillon (calcul SRIM)

Le pic de Bragg est placé à moins de 40 µm de la surface de l'échantillon. Aucune particule chargée ne pénètre dans l'échantillon.

La durée des irradiations est de 12 heures, et l'intensité du faisceau est de 20 nA. La fluence au cours de ces expériences est de $6,6 \times 10^{15}$ p.cm⁻² et l'énergie déposée dans les 18 mL d'eau est égale à 850 joules soit $5,3 \cdot 10^{21}$ eV, soit 47 kGy.

3.b) Radiolyse de l'air humide et de l'eau induite par rayonnement gamma

Ces irradiations ont été réalisées à l'IRradiateur des MATériaux (IRMA) de l'IRSN situé à Saclay sous la direction de Mr L. Roux. Le ⁶⁰Co est émetteur β et γ ainsi que le montre son schéma de désintégration (Figure III-29) [NUT]. Il est caractérisé par deux gammas de 1,17 et 1,33 MeV. Ce sont eux qui sont responsables des irradiations.

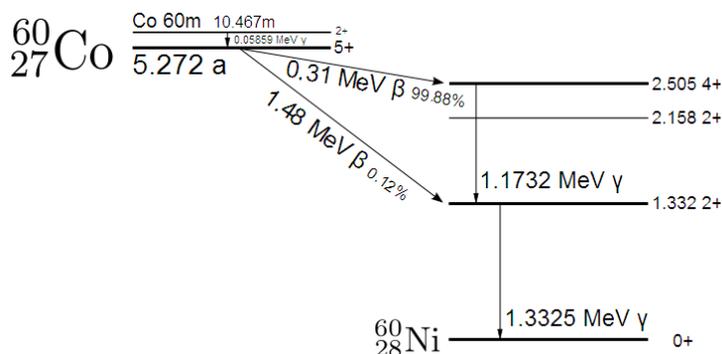


Figure III-29 : Schéma de désintégration du cobalt 60 [NUT]

Comme l'illustre la Figure III-30, les échantillons sont disposés dans des tubes en Pyrex contenant 18 mL d'eau. Ils sont disposés à égale distance autour de la source de ^{60}Co .

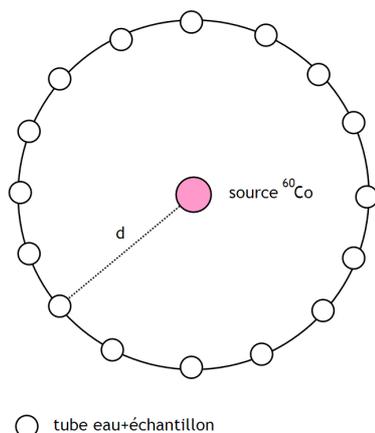


Figure III-30 : Schéma du montage zircon/eau/gamma

Tous les échantillons sont disposés à la même distance de manière à être soumis au même débit de dose. La dose délivrée dans l'eau dépend donc du temps d'exposition des échantillons. Le détail du choix des paramètres expérimentaux figure dans l'annexe E. Nous avons choisi de travailler à un débit de dose de 3,5 kGy. Ce débit de dose est 1000 fois supérieur au débit de dose qui sera présent dans les CSD-C mais permet d'adapter l'échelle de temps du stockage à celle des expériences. Les expériences ont été réalisées à cinq doses différentes : 33, 170, 334, 1000 et 1260 kGy (soit respectivement 0,6 - 3 - 6 - 18 et 23 kJ). Le temps de contact varie entre 9 et 360 heures. Les trois premières doses simulent respectivement la radioactivité γ 6 000, 19 000 et 40 000 ans après le début du stockage. Les expériences à 1000 et 1260 kGy ont été réalisées pour exacerber les phénomènes mis en jeu. La Figure III-31 est une photographie du dispositif expérimental en cours d'irradiation.

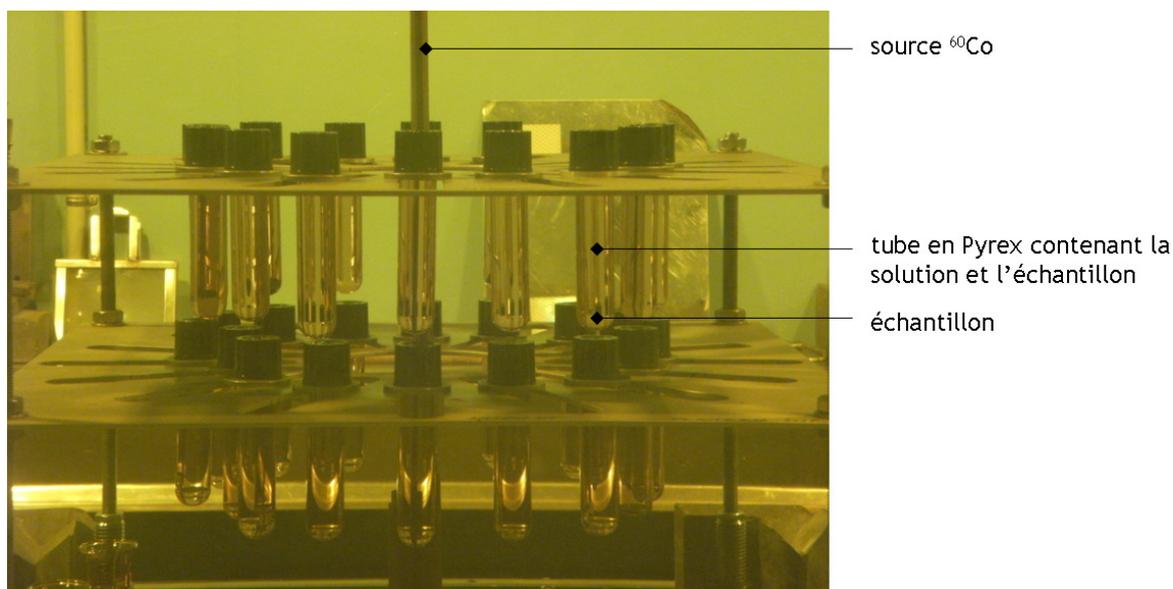


Figure III-31 : Photo du dispositif expérimental pour les irradiations zircon/eau/proton

Nous avons également testé l'influence de la nature de la solution en irradiant les tubes contenant soit la solution modèle, soit la solution basique ou encore l'eau déminéralisée.

Afin de pouvoir comparer les irradiations protons et les irradiations gamma, nous avons également irradié des échantillons en contact avec l'air. Ces échantillons étaient alors disposés dans les tubes en Pyrex. Cependant, nous ne pouvions pas introduire le dispositif, employé lors des irradiations protons, pour fixer la pression partielle d'eau contenue dans le tube. L'humidité relative et la température de la chambre d'expérimentation ont été surveillées. Cela correspond à une pression partielle d'eau comprise entre 8 et 10 mbar, soit un rapport P/P_0 de 0,34 si l'on considère la pression partielle de vapeur saturante égale à 23 mbar dans l'air ambiant. Dans ces conditions, il existe un film d'eau adsorbée à la surface de la couche d'oxyde.

Chapitre IV : Effet de la radiolyse de l'air humide sur le Zircaloy-4 oxydé

Afin d'étudier le comportement des CSD-C lors de leur entreposage, nous avons choisi d'étudier le comportement de la zircone lors la mise en contact avec un air humide irradié. Deux types d'irradiations ont été mises en œuvre, l'irradiation par un faisceau de protons d'une part, et par un rayonnement gamma d'autre part. Quel que soit le type d'irradiation, les échantillons sont caractérisés après chaque étape (oxydation, blanc et radiolyse).

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les résultats des essais obtenus sans irradiation afin de déterminer l'effet de l'exposition du Zircaloy-4 oxydé à l'air humide. Puis, les effets du contact avec le milieu gazeux irradié seront présentés dans les deux parties suivantes décrivant respectivement l'impact de la radiolyse de l'air humide induite par protons et induite par rayonnement gamma. Enfin dans la dernière partie, nous proposerons un mécanisme expliquant les phénomènes observés.

1. Effet de l'air humide sur le Zircaloy-4 oxydé

Pour déterminer l'influence de l'air humide sur l'oxyde, nous avons dans un premier temps réalisé des expériences appelées « blanc » au cours desquelles les échantillons sont en contact avec l'air humide sans irradiation. Compte tenu de la bibliographie, le phénomène attendu est une adsorption dissociative de l'eau à la surface des échantillons. Nous n'avons donc pas effectué d'analyses MEB, ni d'analyses de la rugosité dans la mesure où ces techniques ont des résolutions inférieures à l'ordre de grandeur des variations dues au phénomène attendu (adsorption localisée ou en multi-couche d'eau). Nous avons réalisé des analyses NBS et ERDA afin d'observer une éventuelle modification des quantités relatives d'oxygène et d'hydrogène. Des analyses XPS ont également été effectuées afin d'étudier les modifications de l'extrême surface.

1.a) Évolution du signal NBS de l'oxygène et profil de concentration atomique en hydrogène et

La Figure IV-1 est le résultat de l'analyse NBS effectuée sur le même échantillon avant et après le blanc pour une pression partielle de vapeur d'eau de 6 mbar.

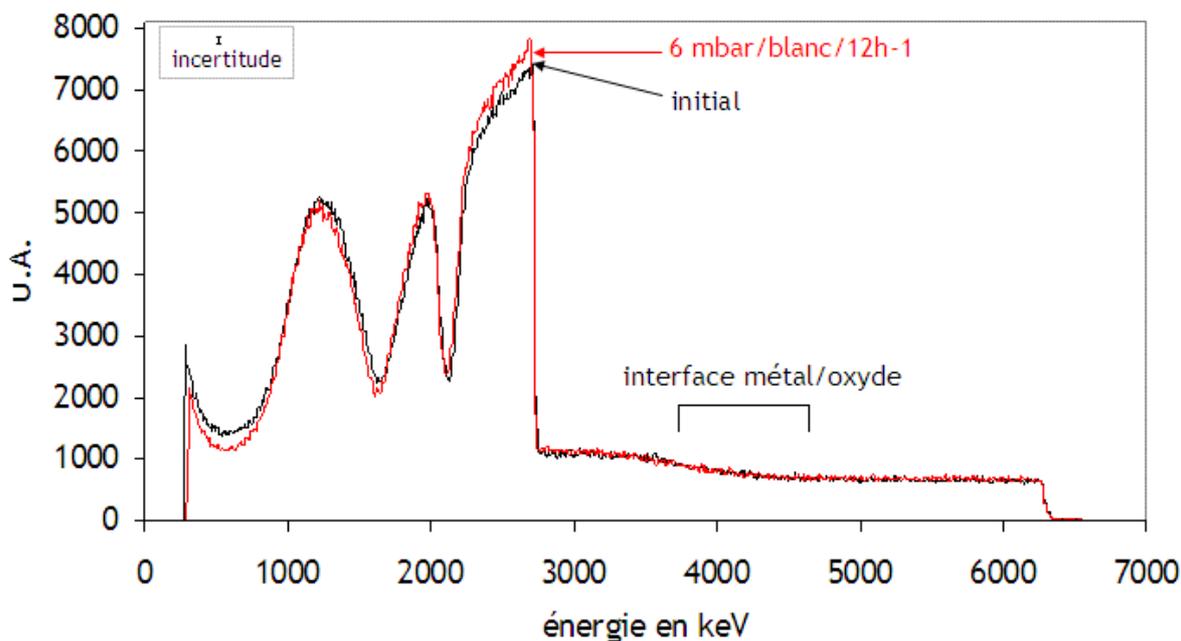


Figure IV-1 : Spectres NBS bruts de l'échantillon initial (noir) et après contact avec 6 mbar de vapeur d'eau (rouge).

La seule différence constatée entre les deux spectres est une augmentation de la quantité relative d'oxygène. En effet, à 2800 keV, l'intensité du signal de l'oxygène correspondant à l'échantillon initial est inférieure à l'intensité après l'expérience de blanc d'environ 8 %. L'interface métal/oxyde est inchangée.

Le même résultat a été noté à la pression de 50 mbar. Ces résultats sont cohérents avec une adsorption d'eau à la surface de l'oxyde (y compris dans les micro-fissures).

Pour corréler l'augmentation de la teneur en oxygène à l'adsorption d'eau en surface des échantillons, nous avons réalisé des analyses ERDA permettant le dosage de l'hydrogène. La Figure IV-2 représente le profil de concentration en hydrogène en fonction de la profondeur après traitement des spectres bruts. Les analyses ERDA ont été réalisées pour le même échantillon, avant et après le blanc à 6 mbar (carrés) et pour un second échantillon avant et après le blanc à 50 mbar (triangles).

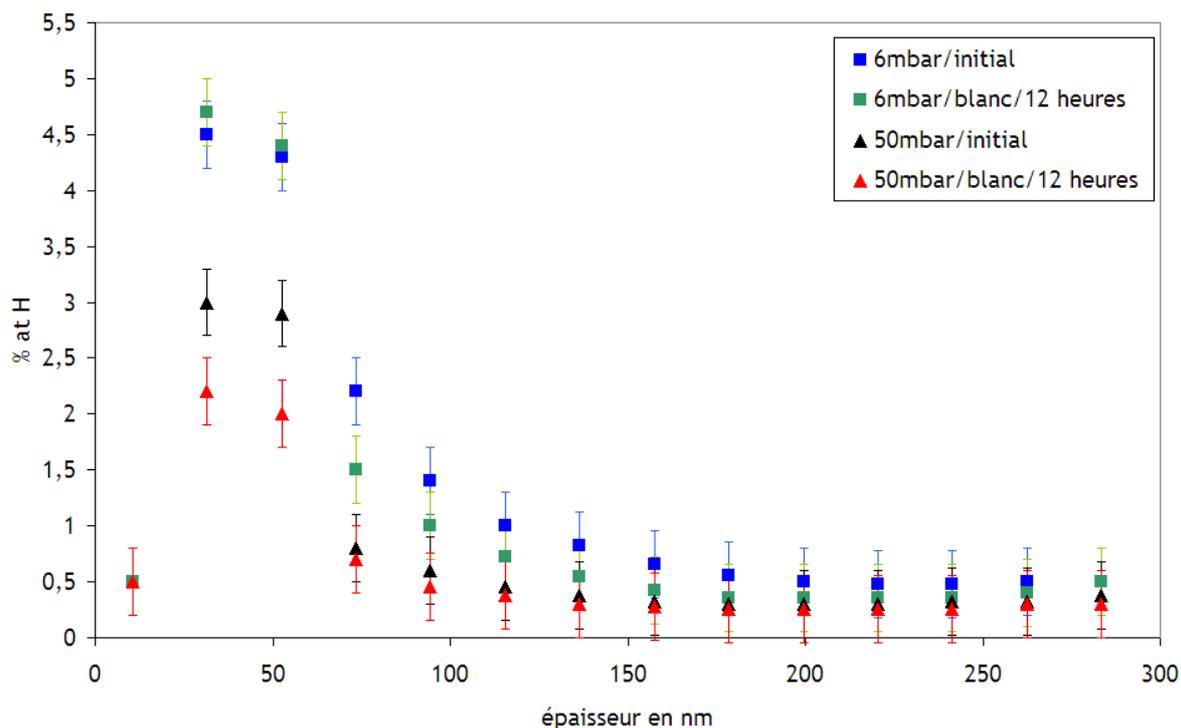


Figure IV-2 : Profils de concentration atomique de l'hydrogène pour les échantillons initiaux à 6 mbar (■) et 50 mbar (▲) et après contact avec un air humide à une pression partielle de vapeur d'eau de 6 mbar (■) et 50 mbar (▲). Pour ne pas compliquer la figure, l'incertitude en abscisse n'est pas indiquée.

Le pic à 50 nm est une contamination classique d'extrême surface, non répétable que n'exploiterons pas. Nous nous intéressons à la concentration en hydrogène de 100 à 250 nm de profondeur. A 50 mbar, les points sont superposés ; la concentration en hydrogène de cet échantillon n'a pas évolué après le blanc. A 6 mbar, la quantité d'hydrogène après le blanc est légèrement inférieure à la quantité initiale d'hydrogène. Les nombreuses remises à l'air des échantillons entre les diverses analyses, ainsi que l'incertitude due à la rugosité des échantillons expliquent cette différence.

La comparaison des spectres NBS met en évidence une augmentation de la quantité relative d'oxygène en accord avec le phénomène d'adsorption d'eau. Compte tenu des différences de sensibilité entre la NBS et l'ERDA, cette dernière technique ne révèle pas de différence significative entre les échantillons initiaux et après exposition à 6 et 50 mbar.

1.b) Analyse de l'extrême surface

Pour compléter les informations obtenues par les méthodes nucléaires d'analyse, des analyses XPS ont été réalisées sur un échantillon initial et sur les échantillons soumis à 6 et 50 mbar hors irradiation. La Figure IV-3 représente la superposition des spectres XPS obtenus.

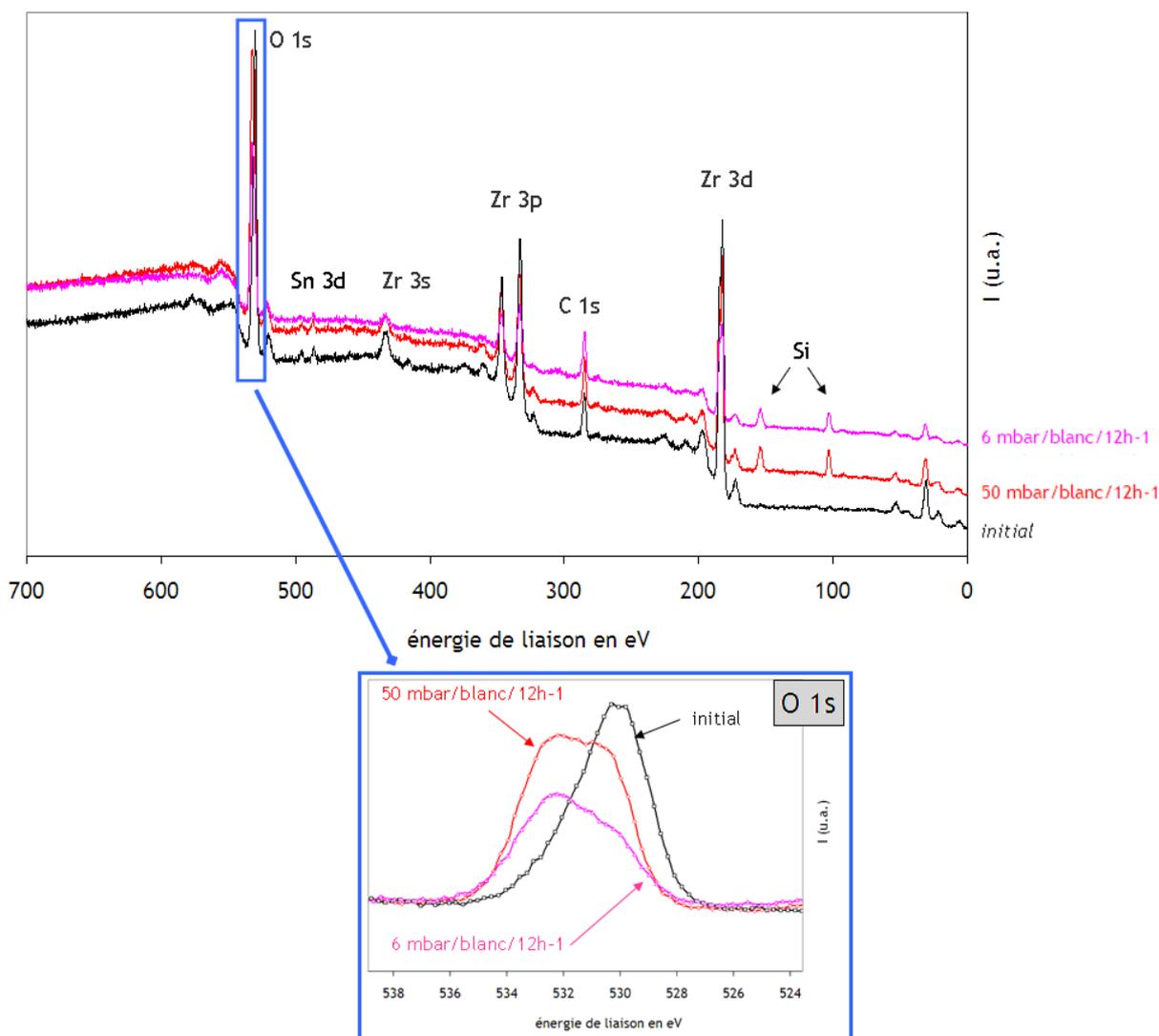


Figure IV-3 : Spectres XPS généraux d'un échantillon initial, et des échantillons soumis à de l'air humide à 6 et 50 mbar d'eau.

On peut remarquer une similitude des trois spectres à deux exceptions près :

- une modification du signal de l'oxygène,
- une contamination en silicium.

La contamination en silicium est un phénomène que nous avons observé de manière non reproductible. Elle peut avoir eu lieu lors du stockage des échantillons dans un dessiccateur sous vide primaire avant les expériences, lors de leur transport entre les diverses analyses ou encore lors de leur préparation.

Identification des différentes espèces oxygénées

Concernant le signal de l'oxygène, après les blancs, un épaulement situé à plus haute énergie est observé, traduisant la présence de nouvelles espèces oxygénées à la surface des échantillons. Pour déterminer ces différentes contributions du pic O1s il est possible de dessommer ce signal. Ceci a été réalisé à l'aide du logiciel CASAXPS.

D'après la résolution du spectromètre utilisé, la largeur à mi-hauteur des signaux est de l'ordre de 2,5 à 3 eV. D'après la bibliographie, on peut s'attendre à trois contributions dues d'une part à l'oxygène de ZrO_2 , et d'autre part à deux espèces relatives à l'eau adsorbée. Nous

avons donc choisi de dessommer le signal brut avec trois contributions (Tableau IV-1). La Figure IV-4 est un exemple de dessommation effectué sur un échantillon après le blanc.

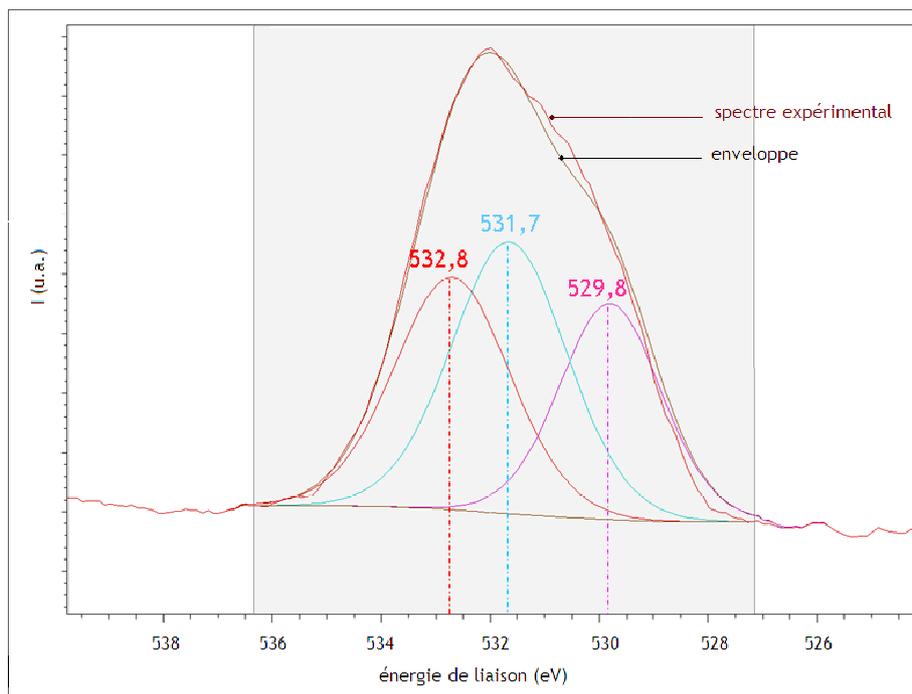


Figure IV-4 : Exemple de dessommation du signal O1s d'un échantillon après contact avec l'air humide.

Les proportions des différentes contributions sont ajustées afin que l'enveloppe et le signal expérimental soient les plus proches possibles. Cela permet de déterminer les différentes espèces oxygénées présentes en extrême surface et leurs proportions relatives en utilisant les formules présentées dans le chapitre III (Equation III-6).

Les attributions possibles pour les énergies de liaisons ainsi déterminées sont consignées dans le Tableau IV-1.

Energies de liaison	Attributions	Références
529,8 eV	ZrO ₂ , SnO ₂	[KELLER] [MAJUMBAR] [NIST] [PENG]
531,7 eV	OH, H ₂ O	[MAJUMBAR] [NAKAMURA]
532,8 eV	H ₂ O, silicium oxydé	[ALFONSETTI] [LIU] [NEFEDOV] [WAGNER]

Tableau IV-1: Energies de liaison déterminées après dessommation du signal O1s d'un échantillon après contact avec l'air humide et attributions.

❖ Contribution à 529,8 eV

Les données bibliographiques indiquent des énergies de liaisons pour O-Zr comprises entre 529,8 et 530,2 eV [MAJUMBAR] [PENG]. Les énergies de liaison pour O-Sn sont de l'ordre de 530,6 eV. Les signaux O-Zr et O-Sn ne peuvent donc pas être résolus. Compte tenu des différences de concentration entre le zirconium et l'étain, nous avons négligé la contribution O-Sn pour le signal à 529,8 eV et nous avons attribué ce signal à l'oxygène lié au zirconium.

❖ Contribution à 532,8 eV

Deux attributions sont possibles pour la contribution à 532,8 eV : l'eau adsorbée sous forme moléculaire et le silicium oxydé.

Lorsque l'échantillon présente du silicium en extrême surface, les pics dus au silicium et à l'eau adsorbée ne peuvent pas être séparés. Cependant, on attribuera la contribution à 532,8 eV à l'eau adsorbée. En effet, le pic du silicium est peu intense. L'erreur commise en négligeant la contribution du silicium est estimée à 10%.

Nous avons considéré par la suite que le signal à 532,8 eV est dû à l'eau adsorbée sous forme moléculaire, ainsi que proposé dans la bibliographie.

❖ Contribution à 531,7 eV

D'après le Tableau IV-1, l'oxygène des molécules d'eau ou des ions hydroxydes adsorbés (ou « groupements OH ») est susceptible de donner un signal à 531,7 eV. Le signal de l'oxygène dû aux molécules d'eau correspond également à la composante à 532,8 eV, nous attribuons le signal à 531,7 eV aux groupements OH.

Compte tenu de ces attributions, et par comparaison au signal O 1s des échantillons initiaux, nous constatons que les blancs induisent une augmentation de la quantité relative d'eau moléculaire mais également de la quantité de groupements OH. Ces espèces sont donc issues de la dissociation de l'eau adsorbée. Elles sont généralement présentes à la surface des oxydes du fait de la présence d'eau dans l'air ambiant.

Dans le Tableau IV-2 sont reportés les rapports atomiques de chaque contribution par rapport au pic Zr 3d (somme des aires des pics Zr 3d_{3/2} et Zr 3d_{5/2}) pour un échantillon initial et des échantillons exposés pendant 12 heures et 24 heures à 6 et 50 mbar. Bien que les valeurs soient dans l'ensemble assez dispersées, les contributions dues à l'eau adsorbée sont plus élevées après exposition à l'air humide que dans les échantillons initiaux. Cela s'observe également sur les valeurs des rapports N_O/N_{Zr} qui augmentent après le contact avec l'air humide.

Contribution	O _{total} /Zr			
	ZrO ₂	OH	eau	total
Initial	2,0	1,0	0,0	2,5
6 mbar/blanc/12h-1	1,6	2,4	1,2	5,6
6 mbar/blanc/24h-1	1,7	1,8	0,4	3,4
50 mbar/blanc/12h-1	1,9	2,4	0,0	2,8
50 mbar/blanc/24h-1	2,1	1,0	0,1	3,0

Tableau IV-2 : Rapports atomiques entre les différentes espèces oxygénées et le zirconium pour les expériences de blanc effectuées

En résumé, le contact entre l'air humide et la zircone n'a pas d'incidence majeure sur la composition de la zircone. Conformément à l'étude bibliographique, nous observons une adsorption d'eau. Les techniques NBS et XPS sont très sensibles à ce phénomène. L'analyse XPS nous a permis de mettre en évidence l'augmentation de la teneur en groupements OH et en H₂O.

2. Effet de la radiolyse de l'air humide induite par protons sur le Zircaloy-4 oxydé

Les expériences sous irradiation ont été réalisées à la suite des caractérisations des blancs. Lors de ces expériences, les échantillons ont été mis en contact d'air humide à 6 et 50 mbar irradié par un faisceau de protons d'énergie initiale de 1,6 MeV.

2.a) Evolution de la texture de la Zircaloy-4 oxydé

Contrairement aux expériences hors irradiation, nous ne connaissons pas le comportement de la zircone en contact avec les espèces formées lors de la radiolyse de l'air. Nous avons donc réalisé des analyses de texture des échantillons par MEB afin d'observer une éventuelle modification de la morphologie de la couche d'oxyde.

La Figure IV-5 est un cliché MEB de la surface d'un échantillon ainsi que l'analyse par détection de rayons X.

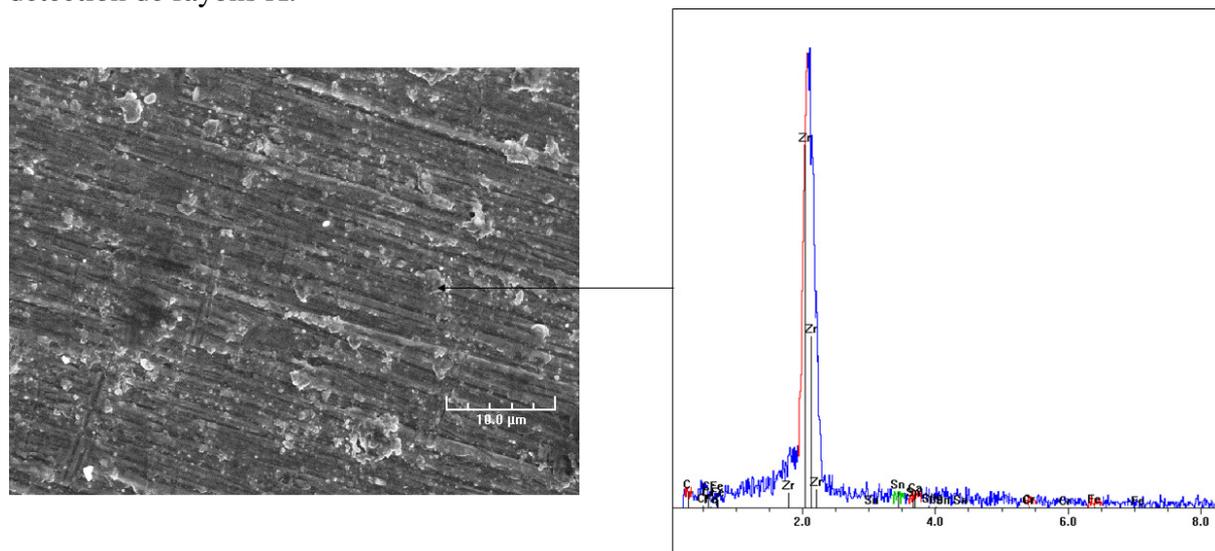


Figure IV-5 : Cliché MEB d'un échantillon soumis à 6 mbar et irradié pendant 12 heures et analyse par détection de rayons X

Le cliché MEB de la surface et l'analyse par détection de rayons X ne révèlent pas de modifications significatives de la surface après l'expérience de radiolyse à 6 mbar.

2.b) Evolution des profils de concentration en oxygène et hydrogène

i) Evolution de la quantité relative d'oxygène en fonction de la pression partielle d'eau et de la durée de contact

La Figure IV-6 représente les spectres NBS bruts obtenus du même échantillon après oxydation, après l'expérience de blanc à 6 mbar et après l'expérience de radiolyse à 6 mbar.

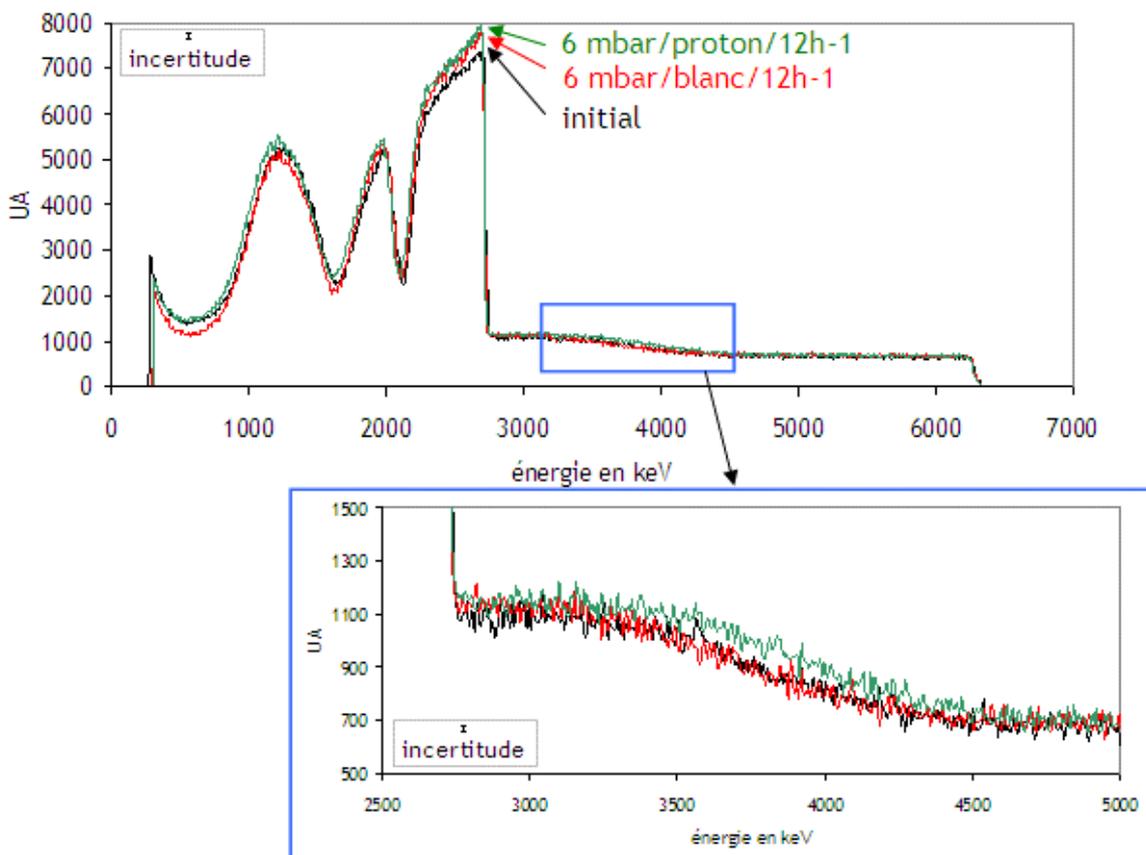


Figure IV-6 : Spectres NBS bruts de l'échantillon initial (noir), après contact avec 6 mbar de vapeur d'eau (rouge) et après contact avec 6 mbar de vapeur d'eau irradiée par un faisceau de protons de 1,5 MeV pendant 12 heures. Un zoom sur le signal de l'interface métal/oxyde est réalisé entre 3000 et 4500 keV.

En tenant compte de l'incertitude expérimentale, aucune évolution significative de la quantité relative d'oxygène et de l'interface métal/oxyde n'est observée entre les signaux après les expériences de blanc et de radiolyse. Ces observations sont confirmées par les autres essais effectués à 6 mbar et 50 mbar pendant 12 et 24 heures. Quelles que soient les conditions expérimentales en pression et durée, le contact entre l'air irradié et la zircone n'exacerbe pas le phénomène d'adsorption observé lors des expériences de blanc.

ii) Evolution de la concentration en hydrogène en fonction de la pression partielle d'eau et de la durée de contact

Nous avons réalisé l'analyse ERDA de deux échantillons en contact avec l'air humide irradié à 6 et 50 mbar.

La Figure IV-7 représente la concentration en hydrogène en fonction de la profondeur, déterminée pour un échantillon initial puis après l'expérience de blanc et de radiolyse à 6 mbar.

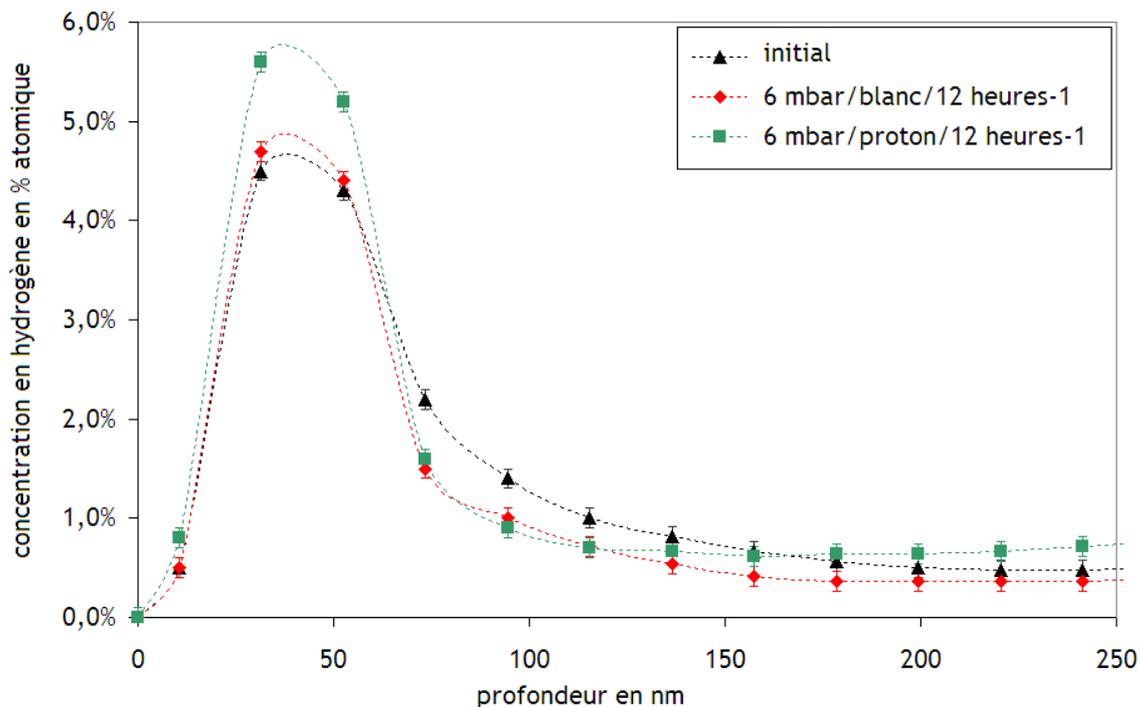


Figure IV-7 : Concentration atomique de l'hydrogène en fonction de la profondeur d'un échantillon de zircone initial (▲) et de l'échantillon soumis à 6 mbar d'eau hors (◆) et sous irradiation (■).

Comme pour l'expérience de blanc à 6 mbar, aucune modification de la concentration en hydrogène n'est observée après l'expérience de radiolyse, sur une profondeur de 250 nm. Le même résultat a été obtenu pour les essais de 24 heures.

La Figure IV-8 représente les résultats obtenus pour un échantillon initial puis après l'expérience de blanc et de radiolyse à 50 mbar.

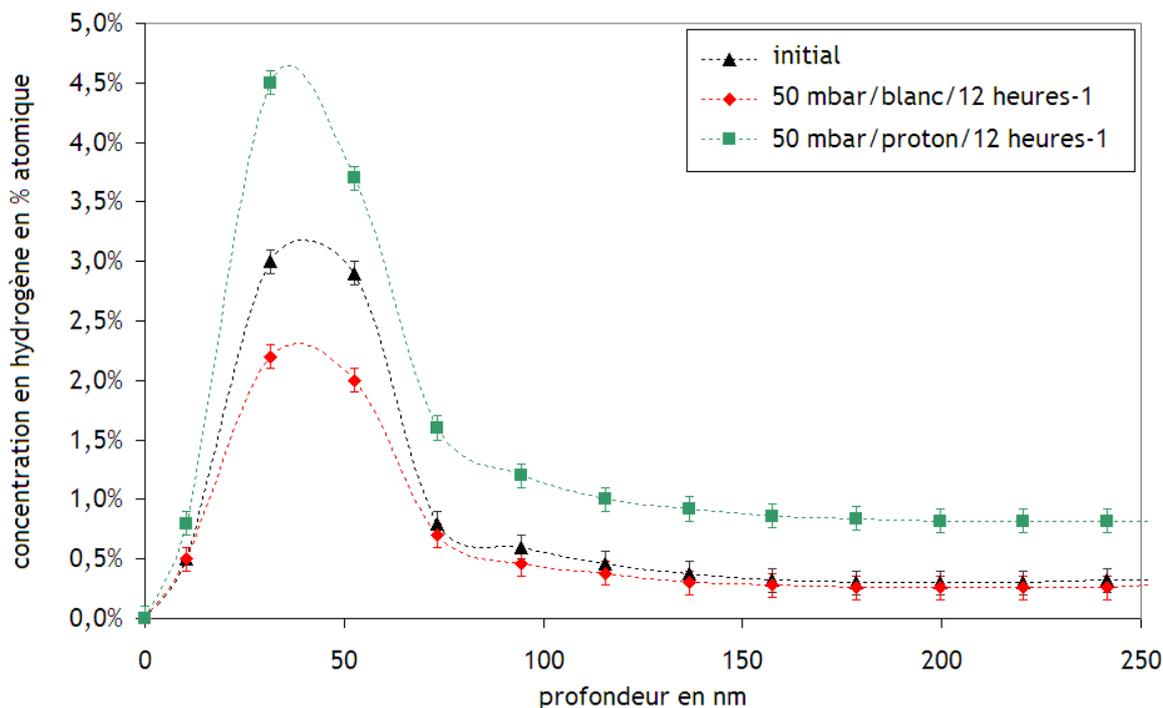


Figure IV-8 : Concentration atomique de l'hydrogène en fonction de la profondeur d'un échantillon de zircone initial (▲) et de l'échantillon soumis à 50 mbar d'eau hors (◆) et sous irradiation (■).

En observant les profils entre 100 et 250 nm, nous notons une augmentation significative de la concentration en hydrogène de 0,5 % à 1% atomique après l'expérience de radiolyse.

Pour les expériences de 24 heures, aucune modification de la concentration en hydrogène n'a été mise en évidence.

En conclusion, le contact entre la zircone et l'air humide irradié ne modifie pas la quantité relative d'oxygène à la surface et en profondeur de l'oxyde. Ce résultat a été observé pour les expériences à 6 et 50 mbar, pour des durées de 12 et 24 heures. Les analyses ne montrent pas de modification significative de l'interface métal/oxyde. Concernant la quantité d'hydrogène, une augmentation d'un facteur deux a été observée uniquement pour les essais à 50 mbar/12 heures. Les analyses de la surface des échantillons n'ont pas révélé de modifications de l'état de surface.

2.c) Etudes des modifications de l'extrême surface

i) Observation qualitative des spectres obtenus

La Figure IV-9 représente les spectres XPS obtenus pour un échantillon initial, les blancs et les essais après radiolyse.

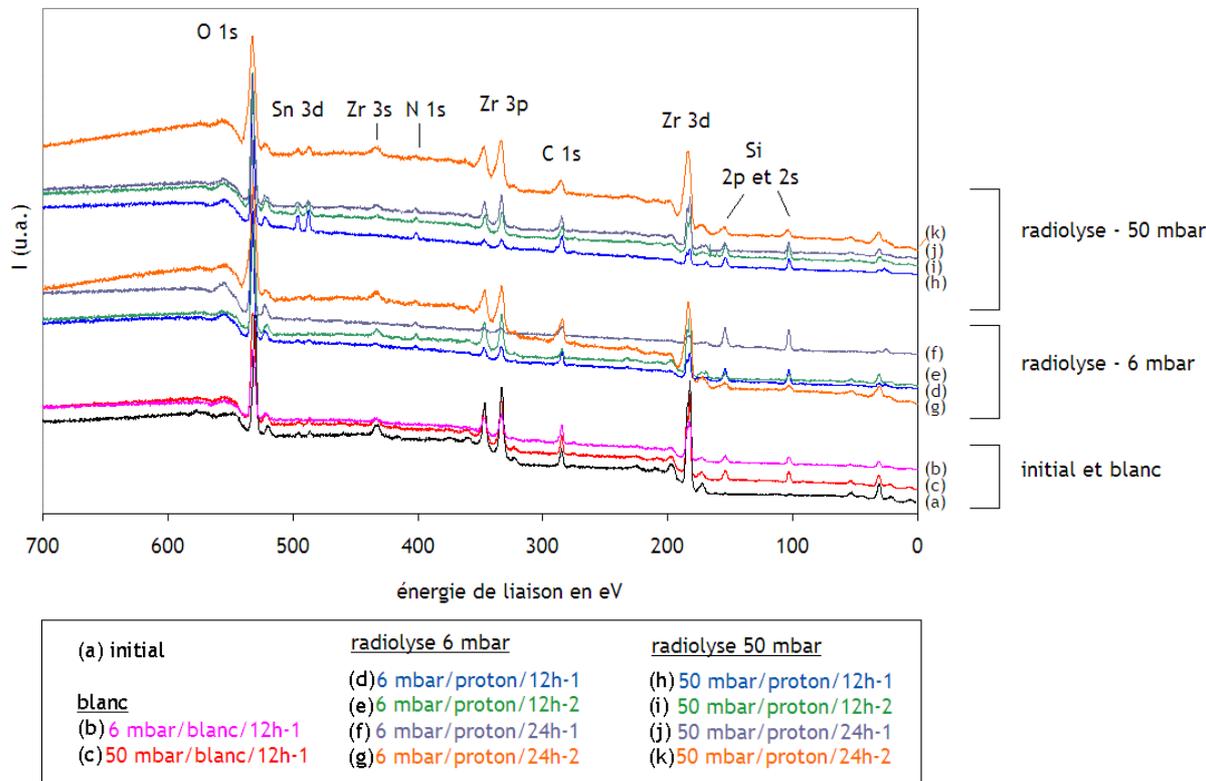


Figure IV-9 : Spectres XPS généraux obtenus après les différentes expériences

La comparaison des spectres XPS met en évidence quelques différences :

↳ Un signal à 401,5 eV apparaît uniquement après les expériences sous irradiation. Ce signal correspond aux électrons 1s de l'azote. D'après l'énergie de liaison, l'azote n'est pas directement lié à un atome de zirconium. En effet, l'énergie de liaison de l'électron N 1s serait alors de 397,6 eV [SOTO]. Cette énergie de liaison correspond à des groupements de type NO_x [NIST]. Compte tenu des sections efficaces des autres photoélectrons de l'azote, seul le pic du photoélectron N 1s est détecté.

↳ Une augmentation de la quantité d'étain en extrême surface après contact avec l'air humide à 50 mbar irradié.

Nous avons détaillé deux régions des spectres : la région comprenant les signaux des photoélectrons Sn 3d, Zr 3s et N 1s (380-510 eV) et la région du photoélectron O 1s (524-544 eV).

❖ Signaux Sn, Zr et N

La figure ci-dessous représente les spectres XPS expérimentaux des échantillons soumis à une pression partielle de 6 mbar avec ou sans irradiation.

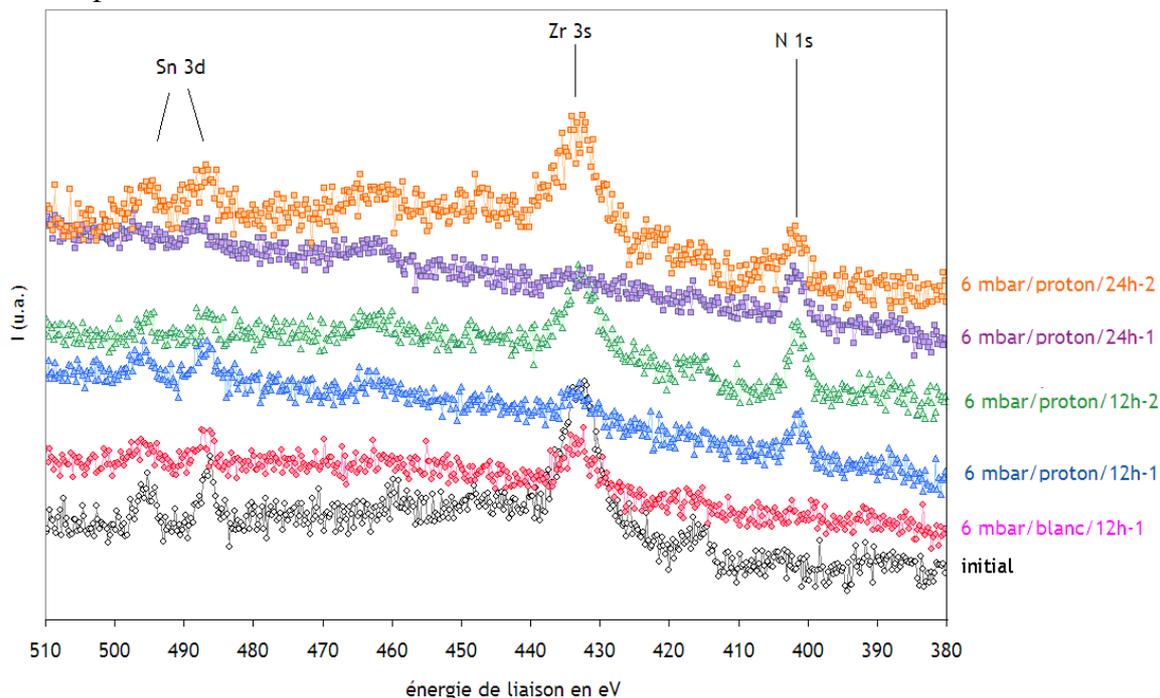


Figure IV-10 : Signaux XPS relatifs à l'étain (Sn 3d) et à l'azote (N 1s) pour les essais réalisés à 6 mbar

Quelles que soient les conditions de pression partielle et de durée d'exposition, les énergies de liaison de l'étain et du zirconium ne sont pas modifiées après les expériences de blanc et sous irradiation. Les énergies de liaison des électrons Sn 3d et Zr 3s sont respectivement égales à 486,4 495,2 eV ($3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$) et 433,1 eV. On observe également l'apparition du signal de l'azote N1s uniquement après contact des échantillons avec l'air humide irradié.

La Figure IV-11 représente les spectres XPS expérimentaux des échantillons soumis à une pression partielle de 50 mbar avec ou sans irradiation.

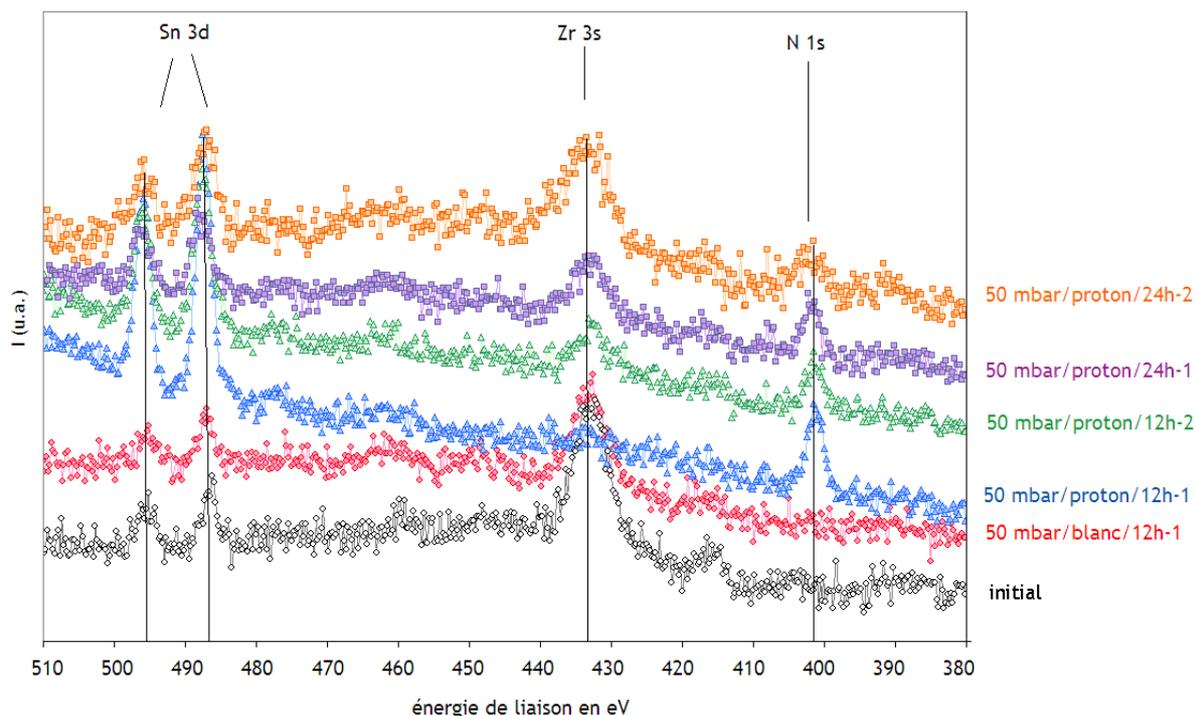


Figure IV-11 : Signaux XPS relatifs à l'étain (Sn 3d) et à l'azote (N 1s) pour les essais réalisés à 50 mbar

Les observations sont les mêmes que celles décrites à 6 mbar. Les énergies de liaison de l'étain et du zirconium ne sont pas modifiées, et le signal de l'azote apparaît uniquement après les expériences sous irradiation. En comparant les rapports des hauteurs relatives aux signaux de l'étain et du zirconium, on constate une augmentation de ce rapport après contact avec l'air humide radiolysé.

Le contact de la zircone avec l'air humide à 6 et 50 mbar irradié semble avoir modifié la composition de l'extrême surface de l'oxyde, avec notamment l'apparition d'un signal dû à l'azote.

Nous avons par la suite étudié le signal de l'oxygène pour observer l'évolution des espèces oxygénées présentes à la surface des échantillons.

❖ Signaux de l'oxygène

Les deux figures suivantes sont les spectres XPS de l'oxygène O 1s obtenus lors des expériences à 6 et 50 mbar.

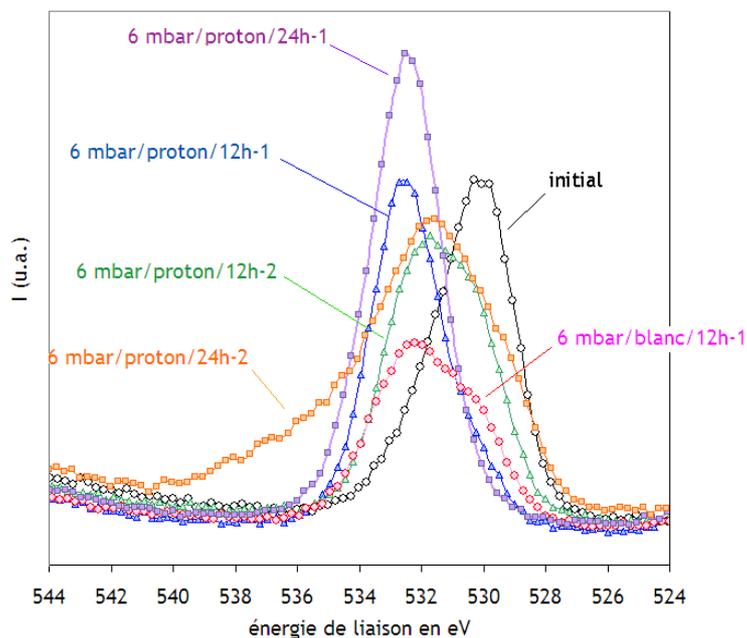


Figure IV-12 : Signaux XPS relatifs à l'oxygène pour les essais réalisés à 6 mbar

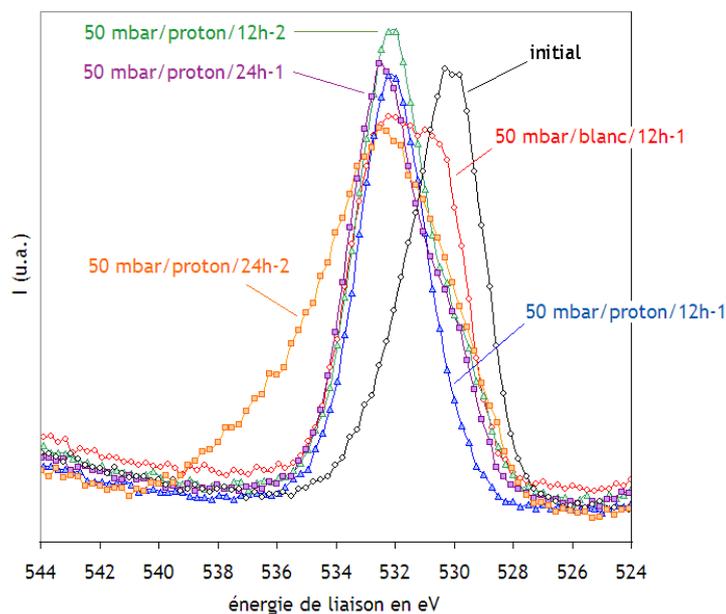


Figure IV-13 : Signaux XPS relatifs à l'oxygène pour les essais réalisés à 50 mbar

Nous n'observons pas uniquement la contribution de l'oxyde de zirconium à 529,8 eV. D'autres espèces, que nous avons précédemment attribuées comme étant des groupements OH et H₂O sont présentes à la surface. La superposition des spectres permet de mettre en évidence que ces espèces deviennent majoritaires après les expériences sous irradiation.

Pour approfondir cette étude qualitative, nous avons réalisé une analyse semi-quantitative.

ii) Analyse semi-quantitative : évolution des rapports atomiques

Pour réaliser l'analyse semi-quantitative, nous avons utilisé l'Equation B-10, l'appliquant à l'étain, l'azote, l'oxygène et le zirconium. Nous avons pris en compte l'intensité des signaux des photoelectrons Zr 3d, Sn 3d_{5/2} N 1s et O 1s et les sections efficaces correspondantes [SCOFIELD] (annexe B, Tableau B-V-1). Les calculs de rapports atomiques sont normalisés par rapport au zirconium et sont notés Sn/Zr, N/Zr et O/Zr. Pour le signal du zirconium Zr 3d, nous avons pris en compte les sections efficaces des photoélectrons Zr 3d_{5/2} et Zr 3d_{3/2}.

❖ Evolution des rapports atomiques Sn/Zr et N/Zr

Théoriquement le rapport atomique Sn/Zr doit être égal à 0,01 tandis que N/Zr doit être nul. Les figures ci-dessous représentent les rapports expérimentaux Sn/Zr et N/Zr déterminés en fonction de la durée de contact entre les échantillons et l'air irradié à 6 et 50 mbar. Les points à $t = 0$ représentent les résultats des blancs.

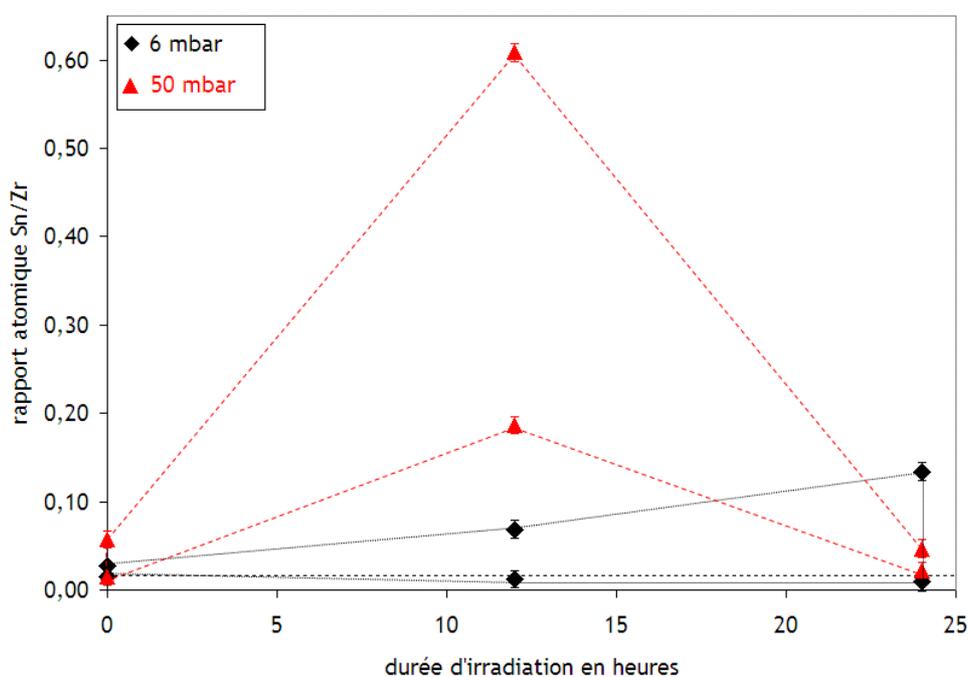


Figure IV-14 : Rapport atomique Sn/Zr en fonction du temps pour les essais réalisés à 6 et 50 mbar

Les points expérimentaux ont été reliés afin de mettre en évidence l'évolution générale des rapports atomiques à 6 et 50 mbar. Deux comportements distincts sont observés. A 6 mbar, le rapport atomique Sn/Zr augmente en fonction de la durée de contact avec l'air irradié. A 50 mbar, ce rapport n'évolue pas de la même façon, un maximum est observé pour une durée de 12 heures. A cette pression, les résultats obtenus pour les deux essais de 12 heures sont supérieurs à ceux obtenus pour la durée de 24 heures.

La Figure IV-15 montre l'évolution du rapport atomique N/Zr en fonction du temps. La même tendance est observée, à savoir une augmentation en fonction de la durée de contact à 6 mbar, et un maximum à 12 heures de contact à 50 mbar.

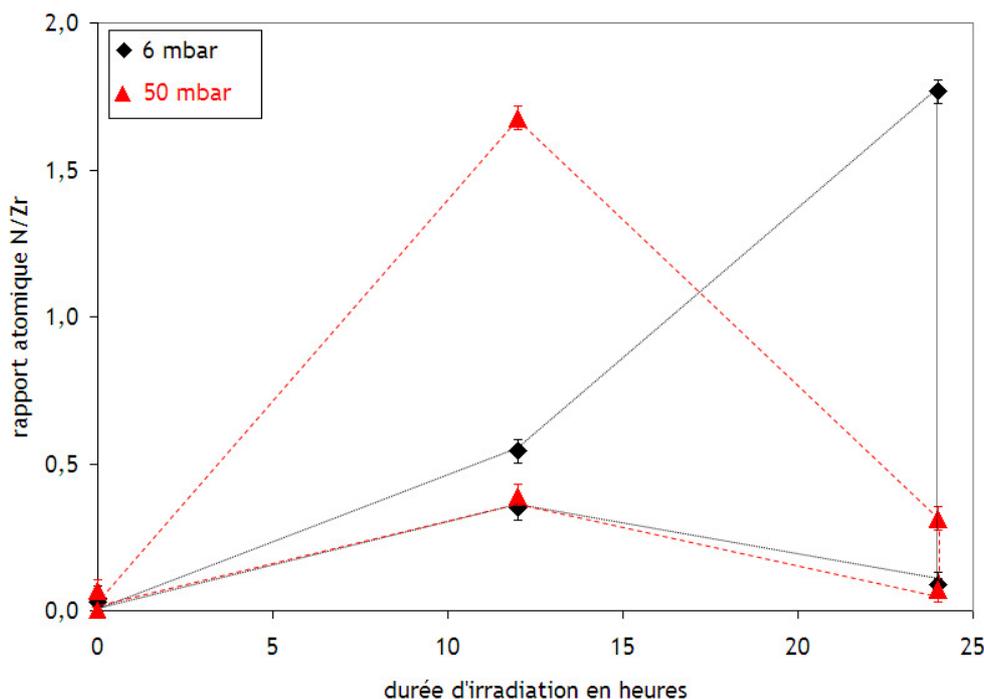


Figure IV-15 : Rapport atomique N/Zr en fonction du temps pour les essais réalisés à 6 mbar et 50 mbar

Dans les deux cas, les résultats obtenus ne sont pas reproductibles mais suivent la même variation. On note également que les valeurs des rapports Sn/Zr et N/Zr sont très élevées ce qui traduit un fort enrichissement en extrême surface en étain et en azote.

❖ Evolution du rapport atomique O/Zr

Compte tenu de la stœchiométrie de la zircone, le rapport atomique O/Zr doit être théoriquement égal à 2. Cependant, nous avons vu avec les résultats des analyses des blancs que l'adsorption d'eau en surface conduit à un rapport O_{total}/Zr supérieur à 2. Nous avons donc dessommé les signaux de l'oxygène.

Le signal N 1s a été attribué à l'azote lié à l'oxygène. Nous avons cependant conservé l'hypothèse précédemment adoptée des « trois contributions : oxyde/OH/eau ». Les rapports atomiques O_{oxyde}/Zr , O_{OH}/Zr et $O_{\text{H}_2\text{O}}/Zr$ ont alors été déterminés.

La Figure IV-16 représente le rapport O_{oxyde}/Zr en fonction de la durée de l'expérience pour les pressions partielles de 6 et 50 mbar. Celui-ci est de l'ordre de 2 après les expériences de blanc.

L'incertitude associée que nous considérons est égal à l'écart type sur le rapport O_{total}/Zr déterminé pour les échantillons initiaux, à savoir 0,1 (Chapitre III, 1)iv).

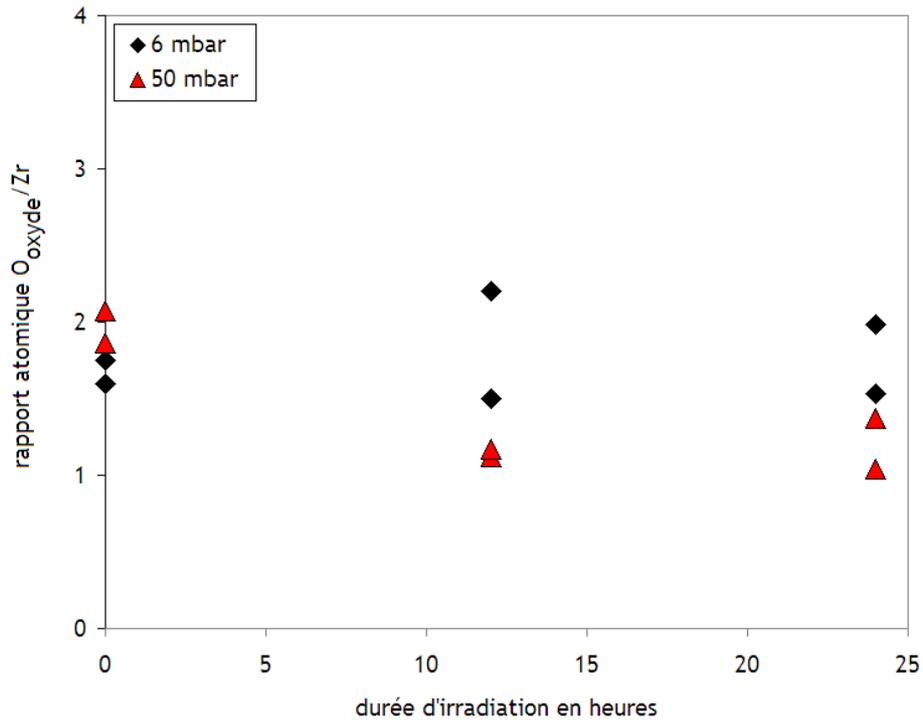


Figure IV-16 : Rapport atomique $O_{\text{oxyde}}/\text{Zr}$ en fonction du temps de contact pour les essais réalisés à 6 et 50 mbar

Nous observons une légère diminution du rapport après les expériences d'irradiation, plus nette pour les essais à 50 mbar, qu'il est difficile d'expliquer à ce stade de l'étude. Les figures IV-18 et IV-19 représentent les évolutions des rapports O_{OH}/Zr et $O_{\text{H}_2\text{O}}/\text{Zr}$.

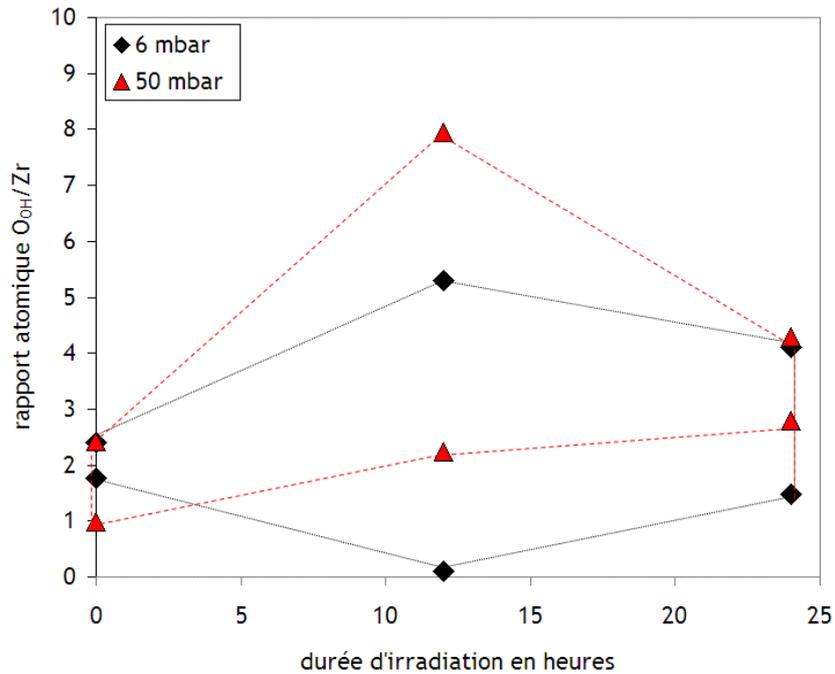


Figure IV-17 : Rapport atomique O_{OH}/Zr en fonction du temps de contact pour les essais réalisés à 6 et 50 mbar

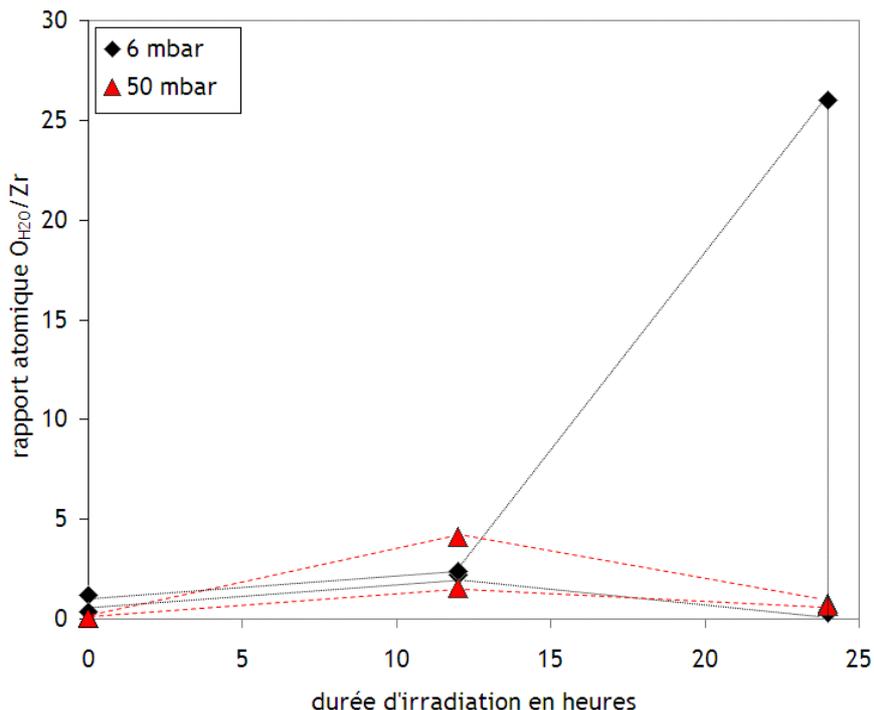


Figure IV-18 : Rapport atomique O_{H_2O}/Zr en fonction du temps de contact pour les essais réalisés à 6 et 50 mbar

A 6 mbar, nous n'observons pas de tendances nettes pour le rapport atomique O_{OH}/Zr . Il est de 2 pour les blancs et varie entre 0 et 5 pour des expériences sous irradiation. Il n'augmente pas forcément avec la durée de contact et n'atteint pas un maximum. A 50 mbar, l'évolution du rapport présente un maximum de 8 pour la durée de 12 heures.

Concernant l'évolution du rapport O_{H_2O}/Zr , nous retrouvons les mêmes évolutions que celles observées pour l'étain et l'azote mais moins marquées. A 6 mbar, le rapport atomique augmente avec la durée de contact, tandis qu'à 50 mbar un maximum est atteint pour 12 heures de contact.

A 50 mbar, les rapports atomiques Sn/Zr , N/Zr et O_{OH}/Zr calculés suivent la même évolution. Ce résultat nous a donc amené à privilégier l'hypothèse de la formation d'une espèce à la surface de l'oxyde contenant de l'étain et des groupements OH et NO. Il existe un composé défini de formule $Sn_3(OH)_4(NO_3)_2$ [COTTON] [DONALDSON] qui pourrait correspondre aux observations expérimentales. Il nous a donc paru intéressant de déterminer les rapports atomiques O_{OH}/Sn , N/Sn et O_{OH}/N et de les comparer aux valeurs correspondant au composé $Sn_3(OH)_4(NO_3)_2$ soit respectivement 1,3, 0,6 et 1,3.

2.d) Formation d'un composé de type $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$

Les résultats des calculs des rapports $\text{O}_{\text{OH}}/\text{Sn}$ et N/Sn et $\text{O}_{\text{OH}}/\text{N}$ sont consignés dans le Tableau IV-3.

	Echantillon théorique	$\text{O}_{\text{OH}}/\text{Sn}$	N/Sn	$\text{O}_{\text{OH}}/\text{N}$
	initial	71,0	0,0	-
6 mbar	blanc/12h-1	132,0	0,0	-
	proton/12h-1	124,7	7,5	16,5
	proton/12h-2	175,0	26,8	6,5
	proton/24h-1	72,0	1,5	60
	proton/24h-2	0,5	15,7	0
50 mbar	blanc/12h-1	128,0	0,0	-
	proton/12h-1	17,4	1,0	17,4
	proton/12h-2	16,9	2,1	8,0
	proton/24h-1	75,0	5,0	15,0
	proton/24h-2	67,0	3,3	20,3

Tableau IV-3 : Evolution des rapports atomiques déterminés à partir des analyses XPS des échantillons après traitement (contact air humide hors et sous irradiation proton)

Ces résultats montrent des variations assez importantes des rapports $\text{O}_{\text{OH}}/\text{Sn}$ et N/Sn en fonction des conditions expérimentales.

↳ A 6 mbar, le rapport atomique $\text{O}_{\text{OH}}/\text{Sn}$ varie entre 0,5 et 175. Il est maximal pour les blancs et les expériences de radiolyse d'une durée de 12 heures. Après les expériences de radiolyse de 24 heures, ce rapport diminue. Le rapport atomique N/Sn varie entre 0 et 26,8 sans qu'il soit possible d'établir une corrélation entre les rapports atomiques $\text{O}_{\text{OH}}/\text{Sn}$, N/Sn et $\text{O}_{\text{OH}}/\text{N}$.

↳ A 50 mbar, nous constatons que la valeur maximale du rapport $\text{O}_{\text{OH}}/\text{Sn}$ est obtenue pour l'expérience de blanc. Les valeurs obtenues pour les expériences de radiolyse d'une durée de 12 heures sont sensiblement égales à 17 et celles correspondant à une durée de 24 heures sont de l'ordre de 70. Le rapport $\text{O}_{\text{OH}}/\text{Sn}$ augmente avec la durée cependant ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour les expériences à 6 mbar. Du point de vue du rapport atomique N/Sn , les valeurs déterminées sont du même ordre de grandeur et comprises entre 0 et 5. Les rapports $\text{O}_{\text{OH}}/\text{N}$ varient peu autour d'une valeur unique égale à 15, quelles que soient les conditions d'irradiations. Ces valeurs ne sont pas en accord avec le composé $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ mais le fait qu'elles soient relativement constantes suggère néanmoins que l'enrichissement en azote et en étain résulte de réaction entre la couche d'oxyde et les molécules et/ou radicaux présents au voisinage de la surface. A 50 mbar, il y'a donc formation d'une couche en surface contenant de l'azote, de l'étain et des ions OH^- en proportions relativement constantes ce qui n'est pas le cas à 6 mbar.

↳ A 50 mbar, en utilisant la définition des rapports atomiques et en faisant l'hypothèse que le signal total de l'étain correspond à l'étain du composé $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ formé alors :

$$\frac{\text{N}}{\text{Sn}} = \frac{\text{N}}{\text{Sn}_{\text{composé}}} = \frac{\text{N}_{\text{composé}}}{\text{Sn}_{\text{composé}}} + \frac{\text{N}_{\text{excès}}}{\text{Sn}_{\text{composé}}} \quad \text{Équation IV-1}$$

$$\frac{O_{OH}}{Sn} = \frac{O_{OH}}{Sn_{composé}} = \frac{O_{OH\ composé}}{Sn_{composé}} + \frac{O_{OH\ excès}}{Sn_{composé}} \quad \text{Équation IV-2}$$

échantillon	O _{OH} /Sn		N/Sn	
	$\frac{O_{OH}}{Sn_{composé}}$	$\frac{O_{OH\ excès}}{Sn_{composé}}$	$\frac{N}{Sn_{composé}}$	$\frac{N_{excès}}{Sn_{composé}}$
50mbar/proton/12h-1	17,4	16 x Sn _{composé}	1,0	0,3 x Sn _{composé}
50mbar/proton/12h-2	16,9	15,6 x Sn _{composé}	2,1	1,5 x Sn _{composé}
50mbar/proton/24h-1	75,0	73,7 x Sn _{composé}	5,0	4,3 x Sn _{composé}
50mbar/proton/24h-2	67,0	65,7 x Sn _{composé}	3,3	2,7 x Sn _{composé}

Tableau IV-4 : Détermination de l'excès en espèces OH et azoté par rapport à la quantité d'étain à 50 mbar

Le Tableau IV-4 montre qu'à 50 mbar, on peut émettre l'hypothèse d'une coexistence du composé Sn₃(OH)₄(NO₃)₂ et d'espèces OH et NO₃. De plus, les espèces OH sont nettement en excès par rapport aux espèces azotés.

Lorsque la zircone est au contact d'air humide irradié, l'extrême surface s'enrichit fortement en azote et en étain. Les valeurs des rapports atomiques O_{OH}/Sn et N/Sn permettent de distinguer deux comportements distincts dépendant de la pression partielle de vapeur d'eau. A 50 mbar, la composition de la couche de surface est assez bien définie contrairement à 6 mbar. L'enrichissement superficiel en étain pourrait être lié à la formation d'un composé de type Sn₃(OH)₄(NO₃)₂. Toutefois, les analyses semi-quantitatives XPS ne permettent pas de le valider.

L'analyse des résultats suggère différentes questions :

- le rôle de la vapeur d'eau dans le gaz irradié sur l'évolution de la surface de l'oxyde ?
- le rôle des radicaux azotés formés ?
- l'air irradié doit il contenir de l'oxygène, de l'azote et de la vapeur d'eau pour donner lieu à formation du composé Sn₃(OH)₄(NO₃)₂ ?

Des expériences ont été réalisées dans différents milieux pour tenter d'y répondre :

- air sec (air O₂/N₂ 20/80 recomposé, muni d'un piège à eau),
- azote sec et azote avec 50 mbar d'eau.

On précise ici que l'on parle d'air sec lorsque le montage dispose d'un piège à humidité.

Les paragraphes suivants détaillent les résultats obtenus.

2.e) Effet de la présence d'eau dans l'air irradié sur l'extrême surface du Zircaloy-4 oxydé

Deux expériences ont été réalisées afin d'étudier l'influence de la présence d'eau dans l'air irradié sur le Zircaloy-4 oxydé : air ambient/proton et air sec/proton. Le montage expérimental utilisé est celui décrit dans le Chapitre III (page 67) sauf que le système permettant de fixer la pression partielle d'eau a été enlevé. Dans le cas de l'expérience air ambient/proton, la bouteille d'air recomposé (O₂/N₂ 20/80) a été directement reliée au

dispositif d'irradiation. Dans le cas de l'expérience air sec/proton, un piège à eau a été disposé entre la bouteille d'air et le dispositif expérimental.

La Figure IV-19 et la Figure IV-20 présentent les résultats obtenus par XPS.

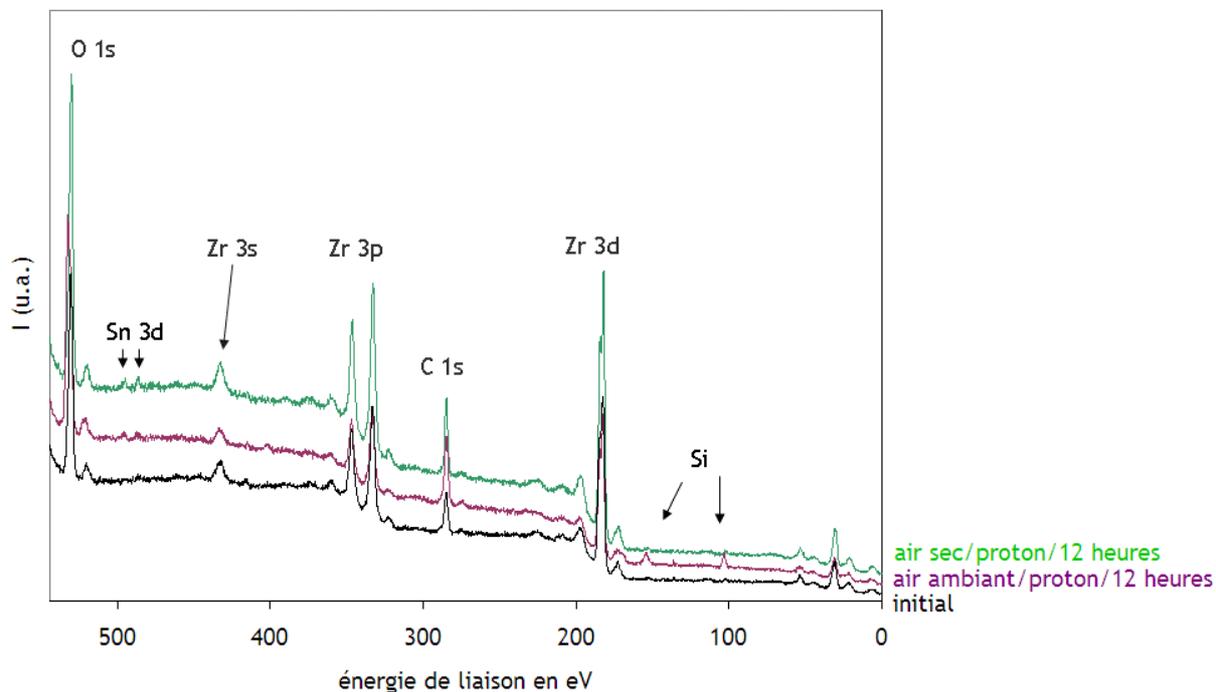


Figure IV-19 : Spectres XPS généraux obtenus après irradiations protons sous air sec et air ambient

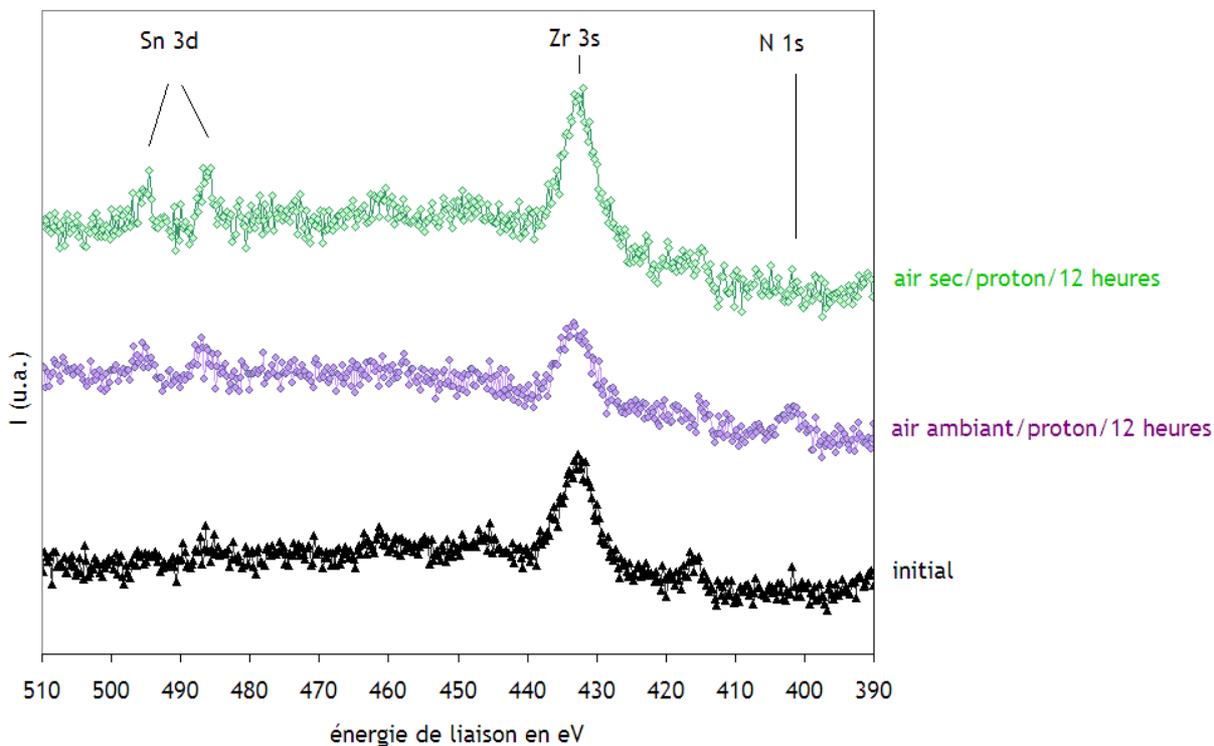


Figure IV-20 : Signaux XPS relatifs aux photoélectrons Sn 3d, Zr 3s et N 1s après irradiations protons sous air sec et air ambient

Un signal correspondant au photoélectron N 1s est observé 401,5 eV uniquement dans le cas de l'expérience au cours de laquelle l'échantillon est placé au contact d'air ambiant irradié. Cette observation met en évidence le rôle de l'eau sur la formation d'espèces azotées susceptibles de réagir avec la surface des échantillons. En effet, le signal de l'azote apparaît seulement lorsque l'air contient de l'eau (même sous forme de traces).

L'influence de l'eau est également notable sur le signal du photoélectron O 1s. Lorsque l'air est dépourvu de traces d'eau, l'allure générale du signal est identique au signal d'un échantillon initial. Au contraire, la présence de traces d'eau dans l'air ambiant donne lieu à une forte contribution des groupements OH ainsi que le montre la Figure IV-21.

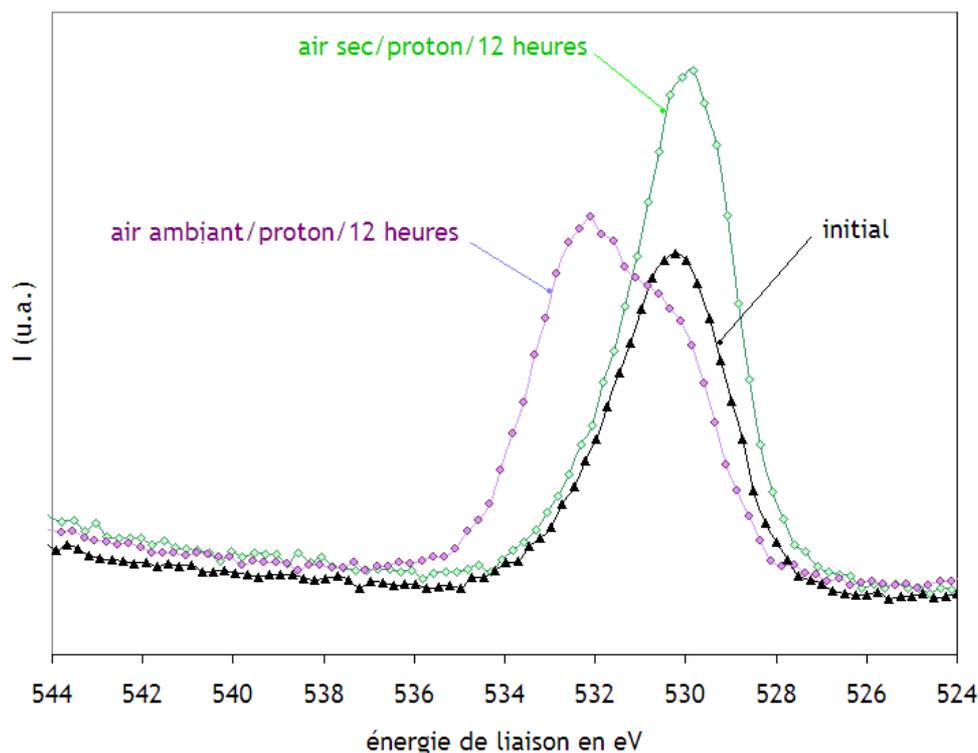


Figure IV-21 : Signal XPS O 1s après irradiations protons sous air sec et air ambiant

Le Tableau IV-5 ci-dessous donne les résultats des calculs de rapports atomiques obtenus pour ces deux expériences.

	Sn/Zr	N/Zr	O _{oxyde} /Zr	O _{OH} /Zr	O _{H₂O} /Zr	O _{OH} /Sn	N/Sn
initial	0,01	0,0	2,0	1,0	0,0	71	0,0
air ambiant/proton/12heures	0,02	0,2	1,6	3,1	0,0	148	8,1
air sec/proton/12heures	0,01	0,0	1,6	1,6	0,0	24	0,0

Tableau IV-5 : Rapports atomiques de Sn/Zr, N/Zr, O_{oxyde}/Zr, O_{OH}/Zr, O_{H₂O}/Zr, O_{OH}/Sn et N/Sn pour les expériences en air ambiant et air sec

Lorsque l'on compare les résultats obtenus sous air ambiant et sous air sec, la présence d'azote est seulement observée sur l'oxyde lorsque l'air contient des traces d'eau. Au cours de l'étude bibliographique nous avons noté que la présence d'eau dans l'air radiolysé modifie le

bilan des espèces formées. En effet, sous radiolyse, l'acide nitrique se forme ce qui peut expliquer la présence de l'azote en surface.

La comparaison des spectres de l'oxygène (Figure IV-21) montre que la quantité de groupements OH est directement liée à la présence d'eau dans l'air irradié. Quant à l'étain, aucun enrichissement n'est observé quelles que soient les conditions.

2.f) Etude de l'influence des radicaux azotés

Il a été mis en évidence qu'un mélange O_2/N_2 (20/80) contenant de l'eau ne donne pas lieu à la présence d'azote en surface quand le mélange gazeux n'est pas irradié. La formation, sous radiolyse, de l'espèce moléculaire HNO_3 est une hypothèse envisagée pour expliquer la présence d'azote en extrême surface. Cependant, la présence d'eau dans l'air irradié peut également modifier les rendements en radicaux azotés. La détection de ces radicaux n'a pas été possible dans nos conditions expérimentales. Pour observer l'influence des radicaux azotés, nous avons réalisé des expériences sous « azote sec » et sous « azote humide ». En effet, l'espèce HNO_3 ne se forme pas lors de l'irradiation de l'azote pur.

Dans les deux cas, nous avons utilisé le même dispositif expérimental en remplaçant la bouteille d'air par une bouteille d'azote (pur à 99,999%). Pour l'expérience en azote dit « sec », nous avons placé un piège à eau en aval de la bouteille pour éviter toutes traces d'humidité. Pour l'expérience dite « humide », nous avons fait circuler le gaz dans le ballon thermostaté à la température de $33^\circ C$ afin d'obtenir une pression partielle en eau de 50 mbar.

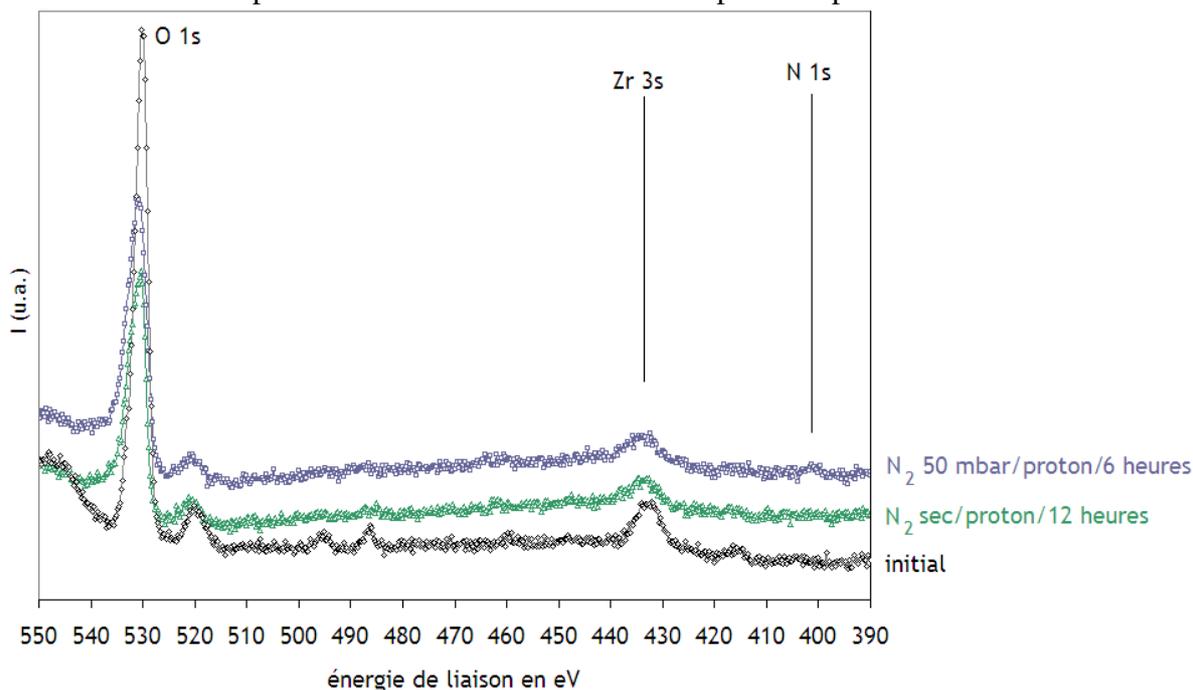


Figure IV-22 : Spectres XPS d'un échantillon initial et des essais N_2 sec/proton/12 heures et N_2 50mbar/proton/6 heures en contact avec la zircone

La Figure IV-22 représente les spectres XPS d'un échantillon initial et des échantillons obtenus après les expériences dans la région 390 – 550 eV.

Le signal du photoélectron N 1s semble présent dans le cas de l'essai N_2 50 mbar avec une très faible intensité (rapport signal sur bruit à peine suffisant pour l'affirmer). Dans les trois cas, aucun enrichissement superficiel en étain n'est observé et le signal du photoélectron O 1s est inchangé.

Un mélange gazeux irradié composé initialement d'azote et de vapeur d'eau donne lieu à la présence d'espèces azotées en extrême surface. Cependant, pour former un composé tel que l'hydroxynitrate d'étain $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, le mélange gazeux initial irradié doit contenir de l'oxygène, de l'azote et de l'eau.

Compte tenu des différents résultats expérimentaux, nous avons vérifié que le contact avec l'air humide donne lieu à l'adsorption d'eau sous forme dissociée et moléculaire à la surface de la zircone. Celle-ci a lieu pour des pressions partielles de vapeur d'eau de 6 et 50 mbar. Dans le cas où ce milieu est irradié, deux comportements sont observés. A 6 mbar, la quantité d'espèces hydroxyles et azotées augmente avec la durée d'irradiation. A 50 mbar, l'évolution de ces teneurs présente un maximum pour la durée de 12 heures. Un enrichissement en étain a également été mis en évidence. Il pourrait résulter de la formation d'un composé de type $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$. Les quantités observées en OH et NO_3 sont en excès par rapport à l'étain. Nous avons cherché à identifier les espèces radiolytiques responsables en comparant les résultats des expériences utilisant les atmosphères gazeuses $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$, O_2/N_2 , N_2 et $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$. Le contact de la zircone avec de l'azote sec irradié ne donne pas lieu à la formation d'espèces pouvant se fixer à la surface de l'oxyde, la présence d'eau est nécessaire. Enfin, l'oxygène doit être ajouté au mélange $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ pour donner lieu à l'enrichissement superficiel en étain.

3. Effet de la radiolyse de l'air humide induite par rayonnements gamma

Afin de déterminer l'influence de la nature du rayonnement sur l'altération du Zircaloy-4 oxydé, nous avons réalisé des expériences sous radiolyse de l'air humide induite par rayonnement électromagnétique gamma à l'irradiateur IRMA et comparé les résultats obtenus à ceux obtenus sous irradiations protons. Lors des expériences de radiolyse gamma, nous avons uniquement voulu déterminer l'effet de la dose déposée sur le Zircaloy-4 oxydé en contact avec l'air ambiant irradié par la source ^{60}Co .

Compte tenu du fait que les phénomènes observés au cours de l'étude de l'effet de la radiolyse induite par protons ont lieu en extrême surface, nous avons, pour l'étude sous rayonnement gamma, effectué des analyses XPS

Remarque :

- Les échantillons sont nommés « air ambiant/gamma/dose ».

La Figure IV-23 représente les spectres XPS dans la région 390-510 eV obtenus pour les essais réalisés aux doses de 170 et 1260 kGy. L'essai air ambiant/proton est inclus afin de pouvoir comparer les pics des niveaux N 1s et Sn 3d.

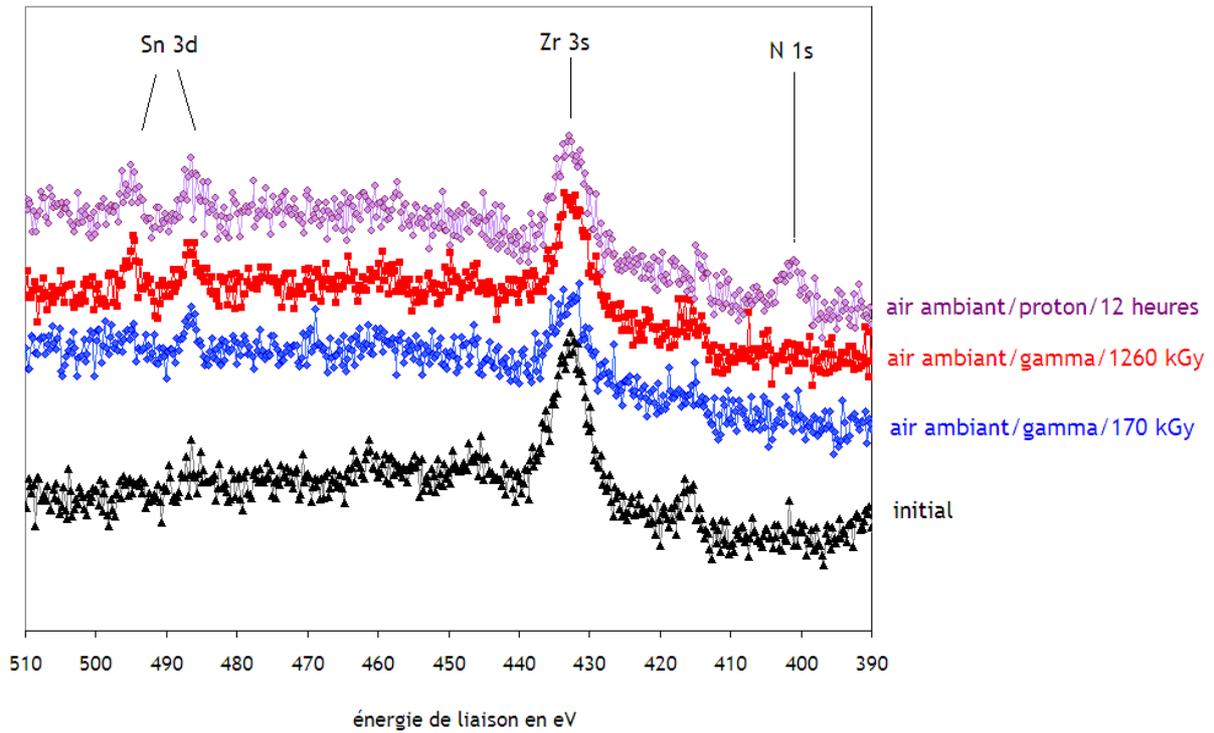


Figure IV-23 : Signaux XPS de l'étain 3d, du zirconium 3s et de l'azote 1s.

Nous n'observons pas d'azote en surface lors des expériences sous rayonnement gamma quelle que soit la dose, contrairement à l'expérience sous faisceau de protons. Du point de vue de l'étain, les rapports atomiques Sn/Zr sont inférieurs ou égaux à la valeur théorique de 0,01. Le contact avec les espèces issues de la radiolyse de l'air n'a pas d'effet sur la couche d'oxyde pour nos conditions expérimentales. Cette information est confirmée par la Figure IV-24 qui représente le signal du niveau O 1s.

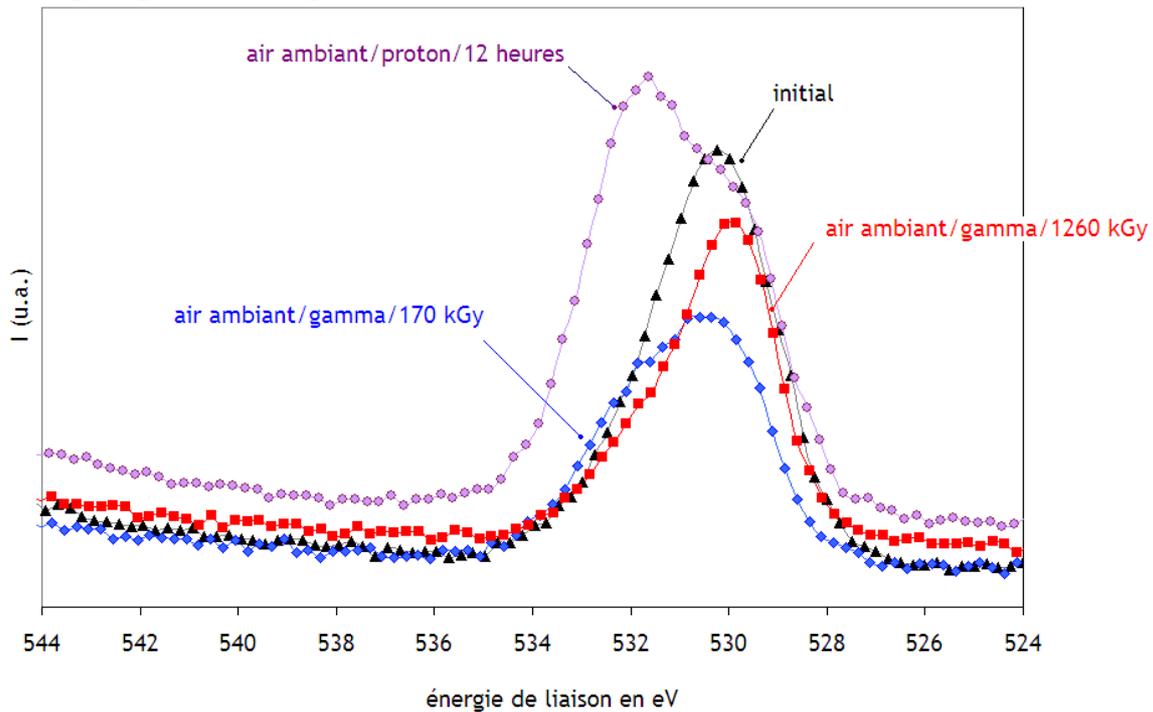


Figure IV-24 : Signal de l'oxygène O 1s

Il apparait nettement au niveau de la proportion des espèces oxygénées présentes à la surface des échantillons, en fonction du type d'irradiation. Pour rendre compte de ce résultat, le Tableau IV-6 donne les contributions de l'oxyde et des groupements OH.

Contribution	O/Zr				Sn/Zr	N/Zr
	ZrO ₂	OH	H ₂ O	total		
Initial	2,0	1,0	0,0	3,0	0,01	0,00
Air ambient/proton/12 heures	1,6	2,1	0,0	3,7	0,02	0,02
Air ambient/gamma/170 kGy	1,9	1,7	0,0	3,6	0,02	0,00
Air ambient/gamma/1260 kGy	1,9	0,9	0,0	2,8	0,02	0,00

Tableau IV-6 : Rapports atomiques de O_{oxyde}/Zr , O_{OH}/Zr , O_{H_2O}/Zr , O_{total}/Zr , Sn/Zr et N/Zr pour les expériences en air ambient sous irradiation proton et gamma

Le rapport O_{OH}/Zr est supérieur dans le cas de la radiolyse induite par protons. Du point de vue des résultats obtenus lors des expériences gamma, on constate que la proportion de ces groupements n'augmente pas avec la dose. Compte tenu de la pression partielle d'eau contenue dans l'air ambient, nous pouvons supposer un comportement des groupements OH similaire à celui observé pour les essais 6mbar/proton.

L'absence d'azote en surface et la présence de groupements OH localisés pourraient expliquer pourquoi nous n'observons pas d'enrichissement en étain. Cependant, cette absence d'azote reste à expliquer.

Pour cela, il est nécessaire de comparer les rendements en espèces produites lors de la radiolyse induite par rayonnement gamma ou par faisceau de protons. Compte tenu de l'étude bibliographique, nous savons que le rendement en HNO_3 , $G(HNO_3)$, est le même pour les deux types d'irradiations. Cependant, le volume d'air total mis en jeu lors des irradiations gamma est beaucoup plus important que les expériences protons car l'air de la cellule d'irradiation est renouvelé en permanence et les expériences durent entre 2 et 21 jours. L'énergie déposée dans l'air, au contact des échantillons, est bien inférieure à celle déposée lors des irradiations protons (qui ne durent que 12 ou 24 heures). On peut donc en déduire que le nombre de molécules HNO_3 formé est inférieur.

4. Interprétation et description phénoménologique

Le Tableau IV-7 récapitule les principaux effets observés.

milieu	Irradiations	humidité	Observations
O ₂ /N ₂	proton	-	aucune modification
O ₂ /N ₂ /H ₂ O	proton	6 mbar	- présence d'azote - augmentation [OH] et [N] avec la durée de contact
O ₂ /N ₂ /H ₂ O	proton	50 mbar	- présence d'azote - enrichissement superficiel en étain - maximum O _{OH} /Zr et N/Zr à 12 heures - diminution du rapport atomique O _{oxyde} /Zr
N ₂	proton	-	aucune modification
N ₂ /H ₂ O	proton	50 mbar	présence d'azote
O ₂ /N ₂ /H ₂ O	proton	air ambiant	présence d'azote
O ₂ /N ₂ /H ₂ O	gamma	air ambiant	aucune modification

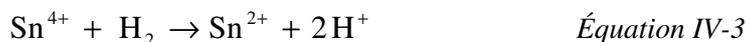
Tableau IV-7 : Récapitulatif des phénomènes observés.

Ce récapitulatif montre que l'extrême surface du Zircaloy-4 oxydé est sensiblement modifiée dans les conditions suivantes : mélange O₂/N₂/50 mbar H₂O irradié par un faisceau de protons. Cela se traduit par la présence d'azote en extrême surface et un enrichissement superficiel en étain. Les valeurs des rapports atomiques O_{OH}/Zr, Sn/Zr et N/Zr augmentent jusqu'à atteindre un maximum à 12 heures.

Lors des expériences à 6 mbar, ces rapports augmentent avec la durée d'expérience.

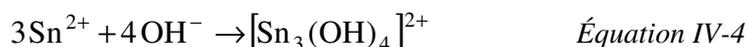
↳ Pour expliquer l'enrichissement en étain, nous avons émis l'hypothèse de la formation d'un composé de type Sn₃(OH)₄(NO₃)₂. pression partielle de vapeur d'eau de 50 mbar est plus favorable. Deux aspects sont à considérer : des réactions assimilables au domaine de la chimie des solutions ou l'effet de la radiolyse. En effet, pour former l'hydroxynitrate d'étain, l'étain doit se trouver sous le degré d'oxydation +II. La première étape est la réduction de l'étain présent en surface.

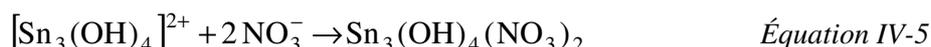
Présent au d'oxydation +IV dans la couche d'oxyde, l'étain peut être réduit par le dihydrogène radiolytique (Chapitre II). On peut donc supposer que l'étain passe de l'état d'oxydation +IV à +II sous l'effet de la radiolyse [PASCAL] suivant la réaction :



La réduction n'est pas observable par XPS car la différence entre les énergies de liaison de l'étain aux degrés d'oxydation +IV et +II est du même ordre que limite de résolution de la technique (1 eV).

La radiolyse de l'air humide produit également des molécules HNO₃ qui peuvent se fixer à la surface de l'oxyde. A 50 mbar, le film d'eau adsorbé est alors acidifié. A pH acide, les composés de type Sn(OH₂)₃²⁺, SnOH(OH₂)₂⁺ et Sn₃(OH)₄²⁺ [WIBERG] peuvent se former. Les groupements NO₃ présents à la surface de l'oxyde peuvent alors réagir avec l'hydroxyde d'étain pour former un composé de type Sn₃(OH)₄(NO₃)₂ [DONALDSON] suivant les réactions suivantes :





↳ Le rapport atomique Sn/Zr présente un maximum à 50 mbar. Sachant que le rapport $\text{Sn}_{\text{composé}}/\text{Zr}$ est constant, cela signifie que l'épaisseur analysée par XPS comporte un nombre d'atomes de zirconium plus important à 24 heures par rapport à 12 heures. Une explication est la formation d'un composé contenant du zirconium.

En milieu très acide, le zirconium au degré d'oxydation +IV peut former le complexe suivant $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ [COTTON] suivant la réaction :



L'ion $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se forme par hydrolyse de l'ion $[\text{Zr}(\text{OH})_8]^{4+}$.

La formation de cet ion expliquerait alors pourquoi l'excès des espèces OH est plus important que l'excès en espèces azotées (voir Tableau IV-4).

↳ Les réactions de formation de l'hydroxynitrate d'étain et de l'ion $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ sont respectivement limitées par les quantités d'étain et de zirconium présentes en surface. La couche d'oxyde contient beaucoup moins d'étain que de zirconium. Lorsqu'à 12 heures, la quantité maximale de $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ formée est atteinte, l'ion $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ continue de se former. A 24 heures, la quantité relative de zirconium est donc plus importante dans le film d'eau analysé et le rapport Sn/Zr diminue.

↳ La formation de l'ion $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ explique également l'évolution du rapport atomique $\text{O}_{\text{oxyde}}/\text{Zr}$. En effet, ce rapport est défini par la relation suivante :

$$\frac{I_{\text{O oxyde}}}{I_{\text{Zr}}} = \frac{I_{\text{O oxyde}}}{I_{\text{Zr total}}} = \frac{I_{\text{O oxyde}}}{I_{\text{ZrO}_2} + I_{\text{Zr complexe}}} \quad \text{Équation IV-7}$$

L'intensité d'un signal XPS diminue avec la profondeur analysée. Après l'expérience de radiolyse, du zirconium est présent dans le film mince du fait de la formation de l'ion complexe. L'intensité totale du signal du zirconium comprend le signal issu de l'oxyde et du film mince d'eau en extrême surface. Après radiolyse, l'ion complexe se forme dans ce film et l'intensité relative est donc plus importante car elle provient d'une profondeur moins importante. L'intensité totale de zirconium analysée par XPS est donc supérieure à celle intensité avant l'expérience de radiolyse. Le rapport $\text{O}_{\text{oxyde}}/\text{Zr}$ est donc inférieur aux valeurs déterminées pour un échantillon initial ou après le blanc.

Le mécanisme proposé sous irradiation proton est récapitulé par la Figure IV-25.

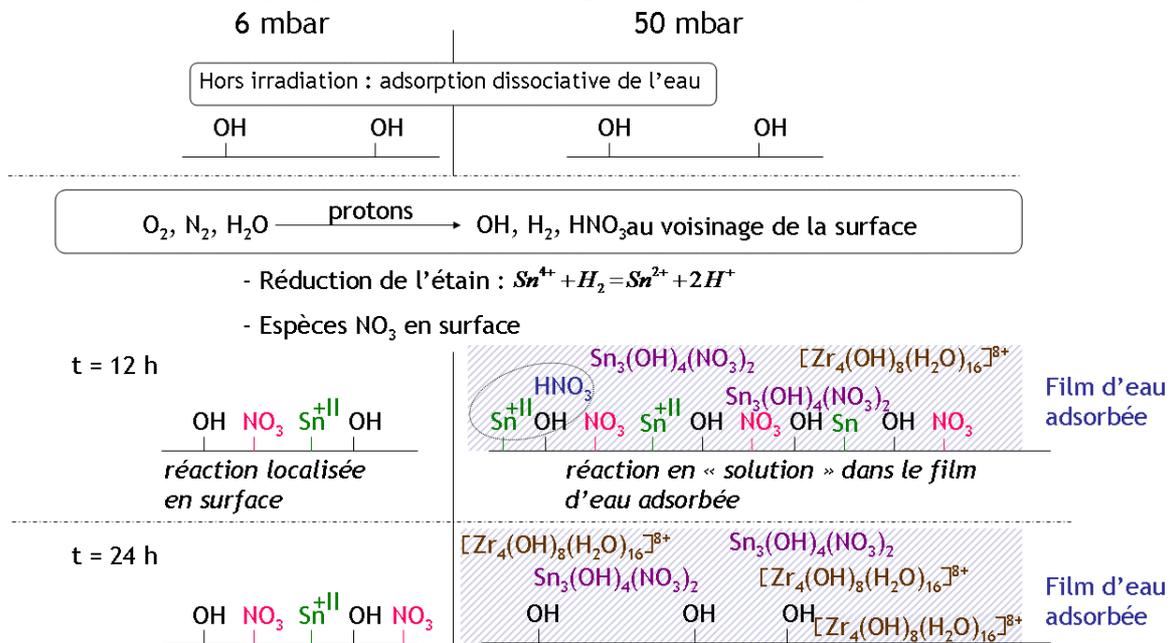


Figure IV-25 : Mécanisme envisageable à 6 et 50 mbar sous irradiation protons

Enfin, la question est alors de déterminer pourquoi les phénomènes de présence d'azote et d'enrichissement en étain à l'extrême surface ne sont pas observés lors des expériences sous radiolyse gamma. En effet, les irradiations gamma donnent lieu aux mêmes espèces radiolytiques. Une hypothèse envisagée est l'activation de la surface lors du rayonnement gamma ainsi que l'on montré l'étude de A. Cecal [CECAL]. La zircone alors activée formerait le complexe $[\text{H}_2\text{OX}]^*$, favorisant la production d'hydrogène radiolytique. Les rendements en espèces radiolytiques tel que NO^\bullet et en HNO_3 seront moins important. Les groupements azotés ne seraient pas présents en extrême surface. Seule la réduction de l'étain aurait lieu. La réaction avec l'hydroxyde d'étain ne pourrait pas avoir lieu. De plus, ces expériences ont été effectuées à l'air ambiant. Dans ces conditions, il n'y a pas formation d'un film d'eau adsorbée.

En conclusion

L'étude de l'effet de la radiolyse de l'air humide au contact du Zircaloy-4 oxydé a montré l'importance de la pression partielle de vapeur d'eau et du rayonnement ionisant.

Hors irradiation, le contact entre l'air humide et le Zircaloy-4 oxydé donne lieu à un enrichissement en extrême surface de l'oxyde en espèces OH et H₂O dû à l'adsorption de l'eau sous forme dissociée et moléculaire.

Dans les conditions expérimentales étudiées, seule l'irradiation par des protons d'un air contenant une pression partielle de vapeur d'eau de 50 mbar en contact avec le Zircaloy-4 oxydé a donné lieu à une modification de la couche d'oxyde. Dans ces conditions, nous avons observé un enrichissement superficiel en étain attribué à la formation du composé Sn₃(OH)₄(NO₃)₂ par réaction entre l'étain au degré d'oxydation +II et les espèces NO₃ et OH dans le film d'eau adsorbée à la surface de l'oxyde. Parallèlement à cette réaction, un autre composé, l'ion complexe [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺ se forme.

Dans l'hypothèse de cycles d'adsorption et mise en contact d'eau liquide, des irradiations protons d'un air contenant 50 mbar de pression partielle de vapeur d'eau est une condition expérimentale pouvant conduire à une altération de la couche d'oxyde (par évacuation des composés et ions complexes formés).

Chapitre V : Effet de la radiolyse de l'eau sur le Zircaloy-4 oxydé

Pour simuler le comportement des CSD-C lors de leur stockage en couche géologique profonde, nous avons étudié le comportement de la zircone en contact avec un milieu aqueux irradié. De la même façon que pour l'étude relative à l'entreposage, les irradiations ont été effectuées par un faisceau de protons et par un rayonnement gamma.

La démarche expérimentale a également été similaire, c'est pourquoi la première partie de ce chapitre présente les résultats des essais obtenus hors irradiation. Les parties suivantes donnent les résultats des expériences au cours desquelles les échantillons ont été mis en contact avec les différents milieux aqueux irradiés. La deuxième partie fait état de l'impact de la radiolyse de l'eau induite par protons, tandis que la troisième expose les effets de la radiolyse de l'eau induite par rayonnement gamma sur la zircone.

1. Corrosion du Zircaloy-4 oxydé dans l'eau hors irradiation

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, nous avons choisi d'étudier trois compositions de solutions aqueuses différentes :

- une solution simulant l'eau de re-saturation des sites de stockage, que nous appelons « solution modèle » et dont le pH est égal à 8,
- une solution basique dont le pH est semblable à celui de l'eau qui aura percolé à travers les blocs de béton accueillant les étuis (pH = 11,8),
- une eau déminéralisée dont le pH est acide et varie entre 5,0 et 6,5 du fait de la dissolution du CO₂ dans l'eau

Nous avons réalisé des expériences de blanc au cours desquelles les échantillons ont été en contact avec ces milieux pendant cinq jours. A l'issue de ces expériences, les concentrations en solution en zirconium, étain, fer et chrome ont été dosées par ICP-AES et les échantillons ont été caractérisés par XPS.

❖ Analyse des solutions

A l'issue des expériences de blanc, quelle soit la solution en contact avec la zircone, on ne détecté aucun relâchement en zirconium, étain, chrome et fer significatif. Les solutions contiennent toutes une concentration en zirconium inférieure à 1 ppb, et des concentrations en fer, chrome et étain inférieures à 10 ppb. D'après la Figure II-10, la concentration en hydroxyde de zirconium est de 10^{-6} mol.L⁻¹, soit 1,3 ppb à un pH de 12.

❖ Analyse de la surface des échantillons

La Figure V-1 présente les spectres XPS des blancs. Les signaux des photoélectrons des éléments zirconium, oxygène, étain et carbone sont observés.

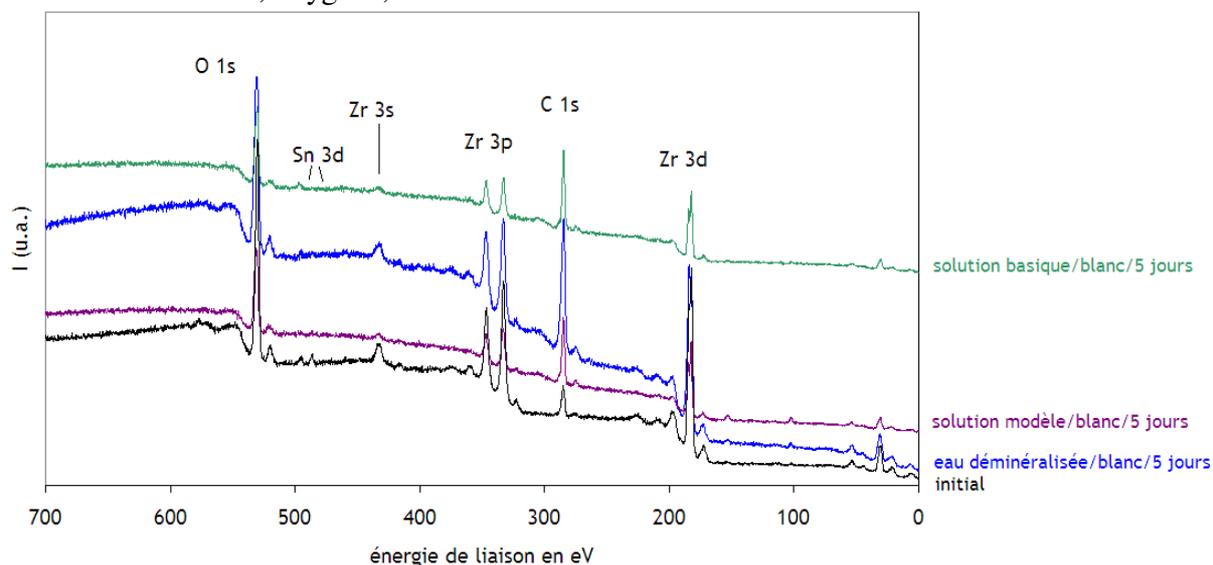


Figure V-1 : Spectres XPS généraux des échantillons après contact avec les différentes solutions hors irradiation

La comparaison de ces spectres met en évidence une seule différence significative au niveau du signal de l'oxygène. La Figure V-2 représente le signal correspondant au photoélectron O 1s. Lors de ces expériences de blanc, nous observons une augmentation de la proportion des espèces OH et H₂O présentes à la surface de l'oxyde par rapport à un échantillon initial.

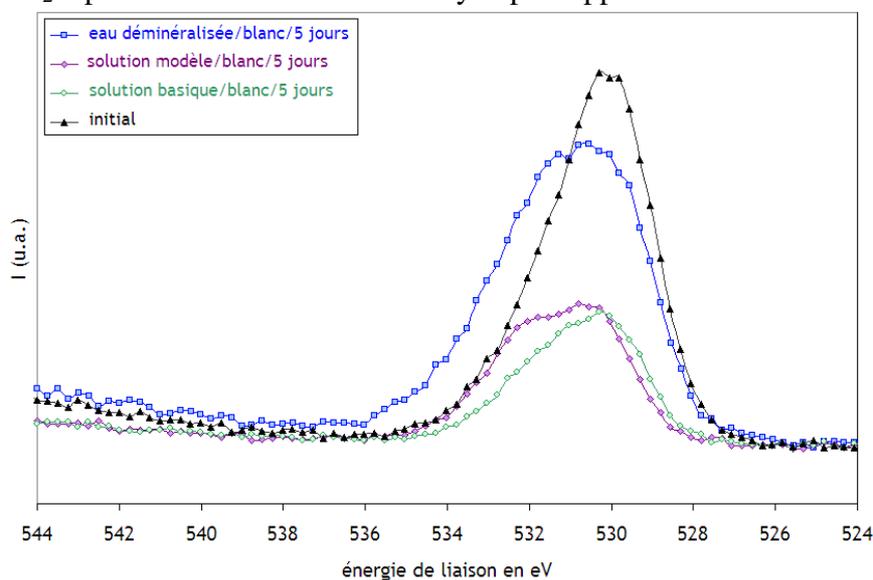


Figure V-2 : Signal O 1s pour les expériences de blanc en eau.

Dans le Tableau V-1 sont consignés les rapports atomiques de chaque contribution oxygénée par rapport au pic Zr 3d, ainsi que le rapport O_{total}/Zr .

	O/Zr			
	ZrO ₂	OH	H ₂ O	total
Initial	2,0	1,0	0,0	3,0
Eau déminéralisée/blanc/5 jours	1,8	1,5	0,0	3,1
Solution basique/blanc/5 jours	2,0	1,9	0,0	3,9
Solution modèle/blanc/5 jours	2,3	1,9	0,0	4,2

Tableau V-1 : Rapports atomiques O/Zr pour les différentes contributions « oxyde », « OH » et « eau » en fonction des conditions expérimentales

L'augmentation de la quantité relative d'oxygène après contact entre les échantillons et les différentes solutions étudiées provient des espèces hydroxydes. Les rapports atomiques N/Zr sont nuls et les rapports atomiques Sn/Zr sont compris entre 0 et 0,01.

Le simple contact de la zircone avec les solutions étudiées ne donne pas lieu à un relâchement en zirconium détectable. Si un relâchement a lieu, il est inférieur à 1 ppb. L'augmentation de la quantité d'espèces OH indique que seule une adsorption dissociée de l'eau se produit à la surface des échantillons lors de ces expériences.

2. Effet de la radiolyse de l'eau induite par protons sur le Zircaloy-4 oxydé

Les conditions d'irradiations ont été les mêmes pour chaque expérience : 12 heures de contact entre l'eau irradiée et le solide, un faisceau de protons d'énergie initiale de 3,6 MeV. L'énergie déposée dans l'eau est égale à 850 joules ($5,3 \cdot 10^{15}$ MeV), soit une dose déposée de 47 kGy.

L'étude s'intéresse à l'influence du pH et de la composition de l'eau sur les rendements de formation en peroxyde d'hydrogène et sur la mise en solution de la couche d'oxyde.

Les essais effectués sont :

- eau déminéralisée/proton/12h,
- solution modèle/proton/12h,
- solution basique/proton/12h.

2.a) Mise en solution de la couche d'oxyde en fonction des conditions expérimentales

Après les expériences, le pH mesuré des différentes solutions n'a pas varié de manière significative. Nous avons réalisé le dosage du zirconium, de l'étain, du fer et du chrome après les expériences d'irradiation. Le Tableau V-2 résume les résultats obtenus par ICP-AES.

Expériences	pH	Concentration en ppb massique				[H ₂ O ₂]
		[Zr]	[Sn]	[Cr]	[Fe]	en mol.L ⁻¹
eau déminéralisée/proton/12h	6,5	< LD	< LD	< LD	< LD	5,6.10 ⁻⁴
solution modèle/proton/12h	8	< LD	< LD	< LD	< LD	1,2.10 ⁻³
eau basique/proton/12h	11,8	13	< LD	15	100	5,3.10 ⁻⁴

Tableau V-2 : Concentrations obtenues par ICP-AES en ppb massique des trois essais effectués et concentrations en mol.L⁻¹ en H₂O₂ formé déterminées par la méthode de Ghormley. < LD signifie inférieur à la limite de détection.

Nous n'avons pas réalisé de reproductibilité sur ces essais.

Les résultats des analyses ICP révèlent :

- un relâchement en zirconium de 13 ppb pour l'essai en eau basique ; 15 ppb de chrome et 100 ppb de fer sont également présents en solution après l'expérience. Du point de vue de l'étain, sa concentration en solution est inférieure à 10 ppb.
- un relâchement en zirconium inférieur à 1 ppb dans le cas des essais en eau déminéralisée et en solution modèle,

On note également des concentrations en H₂O₂ différentes selon les conditions expérimentales.

➤ Lors de l'essai en solution basique, un relâchement en zirconium de 13 ppb a été détecté. Cela correspond à une épaisseur de zircone dissoute égale à 0,2 nm soit 1,5.10¹⁵ atomes (première rangée atomique) et une vitesse de dissolution de la couche d'oxyde de l'ordre de 146 nm.an⁻¹. L'étain n'est pas détecté contrairement au fer et au chrome. Dans le Zircaloy-4, l'étain se trouve en solution solide dans la zircone, tandis que les précipités Zr(Fe, Cr)₂ sont oxydés. Ils se présentent sous forme d'un mélange d'oxyde Fe₂O₃ et (Fe, Cr)₂O₃ (Chapitre II). Compte tenu de la faible épaisseur dissoute, on observe la dissolution préférentielle des précipités localisés en surface et on ne retrouve donc pas les proportions massiques de l'alliage. En approximant le diamètre de ces précipités à 200 nm, cela représente 1 % de la surface totale d'une face d'un échantillon.

➤ Le relâchement en zirconium, supérieur à 1 ppb est uniquement observé pour l'expérience en milieu basique. Différents facteurs peuvent expliquer la dissolution de l'oxyde : la présence de H₂O₂, le pH et les radicaux formés lors de la radiolyse de la solution. Dans le chapitre II, nous avons mis en évidence le rôle du pH sur la solubilité de la zircone, cependant, le pH n'est pas la seule explication à ce relâchement. Pour les blancs nous avons déterminé une concentration en zirconium inférieure à 1 ppb. Théoriquement, à pH basique, nous avons déterminé une concentration maximale de 1,3 ppb. Sous irradiation, à ce pH, la concentration en zirconium est donc 10 fois supérieure à celle attendue hors irradiation. Le peroxyde d'hydrogène n'explique également pas ce relâchement car lors de l'essai en eau

déminéralisée, la quantité d' H_2O_2 est la même qu'en milieu basique. Les radicaux formés lors de la radiolyse de l'eau basique semblent donc être responsables de la mise en solution dans ces conditions données.

2.b) Evolution de la concentration en H_2O_2 en fonction des conditions expérimentales

Nous avons précédemment observé une différence de concentration en H_2O_2 en fonction des conditions expérimentales (Tableau V-2). Nous allons donc par la suite déterminer la concentration théorique et proposer des explications aux différences observées.

i) Concentration théorique en H_2O_2 en fonction de l'énergie déposée, dans l'eau pure, dans nos conditions expérimentales

Nous avons noté dans le chapitre II que le rendement radiolytique du peroxyde d'hydrogène pour des protons d'énergie de 1 et 4,5 MeV était respectivement égal à 1 et 0,70. L'énergie des protons pénétrant dans la cellule étant de 3,11 MeV, on a choisi d'approximer le rendement radiolytique en peroxyde d'hydrogène à 0,85 en faisant l'hypothèse d'une variation linéaire entre ces deux énergies. L'énergie déposée lors des expériences est de l'ordre de $5,3 \cdot 10^{21}$ eV (Chapitre III, 3) a) iii). Cela correspond donc à $4,5 \cdot 10^{19}$ molécules d' H_2O_2 formées dans un volume de 18 mL. La concentration théorique en peroxyde d'hydrogène est donc de l'ordre de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

ii) Dosage de H_2O_2

A l'issue des irradiations, la concentration en peroxyde d'hydrogène est comprise entre $5,3 \cdot 10^{-4}$ et $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (Tableau V-3).

Expériences	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ en mol.L^{-1}
eau déminéralisée/proton/12h	$5,6 \cdot 10^{-4}$
solution modèle/proton/12h	$1,2 \cdot 10^{-3}$
eau basique/proton/12h	$5,3 \cdot 10^{-4}$

Tableau V-3: Concentrations en peroxyde d'hydrogène déterminées après les expériences d'irradiation protons. L'incertitude associée à ces résultats est de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'écart entre la valeur théorique et les valeurs expérimentales varie d'un facteur 3 à 8. Différentes explications sont envisageables telles que le pH de la solution, une dismutation rapide du peroxyde d'hydrogène entre la fin de l'irradiation et le dosage [TRIBET], une inhibition de la production de peroxyde d'hydrogène ou des réactions d'oxydo-réduction entre le peroxyde d'hydrogène et des éléments présents en solution.

➤ Dans l'étude bibliographique, nous avons vu que dans la gamme de pH de notre étude 6 à 11,8, le rendement en H_2O_2 varie peu. L'écart entre les concentrations théoriques et expérimentales n'est pas dû au pH des solutions.

➤ Il a été montré que la cinétique de dismutation du peroxyde d'hydrogène suit une loi linéaire d'ordre zéro [TRIBET]. La vitesse de dismutation est de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. La détermination de la concentration en peroxyde d'hydrogène étant réalisée à la fin des expériences de radiolyse, la dismutation de H_2O_2 ne permet pas d'expliquer cet écart.

- La réaction entre les éléments mis en solution suite à une éventuelle dissolution de la zircone, et les couples oxydant-réducteur mettant en jeu H₂O₂, pourraient être à l'origine de ces résultats cependant, les résultats des analyses ICP-AES ne montrent aucune corrélation.
- La dismutation d'une partie de H₂O₂ catalysée par les espèces (métaux de transition) en solution peut expliquer les faibles teneurs en peroxyde d'hydrogène.
- Un inhibiteur susceptible de modifier le rendement en peroxyde d'hydrogène est l'hydrogène. En utilisant les données du Tableau II-6, le rendement en hydrogène est de l'ordre de 0,64 dans nos conditions expérimentales. Le nombre de molécules d'hydrogène formé est alors de 3,4.10¹⁹ soit 5,6.10⁻⁵ moles. L'hydrogène formé s'accumule car la circulation de l'eau est fermée. A 20°C, la solubilité de l'hydrogène est de 1,455.10⁻⁵ moles de H₂ par mole d'eau [HANDBOOK], soit 1,455.10⁻⁵ mol de H₂ dans 18 mL d'eau. Dans nos conditions expérimentales, l'eau est donc saturée en hydrogène.

La production de H₂O₂ résulte de la réaction des radicaux HO[•]. En présence d'hydrogène, les espèces H₂O₂ et HO[•] peuvent se recombiner pour donner de l'eau [EKEROTH], induisant alors une diminution de la concentration en H₂O₂ :



Il est difficile d'expliquer la concentration en H₂O₂ de la solution modèle. Elle contient en effet, différents ions susceptibles d'intercepter les différents radicaux.

En conclusion, la concentration en H₂O₂ est différente d'une solution à l'autre, inférieure à la concentration théorique dans l'eau pure et difficile à interpréter. La production d'hydrogène est une explication envisageable aux résultats expérimentaux obtenus.

2.c) Analyse du Zircaloy-4 oxydé après contact avec l'eau irradiée

i) Evolution du profil du marqueur de surface

Pour suivre la dissolution de la zircone, un marqueur de surface, l'euporium, a été implanté dans les cent premiers nanomètres de l'oxyde. Le profil de concentration de cet élément en fonction de la profondeur est déterminé par analyse RBS. La Figure V-3 représente les profils d'euporium d'un même échantillon avant et après l'expérience solution modèle/proton/12h.

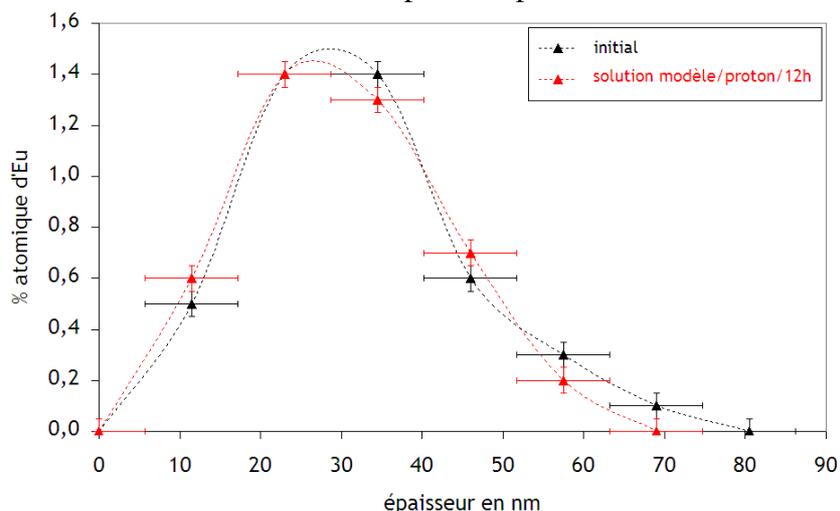


Figure V-3 : Profil d'euporium avant et après l'expérience sous irradiation dans le cas de l'essai solution modèle/proton

Aux incertitudes près, liées à la technique, aucune différence n'est observée entre le profil d'euporium initial et après l'expérience. Les résultats des analyses RBS des autres essais (eau déminéralisée et solution basique) sont comparables à ce résultat. L'épaisseur équivalente de zircone dissoute, dans ces conditions expérimentales, égale à 0,2 nm, est trop faible pour qu'elle soit mesurable par RBS (voir le paragraphe 2.a).

ii) Analyse de l'extrême surface du Zircaloy-4 oxydé

La Figure V-4 représente les signaux des photoélectrons Sn 3d et Zr 3s. Aucune modification significative de ces signaux n'est observée après irradiation.

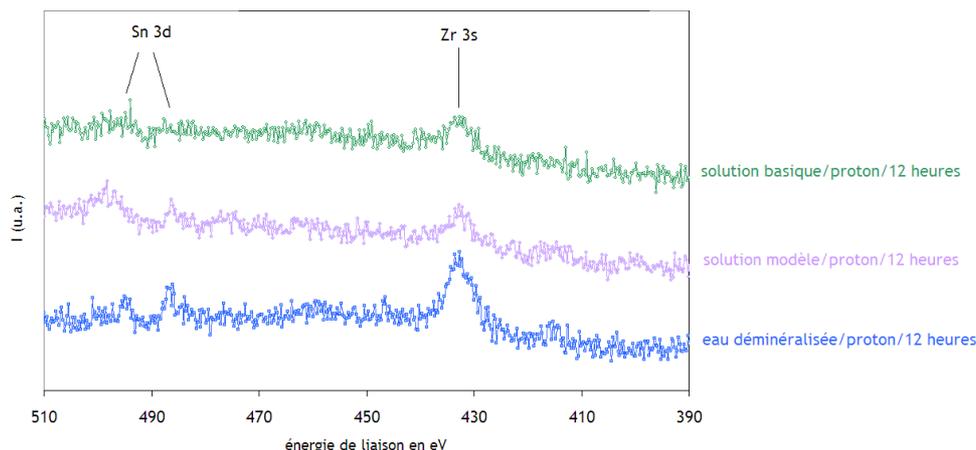


Figure V-4 : Signaux XPS relatifs aux photoélectrons Sn 3d et Zr 3s pour les expériences solution aqueuse/proton.

Les rapports atomiques Sn/Zr ne sont pas modifiés et sont égaux à 0,01.

La Figure V-5 représente le signal des photoélectrons O 1s.

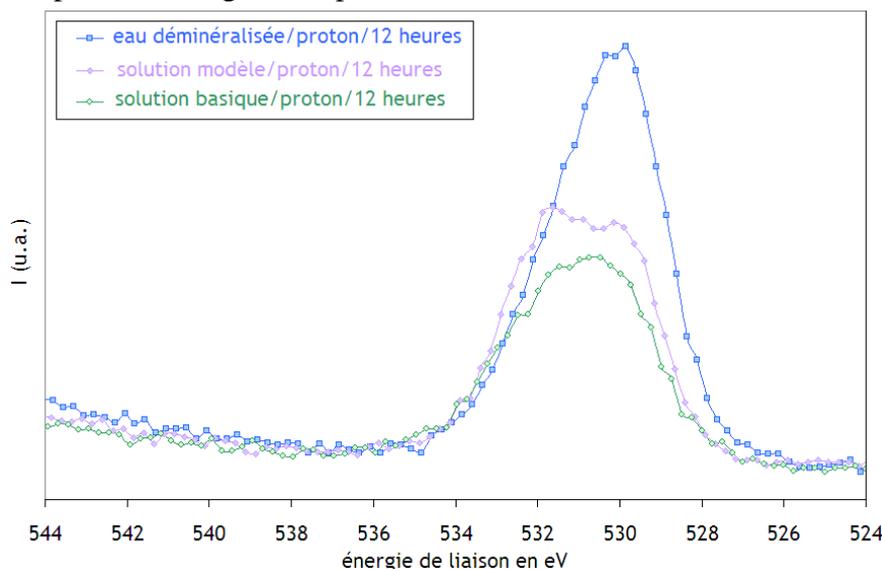


Figure V-5 : Agrandissement des signaux XPS relatifs au photoélectron O 1s pour les expériences solution aqueuse /proton.

La dessomation du signal de l'oxygène montre une modification des proportions relatives des différentes espèces (Tableau V-4). Après les expériences en solution modèle et basique, la proportion d'espèces « eau » présentes à la surface des échantillons est plus importante que pour un échantillon initial et après blanc (Tableau I-1). On note également une quantité plus importante de molécules d'eau.

	O/Zr			
	ZrO ₂	OH	H ₂ O	total
Initial	2,0	1,0	0,0	3,0
Eau déminéralisée/proton/12h	1,9	0,5	0,2	2,6
Solution modèle/proton/12h	1,9	2,7	0,2	4,7
Solution basique/proton/12h	2,2	1,4	0,3	3,9

Tableau V-4 : Rapports atomiques O/Zr pour les différentes contributions « oxyde », « OH » et « eau » en fonction des conditions expérimentales

iii) Analyse de la surface par spectroscopie Raman

La figure ci-dessous présente les spectres Raman des échantillons après les expériences sous radiolyse de l'eau induite par protons. Aucune différence notable n'est observée par comparaison des spectres obtenus. Les signaux se présentent sous la forme de bandes non résolues. Nous avons vu dans le chapitre III que cela est dû aux désordres structuraux liés à l'implantation en europium.

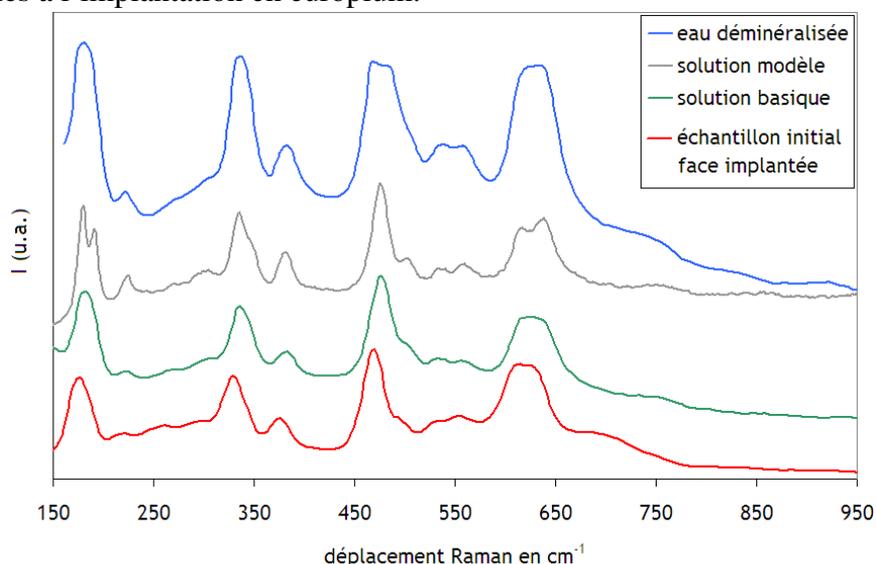


Figure V-6 : Spectres Raman des échantillons après les expériences sous irradiation proton

2.d) Essai en mode couplage

Pour simuler les conditions de stockage dans lesquelles se trouveront les déchets étudiés des essais dits de « couplage » ont été réalisés au cours desquels des couples Zircaloy-4/alliage 718 ont été placés dans la solution avec ou sans irradiation. Lors de ces expériences, un échantillon d'alliage 718 (1cm x 1 cm x 100 µm) est percé en son centre et placé devant

l'échantillon de Zircaloy-4. L'ensemble est glissé dans le porte échantillon présenté à la Figure III-25. Le schéma de principe de cet essai est présenté à la Figure V-7.

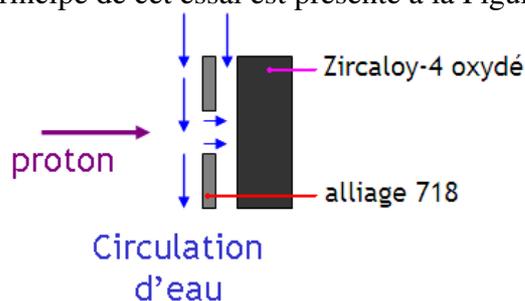


Figure V-7 : Disposition des échantillons en mode couplage

Ces expériences ont été réalisées avec la solution modèle. Des essais de reproductibilité ont été effectués dans ces conditions. Aucun relâchement en solution en zirconium, étain, fer et chrome n'a été observé. Aucune modification de la couche de zircone n'a été mise en évidence.

Bilan :

Effet de la radiolyse de l'eau induite par protons sur la dégradation de la couche d'oxyde

- ↪ Aucun relâchement en solution n'a été détecté en l'absence d'irradiation.
 - ↪ Sous irradiation de protons, dans nos conditions expérimentales, la concentration du zirconium en solution après les expériences de blanc est inférieure à 1 ppb massique quelle que soit la composition et le pH de la solution. Après les expériences de radiolyse, le relâchement en zirconium est inférieur à 1 ppb dans le cas de l'eau déminéralisée (pH 6) et de la solution modèle (pH 8). Dans ces deux conditions de pH, la caractérisation de la surface des échantillons n'a pas révélé de modifications de l'épaisseur d'oxyde ni de la composition de l'extrême surface.
 - ↪ Avec la solution basique (pH = 11,8), l'irradiation favorise le passage en solution de la zircone. Un relâchement de 12,9 ppb massique de zirconium a été mis en évidence par analyse de la solution. Ce relâchement correspond à la dissolution de l'ordre d'une couche atomique de la zircone ou 0,2 nm soit une vitesse de dissolution de 146 nm.an^{-1} . Un relâchement en fer et chrome est également observé révélant une dissolution préférentielle des précipités d'oxyde de fer et de chrome des précipités présents dans la couche d'oxyde. La composition globale de l'extrême surface des échantillons n'est pas modifiée de manière significative. Aucune nouvelle espèce n'est observée.
 - ↪ Nous avons montré que la production d'hydrogène issue de la radiolyse de l'eau est un paramètre important à prendre en compte car il inhibe la formation du peroxyde d'hydrogène, les concentrations expérimentales en H_2O_2 obtenues sont inférieures à la concentration théorique.
- Enfin, nous avons montré que la production de radicaux et leur recombinaison semblent être le principal facteur responsable de la mise en solution en milieu basique.

3. Effet de la radiolyse de l'eau induite par rayonnements gamma sur le Zircaloy-4 oxydé

La démarche de cette étude est analogue à celle concernant l'effet du contact entre la zircone et l'eau irradiée par des protons. Cependant, les irradiations sont réalisées par un rayonnement gamma. Nous avons fait varier la dose déposée dans l'eau de 33 à 1260 kGy.

L'influence de la dose déposée dans l'eau et l'impact de la composition de la solution initiale sur les relâchements en zirconium, étain, fer et chrome ont été observés. Enfin, des essais en configuration de « couplage » ont été réalisés.

3.a) Mise en solution de la couche d'oxyde en fonction des conditions expérimentales

Après les expériences, le pH des solutions a été mesuré. Seul celui des essais en eau déminéralisée a été modifié. Une acidification des solutions ont été mises en évidence avec un pH atteignant des valeurs comprises entre 2 et 3.

i) Relâchements lors des essais avec la solution modèle

La Figure V-8 représente la concentration en zirconium en solution déterminée par ICP-AES en fonction de la dose déposée. Les losanges noirs correspondent aux solutions dans lesquelles un échantillon a été mis en contact avec de l'eau modèle. Les losanges blancs sont les résultats des solutions irradiées seules et qui n'ont donc pas été mises en présence de solide.

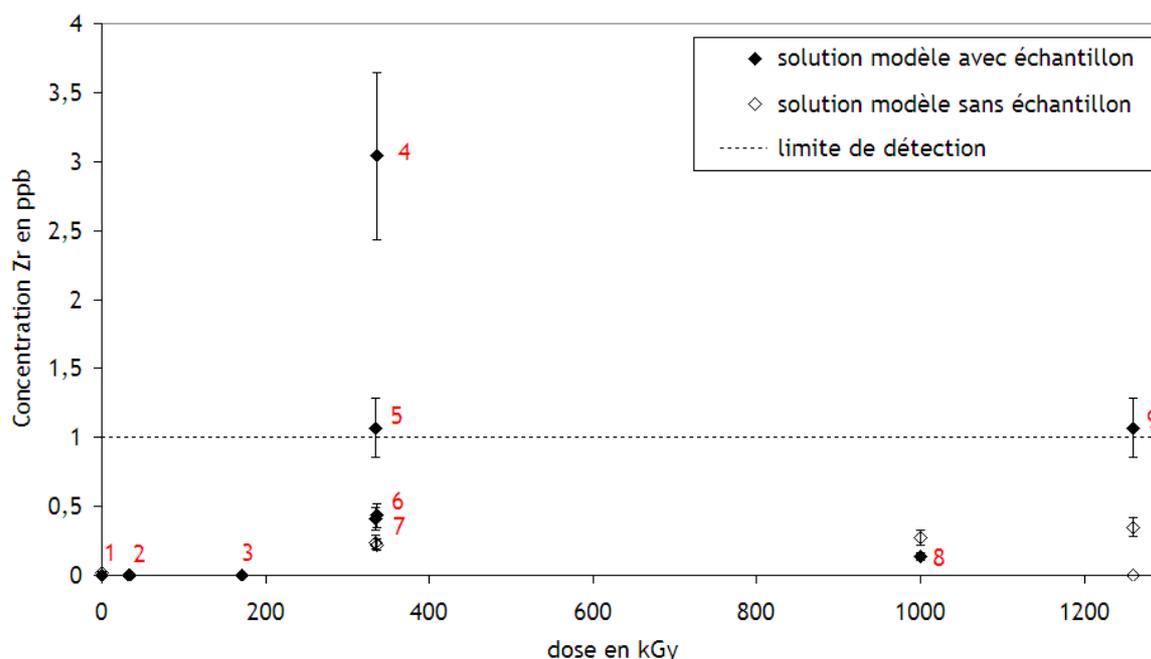


Figure V-8 : Concentration en ppb massique en zirconium en fonction de la dose délivrée dans l'eau pour les échantillons en contact avec la solution modèle irradiée. La ligne en pointillée représente la limite de détection de la technique.

Pour les essais, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8 et 9, les relâchements en étain, fer et chrome sont inférieurs à la limite de détection soit 10 ppb.

Seuls les essais 4, 5 et 9 ont présenté une concentration en zirconium supérieure à 1 ppb. Il ne se dégage pas de tendance nette de l'effet de la dose sur le relâchement en zirconium.

Le relâchement maximal de zirconium mesuré est de 3 ppb, pour la dose de 334 kGy (essai 4). En tenant compte du volume de solution, l'épaisseur de zircone dissoute est 0,05 nm et la vitesse de dissolution de la zircone, dans ces conditions, est de 4 nm.an⁻¹. Pour cet essai, la

concentration en étain est inférieure à 10 ppb. Les concentrations en fer et chrome sont respectivement égales à 50 et 12 ppb. Ces concentrations sont élevées par rapport à la concentration en zirconium. Nous avons précédemment observé ce phénomène (expérience en solution basique avec une irradiation protons). Cette différence de concentration entre le zirconium, le fer et le chrome s'explique par une dissolution préférentielle des précipités oxydés localisés à la surface de la couche d'oxyde du Zircaloy-4.

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, quatre essais ont été réalisés pour la dose de 334 kGy. Compte tenu des mesures correspondant aux essais 4, 5, 6 et 7, nous constatons que le relâchement en zirconium n'est pas reproductible pour une même dose. Les courbes cinétiques d'oxydation des échantillons 4 et 6 étant identiques (Annexe A), les deux échantillons devraient présenter un oxyde de même épaisseur et constitué de fissures analogues. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des analyses MEB (Figure V-9). A gauche, est représenté le cliché de la coupe d'oxyde dont le relâchement après mise en solution et irradiation est de 3 ppb (échantillon 4). A droite, le cliché correspond à l'échantillon 6 dont la concentration en zirconium en solution après l'expérience, est inférieure à la limite de détection de l'analyse.

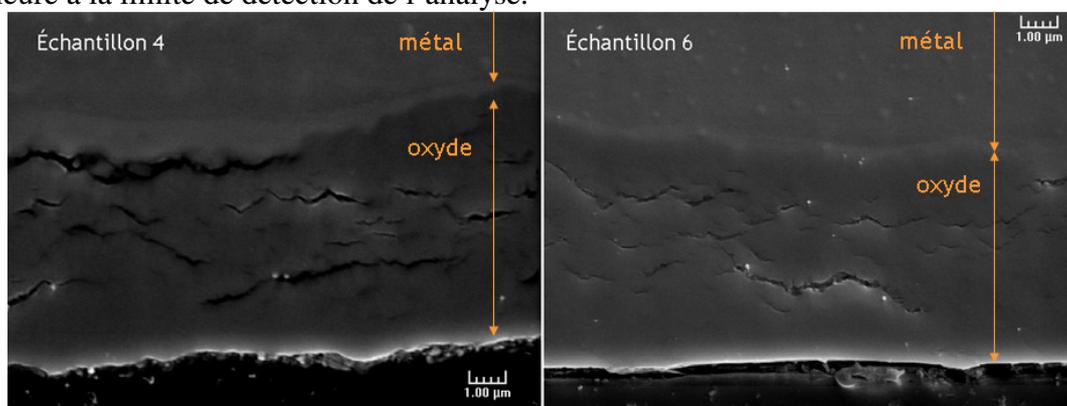


Figure V-9 : Clichés MEB obtenus sur la tranche des échantillons 4 (à gauche) et 6 (à droite)

On confirme une épaisseur semblable des deux oxydes. Les fissures semblent également être organisées de la même façon. Cependant, elles sont beaucoup plus larges dans le cas du relâchement maximal.

La microstructure de l'oxyde est probablement la principale source de la non reproductibilité des relâchements en solution. Cette non-reproductibilité des résultats rend difficile la déduction d'une tendance entre l'évolution des relâchements en zirconium et la dose déposée dans l'eau.

ii) Relâchements en solution basique

La Figure V-10 représente la concentration en zirconium en solution déterminée après les essais en solution basique. Les triangles blancs sont les résultats des solutions irradiées seules et qui n'ont donc pas été mises en présence de solide. Les triangles rouges correspondent aux résultats des essais avec échantillons.

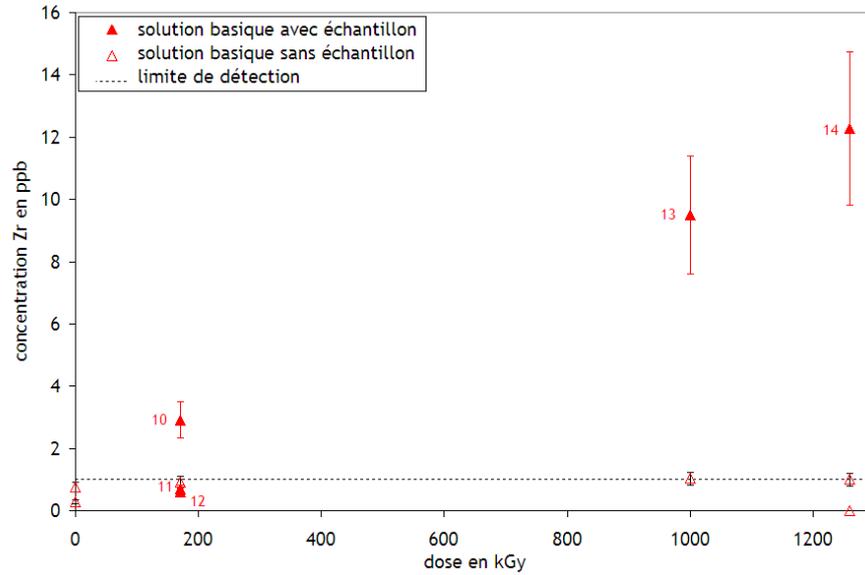


Figure V-10 : Concentration en ppb massique en zirconium en fonction de la dose délivrée dans l'eau pour les échantillons en contact avec la solution basique irradiée. La ligne en pointillée représente la limite de détection de la technique.

En solution basique, la concentration semble évoluer linéairement avec la dose déposée dans la solution. Cependant, nous ne pouvons pas l'affirmer par absence d'étude de reproductibilité de ces résultats.

Du point de vue de l'épaisseur de zircone dissoute, l'essai 14 présente une concentration en zirconium égal à 12 ppb soit 0,19 nm. Cette expérience a été réalisée sur une durée de 21 jours, ce qui permet d'estimer une vitesse de dissolution de 4,5 nm.an⁻¹.

Sous irradiations, les essais réalisés **sans** échantillon ont donné lieu à des concentrations zirconium inférieures à 1 ppb.

Pour les éléments étain, fer et chrome, les concentrations de ces solutions sont inférieures à 10 ppb. Le Tableau V-6 consigne les concentrations en zirconium, étain, fer et chrome des essais en eau basique avec échantillons, et ainsi que l'épaisseur d'oxyde dissoute correspondante.

Essais	dose en kGy	Epaisseur dissoute en nm	Concentration en ppb massique			
			zirconium	étain	fer	chrome
10	170	0,05	3	< LD	< LD	< LD
11	170	-	< LD	< LD	< LD	< LD
12	170	-	< LD	< LD	< LD	< LD
13	1000	0,16	10	< LD	16	< LD
14	1260	0,19	12	< LD	19	< LD

Tableau V-5 : Concentration en ppb massique en zirconium, étain, fer et chrome après les expériences en solution basique irradiée et épaisseur de zircone dissoute déduite. <LLD signifie inférieur à la limite de détection (soit 10 ppb).

L'étain et le chrome n'ont pas été détectés, contrairement au fer dont la concentration à 1000 et 1260 kGy est respectivement de 16 et 19 ppb massique. La concentration en fer augmente avec la dose déposée dans l'eau basique. Ces relâchements indiquent une dissolution préférentielle de l'oxyde de fer présent dans les précipités métalliques oxydés. Les épaisseurs dissoutes dans ces deux essais sont de 0,16 nm (essai 13) et 0,19 nm (essai 14). Celles-ci sont trop petites pour représenter la proportion statistique de l'alliage de Zircaloy-4. En approximant le diamètre des précipités oxydés à 200 nm, cela représente 0,1 % de la surface totale de l'échantillon. La concentration du chrome inférieure à 10 ppb peut s'expliquer par une solubilité de l'oxyde de fer dans ces conditions supérieure à celle de l'oxyde mixte (Fe, Cr)₂O₃.

iii) Relâchements en eau déminéralisée

La Figure V-11 représente la concentration en zirconium en solution déterminée après les essais en eau déminéralisée.

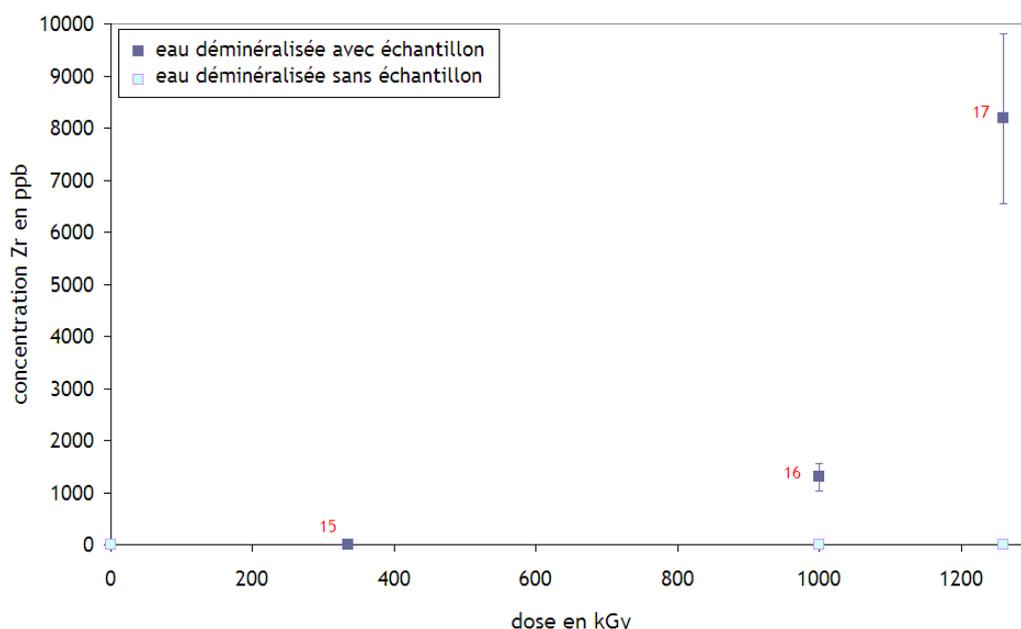


Figure V-11 : Concentration en ppb massique en zirconium en fonction de la dose délivrée dans l'eau pour les échantillons en contact avec l'eau déminéralisée irradiée. La limite de détection est de 1 ppb.

Contrairement aux essais en solution modèle et basique, irradiées par protons ou gamma, le relâchement en eau déminéralisée est de l'ordre du ppm et semble augmenter de manière exponentielle avec la dose déposée. A 1000 et 1260 kGy, les concentrations de zirconium sont respectivement égales à 1300 et 8183 ppb, soit une épaisseur de zircone dissoute égale à 20 et 127 nm. Pour la dose de 1260 kGy, on estime alors une vitesse de dissolution de la zircone de 3 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$.

Tous les essais eau déminéralisée, **sans** échantillon sous irradiation ont donné lieu à des concentrations zirconium, étain, fer et chrome inférieures à leur limite de détection.

Le Tableau V-6 récapitule les concentrations en zirconium et l'épaisseur d'oxyde dissoute ainsi que concentrations mesurées en solution pour les éléments étain, fer et chrome après les essais eau déminéralisée-échantillon sous irradiation gamma.

Essais	dose en kGy	Epaisseur dissoute en nm	Concentration en ppb massique			
			zirconium	étain	fer	chrome
15	334	0,07	5	< LD	14	12
16	1000	20	1300	23	28	11
17	1260	127	8183	133	35	17

Tableau V-6 : Concentration en ppb massique en étain, fer et chrome après les expériences en eau déminéralisée irradiée. <LLD signifie inférieur à la limite de détection (soit 10 ppb).

On observe un relâchement en étain important pour les essais 16 et 17 correspondant aux doses de 1000 et 1260 kGy. Ce relâchement augmente avec la dose quel que soit l'élément considéré. Contrairement aux essais ayant donné lieu à une épaisseur de zircone dissoute très petite, les épaisseurs mises en jeu lors des essais en eau déminéralisée permettent de penser que les relâchements seront représentatifs des proportions de l'alliage. Le Tableau V-7 est le résultat du calcul des pourcentages massiques en zirconium, étain, fer et chrome déterminés en prenant comme hypothèse la mise en solution de ZrO_2 , SnO_2 et des précipités oxydés.

essai	dose	Epaisseur dissoute en nm	% massique			
			Zr	Sn	Fe	Cr
proportion théorique dans l'alliage			98,3	1,4	0,2	0,1
15	334	0,07	3,0	0,0	21,9	74,8
16	1000	20	93	1,5	2,4	3,0
17	1260	127	97	1,5	0,4	0,7

Tableau V-7 : Pourcentages massiques en zirconium, étain, fer et chrome déterminés aux doses de 334, 1000 et 1260 kGy.

Plus la dose déposée dans l'eau déminéralisée est importante (et donc le relâchement), plus l'épaisseur de zircone dissoute est grande. Le relâchement en solution est représentatif de la composition de la couche d'oxyde. A 334 kGy, l'épaisseur de couche d'oxyde est trop petite. On observe alors une dissolution préférentielle du fer et du chrome due. Les proportions des éléments ne correspondent alors pas à la composition théorique.

Les différents résultats expérimentaux obtenus montrent que le pH n'est pas directement lié à la dissolution de la couche d'oxyde. Afin de proposer un mécanisme de dissolution de cette couche d'oxyde, nous nous sommes intéressés à la teneur en peroxyde d'hydrogène. Nous avons déterminé les concentrations en H_2O_2 à l'issue des expériences de radiolyse.

3.b) Evolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction des conditions expérimentales

La Figure V-12 représente les concentrations en H_2O_2 en fonction de la dose déposées déterminée par la méthode de Ghormley pour les différents essais effectués.

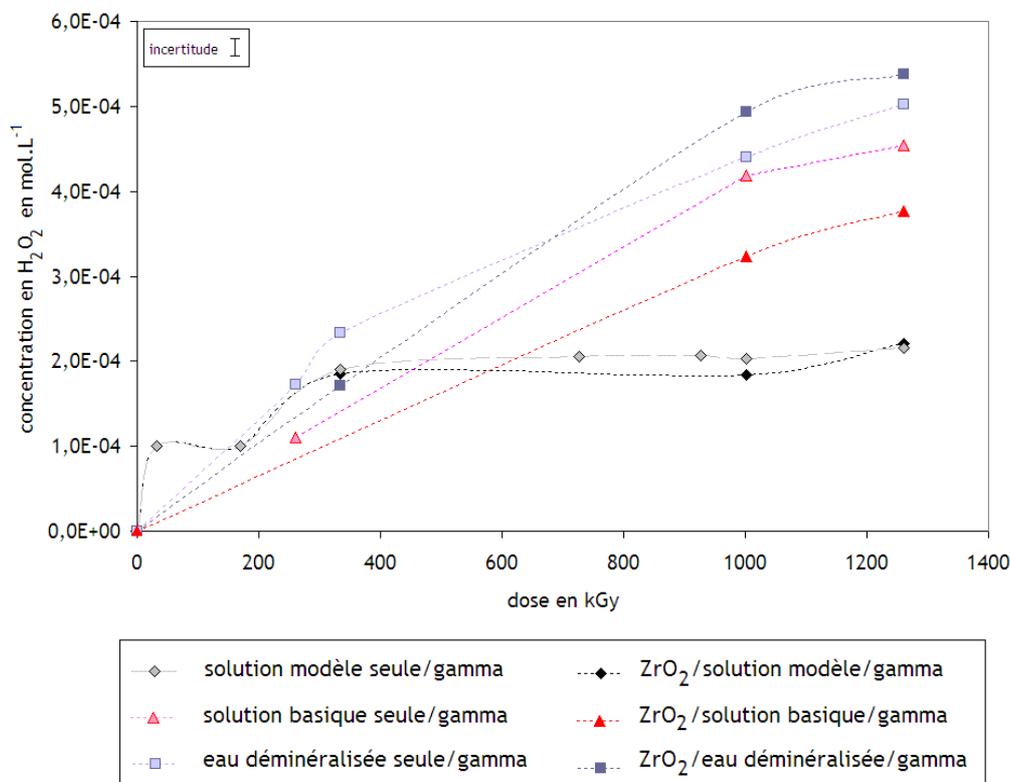


Figure V-12 : Evolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction de la dose et des conditions expérimentales. Les traits servent à guider l'œil.

- L'ordre de grandeur des concentrations en H_2O_2 à l'issue des irradiations de 1260 kGy est le même que celui obtenu à l'issue des irradiations par le faisceau de protons.
- La concentration en peroxyde d'hydrogène augmente avec la dose déposée dans l'eau. Pour la solution modèle, un palier semble être atteint à partir de 334 kGy. La présence d'un inhibiteur tel que H_2 est envisageable ainsi que nous l'avons précédemment expliqué [EKEROTH]. La consommation de H_2O_2 par son précurseur HO^\bullet pourrait également participer à l'établissement du palier [WASSELIN]
- La quantité de peroxyde d'hydrogène formée en eau déminéralisée est supérieure à celle formée en solution basique et en solution modèle. Ce phénomène s'explique par le fait que l'eau déminéralisée, contrairement aux deux autres solutions, ne contient pas d'ions pouvant inhiber la production du peroxyde d'hydrogène.
- De la même façon que pour les expériences protons, nous avons déterminés la concentration théorique en H_2O_2 en fonction de la dose déposée dans l'eau. Le rendement en H_2O_2 égal à 0,7 lorsque le rayonnement ionisant est une source de ^{60}Co . Ainsi les concentrations en H_2O_2 théoriques sont comprises entre 6.10^{-3} à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les doses de 33 à 1260 kGy. Les concentrations expérimentales sont nettement inférieures aux concentrations attendues. De la même façon que précédemment la dismutation de H_2O_2 peut être mise en cause. Néanmoins, il en reste toujours en solution à l'issue des irradiations. Une dismutation de H_2O_2 catalysée par les éléments en solution ou un effet de l'hydrogène dissous

sont des explications envisageables à la différence entre les concentrations théoriques et expérimentales en H_2O_2 .

Afin de mieux apprécier l'effet de la concentration de H_2O_2 sur la concentration en zirconium, nous avons représenté la concentration en zirconium en fonction de la concentration en H_2O_2 pour la solution modèle (Figure V-13) et pour les solutions basique et en eau déminéralisée (Figure V-14).

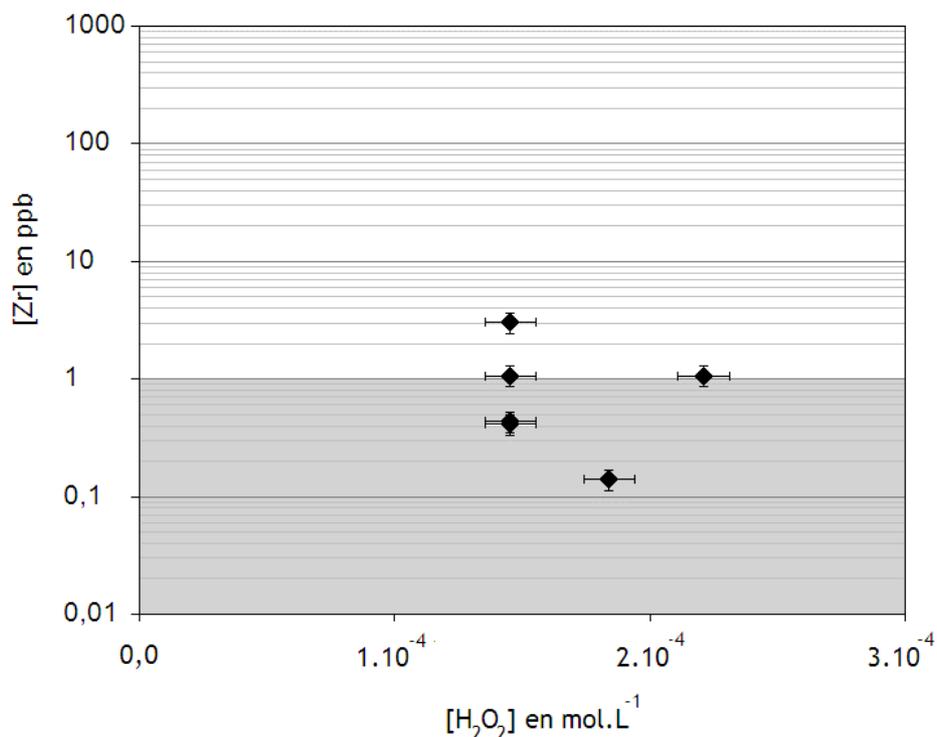


Figure V-13 : Evolution de la concentration en zirconium en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène lors des essais en solution modèle. La région grisée représente la limite de quantification de la technique ICP.

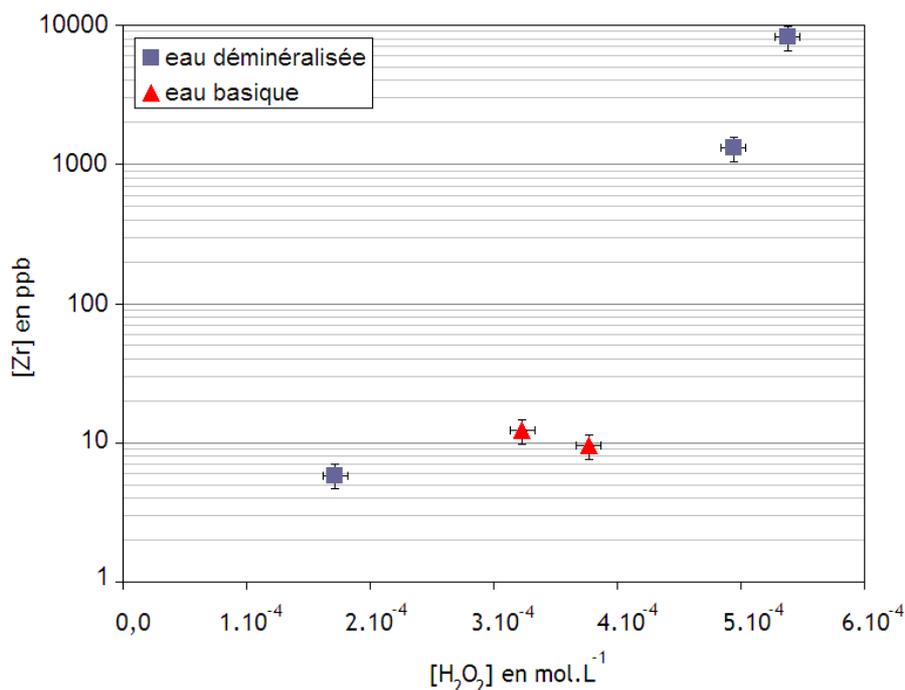


Figure V-14 : Evolution de la concentration en zirconium en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène lors des essais en solution basique et en eau déminéralisée.

➤ Ces représentations confortent les remarques effectuées pour les concentrations en zirconium en fonction de la dose déposée dans l'eau car la concentration en H₂O₂ et la dose déposée dans l'eau sont liées. C'est pourquoi :

- aucune tendance n'est observable pour la concentration en zirconium pour les essais en solution modèle ;

- en milieu basique, les concentrations en H₂O₂ et en zirconium sont trop proches pour conclure quant à une tendance ;

- en eau déminéralisée, la concentration en zirconium suit une variation exponentielle avec la concentration en H₂O₂.

➤ Pour déterminer l'influence de la présence de peroxyde d'hydrogène sur la mise en solution de la zircone, nous avons fait un essai hors irradiation au cours duquel un échantillon est resté au contact de peroxyde d'hydrogène. Les conditions de cet essai sont : un volume de 18 mL, une concentration en H₂O₂ de 1.10⁻³ mol.L⁻¹ préparé à l'aide d'une solution commerciale d'H₂O₂ diluée dans de l'eau déminéralisée, une durée de contact de 5 jours (pour être représentatif du temps de contact à 334 kGy). La concentration en zirconium déterminée à l'issue de l'expérience est de 2 ppb. Ce résultat montre que le peroxyde d'hydrogène réagit avec la surface de l'échantillon, mais il met également en évidence que la formation de radicaux et leurs recombinaisons accroissent le relâchement en zirconium.

L'interprétation de ces résultats ne permet pas de comprendre pourquoi, dans le cas de l'eau déminéralisée, la multiplication par 2 de la concentration en H₂O₂ donne lieu à un relâchement en zirconium multiplié par 1000. Deux hypothèses sont envisagées : la production d'une quantité plus importante de radicaux ou la formation d'un radical plus « agressif » vis-à-vis de la surface dans ces conditions (eau déminéralisée). Dans notre cas, les solutions ont été en contact avec l'air ce qui favorise la formation de radicaux [FUJITA]. Cependant la présence d'ions dans les solutions modèle et basique peut donner lieu à des

réactions intermédiaires. Les radicaux à l'origine de la formation de H_2O_2 (OH^\bullet) sont interceptés par les ions présents en solution et la concentration en H_2O_2 est moins importante. Cela est cohérent avec les résultats obtenus, car en eau déminéralisée, dépourvue d'ions, la concentration en H_2O_2 est la plus élevée. Cette observation impliquerait donc une concentration en radicaux (autres que OH^\bullet) plus importante en eau déminéralisée par rapport aux deux autres solutions. Dans notre cas, le peroxyde d'hydrogène est un indicateur de la concentration en radicaux. Pour répondre plus précisément à ces interrogations, nous allons comparer les données bibliographiques sur les radicaux formés lors de la radiolyse proton, en fonction du pH et du rayonnement, dans la partie Discussion.

Auparavant, sont présentés les résultats des analyses du solide après les expériences d'irradiation gamma, et les résultats de l'étude en mode « couplage ».

3.c) Analyse du Zircaloy-4 oxydé après contact avec l'eau irradiée

i) Analyse de la couche d'oxyde après les essais en solution modèle et en solution basique

Les analyses du solide par XPS et spectroscopie Raman n'ont pas montré de modification significative de la composition de l'oxyde ni en extrême surface, ni en profondeur. Aucun relâchement significatif en europium n'a été mis en évidence par les analyses RBS, ce résultat est cohérent avec la faible épaisseur dissoute lors de ces essais.

ii) Analyse de la couche d'oxyde après les essais en eau déminéralisée

La Figure V-15 représente le spectre XPS de l'échantillon « eau déminéralisée/gamma/1260 kGy » (essai 17).

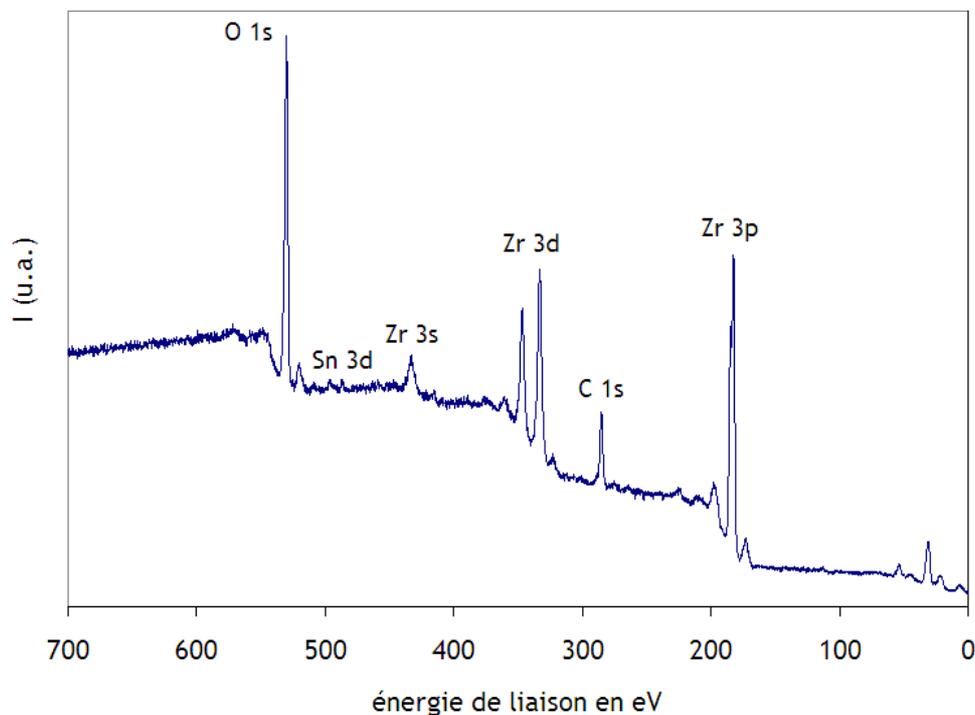


Figure V-15 : Spectre XPS de l'essai 17, eau déminéralisée à 1260 kGy

Le Tableau V-8 présente les résultats des calculs des différents rapports atomiques O/Zr, Sn/Zr et N/Zr déterminés par rapport au photoélectron Zr 3d.

	O _{oxyde} /Zr	O _{OH} /Zr	O _{eau} /Zr	O _{total} /Zr	Sn/Zr	N/Zr
initial	2,0	1,0	0,0	3,0	0,01	0,0
Essai 17	1,9	0,7	0,1	2,6	0,01	0,0

Tableau V-8 : Rapports atomiques des différentes contributions pour l'essai 17

Les valeurs des rapports ainsi calculés sont proches de ceux d'un échantillon initial. La dissolution de la couche d'oxyde est homogène. La surface révélée par dissolution d'une couche d'oxyde de 126 nm est identique du point de vue de sa composition élémentaire à la surface initiale. Les analyses Raman, ont montré un effet de désordre plus important que pour les échantillons initiaux (Figure V-16).

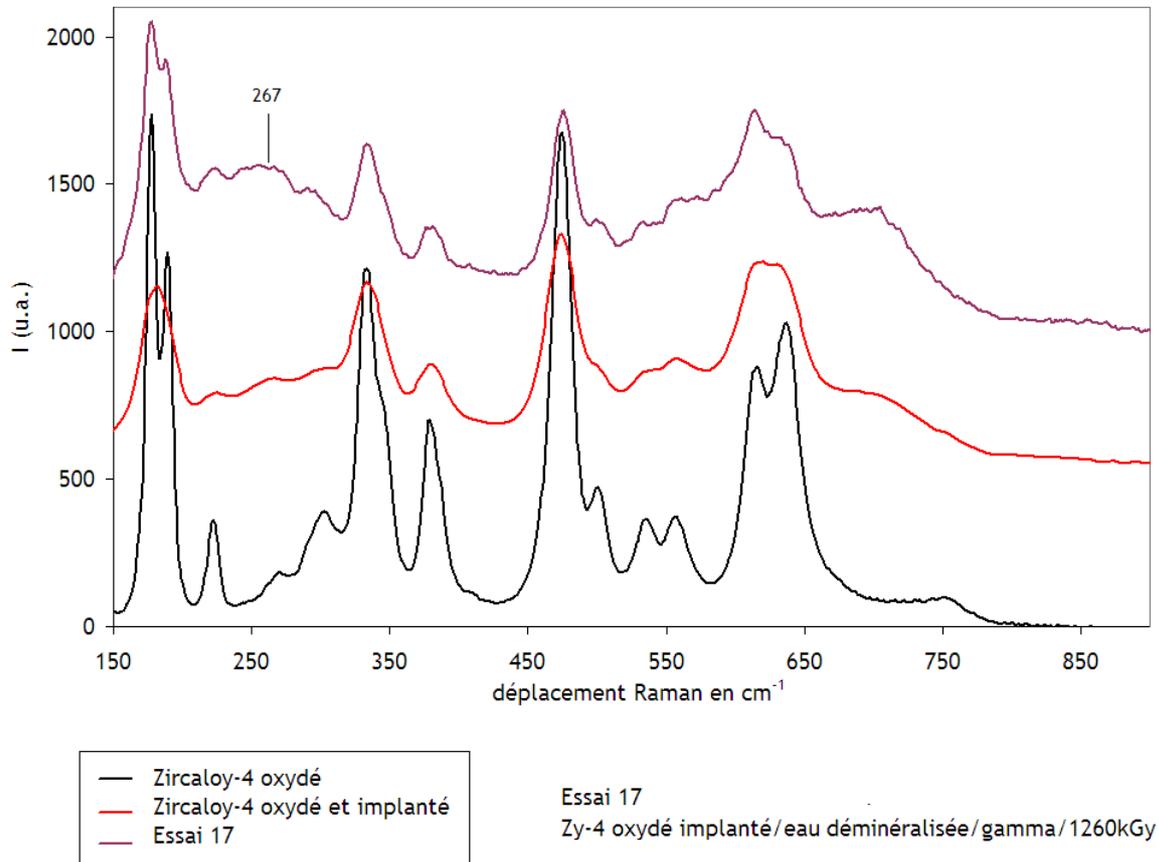


Figure V-16 : Spectres Raman d'un échantillon initial (face implantée ou face non implantée) et de l'essai 17 : eau déminéralisée/gamma/1260 kGy

Afin de suivre la dissolution de la zircone, les échantillons ont initialement été implantés en europium. Ce marqueur induit un désordre ainsi que le montre les spectres d'un oxyde implanté (rouge) ou non (noir). L'essai 17, à savoir, l'expérience eau déminéralisée/gamma/1260 kGy est un échantillon préalablement implanté. Le spectre Raman de cet oxyde présente donc des bandes larges et non résolues. Cependant, on observe de nouvelles bandes non résolues entre 240 et 280 cm⁻¹ non observés sur l'échantillon initial

implanté. Le signal pourrait correspondre à la zircone quadratique qui présente une bande caractéristique à 267 cm^{-1} [BARBERIS-3]. Mais ce pic se trouve confondu avec les bandes larges traduisant le désordre structural.

3.d) Effet du couplage entre le Zircaloy-4 oxydé et l'alliage 718

De la même façon que lors des irradiations protons, nous avons réalisé des essais de couplage en solution modèle. Un échantillon de Zircaloy-4 oxydé et un échantillon d'alliage 718 étaient en contact et plongés dans le tube en Pyrex contenant la solution.

La Figure V-17 représente les résultats obtenus pour le dosage du zirconium pour deux types d'essais :

- les précédents essais ZrO_2 /solution modèle/gamma (points 1 à 9),
- les essais en couplage, représentés par les points 18 à 25.

La comparaison de ces résultats permet de mettre en évidence l'influence de la configuration Zircaloy-4 oxydé/alliage 718 sur le relâchement du zirconium en solution.

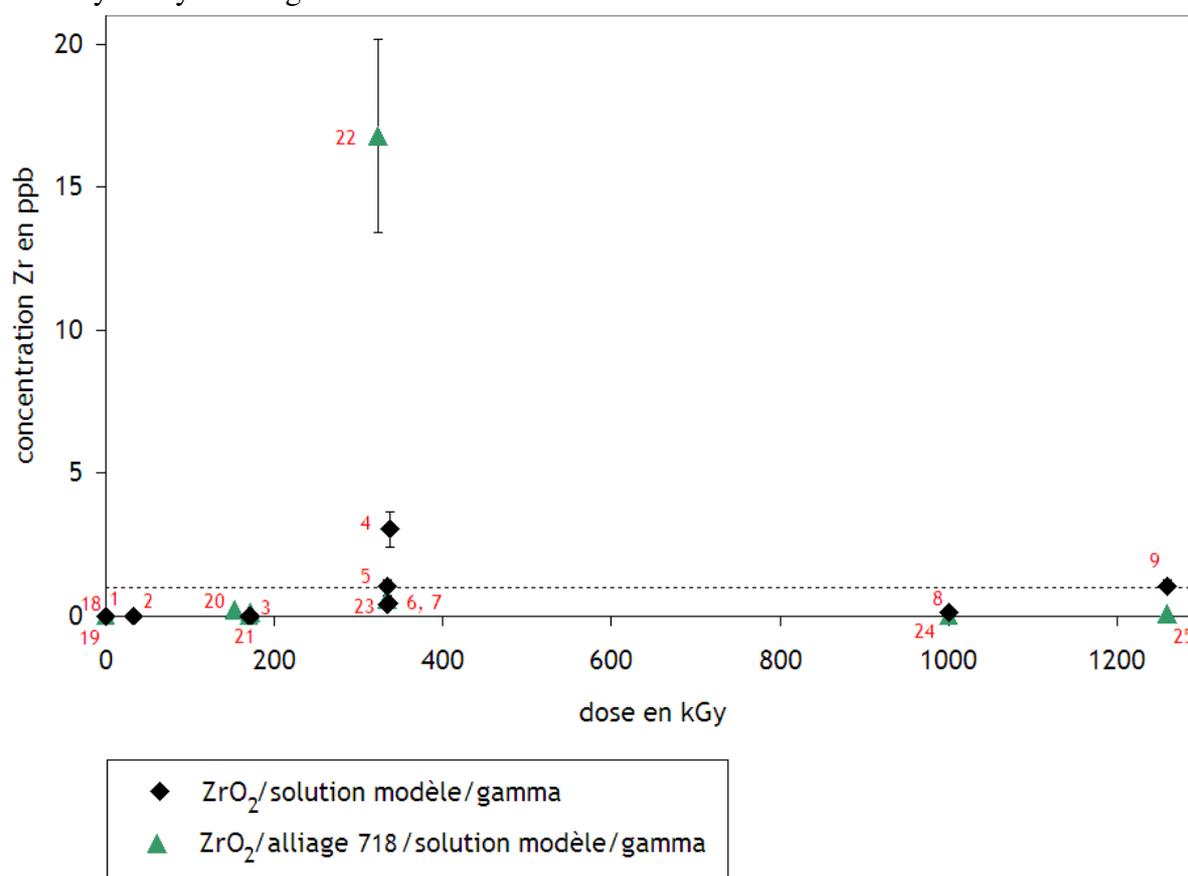


Figure V-17 : Concentration en zirconium en fonction de la dose délivrée et de la configuration de l'expérience zircone/eau modèle ou zircone/alliage 718/eau modèle

Un seul essai en couplage (point 22) a donné lieu à un relâchement de zirconium en solution. Ce relâchement de 16 ppb est obtenu à la dose 334 kGy. Celui-ci n'est pas accompagné d'un relâchement significatif en éléments d'alliage. Les concentrations en solution de l'étain, du fer et du chrome sont inférieures à la limite de détection.

Du point de vue de la structure des échantillons, la comparaison des courbes cinétiques des échantillons 20, 21, 22, 23, 24 et 25 montre que seul l'échantillon 22 n'a pas passé la transition.

Les clichés MEB des échantillons numérotés 22 et 23 montrent une épaisseur et une densité de fissuration différentes.

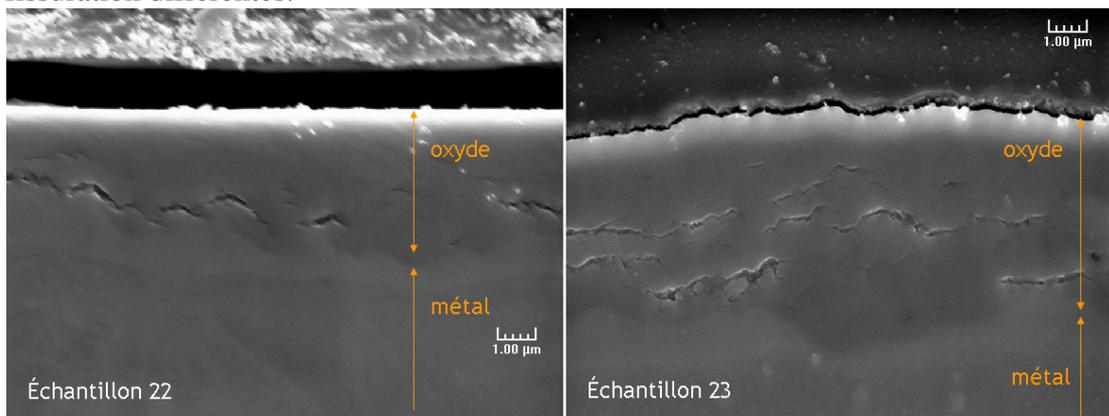


Figure V-18: Clichés MEB obtenus sur la tranche des échantillons 22 et 23.

La microstructure des échantillons et un couplage galvanique peuvent être une explication à ce résultat.

Les analyses du solide n'ont pas mis en évidence de modifications de la composition de la surface ou du profil du marqueur. Nous présenterons donc uniquement les résultats des analyses ICP.

Bilan :

Effet de la radiolyse de l'eau induite par gamma sur la dégradation de la couche d'oxyde

L'analyse des relâchements des différents éléments susceptibles d'être mis en solution a montré un effet de la composition initiale de la solution aqueuse :

- en solution basique, la concentration en zirconium semble augmenter linéairement avec la dose déposée dans l'eau ;
- en eau déminéralisée, la concentration suit une évolution exponentielle en fonction de la dose déposée ;
- en solution modèle, la non reproductibilité des résultats ne permet pas d'établir une réelle tendance.

Les vitesses de dissolution estimées varient de 3 nm.an^{-1} en solution basique à 2 µm.an^{-1} en eau déminéralisée. Les analyses du solide n'ont pas révélé de modifications significatives hormis un désordre structural plus important dans le cas de l'essai en eau déminéralisée.

Nous avons montré que le pH de la solution et la concentration en H_2O_2 ne sont pas les facteurs responsables de la solubilisation de la zircone. Le peroxyde d'hydrogène est ici un indicateur de la quantité de radicaux formés en solution. Les résultats montrent ces radicaux sont responsables de la quantité de zircone dissoute. Leur formation dépend des solutions (pH et composition). Il est donc nécessaire de les identifier pour comprendre les mécanismes de dissolution qui ont lieu.

Les essais en mode couplage n'ont pas été concluants. De même que pour les essais en solution modèle/gamma, les résultats ne sont pas reproductibles du fait de la microstructure de l'oxyde.

4. Discussion

Rappel des résultats

En comparant les essais sous radiolyse induite par protons et par rayonnement gamma, des similitudes et des différences ont été observées. La Figure V-19 et la Figure V-20 présentent respectivement les résultats obtenus lors des expériences en eau avec irradiations protons et irradiations gamma. Pour chaque solution est représentée la gamme de pH initial. Après les expériences sous irradiations, seul le pH de l'eau déminéralisée a été modifié. Il a atteint des valeurs de l'ordre de 2 à 3.

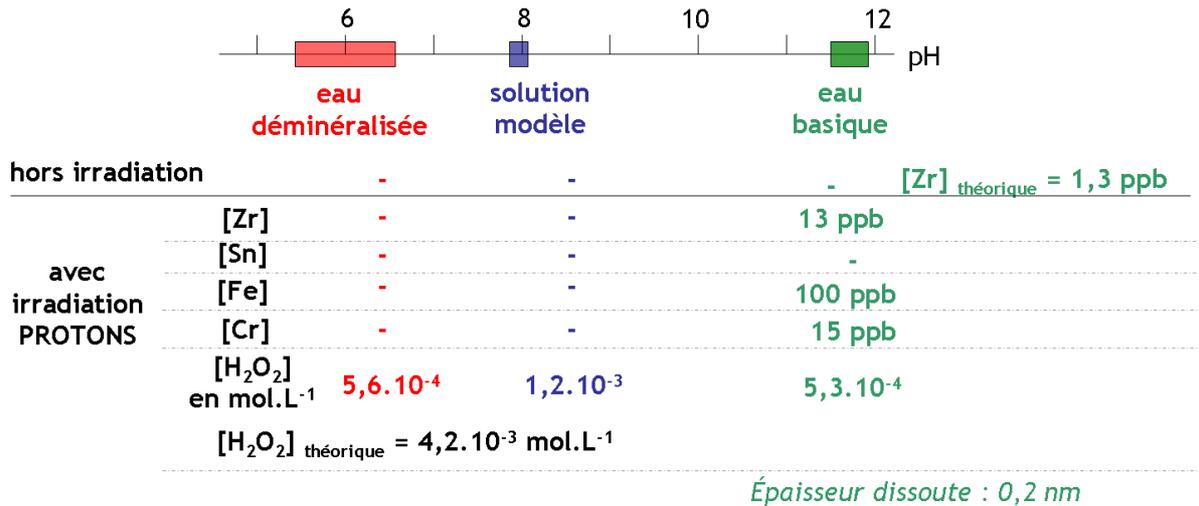


Figure V-19 : Bilan des expériences sous irradiations protons : concentrations en zirconium, étain, fer, chrome et peroxyde d'hydrogène

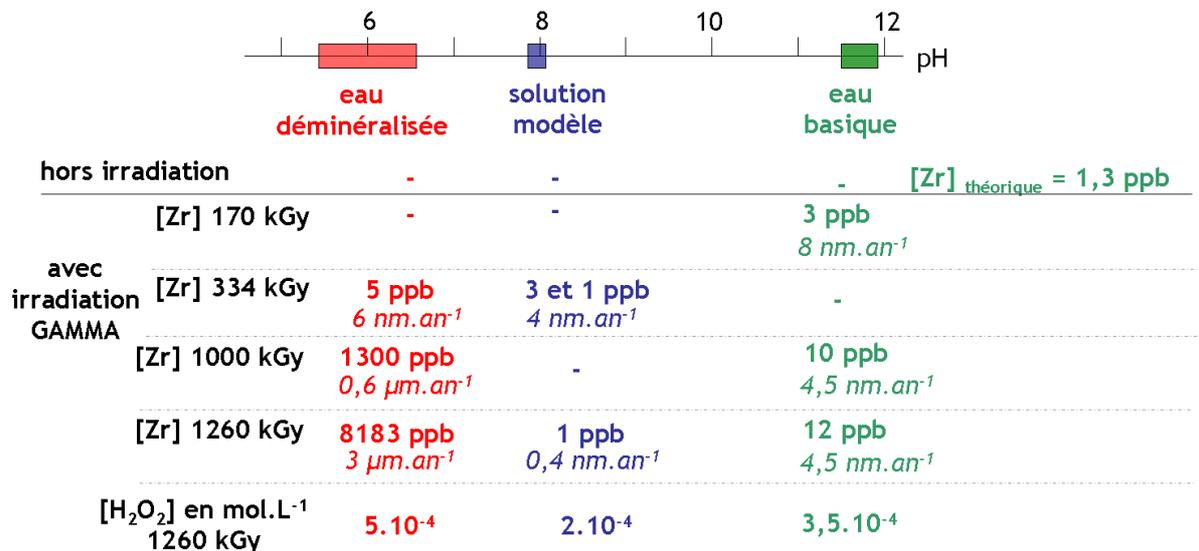


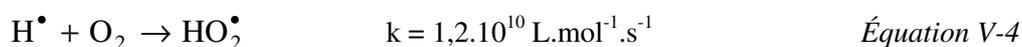
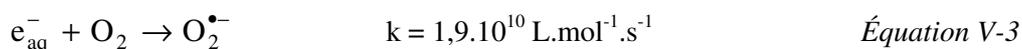
Figure V-20 : Bilan des expériences sous irradiations gamma : concentrations en zirconium et épaisseur dissoute en fonction des conditions expérimentales

❖ Sous irradiation protons, en milieu basique, la concentration en zirconium est dix fois plus importante que la concentration théorique (hors irradiation, déterminée grâce à la Figure II-10).

L'ordre de grandeur de la concentration en peroxyde d'hydrogène formée après radiolyse de l'eau est le même quel que soit le type de rayonnement employé alors que le comportement de la zircone en solution est différent. Un essai hors irradiation en présence d'une solution contenant du peroxyde d'hydrogène n'a pas donné lieu à un fort relâchement en zirconium.

Nous en avons donc déduit que le pH et la concentration en H₂O₂ ne sont pas les principaux facteurs responsables de la dissolution de la zircone sous radiolyse de l'eau induite par protons et émis l'hypothèse que la présence de radicaux explique les différents résultats obtenus.

Dans le chapitre II (3.d. i, page 34), nous avons mentionné l'influence de l'oxygène sur la production du radical superoxyde.



Nous avons également noté que la vitesse de dismutation de ce radical dépend du pH. La Figure V-21 représente la vitesse de disparition du radical en fonction du pH [BIELSKI]. On constate que cette vitesse est moins élevée à pH basique par comparaison aux pH de la solution modèle et de l'eau déminéralisée.

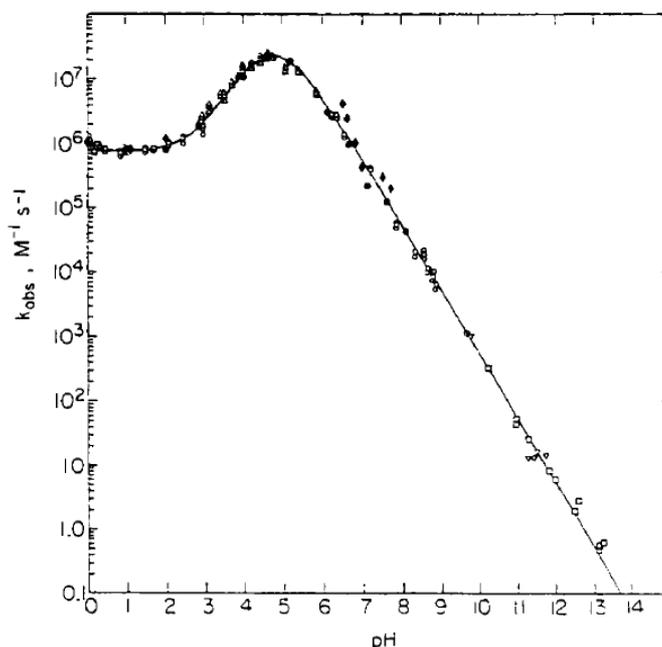


Figure V-21 : Variation de la constante observée de vitesse du second ordre de disparition du radical superoxyde en fonction du pH [BIELSKI]

A pH basique, la durée de vie du radical superoxyde est alors plus longue (estimé de l'ordre de la seconde). Les réactions entre le radical et la couche d'oxyde sont favorisées. Or une étude menée par Y. Nishino a mis en évidence l'action de ce radical sur l'extrême surface d'un oxyde de zirconium [NISHINO].

Pour expliquer le relâchement en milieu basique lors des irradiations protons, nous proposons le mécanisme décrit par la Figure V-22.

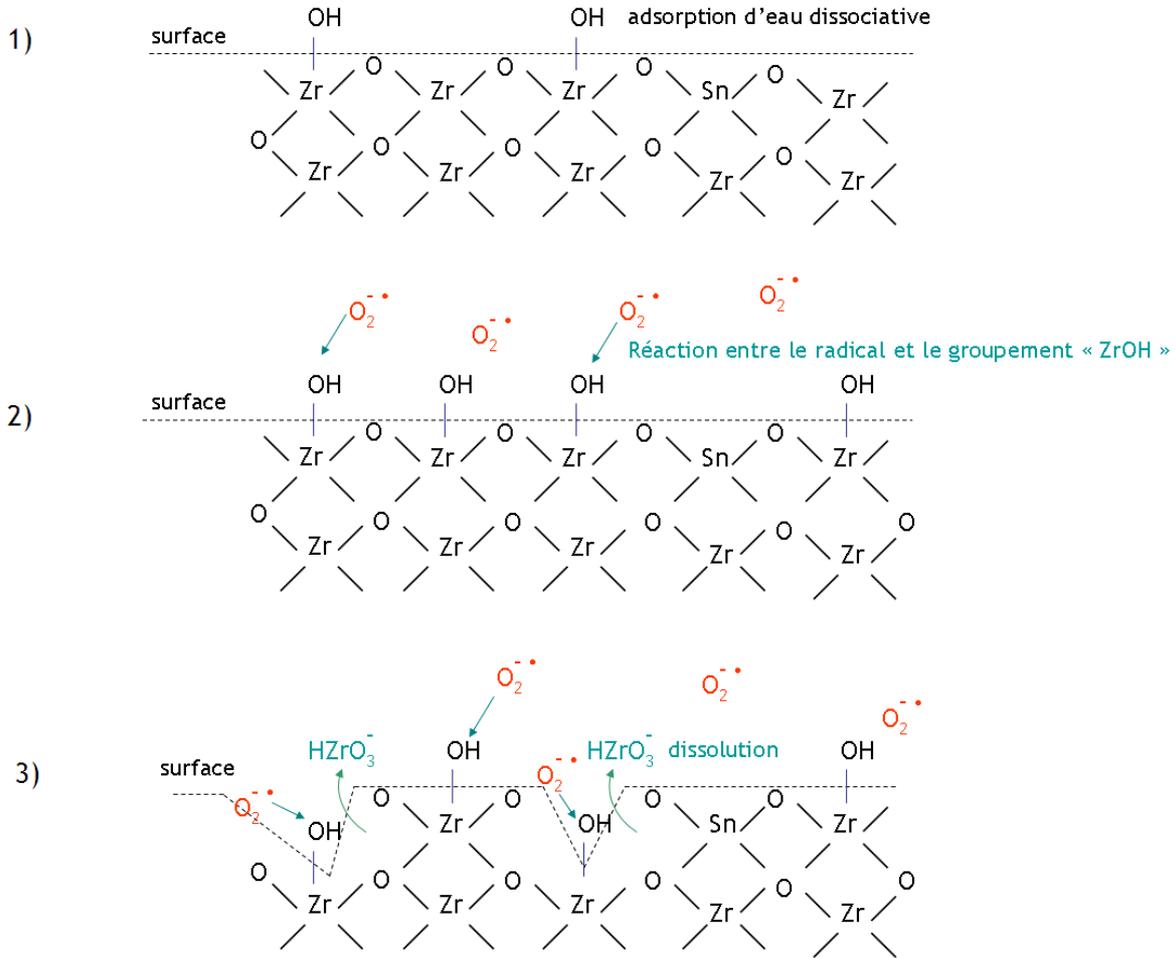


Figure V-22 : Schéma de dégradation de la couche d'oxyde de Zircaloy-4

Après adsorption de l'eau à la surface de la zircone (Figure V-22-1), le radical $O_2^{\bullet-}$ réagirait alors avec le groupement $ZrOH$ (Figure V-22-2) pour former l'ion $HZrO_3^-$ qui serait dissout en solution (Figure V-22-3). Le processus d'adsorption de l'eau et la formation de l'ion $HZrO_3^-$ continuerait donc tant que l'eau serait en contact avec le solide et irradiée (produisant le radical $O_2^{\bullet-}$).

Du point de vue du relâchement des autres éléments constitutifs du Zircaloy-4 oxydé, nous avons observé des dissolutions préférentielles des précipités oxydés lorsque l'épaisseur de zircone dissoute est faible (de l'ordre du dixième de nanomètre). La concentration en fer, plus particulièrement, est nettement supérieure à la concentration théorique attendue en fonction de la concentration en zirconium. Pour retrouver des proportions proches de celles de l'alliage à partir des concentrations en solutions en Zr, Fe, Cr et Sn, la couche d'oxyde dissoute doit être plus importante (supérieure à 20 nm) permettant alors la dissolution d'une épaisseur de couche de composition statistiquement plus représentative de la composition de l'alliage.

❖ Le comportement de la zircone au contact de l'eau radiolysée par rayonnement gamma est différent de celui observé lors des expériences de radiolyse induite par protons. En effet, sous rayonnement gamma, la dissolution de la zircone est plus importante dans l'eau déminéralisée radiolysée que dans l'eau basique.

Une première hypothèse envisagée est la différence de concentration en peroxyde d'hydrogène car elle est deux fois plus importante pour l'eau déminéralisée que pour les solutions modèle et basique. Cependant la concentration en zirconium est multipliée par un facteur compris entre 600 et 2600. Le peroxyde d'hydrogène, de la même façon que lors des expériences de radiolyse de l'eau induite par protons, ne semblerait donc pas être le facteur prépondérant dans la dissolution de la zircone.

Les observations faites pour les expériences de radiolyse protons et l'hypothèse de la durée de vie du radical superoxyde ne sont donc pas directement transposables aux résultats des expériences sous radiolyse gamma. Lors de celles-ci, la durée de vie de ce radical est toujours la plus élevée en solution basique mais ce n'est pas dans ces conditions que le relâchement en zirconium est maximal. Un autre phénomène explique la dissolution de la zircone au contact de l'eau déminéralisée radiolysée.

La dissolution de la zircone en solution basique radiolysée par rayonnement gamma s'explique par le même processus que celui proposé lors de la radiolyse induite par protons. L'interaction entre le radical superoxyde et la surface donne lieu à la formation de l'ion HZrO_3^- qui passe alors en solution.

Lors des expériences de radiolyse gamma de l'eau déminéralisée, nous avons noté une diminution du pH jusqu'à des valeurs comprises entre 2 et 3. Cette diminution provient de la formation des ions H_3O^+ . La quantité d'ion formée augmente avec la dose. Plus la dose est élevée, plus le pH diminue. En considérant l'évolution de la solubilité de la zircone en solution en fonction du pH, on constate alors que la diminution du pH va favoriser la mise en solution de l'oxyde. La dissolution de la zircone va s'effectuer suivant la réaction suivante :



Conclusion :

L'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau au contact du Zircaloy-4 oxydé a mis en évidence l'influence de la formation des espèces radicalaires sur la dissolution de la zircone.

Hors irradiation, la solubilité de la zircone dépend du pH de la solution dans laquelle se trouve l'oxyde. Après contact avec l'eau radiolysée par irradiations protons ou par irradiations gamma, nous avons observé une dissolution de la zircone. La présence de radicaux, et plus particulièrement la présence du radical $O_2^{\bullet-}$, semble être le facteur prépondérant à la mise en solution de la couche d'oxyde. Cette dissolution s'effectuerait par réaction entre les radicaux et les groupements ZrOH (issus de l'adsorption de l'eau à la surface de l'oxyde) pour former l'ion $HZrO_3^-$. La dissolution de la couche d'oxyde s'effectuerait alors par mise en solution de cet ion.

Les relâchements de zirconium en solution les plus importants ont été observés en milieu basique lors des expériences de radiolyse induite par protons, et en eau déminéralisée lors des expériences de radiolyse gamma. Ce sont donc les conditions les plus défavorables dans l'éventualité d'un stockage. Le cas de la radiolyse de l'eau déminéralisée est cependant peu probable car l'eau de re-saturation avant d'atteindre les colis aura percolé à travers la roche argileuse, s'enrichissant alors en carbonates, espèces connues pour être réactives vis-à-vis des espèces radicalaires.

L'analyse des résultats expérimentaux lors des irradiations gamma est semi qualitative. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus lors de simulations de la radiolyse de l'eau par rayonnement gamma permettrait de réaliser une analyse quantitative et d'estimer les proportions des différents radicaux.

Conclusion

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier les effets de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur le Zircaloy-4 oxydé, puis de proposer des mécanismes permettant d'expliquer les phénomènes mis en évidence.

Nous avons choisi d'induire la radiolyse par protons et par rayonnement gamma de l'air humide et de l'eau liquide. En air humide, deux pressions partielles d'eau, 6 et 50 mbar, ont été étudiées tandis qu'en eau liquide, nous avons employé trois solutions de compositions distinctes. Les échantillons ont été caractérisés initialement, après contact avec l'air humide ou l'eau non irradiée puis après contact avec le milieu radiolysé.

L'étude de l'effet de la radiolyse de l'air humide au contact du Zircaloy-4 oxydé a montré l'importance de la pression partielle de vapeur d'eau et du rayonnement ionisant.

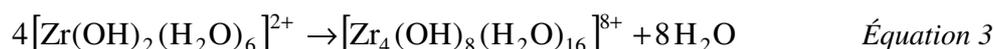
Hors irradiation, après contact avec l'air humide, l'extrême surface de l'oxyde s'enrichit en espèces OH et H₂O. Cela est dû à l'adsorption d'eau sous forme dissociée et moléculaire à la surface de la zircone.

Après les expériences sous radiolyse induite par protons, la présence d'espèces NO₃ adsorbées a été observée lors de l'irradiation du mélange N₂/O₂/H₂O.

A une pression de vapeur d'eau de 50 mbar, l'adsorption des molécules d'eau sous forme moléculaire conduit à la formation d'une couche adsorbée qui contient des ions NO₃⁻ et OH⁻. Les caractérisations par spectroscopie de photoélectrons X faisant apparaître un enrichissement superficiel en étain, nous proposons la formation du composé Sn₃(OH)₄(NO₃)₂ par réaction entre les ions NO₃⁻, OH⁻ et Sn²⁺ selon les réactions suivantes :



Les ions Sn²⁺ seraient issus de la réduction de Sn⁴⁺ ; ces ions résultant eux-même de l'oxydation de l'étain présent dans le Zircaloy-4 par l'hydrogène gazeux formé par radiolyse de l'air humide. Parallèlement à la formation de l'hydroxynitrate d'étain, il semble qu'il se produise une autre réaction de surface entre les ions Zr⁴⁺ et OH⁻ conduisant à la formation du complexe [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺ suivant la réaction :



[Zr(OH)₂(H₂O)₆]²⁺ se forme par hydrolyse de l'ion [Zr(OH)₈]⁴⁺.

A une pression de vapeur d'eau de 6 mbar, seule l'adsorption des espèces NO₃⁻ est observée. Les espèces NO₃⁻ et OH⁻ ne réagissent pas avec l'étain et le zirconium.

Des expériences sous radiolyse gamma ont été réalisées sous air ambiant. L'extrême surface ne présente pas d'espèces NO_3 , ni d'enrichissement en étain donc les réactions de formation de l'hydroxynitrate d'étain ne se produisent pas. La présence d'espèces NO_3 aurait du être observée car les rendements en HNO_3 sont égaux lors des irradiations protons et gamma. Une explication envisageable serait la capture des radicaux, de type NO^\bullet , responsables de la formation de l'ion NO_3^- , par l'hydrogène radiolytique, capture favorisée par l'activation de la zircone sous irradiation gamma.

Seule l'irradiation par protons peut conduire à une altération de la couche d'oxyde, notamment en cas de cycles d'adsorption et mise en contact d'eau liquide car les composés alors formés $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ et $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ seraient évacués de la surface permettant ainsi un nouveau cycle d'adsorption et de réactions de surface.

L'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau au contact du Zircaloy-4 oxydé a mis en évidence l'impact de la formation d'espèces radicalaires sur la dissolution de la zircone.

Hors irradiation, la solubilité de la zircone dépend du pH de la solution dans laquelle se trouve l'oxyde. Après les irradiations protons et gamma, nous avons observé que les relâchements en zirconium en solution ne sont plus directement liés au pH. De la même façon, le peroxyde d'hydrogène, connu pour être un agent corrosif, n'influence pas la dissolution de la zircone. En effet, pour des concentrations identiques en H_2O_2 , les concentrations en zirconium détectées sont différentes. En comparant les radicaux susceptibles de se former lors de la radiolyse de l'eau, nous avons mis en évidence la présence du radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ quelles que soient les solutions aqueuses utilisées. Nous avons donc proposé un mécanisme au cours duquel ce radical réagirait avec les groupements ZrOH (issus de l'adsorption de l'eau à la surface de l'oxyde) pour former l'ion HZrO_3^- . La dissolution de la zircone s'effectuerait donc par mise en solution de cet ion.

Lors des irradiations protons, le relâchement en zirconium le plus important a été observé en milieu basique. Cela pourrait s'expliquer par la durée de vie plus grande du radical superoxyde dans ces conditions.

Lors des expériences de radiolyse gamma, le relâchement maximal a été obtenu en eau déminéralisée. L'effet de la composition sur la concentration en zirconium en solution lors de ces irradiations n'a pas pu être expliqué clairement à ce jour par simples considérations des radicaux produits lors de la radiolyse de l'eau.

Les conditions les plus défavorables dans l'éventualité d'un stockage sont celles d'une eau déminéralisée en contact des déchets. Ce cas est peu probable car l'eau de re-saturation avant d'atteindre les colis aura percolé à travers la roche argileuse, s'enrichissant alors en carbonates, espèces connues pour être réactives vis-à-vis des espèces radicalaires.

Enfin, quel que soit le type d'irradiation, aucun effet de couplage galvanique entre le Zircaloy-4 et l'alliage 718 n'a été mis en évidence. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour compléter cette étude.

De nombreuses perspectives sont envisageables.

Tout d'abord, pour confronter les résultats expérimentaux obtenus au comportement des galettes de déchets compactés, des expériences avec des échantillons dopés en

radioéléments émetteurs alpha ou gamma pourraient être envisagées. Elles permettraient de mettre en évidence un nouveau paramètre non pris en compte lors de cette étude à savoir l'influence de l'auto-irradiation des échantillons. Ces expériences nécessiteraient de travailler en « labo chaud ». Elles seraient plus lourdes à mettre en place du fait des mesures de radioprotection à mettre en œuvre. Une étude sur les alliages de types M5 pourrait également être envisagée. Les travaux réalisés sur l'oxydation de ces alliages, qui ne contiennent pas d'étain mais du niobium, ont montré la ségrégation du niobium en surface. Il serait donc intéressant d'étudier leur comportement au contact d'un air humide irradié.

Enfin, pour compléter les résultats de cette étude, différentes expériences pourraient être effectuées.

- Une expérience de radiolyse de l'air humide à une pression partielle de vapeur d'eau supérieure à 50 mbar, proche de la condensation de l'eau, afin de favoriser les réactions de formation de $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ et $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ responsables de l'altération de la couche d'oxyde. Pour vérifier notre hypothèse d'altération au cours de cycles adsorption/mise en solution des produits formés, une expérience de lixiviation de l'échantillon serait réalisée.
- Dans le cas où l'expérience de lixiviation ne conduirait pas un relâchement important en zirconium et en étain, une lixiviation sous irradiation serait alors envisageable.
- Pour expliquer l'important relâchement en zirconium lors des expériences de radiolyse gamma de l'eau déminéralisée par rapport aux solutions modèle et basique, de nouveaux essais seraient mis en œuvre en faisant varier la composition chimique de l'eau.
- Pour approfondir l'étude de l'effet du couplage galvanique, une cellule d'irradiation devrait être mise au point pour permettre d'effectuer des mesures électrochimiques et ainsi de mesurer la différence de potentiel s'établissant entre les deux matériaux.

Annexe A : Préparation des échantillons et courbes thermogravimétriques des échantillons

Cette annexe présente le protocole de préparation des échantillons avant oxydation ainsi que les courbes thermogravimétriques obtenues après oxydation.

1. Préparation des échantillons avant oxydation

Avant oxydation les échantillons sont nettoyés. Ils sont placés dans un bécher contenant un mélange binaire équimolaire acétone/éthanol. Ce bécher est disposé quatre minutes dans un bain à ultrason afin d'éliminer toutes traces de contamination organique. La même opération est répétée dans un bain d'éthanol. A l'issue de cette étape, les échantillons sont rincés à l'eau déminéralisée puis séchés avant d'être stockés sous vide primaire.

2. Echantillons préparés pour l'étude de l'effet de la radiolyse de l'air humide induite par proton

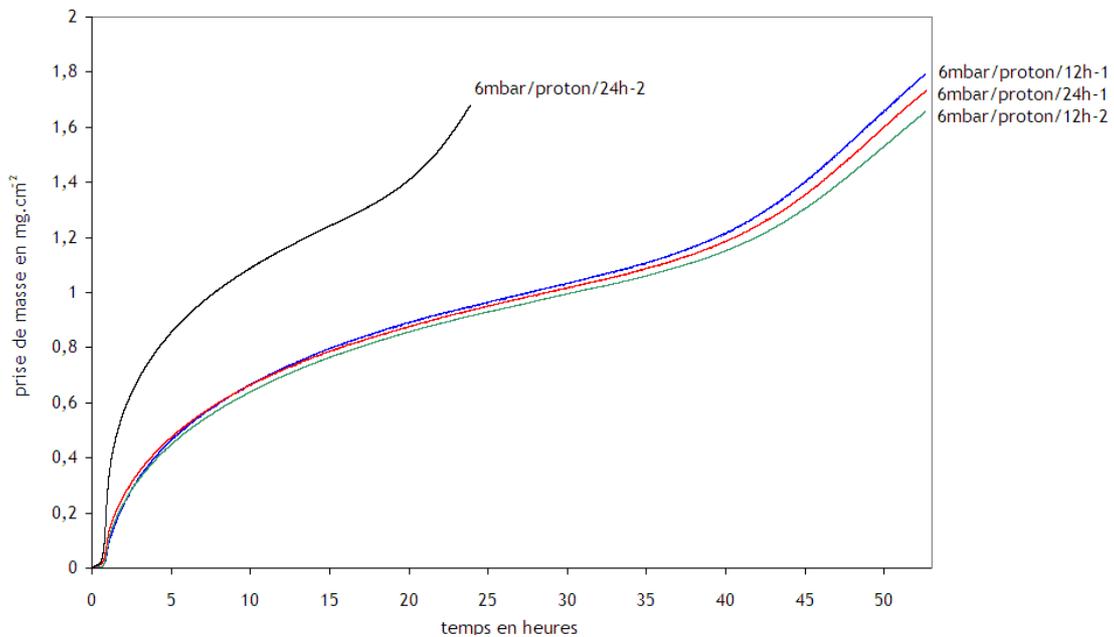


Figure A -1 : Prise de masse en fonction du temps _ échantillon « 6 mbar/proton »

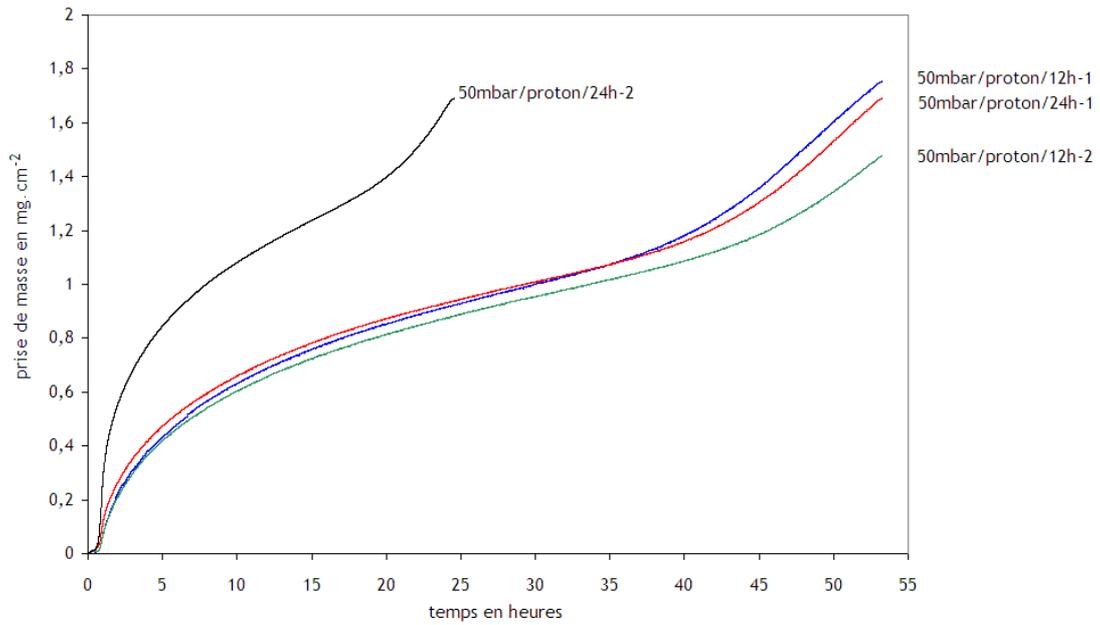


Figure A -2 : Prise de masse en fonction du temps _ échantillon « 50 mbar/proton »

3. Echantillons préparés pour l'étude de l'effet de la radiolyse de l'air induit par rayonnement gamma

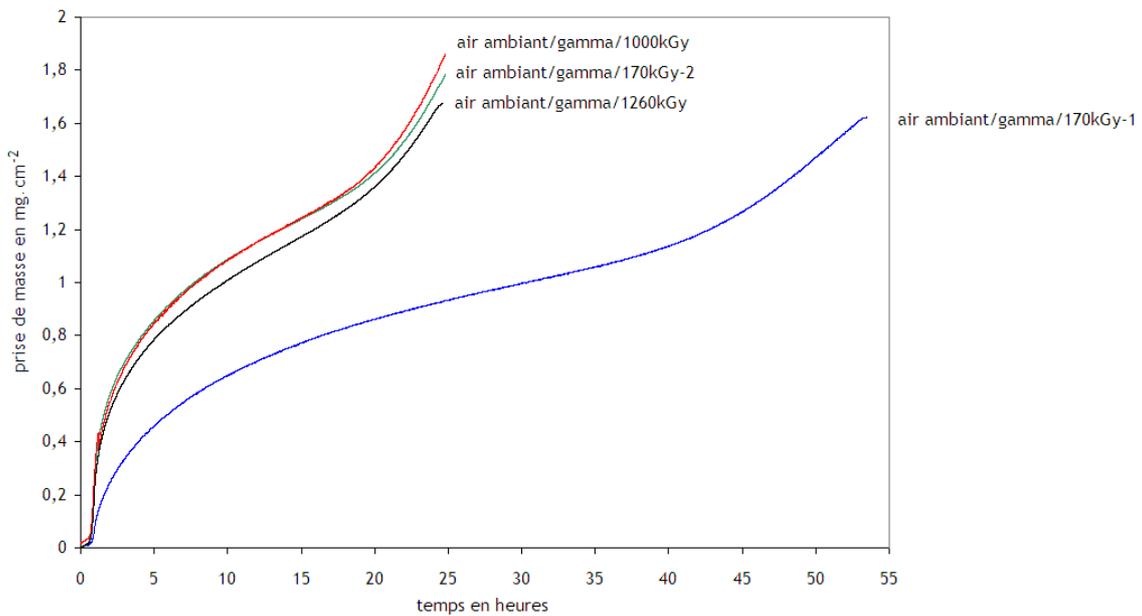


Figure A -3 : Prise de masse en fonction du temps _ échantillon « air ambient/gamma »

4. Echantillons préparés pour l'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau induite par protons

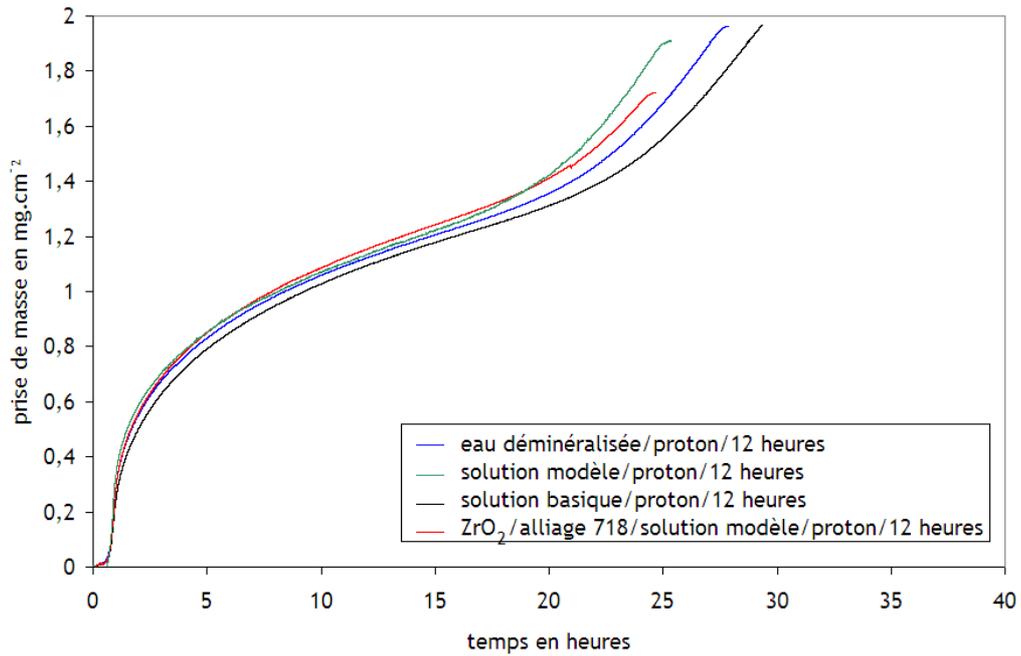


Figure A -4 : Prise de masse en fonction du temps _ échantillon « eau/proton »

5. Echantillons préparés pour l'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau induite par rayonnement gamma

Echantillons 1 à 9

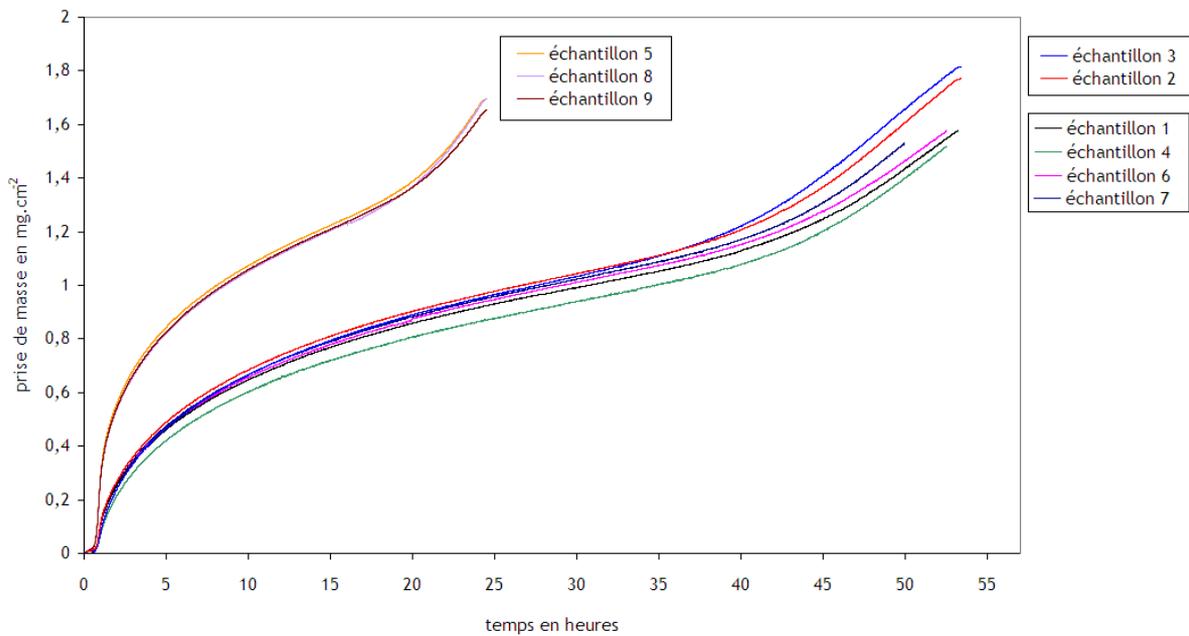


Figure A -5 : Prise de masse en fonction du temps des échantillons 1 à 9

Echantillons 10 à 14

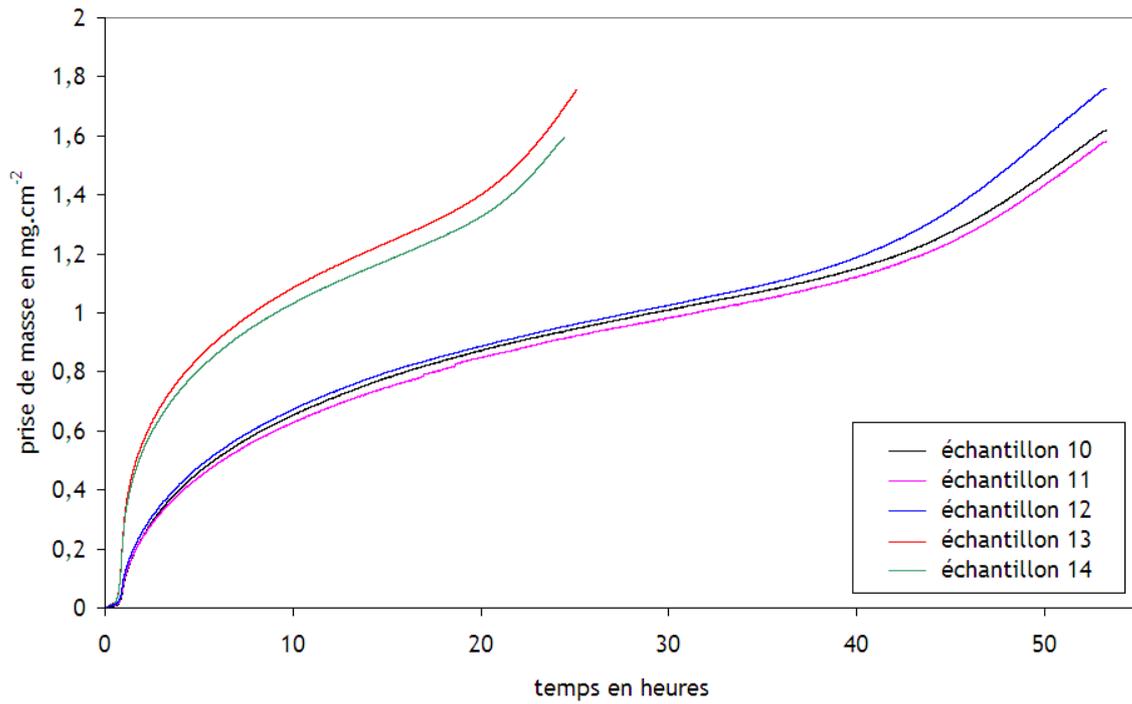


Figure A -6 : Prise de masse en fonction du temps des échantillons 10 à 14

Echantillons 15 à 17

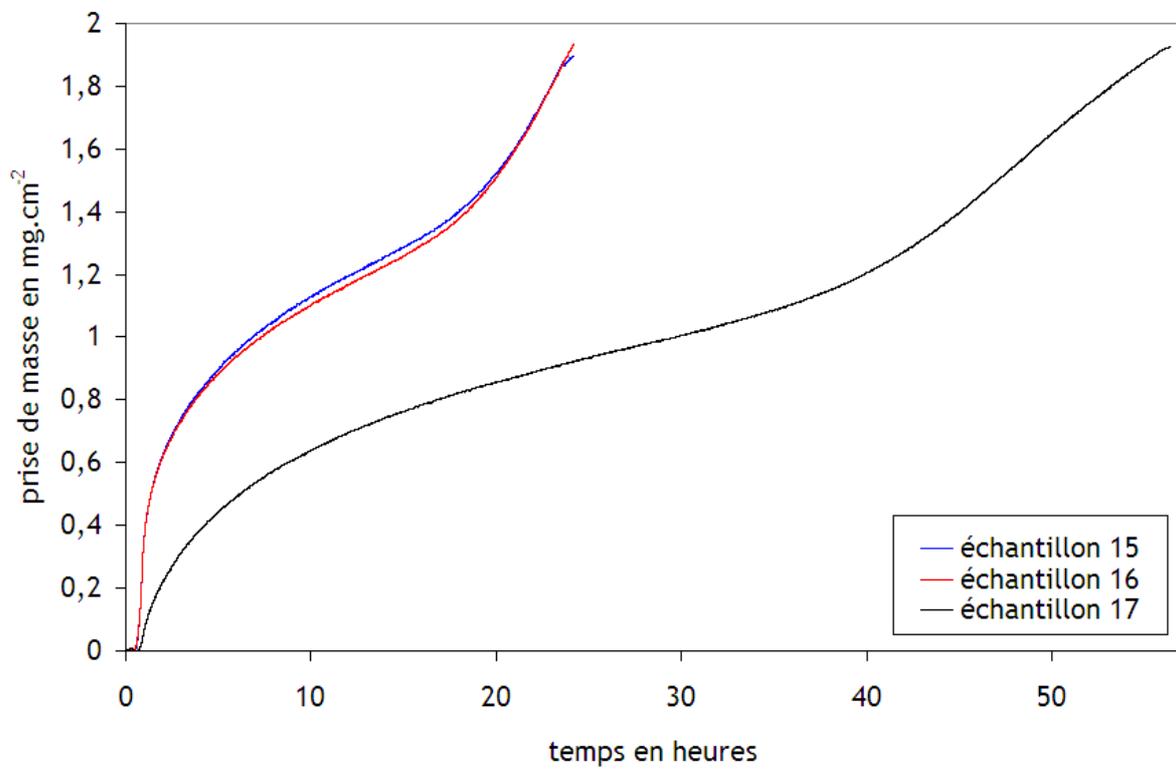


Figure A -7 : Prise de masse en fonction du temps des échantillons 15 à 17

Echantillons 20, 22 et 23

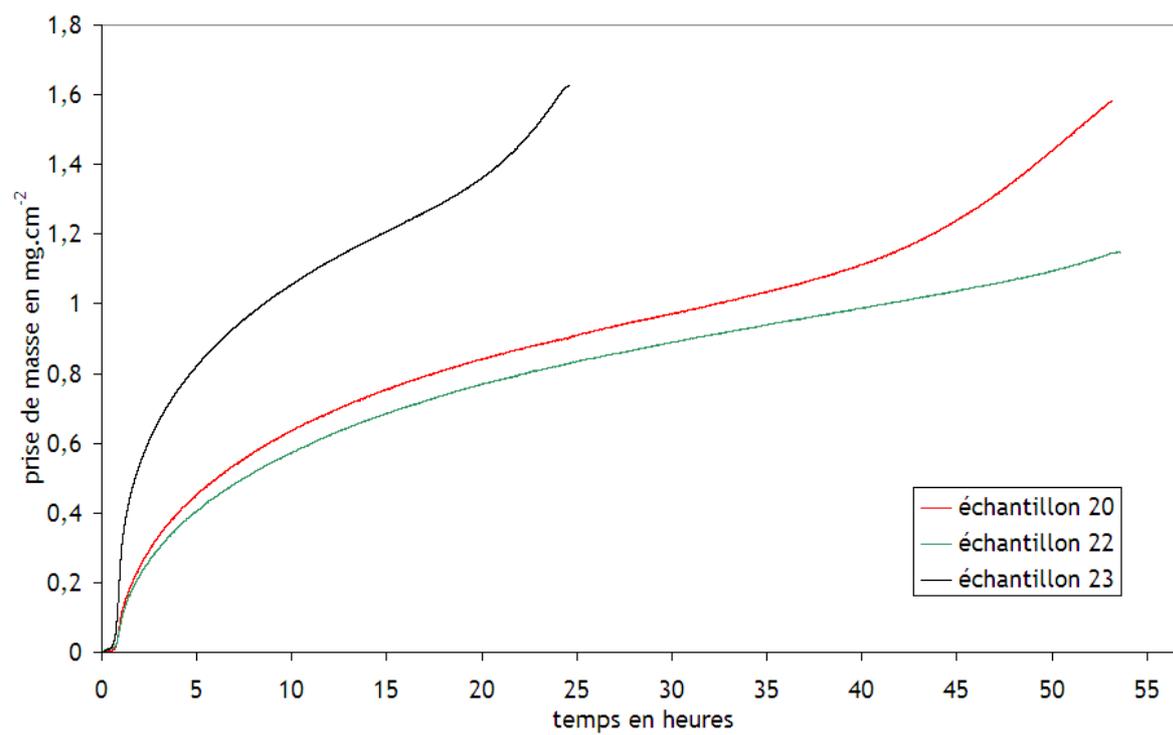


Figure A -8 : Prise de masse en fonction du temps des échantillons 18 à 25

Annexe B : Techniques analytiques

Cette annexe a pour but de présenter les principes des diverses techniques utilisées pour l'analyse physico-chimique des effets de la radiolyse de l'air humide et de eau sur le Zircaloy-4 oxydé.

Morphologie et structure cristallographique de la couche d'oxyde

1. Microscopie Electronique à Balayage

La morphologie de la couche d'oxyde est observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Cette technique est basée sur la détection des signaux issus de l'interaction entre l'échantillon et les électrons d'un faisceau incident produits par une cathode. Les électrons du faisceau incident perdent leur énergie par collisions multiples avec les atomes de l'échantillon générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires. Les signaux émis sont multiples, comme l'illustre la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.B-1**.

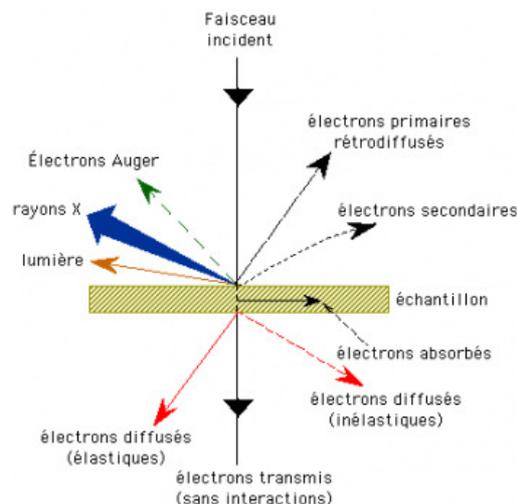


Figure B-1 : Radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

La détection des électrons secondaires apporte une information sur l'extrême surface (< 10 nm) du fait de leur faible énergie. Au contraire, les électrons rétro-diffusés, peuvent être issus d'une profondeur plus importante. Leur quantité est également liée au numéro atomique des atomes constitutifs de l'échantillon, leur détection permet d'observer les contrastes chimiques à la surface de l'échantillon. Enfin, la détection des photons X permet une analyse qualitative des éléments présents.

Les analyses MEB ont été effectuées à l'ENSMSE et à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA) de Lyon avec la participation de Mme Perrat-Mabilon et de Mr Jouffrey. Les microscopes utilisés sont :

- le microscope environnemental PHILIPS FEI XL30 ESEM FEG, du laboratoire de Microscopie du Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (GEMPPM) de l'INSA de Lyon.
- le microscope à FEG JSM-6500F du groupe Sciences des Matériaux et des Structures (SMS) de l'ENSMSE.

2. Détermination des phases cristallines de la couche d'oxyde par Diffraction des Rayons X

L'identification de la structure cristallographique de la couche d'oxyde est réalisée par Diffraction des Rayons X (DRX). Cette technique d'analyse, non destructive, est basée sur la détection des rayons X diffractés sur un échantillon dans certaines directions qui dépendent de l'angle d'incidence θ . La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \qquad \text{Équation B-1}$$

avec d la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h,k,l), λ la longueur d'onde du rayonnement diffracté et n l'ordre de diffraction (nombre entier).

Le support de l'échantillon tourne, pas à pas, à θ/min alors que le détecteur mesure l'intensité et tourne à la vitesse $2\theta/\text{min}$. A l'aide du compteur à scintillations, on récupère l'intensité diffractée aux angles correspondant aux maxima d'intensité diffractée. Le diffractogramme obtenu est caractérisé par :

- les positions angulaires des pics (l'angle de Bragg 2θ). Chaque position correspondant à un plan d'un cristal donné, l'analyse d'un diffractogramme permet l'identification des phases cristallines présentes;
- les intensités (aire sous le pic), qui permettent la quantification des phases identifiées ;
- la largeur du pic à mi-hauteur Δ , qui peut être reliée à la taille des cristallites (domaine cohérent).

Les analyses ont été effectuées à l'ENSMSE par Mr Valfort au moyen du diffractomètre Siemens D5000 Kristalloflex, de géométrie Bragg-Brintano ($\theta-2\theta$) pour un angle θ variant de 25 à 65°.

3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur la détection des transitions vibrationnelles issues du processus de diffusion inélastique de la lumière. Pour les observer, on éclaire notre échantillon, par une radiation électromagnétique dont la fréquence est connue avec précision. Cette radiation, à la fréquence ν_0 , est appelée radiation excitatrice et provient dans notre cas d'une source laser. Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchié ou absorbée. Une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace, à la fréquence ν_0 (diffusion Rayleigh) ou à une fréquence différente (diffusion Raman). On peut le résumer avec la Figure B-2

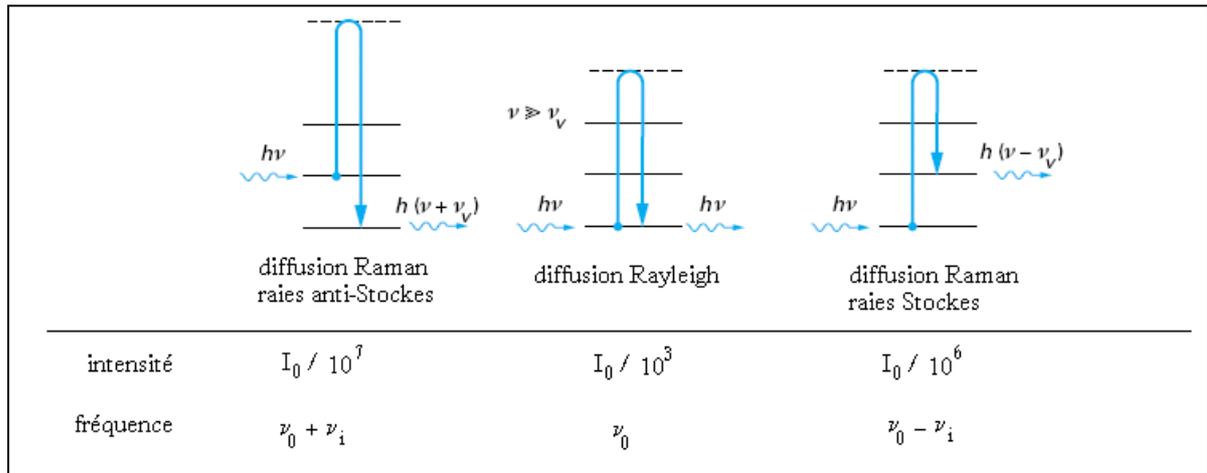


Figure B-2 : Diffusion inélastique

En pratique, on étudie les raies Stockes qui nous fournissent des raies de plus grandes intensités et on élimine la raie due à la diffusion Rayleigh. La fréquence de vibration ν_i est caractéristique du mode de vibration indépendamment de la fréquence excitatrice. C'est donc cette valeur qui est utilisée pour interpréter les spectres. Par commodité, on ne parle pas de fréquence de rayonnement mais de nombre d'ondes Raman : $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ avec σ en cm^{-1} , et λ longueur d'onde du rayonnement

Les analyses Raman ont été réalisées sur le spectromètre Jobin-Yvon à l'ENSMSE avec l'aide de Mme Ouabbas. Ce spectromètre est équipé d'une détection par caméra CCD permettant l'observation de la surface de l'échantillon. La source lumineuse est un laser de longueur d'onde 532 nm et à une puissance de 100 mW. Nous avons utilisé un objectif de grossissement x50.

Détermination de la rugosité

La rugosité a été mesurée par deux techniques différentes :

- l'interférométrie optique
- la microscopie à force atomique (AFM)

1. Interférométrie optique

La différence de marche d'un faisceau lumineux entre un miroir poli et l'échantillon permet de mesurer la rugosité de 0,1 nm jusqu'à quelques dizaines de micromètres.

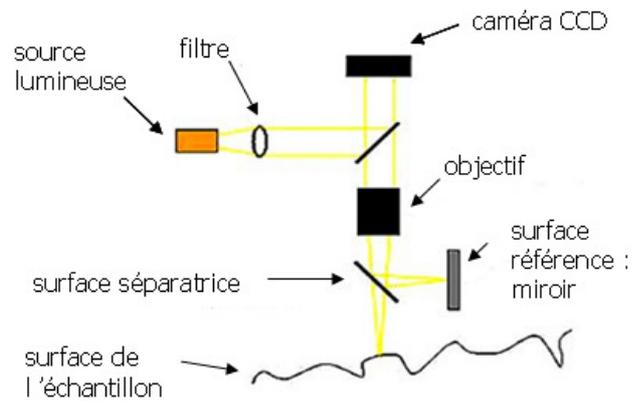


Figure B-3 : Principe de l'interférométrie optique

Ces analyses ont été réalisées par L. Pinard, D. Forest et A. Lacoudre au Laboratoire des Matériaux Avancés de Lyon, à l'aide d'un microscope VEECO.

2. Microscopie à Force Atomique

Le principe de l'AFM, illustré par la Figure B-, est basé sur la mesure des différentes forces d'interaction entre les atomes de la surface d'un matériau et d'une pointe atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier. La mesure de la déflexion du levier suite à l'attraction ou à la répulsion entre la pointe et l'échantillon donne une mesure directe de la force d'interaction. En effet, cette déflexion est mesurée au moyen de photodétecteurs à partir de la réflexion d'un faisceau laser sur la face supérieure du levier.

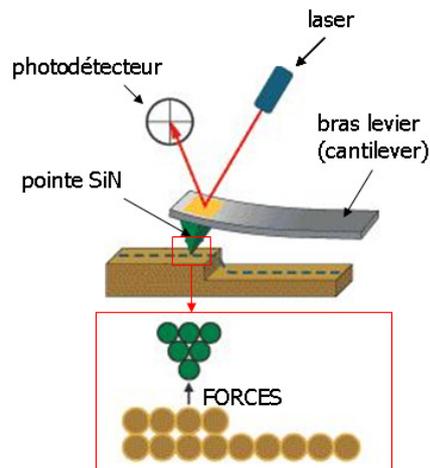


Figure B-4 : Principe de la microscopie à force atomique

Ces analyses ont été réalisées, avec l'aide de A. Donna à l'ENSMSE, avec un microscope VEECO Multimode V Scanning Probe.

Méthodes nucléaires d'analyse

La RBS, la NBS et l'ERDA sont des techniques d'analyse par faisceau d'ions. La RBS est une méthode basée sur la rétrodiffusion coulombienne d'un noyau sur un noyau diffuseur. La NBS, en revanche, est basée sur la détection d'un noyau issu d'une réaction nucléaire entre un noyau incident et un noyau de la matrice.

1. Principe de la RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

Lorsqu'un noyau de masse M_1 de charge Z_1 et d'énergie E_0 interagit avec un noyau de masse M_2 et de charge Z_2 , il diffuse élastiquement dans la direction θ avec l'énergie E_1 inférieure à son énergie initiale E_0 puisque le noyau diffuseur de masse M_2 recule avec une énergie E_R appelée énergie de recul.

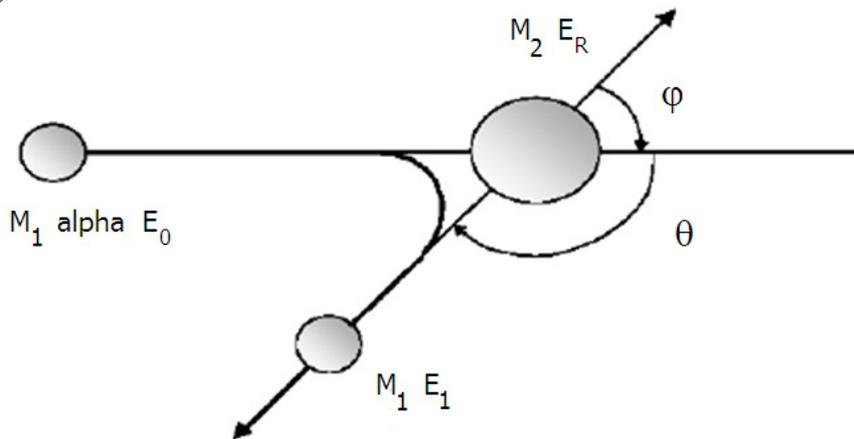


Figure B-5 : Représentation schématique de la diffusion élastique

La conservation de l'énergie et de la quantité de matière permet d'écrire la loi cinématique de ce choc élastique :

$$E_1 = K_{M_2} \cdot E_0 \quad \text{Équation B-2}$$

Où K_{M_2} est appelé *facteur cinématique de rétrodiffusion*.

$$K_{M_2} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad \text{Équation B-3}$$

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

La majorité des particules pénètre dans la cible et est ralentie par interactions avec les électrons du milieu en pénétrant dans la cible. Les particules sont alors rétrodiffusées à une profondeur X dans la cible à l'énergie E et ressortent de la cible avec une énergie E_x inférieure à E_i , ce qu'illustre la Figure B-6.

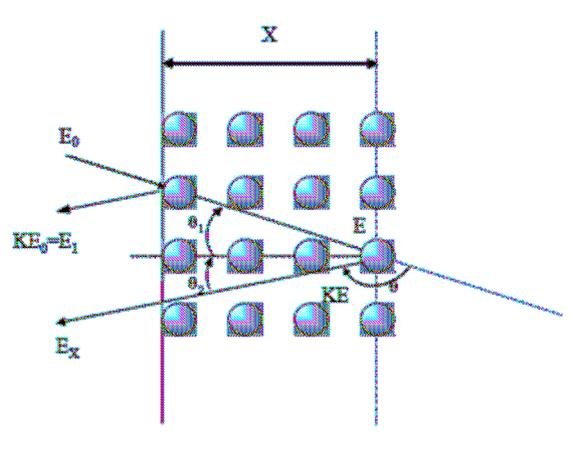


Figure B-6 : Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur X d'une cible monoisotopique

La perte d'énergie due à la rétrodiffusion des particules à une profondeur δx de la cible s'écrit :

$$\delta E = [S] \cdot \delta x \quad \text{Équation B-4}$$

avec :

- δx , l'épaisseur traversée par les particules alpha.
- $[S]$ est le facteur de perte d'énergie. Il est caractéristique du matériau analysé et des conditions expérimentales. On le définit en première approximation par :

$$[S] = \frac{K_{Zr}}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0 ZrO_2} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{K_{ZrO_2} E_0} \quad \text{Équation B-5}$$

avec (dE/dx) , le pouvoir d'arrêt du matériau pour des particules α à l'énergie considérée.

La relation n'est valable que si on admet que les pouvoirs d'arrêts sont constants sur l'épaisseur étudiée. Dans ce cas, la mesure de la perte d'énergie δE et le calcul du facteur de perte d'énergie $[S]$ donnent la profondeur à laquelle la rétrodiffusion s'est produite. Dans le cas où les couches sont épaisses, l'approximation ci-dessus n'est plus valable. Il faut alors recourir un programme capable de simuler l'évolution des pouvoirs d'arrêts en fonction de l'épaisseur étudiée.

La détermination quantitative des profils de concentration est basée sur :

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

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

$$H_i = \frac{N}{\cos \theta_1} \times Q \times \frac{C}{[S(E_i)]} \times \frac{(dE/dx)_{KE_i}}{E_i} \times \frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega} \times \Delta\Omega \quad \text{Équation B-6}$$

avec :

- N : nombre d'atomes diffuseurs par cm^3
- Q : nombre de particules incidentes
- C : largeur en énergie d'un canal sur le spectre
- $[S(E_i)]$: facteur de perte d'énergie pour l'énergie E_i
- E_i : énergie des particules juste avant rétrodiffusion
- KE_i : énergie des particules juste après la rétrodiffusion
- $\frac{(dE/dx)}{d\Omega}$: section efficace différentielle moyenne ($\text{cm}^2 \cdot \text{Sr}^{-1}$)
- $\Delta\Omega$: angle solide de détection

On peut ainsi déterminer le nombre de particules rétrodiffusées pour chaque énergie des α , c'est à dire à toute profondeur. Le logiciel de simulation SIMNRA [MAYER] (Figure B-7 b), permet de reproduire les spectres expérimentaux en ajustant les concentrations des différents éléments de la cible en fonction de la profondeur découpée en tranches d'épaisseurs connues comme le montre la Figure B- a. Il permet de passer du spectre expérimental « distribution du nombre de particules rétrodiffusées en fonction de leur énergie » au profil de répartition de l'élément en fonction de la densité de la matière en atome par cm^{-2} .

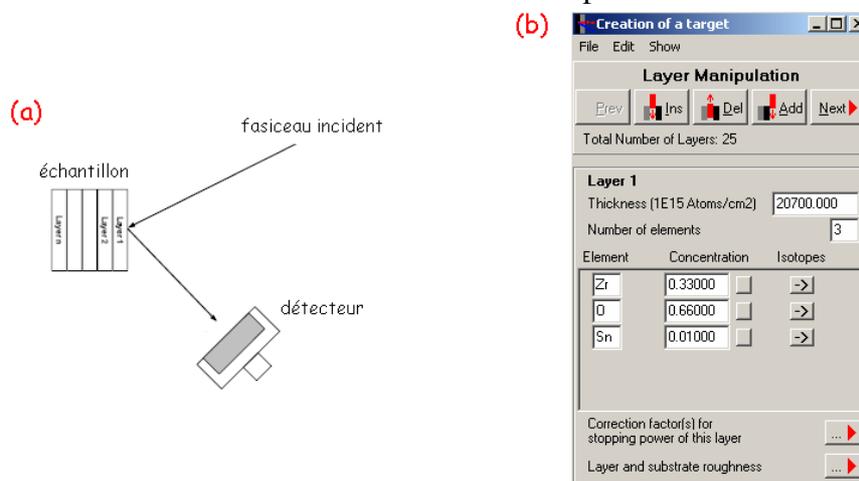


Figure B-7 : Représentation de l'analyse couche par couche de l'échantillon (a), et détermination de la concentration des différents éléments en fonction d'une couche d'épaisseur donnée (b).

2. Principe de la NBS

Le principe de la NBS est le même que celui de la RBS, car le choc reste élastique, et le phénomène de diffusion existe toujours, le projectile et la particule détectée étant des particules α . Toutefois, la section efficace différentielle n'est plus de type Rutherford car les interactions ne sont plus coulombiennes. En effet, si l'énergie de la particule incidente est supérieure à la barrière coulombienne alors l'interaction nucléaire peut intervenir. Dans le cas

des éléments légers, cette barrière coulombienne est franchie pour une particule d'énergie incidente de quelques MeV.

Dans le cas de la réaction $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$, si l'énergie de la particule incidente permet de former le noyau composé ^{20}Ne dans un état d'énergie correspondant à l'alimentation du niveau à 7,16 MeV, la section efficace de la réaction devient très importante, on dit alors qu'il y a résonance. L'atome revient à son état fondamental en émettant une particule α . La section efficace de rétrodiffusion des α sur l'oxygène est présentée Figure B-8 en fonction de l'énergie incidente des particules α pour une énergie variant de 2000 à 9000 keV. Dans nos conditions d'analyses, les particules alpha incidente ont une énergie de 7,5 MeV. A cette énergie, la section efficace de la réaction est 80 fois plus importante que la section efficace Rutherford, ce qui augmente d'autant la sensibilité du signal de l'oxygène.

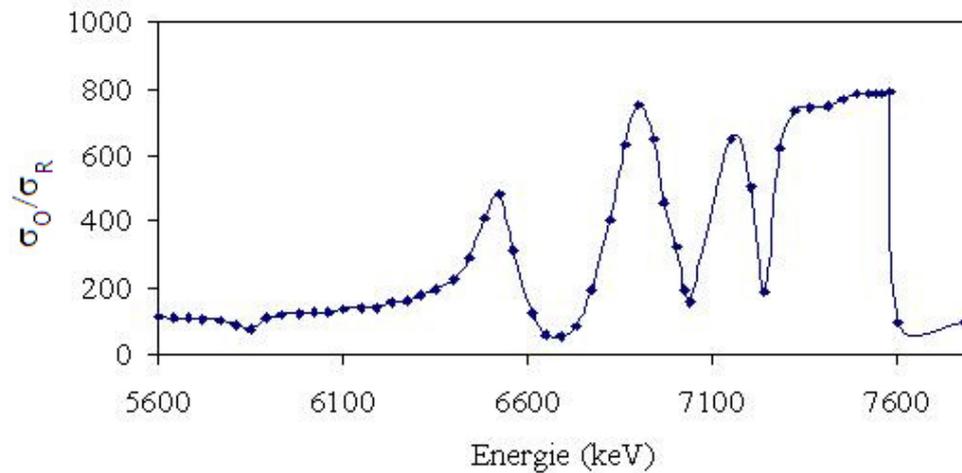


Figure B-8 : Evolution de la section efficace de la réaction $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ en fonction de l'énergie cinétique des α incidents [CHEVARIER]

Le spectre expérimental d'un échantillon de Zircaloy-4 obtenu avec cette technique possède deux caractéristiques (Figure B-9) : - le signal de l'oxygène,
- le signal du zirconium.

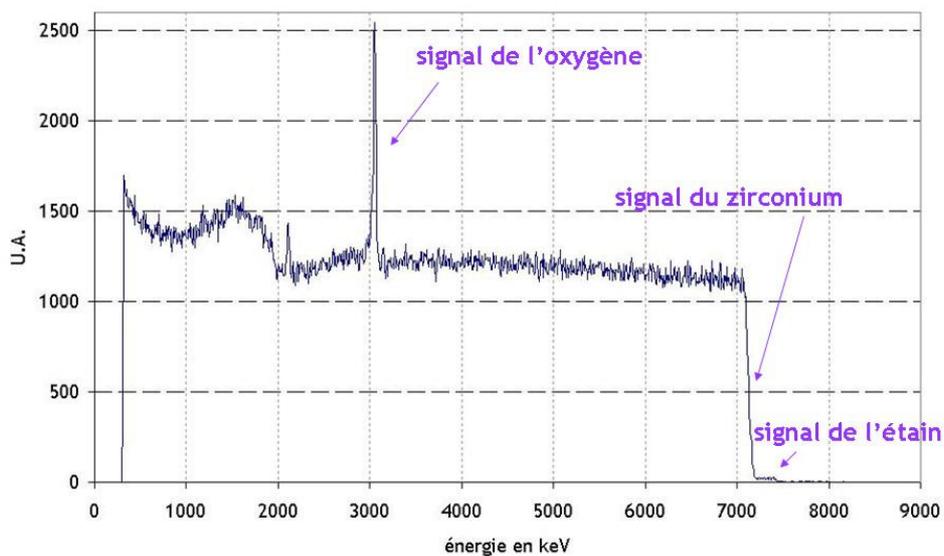


Figure B-9 : Spectre brut du Zircaloy-4 initial

La Figure B-10 montre la comparaison entre un spectre expérimental de NBS et le spectre simulé par SIMNRA.

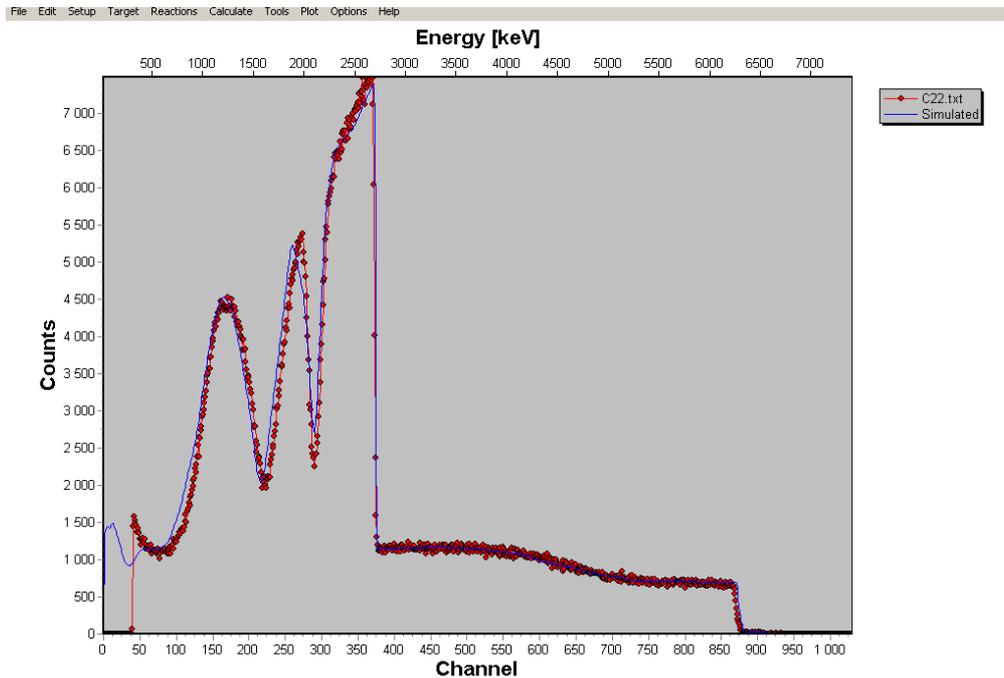


Figure B-10 : Spectres expérimental (points rouges) et simulé (ligne bleu) d'un échantillon en contact avec de l'air humide à 12 mbar de vapeur d'eau irradié à 1,5 MeV pendant 5h.

A 7,5 MeV, la profondeur d'analyse de cette technique est d'environ 6 μm . Au-delà, de cette épaisseur, le signal du zirconium du substrat (Zircaloy-4 non oxydé) disparaît sous le signal oxygène. Dans nos conditions d'oxydations en thermogravimétrie, l'épaisseur de transition est proche de cette limite d'analyse. Des analyses RBS avec des protons comme particules incidentes vont être réalisées. L'avantage de l'utilisation de ces particules est de pouvoir analyser une épaisseur plus importante, cela se fait au détriment de la résolution en profondeur.

3. Principe de l'analyse ERDA (Elastic Recoil Detection)

L'analyse par détection des atomes de recul (ERDA) est utilisée pour le dosage de l'hydrogène. Son principe de base est la diffusion élastique mais contrairement à la RBS, on s'intéresse aux atomes de recul émis aux angles avant (Figure B-11). Lors de la collision élastique entre une particule incidente de masse M_1 d'énergie E_0 et un atome de la cible $M_2 < M_1$ initialement au repos, l'atome cible acquiert l'énergie E_r tel que :

$$E_r = K_r \cdot E_0 \text{ avec } K_r = \frac{4 \cdot M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \quad \text{Équation B-7}$$

Le terme θ correspond à l'angle entre la direction de recul et la direction initiale de la particule incidente. En choisissant une direction incidente suffisamment éloignée de la normale à la surface de l'échantillon, on peut détecter vers l'avant les atomes de recul éjectés de la cible par les particules incidentes. L'optimisation des conditions expérimentales, c'est-à-dire l'épaisseur analysée, la résolution en profondeur et la sensibilité, favorise la géométrie pour laquelle l'angle d'incidence est égal à 75° par rapport à la normale à la cible et l'angle de détection est de 30° .

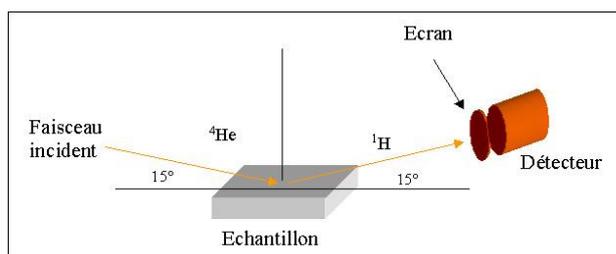


Figure B-11 : Géométrie de détection en ERDA

Dans le cas du dosage de l'hydrogène, le faisceau incident de particules α , en heurtant la cible, induit des protons de recul mais surtout un nombre important de particules incidentes diffusées vers l'avant. Il faut séparer ces contributions qui se superposent sur le plan énergétique. En raison de sa sensibilité, nous avons choisi la méthode classique de l'absorbant (Figure B-11). L'analyse est effectuée avec des particules α incidentes ayant une énergie de 1,7 MeV. Un écran de mylar de quelques micromètres d'épaisseur permet d'arrêter les particules α tout en laissant passer les protons d'énergie de recul de 816 keV. Pour des raisons de disponibilité commerciale, une feuille de mylar de 6,5 μm a été choisie (Goodfellow). Dans ces conditions, la résolution en profondeur est de 18 nm à la surface. Afin de s'affranchir d'une mesure complète des sections efficaces à 30°, nous avons opté pour une normalisation utilisant des cibles de SiCH hydrogéné (fournies par A. El Khakani de l'INRS de Varennes au Québec) enrichi à 25% atomique d'hydrogène. Cette méthode permet d'extraire immédiatement la teneur en hydrogène de nos échantillons sur les deux cent premiers nanomètres.

Analyse de l'extrême surface

Spectroscopie de photoelectrons X

L'analyse XPS est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un échantillon sous l'impact de photons X d'énergie $h\nu$. En effet, les électrons de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison E_l est inférieure à l'énergie $h\nu$ des photons peuvent être éjectés par effet photoélectrique. L'énergie cinétique E_c de l'électron est alors définie par la relation suivante :

$$E_c = h\nu - E_l \quad \text{Équation B-8}$$

La mesure de l'énergie cinétique permet la déduction de l'énergie de liaison de l'électron concerné. Celle-ci étant caractéristique d'un atome dans un composé donné, l'identification des éléments présents à la surface de l'échantillon est alors possible. Un autre intérêt de cette technique est de permettre une identification de l'environnement chimique de l'atome photoionisé. En effet, si l'environnement chimique d'un atome change, l'énergie de liaison de l'électron varie. Par exemple, elle est d'autant plus élevée que l'atome concerné est lié à un ou plusieurs éléments plus électronégatifs que lui. La profondeur d'analyse est limitée par la distance moyenne que les électrons éjectés peuvent parcourir sans perdre d'énergie (libre parcours moyen). Le signal obtenu correspond à l'extrême surface du matériau, la profondeur d'analyse étant inférieure à 10 nm.

Ces pics sont caractéristiques de chaque atome, et permettent donc une analyse élémentaire de l'échantillon.

L'analyse XPS est également une analyse semi quantitative. En effet, l'intensité I_i correspondant au signal du photoélectron i est lié au nombre d'atomes i présent dans le volume analysé par la relation :

$$I_i = K \cdot N_i \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i \cdot \lambda_i \quad \text{Équation B-9}$$

avec :

- K une constante liée au détecteur,
- N_i le nombre d'atomes de l'élément i ,
- $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i$ la section efficace de photoionisation en barns,
- λ_i le libre parcours moyen des électrons en nanomètre (distance moyenne que les électrons peuvent parcourir sans perdre d'énergie)

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés au rapport atomique des différents éléments à la surface des échantillons. Par exemple, pour déterminer le nombre d'atomes d'oxygène par rapport au nombre d'atomes de zirconium nous avons appliqué l'Equation B-9 aux signaux O 1s et Zr 3d et fait l'hypothèse que le rapport des libres parcours moyens des photoélectrons considérés est égal à 1 [AKIYAMA]. Connaissant les valeurs des sections efficaces [SCOFIELD] (Tableau B-V-1), le rapport atomique est alors égal à :

$$\frac{N_{O1s}}{N_{Zr3d}} = \frac{I_{O1s}}{I_{Zr3d}} \cdot \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Zr3d}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{O1s}} \quad \text{Équation B-10}$$

Cette équation peut également être appliquée pour calculer d'autres rapports, tels que $N_{Sn3d5/2}/N_{Zr3d}$.

Photoélectrons	Section efficace en mbarn
C 1s	1
N 1s	1,77
O 1s	2,93
Zr 3d	7,04
Sn 3d 5/2	14,8

Tableau B-V-1 : Sections efficaces utilisées [SCOFIELD]

Les analyses XPS ont été effectuées par P. Passet, au centre SMS de l'ENSMSE. Le spectromètre utilisé ne dispose pas de monochromateur, la source utilise la raie $K\alpha$ de l'aluminium. La résolution en énergie est alors de l'ordre de 0,2 eV. Des analyses complémentaires ont été effectuées par P. Delichère de l'IRCE Lyon à l'aide du spectromètre KRATOS AXIS Ultra DLD équipé d'une source Al $K\alpha$ monochromatisée.

Analyse de la solution

1. Spectrométrie d'émission couplée à un plasma inductif ICP-AES

Cette technique permet d'analyser les cations présents en solution. Les différentes étapes des analyses des échantillons par ICP-AES sont la transformation de la solution en aérosol, l'ionisation et la détection.

L'échantillon à analyser est acidifié à l'acide nitrique puis introduit dans une chambre de vaporisation où un nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques μm , à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (de l'ordre de 7000°C) de façon à le vaporiser. Cette température très élevée dissocie tout d'abord la matière en atomes et ions libres et excite ensuite ces derniers. Le retour à un état stable des différents éléments s'accompagne d'une émission de photons dans l'ultraviolet et le visible. La longueur d'onde est caractéristique d'un élément donné. La détection et le comptage de ces photons à une longueur d'onde donnée conduisent à une quantification, en comparant le signal mesuré pour un échantillon à celui obtenu pour des solutions de composition connue.

2. Dosage du peroxyde d'hydrogène par la méthode de Ghormley

La concentration en peroxyde d'hydrogène produit lors de l'irradiation de l'eau est déterminée par spectroscopie UV visible en utilisant la méthode de Ghormley. Cette méthode est un titrage en retour par I_2 mettant en jeu les réactions suivantes :



La première réaction est une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle la totalité du peroxyde d'hydrogène réagit avec l'ion I^- pour former I_2 . Un excès d'ion iodure est ajouté en excès pour complexer I_2 et former l'ion I_3^- . La mesure de l'absorbance de l'ion triiodure à la longueur d'onde de 350 nm [TRIBET] permet de déterminer sa concentration $[\text{I}_3^-]$ (loi de Beer-Lambert) :

$$[\text{I}_3^-] = \frac{A}{\epsilon_{\text{I}_3^-} \times l} \quad \text{Équation B-13}$$

avec A , $\epsilon_{\text{I}_3^-}$ et l sont respectivement l'absorbance mesuré, le coefficient d'extinction molaire de l'ion I_3^- et la longueur de la cuve.

350 nm correspond au maximum d'absorption de l'ion triiodure. A cette longueur d'onde, le coefficient d'extinction est de $25100 \pm 300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [TRIBET].

D'après les équations bilans des réactions, les concentrations en ions triiodure et en peroxyde d'hydrogène sont égales car les analyses se font dans le même volume de solution donc :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{A}{\epsilon_{\text{I}_3^-} \times l} \quad \text{Équation B-14}$$

Ces analyses nécessitent une solution d'ion iodure et s'effectuent en milieu acide.

Les solutions sont préparées de la manière suivante :

* Solution d'iodure :

- 150 mg de K_2MoO_4 (catalyseur de la réaction),

- 500 mg de NaOH,

- 16,5 g de KI,

dans 250 mL d'eau déminéralisée.

La solution doit être conservée à l'abri de la lumière.

* Tampon :

- 2,1 g de $C_6H_4(COOH)_2$,

- 3,0 g de $C_6H_4(COOK)_2$,

dans 250 mL d'eau déminéralisée.

Au moment de réaliser le dosage, des quantités égales des deux solutions A et B sont mélangées, puis ajoutées à la solution à doser (contenant H_2O_2).

Annexe C : Effet de l'état de surface sur les résultats des analyses par faisceau d'ions

1. Etude bibliographique

L'effet de la rugosité a déjà été traité dans différents articles [MAYER], [BARRADAS], [BEHRISH]. Dans l'article de R. Behrish et al., les auteurs ont étudiés l'implantation d'azote dans le carbone par analyse RBS. Les échantillons avaient une rugosité inférieure à 10 nm ou une rugosité comprise entre 200 et 1000 nm. Ils ont réalisés une implantation à une fluence de $1,1 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ et à une profondeur de 50 nm. Ils expliquent à l'aide de Figure C-1, que l'implantation en incidence normale par rapport à l'échantillon est indépendante de la topographie de l'échantillon.

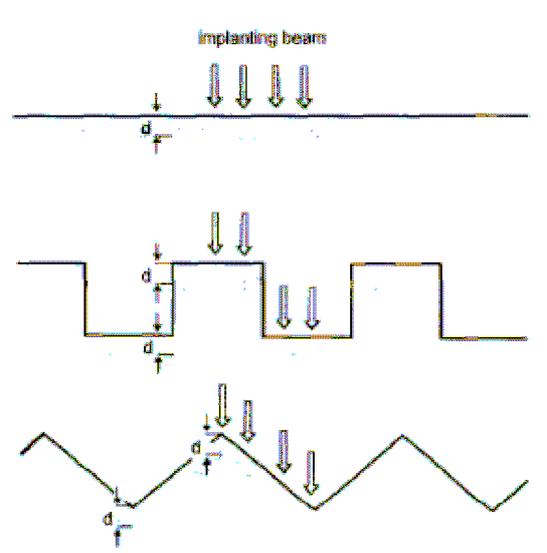


Figure C-1 : Profondeur d'implantation à incidence normale [BEHRISH].

Les auteurs ont réalisées des analyses RBS à une énergie de 1,7 MeV et un angle de détection de $\varphi = 10^\circ$ (à l'IPN, l'angle est de 8°). Celles-ci ont montré que la différence entre la dose implantée et la dose déterminée expérimentalement était inférieure à 5%. Cela peut être dû à l'analyse RBS qui subit les mêmes effets de la rugosité et compensation ainsi les effets que cela occasionne.

En revanche, en ERDA, la rugosité joue un rôle. Pour une surface non rugueuse, la géométrie de l'expérience (schématisé dans Figure B-11) n'a pas d'effet. Pour un échantillon rugueux (rugosité supérieure à $1 \mu\text{m}$), comme le montre la Figure C-2, les résultats obtenus seront différents en fonction des angles d'incidence et de détection.

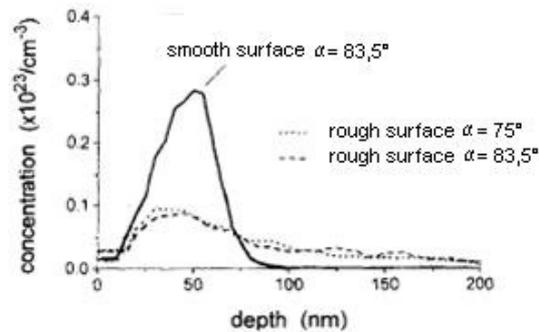


Figure C-2 : Influence de la configuration de l'expérience pour un échantillon rugueux [BEHRISCH].

Cet article indique que la rugosité n'intervient pas en RBS, ne modifie pas la mesure du profil d'implantation mais qu'elle est à prendre en compte en ERDA.

La résolution en énergie de la méthode d'analyse peut également influencer l'allure des spectres RBS.

2. Détermination de la résolution

a) Equations mises en jeu

La résolution en énergie de la technique RBS, δE_{tot} , suit en première approximation la relation suivante :

$$\delta E_{\text{tot}} = \sqrt{\delta E_{\text{détecteur}}^2 + \delta E_{\text{rugosité}}^2} \quad \text{Équation C-1}$$

avec une résolution de détecteur $\delta E_{\text{détecteur}}$ de 15 keV.

La perte d'énergie due à la rétrodiffusion des particules à une profondeur δx de la cible s'écrit :

$$\delta E_{\text{rugosité}} = [S] \cdot \delta x \quad \text{Équation C-2}$$

avec :

- δx , l'épaisseur traversée par les particules alpha.
- $[S]$ est le facteur de perte d'énergie.

b) Description du modèle

Plusieurs modèles pour représenter la surface sont possibles. On suppose que la surface se présente comme une succession de créneaux de périodicité L représentée par la Figure C-3.

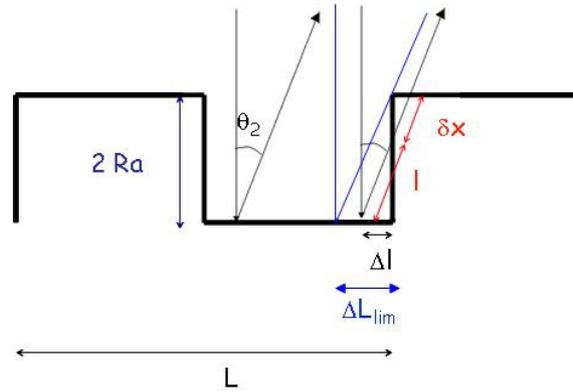


Figure C-3 : Représentation de la surface ($\theta_2 = 8^\circ$)

On a alors les relations suivantes :

$$* \sin \theta_2 = \frac{\Delta l}{l} \quad \text{Équation C-3}$$

$$* \cos \theta_2 = \frac{2Ra}{\delta x + l} \quad \text{Équation C-4}$$

$$* \delta x = \frac{2Ra}{\cos \theta_2} - \frac{\Delta l}{\sin \theta_2} \quad \text{Équation C-5}$$

c) Calcul de δx

Lorsqu'une particule alpha arrive sur l'échantillon, deux cas sont à prendre en compte :

- Les particules alpha arrivent en un point tel que $\Delta l < \Delta l_{lim}$ alors les particules rétrodiffusent en traversant l'échantillon. δx a alors une valeur donnée.
- Les particules alpha arrivent en un point tel que $\Delta l > \Delta l_{lim}$ alors les particules rétrodiffusent sans passer à travers l'échantillon. δx est nul.

On cherche donc à déterminer la valeur moyenne de δx . Pour cela, un programme permet de réaliser un tirage aléatoire des trajectoires des particules incidentes Δl . Ce programme prend en compte les deux conditions énoncées précédemment. Il calcule alors pour chaque tirage la valeur de δx .

Paramètres numériques :

- $K_{ZrO_2} = 0,84$ d'où $(dE/dx) = 231 \text{ keV}/\mu\text{m}$ (on supposera la perte d'énergie dans le solide lors de la rétrodiffusion négligeable)
- $L = 2 \mu\text{m}$ (hypothèse)
- $Ra = 300 \text{ nm}$

Dans le cadre de notre hypothèse, le calcul donne un δx moyen d'environ 14 nm, ce qui correspond à une résolution en énergie due à la rugosité de 3 keV, soit une résolution totale de 15,3 keV.

On peut également tracer la résolution en énergie en fonction de la période L du crêteau.

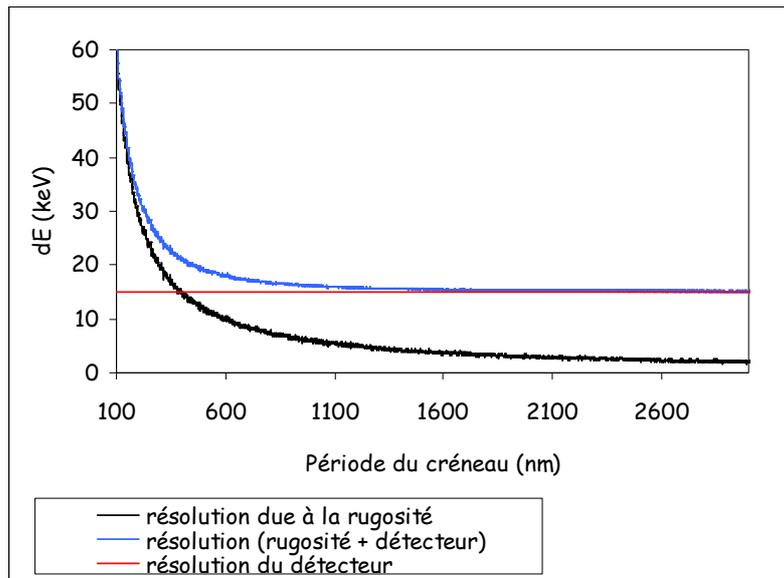


Figure C-4 : Résolution en énergie en fonction de la période du créneau

On voit que pour une période supérieure à $1\mu\text{m}$, la résolution en énergie liée à la rugosité n'intervient plus.

Pour $1\mu\text{m}$, on a une résolution en énergie de 17 keV. Par SIMNRA, on peut voir qu'il n'y a pas de différence importante entre un spectre obtenu à une résolution en énergie de 15 keV, et un à une résolution de 17 keV (Figure C-5).

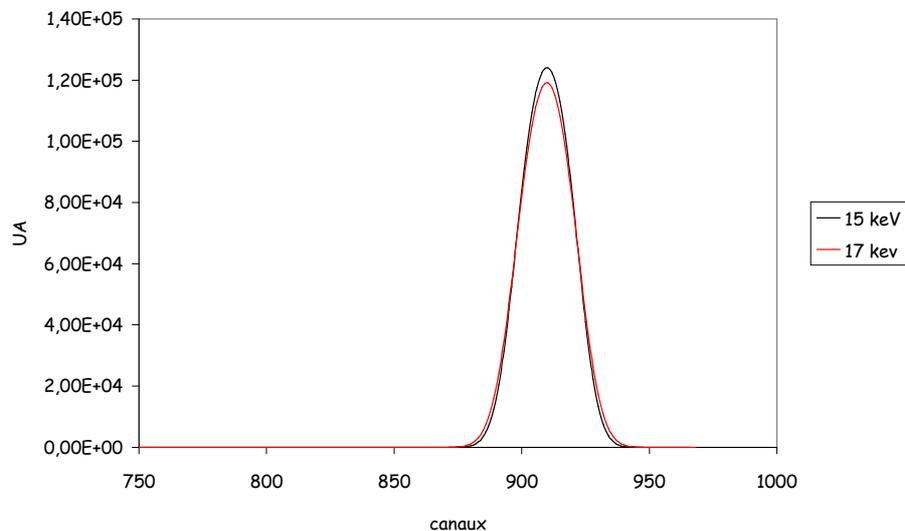


Figure C-5 : Simulation de spectres Au/Si (couche mince d'or) obtenus pour des résolutions en énergie de 15 et 17 keV.

En conclusion, la rugosité ne joue donc pas un rôle important sur l'acquisition et l'exploitation de spectres RBS. Cependant, elle n'est plus négligeable dans le cas d'analyse en incidence et détection rasantes telle que l'ERDA.

Annexe D : Calcul de la transparence de la grille

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer la transparence de la grille utilisée lors des irradiations eau/proton :

- des calculs basés sur les dimensions de la grille,
- une détermination expérimentale utilisant la réaction nucléaire $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$.

1. Détermination par calculs

La figure ci-dessous représente les dimensions d'une grille ainsi qu'un agrandissement définissant les termes « trou » et « mur » employés par la suite.

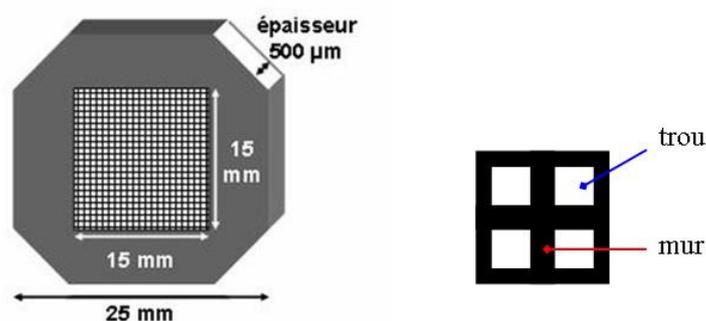


Figure D-1 : Schéma de la grille et représentation du motif {mur/trou/mur}

Pour calculer de manière théorique la transparence de la grille, les dimensions des trous et des murs ont été déterminées par microscopie optique. Le rapport de la surface vide sur la surface totale de la surface gravée donne le résultat théorique d'une transparence de 49%.

Nous avons également cherché à déterminer manière théorique si l'emplacement du faisceau sur la grille pouvait avoir un impact ainsi que le montre la Figure D-2, en tenant compte des dimensions de la grille et du diamètre du faisceau (soit 1 mm).

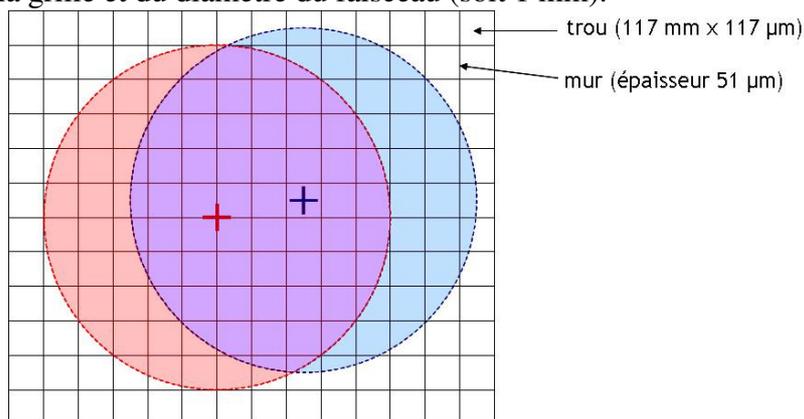


Figure D-2 : Impact de la position du faisceau sur la transparence de la grille

Par utilisation d'un logiciel Conception Assistée par Ordinateur (CAO), nous avons déterminé la transparence théorique de la grille lorsque le faisceau est centré sur un mur ou sur un trou. Aucune incidence n'a été observée dans la mesure où les résultats obtenus sont proches (respectivement 48,1 et 48,7 % soit une valeur moyenne de 48,4).

2. Détermination expérimentale

La réaction nucléaire $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ a été utilisée pour déterminer expérimentalement la transparence de la grille. L'analyse par réactions nucléaires, ou NRA, consiste à détecter et analyser les particules ou les photons γ issus de réactions nucléaires induites sur les noyaux de la cible par les ions incidents du faisceau d'analyse.

La réaction étudiée possède une résonance fine à l'énergie des protons E_r de 897 keV et une grande section efficace. Les gammas détectés ont une énergie de 4,43 MeV. Leur émission émis dépend de l'énergie incidente des protons, noté E_p . Trois cas de figures sont possibles :

- $E_p < E_r$, aucun gamma n'est émis,
- $E_p = E_r$, des gammas sont émis et la résonance a lieu à la surface,
- $E_p > E_r$, la résonance a lieu dans la profondeur de l'échantillon.

La Figure D- est le spectre brut gamma d'un échantillon d'acier implanté en ^{15}N . Ce spectre a été réalisé avec des protons de 900 keV afin de placer la résonance dans l'échantillon.

Différents pics sont détectés :

- le pic photoélectrique à 4,43 MeV,
- le pic de simple échappement ($E_\gamma = 4,43 - 0,511 = 3,9$ MeV),
- le pic de double échappement ($E_\gamma = 4,43 - 2 \times 0,511 = 3,4$ MeV).

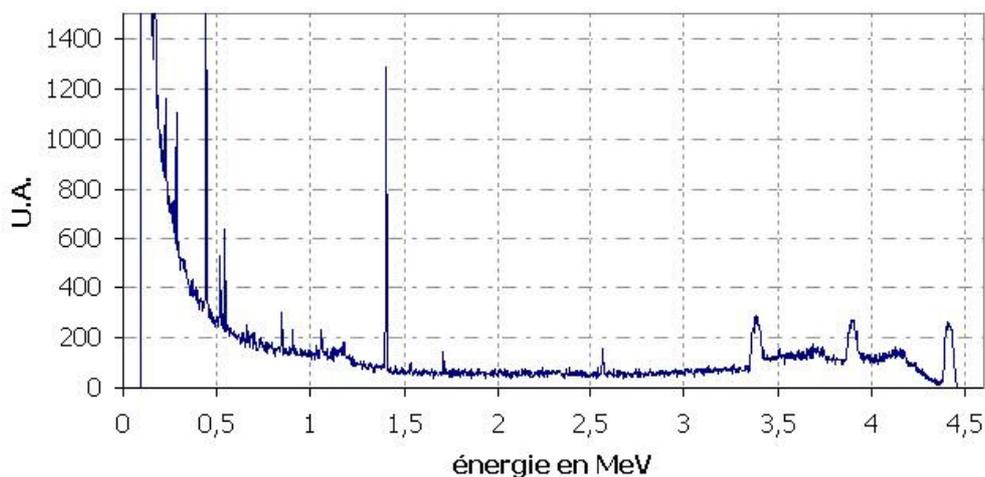


Figure D-3 : Spectre NRA de la réaction $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$

Pour déterminer expérimentalement la transparence de la grille nous avons utilisé la géométrie représentée par la Figure D-4.

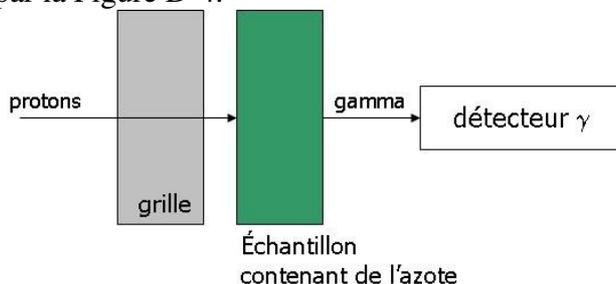


Figure D-4 : Dispositif expérimental pour la mesure du nombre de gamma émis

Ainsi, nous avons réalisé le spectre gamma à une énergie des protons incidents de 900 keV avec et sans grille. La grille laissant passer une partie seulement du faisceau, il est intéressant de mesurer le nombre de gamma émis avec et sans grille.

Par différence entre le nombre de gamma détecté avec et sans grille, la transparence a été déterminée et elle vaut 32,7%. Une détermination par mesure de courant a également été effectuée lorsque le faisceau est mis en mode balayage ou non. Le résultat est de (39,0 +/- 1,8%).

Les résultats n'étant pas tous identiques, le tableau suivant les récapitule afin de faire le point sur la valeur de transparence que nous utiliserons par la suite lors de nos calculs.

	Expériences	Transparence en %
Calcul théorique	Géométrie	48,6 %
	incidence de la position du faisceau	48,4
Détermination expérimentale	Mesure de courant	(39,0 +/- 1,8) %
	Utilisation de la réaction nucléaire (2 ^{ème} essai)	32,7 %

Tableau D-1 : Récapitulatif des résultats

Les valeurs de transparence déterminée expérimentalement sont inférieures aux valeurs théoriques. Une explication possible est l'absorption d'une partie du faisceau par les murs. Dans le cadre de notre étude, la valeur de transparence utilisée pour les calculs est la moyenne des valeurs expérimentale soit (37 +/- 4) %.

Annexe E : Détermination des conditions expérimentales pour les irradiations gamma

Pour déterminer les conditions expérimentales de l'étude sous radiolyse induite par rayonnement gamma nous avons :

- déterminé le débit de dose au contact des colis à différents temps de stockage
- fixé l'énergie à déposer dans l'eau,
- déterminé le nombre d'années de stockage simulés lors des expériences.

Cette annexe présente les résultats obtenus.

Le rayonnement gamma est issu de la désintégration des produits de fission. Ces derniers donnent lieu également à l'émission de β^- . Or, le rayonnement gamma est un rayonnement très pénétrant contrairement à celui des β^- . Pour calculer la dose au contact, nous négligerons donc le dépôt d'énergie des gammas et ne prendrons en compte que celles des β^- .

En supposant que les armatures des colis cèdent environ 4000 ans ($t = 4000$ ans) après le début de stockage, nous souhaitons dans un premier temps simuler l'environnement radioactif dans lequel seront les CSD-C à cet instant ainsi que 1000 ans après (c'est-à-dire à $t = 5000$ ans).

1. Détermination du débit de dose au contact des colis à différents stades ($t = 0, 4000$ et 5000 ans)

Pour connaître le débit de dose à un temps donné, il est nécessaire de connaître l'énergie moyenne déposée à cet instant donné par les particules émises par les colis.

Pour cela il faut :

1) déterminer l'activité de chaque radioélément à $t = 4000$ ans sachant qu'elle est liée à l'activité initiale ($t = 0$) par la relation :

$$A(t) = A_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_i} \times t\right) \quad \text{Équation E-1}$$

avec :

- $A(t)$ l'activité au temps t ,
- $A_{0,i}$ l'activité initiale du radioélément i (donnée dans les spécifications),
- T_i la période radioactive du radioélément i ,
- t le temps écoulé.

2) calculer l'énergie déposée par seconde par toutes les particules émises par les radioéléments contenus dans les colis,

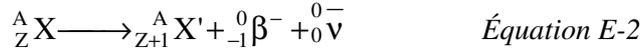
3) calculer le débit de dose produit par la désintégration de tous les produits de fission à un temps

Les spécifications des colis listent les émetteurs β^- contenus dans les colis ainsi que leurs activités initiales ($t = 0$). Les schémas de désintégrations [NUT] contiennent les informations sur :

- la période du radioélément,
- les particules émises ainsi que le rapport de branchement et les énergies cinétiques maximales des électrons.

Rappelons quelques caractéristiques de l'émission β^- .

La réaction de désintégration est la suivante :



L'émission du β^- s'accompagne de l'émission conjointe d'un anti-neutrino. Le spectre en énergie des β^- est un spectre continu comme le montre la figure ci-dessous. L'énergie maximale E_{\max} emportée par le β^- correspond au cas où l'anti-neutrino est émis avec une énergie nulle. Classiquement, il est admis que l'énergie la plus représentative du spectre β^- est une énergie moyenne définie par E_{moy} (égale à $2/3$ de E_{\max}).

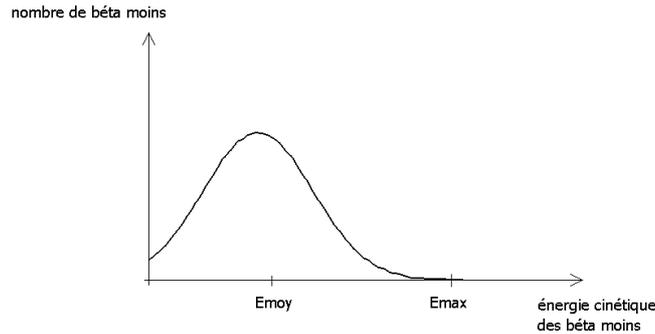


Figure E-1 : Spectre en énergie des β^-

Il est à noter que les désintégrations peuvent donner un noyau fils dans un état excité (le noyau peut alors émettre un gamma ou un électron de conversion pour se désexciter). On définit le rapport de branchement comme la probabilité d'obtenir un noyau fils dans un état nucléaire donné.

Par conséquent, un radioélément donné émetteur β^- peut donner lieu à l'émission de plusieurs β^- d'énergie maximale différente. Dans le cas du ${}^{137}\text{Cs}$ par exemple, dont le schéma est donné ci-dessous, sur 100 désintégrations :

- 95 conduisent à la formation du noyau ${}^{137}\text{Ba}$ dans un état excité (énergie maximale de β^- -correspondant = 514 keV). Ce noyau se désexcite en émettant un rayonnement gamma de 661 keV.
- 5 donnent lieu à la formation du noyau à l'état fondamental ${}^{137}\text{Ba}$ accompagnée de l'émission d'électrons d'énergie maximale de 1175 keV.

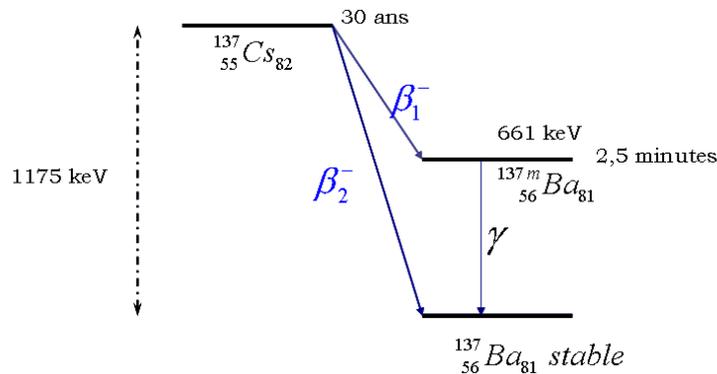


Figure E-2 : Schéma de désintégration du césium 137

A l'aide de ces informations, on remplit alors un tableau contenant les informations suivantes pour chaque radioélément i donné :

- la période en année et seconde,
- le rapport de branchement $x_{j,i}$ pour la voie de désintégration j considérée du radioélément i ,
- l'énergie maximale notée E_{\max} et exprimée en keV,

- l'énergie moyenne notée E_i exprimée en keV, $E_i = \frac{2}{3} E_{\max}$ Équation E-3;

- l'énergie pondérée en keV dans le cas où plusieurs β^- sont émis,

$$E_{\text{pondérée}} = \sum_j x_{j,i} \times E_{\text{moy}} \quad \text{Équation E-4}$$

- l'activité à un temps t donné $A_{t,i}$ du radioélément i .

A $t = 0$, on a $A_{0,i}$ correspondant à l'activité donnée par les spécifications. Pour un temps t , on a tenu compte de la décroissance radioactive à l'aide de l'Equation E-1 pour calculer l'activité $A_{t,i}$;

- l'activité totale du colis en Becquerel (1 Bq = une désintégration par seconde), notée A_{totale} et défini par la relation : $A_{\text{totale}} = \sum_i A_{t,i}$ Équation E-5

- le pourcentage d'activité d'un radioélément donnée i égal au rapport $A_{t,i}$ par l'activité totale,
- l'énergie déposée en keV $E_{\text{déposée}}$ défini par :

$$E_{\text{déposée}} = \% \text{activité} \times A_{\text{totale}} \times E_{\text{pondérée}} \quad \text{Équation E-6}$$

En sommant ces énergies déposées par seconde pour chaque radioélément, on obtient l'énergie totale E_{totale} déposée au contact des colis en keV.s⁻¹.

On souhaite obtenir le débit de dose \dot{D} correspondant.

$$\text{Par définition, } \dot{D} (\text{Gy/s}) = \frac{E_{\text{totale déposée}} (\text{J/s})}{m_{\text{colis}} (\text{kg})} \quad \text{Équation E-7}$$

La masse du colis est égale à 528 kg.

Les débits de dose peuvent alors être calculés en fonction du temps considéré. Les résultats déterminés sont consignés dans le tableau suivant :

Temps en années	Energie totale déposée		Débit de dose en Gy.s ⁻¹	Débit de dose en Gy.h ⁻¹
	en keV.s ⁻¹			
0	4,1.10 ¹⁶		1,2.10 ⁻²	45
4000	1,7.10 ¹²		5,2.10 ⁻⁷	1,9.10 ⁻³
5000	1,6.10 ¹²		4,9.10 ⁻⁷	1,8.10 ⁻³
10 000	1,2.10 ¹²		3,8.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻³

Tableau E-1 : Energie totale déposée en keV.s-1 et débit de dose déterminés à $t = 0$, $t = 4000$ ans, $t = 5000$ ans et $t = 10\ 000$ ans.

Les débits de dose sont faibles par rapport à ceux susceptibles d'être délivrés à l'irradiateur IRMA (de l'ordre de $5\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$). Pour obtenir un débit de dose aussi faible, les échantillons auraient du être disposés à une grande distance de la source (supérieure à 200 cm) ou un dispositif d'écrans aurait du être mis en place. C'est pourquoi, il a été décidé de simuler la dose déposée dans les déchets après rupture des armatures et non le débit de dose.

Nous avons fixé les doses de 33, 170, 334, 1000 et 1260 kGy.

2. Détermination du nombre d'années simulées dans les conditions expérimentales fixées

Pour estimer combien d'années de stockage après rupture des colis nous simulons dans nos conditions expérimentales, nous avons déterminé le débit de dose à différents temps de $t = 0$ à 40 000 ans. Nous avons alors pu intégrer la dose accumulée au contact des colis.

Les paramètres pris en compte en fonction du temps sont :

- le débit de dose au temps t donné, \dot{D}_t en $\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$;
- la dose reçue intégrée D_i en Gy ;
- la dose accumulée $D_{t,\text{acc}}$ au contact des colis, depuis le début du stockage en Gy, égale à la somme des doses intégrée ;
- la dose accumulée au contact des colis à partir de la rupture des armatures $D'_{t,\text{acc}}$;

Le calcul du débit de dose au temps a précédemment été détaillé. La dose reçue intégrée correspond à la dose reçue par les colis pendant un intervalle de temps considéré. Par exemple, pour déterminer la dose intégrée $D_{i,2}$ entre les temps t_1 et t_2 , on multiplie le débit de

dose à t_2 par le temps écoulé soit $D_{i,2} = (t_2 - t_1) \times \dot{D}_2$. On considère que $\dot{D}_2 \approx \dot{D}_1$ sur les intervalles considérés :

- 1 an pour les 10 premières années de stockage,
- 10 ans de 10 à 100 ans,
- 20 ans de 100 à 200 ans,
- 100 ans de 200 à 500 ans,
- 1000 ans au delà de 1000 ans,

Dans la mesure où nous souhaitons simuler l'environnement des colis après la rupture des armatures les contenant, nous avons fait le même calcul en commençant la somme à partir de $t = 4000$ ans. La relation pour calculer cette nouvelle valeur de dose reçue accumulée devient donc :

$$D'_{t,\text{acc}} = \sum_{t=4000}^{t=40000} D_i \quad \text{Équation E-8}$$

La Figure E- représente le résultat graphique du calcul de la dose accumulée au contact des colis, de la rupture des colis à 40 000 ans.

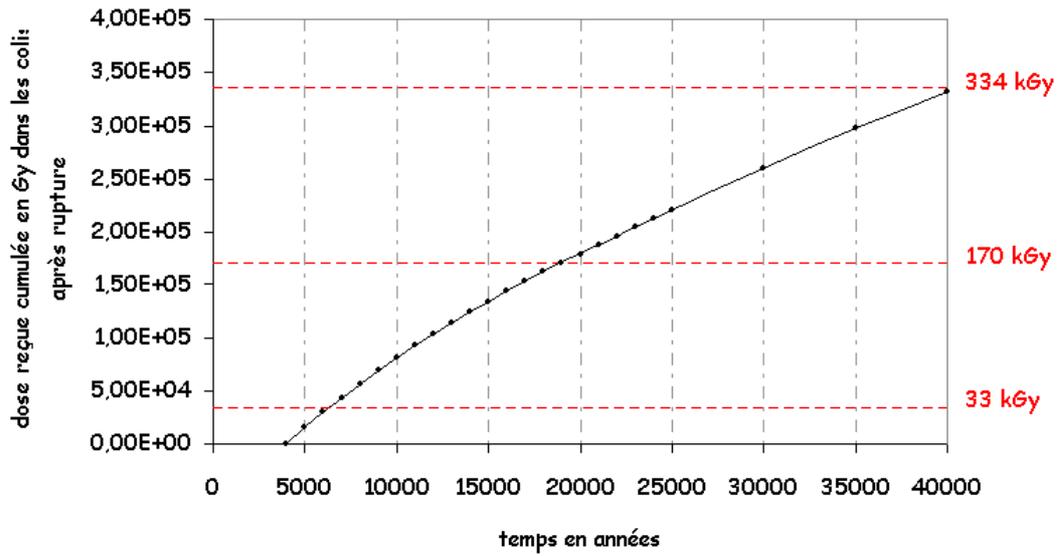


Figure E-3 : Dose accumulée au contact des colis à partir de leur rupture

On peut alors déterminer le temps correspondant aux doses expérimentales choisies (Tableau E-2) :

Dose expérimentale en kGy	Temps de stockage simulé (depuis le début du stockage soit t = 0) en années	Temps de stockage simulé après rupture des armatures (en années)
33	6 000	2 000
170	19 000	15 000
334	40 000	36 000

Tableau E-2 : Nombre d'années de stockage simulé dans nos conditions

Bibliographie

[AKIYAMA] E. Akiyama et al., A study of the structure of a passive film using angle-resolved X-Ray photoelectron spectroscopy, *Corrosion Science*, 38, 7, 1127, 1996.

[ALFONSETTI] R. Alfonsetti et al., XPS studies on SiO_x thin films, *Applied Surface Science*, 70, 222, 1993.

[ANDRA-argile] dossier argile, rapport ANDRA, 2005.

[ANDRA-inventaire] dossier Inventaire national des matières et déchets radioactifs, Catalogue descriptif des familles, rapport ANDRA, 2005.

[ANTHONI] S. Anthoni et al., Effects of pH of primary coolant on PWR contamination, *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, 6, 2, 9, 1992.

[AREVA] site web : www.areva.fr

[ARMSTRONG] D.A. Armstrong, The radiation chemistry of gases, extrait de *Radiation chemistry Principles and applications*, edited by Farhataziz and Michael A. J. Rodgers, VCH, 1987.

[BAES] C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Krieger, FL, 1986.

[BARBÉRIS-1] P. Barbéris, Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests, *Journal of Nuclear Materials*, 226, 1, 3, 1995.

[BARBÉRIS-2] P. Barbéris et al., On Raman spectroscopy of zirconium oxide films, *Journal of Nuclear Materials*, 246, 232, 1997.

[BARBÉRIS-3] P. Barbéris et al., Raman spectra of tetragonal zirconia : powder to zircaloy oxide frequency shift, *Journal of Nuclear Materials*, 288, 241, 2001.

[BARRADAS] N.P. Barradas et al., Study of multilayer substrate surface roughness using RBS with improved depth resolution, *Instruments and Methods in Physics Research B*, 94, 3, 266, 1994.

[BEHRISH] R. Behrish, Influence on surface roughness on measuring depth profiles and the total amount of implanted ions by RBS and ERDA, *Instruments and Methods in Physics Research B*, 136, 628, 1998.

[BERNAS] A. Bernas, C. Ferradini, J.-P. Jay-Gerin, Electrons en excès dans les milieux polaires homogènes et hétérogènes, *Canadian Journal of Chemistry*, 74, 1, 1996.

[BIELSKI] H.J. Bielski, O. Allen, Mechanism of the disproportionation of superoxide radicals, *Journal of Physical Chemistry*, 81, 1048, 1977.

- [BOSSIS] P. Bossis, Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation : rôle des interfaces, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [BOUVIER] P. Bouvier, J. Godlewski, G. Lucazeau, A Raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure-temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium-based alloys oxidation, *Journal of Nuclear Materials*, 300, 118, 2002.
- [BOZZANO] P. B. Bozzano et al., Oxidation of the hexagonal $Zr(Cr_{0,4}Fe_{0,6})_2$ Laves phase, *Journal of Nuclear Materials*, 328, 225, 2004.
- [BURNS] W.G. Burns, H.E. Sims, Effect of radiation type in water radiolysis, *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction 1*, 77, 2803, 1981.
- [CEA] site web : www.cea.fr
- [CECAL] A. Cecal et al., Use of some oxides in radiolytical decomposition of water, *Radiation Physics and Chemistry*, 62, 333, 2001.
- [CHEVARIER] A. Chevarier et al., Carbon and oxygen profiles by alpha backscattering, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 6, 1, 1988.
- [COTTON] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edition Wiley/Interscience, 1996.
- [COX-1] B. Cox, Recent developments in zirconium alloys corrosion technology, *Progress in Nuclear Energy*, 4, 255, 1961.
- [COX-2] B. Cox, Y. Yamagushi, The development of porosity in thick zirconia films, *Journal of Nuclear materials*, 210, 303, 1994.
- [COX-3] B. Cox, H.I. Sheikh, Redistribution of alloying elements during Zircaloy-2 oxidation, *Journal of Nuclear Materials*, 249, 17, 1997.
- [COX-4] B. Cox, Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys, *Journal of Nuclear materials*, 336, 331, 2005.
- [CURTI] E. Curti, W. Hummel, Modeling the solubility of zirconia in a repository for high-level radioactive waste, *Journal of Nuclear Materials*, 274, 189, 1999.
- [DENIS] A. Denis, E. A. Garcia, Simulation with the HITO code of the interaction of Zircaloy with uranium dioxide and steam at high temperature, *Journal of Nuclear Materials*, 185, 96, 1991.
- [DEYDIER] P. Deydier, Etude de l'oxydation en milieu aqueux à 360°C d'un alliage de zirconium (Zircaloy-4) traité par implantation ionique, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 1988.
- [DIXON] R.S. Dixon and M.G. Bailey, Effects of electron scavengers in the radiolysis of water vapour, *Canadian Journal of Chemistry*, 46, 1181, 1968.

- [DONALDSON] J. Donaldson et al., Characterisation of the tin(II) hydroxide cation $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ and the crystal structure of tritin, *Journal of Chemical Society Dalton Transaction*, 2273, 13, 1995.
- [DURUPHTY] A. Durupthy, Chimie 2, 1ère année PCSI, H Prépa, édité par Hachette supérieur, 2004.
- [EKEROTH] E. Ekeroth et al., Reduction of UO_2^{2+} by H_2 , *Journal of Nuclear Materials*, 334, 1, 35, 2004.
- [FATTAHI] M. Fattahi et al., Hydrogen peroxide formation and decay in γ irradiated clay water, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 40, 3, 167, 1992.
- [FERRADINI] C. Ferradini, J.P. Jay-Guerin, La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité, *Canadian Journal of Chemistry*, 77, 1542, 1999.
- [FRONGILLO] Y. Frongillo et al., Evolution des espèces produites par le ralentissement de protons rapides dans l'eau liquide : simulation fondée sur l'approximation des temps de réaction indépendants, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 93, 93, 1996.
- [FUJITA] N. Fujita, C. Matsuura, K. Saigo, Irradiation-enhanced corrosion of carbon steel in high temperature water-in view of a cell formation induced by γ -rays, *Radiation Physics and Chemistry*, 58, 139, 2000.
- [GAO] F. Gao, W. J. Weber, Cascade overlap and amorphization in 3C-SiC: Defect accumulation, topological features, and disordering, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 66, 2, 24106, 2002.
- [GARCIA] E. A. García, G. Béranger, Influence de l'étain sur la tenue à la corrosion du Zircaloy-4 à 400°C dans la vapeur d'eau, *La Revue de Métallurgie-CIT, Science et Génie des Matériaux*, 1999
- [GARVIE] R. N. Garvie, P. S. Nicholson, Phase analysis in zirconia systems, *Journal American of Ceramic Society*, 55, 303, 1972.
- [GODLEWSKI] J. Godlewski, Oxydation d'alliages de zirconium en vapeur d'eau : influence de la zircone tétragonale sur le mécanisme de croissance de l'oxyde, thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, 1990.
- [GOUADEC] G. Gouadec, P. Colomban, Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53 1, 1, 2007.
- [GUERIN] Y. Guérin, Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides : conception et comportements, Comportement en réacteur des matériaux combustibles, édition H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, 1996
- [GUILLAUMONT] R. Guillaumont, Déchet Radioactifs, Techniques de l'ingénieur, 2001.

- [GOUVERNEMENT] loi de juin 2006 disponible sur le site : <http://www.legifrance.gouv.fr>
- [HANDBOOK] Handbook of Chemistry and Physics, édition CRC, 87th edition 2006- 2007, 2006.
- [HAYON] E. Hayon, Radical and molecular yields in the radiolysis of alkaline aqueous solutions. *Transactions Faraday Society*, 61, 734, 1965.
- [HUTCHINSON] B. Hutchinson, B. Lehtinen, A theory of the resistance of Zircaloy to uniform corrosion, *Journal of Nuclear Materials*, 217, 243, 1994.
- [ILTIS-1] X. Itis, F. Lefebvre, C. Lemaignan, Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor – Part I: Impact of irradiation on the microstructure of zirconia layer, *Journal of Nuclear Materials*, 224, 109, 1995.
- [ILTIS-2] X. It is, F. Lefebvre, C. Lemaignan, Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor – Part II : Impact of the chemical evolution of intermetallic precipitates on their zirconia environment, *Journal of Nuclear Materials*, 224, 121, 1995.
- [ISO 4287] Norme ISO 4287, Termes, définitions et paramètres d'états de surface, 1998.
- [JEONG] Y.H. Jeong et al., Corrosion characteristics and oxide microstructures of Zircaloy-4 in aqueous alkali hydroxide solutions, *Journal of Nuclear Materials*, 270, 322, 1999.
- [KANDA-1] Y. Kanda, T. Momose, M. Taira, Characterization of radiolytic product from air at high energy electron positron storage ring, *Radiation Physics and Chemistry*, 8, 49, 1996.
- [KANDA-2] Y. Kanda et al., Measurement of radiolytic yield of nitric acid in air, *Radiation Physics and Chemistry*, 74, 338, 2005.
- [KEARNS] J. Kearns, Terminal Solubility and Partitioning of Hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4, *Journal of Nuclear Materials*, 22, 292, 1967.
- [KELLER] P. Keller, XPS investigations of electrochemically formed passive layers on Fe/Cr-alloys in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science*, 46, 1939, 2004.
- [KIM] J. Kim et al., Y. Effect of the hydrogen contents on the circumferential mechanical properties of zirconium alloy claddings. *Journal of Alloys and Compounds*, 431, 155, 2007.
- [KUPPERMANN] A. Kuppermann, Diffusion Actions physiques et biologiques des radiations, série 5, Edition Academic Press Masson, 1961.
- [LAPUERTA-1] S. Lapuerta, Etude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons, Université Claude Bernard - Lyon I, 2002
- [LAPUERTA-2] S. Lapuerta et al., The influence of relative humidity on iron corrosion under proton irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 75, 1, 80, 2008.

[LESS] L.N. Less, A.J. Swallow, Estimating the hazard due to radiolytic products from air, *Nucleonics*, 22, 9, 58, 1964.

[LI] P. Li, I.W. Chen, J.E. Penner-Hahn, Effect of dopants on zirconia stabilization—an X-ray absorption study: I, trivalent dopants, *Journal of American Ceramics Society*, 77, 118, 1994.

[LUMPKIN] G.R. Lumpkin, Physical and chemical characteristic of baddeleyite (monoclinic zirconia) in natural environments: an overview and case study, *Journal of Nuclear Materials*, 274, 206, 1999.

[LIU] C.T. Liu, J.K. Wu, Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3,5% NaCl solution, *Corrosion. Science*, 49, 2198, 2007.

[MAJUMBAR] D. Majumbar, D. Chatterjee, X-Ray photoelectron spectroscopy studies on yttria, zirconia, and yttria-stabilized zirconia, *Journal of Applied Physics*, 70, 2, 988, 1991.

[MAYER] M. Mayer, logiciel de simulation SIMNRA, version 6.0, 2006

[MCMINN] A. McMinn, E. Darby, J. Schofield, The terminal solubility of hydrogen in zirconium alloys, 12th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Toronto, Canada, ASTM STP, 1354, 173, 2000.

[METHIVIER] A. Méthivier, Etude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale des poudres de zircone pures et dopées, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992.

[NAGAISHI] R. Naigaishi, A model for radiolysis of nitric acid and its application to the radiation chemistry of uranium ion in nitric acid medium, *Radiation Physics and Chemistry*, 60, 369, 2001.

[NAKAMURA] J. Nakamura et al., The formation of an OH-containing overlayer on Ni(100), *Surface Science*, 317, 109, 1994.

[NISHINO] Y. Nishino et al., Formation and dissolution of oxide film on zirconium alloys in 288°C pure water under γ -ray irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 248, 292, 1997.

[NIST] table des données XPS : <http://srdata.nist.gov/xps/>

[NEFEDOV] V.I. Nefedov, Y.V. Salyn, G. Leonhardt., R. Scheibe, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 10, 121, 1977.

[NUT] charte des radionucléides disponible sur le site : <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2>

[PÊCHEUR-1] D. Pêcheur, A.T. Motta, C. Lemaignan, Amorphization during sample preparation by ion milling, *Journal of Nuclear Materials*, 195, 221, 1992.

[PÊCHEUR-2] D. Pêcheur, Evolution des précipités à base de zirconium lors de l'oxydation et de l'irradiation d'alliages de Zr (impact sur la cinétique d'oxydation d'alliages de Zr, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1993.

- [PETIGNY] N. Pétigny-Putigny, Comparaison de l'oxydation de deux alliages à base de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ: texture, phase, contrainte, thèse de l'Université de Bourgogne, 1998.
- [PENG] D.Q. Peng et al., Effect of Sn ion implantation on electrochemical behavior of Zircaloy-4, *Surface and Coatings Technology*, 190, 271, 2005.
- [POUCHON] M.A. Pouchon et al., The influence of carbonate complexes on the solubility of zirconia: new experimental data, *Progress in Nuclear Energy*, 38, 3-4, 443, 2001.
- [POULARD] K. Poulard, Etude de l'influence de la corrosion en milieu basique sur le relâchement d'activité par la zircone : - application au stockage des coques, Université Claude Bernard - Lyon I, 2001.
- [POURBAIX] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions, édition Pergamon, London, 223, 1966.
- [PNGMDR] Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs, 2007-2009, disponible sur le lien <http://www.developpement-durable.gouv.fr>.
- [RAMASUBRAMIAN] N. Ramasubramian, Shadow corrosion, *Journal of Nuclear Materials*, 328, 249, 2004.
- [RODIER] E. Rodier, L'adsorption (Sciences et technologie des poudres), Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2007.
- [SAWICKI] J. A. Sawicki, Mössbauer spectroscopy of tin in unirradiated and neutron irradiated Zircaloy, *Journal of Nuclear Materials*, 264, 169, 1999.
- [SCHWARTZ] H. Schwarz, Applications of the spur diffusion model to the radiation chemistry of aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 73, 1928, 1969.
- [SCOFIELD] J. H. Scofield, Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8, 129, 1976.
- [SOTO] G. Soto, W. De la Cruz, M.H. Farias, XPS, AES, and EELS characterization of nitrogen-containing thin films, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 135, 27, 2004.
- [SUDARMINTO] H. R. Sudarminto et al., Segregation of tin in oxide layer of Zircaloy type alloy, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 39, 2, 1500, 2002.
- [TABATA] Y. Tabata, Y. Ito et S. Tagawa, CRC Handbook of radiation chemistry, édition CRC, Boca Raton, 1991.
- [TAKEDA] K. Takeda, H. Anada, Mechanism of corrosion rate degradation due to tin, Zirconium In the Nuclear Industry, 12th international symposium, ASTM STP 1354, édition G.P.Sabol, G.D. Moan, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 592. 2000.
- [TRIBET] M. Tribet, Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite, Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.

- [TUPIN] M. Tupin et al., Differences in reactivity of oxide growth during the oxidation of Zircaloy-4 in water vapour before and after the kinetic transition, *Journal of Nuclear Materials*, 317, 130, 2003.
- [VALDEZ] J.A. Valdez, Z. Chi, K. E. Sickafus, Light ion irradiation-induced phase transformation in the monoclinic polymorph of zirconia, *Journal of Nuclear Materials*, 381, 259, 2008.
- [VIZCAINO] P. Vizcaíno, A. Banchik, J. Abriata, Solubility of hydrogen in Zircaloy-4 : irradiation induced increase and thermal recovery, *Journal of Nuclear Materials*, 304, 96, 2002.
- [WASSELIN] V. Wasselin, Processus primaires en chimie sous rayonnement - Influence du Transfert d'Energie Linéique sur la radiolyse de l'eau, thèse Université d'Orsay, 2000.
- [WAYNE] L. Wayne-Sieck et al., Pulsed electron-beam ionization of humid air and humid/toluene mixtures : time-resolved cationic kinetics and comparisons with predictive models, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21, 3, 2001.
- [WEBER] W. J. Weber, Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 98, 166, 2000.
- [WIBERG] N. Wiberg, Holleman-Wiberg, Inorganic chemistry, édition Academic press, 2001.
- [WILLIS] C. Willis, A.W. Boyd, Excitation in the radiation chemistry of organic gases, *Journal Radiation Physics and Chemistry*, 8, 71, 1976.
- [ZIEGLER] J. F. Ziegler, The Stopping and Range of Ions in Solids, edition Pergamon Press, 1985.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Détail d'un crayon de combustible et b) d'un assemblage de combustible	10
Figure I-2 : Evolution de la composition du combustible après utilisation [CEA].....	10
Figure I-3 : Schéma du procédé PUREX	11
Figure I-4 : Cisailage-dissolution continue et conditionnement provisoire des coques et embouts [AREVA].....	13
Figure I-5 : a) photographies de coques [ANDRA-inventaire], b) d'une galette [AREVA], c) d'un colis en coupe et tel quel [ANDRA-inventaire], d) d'un conteneur de stockage standard [ANDRA-argile].....	13

Chapitre II

Figure II-1: Représentation schématique d'un segment de crayon de combustible entouré de l'eau du circuit primaire	16
Figure II-2 : Cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 en fonction des conditions expérimentales à savoir 1) conditions isothermes en autoclave à 346 et 354°C, 2) en boucle expérimentale à 346°C et 3) en réacteur à eau pressurisée à 346°C (effet thermique et flux neutronique) [GUERIN].....	18
Figure II-3 : Structures cristallographiques de la zircone	19
Figure II-4: Diagramme pression-température de la zircone	20
Figure II-5 : Gain de masse (en noir) et sa dérivée (en gris) en fonction du temps d'un échantillon de Zircaloy-4 à 530°C dans un mélange vapeur d'eau/hydrogène (13 hPa/10 hPa) [TUPIN].	21
Figure II-6 : Clichés MEB a) d'un échantillon pré transitoire et b) post transitoire [TUPIN]... ..	22
Figure II-7 : Organisation des éléments d'alliage dans la couche d'oxyde [PECHEUR-1].....	23
Figure II-8 : Interprétation d'un isotherme d'adsorption : A : adsorption du gaz sur les « centres actifs » de la surface, B : les micropores se remplissent, C : adsorption progressive jusqu'à la constitution d'une monocouche, D : adsorption multimoléculaire, entre 0,8 et 1 : condensation capillaire.	24
Figure II-9 : Représentation de la surface de la zircone en contact d'air contenant de l'eau fonction du rapport P/P_0	25
Figure II-10 : Concentration des produits d'hydrolyse d'une solution saturée en ZrO_2 à 25°C [BAES].....	25
Figure II-11 : Dissolution de la zircone stabilisée à 288°C dans l'eau pure.....	26
Figure II-12 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système zirconium-eau à 25°C [POURBAIX].....	27
Figure II-13 : Mécanisme de dissolution de la zircone sous eau [NISHINO]	27
Figure II-14 : Spéciation du zirconium en équilibre avec la zircone monoclinique en fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone, pour un pH égal à 9 [CURTI]	28
Figure II-15 : Contribution des différentes interactions en fonction du numéro atomique du matériau et de l'énergie du photon [TABATA].....	30
Figure II-16 : Evolution du TEL en fonction de l'énergie des protons. Cette courbe a été obtenue à l'aide du logiciel SRIM [ZIEGLER].	31
Figure II-17 : Chronologie des événements initiaux de la radiolyse [WASSELIN]	35
Figure II-18 : Représentation schématique du nuage d'ionisation autour de la trace d'une particule chargée [FERRADINI]	38
Figure II-19 : Evolution des rendements des produits radiolytiques en molécules/100eV en fonction du TEL [TABATA]	39

Figure II-20 : Evolution des rendements radiolytiques en fonction du pH [HAYON]	39
Figure II-21 : Variation de la quantité de produits de radiolyse en fonction de la dose absorbée avec 0,1 g de catalyseur (a) BeO, (b) SiO ₂ , (c) TiO ₂ et (d) ZrO ₂ [CECAL]	41
Figure II-22 : Synoptique des expériences pour l'étude de l'effet de la radiolyse de l'air humide sur la zircone	43
Figure II-23 : Profondeur sondée en fonction de la technique analytique employée.....	44
Figure II-24 : Synoptique des expériences pour l'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la zircone	45
Figure II-25 : Evolution des profils du marqueur en fonction du phénomène physique mis en évidence.....	45

Chapitre III

Figure III-1: Photographie de la thermobalance	48
Figure III-2 : Prise de masse et vitesse d'oxydation en fonction du temps d'un échantillon de Zircaloy-4 à 550°C sous O ₂ /He.....	49
Figure III-3 : Simulation de l'implantation de l'euporium à 200 keV à l'aide du logiciel SRIM.	50
Figure III-4 : Echantillon enrobé dans une résine époxy	51
Figure III-5 : Clichés MEB de la couche d'oxyde (en haut) et de la surface de l'oxyde (en bas).	52
Figure III-6 : Diffractogramme d'un échantillon oxydé initial : m (ZrO ₂ monoclinique) et q (ZrO ₂ quadratique)	53
Figure III-7 : Spectres Raman obtenus sur le même échantillon après oxydation, seule une face est implantée en europium.	54
Figure III-8 : Définition des grandeurs utilisées pour définir la rugosité.....	55
Figure III-9 : Définition des zones d'analyse de rugosité effectuées sur les échantillons	56
Figure III-10 : a) Etat de surface en deux dimensions de l'échantillon de Zircaloy-4 oxydé (1mm x 1mm) et b) profil sur la section à 600 μm	56
Figure III-11 : Vue en 3 dimensions de la surface d'un échantillon initial obtenue par AFM.....	57
Figure III-12 : Spectre RBS brut d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé implanté en europium	58
Figure III-13 : Concentration atomique en europium en fonction de la profondeur. La courbe noire représente le profil de distribution théorique et la courbe rouge le profil expérimental d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé et implanté.	58
Figure III-14 : Spectre NBS expérimental d'un échantillon initial.....	59
Figure III-15 : spectre ERDA brut d'un échantillon de Zircaloy-4 oxydé.....	60
Figure III-16 : Profil de concentration atomique de l'hydrogène dans un échantillon initial de zircone	61
Figure III-17 : Spectre XPS d'un échantillon initial.....	62
Figure III-18 : Photographie du dispositif permettant de régler la pression partielle d'eau	64
Figure III-19 : Schéma de la voie de faisceau extrait de l'IPNL	67
Figure III-20 : Schéma de la cellule zircone/air humide/proton	68
Figure III-21 : Photo de la cellule d'irradiation zircone/air humide/proton.....	69
Figure III-22 : Représentation schématique des conditions d'irradiation	70
Figure III-23 : Simulation du parcours des protons de 1,5 MeV dans notre cellule (calcul SRIM).....	70
Figure III-24 : Schéma du dispositif expérimental pour les expériences d'irradiation sous air humide.....	71
Figure III-25 : Bouchon/Porte échantillon du dispositif eau/proton	71
Figure III-26 : Photo de la cellule d'irradiation zircone/eau/proton	72

Figure III-27 : Représentation schématique des conditions d'irradiation	72
Figure III-28 : Simulation du parcours des protons de 3,6 MeV dans la configuration Havar/eau/échantillon (calcul SRIM).....	73
Figure III-29 : Schéma de désintégration du cobalt 60 [NUT]	73
Figure III-30 : Schéma du montage zircone/eau/gamma	74
Figure III-31 : Photo du dispositif expérimental pour les irradiations zircone/eau/proton	74

Chapitre IV

Figure IV-1 : Spectres NBS bruts de l'échantillon initial (noir) et après contact avec 6 mbar de vapeur d'eau (rouge).....	78
Figure IV-2 : Profils de concentration atomique de l'hydrogène pour les échantillons initiaux à 6 mbar (■) et 50 mbar (▲) et après contact avec un air humide à une pression partielle de vapeur d'eau de 6 mbar (■) et 50 mbar (▲). Pour ne pas compliquer la figure, l'incertitude en abscisse n'est pas indiquée.	79
Figure IV-3 : Spectres XPS généraux d'un échantillon initial, et des échantillons soumis à de l'air humide à 6 et 50 mbar d'eau.....	80
Figure IV-4 : Exemple de dessommation du signal O1s d'un échantillon après contact avec l'air humide.	81
Figure IV-5 : Cliché MEB d'un échantillon soumis à 6 mbar et irradié pendant 12 heures et analyse par détection de rayons X.....	83
Figure IV-6 : Spectres NBS bruts de l'échantillon initial (noir), après contact avec 6 mbar de vapeur d'eau (rouge) et après contact avec 6 mbar de vapeur d'eau irradiée par un faisceau de protons de 1,5 MeV pendant 12 heures. Un zoom sur le signal de l'interface métal/oxyde est réalisé entre 3000 et 4500 keV.	84
Figure IV-7 : Concentration atomique de l'hydrogène en fonction de la profondeur d'un échantillon de zircone initial (▲) et de l'échantillon soumis à 6 mbar d'eau hors (◆) et sous irradiation (■).	85
Figure IV-8 : Concentration atomique de l'hydrogène en fonction de la profondeur d'un échantillon de zircone initial (▲) et de l'échantillon soumis à 50 mbar d'eau hors (◆) et sous irradiation (■).	86
Figure IV-9 : Spectres XPS généraux obtenus après les différentes expériences.....	87
Figure IV-10 : Signaux XPS relatifs à l'étain (Sn 3d) et à l'azote (N 1s) pour les essais réalisés à 6 mbar	88
Figure IV-11 : Signaux XPS relatifs à l'étain (Sn 3d) et à l'azote (N 1s) pour les essais réalisés à 50 mbar	89
Figure IV-12 : Signaux XPS relatifs à l'oxygène pour les essais réalisés à 6 mbar	90
Figure IV-13 : Signaux XPS relatifs à l'oxygène pour les essais réalisés à 50 mbar	90
Figure IV-14 : Rapport atomique Sn/Zr en fonction du temps pour les essais réalisés à 6 et 50 mbar.....	91
Figure IV-15 : Rapport atomique N/Zr en fonction du temps pour les essais réalisés à 6 mbar et 50 mbar.....	92
Figure IV-16 : Rapport atomique O_{oxyde}/Zr en fonction du temps de contact pour les essais réalisés à 6 et 50 mbar	93
Figure IV-17 : Rapport atomique O_{OH}/Zr en fonction du temps de contact pour les essais réalisés à 6 et 50 mbar	93
Figure IV-18 : Rapport atomique $O_{\text{H}_2\text{O}}/Zr$ en fonction du temps de contact pour les essais réalisés à 6 et 50 mbar	94
Figure IV-19 : Spectres XPS généraux obtenus après irradiations protons sous air sec et air ambiant.....	97

Figure IV-20 : Signaux XPS relatifs aux photoélectrons Sn 3d, Zr 3s et N 1s après irradiations protons sous air sec et air ambiant	97
Figure IV-21 : Signal XPS O 1s après irradiations protons sous air sec et air ambiant.....	98
Figure IV-22 : Spectres XPS d'un échantillon initial et des essais N ₂ sec/proton/12 heures et N ₂ 50mbar/proton/6 heures en contact avec la zircone	99
Figure IV-23 : Signaux XPS de l'étain 3d, du zirconium 3s et de l'azote 1s.	101
Figure IV-24 : Signal de l'oxygène O 1s	101
Figure IV-25 : Mécanisme envisageable à 6 et 50 mbar sous irradiation protons	105

Chapitre V

Figure V-1 : Spectres XPS généraux des échantillons après contact avec les différentes solutions hors irradiation	108
Figure V-2 : Signal O 1s pour les expériences de blanc en eau.	108
Figure V-3 : Profil d'euporium avant et après l'expérience sous irradiation dans le cas de l'essai solution modèle/proton	112
Figure V-4 : Signaux XPS relatifs aux photoelectrons Sn 3d et Zr 3s pour les expériences solution aqueuse/proton.....	113
Figure V-5 : Agrandissement des signaux XPS relatifs au photoelectron O 1s pour les expériences solution aqueuse /proton.....	113
Figure V-6 : Spectres Raman des échantillons après les expériences sous irradiation proton	114
Figure V-7 : Disposition des échantillons en mode couplage	115
Figure V-8 : Concentration en ppb massique en zirconium en fonction de la dose délivrée dans l'eau pour les échantillons en contact avec la solution modèle irradiée. La ligne en pointillée représente la limite de détection de la technique.....	116
Figure V-9 : Clichés MEB obtenues sur la tranche des échantillons 4 (à gauche) et 6 (à droite)	117
Figure V-10 : Concentration en ppb massique en zirconium en fonction de la dose délivrée dans l'eau pour les échantillons en contact avec la solution basique irradiée. La ligne en pointillée représente la limite de détection de la technique.....	118
Figure V-11 : Concentration en ppb massique en zirconium en fonction de la dose délivrée dans l'eau pour les échantillons en contact avec l'eau déminéralisée irradiée. La limite de détection est de 1 ppb.	119
Figure V-12 : Evolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction de la dose et des conditions expérimentales. Les traits servent à guider l'œil.	121
Figure V-13 : Evolution de la concentration en zirconium en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène lors des essais en solution modèle. La région grisée représente la limite de quantification de la technique ICP.	122
Figure V-14 : Evolution de la concentration en zirconium en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène lors des essais en solution basique et en eau déminéralisée.....	123
Figure V-15 : Spectre XPS de l'essai 17, eau déminéralisée à 1260 kGy	124
Figure V-16 : Spectres Raman d'un échantillon initial (face implantée ou face non implantée) et de l'essai 17 : eau déminéralisée/gamma/1260 kGy	125
Figure V-17 : Concentration en zirconium en fonction de la dose délivrée et de la configuration de l'expérience zircone/eau modèle ou zircone/alliage 718/eau modèle.....	126
Figure V-18: Clichés MEB obtenus sur la tranche des échantillons 22 et 23.....	127
Figure V-19 : Bilan des expériences sous irradiations protons : concentrations en zirconium, étain, fer, chrome et peroxyde d'hydrogène.....	128
Figure V-20 : Bilan des expériences sous irradiations gamma : concentrations en zirconium et épaisseur dissoute en fonction des conditions expérimentales.....	128

Figure V-21 : Variation de la constante observée de vitesse du second ordre de disparition du radical superoxyde en fonction du pH [BIELSKI]	129
Figure V-22 : Schéma de dégradation de la couche d'oxyde de Zircaloy-4.....	130

Annexe A

Figure A-1 : Prise de masse en fonction du temps _ échantillon « 6 mbar/proton »	Erreur ! Signet non défini.
Figure A-2 : Prise de masse en fonction du temps _ échantillon « 50 mbar/proton »	Erreur ! Signet non défini.
Figure A-3 : Prise de masse en fonction du temps _ échantillon « air ambiant/gamma ».....	Erreur ! Signet non défini.
Figure A-4 : Prise de masse en fonction du temps _ échantillon « eau/proton »	Erreur ! Signet non défini.
Figure A-5 : Prise de masse en fonction du temps des échantillons 1 à 9	Erreur ! Signet non défini.
Figure A-6 : Prise de masse en fonction du temps des échantillons 10 à 14	Erreur ! Signet non défini.
Figure A-7 : Prise de masse en fonction du temps des échantillons 15 à 17	Erreur ! Signet non défini.
Figure A-8 : Prise de masse en fonction du temps des échantillons 18 à 25	Erreur ! Signet non défini.

Annexe B

Figure B-1 : Radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.....	147
Figure B-2 : Diffusion inélastique.....	149
Figure B-3 : Principe de l'interférométrie optique	150
Figure B-4 : Principe de la microscopie à force atomique	150
Figure B-5 : Représentation schématique de la diffusion élastique.....	151
Figure B-6 : Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur X d'une cible monoisotopique.....	152
Figure B-7 : Représentation de l'analyse couche par couche de l'échantillon (a), et détermination de la concentration des différents éléments en fonction d'une couche d'épaisseur donnée (b).....	153
Figure B-8 : Evolution de la section efficace de la réaction $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ en fonction de l'énergie cinétique des α incidents [CHEVARIER].....	154
Figure B-9 : Spectre brut du Zircaloy-4 initial.....	154
Figure B-10 : Spectres expérimental (points rouges) et simulé (ligne bleu) d'un échantillon en contact avec de l'air humide à 12 mbar de vapeur d'eau irradié à 1,5 MeV pendant 5h.....	155
Figure B-11 : Géométrie de détection en ERDA.....	156

Annexe C

Figure C-1 : Profondeur d'implantation à incidence normale [BEHRISCH].....	161
Figure C-2 : Influence de la configuration de l'expérience pour un échantillon rugueux [BEHRISCH].....	162
Figure C-3 : Représentation de la surface ($\theta_2 = 8^\circ$).....	163
Figure C-4 : Résolution en énergie en fonction de la période du créneau.....	164
Figure C-5 : Simulation de spectres Au/Si (couche mince d'or) obtenus pour des résolutions en énergie de 15 et 17 keV.....	164

Annexe D

Figure D-1 : Schéma de la grille et représentation du motif {mur/trou/mur}.....	165
Figure D-2 : Impact de la position du faisceau sur la transparence de la grille.....	165
Figure D-3 : Spectre NRA de la réaction $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$	166
Figure D-4 : Dispositif expérimental pour la mesure du nombre de gamma émis	166

Annexe E

Figure E-1 : Spectre en énergie des β^- 170
Figure E-2 : Schéma de désintégration du césium 137.....170
Figure E-3 : Dose accumulée au contact des colis à partir de leur rupture.....173

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Classification des déchets radioactifs [PNGMDR]	12
---------------------------------------------------------------------	----

Chapitre II

Tableau II-1 : Composition massique du Zircaloy-4 [TUPIN]	15
Tableau II-2 : Paramètres de maille des différentes formes allotropiques de la zircone.....	19
Tableau II-3 : Valeurs de TEL dans l'eau pour différents rayonnements [FERRADINI]	30
Tableau II-4 : Espèces formées et rendements radiolytiques primaires lors de l'irradiation électronique de gaz pur O ₂ et N ₂ [WILLIS]	33
Tableau II-5 : Rendement radiolytique, vitesse de production et pourcentage relatif des espèces stables produites lors de la radiolyse de l'air sec et de l'air humide [Kanda-1], [ARMSTRONG].....	34
Tableau II-6 : Rendements radiolytiques des espèces radicalaires et moléculaires principales lors de la radiolyse de l'eau, en fonction des types de rayonnement [FERRADINI] [FRONGILLO]	38

Chapitre III

Tableau III-1 : Rapport atomique d'échantillons initiaux	63
Tableau III-2 : Composition de la solution porale	65
Tableau III-3 : Composition de la solution préparée.....	66

Chapitre IV

Tableau IV-1: Energies de liaison déterminées après dessommation du signal O1s d'un échantillon après contact avec l'air humide et attributions.....	81
Tableau IV-2 : Rapports atomiques entre les différentes espèces oxygénées et le zirconium pour les expériences de blanc effectuées.....	82
Tableau IV-3 : Evolution des rapports atomiques déterminés à partir des analyses XPS des échantillons après traitement (contact air humide hors et sous irradiation proton).....	95
Tableau IV-4 : Détermination de l'excès en espèces OH et azoté par rapport à la quantité d'étain à 50 mbar.....	96
Tableau IV-5 : Rapports atomiques de Sn/Zr, N/Zr, O _{oxyde} /Zr, O _{OH} /Zr, O _{H₂O} /Zr, O _{OH} /Sn et N/Sn pour les expériences en air ambiant et air sec	98
Tableau IV-6 : Rapports atomiques de O _{oxyde} /Zr, O _{OH} /Zr, O _{H₂O} /Zr, O _{total} /Zr, Sn/Zr et N/Zr pour les expériences en air ambiant sous irradiation proton et gamma	102
Tableau IV-7 : Récapitulatif des phénomènes observés.	103

Chapitre V

Tableau V-1 : Rapports atomiques O/Zr pour les différentes contributions « oxyde », « OH » et « eau » en fonction des conditions expérimentales	109
Tableau V-2 : Concentrations obtenues par ICP-AES en ppb massique des trois essais effectués et concentrations en mol.L ⁻¹ en H ₂ O ₂ formé déterminées par la méthode de Ghormley. < LD signifie inférieur à la limite de détection.....	110
Tableau V-3: Concentrations en peroxyde d'hydrogène déterminées après les expériences d'irradiation protons. L'incertitude associée à ces résultats est de 2.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	111
Tableau V-4 : Rapports atomiques O/Zr pour les différentes contributions « oxyde », « OH » et « eau » en fonction des conditions expérimentales	114

Tableau V-5 : Concentration en ppb massique en zirconium, étain, fer et chrome après les expériences en solution basique irradiée et épaisseur de zircone dissoute déduite. <LLD signifie inférieur à la limite de détection (soit 10 ppb). 118

Tableau V-6 : Concentration en ppb massique en étain, fer et chrome après les expériences en eau déminéralisée irradiée. <LLD signifie inférieur à la limite de détection (soit 10 ppb). .. 120

Tableau V-7 : Pourcentages massiques en zirconium, étain, fer et chrome déterminés aux doses de 334, 1000 et 1260 kGy. 120

Tableau V-8 : Rapports atomiques des différentes contributions pour l'essai 17..... 125

Tableau B-I-1 : Sections efficaces utilisées [SCOFIELD] 153

Annexe D

Tableau D-1 : Récapitulatif des résultats.....167

Annexe E

Tableau E-1 : Energie totale déposée en keV.s-1 et débit de dose déterminés à t = 0, t = 4000 ans, t = 5000 ans et t = 10 000 ans.....171

Tableau E-2 : Nombre d'années de stockage simulé dans nos conditions.....173

NOM : GUIPPONI (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant) Prénoms : Claire		DATE de SOUTENANCE 15 décembre 2009		
TITRE : Effet de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur la corrosion de la couche d'oxyde du Zircaloy-4 oxydé				
Numéro d'ordre : 298-2009				
DIPLOME DE DOCT.	DOCTEUR- INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT	DOCTORAT DE 3e CYCLE	Spécialité : Sciences Analytiques
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis			CLASSE :	
RESUME : <p>Les Colis Standards de Déchets Compactés (CSD-C) sont des déchets issus du retraitement des assemblages de combustibles nucléaires. Ils sont en partie constitués des gaines oxydées de Zircaloy-4. Ces pièces métalliques sont cisailées avant d'être placées dans un étui en acier et compactées sous forme de galettes. Ces galettes contiennent des traces de produits d'activation, de produits de fission et d'actinides présents à la surface du Zircaloy-4 oxydé. Dans l'hypothèse d'un éventuel stockage en couche géologique profond, le relâchement des radioéléments contenus dans les CSD-C s'effectuerait après l'altération des pièces métalliques par corrosion au contact de l'eau de re-saturation du site. En effet, cette eau, sous forme vapeur lors de l'entreposage (due à l'humidité résiduelle), puis liquide pendant le stockage sera irradiée. L'irradiation provoque le phénomène de radiolyse de l'eau susceptible d'accélérer les processus de corrosion du Zircaloy-4 oxydé.</p> <p>Cette thèse a pour objectifs de comprendre les mécanismes d'altération du Zircaloy-4 oxydé au contact de l'air humide et de l'eau liquide soumis à des rayonnements ionisants.</p> <p>Nous avons choisi de porter notre attention sur l'impact de la radiolyse induite par irradiations protons et par irradiations gamma. Pour cela, différentes atmosphères gazeuses et différents milieux aqueux ont été utilisés. Pour l'atmosphère gazeuse, nous avons fait varier la pression partielle de vapeur d'eau présente dans un mélange représentatif de l'air. Pour l'eau, l'effet de trois compositions de solutions aqueuses sur le comportement du Zircaloy-4 oxydé a été étudié (eau déminéralisée, eau basique et eau simulant l'eau de re-saturation). Nous avons également fait varier l'énergie déposée dans la solution.</p> <p>Deux comportements distincts ont été mis en évidence dans les conditions expérimentales étudiées. La radiolyse de l'air humide donne lieu à des réactions chimiques en surface du Zircaloy-4 oxydé conduisant à la formation du composé $\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ et du complexe $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$. La radiolyse de l'eau augmente la vitesse de dissolution du Zircaloy-4. Ce phénomène semble s'effectuer par formation de l'ion HZrO^{-3} à la surface de l'oxyde puis par sa mise en solution. Les vitesses de dissolution dépendent des conditions d'irradiations et de la composition initiale de la solution aqueuse. Elles sont de l'ordre de quelques nanomètres par an à quelques micromètres par an.</p>				
MOTS-CLES : déchets nucléaires, Zircaloy, irradiation, radiolyse, corrosion, XPS. nuclear wastes, Zircaloy, irradiation, radiolysis, corrosion, XPS				
Laboratoire de recherche : Institut de Physique Nucléaire de Lyon				
Directeurs de recherches : Nathalie Millard-Pinard				
Président du jury : P. Lanteri Composition du jury : M. Mostafavi - A. Galerie - M. Pijolat - V. Wasselin Trupin - N. Béreard - M. Tupin			191 pages	