



HAL
open science

Comportement des éléments légers et formation de défauts sous irradiation dans les combustibles nucléaires

Guillaume Martin

► **To cite this version:**

Guillaume Martin. Comportement des éléments légers et formation de défauts sous irradiation dans les combustibles nucléaires. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université d'Orléans, 2016. tel-01307154v2

HAL Id: tel-01307154

<https://theses.hal.science/tel-01307154v2>

Submitted on 30 Oct 2018

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.

Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
Département d'Etudes des Réacteurs

HDR présentée par :
Guillaume MARTIN

soutenue le : 10 février 2016

Discipline/ Spécialité : Physique / Milieux denses et matériaux

**Comportement des éléments légers et
formation de défauts sous irradiation dans
les combustibles nucléaires**

RAPPORTEURS :

Laurent PIZZAGALLI Directeur de Recherches, CNRS/Université de Poitiers
Nathalie MONCOFFRE Directrice de Recherches, CNRS/Université Lyon 1
Guy TREGLIA Directeur de Recherches, CNRS/Université Aix-Marseille

JURY :

Robert TETOT Directeur de Recherches, CNRS/Université Paris Sud
Président du Jury
Hervé PALANCHER HdR, CEA de Cadarache
Hicham KHODJA HdR, CEA de Saclay
Sandrine MIRO Ingénieur-chercheur, CEA de Marcoule
Marie-France BARTHE Directrice de Recherches, CNRS/Université d'Orléans

« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre. »

Marie Curie

Remerciements

En premier lieu, je tiens à m'incliner devant les membres du jury de cette habilitation à diriger les recherches, qui, malgré une charge de travail importante, ont accepté de me consacrer du temps et de l'énergie : les rapporteurs Nathalie Moncoffre (IPNL), Laurent Pizzagalli (Université de Poitiers) et Guy Trégliá (CiNaM) pour leur relecture minutieuse du manuscrit, et Robert Tétot (ICMMO), Marie-France Barthe (CEMHTI), Hicham Khodja (CEA Saclay), Hervé Palancher (CEA Cadarache) et Sandrine Miro (CEA Marcoule) pour leur participation impliquée.

En second lieu, je tiens à remercier les personnes qui m'ont soutenu dans ma démarche et qui ont rendu le passage de cette HdR possible : Romain Eschbach, Alain Zaetta, Marie-France Barthe, Frédéric Varaine, Hervé Palancher, Philippe Dardé et Gérald Jomard.

Ce travail est collectif : j'ai souhaité présenter dans ce mémoire les études auxquelles j'ai significativement contribué, mais sans doute peu d'entre elles auraient abouti sans l'aide de mes collègues chercheurs, principalement au CEA et au CNRS. Je commencerai par ceux qui m'ont tant apporté, ces engagés et passionnés inconditionnels de la recherche scientifique, au contact desquels je continuerai sans doute d'apprendre toujours plus : Philippe Garcia et Thierry Sauvage, merci à vous.

Et que dire de mes collègues de travail qui, par leur professionnalisme et la diversité de leurs domaines de recherches, m'ont permis de mener à bien des travaux élégants, robustes et innovants, pouvant coupler aussi bien les thèmes que les techniques. Aux expérimentateurs talentueux, Gaëlle Carlot, Olivier Fiquet, Catherine Sabathier Renaud Belin et Hervé Palancher du CEA Cadarache, Hicham Khodja, Caroline Raepsaet et Christine Guéneau du CEA Saclay, Pierre Desgardin et Marie-France Barthe du CEMHTI, Eric Gilabert du CENBG, Ian Vickridge de l'Université Paris-Sud, je ne peux vous dire qu'une chose : ce travail est aussi le vôtre. Aux simulateurs qui ont accepté de me hisser dans leur belle communauté bien que je n'en fasse pas partie au départ, Matthias Krack du Paul Scherrer Institut, Serge Maillard et Julia Wiktor (CEA Cadarache), Tony Lelièvre (CERMICS, Ecole des Ponts), Laurent Van Brutzel (CEA Saclay) et Boris Dorado (CEA Bruyères-Le-Châtel), je tiens à adresser toute ma gratitude.

Quel plaisir j'ai eu à transmettre à mes étudiants, pour qu'ils puissent un jour prendre la relève, continuer ce que nous aurons initié, découvrir de nouveaux thèmes de recherche ! Ils nous apprennent souvent plus que ce que nous pouvons leur donner : merci à vous, Gaëlle Raveu, Christelle Abadie, Athmane Baktha, Paul Goalec, Bertrand Baurens et Jean-Baptiste Bruckner, pour votre sympathie et les belles pages que nous avons écrites ensemble.

Notre travail ne serait pas le même sans tous ces réseaux qui permettent d'échanger et de construire une recherche globalement cohérente et efficace. Les personnes qui s'impliquent pour les faire vivre ont une contribution importante pour notre communauté : je souhaite également les remercier. En particulier, j'adresse un grand merci à tous les organisateurs et collaborateurs du réseau d'excellence Européen ACTINET, du projet Européen F-BRIDGE et des GdR ModMat, Matinex et ThermaHT.

Enfin, qu'Etienne, Annie et Safia reçoivent toute ma gratitude pour m'avoir ouvert l'esprit au-delà des aspects purement techniques et matériels de l'existence.

Table des matières

Introduction générale	5
1 Développements méthodologiques en analyse par faisceaux d'ions	7
1.1 Introduction	7
1.2 Détermination de profils en profondeur en analyse par faisceau d'ions	8
1.2.1 Rappels sur les interactions ions-matière	8
1.2.1.1 Pouvoir d'arrêt	8
1.2.1.2 Straggling	10
1.2.1.3 Section efficace	10
1.2.2 Profilage en profondeur en utilisant une réaction non résonante	12
1.2.2.1 Résolution en profondeur : définition	12
1.2.2.2 Résolution en profondeur : estimation statistique	13
1.2.2.3 Exemple d'application : profil d' ^3He dans du SiC	15
1.2.2.4 Choix d'une configuration expérimentale pour le profilage d'un élément	19
1.3 Technique d'analyse élémentaire locale de composés M-C-O avec profil en oxygène	20
1.3.1 Généralités	20
1.3.1.1 Contexte de développement	20
1.3.1.2 Principe	21
1.3.2 Mise en œuvre expérimentale	24

1.3.2.1	Utilisation d'un dispositif à faible épaisseur active de détection	24
1.3.2.2	Utilisation d'une fenêtre et d'un détecteur en configuration télescope	26
1.3.3	Traitement des données expérimentales	27
1.3.3.1	Calibration en énergie des chaînes de détection	27
1.3.3.2	Choix des données nucléaires	29
1.3.3.3	Algorithme de traitement des spectres	30
1.3.4	Microcartographies caractérisant les hétérogénéités en composition	33
1.4	Conclusions	35
2	Travaux expérimentaux sur combustible	37
2.1	Introduction	37
2.2	Fabrication de carbure d'uranium destiné à des études de R&D	38
2.2.1	Introduction	38
2.2.2	Caractérisations structurales	40
2.2.2.1	Suivi de la synthèse carbothermique par DRX à haute température	40
2.2.2.2	Identification des phases majoritaires	42
2.2.2.3	Détection de phases secondaires	42
2.2.3	Visualisation de la surface des échantillons	43
2.2.4	Composition du carbure d'uranium synthétisé	44
2.2.4.1	Analyses par fusion réductrice	45
2.2.4.2	Analyses NRA	46
2.2.5	Résistance du carbure d'uranium	48
2.3	Comportement de l'hélium dans l'UO ₂	48
2.3.1	Contexte de l'étude	48
2.3.2	Présentation des techniques d'analyse NRA utilisées	49

2.3.3	Interprétation par un modèle des résultats expérimentaux	51
2.3.3.1	Présentation du modèle	51
2.3.3.2	Simulation de l'évolution des profils en profondeur d'He	52
2.3.3.3	Simulation des cinétiques de relâchement du gaz	53
2.3.3.4	Simulation du relâchement de l'hélium aux joints de grain	54
2.3.4	Coefficient de diffusion de l'hélium dans l'UO ₂	54
2.3.5	Le relâchement de l'hélium aux joints de grain	57
2.3.5.1	Joints de grain versus surfaces libres	58
2.3.5.2	Recuit des défauts aux joints de grain	59
2.4	Conclusion	60
3	Modélisation multi-échelle de l'endommagement de l'UO₂ sous irradiation	63
3.1	Introduction	63
3.2	Eléments de littérature sur l'endommagement des matériaux sous irradiation	65
3.2.1	Travaux de Kinchin et Pease	65
3.2.2	Travaux de Norgett, Robinson et Torrens	66
3.2.3	Apports des techniques de simulation modernes	67
3.3	Travaux de dynamique moléculaire réalisés sur UO ₂ au CEA de Cadarache	68
3.3.1	Simulation et post-traitement	68
3.3.1.1	Potentils d'interaction interatomique	69
3.3.1.2	Procédure de calcul des cascades de déplacements	70
3.3.1.3	Caractérisation de l'endommagement	71
3.3.2	Synthèse des résultats de DM	72
3.3.2.1	Atomes déplacés	73
3.3.2.2	Diffusion induite par irradiation (RID)	74

3.3.2.3	Endommagement	74
3.3.2.4	Formation d'agrégats de défauts sous irradiation	75
3.3.3	Simulation de l'empreinte thermique d'une cascade	79
3.3.3.1	Equirépartition de l'énergie transférée lors d'une cascade	79
3.3.3.2	Modèle thermique de cascade dérivé de l'équation de la chaleur	80
3.3.3.3	Application et critique du modèle	82
3.4	Validation expérimentale de la formation de cavités sous irradiation	84
3.4.1	Introduction	84
3.4.2	Conditions expérimentales	85
3.4.2.1	Préparation des échantillons	85
3.4.2.2	Conditions d'observation <i>in-situ</i> sur la plateforme JANNuS	86
3.4.2.3	Traitement des images MET	88
3.4.3	Irradiation à température ambiante	88
3.4.4	Irradiation en température	90
3.5	Construction d'un premier modèle d'évolution de la population de cavités sous irradiation	91
3.5.1	Présentation	91
3.5.2	Les limites actuelles du modèle	92
3.5.3	Premiers résultats	93
3.5.4	Application à l'implantation d'ions Au de 4 MeV dans UO ₂	93
3.6	Conclusion	98
Conclusion générale		100
Références		103
Table des symboles et abbréviations		111
Curriculum Vitae		115

Introduction générale

Issu d'une école d'ingénieur généraliste, j'ai souhaité me spécialiser en effectuant un doctorat dans le secteur de l'énergie nucléaire civile. En effet, la responsabilité du changement climatique pèse aujourd'hui principalement sur les pays de l'OCDE. Or, dans ce contexte, l'énergie nucléaire a un rôle important à jouer : elle devrait demeurer la technologie la plus importante en termes d'énergie bas carbone d'ici 2050, devant les renouvelables prises séparément. En outre, le prolongement des parcs nucléaires actuels, par une extension de la durée de vie des réacteurs, reste aujourd'hui le meilleur moyen pour produire de l'énergie bas carbone à moindre coût [International Energy Agency, 2015]. La thèse que j'ai choisie en 2004 a donc porté sur l'étude du comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium, le combustible le plus utilisé dans le parc électronucléaire actuel. Ce travail avait notamment comme perspective la loi française de 2006 sur les déchets nucléaires. Parmi les différentes solutions de traitement des déchets, le stockage à long terme (typiquement 10 000 ans) des assemblages de combustible utilisé nous a particulièrement intéressé. D'importantes quantités d'hélium vont en effet être générées par radioactivité α au sein du combustible oxyde lors de son stockage de longue durée. La décroissance α des actinides devient après quelques centaines d'années la principale source d'activité, comme le montre la figure 1 issue de calculs menés au CEA/DER [Piron et al., 2000] grâce au code CESAR [Vidal et al., 2012].

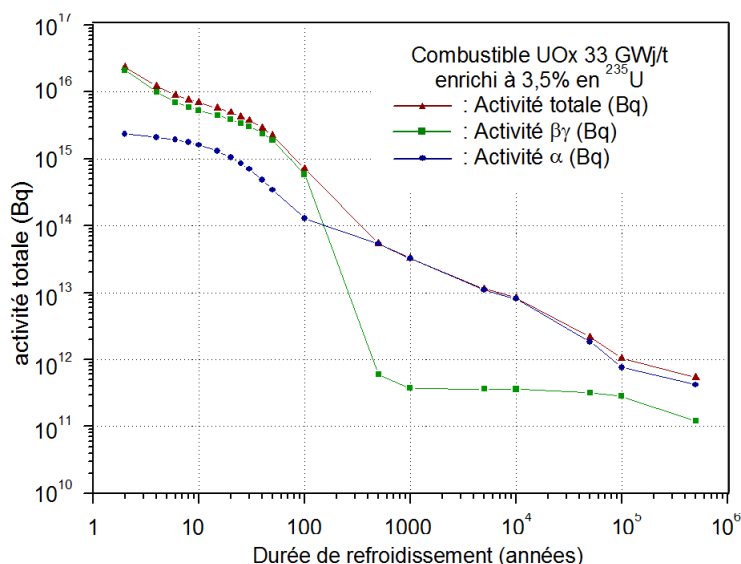


FIGURE 1 – Evolution temporelle de l'activité d'un combustible UOX irradié en pile à 33 GWj/t, calculée grâce au code CESAR [Piron et al., 2000].

L'étude du comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium a ainsi été engagée au sein

du réseau d'excellence européen ACTINET (workpackage WP01-35) qui regroupait notamment le CEA de Cadarache, le CNRS/CEMHTI du campus d'Orléans, le CNRS/IN2P3/CENBG (Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan) et l'Institut des TransUraniens (ITU) de Karlsruhe en Allemagne. Dans ce contexte, mon travail de thèse a consisté essentiellement à appliquer la technique d'analyse de l'hélium par réactions nucléaires (NRA) sur des échantillons de combustible implanté en ^3He , puis traités thermiquement afin d'y déterminer le comportement du gaz en température. Les connaissances ainsi acquises pendant ma thèse en analyse par faisceau d'ions m'ont permis de réaliser des travaux méthodologiques portant à la fois sur les configurations expérimentales et le traitement des données. Certaines des réalisations auxquelles j'ai contribué dans ce domaine sont traités dans la première partie de ce document.

Les études expérimentales que j'ai menées portent principalement sur des matériaux employés ou prévus pour être utilisés en tant que combustibles nucléaires. Les thématiques abordées concernent de nombreuses étapes de leur cycle, depuis leur fabrication jusqu'à leur stockage. Dans la deuxième partie seront développées deux des études expérimentales à la conduite desquelles j'ai participé. Elles concernent la fabrication par carbothermie de carbure d'uranium destiné à des études de R&D et le comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium irradié notamment lors de son stockage, cette dernière thématique venant dans la continuité de la thèse qui a vu débiter mes recherches.

Au-delà de ce travail sur grands instruments, j'ai pu développer des compétences en simulation atomistique des matériaux dès le début de mon post-doctorat en 2007 au CEA/DEC/LLCC (qui a débouché en 2008 sur un poste de chercheur dans le même laboratoire) : il avait pour objet l'étude par dynamique moléculaire de l'endommagement du dioxyde d'uranium sous irradiation. Cette étude s'inscrivait dans le cadre du projet Européen F-Bridge (FP7). Fort de cette double expérience en recherche expérimentale ainsi qu'en simulation, j'ai eu l'opportunité de proposer un programme de recherche pluriannuel aux partenaires industriels historiques du CEA : AREVA et EDF, et j'ai par la suite assumé la responsabilité technique du projet. Une démarche multi-échelle à finalité appliquée aux codes de combustible industriels a été proposée et favorablement accueillie. Elle tente de coupler autant que possible des résultats d'expériences et de modélisation et commence aujourd'hui à aboutir : elle fait l'objet de la troisième partie de ce mémoire.

Chapitre 1

Développements méthodologiques en analyse par faisceaux d'ions

1.1 Introduction

Les développements méthodologiques en analyse par faisceaux d'ions présentés dans ce chapitre ont été menés essentiellement dans le but de remplir deux objectifs : améliorer la précision des résultats d'analyse et proposer de nouvelles méthodes de caractérisation permettant de réaliser des études originales. Ces deux aspects du travail sont traités dans la suite par des exemples, qui ont été choisis pour leur caractère illustratif.

L'amélioration de la précision des résultats repose essentiellement sur la connaissance des incertitudes associées aux profils de concentration en profondeur issus des analyses par faisceau d'ions. La réflexion a principalement porté sur la définition et le calcul de la résolution en profondeur résultant de ce type d'analyse. Elle découle sur la possibilité d'automatiser le traitement des spectres expérimentaux afin d'en extraire les profils en profondeur, procédure habituellement manuelle et fastidieuse. Les profils obtenus sont également plus précis, avec des incertitudes bien déterminées à la fois dans l'espace et sur les concentrations mesurées. Ces apports sont illustrés par l'étude en analyse par réactions nucléaires du comportement de l'hélium dans le carbure de silicium. Une meilleure connaissance de la résolution en profondeur, qui peut être estimée *a priori*, permet en outre de mieux dimensionner et d'optimiser les configurations expérimentales dans le domaine de l'analyse par faisceaux d'ions. Ces travaux sont tout d'abord présentés (partie 1.2) : ils ont notamment fait l'objet de la rédaction d'un chapitre dans l'Encyclopedia of Analytical Chemistry [[Martin et al., 2009a](#)].

Ensuite, le développement de techniques originales d'analyse par faisceau d'ions est illustré via un exemple concret : la détermination de profils d'oxygène à la surface d'échantillons de carbure d'uranium oxydés dont la stœchiométrie n'est pas précisément connue. Les configurations expérimentales mises en œuvre dans ce cadre ont fait intervenir des dispositifs de détection non conventionnels. De plus, une procédure de traitement algorithmique des données adaptée a dû être développée. Les perspectives d'application sont importantes : elles intéressent déjà la communauté des thermodynamiciens qui s'intéressent aux matériaux oxycarbures au sein du

GdR ThermatHT (en particulier le CNRS/SPCTS de Limoges).

1.2 Détermination de profils en profondeur en analyse par faisceau d'ions

1.2.1 Rappels sur les interactions ions-matière

Les techniques d'analyse par faisceau d'ions qui permettent de déterminer des profils en profondeur reposent toutes sur la physique des interactions ions-matière. En effet, l'analyse elle-même consiste à détecter les produits de réaction entre ions incidents et atomes de la cible. Mais au-delà de ces considérations, la notion de profondeur et donc de résolution spatiale des techniques est directement corrélée avec la perte d'énergie des particules chargées dans le matériau sondé. Cette partie s'attache donc à rappeler les notions fondamentales qui serviront dans les réflexions qui suivent.

1.2.1.1 Pouvoir d'arrêt

Quand un ion pénètre dans un solide, son énergie cinétique est progressivement transférée à la matière via une succession d'interactions, qui ont pour conséquence de l'échauffer et de l'endommager. L'énergie perdue par unité de longueur parcourue par un ion est donné par le pouvoir d'arrêt du matériau dans lequel il pénètre (exprimé par exemple en $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). Les multiples interactions entre les projectiles incidents et les atomes de la cible sont classés en deux catégories distinctes, dont la contribution au pouvoir d'arrêt total dépend essentiellement de la vitesse, de la charge et de la masse des particules mises en jeu.

Le premier type d'interaction rassemble les collisions élastiques qui ont lieu entre les noyaux incidents et les atomes de la cible. Il est associé à la perte d'énergie nucléaire des particules incidentes. Le ralentissement s'opère par ce processus à basse énergie : le pouvoir d'arrêt nucléaire est généralement prépondérant lorsque la vitesse de l'ion est en-dessous de $Z_1 \cdot V_B$, avec Z_1 le numéro atomique de l'ion et V_B la vitesse de Bohr. Le potentiel universel de Ziegler, Biersack et Littmark [Ziegler et al., 1985] fait aujourd'hui référence pour décrire la collision nucléaire de deux noyaux à courte distance et en dériver le pouvoir d'arrêt.

Le deuxième type d'interaction résulte d'une succession de processus inélastiques avec le milieu environnant, et se réfère à la perte d'énergie électronique de l'ion incident. Dans le régime de ralentissement électronique, les ions perdent en effet la majeure partie de leur énergie en interagissant avec les électrons des atomes de la cible (excitations électroniques, ionisations le long du parcours du projectile, bremsstrahlung, ... etc). Ces phénomènes sont prédominants lorsque l'énergie de l'ion est typiquement supérieure à $Z_1 \cdot V_B$. À de telles vitesses, l'ion est complètement épluché et son état de charge est donc bien connu. Dans ce cas, le pouvoir d'arrêt électronique associé peut être estimé par la formule de Bethe-Bloch [Bloch, 1933]. Le pouvoir d'arrêt total s'exprime comme la somme de ses composantes nucléaire et électronique suivant la relation 1.1.

$$-\frac{dE}{dx_{tot}} = -\frac{dE}{dx_{nucl}} + -\frac{dE}{dx_{el}} \quad (1.1)$$

Dans le cas des composés polyatomiques, une simple loi additive appelée règle de Bragg [Bragg and Kleeman, 1905] peut être utilisée dans la mesure où les interactions entre le projectile et les atomes ciblés ne dépendent pas des atomes environnants. Dans le cas d'ions traversant un milieu de composition chimique A_aB_b (avec $a + b = 1$), il en découle la relation 1.2 suivante :

$$\frac{dE^{A_aB_b}}{dx} = a \times \frac{dE^A}{dx} + b \times \frac{dE^B}{dx} \quad (1.2)$$

En pratique, la perte d'énergie des ions dépend souvent de l'état physique et chimique du milieu ciblé. Les écarts à la règle de Bragg constatés expérimentalement [Thwaites, 1985, 1987, Bauer, 1990] peuvent ainsi atteindre un facteur 20 pour des composés gazeux ou solides contenant des atomes lourds. Les effets chimiques ont notamment été attribués dans la littérature aux électrons de cœur et de liaison : le modèle CAB [Ziegler and Manoyan, 1988], pour « Core And Bound », propose ainsi une correction à la règle de Bragg.

Des logiciels tels que le gratuit SRIM [Ziegler, 2004] permettent de calculer le pouvoir d'arrêt des matériaux pour différents ions. Ce dernier fournit des données tabulées en fonction de l'énergie du projectile incident. A titre d'illustration, les pouvoirs d'arrêt nucléaire, électronique et total vis-à-vis d'ions $^4\text{He}^+$ de dioxyde d'uranium de densité $10,74 \text{ g.cm}^{-3}$ tabulés par SRIM sont reportés sur la figure 1.1.

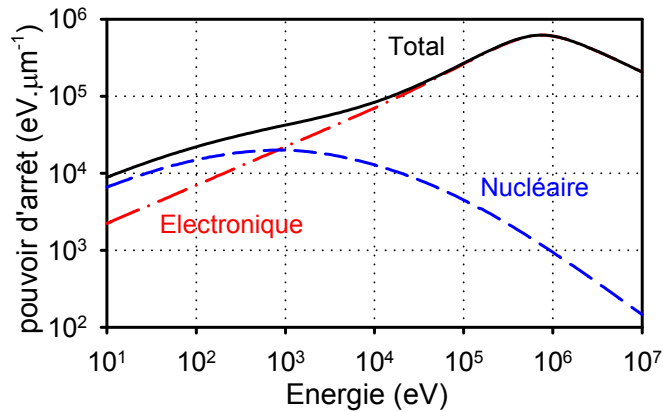


FIGURE 1.1 – Pouvoirs d'arrêt vis-à-vis d'ions $^4\text{He}^+$ de l' UO_2 de densité $10,74 \text{ g.cm}^{-3}$, tabulés par SRIM [Ziegler, 2004].

La profondeur moyenne d parcourue par un ion d'énergie cinétique initiale E_0 lorsqu'il ne lui reste plus que l'énergie E_r est reliée au pouvoir d'arrêt du milieu traversé par la relation 1.3. Dans cette équation, τ représente la déviation moyenne de trajectoire de l'ion par rapport à sa direction initiale [Ziegler et al., 1985], qui est attribuée aux collisions balistiques avec les atomes de la cible. M_1 et M_2 sont respectivement les masses de l'ion incident et des atomes ciblés. Le parcours projeté (correspondant à la profondeur moyenne d'implantation dans le cas d'ions en incidence normale à la surface de la cible) est obtenu lorsque l'ion a perdu toute son énergie, soit lorsque $E_r = 0$.

$$d = \int_{E_0}^{E_r} \exp(-2\tau(E)) \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad \text{avec} \quad \tau(E) = -\frac{M_2}{4M_1} \int_{E_0}^E \frac{\frac{dE}{dx} \text{nucl}}{E \frac{dE}{dx}} dE \quad (1.3)$$

1.2.1.2 Straggling

Lorsque des particules chargées ralentissent dans un milieu donné, leur distribution en énergie s'étale du fait des fluctuations statistiques du nombre et de la nature des interactions avec les atomes de ce milieu. La déviation standard de la distribution est appelée dispersion en énergie des ions ou straggling énergétique. La distribution en énergie des ions est souvent considérée comme une gaussienne qui s'élargit progressivement. Bohr a proposé une expression simple [Bohr, 1948] permettant d'estimer le straggling en énergie Ω_{Bo} dans le régime de distribution gaussienne (cf. équation 1.4 avec Z_1 le numéro atomique de l'ion et Z_2 celui des atomes de la cible). Il faut cependant garder à l'esprit que l'hypothèse d'approximation gaussienne n'est correcte que si l'énergie transférée aux électrons des atomes de la cible demeure faible [Besenbacher et al., 1980]. En pratique, dans le cas de cibles épaisses, l'approximation gaussienne ne devrait plus tenir lorsque l'énergie perdue par les ions incidents excède 25 % de leur énergie initiale.

$$\Omega_{Bo} = 4\pi e^4 Z_1^2 Z_2 \rho_0 d \quad (1.4)$$

Des corrections ont été proposées dans la littérature pour étendre la théorie de Bohr à des ions légers de faible énergie [Lindhard and Scharff, 1953, Chu, 1976, Yang et al., 1991]. Un modèle simple d'estimation du straggling a également été proposé par Wilson *et al.* [Wilson et al., 2002].

Par ailleurs, une loi dérivée de l'approximation gaussienne est généralement utilisée pour estimer le straggling dans des composés polyatomiques, qui conduit à la relation 1.5 dans le cas d'un composé $A_a B_b$.

$$\frac{(\Omega^{A_a B_b})^2}{\rho_0^{A_a B_b}} = a \times \frac{(\Omega^A)^2}{\rho_0^A} + b \times \frac{(\Omega^B)^2}{\rho_0^B} \quad (1.5)$$

Lorsque les ions ont perdu toute leur énergie, ils s'implantent dans le matériau à des positions variées. La dispersion géométrique de ces ions est définie par un straggling longitudinal (dans la direction initiale de l'ion incident) et par un straggling latéral (radialement à la direction initiale de l'ion incident). Ces paramètres peuvent être tabulés en utilisant le code SRIM [Ziegler, 2004].

1.2.1.3 Section efficace

Diverses réactions peuvent intervenir lorsque les ions incidents rencontrent les atomes du milieu ciblé. Les techniques d'analyse par faisceau d'ions reposent sur la détection des produits de réaction émis, puisque ceux-ci contiennent des informations relatives à la nature et à la localisation des atomes contenus dans le matériau analysé. Ces produits de réaction viennent de la diffusion élastique des ions incidents ainsi que des interactions nucléaires ou électroniques

entre ces ions et les atomes de la cible. La réaction entre un ion A et un atome B qui conduit à la formation de deux produits de réaction C et D dont le premier est détecté (souvent le plus léger) s'écrit conventionnellement $B(A,C)D$. Le facteur cinématique K d'une réaction est défini par le rapport d'énergie entre les particules incidentes A et les particules émises qui sont détectées C.

La probabilité qu'une réaction particulière se produise lorsque les noyaux d'un échantillon sont bombardés par un faisceau de particules est reliée à sa section efficace (habituellement exprimée en barns, avec $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). Lorsqu'il s'agit de déterminer des profils en profondeur de certains éléments présents dans le matériau analysé, deux types de réaction, résonante et non-résonante, peuvent être distingués par rapport à la forme de leur section efficace en fonction de l'énergie des particules incidentes.

Dans ce cadre, une résonance désigne un pic relativement intense et étroit de section efficace. Les réactions nucléaires résonantes qui produisent des noyaux ou des photons γ pouvant être détectés peuvent être respectivement mises en œuvre en NRA (« Nuclear Reaction Analysis ») et en PIGE (« Proton Induced Gamma Emission »). La forme de la section efficace d'une réaction résonante est généralement proche d'une distribution de Breit-Wigner [Breit and Wigner, 1936]. La section efficace différentielle de la réaction $^{18}\text{O}(^1\text{H},^4\text{He})^{15}\text{N}$ à 165° (angle entre la direction des ions incidents et celle des produits de réaction détectés, ici des α) publiée par Amsel *et al.* [Amsel and Samuel, 1967], qui montre une résonance fine à 629 keV, est visible sur la figure 1.2.

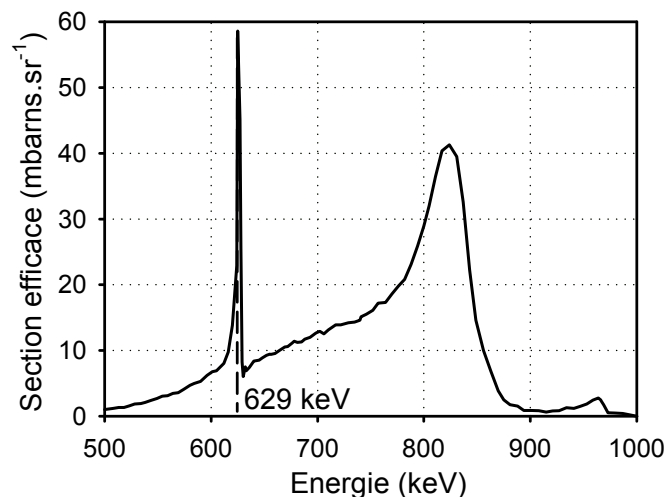


FIGURE 1.2 – Section efficace différentielle de la réaction $^{18}\text{O}(^1\text{H},^4\text{He})^{15}\text{N}$ à 165° publiée par Amsel *et al.* [Amsel and Samuel, 1967], exprimée en millibarns par stéradian.

A l'opposé, la particularité des réactions non résonantes est ici le large étalement de leur section efficace en fonction de l'énergie des particules incidentes. Cet étalement est élevé devant la résolution en énergie des techniques d'analyse par faisceau d'ions pouvant être mises en œuvre (voir partie 1.2.2.1). Les réactions de diffusion mises en œuvre en RBS (spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford), en ERDA (« Elastic Recoil Detection Analysis ») et en PIXE (« Proton Induced X-ray Emission ») sont non résonantes. De nombreuses réactions non résonantes sont également utilisées lors d'analyses en NRA et en PIGE : à titre d'exemple, la réaction $^3\text{He}(^2\text{H},^4\text{He})^1\text{H}$ à 150° par Sauvage *et al.* [Sauvage *et al.*, 2004] est présentée sur la figure 1.3.

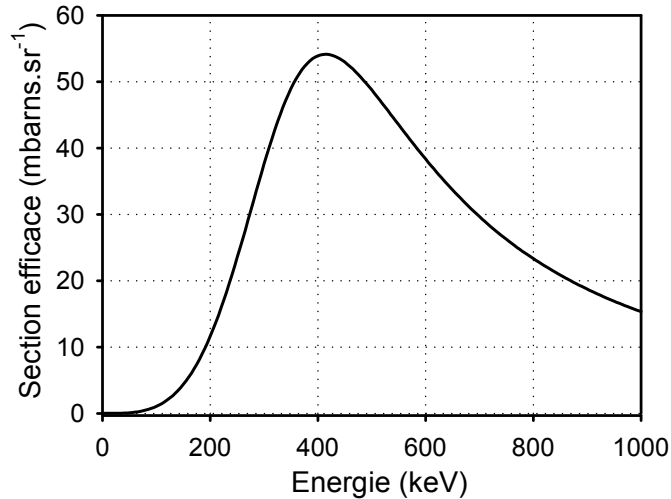


FIGURE 1.3 – Section efficace différentielle de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ à 150° publiée par Sauvage *et al.* [Sauvage *et al.*, 2004], exprimée en millibarns par stéradian.

1.2.2 Profilage en profondeur en utilisant une réaction non résonante

1.2.2.1 Résolution en profondeur : définition

La capacité d'une technique à mesurer la concentration d'un élément dans la profondeur d'un échantillon analysé découle de sa résolution spatiale. Si sa résolution en profondeur est plus faible que l'épaisseur de matériau sondé, plusieurs mesures distinctes peuvent être considérées à l'intérieur de ce dernier et un profil en profondeur peut donc être déterminé. La résolution en profondeur d'une technique est sa capacité à discriminer les différentes profondeurs auxquelles les éléments détectés peuvent être présents. Elle peut donc être définie du point de vue statistique par l'incertitude sur la profondeur de localisation d'un élément contenu dans la cible.

En analyse par faisceau d'ions, c'est la différence d'énergie entre deux particules détectées qui va permettre de connaître la profondeur depuis laquelle le produit de réaction a été émis. Ainsi, une technique ayant une bonne résolution spatiale et permettant la réalisation de profils en profondeur va nécessairement faire intervenir des ions qui perdent des quantités d'énergie importantes dans le milieu analysé. En effet, il faut que l'énergie des ions incidents et/ou émis soit fortement impactée par la distance qu'ils parcourent dans le matériau pour qu'au final l'énergie des particules détectées puisse réellement dépendre de la profondeur à laquelle ont lieu les réactions d'intérêt.

Dans le cas de l'utilisation de réactions non résonantes, les réactions qui ont lieu entre les particules incidentes et certains des atomes de la cible conduisent à l'émission de particules en provenance d'une large épaisseur de matériau sondé du fait de la large section efficace de la réaction mise en œuvre (voir partie 1.2.1.3). Tous ces produits de réaction sont détectés au cours d'une même analyse. Le même faisceau de particules permet ainsi de sonder en une fois une grande profondeur du matériau analysé.

La profondeur à laquelle la particule a été émise est la profondeur de l'élément détecté qui a réagi. Une petite différence Δx de profondeur entre 2 atomes ayant réagi va résulter en une

petite différence ΔE des particules détectées, qui sera visible sur le spectre expérimental (ici, un spectre expérimental représente le nombre de signaux détectés en fonction de leur énergie). Ces deux paramètres sont reliés entre eux par le facteur de section d'arrêt $[S]$. Lorsque la différence d'énergie ΔE égalise la dispersion en énergie des particules détectées δE sur le spectre, la résolution en profondeur δx de la technique peut être estimée connaissant $[S]$, comme l'indique la relation 1.6.

$$[S] = \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{\delta E}{\delta x} \quad (1.6)$$

Le facteur de section d'arrêt s'exprime suivant la relation 1.7, avec K le facteur cinématique de la réaction et Θ l'angle des particules d'intérêt par rapport à la normale à la surface de l'échantillon analysé. Les indices IN et OUT se rapportent respectivement aux particules incidentes et aux particules détectées. Il devient ici très clair que dans le cas où le pouvoir d'arrêt de la cible est très faible, la résolution en profondeur de la technique va devenir importante et il ne sera donc pas possible de déterminer de profil en profondeur. En outre, la résolution en profondeur va varier en fonction de la profondeur, puisque la plupart des paramètres dont elle dépend sont fonction de l'énergie des particules mises en jeu, qui est amenée dans le cas d'ions à diminuer à mesure de leur parcours dans le matériau analysé (voir partie 1.2.1.1).

$$[S] = \frac{d(KE_{IN})}{dE_{IN}} \times \frac{1}{\cos(\Theta_{IN})} \frac{dE}{dx}_{IN} + \frac{1}{\cos(\Theta_{OUT})} \frac{dE}{dx}_{OUT} \quad (1.7)$$

Le cas des réactions résonantes (voir partie 1.2.1.3) peut également être traité par des considérations similaires. Il n'en est pas fait état dans ce document : la résolution en profondeur et l'application de ce concept à la détermination de profils en profondeur en utilisant des réactions résonantes sont exposées dans un chapitre de l'Encyclopedia of Analytical Chemistry [Martin et al., 2009a].

1.2.2.2 Résolution en profondeur : estimation statistique

Soit un matériau épais et de composition homogène analysé grâce à une réaction non résonante $A(B,C)$, à des conditions expérimentales fixées. Ce matériau peut être virtuellement décomposé en une succession de couches de matériau de composition homogène, positionnées les unes au-dessus des autres. L_i désigne les couches successives d'épaisseur w_i , numérotées de 1 à n en partant de la surface analysée. Le spectre expérimental qui résulte de l'analyse de ce matériau peut être vu comme la somme de n composantes spectrales S_i regroupant les signaux provenant des différentes couches L_i , comme l'illustre le schéma 1.4. Sur ce schéma, le spectre a été tracé directement en fonction de l'énergie en considérant que l'énergie des particules détectées diminue avec la profondeur (si bien que les indices sont incrémentés de droite à gauche).

Sur la figure 1.4, le signal S_i qui provient des signaux émis dans la couche L_i est la principale contribution au spectre total dans l'intervalle d'énergie $[E_{i+1}, E_i]$. Il est donc naturel d'associer les signaux compris dans cet intervalle à la mesure de la concentration de l'élément A dans la couche L_i . Ce faisant, une erreur est commise, puisque des signaux provenant des couches

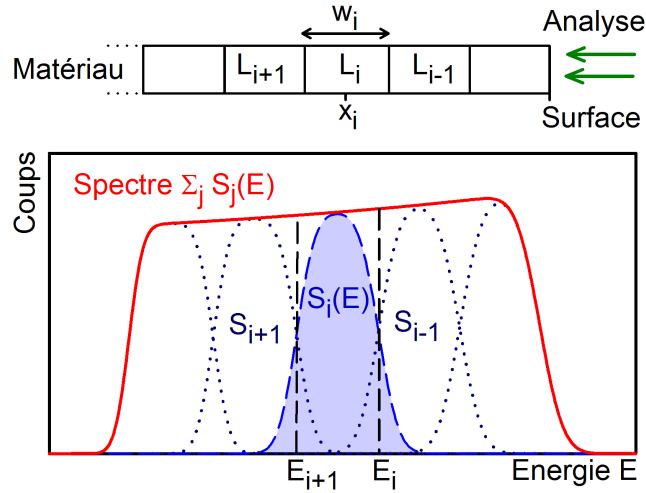


FIGURE 1.4 – Représentation schématique du spectre d’analyse par une réaction non résonante d’un matériau homogène décomposé en plusieurs couches successives.

L_{i+1} et L_{i-1} se trouvent également dans $[E_{i+1}, E_i]$. La probabilité p_i que les ions détectés dans l’intervalle d’énergie $[E_{i+1}, E_i]$ proviennent bien de la couche L_i est ainsi le rapport des coups provenant de L_i sur le nombre de coups total, soit le rapport de l’intégrale de la composante S_i sur l’intégrale du spectre total dans cet intervalle (relation 1.8).

$$p_i = \frac{\int_{E_{i+1}}^{E_i} S_i(E) dE}{\int_{E_{i+1}}^{E_i} \sum_{j \neq i} S_j(E) dE} \approx \frac{\int_{E_{i+1}}^{E_i} S_i(E) dE}{\int_{E_{i+1}}^{E_i} S_{i+1}(E) + S_i(E) + S_{i-1}(E) dE} \quad (1.8)$$

Lorsque la configuration expérimentale est connue, il est possible de faire converger p_i à l’intervalle de confiance désiré en ajustant l’épaisseur des couches successives (en pratique les 2 couches les plus proches) et en simulant les différents signaux spectraux par un logiciel approprié (comme SimNRA [Mayer, 1997]). Lorsque tous les intervalles de confiance p_i correspondent à une incertitude standard, soit lorsqu’ils sont égaux à $\approx 0,6826$, l’épaisseur des couches successives ainsi définies est égale à la résolution en profondeur δx de la technique : dès lors celle-ci correspond à une incertitude standard complémentaire de $\approx 0,3174$ sur la localisation de l’élément détecté A.

Un logiciel baptisé ResNRA a été développé au CNRS/CEMHTI afin d’estimer la résolution en profondeur de techniques d’analyse utilisant des réactions (ion,ion) non résonantes à partir de ces considérations statistiques [Martin et al., 2007b]. Le domaine d’application de ce logiciel est restreint à l’analyse d’un matériau de matrice homogène contenant des concentrations variables d’un élément d’intérêt. Il s’appuie sur des simulations SimNRA [Mayer, 1997], et permet d’ajuster l’incertitude désirée à une valeur autre que l’incertitude standard. L’utilisation d’une incertitude standard s’est néanmoins révélée particulièrement intéressante, car elle a permis d’automatiser de manière fiable la détermination de certains profils en profondeur (voir partie suivante 1.2.2.3).

Depuis lors, un autre logiciel d’estimation de la résolution en profondeur a été conçu par les développeurs de SimNRA : ResolNRA [Mayer, 2008]. Celui-ci repose vraisemblablement sur une estimation de la dispersion en énergie δE , qui permet de remonter à la résolution en profondeur δx

via la relation 1.6. Le calcul nécessite de prendre en compte de nombreuses sources de dispersion, que le logiciel est capable d'estimer, notamment :

- le straggling énergétique des particules incidentes et émises.
- la dispersion en énergie du faisceau d'ions incidents.
- la résolution en énergie du dispositif de détection des produits de réaction.
- la dispersion géométrique de la configuration expérimentale (faisceau incident non ponctuel, variété d'angles de détection sur le détecteur de taille finie,... etc).
- la diffusion multiple des ions.

Les résultats donnés par ResolNRA et ResNRA (en considérant un intervalle de confiance standard pour ce dernier) sont très similaires : cela est naturel dans la mesure où SimNRA et ResolNRA ont été développés par la même équipe et estiment la dispersion en énergie des ions détectés vraisemblablement selon les mêmes formalismes. Or, la dispersion en énergie est implicitement prise en compte dans ResNRA car il s'appuie sur des simulations SimNRA [Martin et al., 2007b].

Cette approche statistique du problème met néanmoins en lumière certains aspects particuliers relatifs à la résolution en profondeur des techniques d'analyse par faisceau d'ions. En premier lieu, la résolution en profondeur peut être définie pour un intervalle de confiance donné, qui peut s'écarter de la valeur standard de 0,6826. L'utilisation d'un intervalle de confiance standard est néanmoins la plus naturelle et permet en outre d'automatiser le processus de détermination des profils en profondeur (voir partie suivante 1.2.2.3). En second lieu, la résolution en profondeur est étroitement liée à la manière de découper le matériau en couches successives. Ainsi, en ajustant la taille des couches de matériau successives à la résolution en profondeur, celle-ci correspond à l'incertitude sur la localisation de l'élément détecté (un profil résultant d'un tel traitement est visible sur la figure 1.9). Un cas pratique d'estimation de la résolution en profondeur et de la détermination d'un profil en profondeur d' ^3He dans le carbure de silicium, tiré de [Martin et al., 2007b], est détaillé dans la partie suivante 1.2.2.3

1.2.2.3 Exemple d'application : profil d' ^3He dans du SiC

Le carbure de silicium est notamment envisagé comme un possible matériau de gainage de combustibles dans les réacteurs de quatrième génération. Or de l'hélium est susceptible de s'accumuler dans ce matériau en pile, notamment du fait de la décroissance α des actinides présents dans le combustible. Ce phénomène est susceptible de conduire à la dégradation voire à la rupture de la gaine en cas de précipitation massive du gaz dans le matériau. Une étude du comportement de l'hélium dans le carbure de silicium a donc été initiée par le CEA/DEC/LLCC (voir par exemple [Sauvage et al., 2007, Vincent et al., 2009]).

L'hélium 3 a été choisi comme simulant de l'hélium 4 du fait qu'il peut être analysé par NRA : des profils de ce gaz en profondeur (dans les premiers microns de la surface du matériau) peuvent notamment être déterminés en utilisant la réaction $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$ (présentée en figure 1.3 page 12), non résonante au sens de l'analyse (cf. partie 1.2.1.3), dans une configuration expérimentale de détection des particules α en coïncidence avec celle des protons [Sauvage et al., 2004]. Dans ce cas précis, le signal issu de la détection des particules α est préféré à celui des protons pour réaliser des profils en profondeur, car la résolution en profondeur de la technique est meilleure ainsi. Cela est essentiellement dû à la perte d'énergie plus élevée des particules α dans le matériau

(en effet résolution en profondeur et pouvoir d'arrêt sont liés entre eux : voir partie 1.2.2.1).

Cependant, comparées aux protons, les particules α vont être détectées dans une partie plus bruitée du spectre, à basse énergie. La détection en coïncidence des particules α avec celle des protons issus des mêmes réactions nucléaires ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ transmis à travers des cibles amincies (quelques centaines de microns) permet de diminuer le bruit de fond des spectres α de plus de 4 ordres de grandeur [Sauvage et al., 2004]. Cette configuration expérimentale est schématisée sur la figure 1.5. Lorsqu'une particule est détectée sur le détecteur annulaire, si un proton énergétique est détecté sur le détecteur arrière à 0° de la direction du faisceau, c'est une particule α . Dans le cas contraire, c'est une particule indésirable et le coup correspondant est éliminé du spectre, ce qui permet de ne conserver sur ce dernier que les signaux α .

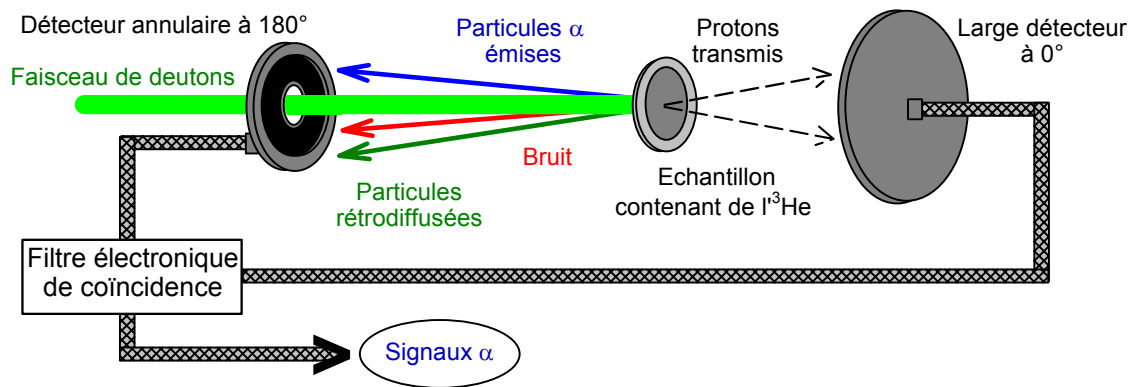


FIGURE 1.5 – Schéma illustrant la détection de particules α en coïncidence avec celle des protons issus de réactions ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ [Sauvage et al., 2004].

La figure 1.7 présente un spectre α issu de l'analyse d'un échantillon de carbure de silicium implanté en ions hélium 3 de 0,5 MeV à une fluence de 10^{15} ions.cm $^{-1}$ [Martin et al., 2007b]. Le matériau est un fritté de densité 3,18. L'échantillon a été aminci à une épaisseur de 300 μm afin que les protons énergétiques émis lors des réactions nucléaires entre les deutons d'analyse et les atomes d' ${}^3\text{He}$ soient transmis au travers. La face polie miroir de l'échantillon a été analysée grâce à un faisceau de deutons de 750 keV. La configuration expérimentale utilisée est détaillée dans [Martin et al., 2007b]. La résolution en profondeur de la technique a été simulée grâce au logiciel ResNRA (voir partie 1.2.2.2) : le résultat de ce calcul est indiqué en figure 1.7.

Le spectre expérimental est ici tracé en fonction de l'énergie : une étape de calibration en énergie de la chaîne électronique de détection telle que présentée en partie 1.3.3.1 a été nécessaire pour obtenir cette représentation.

Dans le cas présent, les concentrations d' ${}^3\text{He}$ à l'intérieur de l'échantillon devraient être de l'ordre de quelques milliers de ppm atomiques tout au plus. L'ensemble de couches élémentaires qui a servi pour reproduire le spectre expérimental a donc été simulé en utilisant SimNRA (voir partie 1.2.2.2) pour une concentration en ${}^3\text{He}$ majorante de 1 %at.. Il est présenté sur la figure 1.8. Chaque simulation reproduit l'analyse NRA d'un matériau SiC pur ne contenant de ${}^3\text{He}$ que sur une petite plage de profondeurs correspondant à une fine couche de composé.

Aux basses énergies, la somme des spectres issus d'un matériau contenant localement de ${}^3\text{He}$ (sur l'épaisseur d'une seule couche) s'écarte légèrement du spectre provenant d'un échantillon

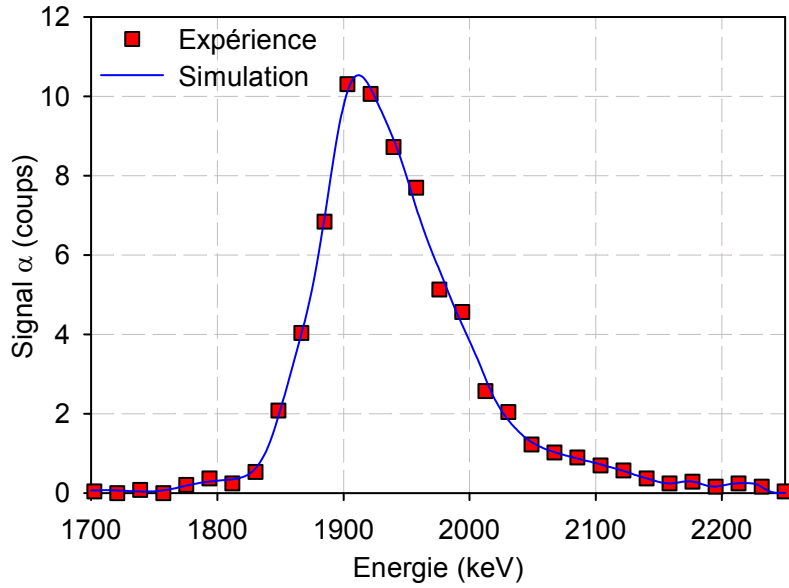


FIGURE 1.6 – Spectre expérimental issu de l’analyse NRA d’un échantillon de carbure de silicium implanté en ^3He et simulation associée [Martin et al., 2007b].

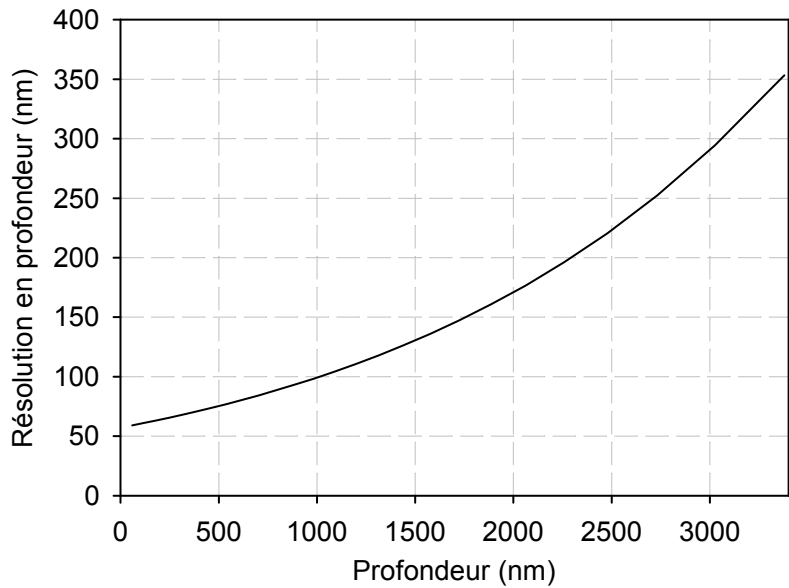


FIGURE 1.7 – Résolution en profondeur de l’analyse NRA d’un échantillon de SiC implanté en ^3He suivant les conditions présentées en [Martin et al., 2007b].

homogène contenant de l’ ^3He dans toute son épaisseur. Cela est naturel, puisque la présence d’ ^3He dans les couches de matériau les plus en surface de l’échantillon (hautes énergies) va modifier le parcours des ions qui pénètrent plus en profondeur (basses énergies). Jusqu’à un niveau de concentration de 1 %at. en ^3He , les modifications demeurent néanmoins marginales, si bien qu’il est possible d’admettre que les spectres totaux sont une combinaison linéaire des spectres issus de la simulation des couches successives. En considérant cela, la détermination des profils a pu être automatisée en minimisant la différence de χ^2 entre le spectre expérimental et la simulation (fit représenté sur la figure 1.6). L’algorithme utilisé converge vers un profil en profondeur physiquement acceptable, sans contrainte sur les concentrations d’ ^3He dans chacune des couches (autre que leur signe, positif). Ce profil est reporté sur la figure 1.9. La largeur des

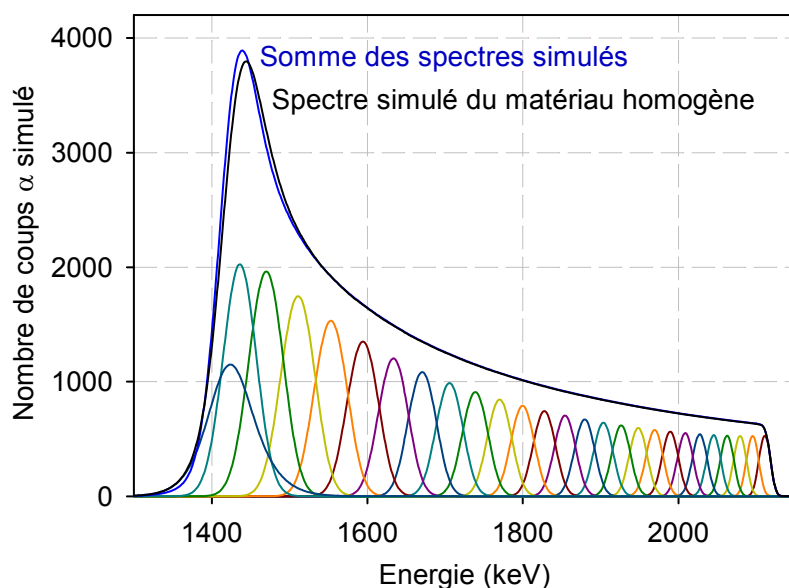


FIGURE 1.8 – Spectres de couches successives de SiC contenant 1 %at. d' ^3He , simulées par SimNRA. La somme de ces spectres est comparée au spectre simulé provenant d'un matériau contenant 1 %at. d' ^3He dans toute son épaisseur.

couches successives alignée ici sur la résolution en profondeur de la technique, qui croît avec la profondeur, correspond à l'incertitude standard sur la localisation spatiale de chacune des mesures de concentration (voir partie 1.2.2.2).

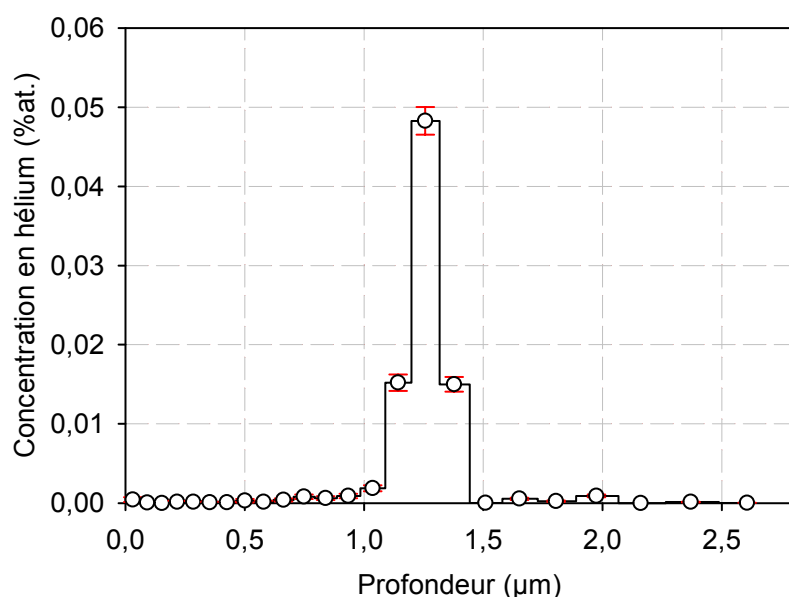


FIGURE 1.9 – Profil en profondeur d'hélium à la surface d'un échantillon implanté à 10^{15} ions. cm^{-2} en $^3\text{He}^+$ de 500 keV.

Cette procédure de détermination automatisée des profils en profondeur a par la suite été mise en œuvre dans plusieurs autres études, comme par exemple le comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium [Martin, 2011], dans les verres nucléaires [Chamssedine et al., 2010], ou encore celui de l'hydrogène dans les matériaux pour la fusion [Khodja et al., 2008]. Son implémentation nécessite cependant l'étude de matériaux qui évoluent dans une gamme de compositions restreinte, dans laquelle les caractéristiques des flux ioniques (pouvoir d'arrêt et straggling : voir

partie 1.2.1) évoluent peu. Ce n'est pas toujours le cas : elle n'a notamment pas pu être appliquée directement pour déterminer des profils de concentration en oxygène dans des échantillons de carbures d'uranium [Raveu, 2014b], dans le cadre de l'étude présentée partie 1.3.

1.2.2.4 Choix d'une configuration expérimentale pour le profilage d'un élément

Les conditions expérimentales d'une technique font référence à la disposition géométrique des différents appareils qui la composent, ainsi qu'aux caractéristiques techniques de ces appareils qui vont impacter les résultats de mesure. En analyse par faisceau d'ions, le choix de l'énergie du faisceau d'analyse incident va être d'une importance considérable. La géométrie va également avoir un impact important sur les résultats : les principaux paramètres géométriques sont les angles que font la direction du faisceau d'analyse avec la normale à la surface de la cible et le détecteur de particules, ainsi que la distance entre l'échantillon et le détecteur. Parfois, un filtre est positionné devant le détecteur afin de stopper certaines particules comme les ions rétrodiffusés (signaux RBS), et dans ce cas, l'épaisseur et la composition du filtre vont considérablement dégrader la résolution en profondeur de la technique en augmentant la dispersion en énergie des particules qui le traversent. Dans une moindre mesure, le fait que le faisceau ait une taille finie et que le détecteur n'est pas ponctuel va contribuer à la dispersion géométrique des ions détectés à différents angles, et donc à leur dispersion en énergie, elle-même reliée à la résolution en profondeur de la technique (voir partie 1.2.2.1).

D'une manière générale, la mise en œuvre d'une configuration expérimentale particulière va influencer sur la résolution en profondeur de la technique. Les conditions expérimentales peuvent donc être optimisées par rapport à la résolution en profondeur, néanmoins d'autres critères sont à prendre en compte dans le cas d'une technique de profilage en analyse par faisceau d'ions en utilisant une réaction non résonante (voir partie 1.2.1.3). Les quatre principaux paramètres qui varient lorsque les caractéristiques de la configuration expérimentale changent sont :

1. La sensibilité de la technique, qui va permettre de savoir à partir de quelle concentration un élément peut être détecté. Elle est reliée à la statistique de l'analyse, c'est-à-dire au nombre de particules reçu sur le détecteur qui constituent le signal d'intérêt. Or, le temps d'analyse ne peut être étendu à l'infini d'autant plus que le faisceau d'ions incidents endommage fortement la cible localement, et peut finir par en changer la composition voire par y former un cratère [Martin et al., 2012a]. Dans le cas de la mise en œuvre de réactions nucléaires présentant des sections efficaces relativement faibles, il est donc particulièrement important de maximiser le signal reçu par unité de temps dans des conditions de faisceau données.
2. Le rapport signal sur bruit doit être autant que possible maximisé. Un fort bruit de fond ou la présence de signaux parasite, qui peuvent par exemple résulter du fait que les signaux d'intérêt sont détectés à une énergie trop faible, vont en effet impacter la précision des mesures et influencer sur la sensibilité de la technique. En général, le bruit de fond est induit par les particules émises par l'activité des matériaux environnants et par des particules d'origine cosmique qui arrivent sur le détecteur. Dans ce cas, celui-ci s'estompe à mesure que l'énergie augmente : il est alors intéressant de maximiser l'énergie des particules détectées. Lorsque des réactions entre les ions incidents et la cible produisent des signaux indésirables susceptibles d'interférer avec le signal d'intérêt, cette optimisation est plus délicate (cf. partie 1.3.1.2).
3. La résolution en profondeur de la technique et son évolution dans l'intégralité de la pro-

fondeur sondée par les ions.

4. La profondeur sondée qui est limitée soit par la profondeur de pénétration des ions incidents lorsqu'ils atteignent une énergie faible pour laquelle la section efficace de la réaction considérée est nulle, soit par la capacité des produits de réaction à ressortir de l'échantillon lors de leur trajet vers le détecteur. Dans le premier cas, la profondeur sondée x_{max} s'exprime suivant la relation 1.9 avec E_r l'énergie à laquelle la section efficace de la réaction considérée est nulle et θ l'angle qui sépare la direction du faisceau de la normale à la surface de la cible.

$$x_{max} = \cos(\pi - \theta) \int_{E_0}^{E_r} \exp(-2\tau(E)) \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad (1.9)$$

Les plages de variations des différents paramètres qui définissent une configuration expérimentale sont très souvent restreintes par des contraintes externes, ce qui réduit le domaine à explorer lors du processus d'optimisation. Par exemple, dans le cas de l'analyse de l' ^3He dans du SiC exposé précédemment (voir partie 1.2.2.3), la détection en coïncidence des deux produits issus des réactions $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$ imposent la disposition des détecteurs de part et d'autre de l'échantillon (voir figure 1.5 page 16). Au-delà de ces considérations, ce sont les quatre critères qui viennent d'être exposés qui ont permis d'optimiser les configurations expérimentales présentées dans ce mémoire.

1.3 Technique d'analyse élémentaire locale de composés M-C-O avec profil en oxygène

1.3.1 Généralités

1.3.1.1 Contexte de développement

La thèse de Mme Gaëlle Raveu [Raveu, 2014b] a consisté à fabriquer des échantillons de carbure d'uranium de pureté et de microstructure maîtrisées dans le but de réaliser des études de R&D sur ce type de matrice (voir partie 2.2). L'objectif était de tenter de disposer d'un matériau modèle qui permette de s'affranchir des difficultés liées à la présence de Pu entrant dans la composition des combustibles mixtes (U,Pu)C, dont l'utilisation est envisagée dans les réacteurs de quatrième génération (en particulier dans les réacteurs à neutrons rapides à caloporteur gaz).

Par ailleurs, ce type de combustible carbure est connu pour absorber les impuretés et notamment l'oxygène présent dans son environnement. Or, l'oxydation du monocarbure d'uranium induit la corrosion du composé qui peut aller jusqu'à la perte de son intégrité par décohésion des grains [Peakall and Antill, 1962]. Dans ce contexte, il a fallu se doter d'une technique qui permette de caractériser la présence de cette impureté dans le composé. Celle-ci devait permettre à la fois de quantifier l'oxygène qui compose les échantillons de carbures fabriqués, mais aussi de discuter de l'origine de la présence de cette impureté eu égard à sa localisation dans le matériau. En effet, la présence de plus d'oxygène en surface est plutôt susceptible d'indiquer une contamination par l'environnement, tandis qu'une concentration constante ou qui croît en profondeur

proviendra plutôt d'une contamination intervenant pendant la fabrication du fritté. L'objectif était donc de mettre en place une technique d'analyse de l'oxygène ayant la meilleure résolution en profondeur possible afin de mieux comprendre quel rôle jouent les conditions de fabrication sur les teneurs en oxygène.

Les techniques qui reposent sur la détection de rayons X provenant de la désexcitation des électrons des atomes présents dans les échantillons, telles que l'EPMA (microsonde électronique), ont une faible sensibilité aux éléments légers tels que le carbone ou l'oxygène. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) peut permettre d'établir des profils en profondeur d' ^{18}O ou d' ^{16}O , comme cela a été le cas sur du combustible oxyde [Garcia et al., 2010]. Cependant, cette technique requiert l'usage d'un standard interne ou externe afin d'être quantitative. L'interprétation des résultats est ainsi particulièrement difficile dans le cas de composés dont l'homogénéité chimique et structurale n'est pas assurée. Or, dans le cas présent, les conditions de fabrication du carbure restaient à optimiser et il fallait que la technique permette de déceler la présence d'hétérogénéités en composition, pouvant éventuellement correspondre à la présence de phases non désirées.

Les analyses par faisceaux d'ions constituaient dans ce cadre une piste intéressante car rassemblant de nombreux atouts en comparaison des techniques précédemment évoquées. Elles peuvent tout d'abord être sensibles aux éléments légers via l'utilisation de réactions nucléaires. Elles sont ensuite généralement peu sensibles à la texture des échantillons ou à leur homogénéité en composition [Nsouli et al., 2010]. Elles ont aussi l'avantage d'être relativement peu destructives (moins que le SIMS), et sont en principe quantitatives à partir du moment où les sections efficaces des réactions mises en œuvre sont connues. C'est donc ce type d'analyse qui a été implémenté sur le carbure d'uranium, jusqu'à présent sur la microsonde du CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL [Khodja et al., 2001] schématisée sur la figure 1.10.

1.3.1.2 Principe

Les réactions nucléaires habituellement mises en œuvre pour détecter du ^{16}O sur des accélérateurs d'ions légers classiques (délivrant des faisceaux d'ions hydrogène, deutérium ou hélium de l'ordre du MeV) sont les réactions non résonantes $^{16}\text{O}(d,p_0)$, $^{16}\text{O}(d,p_1)$ et $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ (les indices sur les produits de réaction désignant leur état d'excitation). A notre connaissance, ces réactions n'avaient jamais été appliquées à des matériaux contenant du carbone. La détermination de profils en profondeur d'oxygène sur quelques microns devrait être possible en utilisant la réaction $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$, avec une bonne résolution en profondeur liée à la perte d'énergie importante des particules α dans le matériau (voir partie 1.2.2.1), mais les protons issus des réactions $^{12}\text{C}(d,p)$ sont émis dans la même gamme d'énergie et devraient recouvrir les signaux α de l'oxygène.

Les réactions mettant en jeu des protons peuvent être utilisées (voir par exemple [Pellegrino et al., 2013]), cependant la résolution en profondeur de la technique avec cette réaction est relativement faible. Cela a été confirmé [Raveu, 2014b] par des calculs effectués grâce au logiciel ResNRA [Martin et al., 2007b]. En effet, la résolution en profondeur de ce type de technique est essentiellement due à la perte d'énergie des produits de réaction émis au sein du matériau analysé (voir partie 1.2.2.1) : Or le pouvoir d'arrêt des matériaux vis-à-vis des protons est plus faible que celui des particules α .

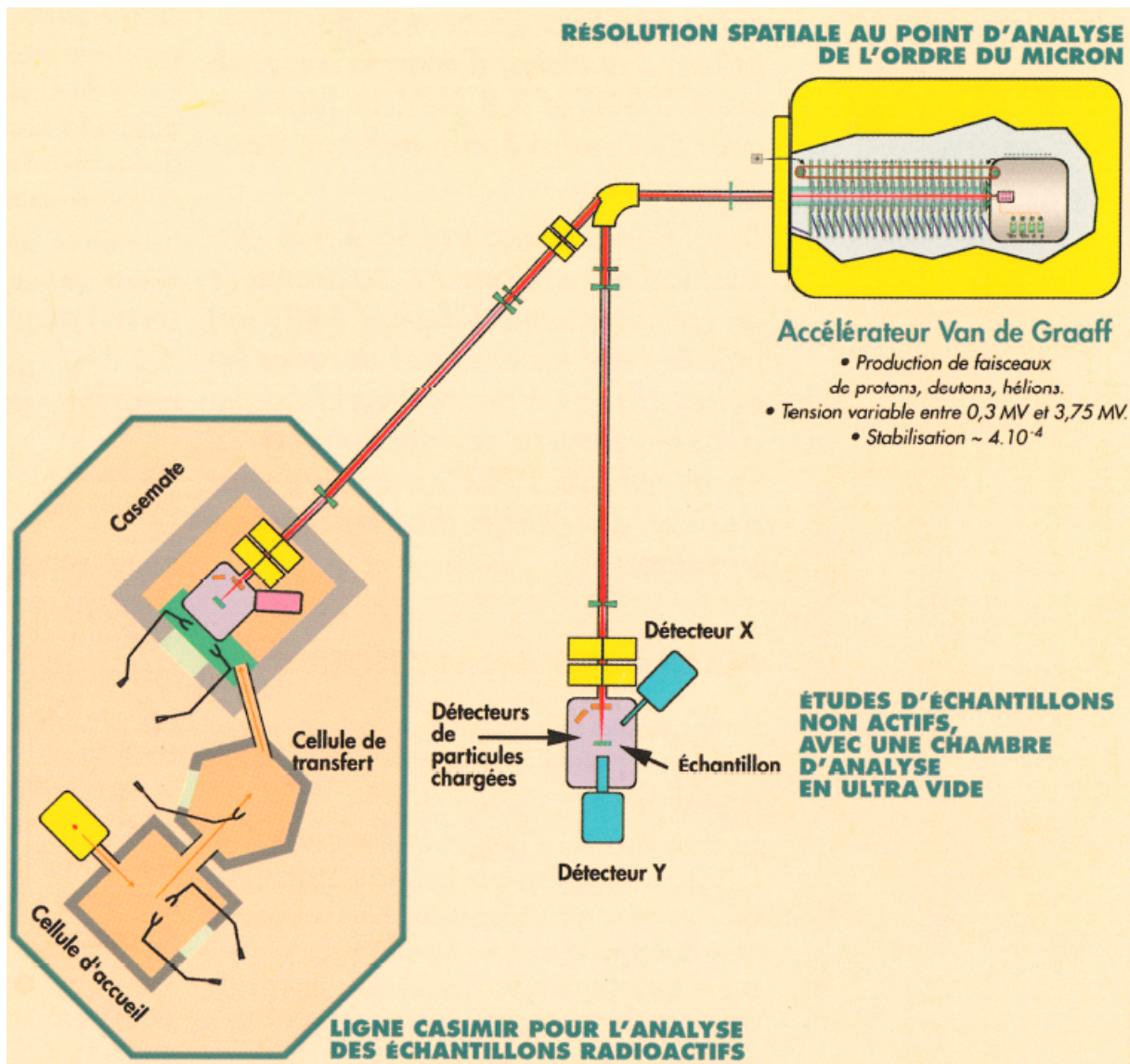


FIGURE 1.10 – Schéma de la microsonde nucléaire du CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL [Khodja et al., 2001].

La réaction $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ a déjà été utilisée pour déterminer des profils de concentration en oxygène à la surface d'échantillons de silicium oxydés en température [Tuross et al., 1973]. En revanche, elle n'avait apparemment jamais été utilisée dans un matériau carboné, probablement du fait que la réaction $^{12}\text{C}(d,p_0)$ émet des protons dans la même gamme d'énergie que les α issus des réactions avec l'oxygène. Cette juxtaposition de signaux est illustrée sur la figure 1.11, qui montre le spectre d'analyse d'un échantillon de TiCO simulé par SimNRA [Mayer, 1997] (faisceau de deutons de 1 MeV normal à l'échantillon, détection à 165° de la direction du faisceau avec une résolution de 15 keV [Martin et al., 2014b]).

Ce recouvrement de signaux va être d'autant plus problématique que le résidu de signal $^{12}\text{C}(d,p_0)$ vers les basses énergies devrait être plus étalé que sur la figure 1.11. En effet, le straggling des particules a généralement tendance à être sous-évalué par les logiciels de simulation à mesure que la perte d'énergie des particules est importante, c'est-à-dire à mesure que l'on s'écarte de l'approximation gaussienne (cf. partie 1.2.1.2).

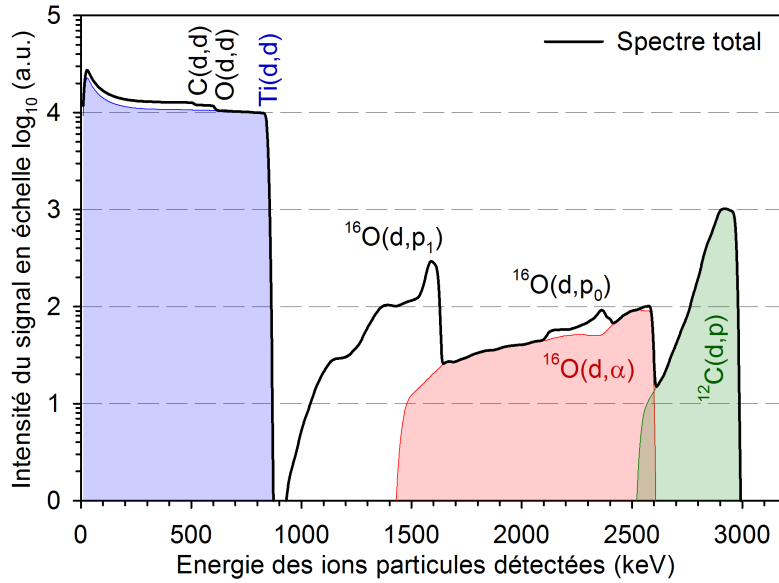


FIGURE 1.11 – Simulation du spectre de l'analyse d'un échantillon de TiCO grâce au logiciel SimNRA [Mayer, 1997].

Des dispositifs de détection particuliers sont donc nécessaires pour séparer les signaux de l'oxygène et du carbone. Cette séparation a été réalisée par différents moyens originaux [Raveu, 2014b] sur la base de deux principes, pour lesquels un exemple de configuration expérimentale a été choisi dans le cadre de ce mémoire (voir partie 1.3.2) :

1. La pénétration moyenne des α et des protons dans le détecteur vont être différentes. En utilisant un dispositif de détection suffisamment fin, il est en principe possible de faire en sorte que les particules α s'y arrêtent tandis que les protons vont continuer leur parcours [Martin et al., 2014b]. Ainsi, les protons qui n'auront pas perdu toute leur énergie dans l'épaisseur active du dispositif de détection composeront un signal relégué à basse énergie, qui n'interférera plus avec le signal α de l'oxygène.
2. Le pouvoir d'arrêt du détecteur vis-à-vis des α va être très supérieur à celui des protons. Il est donc possible de les discriminer en plaçant un dispositif devant le détecteur capable de déceler les écarts de pouvoir d'arrêt entre les différentes particules incidentes. Ce dispositif comprend en entrée un détecteur extrêmement fin à travers lequel les α et les protons vont être transmis : le dépôt d'énergie dans cette fenêtre d'entrée sera plus ou moins grand en fonction de son pouvoir d'arrêt qui varie suivant le type de particules, ce qui permettra de les distinguer. Le dépôt d'énergie des particules se déroule ensuite dans un deuxième détecteur plus épais. Cette configuration est donc constituée de deux détecteurs l'un derrière l'autre, dans un montage qualifié de télescope.

Il faut cependant noter que dans le cadre de l'analyse d'un composé contenant des atomes d'U, de C et d'O en quantités indéterminées, la seule considération des signaux NRA de l'oxygène est insuffisante pour traiter les spectres expérimentaux. En effet la trajectoire des ions dans le matériau va être très dépendante de la densité en atomes lourds de la cible, il faut donc que celle-ci soit également connue. Il est donc nécessaire de considérer, en plus du signal NRA de l'oxygène, les signaux NRA du carbone $^{12}\text{C}(d,p_0)$ et RBS de l'uranium $\text{U}(d,d)$ afin de déterminer la composition de la matrice du matériau analysé. Les 3 signaux issus des réactions avec l'oxygène, le carbone et l'uranium constituent ainsi à eux trois un système d'équations implicites desquelles les densités en carbone, en atomes lourds et le profil en profondeur de l'oxygène peuvent être déduits. Un tel traitement est inhabituel dans le domaine de l'analyse par faisceau d'ions et a

fait l'objet d'un développement algorithmique spécifique détaillé dans la partie [1.3.3](#).

1.3.2 Mise en œuvre expérimentale

1.3.2.1 Utilisation d'un dispositif à faible épaisseur active de détection

Un détecteur annulaire de 300 mm² fourni par Canberra® a été utilisé pour séparer les signaux ¹⁶O(d,α₀) et ¹²C(d,p₀). Il est constitué d'une fine couche de silicium de haute résistivité d'environ 60 μm d'épaisseur fabriqué par croissance épitaxiale sur un semi-conducteur de faible résistivité. Comme seule la couche supérieure du détecteur est active pour la détection des particules, l'énergie des protons qui sont transmis au travers sera égale à la seule fraction de leur énergie qu'ils ont perdu dans cette couche. Le signal protons du carbone est ainsi réduit à plus basse énergie de telle manière à ne plus gêner la détection de l'oxygène. Il a été disposé à 170° de la direction du faisceau incident, lui-même normal à la surface de l'échantillon analysé.

L'inconvénient de ce dispositif est sa résolution en énergie dégradée (estimée à 70 keV [[Raveu, 2014b](#)]) en comparaison avec celle d'un détecteur classique en silicium massif (de l'ordre de 10 - 20 keV pour un PIPS, « Planar Implanted Pure Silicon »). Aucun filtre n'a donc été disposé devant ce dernier afin de ne pas encore dégrader la résolution en profondeur de la technique. Dans ces conditions, la résolution du détecteur s'avère être de loin la principale source d'incertitude sur la localisation des mesures de concentration d'oxygène réalisées : elle impose une valeur de résolution en profondeur de la technique évoluant peu avec la profondeur, d'environ 120 nm (qui correspond au final à l'épaisseur des barres d'histogramme sur le profil obtenu, voir figure [1.21](#) page [33](#)).

Dans le cas de l'analyse d'UC, la présence d'atomes d'uranium particulièrement lourds induit un rendement de rétrodiffusion des deutons d'analyse très élevé, celui-ci évoluant en Z² [[Tesmer and Nastasi, 1995](#)]. Le signal U(d,d) va donc former un front de signal très intense qui va s'étendre quasiment jusqu'à l'énergie des deutons incidents. Dans ces conditions, la possibilité que deux deutons arrivent à peu près au même moment sur le détecteur est réelle : lorsque cela arrive, la chaîne analogique de traitement du signal code les deux signaux comme un seul, à une énergie égale à la somme de l'énergie des deux ions. Pour limiter ce phénomène, le courant d'analyse a été limité à des valeurs très faibles (700 pA d'²H⁺) et la surface active du détecteur a été drastiquement réduite en y apposant un écran partiel en aluminium, comme le montre la figure [1.12.b](#). A l'avenir, il serait plus opportun d'utiliser une collimation de même surface active qui reste annulaire afin de réduire la dispersion géométrique.

Un signal d'empilement (cf. partie [1.3.2.2](#)) double se forme néanmoins inévitablement entre l'énergie maximale du front de rétrodiffusion et deux fois cette énergie. Cela a limité l'énergie du faisceau d'analyse à 960 keV (soit 1920 keV en deutons moléculaires ²H₂⁺ pour des raisons de stabilité du faisceau liées à l'accélérateur du CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL), puisqu'à plus haute énergie, l'empilement empièterait fortement sur le signal α de l'oxygène. Dans ces conditions, le signal protons du carbone se retrouve néanmoins dans l'empilement, comme le montre le spectre expérimental d'un échantillon de carbure d'uranium oxydé présenté en figure [1.13](#).

La figure [1.13](#) montre le spectre tel qu'il peut être visualisé lors de l'acquisition : dans sa

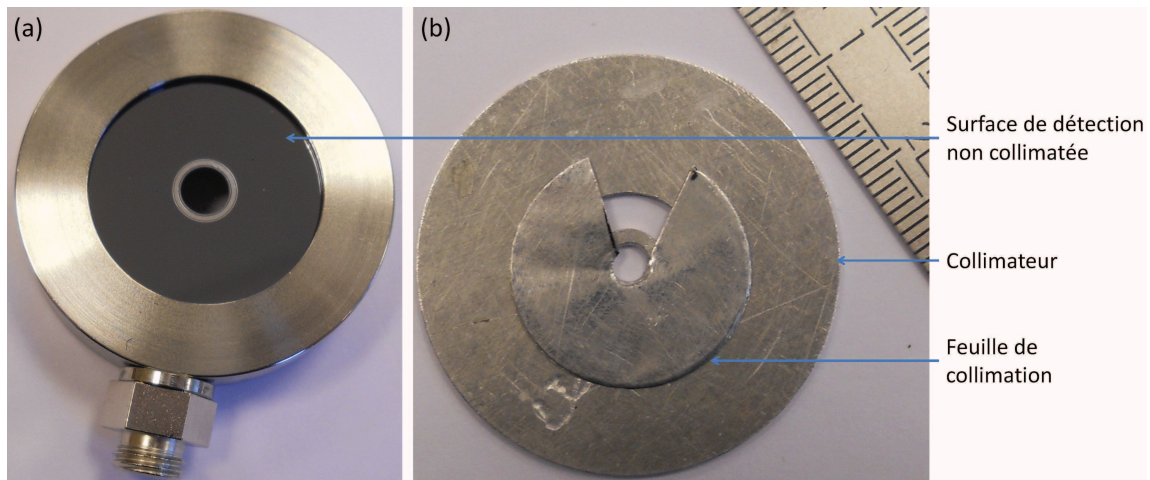


FIGURE 1.12 – Photos [Raveu, 2014b] du détecteur annulaire à faible épaisseur active (a) et de l'écran utilisé pour réduire la surface de détection (b).

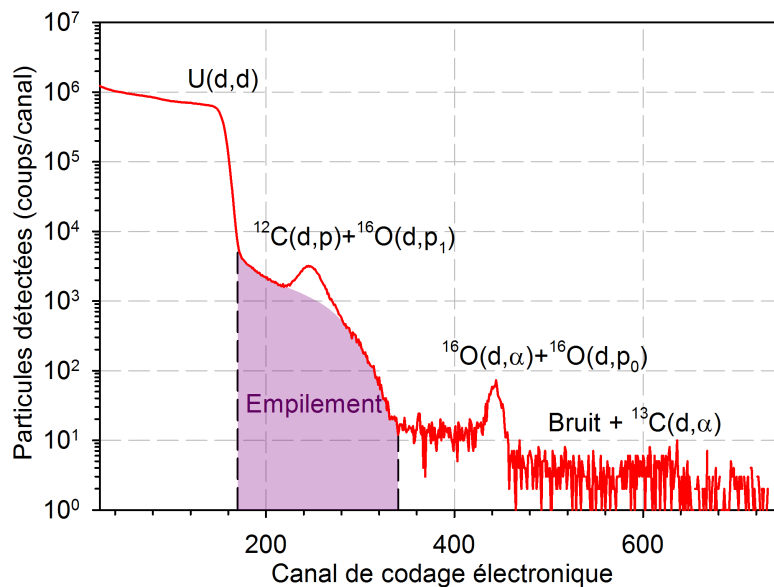


FIGURE 1.13 – Spectre expérimental d'un échantillon de carbure d'uranium oxydé [Martin et al., 2014b] analysé par NRA en deutons de 960 keV.

forme brute le signal est tracé en fonction des canaux de codage de la chaîne électronique de détection. Une étape de calibration est nécessaire pour obtenir la correspondance entre les canaux et l'énergie des particules détectées, décrite en partie 1.3.3.1. Un bruit non négligeable est aussi présent à droite du signal α de l'oxygène. Le signal dû au ^{13}C étant en principe très faible, celui-ci provient principalement des α de décroissance des atomes d'uranium présents dans la cible (isotopes 238, 235 et 234 émettant des α entre 4,27 et 4,86 MeV). Ceux-ci vont former un fond de signal continu entre l'origine et le canal correspondant à leur énergie d'émission sur les spectres expérimentaux [Raveu, 2014b]. Dans le cadre de ce mémoire, ce bruit peut être négligé : il a néanmoins dans certains cas fallu le soustraire des spectres expérimentaux quand il s'est avéré significatif [Raveu, 2014b].

Ci-dessous sont réunis les détails de la configuration expérimentale utilisée comprenant un dispositif à faible épaisseur active de détection et dont les résultats sont présentés dans ce do-

cument. Ces paramètres sont tous pris en compte par le logiciel SIMNRA [Mayer, 1997] qui a permis d'interpréter les spectres expérimentaux pour déduire la composition des échantillons (voir partie 1.3.3.3) :

- Angle du faisceau incident avec la normale à la surface de l'échantillon : 180° .
- Surface de détection après collimation : $15,88 \text{ mm}^2$.
- Distance entre le détecteur et l'échantillon : 36 mm .
- Angle moyen de détection : $170,3^\circ$.
- Angle solide de détection après collimation : $12,254 \text{ msr}$.
- Dimensions moyennes du faisceau (mesure décrite dans [Martin, 2011]) : $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$.
- Courant caractéristique du faisceau : 700 pA en deutons de 960 keV .
- Pression à l'intérieur de la chambre d'analyse : 10^{-7} mbar .

1.3.2.2 Utilisation d'une fenêtre et d'un détecteur en configuration télescope

Dans ce cas, le détecteur utilisé est de type télescope. Cela signifie qu'il est constitué par la succession de deux détecteurs : un premier détecteur frontal très fin (fenêtre d'entrée) et un détecteur arrière dans lequel les particules transmises au travers du premier terminent leur parcours. L'épaisseur du détecteur frontal a été estimée à $7,64 \mu\text{m}$ de silicium [Raveu, 2014b]. Il est ici utilisé comme un filtre pour distinguer les signaux α des protons et des deutons par la suite transmis et détectés dans le détecteur arrière. La résolution énergétique du détecteur frontal a été estimée à 45 keV , tandis que celle du détecteur arrière est donnée à environ 25 keV .

Pour séparer ces différents signaux, la perte d'énergie des particules dans la fenêtre d'entrée est ici utilisée. Le principe mis en œuvre ici est le même que celui qui est appliqué pour mesurer des pouvoirs d'arrêt [Whitlow et al., 1998]. Les pouvoirs d'arrêt du silicium vis-à-vis des protons et des particules α étant différents, des quantités d'énergie très différentes sont perdues dans le détecteur frontal très fin. Ces particules perdront ensuite le reste de leur énergie dans le détecteur arrière. Ces particules peuvent être suivies lors de leur passage dans les deux détecteurs par coïncidence (analyse logicielle), lorsque les signaux qu'elles y génèrent sortent de la chaîne d'acquisition quasiment en même temps. Ainsi, en fonction de l'énergie perdue par la particule, qui dépend du pouvoir d'arrêt, il est possible de déterminer sa nature (particules α ou protons).

Les deutons des signaux U(d,d) sont soumis à des pouvoirs d'arrêt relativement proches de ceux des protons (même Z). En revanche, les deutons sont émis à plus faible énergie, si bien qu'ils leur en reste moins après transmission à travers le filtre. En regroupant les particules en fonction de l'énergie qu'elles ont perdue dans le filtre et de celle qu'elles ont laissée dans le détecteur arrière, il est possible de les distinguer. Cela est illustré par la figure 1.14, résultat d'un traitement réalisée par le logiciel d'acquisition à partir des spectres d'analyse d'un échantillon d'UC oxydé (en utilisant des paramètres de calibration en énergie sommaires, évalués en cours d'expérience).

Dans cette configuration, les signaux d'empilement provenant de la détection simultanée de deutons issus de réactions U(d,d) auront les mêmes caractéristiques que les deutons en ce qui concerne le partage de leur énergie dans les deux détecteurs consécutifs. Ainsi, même si l'empilement s'étale jusqu'à une énergie élevée, il pourra donc être facilement séparé des signaux α . C'est pourquoi l'énergie des deutons incidents a pu être augmentée à 2025 keV par rapport à la configuration présentée précédemment (voir partie 1.3.2.1). Cela a été réalisé dans le but de

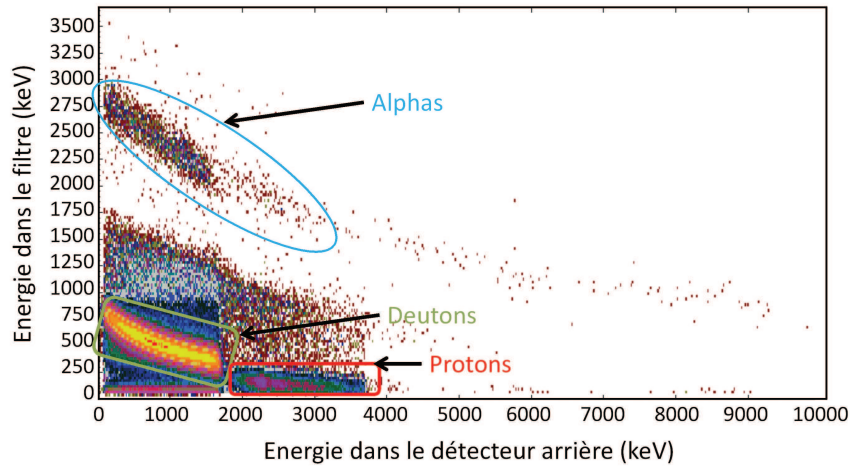


FIGURE 1.14 – Représentation du signal par rapport à l'énergie perdue par les particules dans le détecteur frontal en fonction de l'énergie perdue dans le détecteur arrière. Les pixels de différentes couleurs correspondent à des nombres de coups distincts (échelle logarithmique). Les trois groupes de particules deutons, protons et α ségrègent dans des zones du graphique bien distinctes.

sonder la plus grande profondeur possible, mais aussi d'augmenter la sensibilité de la technique (la section efficace de la réaction étant plus élevée autour de cette énergie). Ci-dessous est détaillée la configuration expérimentale mise en œuvre lors de l'utilisation de la détection télescopique présentée, tous ces paramètres permettant d'interpréter au plus près par simulation les spectres expérimentaux mesurés (voir partie 1.3.3.1) :

- Angle du faisceau incident avec la normale à la surface de l'échantillon : 180° .
- Surface de détection : 150 mm^2 .
- Distance entre le détecteur et l'échantillon : 36 mm.
- Angle de détection : environ 135° .
- Angle solide de détection après collimation : 115,74 msr.
- Dimensions moyennes du faisceau : $2,3 \times 2,3 \mu\text{m}^2$.
- Courant caractéristique du faisceau : 150 pA en deutons de 2025 keV.
- Pression à l'intérieur de la chambre d'analyse : 10^{-7} mbar.

1.3.3 Traitement des données expérimentales

1.3.3.1 Calibration en énergie des chaînes de détection

Les impulsions électriques résultant de la détection des particules sont amplifiées et intégrées en un signal dont l'amplitude est en principe une fonction proportionnelle à l'énergie déposée dans le détecteur. La distribution de particules détectées résultante est répartie sur un nombre fini de canaux (ici 1024). La conversion du numéro de canal en énergie est appelée la calibration en énergie du détecteur (c'est plus exactement la calibration de toute la chaîne électronique associée) et elle constitue une première étape nécessaire dans le traitement des données obtenues pour obtenir les profils de concentration en profondeur. Il est nécessaire de faire cette calibration pour chaque configuration expérimentale, afin d'obtenir la correspondance entre le numéro de canal et l'énergie.

L'énergie d'émission des particules d'intérêt issues de chaque type de réaction peut être calculée en connaissant la cinématique et la chaleur de la réaction associée. Cette valeur d'énergie est caractéristique des signaux émis en extrême surface des échantillons. Ces signaux sont généralement corrélés aux fronts de surface correspondant aux différentes réactions sur les spectres. A titre illustratif, le signal RBS brut obtenu suite à l'analyse d'un échantillon d'UC est montré en figure 1.15. L'énergie d'émission des deutons rétrodiffusés sur l'uranium à 170° , d'environ 928 keV pour des deutons incidents à 960 keV, correspond ici au canal situé au milieu du front du signal.

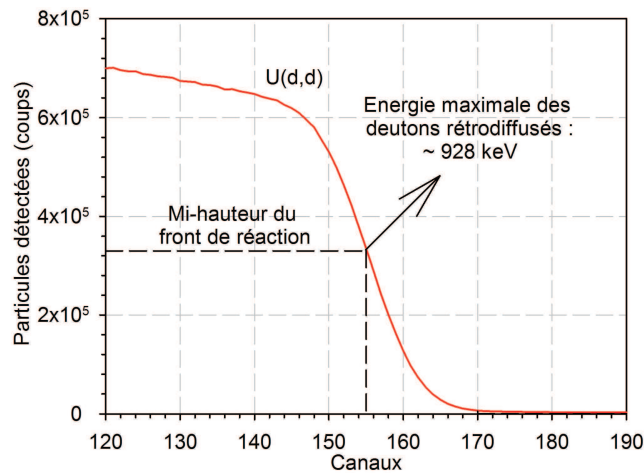


FIGURE 1.15 – Signal expérimental U(d,d) de surface issu de l'analyse d'un échantillon d'UC.

Le front du signal U(d,d) n'est pas parfaitement abrupt du fait de la dispersion énergétique des ions détectés. La simulation par SimNRA [Mayer, 1997] de la pente du front, caractéristique de cette dispersion, a permis d'estimer la résolution en énergie des dispositifs de détection mis en œuvre à chaque fois que cela fut possible [Raveu, 2014b]. La courbe de calibration qui permet de relier les canaux et l'énergie est simplement construite en reportant sur un graphique les valeurs d'énergie en fonction du canal pour plusieurs réactions. Sur la figure 1.16 est présentée la calibration en énergie du dispositif à faible épaisseur active de détection (voir partie 1.3.2.1). Les points de calibration sont ici classiquement alignés suivant une droite.

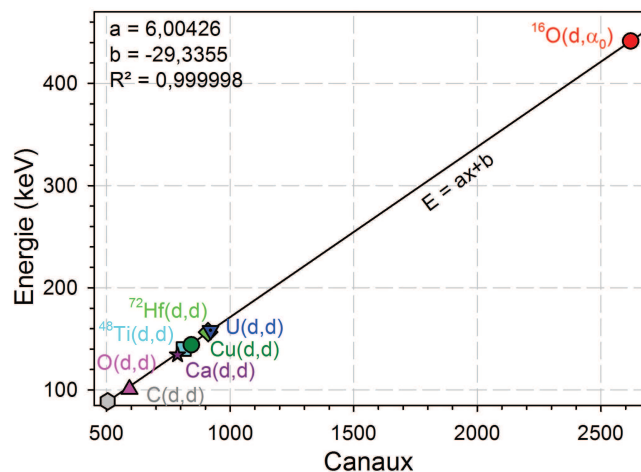


FIGURE 1.16 – Droite de calibration de la chaîne de détection lors d'une analyse utilisant le détecteur à faible épaisseur active [Raveu, 2014b]. Le coefficient de corrélation de la régression linéaire effectuée est ici donnée pour les signaux Ti(d,d), Hf(d,d), U(d,d) et $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$.

Lors de l'utilisation de deux détecteurs en télescope (voir partie 1.3.2.2), c'est bien le détecteur arrière qu'il a fallu calibrer en énergie pour déterminer les profils de concentration en ^{16}O . Les particules perdent cependant dans ce cas une certaine quantité d'énergie dans le détecteur frontal utilisé pour sélectionner les signaux des différents types (deutons, protons ou α), et son épaisseur doit donc être bien connue. En effet, il est essentiel de savoir quelle quantité d'énergie les ions ont perdu dans la fenêtre d'entrée afin de pouvoir estimer l'énergie à laquelle vont sortir les fronts des différents signaux. Dans ce cas, l'épaisseur du détecteur frontal a constitué une inconnue du problème et a été estimée en considérant que les points de calibration doivent être autant que possible alignés suivant une droite [Raveu, 2014b].

1.3.3.2 Choix des données nucléaires

Les réactions nucléaires qui vont intervenir entre les éléments contenus dans le composé M-C-O et les deutons du faisceau d'analyse incident sont des réactions sur l'oxygène et le carbone, à savoir $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$, $^{16}\text{O}(d,p_0)$, $^{16}\text{O}(d,p_1)$, $^{12}\text{C}(d,p_0)$, $^{13}\text{C}(d,\alpha_0)$ et $^{13}\text{C}(d,\alpha_1)$. Du carbone 13 est présent à hauteur de 1,07 %at. dans le carbone naturel et va réagir avec les deutons. Les sections efficaces de ces réactions doivent être connues afin que les signaux spectraux correspondants puissent être simulés, car ils sont d'intérêt ou sont susceptibles d'interférer avec les signaux d'intérêt. Parfois, plusieurs mesures de section efficace différentielle à des angles variés par rapport à la direction des ions incidents ont été publiées dans la littérature. Par exemple, sur la figure 1.17 sont reportées les sections efficaces différentielles de la réaction non résonante $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ mesurées pour un angle de diffusion autour de 165° .

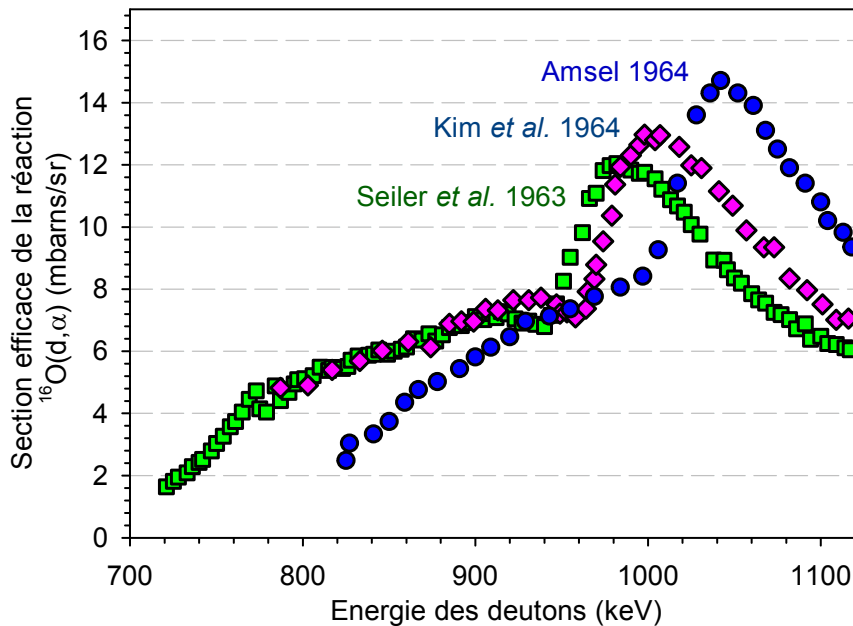


FIGURE 1.17 – Sections efficaces différentielles de la réaction $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ mesurée à un angle proche de 165° entre 700 keV et 1120 keV.

Il faut donc parfois choisir quelle section efficace va être considérée lors de la simulation des spectres expérimentaux. Ici va être présenté à titre illustratif le choix de la section efficace de la réaction $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ pour une configuration expérimentale d'analyse avec des deutons de 960 keV, parmi toutes celles qui sont reportées sur la figure 1.17. Un choix de section optimal nécessite de

considérer les trois critères suivants :

1. Il est conseillé de choisir une section efficace confirmée par d'autres mesures (comme c'est le cas de toute donnée expérimentale). Concernant la réaction $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$, deux sections efficaces se superposent relativement bien [Seiler et al., 1963, Kim et al., 1964] tandis que la section mesurée par Amsel [Amsel, 1964] présente un décalage en énergie avec ces dernières.
2. L'étendue de la gamme d'énergie sur laquelle la section efficace a été mesurée doit être adaptée aux besoins de l'analyse. Dans le cas exposé ici, les deutons incidents de 960 keV vont perdre leur énergie en pénétrant dans le matériau. La section efficace doit donc avoir été mesurée à 960 keV ainsi qu'en-deçà. La section efficace de Seiler *et al.* [Seiler et al., 1963] a été mesurée à partir de 720 keV alors que les autres mesures ne commencent qu'entre 780 et 820 keV.
3. Enfin, il est bien sûr préférable de choisir une section efficace avec un bon échantillonnage de mesures dans la gamme d'énergie d'intérêt pour l'analyse. La section efficace de Seiler *et al.* [Seiler et al., 1963] est la section la mieux échantillonnée jusqu'à 960 keV.

La section efficace de Seiler *et al.* [Seiler et al., 1963] présente le plus d'avantages dans la configuration expérimentale présentée. Les conditions d'analyse sont ici représentatives des premières expériences de détermination de profils d'oxygène par NRA qui ont été réalisées sur des échantillons de carbure d'uranium [Martin et al., 2014a] : dans ce cas, c'est donc cette section qui a été choisie pour simuler le signal α de l'oxygène. De manière générale, les sections efficaces ont toujours été sélectionnées en considération de critères similaires dans le cadre du travail exposé ici.

1.3.3.3 Algorithme de traitement des spectres

Comme évoqué précédemment dans la partie 1.3.1.2, il est nécessaire de connaître la composition de la matrice avant d'envisager de déterminer un profil d'oxygène en profondeur à partir de la simulation du signal α correspondant. Pour cela, les signaux $^{12}\text{C}(d,p_0)$ et $\text{U}(d,d)$ vont devoir être simulés. Le premier signal permet de connaître la stœchiométrie C/U des échantillons tandis que le nombre de deutons rétrodiffusés sur les atomes d'uranium constitue un très bon standard de la charge d'analyse (grande statistique de comptage).

La charge d'analyse totale a néanmoins été mesurée en intégrant le courant circulant entre l'échantillon cible et la terre. Les électrons secondaires émis sous faisceau sont censés être collectés en polarisant le porte échantillon (+ 40 V). Malgré ces dispositions, ce type de mesure de charge d'analyse est connue pour être relativement peu précis, et il faut des dispositifs de calibration par cage de Faraday et interception du faisceau en ligne pour limiter l'incertitude sur la charge en deçà de 5 % [Martin, 2011]. C'est pourquoi la charge d'analyse Q a ici été considérée comme une inconnue.

Dans la première étape de l'algorithme, le matériau est considéré comme étant exempt d'oxygène. Dans cette hypothèse, les signaux des deux réactions $^{12}\text{C}(d,p_0)$ et $\text{U}(d,d)$ sont reproduits grâce au logiciel SimNRA [Mayer, 1997] par ajustement du rapport C/U et de la charge d'analyse Q . Le rapport des intégrales des deux signaux (sur des régions d'intérêt préalablement définies [Raveu, 2014b]) est tout d'abord ajusté avec le rapport C/U par dichotomie. Une fois ce rapport

C/U déterminé, la charge d'analyse Q est recherchée par simulation de l'amplitude des signaux (de préférence le signal $U(d,d)$ qui présente une statistique de comptage bien plus importante).

Dans le cas où le signal du carbone est dans l'empilement, qui provient du front intense de rétrodiffusion comme sur le spectre expérimental présenté en figure 1.13, il faut l'en extraire pour pouvoir le simuler. Or, l'empilement à haute énergie peut être considéré comme une fonction linéaire décroissante de l'énergie [Martin et al., 2014b], si bien qu'il a été possible de réaliser un tel traitement. Sur la figure 1.18 est présentée la simulation du signal $^{12}\text{C}(d,p_0)$ dans ce cas particulier [Martin et al., 2014b].

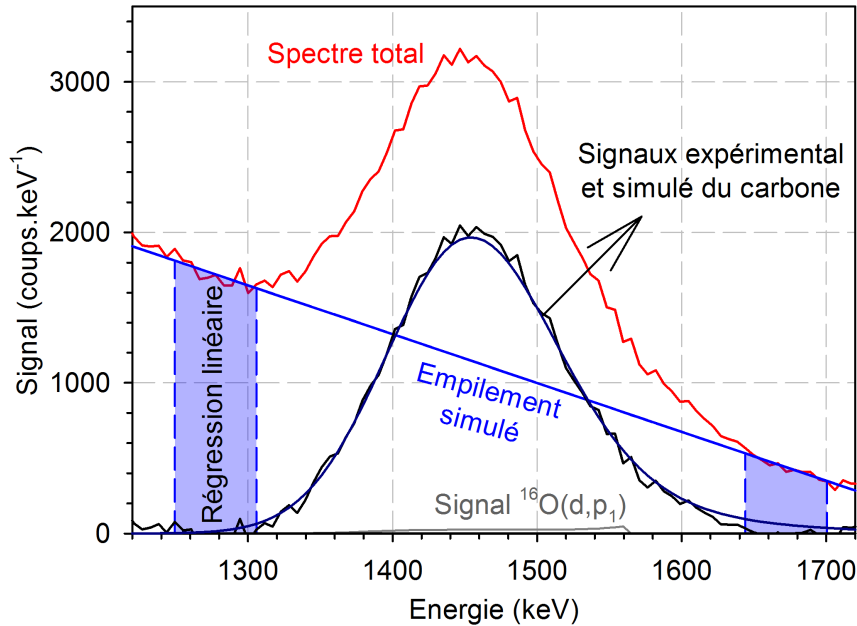


FIGURE 1.18 – Simulation du signal provenant de la réaction $^{12}\text{C}(d,p_0)$ dans le cas de l'utilisation d'un détecteur à faible épaisseur active (voir partie 1.3.2.1).

Une fois les paramètres Q et C/U déterminés, le profil en profondeur en oxygène $[^{16}\text{O}](z)$ peut être déduit par simulation SimNRA du signal $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$. C'est ce type de simulation qui est reportée sur la figure 1.19 [Martin et al., 2014b]. Le signal α provenant des réactions sur le carbone 13 est ici négligeable devant le signal de l'oxygène. Le bruit de fond visible à droite de la région d'intérêt de l'oxygène est ici principalement expliqué par la radioactivité α du composé (voir partie 1.3.2.1) : il reste un ordre de grandeur inférieur au signal oxygène ici.

La présence de concentrations d'oxygène non négligeables peut entraîner une modification substantielle du parcours des ions dans la profondeur de matériau analysé, en modifiant notamment le pouvoir d'arrêt (cf. partie 1.2.1.1). Or, lors de la première estimation du profil d'oxygène, la charge d'analyse Q et la stoechiométrie de la matrice C/U ont été établies en postulant l'absence totale de cet élément. Il est donc nécessaire d'estimer à nouveau ces paramètres Q et C/U en considérant le profil d'oxygène qui vient d'être déterminé. A noter dès lors qu'un léger signal $^{16}\text{O}(d,p_1)$ apparaît et est pris en compte lors de la simulation du signal carbone, comme indiqué sur la figure 1.18. A partir de ces nouvelles valeurs de Q et de C/U , un nouveau profil d'oxygène est déduit de la simulation du signal α . C'est ce nouveau profil qui est pris en compte pour de nouveau affiner les paramètres Q et C/U , et ainsi de suite jusqu'à ce que la différence relative de χ^2 entre 2 profils d'oxygène consécutifs soit inférieur à 1 % (relation 1.10). Cet algorithme de traitement itératif est schématisé sur la figure 1.20.

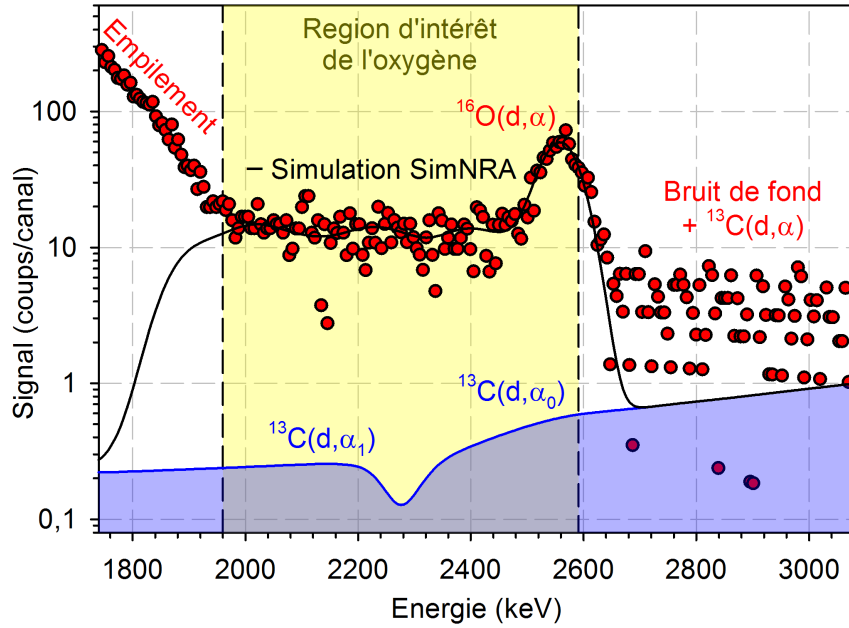


FIGURE 1.19 – Simulation du signal $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ dans le cas de l'utilisation d'un détecteur à faible épaisseur active (voir partie 1.3.2.1).

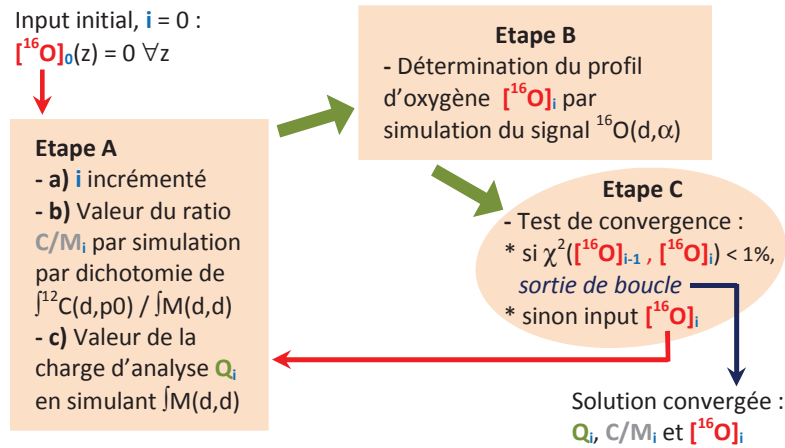


FIGURE 1.20 – Schéma du traitement algorithmique des signaux spectraux qui permet de déduire la charge d'analyse, la stœchiométrie de l'échantillon et le profil d'oxygène à l'intérieur de celui-ci (la stœchiométrie est ici noté C/M).

$$\chi^2 \left([^{16}\text{O}]_{i-1}, [^{16}\text{O}]_i \right) = \frac{\int \left([^{16}\text{O}]_i(x) - [^{16}\text{O}]_{i-1}(x) \right)^2 dx}{\int [^{16}\text{O}]_i(x)^2 dx} \quad (1.10)$$

La convergence est atteinte assez rapidement, quelques itérations suffisant à obtenir deux profils d'oxygène consécutifs semblables. Cela est illustré sur la figure 1.21, qui montre les profils d'oxygène successifs obtenus lors de 4 itérations dans l'échantillon d'UC analysé (et dont le spectre est présenté figure 1.13). Les profils lors des itérations III et IV sont très similaires, ce qui a mis dans ce cas fin à l'algorithme : le profil IV est celui qui a été finalement retenu [Martin et al., 2014b].

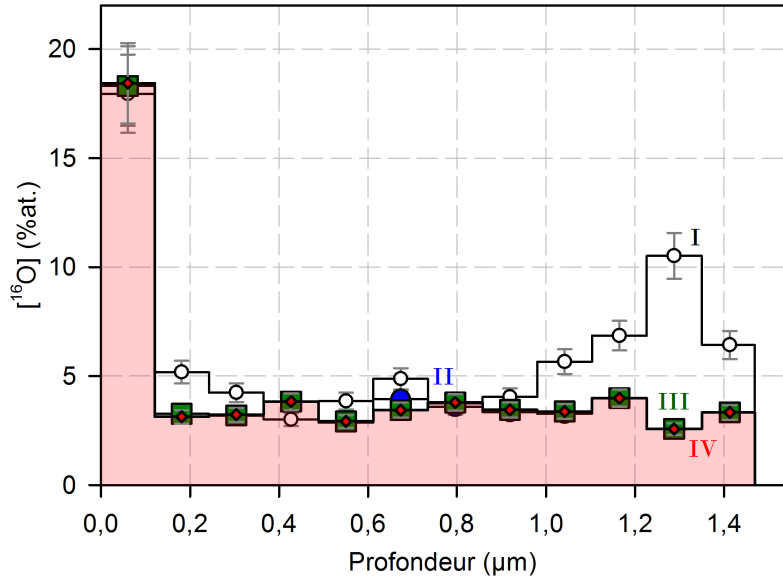


FIGURE 1.21 – Profils d’oxygène successivement obtenus lors du traitement du spectre d’analyse d’un échantillon de carbure d’uranium oxydé. I, II, III et IV correspondent aux résultats des itérations successives, avec II, III et IV presque parfaitement superposés.

1.3.4 Microcartographies caractérisant les hétérogénéités en composition

Le faisceau de deutons délivré par le laboratoire CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL est micrométrique. Sa taille a été estimée (suivant une méthode expliquée en [Martin, 2011]) à environ $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ dans toutes les configurations testées. Des zones carrées typiquement de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ ont ainsi été analysées dans le but de caractériser d’éventuelles hétérogénéités de surface à l’échelle de quelques grains (le diamètre moyen des grains étant autour de 20 microns dans l’échantillon présenté dans [Martin et al., 2014b]).

Pour obtenir une idée de l’hétérogénéité de la composition d’un élément, il suffit d’intégrer les signaux sur la région du spectre lui correspondant pour chacun des pixels analysés. Les variations de composition se traduisent par une variation du nombre de coups sur chaque pixel. Par exemple, pour établir la cartographie brute de l’oxygène sur l’échantillon dont le spectre total est présenté figure 1.19 page 32, il suffit de tracer pour chaque pixel le nombre de coups détectés entre 1960 et 2590 keV, dans la région d’intérêt de cet élément.

Dans le cas du signal α de l’oxygène, la concentration d’oxygène a été considérée comme étant proportionnelle au signal. En principe il eut fallu tenir compte des variations de signaux uranium et carbone révélant localement des variations de composition de la matrice. Cependant, toutes les tentatives d’application d’un modèle mathématique traduisant ce type d’effet se sont avérées infructueuses du fait de la très faible statistique du signal oxygène sur chaque pixel analysé, qui bruite fortement la cartographie et qui conduit à des valeurs de concentration négatives quelle que soit la correction appliquée.

Pour déterminer des cartographies de composition de la matrice en C/U, la corrélation entre les variations de signal et les variations de stœchiométrie a du être simulée par SimNRA [Mayer, 1997] pour chaque échantillon analysé. En principe, pour un échantillon donné dont la charge d’analyse et le profil en oxygène est connu (indépendamment de variations locales, ce qui constitue

ici une hypothèse simplificatrice forte), la connaissance des variations d'un seul signal parmi le carbone ou l'uranium doit en principe suffire pour connaître la composition de la matrice. Sur la figure 1.22 est indiquée cette corrélation pour chacun de ces deux signaux (carbone et uranium) dans le cas de l'analyse de l'échantillon de carbure d'uranium oxydé dont le spectre est présenté figure 1.13 page 25.

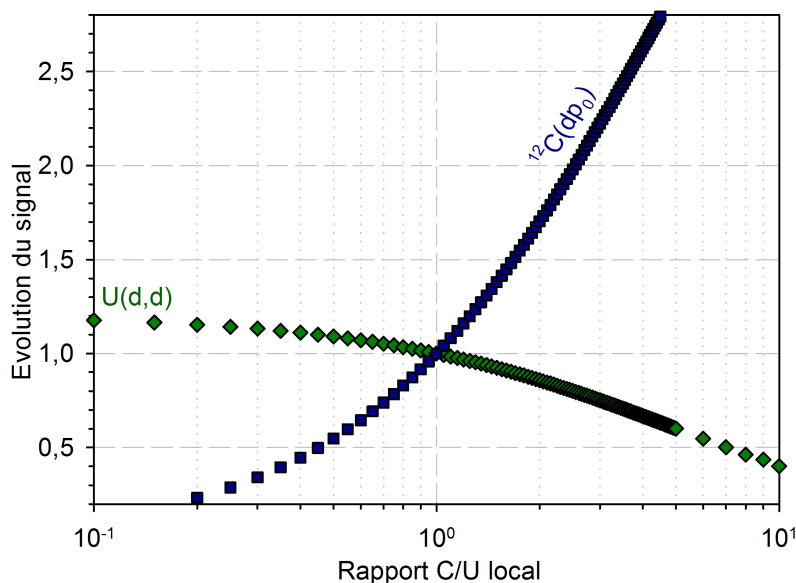


FIGURE 1.22 – Exemple de simulation SimNRA de variation de signaux carbone et uranium en fonction des variations de stœchiométrie de la matrice [Martin et al., 2014b].

Alors que la sensibilité du signal carbone aux variations de stœchiométrie (pente de la courbe correspondante sur la figure 1.22) se révèle très supérieure à celle de l'uranium, c'est pourtant bien le signal U(d,d) qui a été choisi pour établir les cartographies en composition de la matrice. En effet, ce signal étant beaucoup plus intense, il est moins sujet aux fluctuations d'ordre statistique, si bien que les cartographies qui en découlent se révèlent moins bruitées et plus contrastées. La figure 1.23 contient les cartographies de C/U et de concentration en oxygène établies pour l'échantillon dont le spectre est visible figure 1.13.

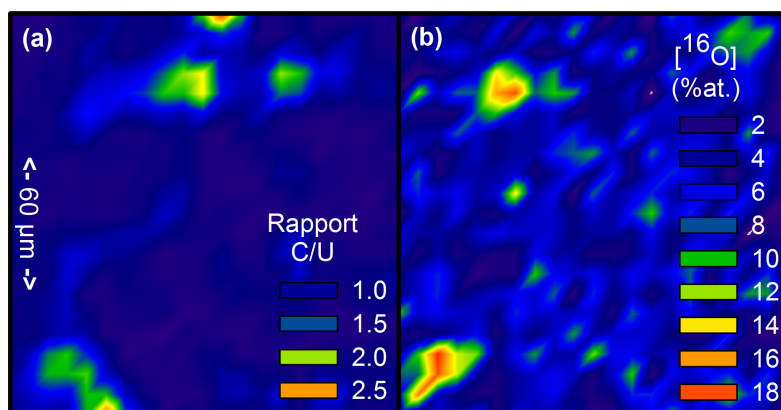


FIGURE 1.23 – Cartographies de C/U (a) et de concentration en oxygène (b) d'un échantillon de carbure d'uranium oxydé [Martin et al., 2014b].

1.4 Conclusions

Cette partie a montré certains des travaux qui mettent en application les connaissances que j'ai acquises dans le domaine de l'analyse par faisceaux d'ions. Les travaux théoriques sur le traitement des spectres ont déjà permis d'automatiser la détermination de profils de concentration élémentaire en profondeur dans les matériaux dans un certain nombre de cas simples (notamment lorsque l'élément analysé se trouve dilué en milieu homogène). Tout d'abord, cette automatisation accélère et objective le traitement des données expérimentales dont le résultat, unique, n'est alors plus dépendant de l'opérateur qui le réalise. De plus, les barres d'erreur des profils de concentration mesurés peuvent maintenant être définies à la fois sur les concentrations et sur les profondeurs, à l'intérieur d'un intervalle de confiance bien identifié. Or, la définition plus précise des barres d'erreur sur le résultat expérimental via une estimation préalable de la résolution en profondeur des techniques facilite les comparaisons entre profils en profondeur. Or, de telles comparaisons sont très souvent à la base de l'interprétation scientifique des résultats, entre autres lorsqu'il s'agit d'études de diffusion (cf. partie 2.3).

Les perspectives de développement sont prometteuses, puisque l'automatisation du traitement des données expérimentales doit pouvoir être étendue à des problèmes de plus en plus complexes via le développement d'un formalisme de résolution matricielle, capable de rendre compte des variations de signal en profondeur lorsque la composition en surface change. Un tel travail est *a priori* conséquent, mais il porte potentiellement en germe le développement d'une nouvelle génération de codes de simulation dans le domaine des faisceaux d'ions, qui permettrait le traitement automatique des spectres dans la majeure partie des cas.

Du point de vue applicatif, cette réflexion théorique s'est avérée être le socle du développement de nouvelles méthodes d'analyse par faisceaux d'ions. A titre d'exemple, l'analyse en profondeur de l'oxygène dans les matériaux oxycarbures, qui repose sur la réaction nucléaire non résonante $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$, découle de considérations sur les différences de pouvoir d'arrêt vis-à-vis des particules α et protons. Ces considérations ont permis de définir des configurations expérimentales originales comportant des dispositifs de détection non standard, implémentées dans le cadre de la thèse de Mme Raveu [Raveu, 2014b]. L'utilisation de chaînes d'acquisition numérique (la discrimination entre α et protons étant en principe possible en considérant la forme de ces différents signaux) pourrait encore améliorer les conditions de détection dans un proche avenir. Leur développement technologique est en effet actuellement en phase de maturation. Il faut enfin noter que dans le cadre de l'application de la méthode présentée, des incertitudes importantes subsistent concernant les données nucléaires (sections efficaces) des réactions mises en œuvre : il serait bénéfique dans ce contexte de réaliser de nouvelles mesures expérimentales.

Lors de la mise en œuvre de cette méthode sur des échantillons de carbures d'uranium oxydés, il est apparu que les concentrations en uranium et en carbone étaient très mal connues dans les matrices carbures étudiées, supposées homogènes. Un traitement algorithmique des signaux RBS de l'uranium et NRA du carbone et de l'oxygène a du être développé afin de déterminer la composition des échantillons dans les premiers microns sous leur surface. L'utilisation d'un faisceau d'analyse de taille micrométrique, délivré par l'accélérateur du CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL, a dans ce contexte permis de caractériser les hétérogénéités de composition à la surface des échantillons frittés à l'échelle de leur microstructure, les grains ayant un diamètre moyen de quelques microns. Cependant, la procédure itérative de simulation des signaux reste à ce jour manuelle

et coûteuse en temps : il faudrait qu'elle soit automatisée pour une utilisation en routine. Enfin, il faut noter qu'au-delà de cette première étude combustible, la technique développée offre des perspectives très intéressantes dans le cadre de l'étude thermodynamique des systèmes oxy-carbures en général. Dans ce contexte, des expériences sur des composés à base de titane et d'hafnium ont déjà été réalisées sur la microsonde du CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL, en collaboration avec le Centre Européen de la Céramique de Limoges (CNRS/SPCTS) dans le cadre du GdR TherMatHT.

Chapitre 2

Travaux expérimentaux sur combustible

2.1 Introduction

C'est véritablement le matériau qui permet de faire le lien entre toutes les études, les réflexions et les développements qui sont présentés dans ce mémoire. En effet, tout le travail réalisé a été motivé par la volonté de mieux comprendre comment se comporte le combustible nucléaire à différents stades de son cycle. Dans ce chapitre sont successivement présentées deux études qui illustrent assez bien la variété des préoccupations qui peuvent motiver des recherches sur ce type de matériau.

La première concerne la fabrication par synthèse carbothermique d'échantillons de carbure d'uranium, un simulant des combustibles carbures mixtes (U,Pu)C envisagés comme combustibles des réacteurs de quatrième génération. Par rapport aux oxydes, ces combustibles possèdent des qualités indéniables : une meilleure conductivité thermique avec une température de fusion presque aussi élevée, et une densité en atomes fissiles supérieure. Ils semblent donc particulièrement adaptés à certains des 6 concepts de réacteurs retenus par le GIF (forum génération IV), qui requièrent des températures de fonctionnement élevées avec une marge à la fusion acceptable. C'est notamment le cas du GFR (réacteur rapide à caloporteur gaz). Les carbures ont néanmoins le défaut d'être particulièrement réactifs chimiquement : ils ont notamment tendance à absorber les impuretés présentes dans leur environnement, à commencer par l'oxygène et l'humidité de l'atmosphère ambiante, si bien que leur fabrication reste délicate. La thèse de Mme Gaëlle Raveu [Raveu, 2014b] a dans ce cadre consisté à fabriquer du carbure d'uranium appauvri dans la perspective prochaine de réaliser des études de R&D hors pile sur son comportement sous irradiation en réacteur, qui demeure à ce jour mal compris.

La seconde porte sur le dioxyde d'uranium, le combustible nucléaire le plus utilisé à l'heure actuelle, chargé dans la plupart des REL (réacteurs à eau légère) de deuxième et de troisième génération. Une fois irradié, celui-ci est refroidi en piscine. Ensuite, il peut être selon les cas retraité dans une usine dédiée comme celle de La Hague après un temps d'entreposage plus ou moins long, ou encore envoyé de manière définitive et irréversible à l'intérieur de sites de stockage prévus à cet effet (scénario d'enfouissement des assemblages irradiés). Lors de ces différentes étapes en pile et en aval du cycle électronucléaire, des quantités significatives d'hélium vont s'accumuler dans le combustible usé, notamment via la décroissance α des actinides qu'il contient.

La connaissance du comportement de l'hélium dans ce type de matériau s'avère donc déterminant pour pouvoir à terme prédire l'impact de ce gaz sur l'évolution structurale des assemblages au cours du temps.

2.2 Fabrication de carbure d'uranium destiné à des études de R&D

2.2.1 Introduction

La thèse de Mme Raveu [Raveu, 2014b] a eu comme objectif la fabrication du monocarbure d'uranium appauvri le plus pur et le plus dense possible, comme simulant du combustible (U,Pu)C à destination des réacteurs du futur. Ce matériau possède en effet des propriétés chimiques et structurales proches de celles du combustible mixte, mais sa relativement faible radiotoxicité permet de relâcher les contraintes de radioprotection associées à sa manipulation, et donc de réaliser un plus grand nombre de caractérisations plus rapidement. La voie de synthèse sélectionnée a été la carbothermie (équation 2.1 ci-dessous).



Des échantillons issus de deux types de fabrication ont été réalisés. Un procédé de fabrication dans plusieurs boîtes à gants sous azote a tout d'abord été mis en œuvre. Un deuxième procédé de fabrication a ensuite été implémenté dans une chaîne de boîtes à gants sous argon appelée BâGcara [Raveu, 2014b], afin d'éviter les passages sous air des matériaux lors de leur transfert d'une boîte à gants à l'autre, en particulier lorsque ceux-ci sont sous forme pulvérulente. Ils sont en effet susceptibles d'absorber des quantités d'impuretés significatives lors de ces étapes.

Une photographie et un schéma explicatif de cette installation, développée par le CEA/DEC/LCU, sont présentés en figure 2.1. L'installation comporte une boîte à gants de préparation (BâG préparation) reliée par un sas (SAS 1) à une autre boîte à gants, principalement dédiée aux traitements thermiques (BâG four). Les sas 2 et 3 permettent de faire les entrées et sorties des échantillons et matériels nécessaires. L'atmosphère des sas d'entrée et de sortie est purgée avant chaque transfert afin de limiter l'impact sur l'atmosphère de la boîte à gants, qui demeure à des teneurs en oxygène et en vapeur d'eau inférieures à 4 ppm et à 0,1 pp molaires respectivement.

La fabrication des échantillons de carbure consiste en une succession d'étapes, qui commence par la préparation de la poudre d' UO_2 rendue stœchiométrique par une étape d'oxydation sous air suivie d'une étape de réduction. Les poudres d' UO_2 et de graphite sont ensuite mélangées, pastillées, et la carbosynthèse est réalisée dans un four sous vide. Le composé obtenu est peu dense, si bien qu'il faut une étape de frittage supplémentaire pour le densifier. Celle-ci peut être effectuée sous différentes atmosphères (cf. légende de la figure 2.2). Les étapes de fabrication telles qu'elles ont été mises en œuvre dans l'installation BâGcara sont présentées sur la figure 2.2. La succession des étapes de fabrication était sensiblement la même avant la mise en service de BâGcara, bien que des étapes supplémentaires de broyage en broyeur planétaire aient été ajoutées entre la carbothermie et le frittage afin d'améliorer la densité du produit final [Raveu,

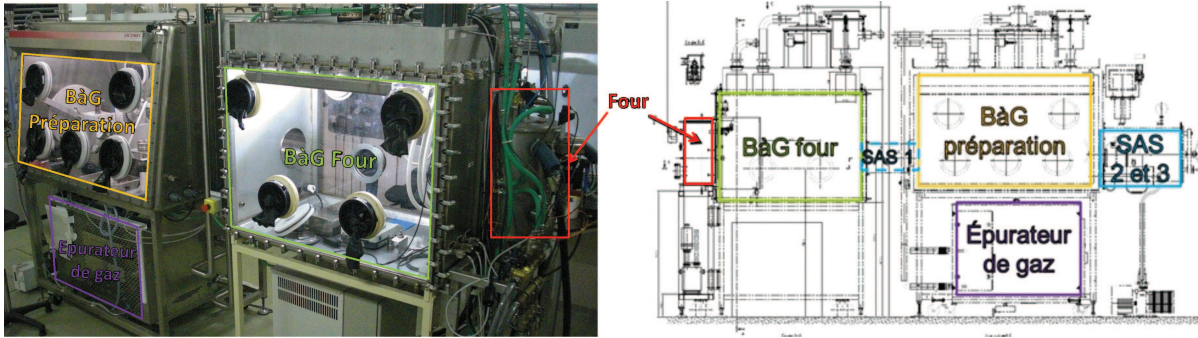


FIGURE 2.1 – Dispositif de boîtes à gants BâGcara [Raveu, 2014b].

2014b].

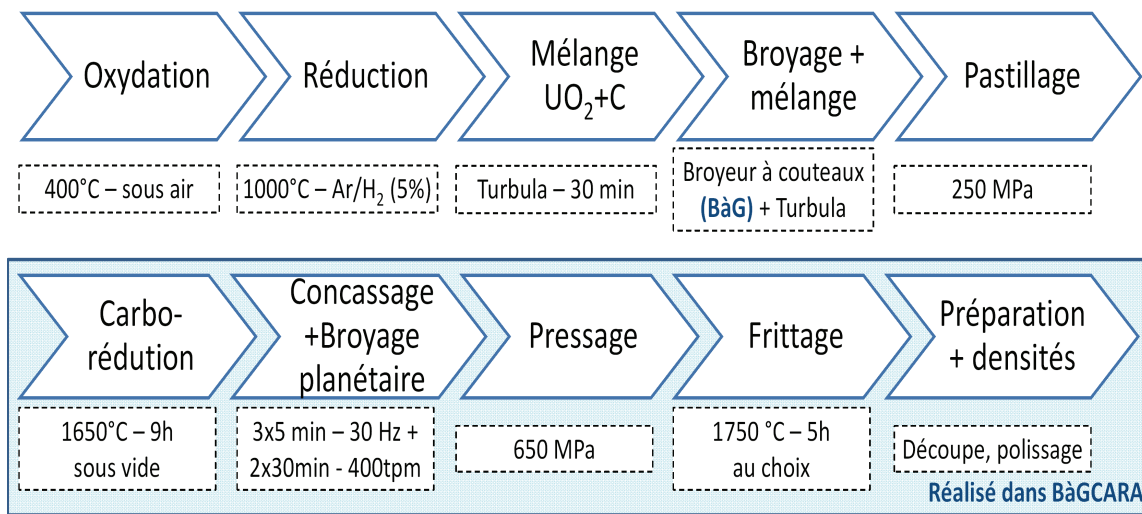


FIGURE 2.2 – Procédé d'élaboration dans l'enceinte BâGcara. Lors de l'étude de la fabrication du carbure d'uranium, quatre atmosphères de frittage ont été mises en œuvre : argon, argon hydrogéné à 5 %, vide primaire et mélange de gaz H_2/CH_4 .

Une fois les échantillons synthétisés et préparés (découpage sous forme de disques et polissage miroir), les caractérisations ont porté principalement sur leur composition chimique et structurale ainsi que sur leur densité et leurs caractéristiques microstructurales (taille de grain, aspect de surface). L'accès à de nombreuses techniques d'analyse a nécessité un effort important du fait du caractère radioactif du matériau étudié et de sa forte affinité avec l'oxygène et l'azote. Les contraintes ont porté sur le conditionnement des échantillons, leur suivi et leur transport, qui implique de longues durées hors boîte à gants.

Certaines de ces techniques ont été appliquées dans le laboratoire de fabrication des carbures (le CEA/DEC/LCU), d'autres sur le centre de Cadarache (au CEA/DEC/LEFCA), sur le centre de Saclay (au CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL), à l'ESRF de Grenoble, ou encore au CNRS/CEMHTI ainsi qu'au CNRS/IN2P3/CENBG des campus du CNRS d'Orléans et de Bordeaux-Gradignan respectivement. Une partie des techniques mises en œuvre est reportée dans la suite de cette partie, ce sont :

- de l'analyse par réactions nucléaires NRA (cf. partie 1.3).
- de l'analyse par fusion réductrice (pour analyser la teneur en azote principalement ici).
- de la diffraction des rayons X (en réflexion à l'ambiante et en température, ainsi qu'en

- transmission sur synchrotron).
- des mesures de densité par imbibition.
- de la microscopie électronique à balayage (MEB).

2.2.2 Caractérisations structurales

Les caractérisations structurales ont permis tout d’abord de déterminer si le matériau fabriqué par carboréduction est bien composé principalement de monocarbure d’uranium, et ce dès la synthèse de la poudre, avant frittage et mise en forme des échantillons. Ensuite, elles ont permis d’identifier les principales phases secondaires présentes à l’état d’impuretés. Ces divers objectifs ont été atteints en implémentant des techniques d’analyse par rayons X dans différentes configurations expérimentales, ainsi que par l’observation de la surface des échantillons par microscopie.

2.2.2.1 Suivi de la synthèse carbothermique par DRX à haute température

Pour étudier la formation du carbure par réaction carbothermique (cf. équation 2.1), une analyse DRX en réflexion a été réalisée au CEA/DEC/LEFCA sur un mélange de poudres d’UO₂ et de carbone graphite porté à haute température. Un ruban en molybdène, sur lequel l’échantillon pulvérulent est déposé, a été chauffé *in-situ* par effet Joule. Un thermocouple est fixé au contact du ruban afin d’en contrôler la température par un dispositif de régulation adapté. Afin de garantir la fiabilité de la mesure de température, il a été nécessaire de réaliser ce test de carbothermie sous 1 bar d’hélium absolu. Les analyses DRX ont été effectuées en géométrie de Bragg-Brentano. Les mesures $\vartheta - 2\vartheta$ consistent à détecter les interférences entre des rayons diffractés du faisceau d’analyse (ici constitué des raies d’émission K α_1 et K α_2 du cuivre).

La montée en température jusqu’à 1700°C est effectuée par étapes : tous les 100°C, l’acquisition du diffractogramme s’est déroulée lors d’un palier isotherme de 20 minutes environ. L’échantillon de poudres est ensuite resté pendant 4 heures à 1750°C, température maximale du traitement thermique. La descente en température a ensuite été réalisée par étapes, par pas de 200°C.

Les diagrammes en $\vartheta - 2\vartheta$ obtenus peuvent être représentés les uns à la suite des autres soit en fonction du temps, soit de la température. Le graphique obtenu permet de visualiser l’évolution de la position et de l’intensité des différents pics de Bragg et donc l’évolution des phases au cours du traitement thermique. La figure 2.3 montre l’évolution du signal : les pics de Bragg sont ici vus de dessus. Leur intensité est représentée par une échelle de couleurs spectrales, du plus faible en violet au plus intense en rouge. Les raies multicolores qui apparaissent et disparaissent au cours du temps correspondent donc aux différentes phases.

Au début du cycle de traitement thermique, qui correspond à la partie inférieure de la figure 2.3, les poudres d’UO₂ et de graphite introduites dans le diffractomètre sont clairement identifiées. Le décalage progressif des raies vers les faibles angles au cours de la montée en température reflète la dilatation des réseaux cristallins de ces deux matériaux. Dès 1400°C, du monocarbure d’uranium commence à se former. De l’ α -UC₂ est également formé au cours du palier de 20

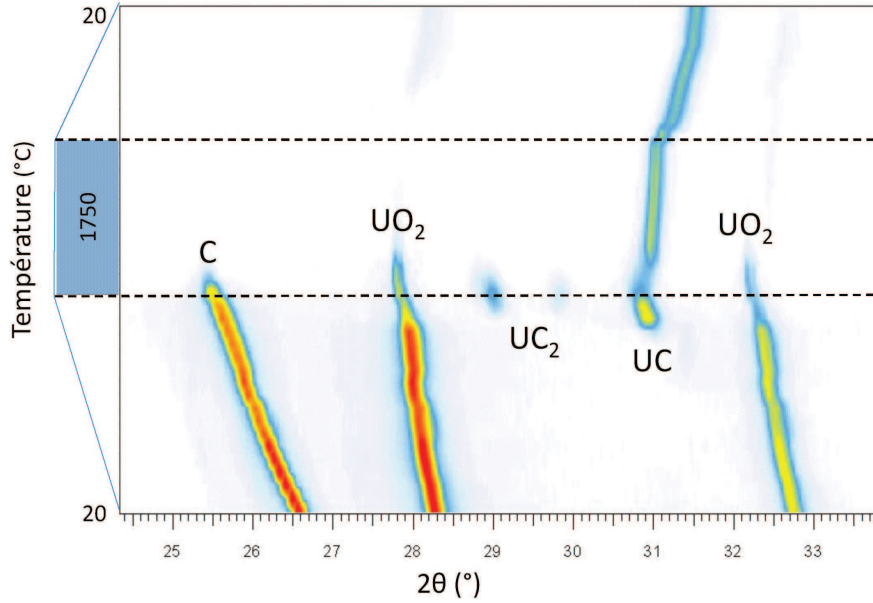


FIGURE 2.3 – Compilation des diffractogrammes en fonction de la température, obtenus lors de l'étude de la carbothermie d'un mélange de poudre.

minutes à 1600°C. A ce stade, une grande partie de l'UO₂ a déjà été consommé. Au début du palier isotherme de 4 h à 1750°C, les phases présentes sont donc de l'UO₂ et du graphite résiduels ainsi que de l'UC₂ et de l'UC en cours de formation. La quantité d'UC₂ passe cependant en-deçà de la limite de sensibilité de la technique après 40 minutes environ de traitement thermique, si bien qu'il n'est plus visible dès lors.

Cela indique qu'UC₂ est un intermédiaire réactionnel de la réaction carbothermique, comme suggéré auparavant dans la littérature [Frost, 1963]. Le bilan réactionnel de la réaction carbothermique qui a lieu lors de la synthèse du monocarbure peut donc s'écrire par la suite de réactions suivante :



Lors du refroidissement, il ne subsiste que la phase UC : tous les grains de réactifs en contact qui ont pu réagir ont produit du monocarbure d'uranium, les intensités respectives des différentes raies n'évoluant plus beaucoup. Le décalage de la raie d'UC vers les angles élevés traduit une diminution de son paramètre de maille, de 5,0404 Å à 1600°C à 4,9098 Å à l'ambiante. Les valeurs à haute température sont en bon accord avec la littérature [Frost, 1963], bien que légèrement inférieures. Après refroidissement, cet écart est devenu important (> 0,05 Å). Une contraction du paramètre de maille peut être induite par un écart à la stœchiométrie, ou à la présence d'impuretés comme de l'oxygène ou de l'azote. Cependant la littérature [Williams et al., 1960, Frost, 1963, Storms, 1968, Potter, 1971, Núñez et al., 2013] ne reporte aucune valeur de paramètre de maille à l'ambiante qui soit inférieure à 4,94 Å. La valeur mesurée ici a donc une autre origine ou est due à une conjonction de plusieurs de ces effets (matériau non stœchiométrique et contaminé en

azote et en oxygène).

Il faut préciser que de la phase UO_2 résiduelle est détectée tout au long de l'expérience (trop peu pour que ce soit visible sur la figure 2.3). Le mélange de poudres est en effet disposé en lit sur le ruban de Mo au début de l'expérience pour permettre l'analyse DRX, ce qui ne favorise pas la réaction entre les grains. Une réaction partielle et locale entre les réactifs pourrait être à l'origine d'un écart à la stœchiométrie important de l'UC produit, et donc contribuer à la différence de son paramètre de maille avec les valeurs reportées dans la littérature à l'ambiante [Frost, 1963]. Le paramètre de maille de l' UO_2 varie de 5,59 Å à 1750°C à 5,47 Å à l'ambiante : il est en bon accord avec la littérature quelque soit la température [Fink, 2000]. Cela conforte le fait que les températures indiquées par le thermocouple reflètent bien la température de la poudre.

2.2.2.2 Identification des phases majoritaires

Pour caractériser les échantillons après fabrication, des analyses structurales par DRX en réflexion sont réalisées au CEA/DEC/LCU après fabrication. L'objectif est de déterminer les phases principales présentes dans les échantillons. Un diffractomètre de marque Bruker, modèle D8, a permis de déterminer les phases présentes par réflexion en configuration de Bragg-Brentano. Suivant le temps de comptage et la géométrie de l'échantillon, la limite de sensibilité de détection des phases peut évoluer dans une plage située entre 5 et 10 % massiques. Les carbures absorbent très facilement des impuretés sous air [Peakall and Antill, 1962], ils doivent donc être confinés sous atmosphère inerte pendant les analyses. Les échantillons en poudre et massifs issus de la chaîne de fabrication BâGcara (voir partie 2.2.1) ont donc été analysés sous un dôme étanche en plexiglas [Raveu, 2014b].

Aucun échantillon ne présente de raies caractéristiques des phases U_2C_3 ou U métallique. Ces phases ne sont donc pas présentes en quantité suffisante dans les échantillons pour qu'elles puissent être détectées. Tous les échantillons analysés présentent les pics caractéristiques de la phase monocarbure d'uranium, comme l'indique la figure 2.4. En revanche, une bien meilleure cristallisation des échantillons est visible sur les spectres lorsqu'ils ont été fabriqués dans la nouvelle chaîne de fabrication BâGcara : la figure 2.4 montre que l'intensité de la première raie UC est un ordre de grandeur au-dessus pour un même temps de comptage.

De faibles quantités d' UO_2 ont été détectées dans certains échantillons issus des nouvelles fabrications réalisées dans BâGcara, et frittés sous différentes atmosphères à 1 bar. La réaction carbothermique n'a donc pas été complète dans ce cas. Or, dans des conditions de carbothermie identiques et en réalisant le frittage sous vide primaire, l'oxyde d'uranium n'est plus détecté. Cela indique que la réaction carbothermique se poursuit pendant l'étape de frittage, qui est favorisée sous vide du fait de l'évacuation des gaz de réaction (CO), qui déplace l'équilibre de la réaction 2.1 vers la formation du monocarbure.

2.2.2.3 Détection de phases secondaires

L'identification des phases secondaires avec une sensibilité accrue par rapport aux équipements de laboratoire (voir partie précédente 2.2.2.2) a été réalisée par diffraction en transmission

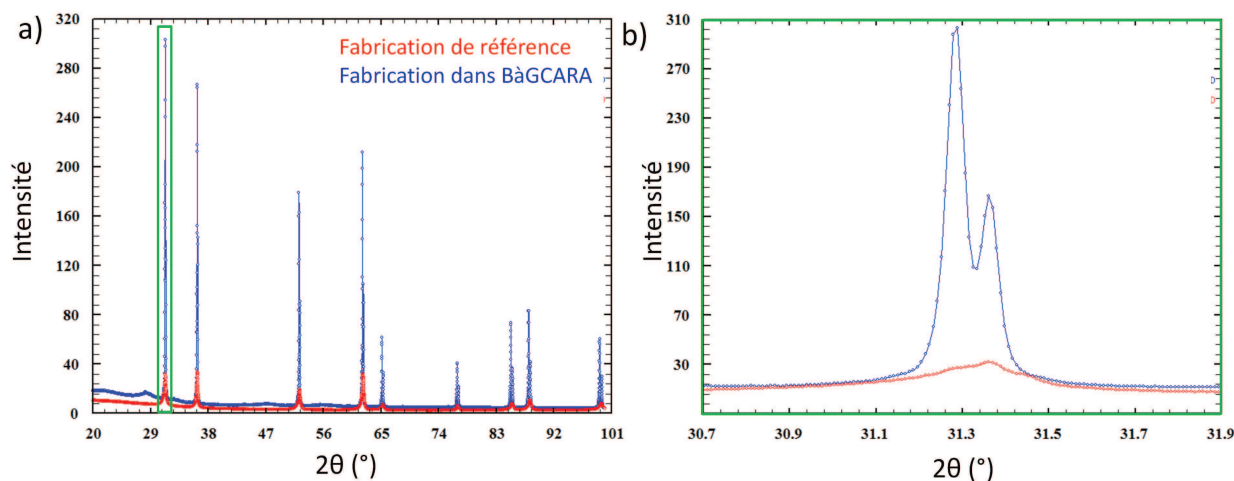


FIGURE 2.4 – Diagrammes en $\vartheta - 2\vartheta$ de 2 échantillons de carbure d’uranium entre 20 et 100°, issus des deux procédés de fabrication : ancien (a) et nouveau, dans BâGcara (b) (zoom centré sur le premier pic de la phase UC).

en utilisant le rayonnement synchrotron. L’analyse a été réalisée avec un macro-faisceau ($1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$) sur la ligne ID15B de l’ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble, à haute énergie (87 keV) en configuration de Debye-Scherrer. Afin de limiter leur absorption, les échantillons ont été amincis à une épaisseur de $500 \mu\text{m}$ avant d’être emballés dans une feuille de Kapton de $25 \mu\text{m}$ d’épaisseur pour des raisons liées à la sûreté nucléaire. Les images (2640×1920 pixels) sont collectées sur un détecteur 2D.

Le cliché de diffraction d’un échantillon d’UC [Raveu, 2014a] révèle des anneaux qui correspondent à de l’UC₂ (voir figure 2.5). Les cercles de diffraction correspondant à cette phase sont discontinus et pas très bien définis : cela est caractéristique d’une microstructure texturée [Wenk and Houtte, 2004]. Or, la phase α -UC₂ présente bien une microstructure particulière (formation de Widmanstätten). α -UC₂ est en effet un intermédiaire réactionnel de la carbothermie (voir partie 2.2.2.1), c’est pourquoi ce composé reste présent en faibles quantités dans l’UC. L’affinement Rietveld [Rietveld, 1969] des données a permis d’estimer les fractions massiques des différentes phases détectées dans l’échantillon analysé : il contient de l’UC à $93 \pm 1 \%$ et de l’ α -UC₂ à $7 \pm 1 \%$ [Raveu, 2014b].

2.2.3 Visualisation de la surface des échantillons

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur des échantillons ayant été fabriqués dans BâGcara (voir partie 2.2.1) au CEA/DEC/LCU. Les micrographies sont présentées en figure 2.6. Les échantillons sont homogènes et aucun contraste de phase n’est observé. La taille de grains est pour l’ensemble des échantillons comprise entre 10 et $20 \mu\text{m}$.

Les échantillons sont moins poreux que ceux fabriqués par l’ancien procédé de fabrication hors BâGcara (voir partie 2.2.1), comme l’ont confirmé des mesures de densité par imbibition [Raveu, 2014b]. En outre, la microstructure et l’aspect visuel des échantillons obtenus dans BâGcara sont également meilleurs en ce qui concerne leur homogénéité en surface, l’uniformité

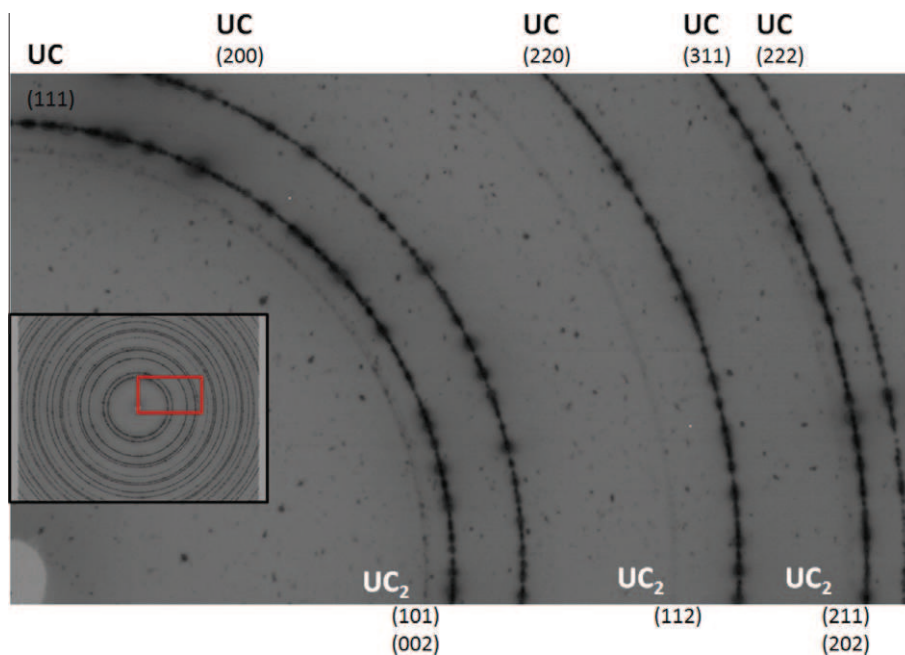


FIGURE 2.5 – Zoom sur le diffractogramme 2-D mesuré sur un échantillon d'UC (le diagramme complet figure en encart). La présence d'UC₂ dans l'échantillon est mise en évidence.

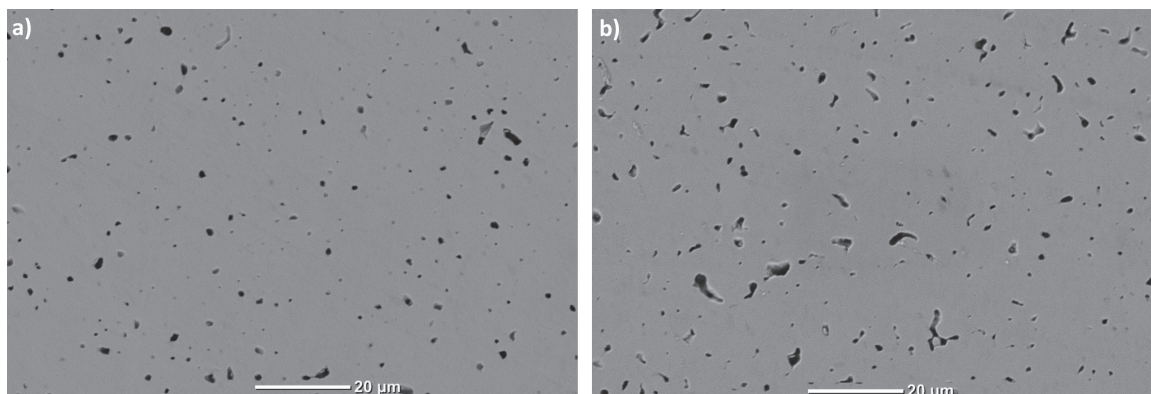


FIGURE 2.6 – Images MEB d'échantillons de carbure d'uranium obtenus par fabrication dans l'installation BâGcara, respectivement frittés sous vide (a), et sous Ar (b).

de la taille des grains et l'absence de contraste de phases : ils sont d'aspect bien métallique, gris clair (UC étant un métal [Freyss, 2010]). Sur la figure 2.7 est montré un disque de carbure d'uranium synthétisé dans BâGcara après fabrication, et son changement de couleur lors de son entreposage, probablement dû à son oxydation (cf. partie 2.2.5).

2.2.4 Composition du carbure d'uranium synthétisé

L'analyse de la composition des échantillons fabriqués a été effectuée à différentes échelles. Tout d'abord, des analyses non destructives en stœchiométrie et en oxygène ont pu être localement réalisées grâce à la technique d'analyse par réactions nucléaires NRA présentée en partie 1.3. Ce sont des analyses de surface très locales, puisque le micro-faisceau d'analyse balaye des surfaces de quelques milliers de microns carrés, et la profondeur sondée n'excède guère 2 μm.

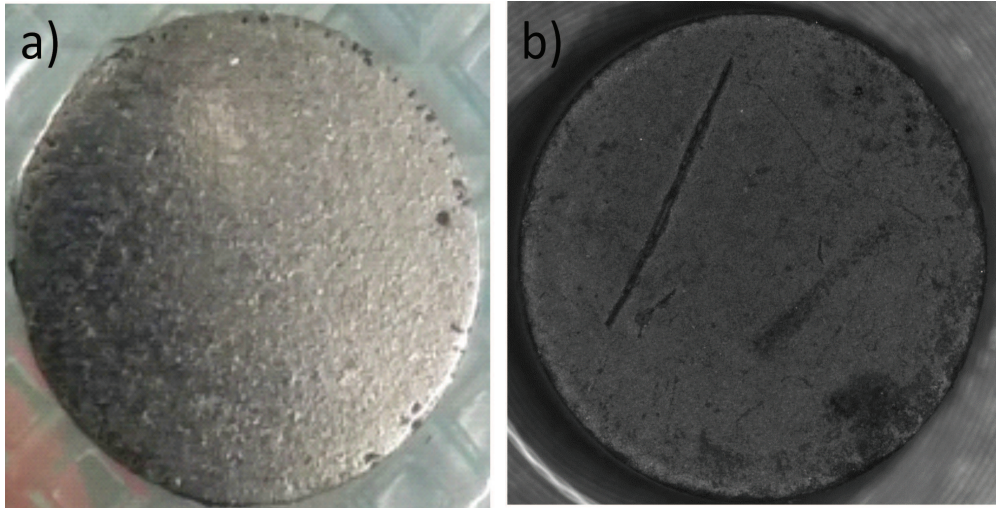


FIGURE 2.7 – Photographies d’un échantillon de carbure fabriqué dans BâGcara, juste après polissage (a), et après oxydation durant son entreposage (b). Le diamètre des disques est d’environ 8,6 mm.

Des analyses destructives plus macroscopiques de la teneur en oxygène et en azote ont ensuite été tentées, par la technique de fusion réductrice des échantillons suivie d’une analyse de gaz. Cette partie commence par décrire ces dernières.

2.2.4.1 Analyses par fusion réductrice

La quantité d’oxygène totale présente dans un échantillon peut être déterminée par la méthode de fusion sous gaz inerte (He) [Majumdar et al., 2006]. La quantité moyenne d’oxygène de plusieurs échantillons a été déterminée avec cette méthode, en utilisant l’analyseur oxygène/azote disponible au CEA/DEC/LEFCA, installé en boîte à gants inertée sous azote et présenté figure 2.8.

Pour cela, une fusion réductrice est réalisée dans le four à effet Joule de l’appareil sous flux d’hélium purifié et permet d’extraire les oxydes sous forme moléculaire (CO et CO_2). Le creuset en graphite disposé entre deux électrodes est chauffé à 3000°C , par application d’un courant (1200 A) entre les deux électrodes. La teneur en oxygène est déterminée en continu à partir des spectres d’absorption infrarouge des molécules CO et CO_2 . La totalité du gaz traverse ensuite un dispositif qui permet de convertir le CO en CO_2 et l’hydrogène en H_2O . Le gaz est à nouveau mesuré pour déterminer la concentration totale en oxygène. Le constructeur donne une gamme de détection de 0,3 % à 60 % en masse pour l’oxygène. Les résultats sont reportés dans [Raveu, 2014b] : contre toute attente, les analyses ont indiqué de fortes concentrations en oxygène présentes dans les échantillons fabriqués dans BâGCARA : les valeurs reportées [Raveu, 2014b] sont de l’ordre de quelques %at., un ordre de grandeur au-dessus de la concentration mesurée par cette même technique sur un échantillon issu de l’ancienne fabrication hors BâGcara.

Il est a priori également possible de déterminer les quantités d’azote (formation de nitrures) en utilisant un détecteur à conductivité thermique. Lorsque le gaz passe à travers le dispositif de conversion, des oxydes d’azote se forment. Le CO_2 et l’eau produits lors de la combustion sont

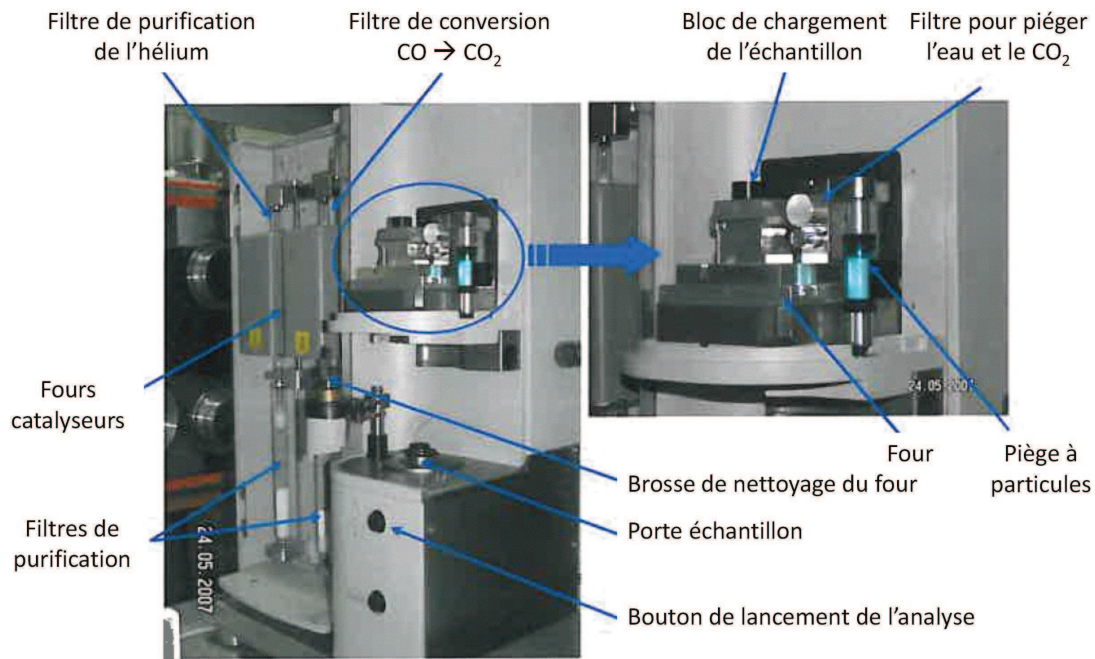


FIGURE 2.8 – Dispositif d'analyse par fusion réductrice du CEA/DEC/LTEC.

éliminés par un piège d'hydroxyde de sodium (qui absorbe le CO_2 et l' H_2O) et de perchlorate de magnésium (qui absorbe l'humidité). Le gaz purifié contenant de l'azote sous forme moléculaire passe à travers la cellule de conductivité, ce qui permet d'obtenir les teneurs en azote. Cependant, la dispersion des teneurs obtenues sur un même échantillon laisse à penser qu'elles ne sont pas fiables. Dans le cas de l'azote, cette technique a été mise en œuvre uniquement pour obtenir une information qualitative sur la présence d'azote dans les échantillons analysés. En effet, l'appareil n'a pas été calibré pour obtenir des données quantitatives pour l'azote.

L'analyse par fusion réductrice a permis de détecter la présence d'azote dans des échantillons de carbure issus des deux procédés de fabrication (voir partie 2.2.1). Ce résultat a été corroboré par la présence de signaux $^{14}\text{N}(\text{d},\alpha)$ à haute énergie sur certains spectres d'analyse par faisceau d'ions obtenus lors de leur analyse par NRA (voir partie 1.3). A partir des quelques coups détectés, la concentration en azote a été estimée à 4 ± 2 %at. dans les premiers microns sous la surface des échantillons fabriqués suivant l'ancien procédé de fabrication en boîtes à gants inertées sous azote. Cette quantité d'azote relativement importante provient sans doute dans ce cas de l'atmosphère environnante, puisque les étapes de broyage et de pressage (voir figure 2.2 page 39) ont été réalisées sous azote notamment.

2.2.4.2 Analyses NRA

Des profils de concentration en oxygène ont été mesurés par la technique originale d'analyse par faisceau d'ions décrite dans la partie 1.3. L'analyse est réalisée en surface : la profondeur sondée est de l'ordre de 1 - 2 microns avec une résolution de 150 - 200 nm. Le rapport C/U moyen de la matrice carbure dans le volume analysé a pu également être déterminé.

Les nouvelles fabrications réalisées dans BÀGcara sous argon (voir partie 2.2.1) ont notamment pour vocation de limiter les teneurs en impuretés du fait que tout le processus de fabrication

et de préparation se déroule dans une atmosphère contenant moins de 4 ppm d'O₂ et 0,1 ppm d'H₂O. Les pastilles fabriquées via ce procédé possèdent un bel éclat métallique qui indique que ce résultat a probablement été atteint (voir figure 2.7). Cela n'a cependant pu être vérifié pour l'instant par aucune des techniques mises en œuvre (analyses par faisceau d'ions et par fusion réductrice), comme la suite le révèle : des concentrations d'oxygène très importantes ont été détectées, probablement dues au fait que les échantillons ont été exposés à l'air ambiant pour réaliser les caractérisations.

La figure 2.9 indique à ce titre l'ampleur des concentrations d'oxygène à la surface de deux échantillons préparés en même temps dans BâGcara. Les valeurs de concentration d'oxygène sont très élevées, supérieures en moyenne à tout ce qui a pu être mesuré dans les échantillons issus de l'ancien procédé de fabrication, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par fusion réductrice.

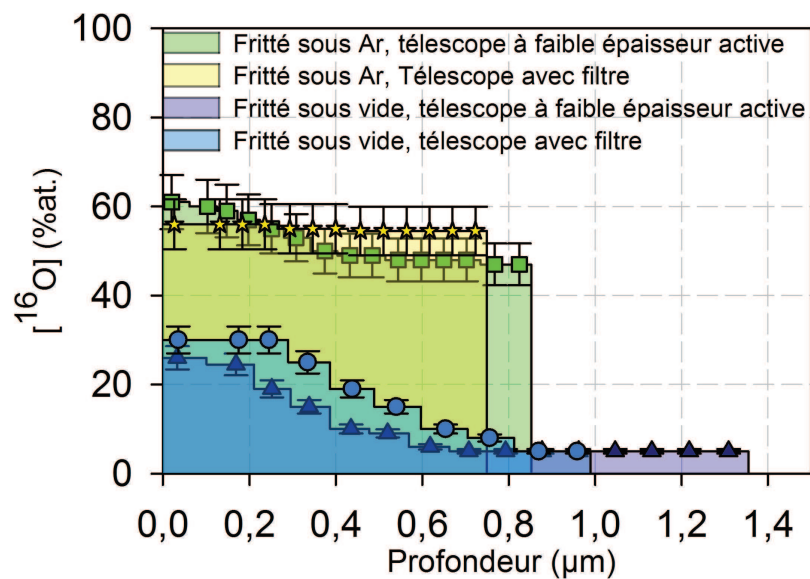


FIGURE 2.9 – Profils de concentration d'oxygène en profondeur de deux échantillons analysés dans deux configurations expérimentales différentes [Raveu, 2014b].

La figure 2.9 montre par ailleurs que les profils obtenus par NRA sur des échantillons en principe identiques sont radicalement différents. Un des carbures comporte une teneur en oxygène fixe supérieure à 60 %at. sous les premiers microns de sa surface, tandis que l'autre est suroxydé en extrême surface à hauteur d'une trentaine de %, avec une concentration d'oxygène qui décroît d'un ordre de grandeur sur le premier micron. Les mesures NRA étant relativement reproductibles par ailleurs, indépendamment de la configuration expérimentale mise en œuvre, les différences constatées proviennent bien de leur oxydation en surface, vraisemblablement après qu'ils aient été exposés brièvement à l'air. Dans ce contexte, le frittage sous vide primaire, réputé plus oxydant que le frittage sous argon purifié, semble avoir un effet passivant sur leur oxydation ultérieure.

Dans les échantillons les plus oxydés, le rapport O/U est proche de 2 [Raveu, 2014b]. Cela suggère que dans les échantillons fabriqués dans BâGcara, des composés à base d'oxydes d'uranium comme UO₂ se sont formés à la surface des échantillons. Ces composés oxydes sont d'aspect très foncé et mat (voir figure 2.7 page 45). Cela explique que les échantillons changent rapidement d'aspect une fois passés sous air, passant du brillant métallique au gris foncé mat (voir partie 2.2.3).

2.2.5 Résistance du carbure d'uranium

Malgré toutes les précautions prises durant le travail pour limiter l'exposition des échantillons d'UC à l'air autant que possible avant leur caractérisation [Raveu, 2014b], les échantillons se sont dégradés (changement de couleur), puis la ruine du carbure a été constatée dans la plupart des cas : celle-ci résulte vraisemblablement de la forte oxydation des échantillons, qui conduit à leur fracturation, notamment aux joints de grains. Tous ces résultats forment un tissu de présomptions qui pointe vers le scénario suivant :

- Le carbure d'uranium fritté absorbe très facilement les atomes d'oxygène présents dans son environnement, au moins dès l'ambiante, et ce de manière hétérogène.
- L'insertion des atomes d'oxygène se produit vraisemblablement par substitution des atomes de carbone présent [Holleck and Kleykamp, 1987]. Dans les stades d'oxydation les plus avancés, des oxydes d'uranium finissent par se former.
- Le carbure oxydé a un paramètre de maille plus faible que le composé pur [Potter, 1971]. Moins la surface du carbure est oxydée au départ, plus la contraction des volumes qui s'oxydent sera importante.
- Les contraintes différentielles qui résultent d'une oxydation hétérogène peuvent conduire à la fissuration du matériau, notamment aux joints de grains.
- Dans le matériau dégradé, l'oxydation par corrosion fissurante est accélérée de manière très hétérogène au niveau des surfaces libres créées. Cela finit par se traduire par la ruine du polycristal.

2.3 Comportement de l'hélium dans l'UO₂

2.3.1 Contexte de l'étude

L'étude du comportement de l'hélium dans les combustibles d'oxydes d'uranium et de plutonium présente un grand intérêt dans les différentes étapes de la gestion du combustible. De l'hélium est en effet créé au cours de l'irradiation, essentiellement par décroissance alpha du ²⁴²Cm, mais également par fissions ternaires et réaction (n,α) avec l'oxygène. Ce gaz peut diffuser dans la pastille par effet d'irradiation et/ou en raison de la température comprise entre 400°C et 1200°C. Le relâchement éventuel d'hélium est susceptible de contribuer à l'augmentation de la pression interne du crayon en fonctionnement, ce qui est observé notamment dans les crayons des réacteurs à eau bouillante. En situation accidentelle, un relâchement d'hélium est également observé et contribue donc à la sollicitation de la gaine. En outre, dans les combustibles oxydes en situation d'entreposage en piscine ou de stockage à long terme, la quantité d'hélium créée par décroissance α devient importante et le comportement de cet hélium constitue la principale problématique de la tenue à long terme des crayons en stockage direct. D'autre part, dans les crayons contenant des combustibles à base d'actinides mineurs, étudiés dans le cadre de l'incinération des déchets en pile, la quantité d'hélium créée est encore plus importante et la question de son comportement en cours d'irradiation est d'autant plus critique.

Dans ce contexte, mieux connaître le comportement de l'hélium dans les oxydes nucléaires s'avère donc de prime importance. Une collaboration sur cette thématique entre le CNRS/CEMHTI d'Orléans et le CEA/DEC/LLCC a été initiée en 2003. Dans ce cadre, ma thèse a débuté en

2004 sur l'étude du comportement de l'hélium dans du dioxyde d'uranium appauvri (polycristaux obtenus par frittage, tout comme dans l'industrie nucléaire). Le but de ce travail de thèse fut de comprendre les mécanismes et d'estimer les grandeurs physiques qui régissent la migration des atomes d'hélium au sein de la matrice d' UO_2 [Martin, 2011], afin de permettre dans un futur proche la simulation de son comportement dans les combustibles oxydes, que ce soit en réacteur ou en situation de stockage à long terme.

2.3.2 Présentation des techniques d'analyse NRA utilisées

La détection de l'hélium à l'intérieur même du matériau dans lequel il se trouve offre de nombreuses possibilités d'études. Or, certaines techniques d'analyse (comme la NRA : cf. partie 1.2.2.3) permettent d'accéder à la distribution spatiale de l'hélium dans les échantillons. L'hélium 3 a donc été choisi comme un bon simulateur de l'hélium 4 dans ces études, puisqu'il peut être mis en évidence par réactions nucléaires. Cet hélium a été introduit dans les échantillons par implantation ionique [Martin, 2011]. Dans le travail présenté, trois méthodes d'analyse originales par réactions nucléaires (NRA) de ^3He au sein d'échantillons d' UO_2 , implantés à des concentrations d'hélium de l'ordre de 1000 ppm et à $1\ \mu\text{m}$ de profondeur, ont ainsi été mises en œuvre en utilisant la réaction nucléaire non résonante $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$ (présentée en partie 1.2.1.3).

Tout d'abord, un dispositif d'analyse originale, DIADDHEM (cf. figure 2.10), a été développé au CEMHTI pour permettre de mettre en œuvre deux types d'analyse distincts. Le premier consiste à établir le profil d' ^3He en profondeur dans les échantillons en détectant les particules α émises lors des réactions $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$ induites par la rencontre d'un faisceau de deutons avec les atomes de la cible. La détection des particules α permet d'atteindre des résolutions en profondeur dans l' UO_2 de l'ordre de quelques dizaines de nm, mais doit être effectuée en coïncidence avec celle des protons émis lors des mêmes réactions. Cette technique est décrite dans la partie 1.2.2.3.

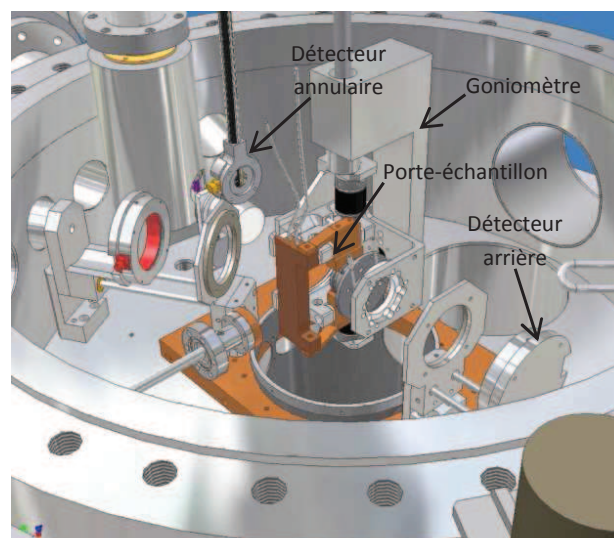


FIGURE 2.10 – Vue CAO de l'intérieur du dispositif d'analyse DIADDHEM du CNRS/CEMHTI d'Orléans.

La deuxième technique NRA mise en œuvre dans DIADDHEM repose sur la détection des protons émis, en même temps que les échantillons subissent un traitement thermique (à chaud

dans le cadre de cette étude [Martin et al., 2007a], mais il est également possible de réaliser des refroidissements à l'azote liquide [Chamssedine et al., 2010]). La mesure porte sur la détermination de la quantité d'hélium restant dans les échantillons au cours de leur recuit, et donc par différence permet d'établir des courbes de relâchement de gaz.

Les échantillons sont chauffés sur leur face arrière par un four constitué d'un filament de tungstène alimenté par un courant continu de plusieurs ampères. Les recuits sont effectués sous vide secondaire à des pressions inférieures à 10^{-6} mbar. La température sur la face implantée des échantillons est mesurée grâce à une visée pyrométrique, en même temps qu'elle est analysée par NRA grâce à un faisceau incident de deutons. Pour une charge d'analyse donnée, le comptage des protons est approximativement proportionnel à la quantité d'hélium présente au sein de l'échantillon et permet son estimation, et ainsi l'estimation de la quantité de gaz relâchée.

Enfin, la troisième technique utilise un faisceau de taille micrométrique, comme celui délivré par l'accélérateur du CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL [Khodja et al., 2001] (voir partie 1.3.1.1). Les analyses par μ -NRA consistent en des comptages proton sur chaque pixel balayé de la surface des échantillons [Martin et al., 2006a], qui permettent d'estimer par NRA la quantité d'hélium qui reste dans les échantillons sur le même principe que les mesures de relâchement *in situ* décrites dans la partie précédente. Il a ainsi été possible d'estimer la distribution radiale (ou cartographie) de l'hélium implanté afin de caractériser l'effet de la microstructure des échantillons d' UO_2 sur le comportement de l'hélium.

Les techniques originales utilisées dans le cadre de ce travail ont permis de déterminer le comportement de l'hélium selon les trois dimensions de l'espace x, y et z mais aussi en fonction du temps t et de la température T des recuits réalisés, comme l'illustre de manière schématique la figure 2.11. Elles sont détaillées notamment dans [Martin, 2011].

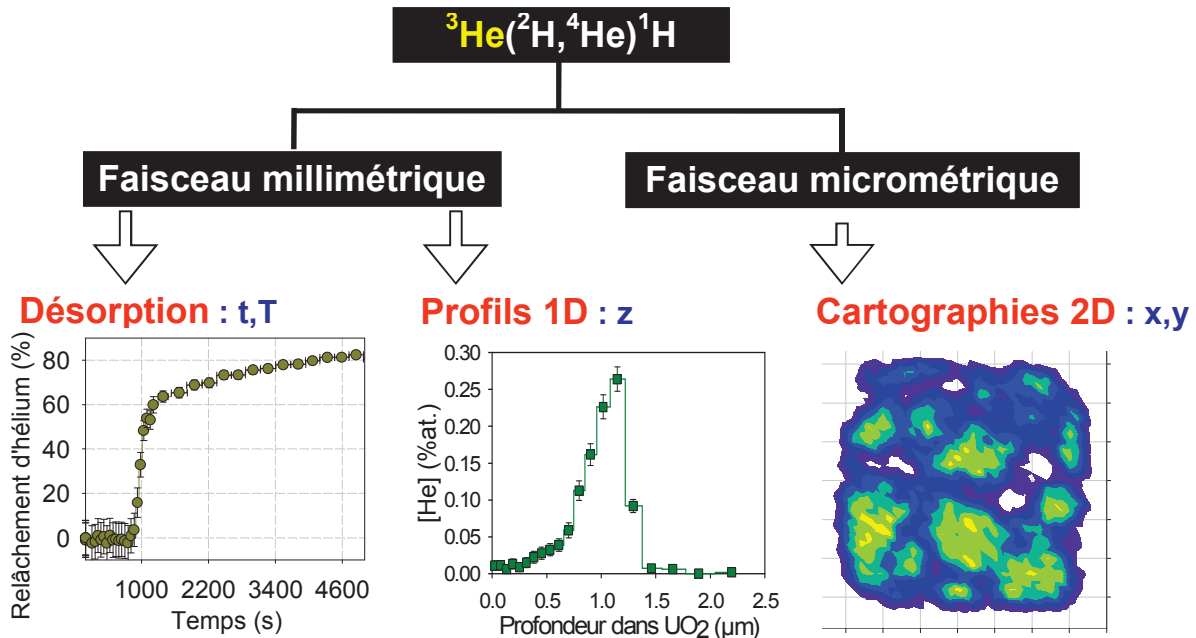


FIGURE 2.11 – Représentation schématique de l'étude multidimensionnelle par NRA du comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium.

2.3.3 Interprétation par un modèle des résultats expérimentaux

La construction d'un modèle capable de reproduire de manière cohérente l'ensemble des résultats expérimentaux acquis par les différentes techniques NRA a nécessité un travail considérable. Dans la partie qui suit, le long processus de réflexion qui a mené au modèle finalement retenu n'est pas détaillé, l'objet de cette partie étant de décrire ce dernier. Des éléments de validation de ce modèle sont néanmoins mentionnés dans la partie 2.3.5.

2.3.3.1 Présentation du modèle

Afin d'interpréter de manière quantitative l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques expérimentales, un modèle de diffusion à trois dimensions décrivant un grain caractéristique du matériau idéalisé par un cylindre semi-infini a dû être développé [Garcia et al., 2012a], du fait qu'un modèle 1D ne s'avérait pas satisfaisant [Martin et al., 2007a]. La résolution des équations a été réalisée par éléments finis à l'aide du code CAST3M développé au CEA (cf. <http://www-cast3m.cea.fr/>), à l'échelle d'un grain représentatif schématisé sur la figure 2.12.

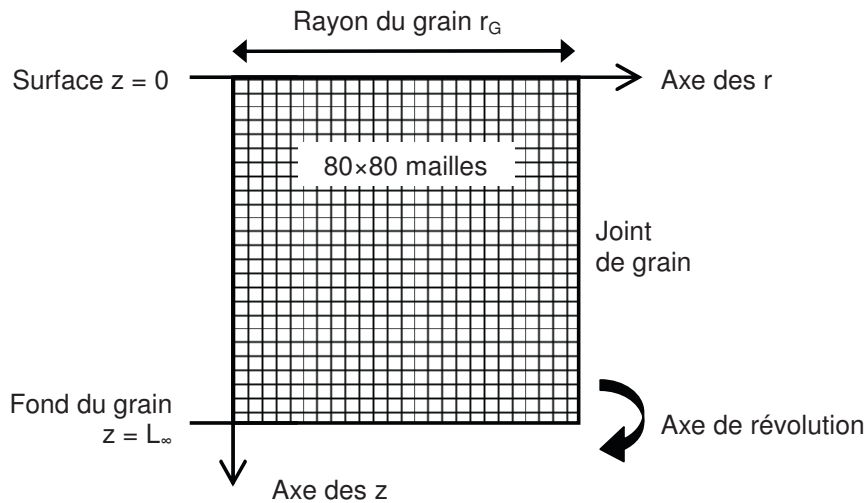


FIGURE 2.12 – Modélisation axisymétrique à 2 dimensions d'un grain d'UO₂ en éléments finis.

L'équation différentielle qui est résolue (relation 2.4) est une équation de diffusion de Fick exprimée en coordonnées radiales qui comprend un terme de transport (« drift ») selon l'axe z , normal à la surface du grain modélisé. Ce terme permet de rendre compte d'un léger déplacement de l'ensemble de la distribution de gaz vers la surface du grain, dont l'origine reste incertaine, mais demeure probablement lié à la méthode utilisée pour introduire le gaz près de la surface du solide : l'implantation ionique [Martin et al., 2006b].

$$\frac{\partial C(r, z, t)}{\partial t} = \nabla \left(D(r) \vec{\nabla} C(r, z, t) \right) - \nu \frac{\partial C(r, z, t)}{\partial z} \quad (2.4)$$

Les conditions aux limites qui permettent de simuler l'évolution de la concentration d'hélium C au cours du temps t dans le système de coordonnées cylindriques $\{ r, z \}$, et ainsi de déterminer le coefficient de diffusion D du gaz, sont regroupées ci-après. La première stipule que

la concentration de gaz à la surface du grain, en équilibre avec l'atmosphère ambiante presque exempte d'hélium, reste en tout temps nulle. La seconde impose une concentration de gaz nulle à la profondeur L_∞ , qui doit être grande devant la profondeur d'implantation du gaz. La troisième suppose une concentration de gaz nulle au niveau des joints de grain, supposés agir comme des courts-circuits de diffusion, tandis que la quatrième condition aux limites assure la dérivabilité de la solution $C(r, z, t)$ dans les conditions de symétrie du système modélisé.

$$C(r, 0, t) = 0 \quad \forall(r, t) \quad (2.5)$$

$$C(r, L_\infty, t) = 0 \quad \forall(r, t) \quad (2.6)$$

$$C(r_G, z, t) = 0 \quad \forall(z, t) \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial C(0, z, t)}{\partial r} = 0 \quad \forall(z, t) \quad (2.8)$$

La relation 2.4 fait intervenir un coefficient de diffusion qui peut varier radialement. En effet, afin d'être en mesure d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus (en particulier l'ampleur du relâchement au voisinage des joints de grain, traité dans la partie 2.3.5), il a été nécessaire de considérer un coefficient de diffusion relativement important dans la zone en périphérie du grain et un coefficient de diffusion relativement faible au centre du grain [Martin et al., 2007a], comme l'illustre la figure 2.13. La zone en périphérie du grain est caractérisée par sa largeur ($r_G - r_{IG}$).

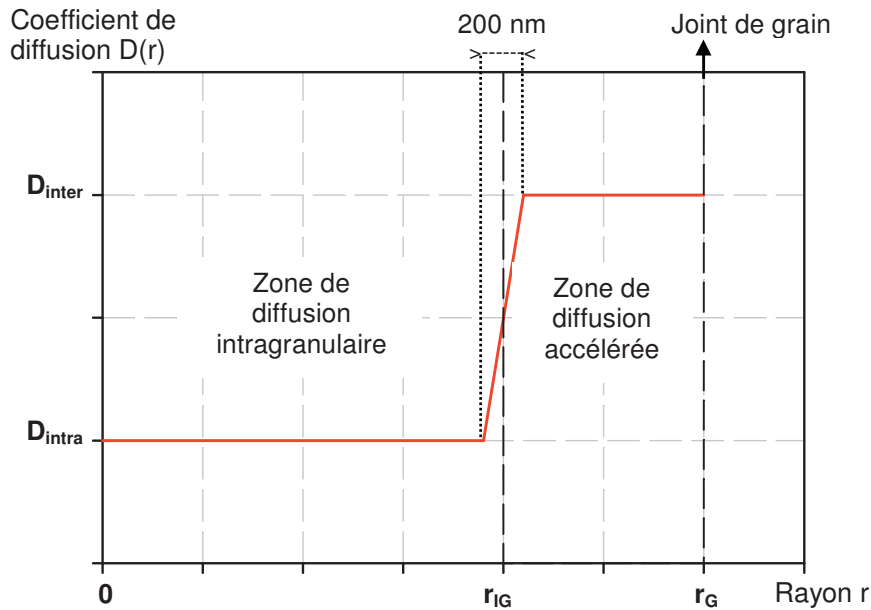


FIGURE 2.13 – Variation spatiale du coefficient de diffusion $D(r)$ en fonction de r .

2.3.3.2 Simulation de l'évolution des profils en profondeur d'He

Ce modèle a en premier lieu été appliqué aux mesures expérimentales de profils d'hélium en profondeur dans les échantillons. Avant traitement thermique, le profil d'hélium est déterminé, et cette première mesure expérimentale constitue la solution de départ $C(r, z, 0)$, dont l'évolution

est simulée par le modèle [Martin, 2011]. Ensuite, l'échantillon subit un traitement thermique au cours duquel la distribution de gaz évolue, et le profil en profondeur est de nouveau mesuré. Grâce au modèle décrit ci-dessus, il est possible de simuler des évolutions de distributions de gaz qui conduisent à un profil en profondeur au terme du recuit qui soit en très bon accord avec la mesure expérimentale.

La figure 2.14 montre la superposition de différentes simulations avec un profil expérimental d'un échantillon qui a subi un recuit à 1000°C pendant une heure après son implantation en ^3He [Martin, 2011]. L'utilisation de 3 coefficients de diffusion intergranulaire et intragranulaire différents ont conduit à la simulation de 9 profils (3×3), qui se regroupent suivant 3 faisceaux de courbes chamarrés sur la figure 2.14. Ceux-ci correspondent aux 3 valeurs distinctes du coefficient D_{intra} : $3 \times 10^{-18} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $10^{-19} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $3 \times 10^{-19} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Garcia et al., 2012a]. La simulation des profils a en effet généralement été sensible au premier ordre à ce paramètre, et a donc permis de déterminer le coefficient de diffusion à l'intérieur des grains avec une assez bonne précision [Garcia et al., 2012a].

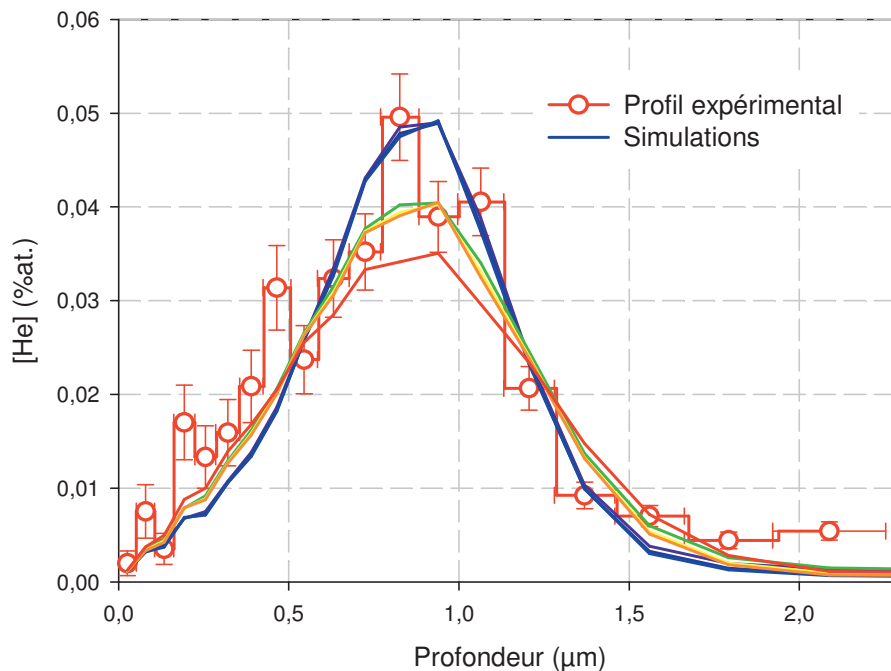


FIGURE 2.14 – Simulations d'un profil d'hélium mesuré dans un échantillon implanté puis recuit à 1000°C pendant une heure [Martin, 2011]. La montée en température à $60^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ est réalisée pendant les 1000 premières secondes.

2.3.3.3 Simulation des cinétiques de relâchement du gaz

Ce modèle a également permis de reproduire les cinétiques de relâchement de gaz au cours du recuit des échantillons, qui ont été estimées par NRA (cf. partie 2.3.2). La figure 2.15 montre 9 simulations utilisant 3 coefficients de diffusion intergranulaire et intragranulaire différents. Les courbes se superposent 3 par 3 : ce type de simulation est surtout sensible à la valeur du coefficient de diffusion intergranulaire D_{inter} , et s'avère ainsi très complémentaire de la simulation des profils en profondeur.

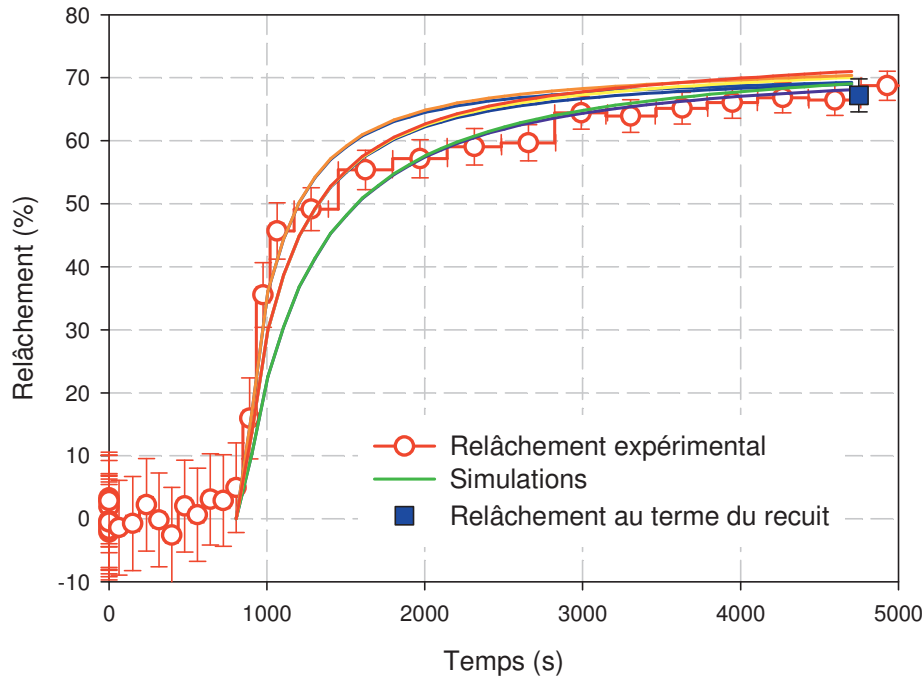


FIGURE 2.15 – Simulations d’une courbe de relâchement d’hélium au cours du recuit à 1000°C pendant une heure d’un échantillon implanté [Martin, 2011].

2.3.3.4 Simulation du relâchement de l’hélium aux joints de grain

Le coefficient de diffusion intergranulaire est généralement si élevé en périphérie des joints de grain que tout l’hélium a disparu à la fin du recuit. Ainsi, la zone se trouvant de part et d’autre des joints de grain est totalement déplétée en gaz sur une distance ($r_G - r_{IG}$), avec r_G la taille des grains qui est connue (déterminée par analyse d’images en microscopie optique de la surface d’échantillons d’UO₂ polie [Martin, 2011]). La simulation reproduit ce phénomène, comme l’illustre la figure 2.16. Ce paramètre ($r_G - r_{IG}$) peut ainsi être directement dérivé de la mesure de la largeur de la déplétion d’hélium aux joints de grain, observée sur les cartographies acquises lors des expériences de micro-NRA [Martin et al., 2006a].

2.3.4 Coefficient de diffusion de l’hélium dans l’UO₂

En plus de conforter l’interprétation qualitative des résultats expérimentaux, la simulation numérique a permis d’extraire des grandeurs quantitatives qui décrivent le comportement de l’hélium dans l’UO₂ [Garcia et al., 2012a]. D’une part, le coefficient de diffusion intragranulaire décrit le transport des atomes de gaz rendu difficile par la présence de bulles, qui agissent comme des puits vis-à-vis de sa migration. D’autre part, un recuit des pièges s’effectue dès 800°C au voisinage des joints de grain, si bien que le coefficient de diffusion intergranulaire se trouve probablement proche du coefficient de diffusion thermique intrinsèque de l’hélium dilué dans une matrice d’UO₂ parfaite. Ce coefficient de diffusion a été comparé à ceux qui ont été publiés dans la littérature, comme indiqué sur la figure 2.17.

La dispersion des coefficients de diffusion publiés, qui s’étendent sur plus de quatre ordres de

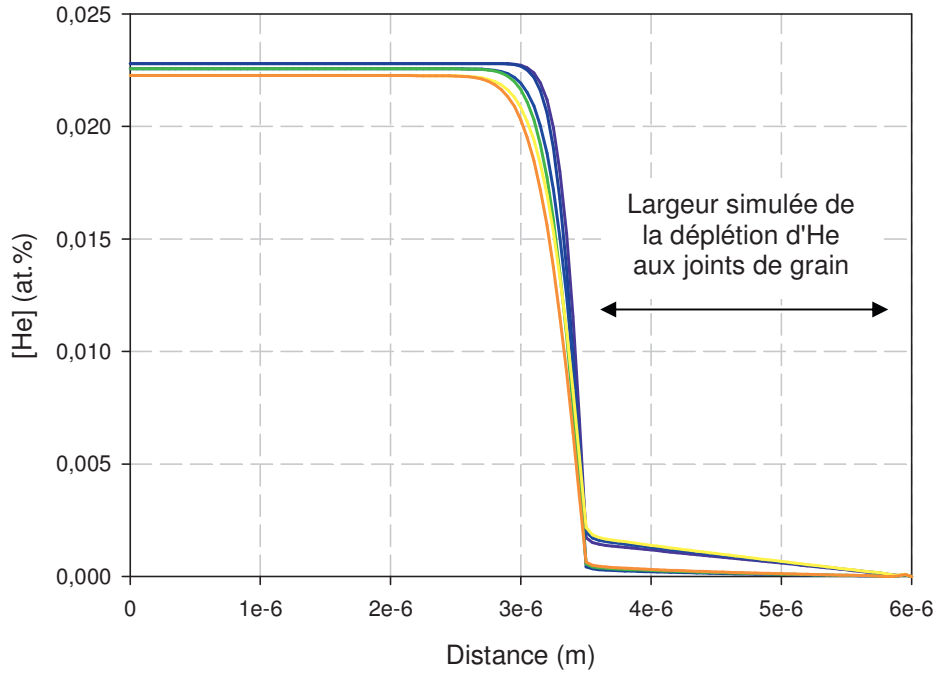


FIGURE 2.16 – Simulation de la déplétion de gaz au voisinage des joints de grain à l’issue d’un recuit d’une heure à 1000°C [Martin, 2011].

grandeur, rend difficile la comparaison de toutes ces données discutée en [Garcia et al., 2012a]. Cette dispersion est principalement due aux 4 causes suivantes :

1. Les différences liées aux matériaux, dont la composition chimique et la microstructure sont variées. Les différences portent notamment sur la taille de grain, la présence ou non de joints de grain, les teneurs en impuretés et la stœchiométrie du composé étudié.
2. Les différentes conditions d’atmosphère dans lesquelles l’expérience de diffusion est réalisée. En effet, l’hélium est réputé migrer par les sites interstitiels du réseau via les lacunes d’oxygène présentes au sein du cristal [Garrido et al., 2004, Govers et al., 2009, Belhabib, 2013]. Or, la concentration en lacunes d’oxygène dépend fortement du potentiel d’oxygène [Dorado et al., 2011], lui-même lié à la stœchiométrie du matériau et à ses teneurs en impuretés. Or les recuits ont été réalisés sous vide [Ronchi and Hiernaut, 2004, Nakajima et al., 2011, Garcia et al., 2012a], sous pression partielle d’oxygène contrôlée [Roudil et al., 2004] ou encore sous haute pression de gaz inerte [Rufeh et al., 1965, Sung, 1967].
3. Les différentes manières d’introduire l’hélium dans le combustible oxyde. Certaines méthodes induisent en effet un endommagement du matériau relativement important, ce qui est le cas de la production d’hélium radiogénique par dopage en émetteurs α lors de la fabrication de la cible [Ronchi and Hiernaut, 2004, Nakajima et al., 2011], mais aussi de l’implantation ionique [Roudil et al., 2004, Garcia et al., 2012a]. L’infusion [Rufeh et al., 1965, Sung, 1967, Nakajima et al., 2011] est en revanche réputée produire beaucoup moins de défauts dans le cristal.
4. Les concentrations en gaz, qui dépendent de la sensibilité de la méthode utilisée pour caractériser l’hélium (spectrométrie de masse ou NRA). La NRA notamment [Roudil et al., 2004, Garcia et al., 2012a] requiert la présence de concentrations en ^3He de l’ordre du millier de ppm atomiques, ce qui est relativement élevé et favorise la précipitation du gaz sous forme de bulles.

Des expériences de mesure de relâchement d’hélium au cours du recuit d’échantillons implan-

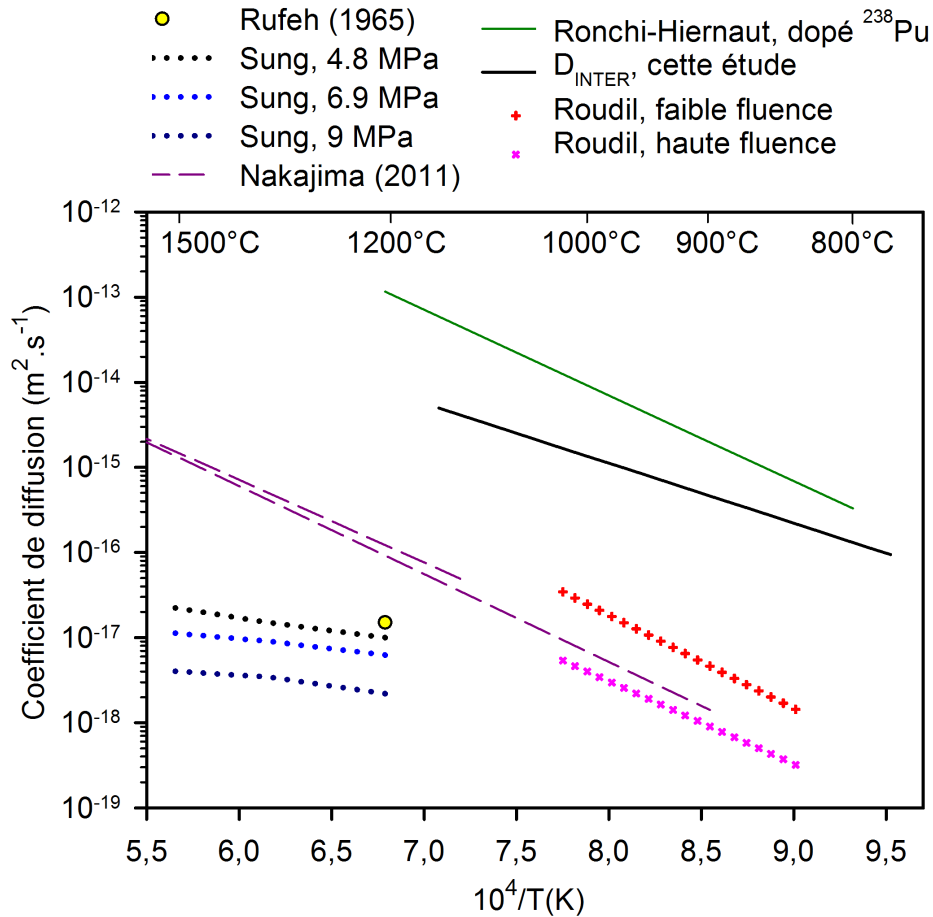


FIGURE 2.17 – D_{inter} [Garcia et al., 2012a] comparé aux coefficients de diffusion de l'hélium dans l' UO_2 disponibles dans la littérature [Rufe et al., 1965, Sung, 1967, Ronchi and Hiernaut, 2004, Roudil et al., 2004, Nakajima et al., 2011].

tés à 500 keV basse fluence (10^{13} ions.cm⁻², soit à des concentrations de l'ordre de quelques ppm atomiques) ont été réalisées grâce à la plateforme d'analyse de gaz du CNRS/CENBG : PIA-GARA [Viaud et al., 2009]. Ce dispositif de mesure sous ultra-vide ($\approx 10^{-9}$ mbar) fait intervenir des techniques de purification des gaz désorbés en température (TDS) ainsi que de l'analyse en spectrométrie de masse (MS) [Viaud et al., 2009]. Il a permis de mesurer le relâchement du gaz au cours de recuits jusqu'à 900°C d'échantillons d' UO_2 implantés, comme l'illustre la figure 2.18.

L'interprétation des courbes de relâchement grâce au modèle décrit plus haut a ainsi permis de déterminer les coefficients de diffusion D_{inter} de l'hélium au voisinage des joints de grain, dans des conditions proches de la dilution du gaz en milieu infini. Or, ces coefficients de diffusion sont peu ou prou identiques à ceux issus de l'interprétation des expériences de NRA, réalisées à des concentrations d'hélium bien plus élevées [Garcia et al., 2014], comme le montre la figure 2.19. Cela indique que le coefficient de diffusion de l'hélium au voisinage des joints de grain est bien une donnée intrinsèque au matériau étudié, qui est éventuellement en équilibre avec le milieu environnant (atmosphère) : il n'est pas impacté dans ces régions par la présence de défauts d'implantation ou de précipités gazeux. L'énergie d'activation associée est d'environ 1,4 eV [Garcia et al., 2014].

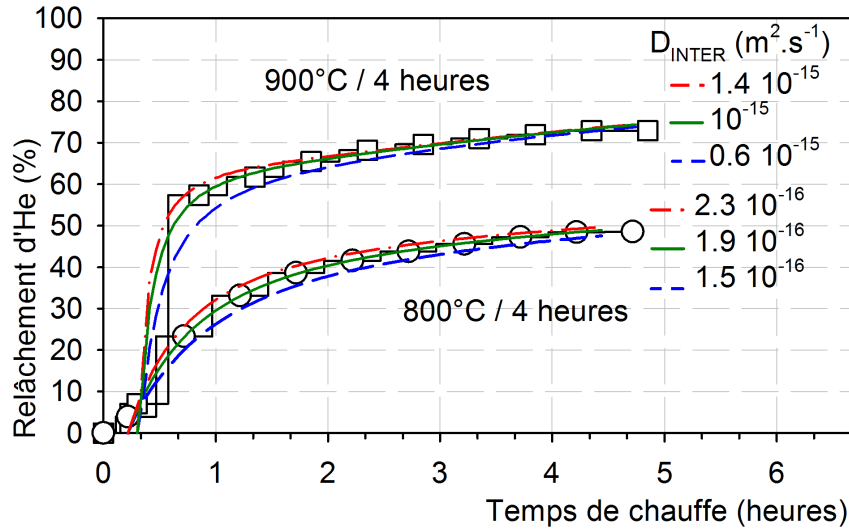


FIGURE 2.18 – Simulation de deux courbes de relâchement d’hélium mesurées sur PIAGARA [Garcia et al., 2014].

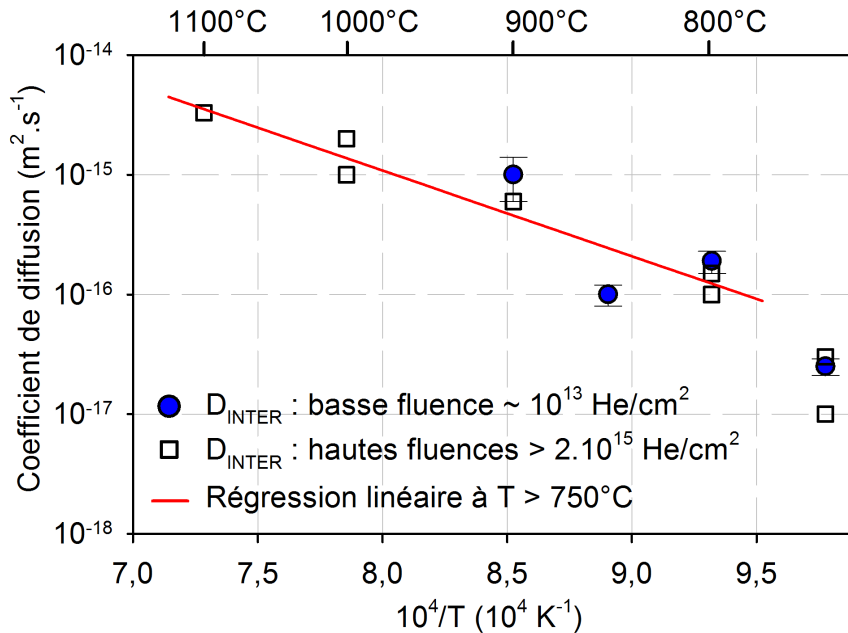


FIGURE 2.19 – Comparaison des coefficients de diffusion de l’hélium dans l’UO₂ à haute fluence et à basse fluence, respectivement déduits des expériences par NRA et par TDS-MS [Garcia et al., 2014].

2.3.5 Le relâchement de l’hélium aux joints de grain

Intuitivement, il est aisé de comprendre comment les joints de grain peuvent agir comme des courts-circuits de diffusion, par lesquels les atomes de gaz peuvent s’échapper une fois qu’ils les ont atteints. En effet, un joint de grain est une zone de transition entre au moins 2 grains d’orientations cristallographiques différentes, dont la structure se trouve passablement perturbée. Par rapport à l’empilement cristallin relativement compact et régulier des grains, des espaces peuvent notamment y être présents et faciliter la migration des atomes de gaz rare. Au-delà de ces considérations stériques, il est néanmoins plus difficile d’imaginer comment les joints de grain

peuvent impacter le transport du gaz sur plusieurs microns en leur voisinage, si ce n'est en leur attribuant un rôle de source ou de puits vis-à-vis des défauts.

2.3.5.1 Joints de grain versus surfaces libres

Une étude a été menée afin de caractériser le rôle particulier des joints de grain sur la migration du gaz. Les joints de grain constituent en effet plus qu'une surface libre par laquelle les atomes de gaz peuvent s'échapper : ils peuvent accélérer considérablement son transport sur plusieurs microns de part et d'autre de leur voisinage (cf. partie 2.3.3.1).

Un disque d' UO_2 implanté a été fracturé puis recuit dans le dispositif d'analyse DIADDHEM (cf. partie 2.3.2). Les analyses en micro-NRA (cf. partie 2.3.2) réalisées ont eu pour but de caractériser le relâchement de gaz au voisinage des joints de grain et près de la fracture, cette dernière constituant une véritable surface libre de référence. Les résultats obtenus [Martin et al., 2010b] ont confirmé que, dans de nombreux cas, aucun relâchement d'hélium n'est détecté près de la fracture, tandis que la présence d'un joint de grain conduit à une déplétion du gaz sur plusieurs microns alentour (voir figure 2.20).

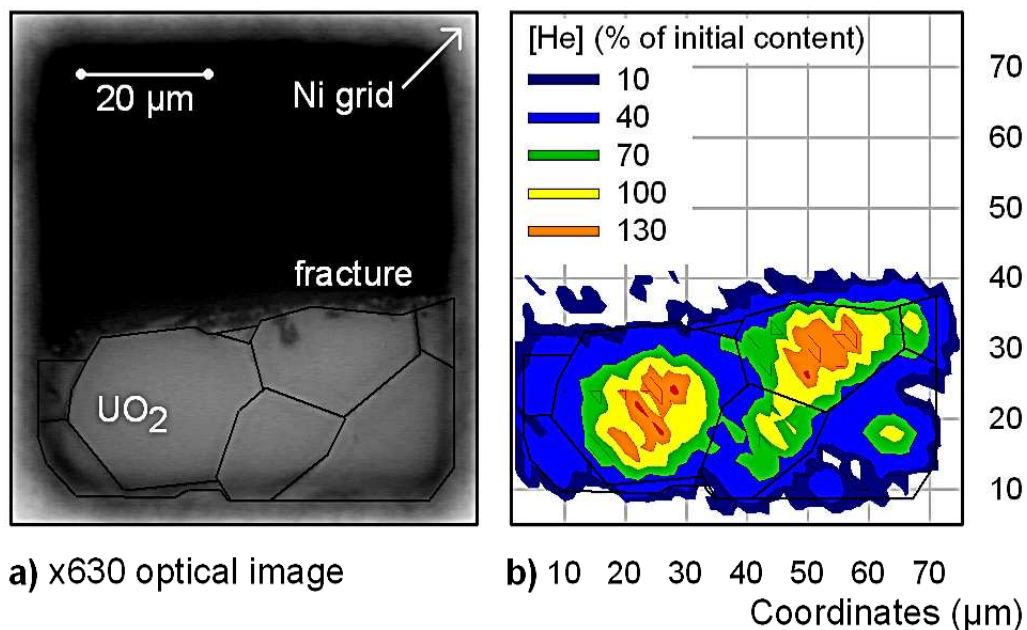


FIGURE 2.20 – Image optique (a) et cartographie d'hélium (b) d'une partie d'un échantillon implanté, fracturé puis recuit à 900°C pendant une heure [Martin et al., 2010b].

Les joints de grain ne jouent donc pas ici le seul rôle de surface libre vis-à-vis de la migration de l'hélium (court-circuit de diffusion) : la largeur des zones appauvries en hélium, de l'ordre de $5 \mu\text{m}$, est très largement supérieure à la profondeur d'implantation de l'hélium ($1 \mu\text{m}$). Cela démontre que la migration de l'hélium est de fait beaucoup plus rapide sur une zone de plusieurs microns située au voisinage des joints de grain, et conforte ainsi la modélisation développée pour interpréter les résultats expérimentaux (cf. partie 2.3.3).

2.3.5.2 Recuit des défauts aux joints de grain

Dans le cadre de l'étude présentée ici, les joints de grain agissent comme des puits de défauts, qui agissent dès 800°C. En effet, l'introduction de défauts d'irradiation près de la surface implantée en hélium d'échantillons d'UO₂ inhibe la migration du gaz, que ce soit dans un régime de perte d'énergie majoritairement nucléaire [Martin et al., 2012b] ou électronique [Martin et al., 2006b] des ions incidents. Le dommage d'origine nucléaire (cf. partie 1.2.1.1) entrave particulièrement le transport de l'hélium [Martin et al., 2012b], probablement du fait que dans ce régime, des agrégats de lacunes se forment dans le dioxyde d'uranium [Belhabib, 2013], constituant des puits très efficaces vis-à-vis du gaz (voir partie 3.3). La figure 2.21.b indique en effet un relâchement de gaz modéré dans un échantillon irradié en iode puis recuit à 800°C (b), alors que le relâchement dépasse 50% dans un échantillon non irradié, toutes autres conditions égales par ailleurs [Martin, 2011]. La cartographie est par ailleurs assez homogène, la dispersion constatée étant essentiellement d'origine statistique (peu de signal par pixel), et donc de ce fait comparable à celle d'un échantillon qui vient d'être implanté en hélium (cf. figure 2.21.a). Or, dans un échantillon non irradié, le relâchement d'hélium au voisinage des joints de grain est conséquent et déjà bien visible lors d'un recuit à 800°C (voir figure 2.22.a).

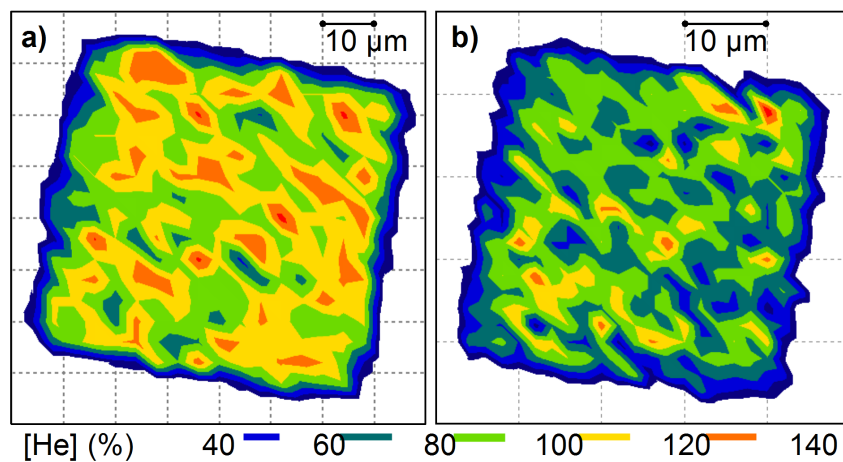


FIGURE 2.21 – Cartographies d'hélium à la surface d'un disque d'UO₂ implanté (a), et d'un échantillon implanté, irradié à 10^{15} ions iode de 8 MeV puis recuit à 800°C pendant 4 heures (b) [Martin et al., 2012b].

Lorsque la précipitation massive du gaz est provoquée par une irradiation aux ions lourds dans un régime de perte d'énergie nucléaire, une remise en solution du gaz est néanmoins observée lors de traitements thermiques au-dessus de 1000°C [Martin et al., 2012b]. La figure 2.22 souligne cette remise en solution dans un échantillon irradié en iode, à la surface duquel le relâchement de gaz est bien visible. Cette remise en solution demeure néanmoins confinée au voisinage des joints de grain, ce qui corrobore toutefois le fait que ces derniers agissent comme des puits vis-à-vis des défauts, notamment lacunaires (un précipité étant constitué d'atomes et de lacunes).

Les phénomènes physiques à l'origine de l'effet des joints de grain sur le comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium fritté suscitent toujours aujourd'hui des recherches. Le recuit de contraintes d'implantation ou de frittage résiduelles aux joints de grain constitue une piste d'investigation privilégiée. En effet, lors du recuit à haute température (au-dessus de 1600°C) de disques d'UO₂ fritté, les joints de grain sont attaqués en surface (voir figure 2.23) et le matériau en son voisinage adopte un relief caractéristique de la relaxation de contraintes [Lee and Case,

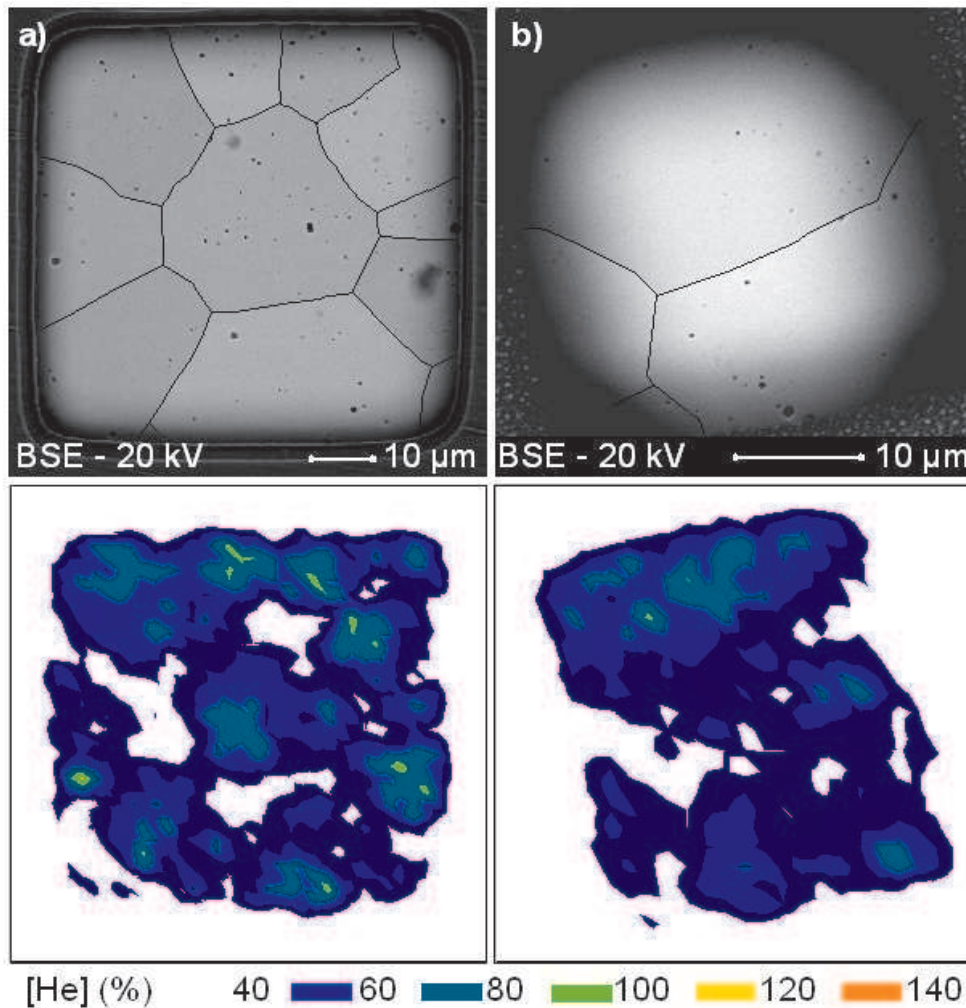


FIGURE 2.22 – Cartographies d’hélium à la surface d’un disque d’UO₂ implanté, non irradié puis recuit à 800°C pendant 4 heures (a), et d’un échantillon implanté, irradié à 5×10^{15} ions iode de 8 MeV puis recuit à 1000°C pendant une demi-heure (b) [Martin et al., 2012b].

1999]. Les déformations résultant de l’implantation en gaz ont par ailleurs pu être caractérisées à la surface des échantillons par DRX au synchrotron de l’ESRF, à Grenoble [Richard et al., 2012]. Une étude de fond a en effet été initiée sur le comportement mécanique de l’UO₂, et il existe effectivement un gradient de déformation dans le grain à la surface d’échantillons implantés à l’ambiante [Ibrahim, 2015].

2.4 Conclusion

Les études expérimentales auxquelles j’ai participé se rapportent en grande majorité aux combustibles nucléaires, même si j’ai parfois aussi participé à des études sur d’autres matériaux (matériaux de gainage, verres nucléaires, oxycarbures métalliques pour des applications en haute technologie, ...etc.). Elles se rapportent à des problématiques variées tout au long du cycle du combustible, depuis sa fabrication jusqu’à son stockage sur des temps géologiques. Les deux études présentées ici couvrent ces deux extrémités : elles s’appuient toutes deux entre autres sur de l’analyse par faisceau d’ions, technique pour laquelle j’ai eu l’occasion de développer une

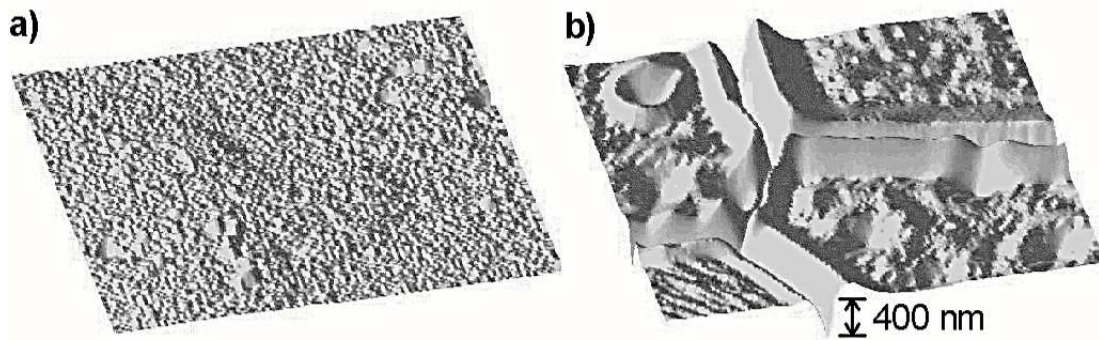


FIGURE 2.23 – Images en microscopie à force atomique de la surface d'un disque d' UO_2 après polissage (a), puis après un recuit additionnel à 1700°C pendant 24 heures (b).

expertise dès le début de mes travaux de recherches (cf. chapitre 1).

En premier lieu est présentée une synthèse du travail réalisé dans le cadre de la thèse de Mme Gaëlle Raveu sur le carbure d'uranium, les carbures d'actinides présentant des propriétés neutroniques (densité en atomes fissiles) et thermiques (bonne conductivité et point de fusion élevé) intéressantes pour les réacteurs de quatrième génération, notamment les réacteurs à gaz (GFR). Ces matériaux ont toutefois tendance à fixer et à réagir avec certains atomes présents dans leur environnement : oxygène, humidité et azote notamment. Leur fabrication et leur stabilité hors pile méritent donc d'être étudiées : le choix d'une matrice à base d'uranium appauvri permet d'une part de mener les recherches dans des conditions favorables en termes de coût et de manipulation, et d'autre part, il offre comme perspective de disposer d'une matrice permettant des études à effets séparés sur leur comportement en pile, qui demeure encore assez mal connu. Les études à effets séparés désignent des travaux de recherches portant sur des matrices modèles non irradiées, et consistent à étudier séparément les différents phénomènes physico-chimiques ayant lieu en réacteur sous irradiation et en température au cours des différentes étapes du cycle du combustible.

Les études qui ont été menées ont permis d'optimiser le protocole de fabrication afin d'obtenir des échantillons d'UC fritté denses et présentant des grains d'un diamètre de l'ordre de la dizaine de microns. La mise en place au CEA/DEC de l'installation BâGcara sous argon inertée a permis d'obtenir des échantillons présentant un aspect métallique brillant, vraisemblablement exempt d'impuretés. En revanche, il est apparu que le carbure d'uranium absorbe d'autant plus facilement les impuretés présentes dans son environnement qu'il est pur au départ. L'UC de grande pureté est si réactif qu'une brève exposition à l'air à température ambiante peut engendrer des phénomènes de corrosion fissurante menant dans la plupart des cas à une pulvérisation du matériau fritté polycristallin (décohésion des grains). Il semble néanmoins que ce type de matrice soit stabilisée par la présence d'oxygène (passivation). Il peut donc être contreproductif dans ce cadre d'abaisser la concentration en oxygène dans ce type de matériau, et c'est donc vers l'étude de composés $\text{U}(\text{C},\text{O})$ qu'il faut aujourd'hui s'orienter. En outre, ces matrices oxycarbures sont susceptibles de se former lors d'accidents graves, en cas de fusion du cœur, du carbone étant présent notamment dans les aciers de structure, et leur étude thermodynamique est aujourd'hui l'objet de calculs qui doivent être confrontés à des expériences sur des composés fabriqués sous atmosphère contrôlée dans BâGcara.

L'étude du comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium a également été présentée.

Elle a été initiée dans le cadre de la loi de 2006 sur les déchets nucléaires. En effet, des quantités importantes d'hélium vont être générées par décroissance α des actinides mineurs dans le combustible dans l'éventualité de son stockage à long terme (typiquement 10 000 ans) des assemblages de combustible usés, et il est nécessaire de connaître son comportement dans le combustible oxyde pour pouvoir prédire comment l'accumulation de gaz peut impacter l'intégrité des assemblages. Le développement de l'installation DIADDHEM au CNRS/CEMHTI a rendu possible l'analyse du comportement du gaz dans l' UO_2 dans l'espace et en fonction du temps, ce qui a notamment permis par couplage avec un modèle de montrer l'effet singulier des joints de grain des échantillons frittés, qui agissent comme des courts-circuits de diffusion mais aussi comme des puits de défauts, autorisant une migration relativement rapide de l'hélium en périphérie des grains. Les phénomènes physiques à l'origine du relâchement préférentiel de l'hélium aux joints de grain continuent encore aujourd'hui d'être étudiés.

Aujourd'hui, l'étude du comportement de l'hélium est susceptible de se poursuivre dans des matrices oxydes plus représentatives du matériau réel, du combustible irradié, ou encore du combustible chargé en actinides mineurs pour la transmutation ou encore du combustible MOX $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ dans lesquels les quantités d'hélium générées vont être particulièrement importantes lors de leur séjour en pile. Il existe en effet une voie de faisceau d'analyse en cellules blindées en France, CASIMIR du CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL, qui peut permettre ce type d'études. Des travaux préliminaires sur du MOX ont déjà été réalisés [Pipon et al., 2009] : ils ouvrent la voie des études qui seront menées au CEA/DEC ces prochaines années grâce à cet outil unique.

Chapitre 3

Modélisation multi-échelle de l'endommagement de l'UO₂ sous irradiation

3.1 Introduction

Les combustibles oxydes sont exposés dans les réacteurs électronucléaires à des températures élevées et à des doses d'irradiation importantes qui peuvent induire de profondes modifications de leur composition ainsi que de leur structure. Dans ce cadre, les défauts au sein de la matrice cristalline du matériau jouent un rôle d'autant plus important que sous irradiation, leurs concentrations sont susceptibles d'être bien supérieures aux concentrations de défauts qui existent à l'équilibre thermodynamique. Le comportement des oxydes en réacteur va dépendre en effet fortement des populations de défauts ponctuels ou étendus qui contrôlent nombre de leurs propriétés d'usage, qui vont déterminer à leur tour les limites d'utilisation de l'élément combustible sous irradiation. Il en va ainsi par exemple des propriétés de diffusion sous irradiation, des mécanismes d'évolution en réacteur à plus grande échelle (formation de réseaux de dislocations, d'agrégats de produits de fission, restructuration de type HBS « high burnup structure ») ou des propriétés mécaniques.

Dans ce cadre, une démarche de R&D amont, dite « à effets séparés », a été initiée au CEA de Cadarache afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de l'évolution du combustible sous irradiation. Une meilleure compréhension du comportement physico-chimique du combustible est en effet de nature à restaurer des marges pour les études de conception et les dossiers de *licensing*, et à améliorer la modélisation du cœur en fonctionnement normal comme en conditions accidentelles. Le travail présenté ici se concentre en particulier sur l'étude de l'endommagement du dioxyde d'uranium sous irradiation.

Le problème de l'endommagement des matériaux sous irradiation s'est posé dès les années 1950 et les prémices du développement des premiers réacteurs électronucléaires. C'est à cette époque que Kinchin et Pease [Kinchin and Pease, 1955] posent les bases de l'approximation des collisions binaires (BCA), toujours utilisée par la majeure partie des modèles d'irradiation

d'aujourd'hui. Norgett, Robinson et Torrens [Norgett et al., 1975] réalisent une synthèse portant sur l'estimation du nombre de défauts produits dans les matériaux sous irradiation en régime balistique sur cette base, et proposent une loi qui fait toujours référence de nos jours : la loi NRT, qui permet d'exprimer la quantité de dommages en déplacements par atomes (dpa). L'apport plus récent des techniques de simulation modernes comme la dynamique moléculaire classique, qui se sont développées de concert avec les moyens de calcul massivement parallèles (HPC), est ensuite détaillé, en particulier dans le domaine des combustibles nucléaires.

En effet, de récentes avancées techniques dans le domaine de la recherche expérimentale et de la simulation permettent aujourd'hui d'améliorer significativement notre compréhension de l'endommagement du dioxyde d'uranium sous irradiation. Dans ce cadre, un couplage étroit entre des simulations à l'échelle atomique et des observations en microscopie électronique en transmission est actuellement réalisé. Les événements d'irradiation sont des phénomènes collectifs, appelés cascades de déplacements, dans lesquels de nombreux atomes sont impliqués pendant des temps très brefs. Dans ce contexte, la dynamique moléculaire classique (DM) constitue un moyen efficace pour étudier les phénomènes induits par irradiation, puisqu'elle permet de simuler des ensembles comportant des milliers voire des millions d'atomes pendant des temps de l'ordre de la fraction de nanoseconde.

Les résultats obtenus relativement à l'endommagement du dioxyde d'uranium sous irradiation sont présentés ici. Les calculs ont été réalisés dans le but de déterminer les populations de défauts générées par collisions nucléaires dans une gamme de températures qui s'étend de 300 K à 1800 K, qui couvre les températures du combustible en réacteur ainsi qu'en situation de stockage. Les ressources de calcul importantes qui sont requises limitent cependant à quelques dizaines de keV l'énergie du projectile, un PKA (« Primary Knock-on Atom ») uranium issu du matériau. Les simulations ont par conséquent été effectuées pour différentes énergies de projectile dans l'objectif d'obtenir des données pouvant être éventuellement extrapolées à des énergies de PKA plus réalistes (générant plusieurs sous-cascades de l'ordre de quelques centaines de keV dans le combustible en réacteur). De plus, plusieurs cascades successives ont également été superposées dans un même volume de simulation dans le but d'étudier l'accumulation de défauts au sein du matériau sous irradiation.

Enfin, la dernière partie du chapitre s'attache à décrire les travaux qui ont débuté afin d'intégrer les résultats de simulation à l'échelle atomique dans un modèle à l'échelle du grain, dans une démarche multi-échelle conduisant à une représentation plus mécaniste de l'endommagement du combustible en régime d'endommagement balistique. Ce travail précède l'introduction de la phénoménologie dans des modèles de type dynamique d'amas, puis dans les codes métiers utilisés dans le domaine (cf. par exemple [Noirot, 2011]).

3.2 Éléments de littérature sur l'endommagement des matériaux sous irradiation

3.2.1 Travaux de Kinchin et Pease

Aux prémices du développement du nucléaire civil, le périmètre d'étude de Kinchin et Pease [Kinchin and Pease, 1955] est principalement l'endommagement sous irradiation de métaux et de matériaux covalents. Les auteurs postulent que dans ce type de solides, les défauts d'irradiation résultent principalement de déplacements atomiques induits par collisions nucléaires, qui vont notamment conduire à la formation de paires de défauts ponctuels (paires de Frenkel, composées d'une lacune et d'un atome en position interstitielle). Ces défauts sont produits de manière très localisée au sein de petits volumes, et les auteurs suggèrent que des effets de fonte dus à l'irradiation, suivis de la recristallisation rapide du matériau, pourraient participer à son endommagement. Le phénomène associé est appelé pointe thermique [Seitz, 1949]. La restauration du matériau endommagé, du fait d'un traitement thermique ou de son irradiation, est par ailleurs également discuté dans la synthèse de Kinchin et Pease.

Les auteurs [Kinchin and Pease, 1955] rapportent des mesures de conductivité électrique réalisées sur des métaux irradiés qui ont permis de mettre en évidence la présence de défauts, mais ceux-ci ne sont vraisemblablement pas toujours des paires de défauts ponctuels. Dans les isolants, des mesures par rayons X ont par ailleurs révélé une augmentation du paramètre de maille à peu près corrélée à la production de défauts interstitiels. Par ailleurs, un bombardement prolongé conduit dans les matériaux qui ne s'amorphisent pas à l'introduction de concentrations de paires de Frenkel qui saturent à des teneurs inférieures à 1% en fraction de sites. L'évolution structurale des solides sous irradiation se révèle ainsi très variable d'un matériau à l'autre, et semble dépendre de leur structure cristallographique ainsi que de la nature des sites qui sont disponibles pour accueillir les atomes interstitiels, entre autres.

Malgré la variabilité et la complexité intrinsèques du problème, les auteurs proposent néanmoins un modèle simple d'endommagement des solides sous irradiation. Tout d'abord, ils considèrent l'énergie minimale qu'il faut apporter pour déplacer un atome dans un solide. Ils statuent que celle-ci devrait être plus élevée que l'énergie de sublimation, qui se situe typiquement autour de 5 eV par atome, puisque plus de liaisons interatomiques sont rompues lors de la désolidarisation d'un atome du cristal par comparaison avec un atome de surface. Les valeurs estimées expérimentalement qu'ils reportent varient entre 18 eV pour le cuivre et 180 eV pour l'hafnium. Par ailleurs, devant la difficulté à estimer cette valeur expérimentalement, et du fait qu'elle devrait dépendre du matériau considéré ainsi que de la direction des noyaux de recul dans le cas des solides cristallins, les auteurs préconisent d'employer une énergie seuil de déplacement Ed isotrope typique de 25 eV [Seitz, 1949], lorsque celle-ci n'est pas connue.

Un modèle de sphères dures, qui simule les collisions successives entre atomes 2 à 2, permet d'établir que le nombre d'atomes déplacés lors d'une irradiation avec des noyaux d'énergie E_0 est à peu près égale à $E_0/(2Ed)$. Cette relation est particulièrement valable dans un domaine d'énergie (E_0) entre $2Ed$ et une énergie au-delà de laquelle la perte d'énergie est considérée comme étant majoritairement électronique [Kinchin and Pease, 1955]. En considérant les atomes en mouvement, la distance entre les lacunes et les interstitiels créés par le déplacement des atomes peut être estimée. Elle devrait rarement excéder quelques fois la distance entre atomes dans le

réseau cristallin. Le nombre d’atomes déplacés calculé grâce à ce modèle est de 3 à plus de 5 fois supérieur aux estimations expérimentales, probablement du fait que la recombinaison des défauts n’est pas prise en compte dans le calcul. Ces considérations n’en introduisent pas moins les fondements de l’approximation des collisions binaires (BCA), qui va par la suite constituer le socle de nombreux modèles d’irradiation dans les solides.

3.2.2 Travaux de Norgett, Robinson et Torrens

Norgett, Robinson et Torrens [Norgett et al., 1975] proposent une nouvelle estimation N_{NRT} du nombre d’atomes déplacés dans les solides irradiés. Elle revient à pondérer la loi dérivée des travaux de Kinchin et Pease [Kinchin and Pease, 1955] par un coefficient censé à la fois rendre compte des recombinaisons de défauts à l’intérieur des cascades de déplacements, et corriger le modèle de sphères dures (diffusion élastique plus réaliste des atomes). Sa valeur est fixée à 0,8.

Les auteurs améliorent également sur la base des travaux de Lindhard [Lindhard et al., 1963a] l’estimation de la quantité d’énergie perdue par les projectiles incidents sous forme de collisions nucléaires E_b . Aujourd’hui, cette quantité peut être calculée assez précisément en utilisant le code SRIM [Ziegler, 2004], qui permet de tabuler le pouvoir d’arrêt des solides vis-à-vis de différentes particules en fonction de leur énergie en utilisant les fonctions universelles de Ziegler, Biersack et Littmark [Ziegler et al., 1985] (voir partie 1.2.1.1). La loi de Norgett, Robinson et Torrens (NRT) est donc ci-dessous exprimée en fonction des pouvoirs d’arrêt nucléaire et total du solide considéré, respectivement notés $-\frac{dE}{dx} \text{ nucl.}$ et $-\frac{dE}{dx} \text{ tot.}$:

$$N_{\text{NRT}} = 0,8 \frac{E_b}{2 Ed} = 0,8 \frac{E_0}{2 Ed} \times \left(\frac{\int_{2 Ed}^{E_0} -\frac{dE}{dx} \text{ nucl.}(E) dE}{\int_{2 Ed}^{E_0} -\frac{dE}{dx} \text{ tot.}(E) dE} \right) \quad (3.1)$$

Cette loi a été très largement utilisée depuis les prémices du développement du nucléaire civil, notamment afin d’estimer le dommage d’irradiation dans les matériaux de structure des réacteurs. Elle considère que tous les déplacements atomiques effectifs conduisent à la formation d’une paire de Frenkel de défauts ponctuels. L’unité qui en dérive, le dpa ou déplacement par atome, est ainsi toujours utilisée actuellement comme une unité d’endommagement des matériaux.

La loi NRT souffre cependant de plusieurs limitations. Tout d’abord, elle est aujourd’hui réputée surestimer fortement le dommage créé sous irradiation (typiquement d’un facteur 3). Ensuite, elle préjuge de la nature des défauts créés (défauts ponctuels) et ne permet pas de rendre compte de leur distribution spatiale. Enfin, elle est calculée à partir de l’énergie seuil de déplacement, qui elle-même n’est pas un concept très robuste pour décrire des cascades de déplacements énergétiques. C’est pour ces raisons qu’un groupement d’experts de l’OCDE (PRD) a travaillé récemment sur cette notion pour tenter de la moderniser (cf. http://www.oecd-nea.org/science/wpmm/expert_groups/prd.html). Il est également intéressant de noter que le dpa NRT ne tient pas du tout compte du dommage ou des éventuels effets de recuit qui peuvent intervenir lors du ralentissement électronique des projectiles chargés.

L’approche développée dans le cadre de ces travaux [Kinchin and Pease, 1955, Norgett et al., 1975] est communément appelée l’approximation des collisions binaires (BCA). Elle a jeté les

bases d'un certain nombre de modèles d'endommagement sous irradiation dans les matériaux, comme le code SRIM [Ziegler, 2004], qui décrit le parcours des ions dans les matériaux et fournit une estimation de l'endommagement par collisions nucléaires spatialisée le long de leur trajectoire (en dpa). SRIM résout l'équation de transport de Boltzmann qui décrit le ralentissement des ions par une méthode de Monte-Carlo, tandis que pour ce faire d'autres codes sont construits ou dérivés à partir de la théorie LSS de Lindhard, Scharff et Schiøtt [Lindhard et al., 1963b]. Il est enfin important de relever que les codes métiers utilisés par les acteurs de l'industrie nucléaire, comme le code de modélisation des gaz de fission dans le combustible oxyde MARGARET [Noirot, 2011], reposent sur la BCA, dans le sens où ils considèrent généralement que le dommage primaire d'irradiation est constitué de défauts ponctuels exclusivement.

3.2.3 Apports des techniques de simulation modernes

Face aux limitations de l'approximation des collisions binaires (BCA) introduite ci-dessus, des études ont été réalisées et se poursuivent avec notamment le recours aux méthodes de simulation modernes. Ces dernières s'appuient sur le développement des supercalculateurs, et peuvent aujourd'hui apporter une description des phénomènes qui se déroulent à l'échelle atomique dans un matériau sous irradiation.

La dynamique moléculaire classique (DM), qui décrit les interactions entre atomes par des potentiels empiriques ou semi-empiriques, est une méthode qui a déjà largement été utilisée pour simuler des événements d'irradiation (cascades de déplacements) dans les matériaux à l'échelle atomique, sur des temps inférieurs à la nanoseconde. Elle constitue la méthode de référence dans l' UO_2 actuellement, car ce combustible possède une structure électronique complexe (électrons $5f$), qui limite sa description par des méthodes *ab initio* à des ensembles très petits (quelques centaines d'atomes), généralement en conditions statiques (température proche de 0 K). Cette partie s'attache à décrire les principaux résultats de DM issus de la littérature et auxquels l'étude menée au CEA de Cadarache fait écho.

Des cascades de déplacements énergétiques dans des métaux ont été simulées par dynamique moléculaire dès les années 1990. Bacon *et al.* reportent les résultats obtenus dans le fer α , le titane, le cuivre, le zirconium et Ni_3Al pour des cascades de déplacements initiées entre 0,1 et 10 keV [Bacon et al., 1995]. Ils observent la formation de pointes thermiques, la température en cœur de cascade pouvant atteindre 3 fois la température de fusion du matériau. A 10 keV, le nombre de paires générées est approximativement 3 fois inférieure à l'estimation réalisée en appliquant la loi NRT (cf. partie précédente 3.2.2). Le dommage d'irradiation diminue légèrement lorsque la température augmente de 600 K à 900 K.

A l'issue des simulations, les atomes en position interstitielle sont agrégés à la périphérie des cascades, tandis que des amas de lacunes en occupent le centre. La formation des amas lacunaires peut s'expliquer par le mécanisme de « vacancy sweeping » [Kapinos and Bacon, 1993] : un déficit de densité apparaît au cœur des pointes thermiques du fait de la pression qui s'équilibre tandis que le gradient de température demeure très important. Ce déficit pourrait subsister du moins en partie lors de la recristallisation très rapide des pointes, sous la forme de défauts lacunaires plus ou moins agrégés au centre des cascades.

Stoller [Stoller, 2000] a étendu le domaine de simulation des cascades de déplacements dans

le fer jusqu'à 50 keV. Il interprète le dommage d'irradiation comme une succession de lois puissance dont l'exposant augmente avec l'énergie des cascades. Il observe cependant la formation de plusieurs sous-cascades distinctes au-delà de 5 keV, et soulève l'hypothèse d'un endommagement induit par irradiation évoluant linéairement avec l'énergie des cascades à haute énergie, du fait de la décomposition de l'événement d'irradiation en plusieurs sous-cascades distinctes qui interagissent peu les unes avec les autres.

Brutzel et Crocombette [Brutzel and Crocombette, 2007] ont réalisé le même type de simulation dans le dioxyde d'uranium, jusqu'à 80 keV. Ils interprètent également leurs résultats en termes de quantités de paires de Frenkel par une loi en puissance de l'énergie des cascades, d'exposant $\approx 0,85$, bien en-deçà des prédictions de la loi NRT. Comme dans les métaux, les défauts lacunaires se regroupent en cœur de cascade tandis que les défauts interstitiels se forment en périphérie, majoritairement sous forme agrégée. Ils observent la décomposition de la cascade à 80 keV en quatre sous-cascades d'environ 20 keV.

Ces mêmes auteurs ont également superposé des cascades de 5 keV successivement dans le même ensemble de simulation pour étudier l'accumulation du dommage d'irradiation dans le matériau. Le nombre de défauts générés augmente puis finit par saturer, mais sans qu'aucun début d'amorphisation ne soit jamais observé, en accord avec les observations expérimentales même après des irradiations en pile à des taux de combustion très élevés supérieurs à 100 GWj/t [Matzke and Wang, 1996]. Les agrégats de défauts croissent en taille au fur et à mesure des simulations de cascades. Les auteurs suggèrent ainsi que les agrégats de lacunes créés pourraient constituer le germe de petites cavités, qui agiraient comme précurseurs des bulles de gaz de fission nanométriques telles qu'observées dans le combustible irradié en pile (voir par exemple [Kashibe et al., 1993]).

3.3 Travaux de dynamique moléculaire réalisés sur UO₂ au CEA de Cadarache

3.3.1 Simulation et post-traitement

La modélisation multi-échelle est une approche de R&D relativement récente née de la nécessité de prendre en compte, dans la modélisation d'un système dont il s'agit de prédire le comportement, tous les phénomènes impliqués dans son évolution. Elle est ainsi censée intégrer une description des phénomènes à différentes échelles. Dans le domaine de la physique des solides, il s'agit de mieux représenter le comportement macroscopique d'un matériau, notamment sur la base des phénomènes qui s'y déroulent à l'échelle atomique. Dans ce cadre, la modélisation atomistique revêt une importance considérable, puisque les techniques expérimentales n'accèdent que difficilement aux mécanismes élémentaires qui ont lieu à cette échelle. Cette démarche dépend ainsi fortement des progrès concomitants qui sont réalisés aussi bien dans le domaine des techniques de modélisation des systèmes atomiques que dans celui des moyens informatiques de calcul. Les combustibles oxydes sont des matériaux complexes (notamment de par leur structure électronique) qui sont particulièrement difficiles à modéliser à l'échelle de l'atome. De récents progrès dans les domaines suscités permettent cependant aujourd'hui de proposer une description relativement fidèle du dioxyde d'uranium, notamment par dynamique moléculaire classique.

3.3.1.1 Potentiels d'interaction interatomique

Les interactions entre atomes sont modélisées dans le cadre de la dynamique moléculaire classique par des potentiels empiriques. Les lois qui décrivent ces interactions comportent plusieurs paramètres ajustables, et n'en proposent donc qu'une représentation approchée. Dans le domaine de la physique des solides, ces potentiels sont ajustés de manière à ce que le matériau modèle reproduise certaines propriétés du matériau réel, comme par exemple son coefficient d'expansion thermique ou encore ses propriétés mécaniques. Toutes les propriétés du matériau ne pouvant être *a priori* fidèlement décrites par un même potentiel, il peut exister plusieurs potentiels pour un matériau donné qui chacun reproduisent de manière satisfaisante différents ensembles de propriétés d'intérêt. Il est donc important de choisir dans le cadre d'une étude spécifique les potentiels d'interaction les plus adaptés. Il est également important de connaître dans ce contexte le domaine de validité du modèle utilisé.

Malgré cela, l'avantage de disposer de potentiels interatomiques simples est double : cela permet de simuler des ensembles contenant beaucoup d'atomes (plusieurs millions), ainsi que de résoudre dynamiquement l'évolution de tels ensembles en mécanique classique. Il est ainsi possible de laisser un système évoluer librement dans des conditions données, puis de réaliser des échantillonnages et des observations de celui-ci à intervalle régulier. De ce point de vue, les simulations en DM peuvent être assimilées à de véritables expériences de simulation.

Dans le cadre de l'étude de l'endommagement du dioxyde d'uranium sous irradiation, la matrice d' UO_2 a été simulée en utilisant les potentiels interatomiques de Morelon *et al.* [Morelon *et al.*, 2003]. L'interaction U-U est purement coulombienne. La forme analytique du potentiel U-O est composée d'un terme répulsif de Born-Mayer-Huggins (BMH) et d'une partie attractive composée d'un terme de Van Der Waals et d'un terme coulombien. Le potentiel répulsif O-O n'est pas conventionnel dans la mesure où il est défini par intervalles : les répulsions à courte distance sont simulées par un potentiel BMH et les interactions à longue distance par un potentiel de Van Der Waals. La partie aux distances intermédiaires a du être simulée par une succession de polynômes [Jackson *et al.*, 1986], ici de degrés 5 et 3.

Les potentiels de type BMH décrivent bien les interactions entre deux ions à l'équilibre. Cependant lors d'une cascade de déplacement, les distances interatomiques peuvent être bien inférieures aux distances d'équilibre dans le cristal. C'est pourquoi pour des distances interatomiques inférieures à 0,16 nm, le potentiel universel de Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [Ziegler *et al.*, 1985] a été utilisé. La continuité du potentiel ZBL avec les potentiels U-U, U-O et O-O est assurée par un polynôme de degré 5. Les forces ainsi que leur dérivée première sont continues aux points de transition.

Les potentiels empiriques de Morelon *et al.* [Morelon *et al.*, 2003] ont été ajustés afin de fournir des résultats en bon accord avec les données expérimentales [Matzke, 1987] et les résultats de calculs *ab initio* qui existaient alors sur les énergies de formation de défauts et de migration [Crocobette *et al.*, 2001]. A l'époque, les calculs en DFT ont été réalisés dans une approximation de la DFT aujourd'hui obsolète, l'approximation de la densité locale LDA, et les anciennes données expérimentales utilisées demeurent discutables. Il n'en reste pas moins que les potentiels de Morelon *et al.* s'accordent relativement bien avec des expériences et calculs DFT dans l'approximation de la GGA+U plus récents [Dorado *et al.*, 2011], comme le montre le tableau 3.1 ci-dessous.

Energies (eV)	Potentiels de Morelon <i>et al.</i>	Calculs récents en GGA+U	Expériences récentes	Calculs en LDA	Anciens résultats d'expérience
Formation de défauts					
Paire de Frenkel d'O	3, 17	5, 31		3, 8	3, 5
Paire de Frenkel d'U	12, 60	15, 81		10, 7	9, 5
Trio de Schottky †	6, 68	3, 32; 2, 54; 2, 82			6, 5
Migration atomique					
O mécanisme lacunaire	0, 33	0, 67			0, 51
O interstitiel direct	1, 37	3, 22			
O interstitiel indirect	0, 65	0, 93	0, 8		0, 9
U mécanisme lacunaire	4, 46	3, 55			2, 4
U interstitiel direct	5, 00	7, 91			2

† Il existe trois configurations différentes de défauts de Schottky, resp. de type I, II et III [Dorado *et al.*, 2009]. L'état de référence des simulations du trio de Schottky est une molécule d'UO₂ du cristal parfait.

TABLE 3.1 – Energies de formation de défauts et de migration données par les potentiels de Morelon *et al.* [Morelon *et al.*, 2003] et par des calculs DFT (GGA+U [Dorado *et al.*, 2010, Dorado, 2010, Dorado *et al.*, 2011] et LDA [Crocombette *et al.*, 2001]) ainsi que des expériences (récentes [Dorado *et al.*, 2011] et plus anciennes [Matzke, 1987]).

Les potentiels de Morelon *et al.* reproduisent également assez bien la dépendance avec la température de certaines propriétés physiques du dioxyde d'uranium, telles que son paramètre de maille a_0 , sa capacité calorifique [Fink, 2000] ou son coefficient de dilatation thermique [Govers *et al.*, 2008]. Il faut cependant noter qu'il existe des potentiels qui reproduisent mieux les propriétés mécaniques de l'oxyde [Govers *et al.*, 2007] (voir par exemple les potentiels de Karakasidis [Karakasidis and Lindan, 1994]), le matériau simulé par les potentiels de Morelon *et al.* présentant une valeur de module d'Young relativement faible.

Il est enfin important de préciser que ces potentiels reposent sur un modèle d'ions rigides, avec des charges respectives obtenues pour les anions oxygène et les cations uranium d'environ -1,61 et +3,22. Ils ne peuvent par construction pas modéliser les transferts de charge qui peuvent intervenir au sein du réseau cristallin : c'est notamment la raison pour laquelle ils ne sont pas adaptés à l'étude de l'effet des dopants. En effet, l'intérêt des dopants (notamment trivalents) est généralement d'influer sur l'évolution microstructurale du combustible en modifiant substantiellement voire en tamponnant dans le matériau les concentrations en défauts ponctuels, les porteurs de charge.

3.3.1.2 Procédure de calcul des cascades de déplacements

La taille de l'ensemble de simulation doit pouvoir contenir l'événement d'irradiation simulé : elle dépend donc de l'énergie du projectile (ici un atome d'uranium du cristal accéléré). A titre d'exemple, pour simuler des cascades de déplacement de 10 keV, le système cubique initial qui modélise une matrice d'UO₂ idéale doit contenir $25 \times 25 \times 25$ mailles conventionnelles d'UO₂ de 12 atomes (187500 atomes).

La boîte de simulation reproduite périodiquement dans les trois directions de l'espace est en premier lieu équilibrée en conditions NPT (ensemble canonique à pression constante). La température de la boîte est thermostatée lors de ce premier calcul en utilisant un algorithme de Nosé-Hoover [Nosé, 1984]. Ce premier équilibrage permet de mettre l'ensemble de simulation dans un état d'équilibre physiquement représentatif, avec des vitesses et des positions atomiques

auto-corrélées. La seconde étape consiste à accélérer un atome d’uranium au sein de la matrice à l’équilibre en conditions NV^{E} (pseudo-ensemble microcanonique régulé en température à volume constant) afin de simuler un PKA. Dans le cas présent, une grande quantité d’énergie est amenée d’un coup, qui induit un échauffement brutal du système. Il faut donc appliquer un thermostat efficace, qui soit pourtant déporté par rapport à l’événement d’irradiation pour ne pas influencer sur celui-ci. Un thermostat est donc appliqué en bord de boîte en redimensionnant les vitesses des atomes des trois premières rangées atomiques dans le but de réduire par homothéties successives la différence entre la température moyenne et la température de consigne.

3.3.1.3 Caractérisation de l’endommagement

Dans un cristal parfait, chaque atome est en principe contenu dans un volume restreint autour d’une position de site définie. Une méthode rigoureuse et efficace de caractérisation des défauts ponctuels à l’intérieur d’une boîte de simulation consiste donc à répertorier les atomes contenus dans un certain volume autour de chaque site susceptible d’être occupé. Les volumes ainsi définis doivent paver entièrement l’espace afin que chaque défaut identifié soit compté une seule et unique fois. C’est une telle procédure qui a été utilisée afin de caractériser les populations de défauts créés sous irradiation.

Dans le cas de matériaux monoatomiques dans lesquels les atomes ne peuvent occuper qu’un seul type de site au sein du réseau cristallin, les volumes choisis sont délimités par les plans équidistants qui séparent les nœuds du réseau et sont appelés cellules de Wigner-Seitz [Park et al., 2007]. Dans l’ UO_2 , qui possède une structure fluorine de groupe d’espace $Fm\bar{3}m$ représentée sur la figure 3.1, il existe *a priori* trois sites différents susceptibles d’être occupés par au moins un ion uranium ou oxygène :

- Les sites 4a normalement occupés par les cations uranium dans le réseau forment un sous-réseau cubique à faces centrées (CFC).
- Les sites 8c occupés par les anions oxygène sont rangés selon un sous-réseau cubique simple. Un cube d’atomes d’oxygène sur deux contient un atome d’uranium en son centre.
- Les sites interstitiels octaédriques (4b), normalement inoccupés, forment un sous-réseau CFC équivalent au sous-réseau uranium, translaté de $a_0/2$ par rapport à celui-ci.

Les cartographies de densité électronique du cristal d’ UO_2 en GGA+U [Dorado and Freyss, 2009] indiquent que les ions uranium et oxygène ont des rayons sensiblement équivalents. Ainsi, toute considération sur les amplitudes de vibration thermique mise à part, les sites uranium, oxygène et interstitiels octaédriques forment un réseau cubique centré (CC) de sites susceptibles de contenir des ions stériquement équivalents. Les volumes choisis autour des trois types de site considérés dans le but de caractériser les populations de défauts ponctuels dans l’ UO_2 sont par conséquent les cellules de Wigner-Seitz de ce même réseau CC. Ce sont des tétrakaïdecaèdres (octaèdres aux sommets tronqués) de dimension identique, comme l’illustre la figure 3.2.

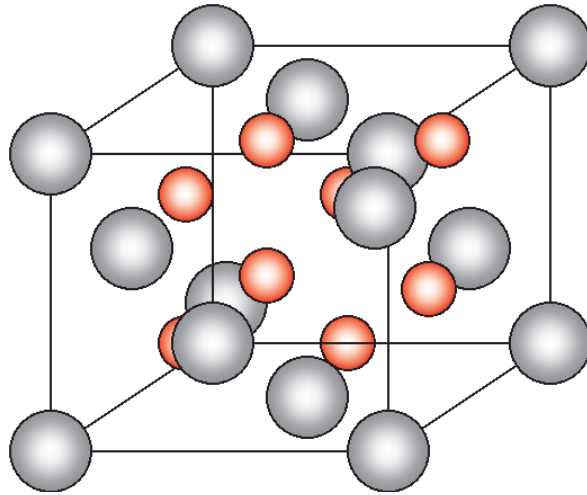


FIGURE 3.1 – Représentation d’une maille conventionnelle d’ UO_2 de 12 atomes (les grosses sphères correspondent aux cations uranium).

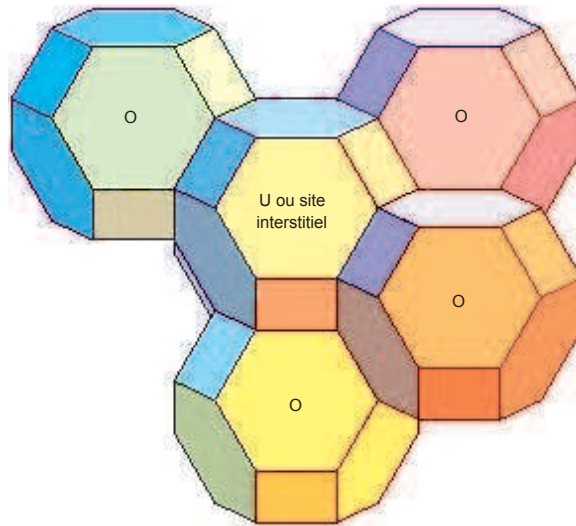


FIGURE 3.2 – Réseau cristallin du dioxyde d’uranium représenté en cellules de Wigner-Seitz, selon un empilement compact de tétrakaïdécaèdres.

3.3.2 Synthèse des résultats de DM

Les mécanismes d’endommagement du combustible oxyde sous irradiation interviennent à l’échelle atomique sur des temps très brefs, inférieurs à la nanoseconde. Les techniques expérimentales usuelles accèdent en effet difficilement à ces échelles, et il est alors nécessaire de coupler les observations d’échantillons de combustible à de la modélisation à l’échelle atomique afin de proposer une interprétation cohérente des phénomènes mis en jeu. La dynamique moléculaire classique a dans ce cadre été appliquée à l’étude de l’endommagement du dioxyde d’uranium sous irradiation.

3.3.2.1 Atomes déplacés

En quoi la BCA (cf. partie 3.2) ne suffit-elle pas à décrire les cascades de déplacements, et quels phénomènes la DM permet-elle de mieux décrire ? L'hypothèse BCA, qui consiste à ne considérer que des collisions binaires entre atomes 2 à 2, n'est déjà pas à remettre en cause *a priori*. En effet, les noyaux doivent dans tous les cas être très proches pour avoir une interaction significative et les collisions se déroulant simultanément entre 3 atomes ou plus devraient demeurer des événements extrêmement rares dans ces conditions. La distribution en énergie des atomes déplacés suite à une cascade de déplacements simulée en DM, exposée figure 3.3, se révèle en effet bien caractéristique d'une suite de collisions binaires entre atomes [Martin et al., 2009b]. Un atome se trouve de fait déplacé hors de son site d'origine dans le dioxyde d'uranium lorsque la distance qu'il a parcourue est supérieure à 0,15 nm dans la gamme de températures ici considérée [Martin et al., 2009b] (jusque 1800 K).

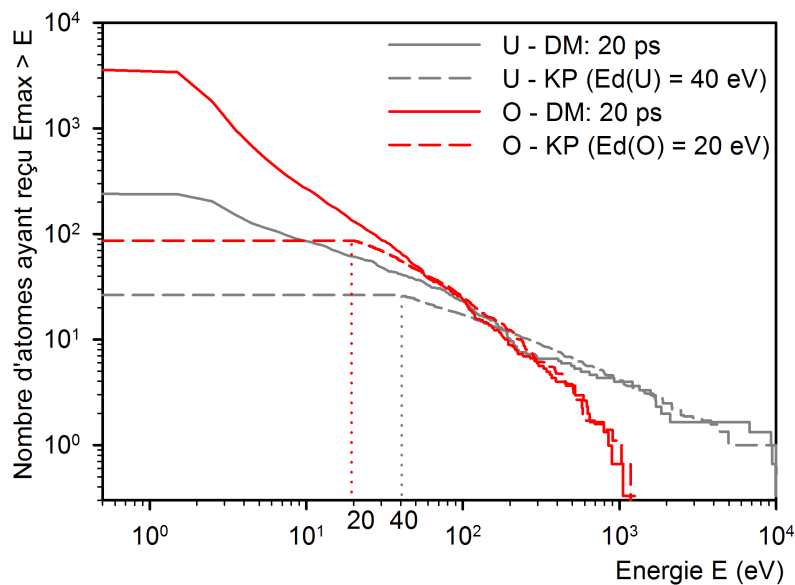


FIGURE 3.3 – Distributions en énergie des atomes déplacés lors d'une cascade de 10 keV dans UO_2 , simulées par DM et par un modèle BCA dérivé de celui de Kinchin-Pease [Martin et al., 2009b].

En revanche, la simulation en DM de cascades de déplacements révèle de nombreux atomes qui ont été déplacés après avoir reçu une énergie de l'ordre de 2-3 eV, inférieure d'un ordre de grandeur aux énergies seuil de déplacement des atomes dans UO_2 . Ces énergies seuil de déplacement ont pourtant été estimées par des simulations de chocs atomiques de basse énergie (jusque quelques centaines d'eV) en dynamique moléculaire [Meis and Chartier, 2005], et les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles qui ont été évaluées expérimentalement lors d'irradiations aux électrons [Souillard, 1977] (environ 20 eV pour l'oxygène et 40 eV pour l'uranium). L'abaissement de l'énergie seuil de déplacement en DM lors d'une cascade énergétique de plusieurs keV est en fait corrélée à l'apparition d'une pointe thermique, au sein de laquelle les atomes sont en désordre et déplacés beaucoup plus facilement que lorsqu'ils sont positionnés dans le réseau cristallin à l'état solide [Martin et al., 2009b]. Ce résultat vient renforcer l'idée selon laquelle l'énergie seuil de déplacement, adaptée par construction à la description de collisions binaires entre atomes, n'est pas un concept robuste dès qu'il s'agit de simuler l'endommagement des matériaux par des cascades de déplacements énergétiques (voir partie 3.2.3).

3.3.2.2 Diffusion induite par irradiation (RID)

Dans le cadre de l'étude de la diffusion thermique d'un élément dans un solide, la grandeur classiquement extraite des calculs de DM (voir par exemple [Kupryazhkin et al., 2008]) est le déplacement carré moyen (MSD). Dans ce cas, l'équation d'Einstein (1904) relie directement cette grandeur au coefficient de diffusion thermique [Philibert, 1991], les atomes étant globalement tous affectés par le phénomène de diffusion activé sous l'effet de la température.

En revanche, lors de la diffusion induite par irradiation, seul un nombre limité d'atomes est localement affecté par une cascade de déplacements. Il reste toutefois possible de calculer le MSD associé au passage d'une cascade, en divisant par exemple la somme des déplacements carrés SD par le nombre d'atomes déplacés par irradiation lors de la cascade. Néanmoins, le MSD ainsi calculé peut être identique pour deux cascades d'énergie très différente, avec un nombre d'atomes déplacés différent dans les deux cas. Cette grandeur ne reflète donc pas l'ampleur du phénomène de diffusion induit par l'événement d'irradiation, et il n'est donc pas pertinent de l'utiliser pour le quantifier.

La somme des déplacements carrés SD retranscrit en revanche directement l'ampleur du mélange des atomes induit par une cascade de déplacements. SD peut être relié directement au coefficient de diffusion athermique de l'élément A dans le combustible en réacteur soumis au taux de fissions \dot{F} : cf. relation 3.2.

$$D = \frac{\dot{F}}{6 \rho_A} SD \quad \text{avec} \quad SD = \sum_{\text{atomes déplacés}} r^2 \quad (3.2)$$

Ainsi, la diffusion induite par irradiation des atomes constitutifs du matériau a pu être évaluée dans le dioxyde d'uranium en pile ainsi qu'en situation de stockage [Martin et al., 2009b] (contribution liée au mélange balistique). Dans le cas des atomes d'uranium, rendus relativement peu mobiles sous l'effet de la température (cf. [Matzke, 1987]), la diffusion athermique est prépondérante en-pile (figure 3.4.a). Par ailleurs, le transport résultant du mélange balistique des atomes d'uranium en-pile estimé par DM s'avère bien plus faible que celui qui a été évalué par Höh et Matzke [Höh and Matzke, 1973]. Une explication possible est que la perte d'énergie électronique des produits de fission, majoritaire, contribue sans doute beaucoup au coefficient de diffusion athermique en réacteur. La figure 3.4.a indique en revanche qu'en situation de stockage, température et irradiation devraient toutes deux influencer sur la migration des cations. La figure 3.4.b révèle que la mobilité de l'oxygène sous l'effet de la température est telle [Belle, 1969] que sa diffusion athermique est toujours négligeable, sauf en extrême périphérie des pastilles de combustible en réacteur, où la température y est la plus faible (entre 700 K et 800 K dans les REL français).

3.3.2.3 Endommagement

Le nombre de défauts induits par l'irradiation dépend assez peu des potentiels semi-empiriques utilisés pour décrire les interactions interatomiques dans l'oxyde lors des simulations de cascades, comme l'indique l'étude de Devanathan *et al.* [Devanathan et al., 2009]. Ce résultat suggère que

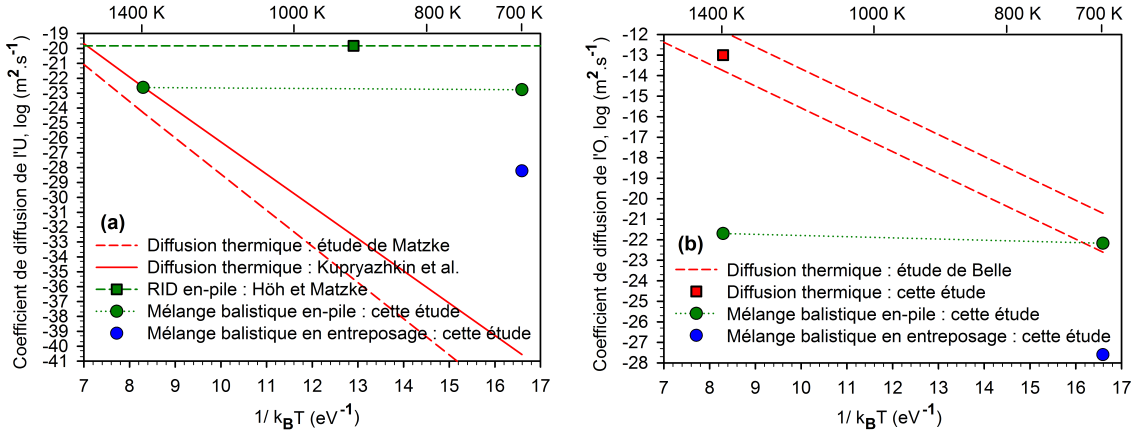


FIGURE 3.4 – Coefficients de diffusion thermique et athermique dans le combustible en-pile et en situation de stockage des atomes d’uranium (a) et des atomes d’oxygène (b) [Martin et al., 2009b].

le dommage primaire d’irradiation devrait être peu sensible à la chimie du matériau (présence de dopants), étant données les énergies mises en jeu au cours des cascades devant les énergies de liaison des atomes dans le matériau. A ce titre, le dopage en gallium a par exemple peu d’effet sur l’endommagement sous irradiation de la phase δ du plutonium [Robinson et al., 2011].

Le nombre total de défauts N_d générés lors d’une cascade de déplacements énergétique ($E_b > 5$ keV) exprimé en nombre de sites du réseau cristallin est proportionnel à l’énergie des cascades [Martin et al., 2011] : il suit la relation 3.3. Le nombre de défauts induit par l’irradiation est approximativement inférieur d’un facteur 2 au nombre de défauts donné par la loi NRT (équation 3.1). La linéarité de la relation 3.3 est due à la décomposition des cascades énergétiques en sous-cascades de moindre énergie [Martin et al., 2011], en accord avec Stoller [Stoller, 2000] qui observe, notamment dans le fer, une décomposition similaire. Les résultats de DM indiquent en outre que dans l’ UO_2 , l’énergie E_S à partir de laquelle des sous-cascades se forment est comprise entre 10 keV et 80 keV [Martin et al., 2011].

$$N_d(E_b) \approx 1,2 \times 10^{-2} E_b \quad (3.3)$$

Enfin, la densité de défauts semble saturer lors des séries de superpositions de cascades de déplacements, le dommage accumulé ne dépassant pas environ 1,2% en fraction de sites à la température de 700 K [Martin et al., 2010a]. La figure 3.5 montre ce phénomène. La densité maximale de défauts primaires d’irradiation est notée ρ_d .

3.3.2.4 Formation d’agrégats de défauts sous irradiation

Un désordre local (formation d’une pointe thermique) est observé lors des simulations en DM pour des énergies de cascades supérieures à une valeur critique E_c de l’ordre de 500 eV [Abadie, 2010]. La décomposition d’une cascade en sous-cascades est schématisée sur la figure 3.6. Ici, il est admis que les cascades d’énergie supérieure à $E_S = 25$ keV se décomposent autant que possible en sous-cascades d’énergie E_S [Garcia et al., 2012b], en accord avec des travaux théoriques en

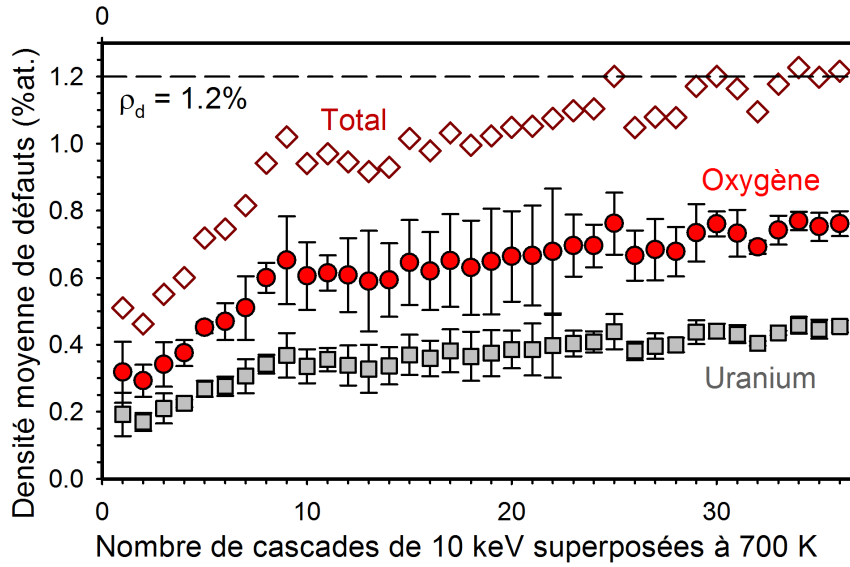


FIGURE 3.5 – Densité de défauts lors de superpositions de cascades de 10 keV dans un même ensemble de simulation à une température initiale de 700 K.

BCA sur matériaux monoatomiques [Simeone and Luneville, 2010].

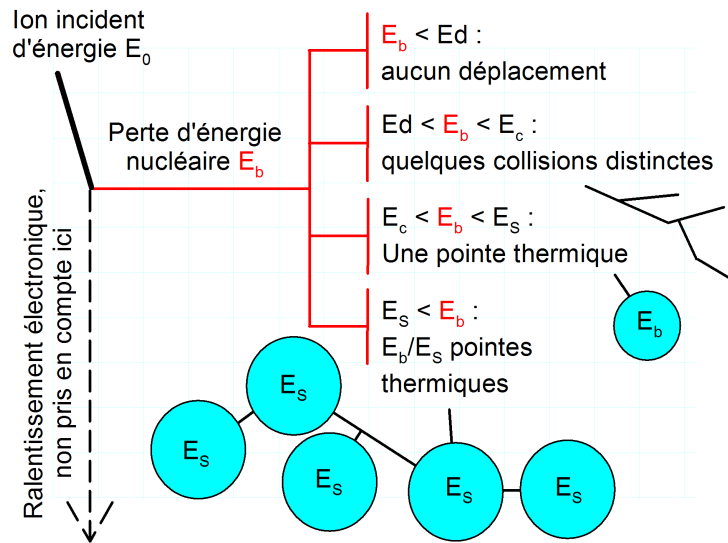


FIGURE 3.6 – Représentation schématique de la décomposition de cascades énergétiques en sous-cascades.

Lors du phénomène de pointe thermique, un fort gradient de densité apparaît, comme l'illustre la figure 3.7 [Martin et al., 2014a]. La formation d'une pointe thermique désordonnée présentant un fort gradient de température et qui recristallise très rapidement est à l'origine de la nature et de la distribution spatiale particulières des défauts produits dans le combustible oxyde, du moment que les cascades sont suffisamment énergétiques. Cette pointe thermique conduit en effet à la formation d'agrégats de lacunes entourés de défauts interstitiels.

Un des mécanismes qui contribue à la formation des défauts interstitiels est le « loop punching », *i.e.* l'augmentation du volume de la zone désordonnée et l'insertion de proche en proche d'une fraction de plan cristallin dans son environnement, conduisant à la formation d'une boucle

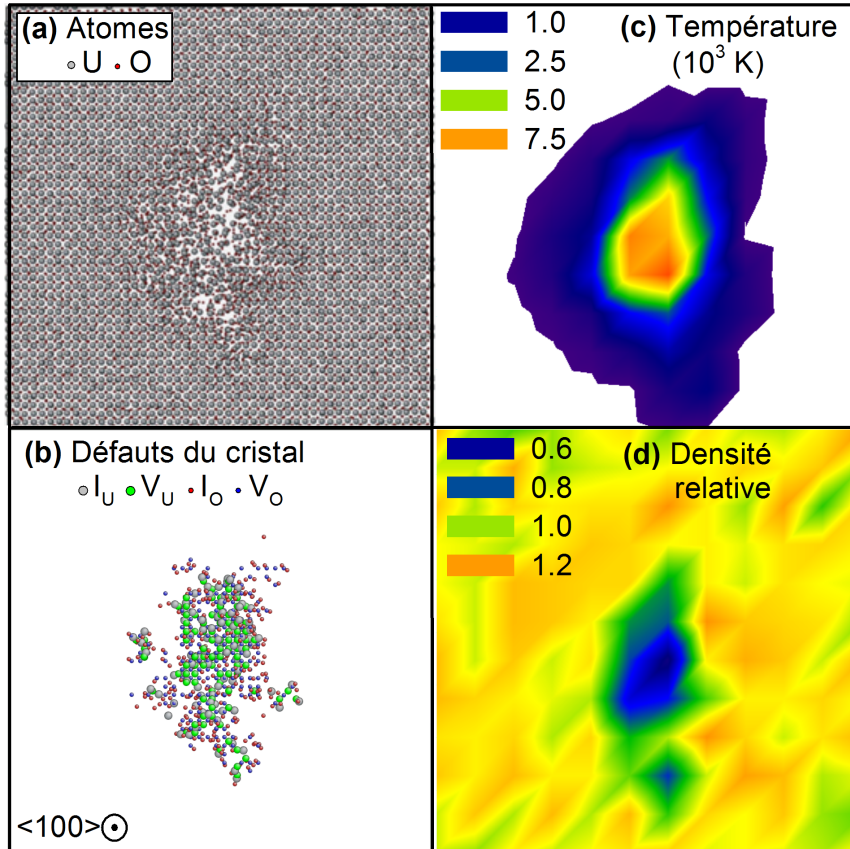


FIGURE 3.7 – Simulation en DM d’une cascade de 10 keV initiée à $T_0 = 700$ K vue en coupe mince au maximum d’amplitude de la pointe thermique, après 0,35 ps [Martin et al., 2014a] : atomes (a), défauts cristallins (b), température (c) et densité relative par rapport à ρ_0 (d).

de dislocation interstitielle [de la Rubia and Guinan, 1991]. Un autre mécanisme identifié est le piégeage d’atomes lors de la trempe de la zone de forte densité en périphérie de pointe thermique. Les agrégats de lacunes apparaissent ensuite par « vacancy sweeping » [Kapinos and Bacon, 1993] : des atomes sont consommés pour former des défauts interstitiels si bien qu’un déficit de matière se retrouve en cœur de cascade une fois la recristallisation de la pointe thermique achevée.

Les agrégats de défauts croissent ainsi lors de l’accumulation de cascades pour devenir des cavités nanométriques et des boucles de dislocation interstitielles [Martin et al., 2010a]. Une image des défauts complexes présents après 36 cascades de 10 keV successivement simulées dans un même ensemble de simulation à 700 K est reportée sur la figure 3.8. L’amas de lacunes au centre est une cavité nanométrique de forme indéfinie, tandis que les amas sombres en périphérie sont des boucles de dislocation interstitielles. Des agrégats de défauts se forment ainsi directement dans les cascades de déplacements suivant un mode de nucléation hétérogène.

Le volume des plus gros agrégats de défauts lacunaires à l’issue d’une cascade d’énergie E_b est donné dans UO_2 par V_V^* , calculé en nombre de sites d’après la relation 3.4. Cette loi empirique a été déterminée en fittant des résultats de simulation en DM de cascades entre 1 keV et 80 keV dans une gamme de températures s’étendant de 300 K à 1800 K.

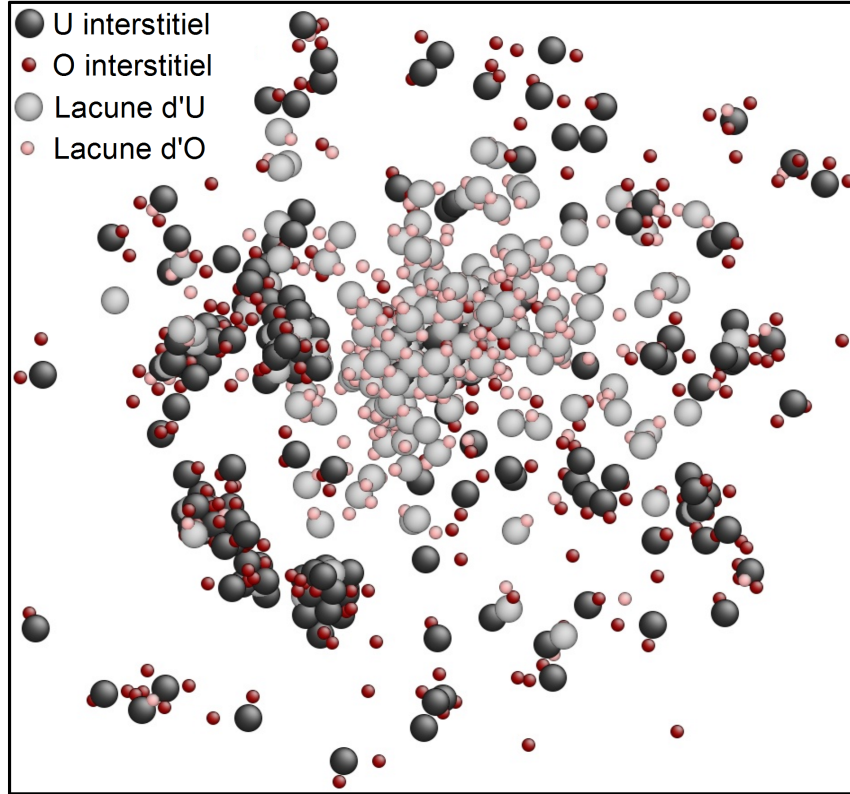


FIGURE 3.8 – Amas de défauts lacunaires et interstitiels résultant de la superposition de 36 cascades de déplacements de 10 keV à 700 K [Martin et al., 2010a].

$$V_V^*(E_b)_{\text{en sites}} \approx \left(0,46 - \frac{T_0 \text{ en K}}{8000}\right) E_b^{\frac{1}{3}} \text{ en eV} \quad (3.4)$$

Lors des superpositions de cascades de 10 keV à 700 K, le plus gros agrégat de lacunes croît linéairement, comme représenté sur la figure 3.9. Les barres d'erreur représentent l'écart-type calculé sur 3 séries de résultats issus de 3 séquences de superposition distinctes. Elles révèlent la grande variabilité de la taille du plus gros agrégat, et donc la nature stochastique du processus de croissance. Cette taille est parfois amenée à décroître brusquement, lors de l'éclatement d'un gros agrégat en plusieurs plus petits. La taille ici semble croître indéfiniment, mais peut-être le nombre de superpositions de cascade n'est-il pas suffisant pour atteindre une stabilisation en taille.

Il semble également que la température du matériau ait un effet significatif sur la taille des agrégats formés sous irradiation, notamment s'agissant des agrégats de lacunes, comme le montre la figure 3.10.a). Dans l'hypothèse raisonnable où la vitesse de trempe des pointes thermiques va contrôler la formation et la croissance des agrégats de lacunes sous irradiation, cela est naturel puisqu'elle devrait être fonction de $(T_f - T_0)^{1/3}$ [Martin et al., 2015] (voir plus loin partie 3.3.3.3).

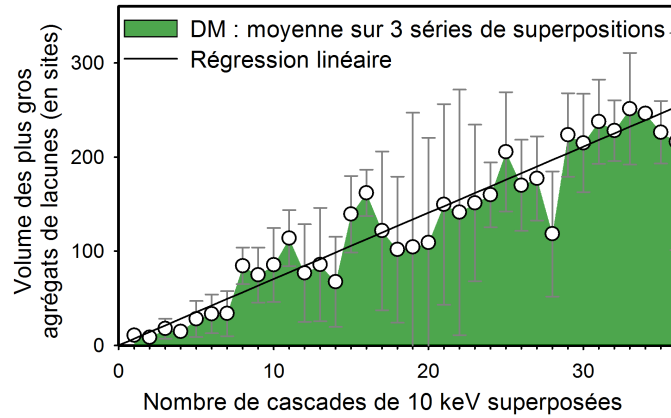


FIGURE 3.9 – Croissance du plus gros amas de défauts lacunaires lors de la superposition de 36 cascades de déplacements de 10 keV à 700 K.

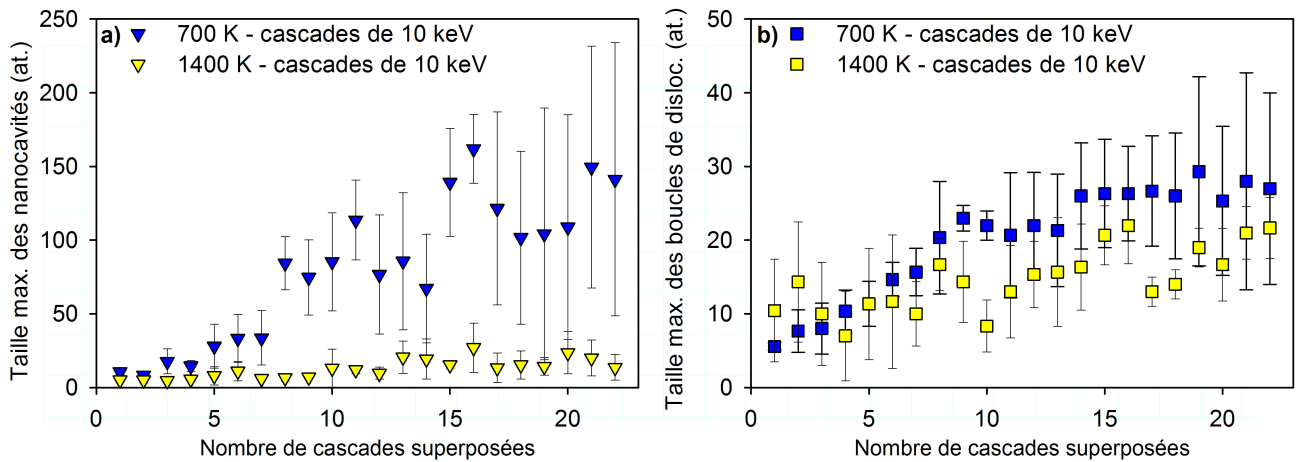


FIGURE 3.10 – Taille maximale des nanocavités (a) et des plus grosses boucles de dislocation interstitielles (b) en fonction du nombre de cascades successivement superposées.

3.3.3 Simulation de l’empreinte thermique d’une cascade

L’impact majeur de la formation puis de la trempe des pointes thermiques formées sous irradiation par dommage balistique dans le dioxyde d’uranium a conduit au développement d’une modélisation thermique simple de ces phénomènes. Bien que l’irradiation soit par essence un phénomène transitoire et hors équilibre, puisqu’il consiste à transférer de manière brutale et très locale des quantités d’énergie considérables, un modèle construit à partir de l’équation de la chaleur en est partiellement représentatif.

3.3.3.1 Equirépartition de l’énergie transférée lors d’une cascade

Lors de la simulation d’une cascade de déplacements énergétique, l’équipartition de l’énergie introduite dans le système sous forme d’énergie cinétique a lieu au cours du retour à l’équilibre du système (en accord avec la loi de Dulong et Petit [Petit and Dulong, 1819]). La moitié de l’énergie cinétique se transforme en énergie potentielle au-dessus de 1 keV, après environ 300 ps à 700 K, ce temps étant légèrement supérieur à 1400 K [Martin et al., 2014a]. Pour l’illustrer,

sont indiquées sur la figure 3.11 les variations d'énergie cinétique et potentielle qui ont lieu après l'initiation d'une cascade de 20 keV à 1400 K (barres d'erreur établies d'après la simulation de trois cascades distinctes). L'équipartition de l'énergie prescrit donc que la moitié de l'énergie introduite dans le système lors d'une sous-cascade d'énergie E_S , soit $E_S/2$, se retrouve sous forme d'énergie cinétique.

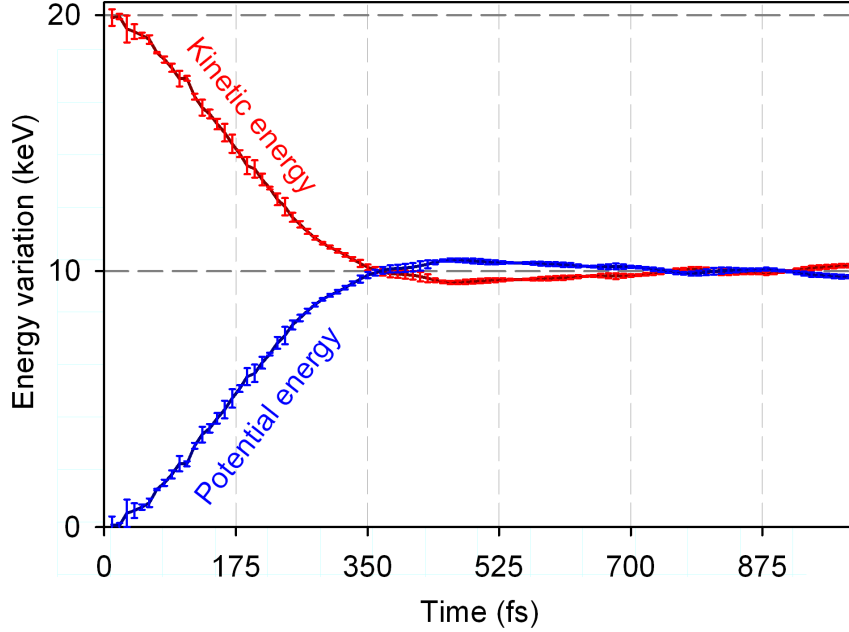


FIGURE 3.11 – Variations d'énergies cinétique et potentielle après une cascade de déplacements de 20 keV simulée en DM à 1400 K.

On peut noter par ailleurs que la simulation en dynamique moléculaire de pointes thermiques cylindriques, qui a généralement pour but de modéliser le ralentissement électronique des projectiles (cf. partie 1.2.1.1), ne satisfait *a priori* pas ce principe [Martin et al., 2014a]. Cela est certainement dû à un problème d'état initial. Dans ce type de calcul, il est si loin de l'équilibre dynamique (positions et vitesses auto-corrélées) que le système a du mal à s'équilibrer : la pointe demeure comme isolée du reste du matériau.

3.3.3.2 Modèle thermique de cascade dérivé de l'équation de la chaleur

La solution de l'équation de la chaleur pour une excitation ponctuelle d'amplitude $E_S/2$ permet de décrire l'évolution du volume de la pointe thermique générée lors d'une cascade de déplacements énergétique, en particulier au cours de sa recristallisation [Martin et al., 2014a]. Ce modèle thermique simple a été ici utilisé en conditions de symétrie sphérique pour décrire l'empreinte thermique d'une sous-cascade de déplacements. L'équation de la chaleur sans source volumique de chaleur dans le cas d'une excitation thermique ponctuelle dans l'espace s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \Delta T \quad (3.5)$$

A noter qu'il est très probable que les potentiels utilisés [Morelon et al., 2003], qui reposent

sur des interactions BMH, devraient reproduire assez bien la diffusivité thermique expérimentale D_T dans l'UO₂ solide près de sa température de fusion [Fink, 2000], puisque la littérature révèle l'assez bonne correspondance qui est atteinte avec ce type de potentiels [Arima et al., 2005, Watanabe et al., 2008]. La solution dans le cas d'une excitation ponctuelle a la forme suivante dans l'espace Ω :

$$T(x, t) = \frac{k}{(4\pi D_T t)^{\eta/2}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_T t}\right), \quad k \in \mathfrak{R}^+ \text{ et } x \in \Omega \quad (3.6)$$

η étant le nombre de dimensions de l'espace considéré. Dans le cas tridimensionnel, en utilisant r pour décrire la coordonnée sphérique radiale et en considérant que l'énergie cinétique des atomes e_c est proportionnellement liée à leur température (ce concept de physique statistique n'ayant en principe de sens qu'en termes de moyenne) par la relation $e_c = 3/2 k_B T$, il vient :

$$e_c(r, t) = \frac{k'}{(4\pi D_T t)^{3/2}} \exp\left(\frac{-r^2}{4D_T t}\right), \quad k' \in \mathfrak{R}^+ \quad (3.7)$$

Lors d'une sous-cascade d'énergie E_S , l'énergie introduite dans le système qui va se retrouver sous forme d'énergie cinétique est de $E_S/2$ (voir partie précédente 3.3.3.1). Cette même quantité d'énergie est ici considérée comme étant initialement introduite en un point (Dirac). Il s'ensuit la relation suivante, avec $\rho(r, t)$ décrivant la densité atomique du matériau :

$$E_S/2 = \int_r e_c(r, t) \rho(r, t) dr = \int_r e_c(r, 0) \rho(r, 0) dr = \int_r \delta \frac{E_S}{2} \rho_0 dr = k' \rho_0 \quad (3.8)$$

ρ_0 désignant la densité du solide à la température T_0 du solide à l'équilibre avant la cascade, il s'ensuit :

$$e_c(r, t) = \frac{E_S}{2\rho_0(4\pi D_T t)^{3/2}} \exp\left(\frac{-r^2}{4D_T t}\right) \quad (3.9)$$

L'énergie qu'il faut apporter à un atome en moyenne pour qu'il soit constitutif d'une phase désordonnée est ici supposée correspondre à la température de fusion T_f . Cette énergie est égale à E_f calculée d'après la relation 3.10.

$$E_f = \frac{3}{2} k_B (T_f - T_0) \quad (3.10)$$

La relation $e_c(R_S, t) = E_f$ permet de calculer le rayon du volume désordonné $R_S(t)$ (assimilée à une sphère) :

$$R_S(t) = 2\sqrt{D_T t \ln\left(\frac{E_S}{E_f} \times \frac{1}{2\rho_0(4\pi D_T t)^{3/2}}\right)} \quad (3.11)$$

Le volume désordonné $V_S(t)$ (volume de la pointe thermique) est ainsi donné par :

$$\frac{4}{3}\pi R_S(t)^3 = V_S(t) = \frac{32}{3}\pi \left[D_T t \ln \left(\frac{E_S}{E_f} \times \frac{1}{2\rho_0(4\pi D_T t)^{3/2}} \right) \right]^{3/2} \quad (3.12)$$

Suivant cette loi, le volume désordonné va croître, atteindre un maximum puis décroître. Le temps t^* lorsque ce volume est à son maximum vérifie la relation $\dot{R}_S(t^*) = 0$. Il découle de cette relation :

$$t^* = \frac{1}{4\pi e D_T} \left(\frac{E_S}{2\rho_0 E_f} \right)^{2/3} \quad (3.13)$$

En sont ensuite déduites les expressions des rayon et volume de la zone désordonnée lors de son extension maximale, respectivement notés R_S^* et V_S^* (cf. relations 3.14 et 3.15).

$$R_S^* = 2\sqrt{D_T t \ln \left(\frac{E_S}{E_f} \times \frac{1}{2\rho_0(4\pi D_T t)^{3/2}} \right)} \quad (3.14)$$

$$V_S^* = \frac{32}{3}\pi \left[D_T t \ln \left(\frac{E_S}{E_f} \times \frac{1}{2\rho_0(4\pi D_T t)^{3/2}} \right) \right]^{3/2} \quad (3.15)$$

3.3.3.3 Application et critique du modèle

Ce modèle a été comparé aux résultats obtenus en DM (estimation du volume porté à une température supérieure à T_f). La figure 3.12 montre cette comparaison pour une cascade de 10 keV dans un matériau initialement à 700 K. La DM montre des cinétiques d'évolution du volume désordonné en cours de cascade qui sont beaucoup plus rapides que celles données par le modèle reposant sur l'équation de la chaleur. Cela résulte du fait que les processus de transfert d'énergie par déplacements d'atomes dispersent spatialement l'énergie beaucoup plus rapidement que les phénomènes de diffusion thermique (le coefficient D_T n'en n'est donc pas représentatif).

Les volumes maximaux des cascades correspondent en revanche très bien. La figure 3.13 illustre cette bonne correspondance sur une gamme d'énergies de cascade et de températures étendue. Ce bon accord découle du fait que l'équation de la chaleur dérive avant tout du principe de conservation de l'énergie, indépendamment de l'origine des flux et des processus de transfert qui vont conditionner les aspects cinétiques. Le volume maximal V_S^* (relation 3.15) constitue donc un bon estimateur du volume impacté par la cascade [Martin et al., 2014a].

La vitesse de trempe de la pointe thermique résultant d'une sous-cascade peut être estimée en divisant son rayon R_S^* (cf. équation 3.14) par le temps qu'elle met à recristalliser. Or, il est raisonnable de supposer que le temps de recristallisation de la pointe est à peu près proportionnelle à t^* (cf. relation 3.13), en considérant qu'un coefficient de transfert d'énergie plus représentatif que la diffusivité thermique peut rendre compte des cinétiques de déploiement du volume désor-

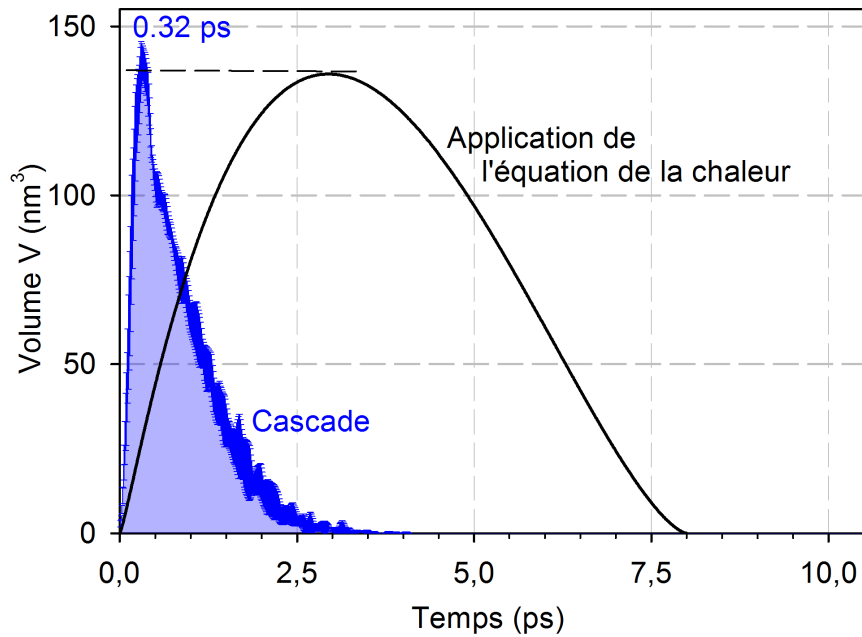


FIGURE 3.12 – Calcul de l'évolution du volume désordonné par une cascade de 10 keV dans de l' UO_2 à 700 K par DM et en appliquant l'équation de la chaleur.

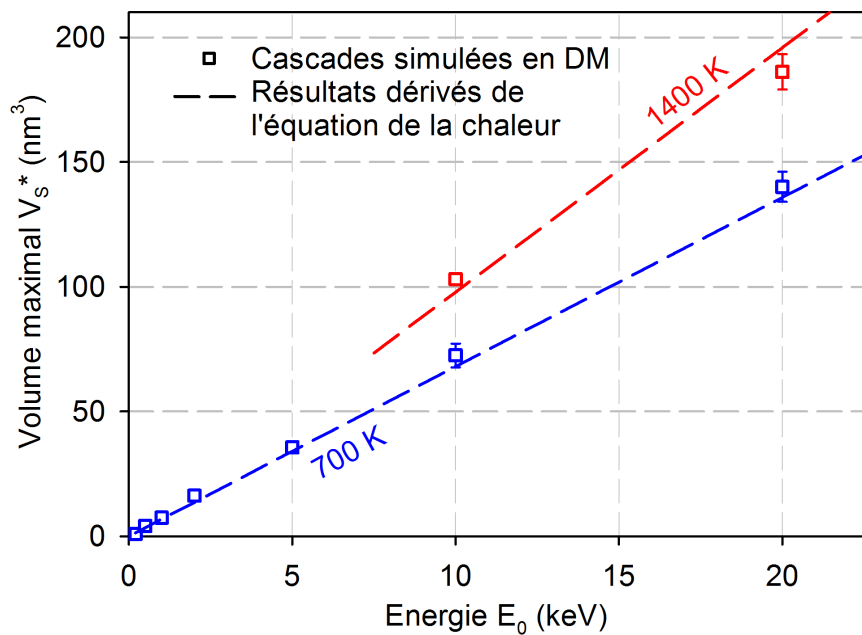


FIGURE 3.13 – Volume désordonné maximal lors d'une cascade de déplacements : calculs de DM et application de l'équation de la chaleur.

donné. Ainsi, la dépendance de la vitesse de trempe à la température du matériau devrait être en $(T_f - T_0)^{1/3}$, expliquant la dépendance à la température de l'agrégation du dommage primaire simulé en DM dans le dioxyde d'uranium (voir partie 3.3.2.4), sans que la diffusion des atomes et des défauts du sous-réseau cationique n'ait pu survenir.

En supposant que chaque sous-cascade contient en moyenne deux gros agrégats, lacunaire et interstitiel correspondant à une petite cavité et à une boucle de dislocation, leur densité à saturation peut être estimée comme étant de l'ordre de grandeur de V_S^{*-1} lors de l'accumulation

du dommage d'irradiation dans des conditions où la mobilité des défauts reste faible entre deux cascades (température basse, flux de particules relativement élevé).

La DM ne fournit également pas d'éléments directs permettant d'évaluer leur taille à saturation, puisque celle-ci ne stagne pas (cf. partie 3.3.2.4), probablement car les quelques millions d'heures-processeur dépensées sur les supercalculateurs n'ont pas permis de simuler suffisamment de superpositions de cascade pour parvenir à ce stade. En revanche, la borne supérieure de leur taille moyenne peut être estimée sur la base des considérations suivantes, qui conduisent à l'expression 3.16 :

- La densité maximale de défauts sature à une certaine valeur ρ_d exprimée en fraction de sites (cf. partie 3.3.2.3).
- Les sites fautés se partagent en deux populations égales : les lacunes et les interstitiels.
- La borne supérieure de la taille de ces agrégats se calcule en considérant que tous les défauts contenus dans la zone impactée par une sous-cascade d'énergie E_S sont agrégés.

$$S^* = \frac{1}{2} \rho_d [\rho_0 V_S^*(E_S)] \quad (3.16)$$

S^* est donnée en nombre de sites, sachant que cette donnée peut être transformée en volume dans le cas d'une cavité sphérique comme en surface dans le cas d'une boucle de dislocation, moyennant certaines connaissances ou hypothèses sur sa structure (type, plan d'appartenance, densité atomique), avec $\rho_0 = a_0^3/n_{at}$. Dans la mesure où la densité atomique et le volume désordonné dépendent de la température, S^* devrait également en dépendre. De récentes observations en microscopie électronique en transmission (MET) de lames minces d' UO_2 irradié à basse température (azote liquide) révèlent que S^* est bien du même ordre que la taille des plus grosses boucles de dislocation formées [Onofri and Sabathier, 2016].

3.4 Validation expérimentale de la formation de cavités sous irradiation

3.4.1 Introduction

Afin de déterminer si les mécanismes de nucléation d'agrégats de défauts lacunaires dans l' UO_2 sous irradiation sont bien hétérogènes comme le suggèrent les simulations réalisées en DM (cf. partie 3.3.2.4), des irradiations en ions Au de 4 MeV ont été réalisées *in-situ* sur des lames minces de combustible oxyde caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET). L'énergie des ions a été choisie afin de n'avoir dans la lame que la contribution des défauts en limitant la présence d'atomes exogènes. Le MET utilisé fait partie de la plateforme JANNuS à Orsay (voir figure 3.14 : il est en ligne avec un implantateur basse énergie, IRMA [Chaumont et al., 1981], et un accélérateur ionique en configuration Tandem ou Van de Graaff, ARAMIS [Cottureau et al., 1989]. Ici sont présentées une irradiation à température ambiante [Sabathier et al., 2014] et une irradiation en température, à 600°C.

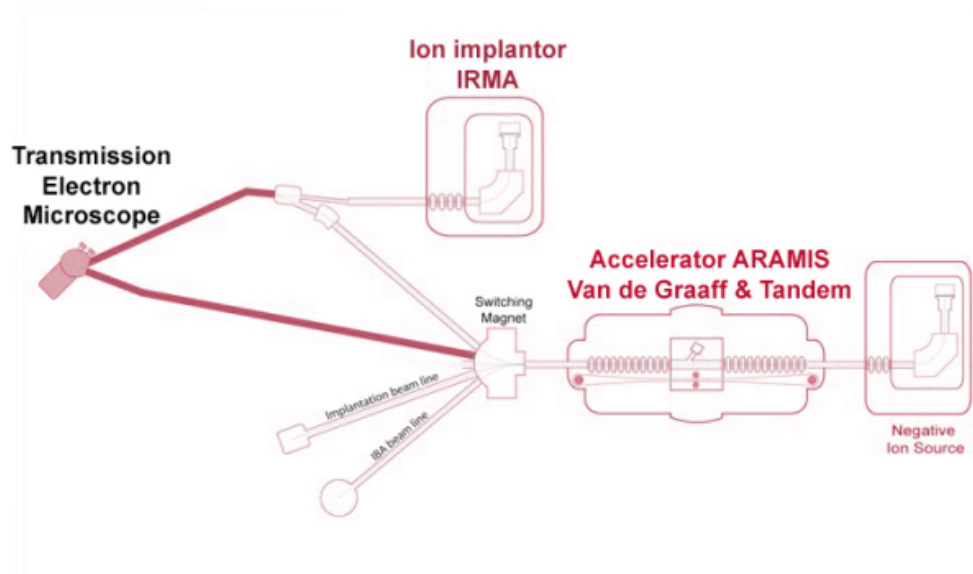


FIGURE 3.14 – Schéma de la plate-forme JANNuS du CNRS d'Orsay.

3.4.2 Conditions expérimentales

La préparation de lames minces d' UO_2 , un matériau céramique fragile, est délicate et requiert un soin particulier ainsi que le respect d'une procédure adaptée. Cela fait, l'observation de l'apparition de cavités nanométriques dans les lames minces irradiées est réalisée par microscopie électronique en transmission (MET). La plateforme JANNuS permet de surcroît d'observer les échantillons *in-situ* pendant leur irradiation à une température comprise entre celle de l'azote liquide (-196°C) et 1000°C . Les conditions expérimentales employées sont détaillées dans les sous-parties qui suivent.

3.4.2.1 Préparation des échantillons

Une technique de préparation par utilisation d'un tripode a été employée pour la fabrication de lames minces à partir d'échantillons polis miroir puis découpés en carrés de $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ à la micro-tronçonneuse. La technique par tripode permet de préparer une lame mince en formant un biseau en extrémité d'échantillon par un polissage mécanique doux [Michel, 2012].

Le dispositif de préparation est constitué de deux éléments distincts : une polisseuse rotative à vitesse lente visible en figure 3.15, équipée d'un plateau en verre permettant de fixer les disques d'abrasion et un tripode maintenu par l'opérateur. L'échantillon est collé à l'aide de la colle Crystalbond de la marque Brot (température de fusion 120°C et solvant acétone) sur le support en pyrex qui est inclinable grâce à trois vis micrométriques.

L'étape de polissage est effectuée à l'aide de disques abrasifs constitués de grains de diamant de granulométries décroissantes (de $15\ \mu\text{m}$ à $1\ \mu\text{m}$). Le disque abrasif de granulométrie $15\ \mu\text{m}$ est utilisé pour passer d'une épaisseur de $500\ \mu\text{m}$ à une centaine de microns. Durant cette étape, le tripode doit être plan. Ensuite, les vis micrométriques du tripode sont sorties de $300\ \mu\text{m}$

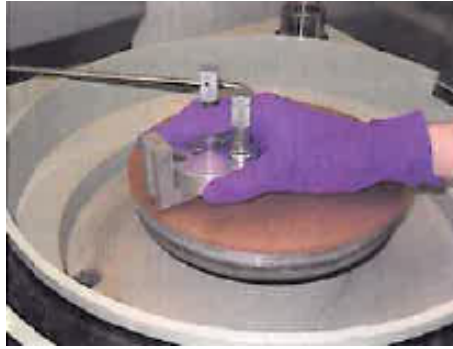


FIGURE 3.15 – Polisseuse rotative avec le tripode maintenu par l’opérateur [Michel, 2012]

afin de créer un biseau, dans ce cas l’angle formé à l’extrémité de l’échantillon est de $0,3^\circ$. Le disque de granulométrie $6\ \mu\text{m}$ est utilisé afin de passer de 100 à $50\ \mu\text{m}$. Ensuite, le disque de granulométrie $3\ \mu\text{m}$ permet d’amincir à une épaisseur de $10\ \mu\text{m}$ environ. Enfin, un dernier disque de granulométrie $1\ \mu\text{m}$ est utilisé pour l’étape de finition.

Le dioxyde d’uranium, fragile, peut subir des détériorations au cours du polissage. Il ne peut pas être aminci par cette technique jusqu’à la transparence, le polissage étant stoppé dès les premiers signes de détérioration du biseau. En effet, en deçà de la taille de grains du matériau (environ $8\text{-}9\ \mu\text{m}$ de diamètre moyen), les grains se déchaussent, il n’y a plus de tenue mécanique.

Dans la dernière étape, l’échantillon est décollé du support dans un bain d’acétone, puis collé à l’aide d’un mélange résine-durcisseur sur une grille en molybdène à trou unique. Ce type de colle peut résister jusqu’à des températures de recuit de 1000°C . L’amincissement est finalisé par une attaque chimique dans une solution acide portée à 120°C [Manley, 1965]. L’obtention de zones minces est contrôlée au microscope optique en lumière transmise par la présence de grains de couleur blanche signifiant que l’épaisseur est suffisamment mince pour être exploitable en MET (cf. figure 3.16). Si ce n’est pas le cas, alors l’échantillon est de nouveau plongé dans la solution acide. Bien que la technique de préparation par tripode soit longue et fastidieuse, elle présente l’avantage de fournir des échantillons très fins en bord de biseau et exempts de défauts, qui peuvent ensuite être implantés aux ions. Plus de détails sur la procédure de préparation des lames minces peuvent être trouvés dans [Michel, 2012].

3.4.2.2 Conditions d’observation *in-situ* sur la plateforme JANNuS

Le MET de la plateforme JANNuS est un TECNAI G2 20 Twin de chez FEI fonctionnant à une tension maximale d’accélération de $200\ \text{kV}$. Il est équipé d’un filament LaB_6 et sa résolution spatiale est de $0,27\ \text{nm}$. Il est doté d’une caméra numérique GATAN ES500W pour les images et vidéos de larges zones et d’une caméra numérique haute résolution ORIUS 200 GATAN. Les porte-échantillons utilisés pour les implantations ou irradiations à température ambiante ou en température (jusqu’à $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$) sont prévus pour des rotations suivant 2 angles allant jusqu’à 70° et 30° .

Les lames minces d’ UO_2 ont été irradiées en utilisant l’accélérateur d’ions ARAMIS [Cotte-reau et al., 1989] couplé avec le MET de la plateforme JANNuS. Des irradiations *in-situ* d’ions Au_2^+ de $4\ \text{MeV}$ normales à la surface de l’échantillon ont été réalisées. Cette énergie a été choisie

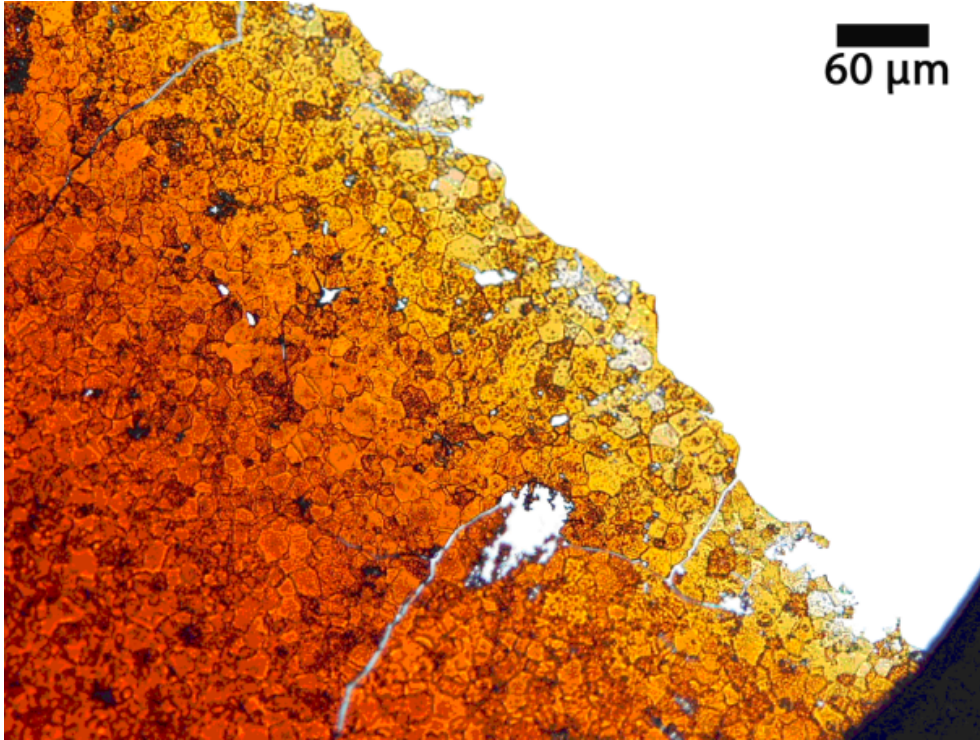


FIGURE 3.16 – Surface en biseau d’une lame mince observée au microscope optique en faisceau transmis

afin de produire un maximum de défauts par endommagement balistique dans la zone d’intérêt de la lame mince, depuis la surface jusqu’à 100 nm, en limitant drastiquement la quantité implantée d’atomes étrangers dans la lame. En effet, en utilisant des ions Au de 4 MeV, le parcours projeté des ions (voir partie 1.2.1.1) dans l’UO₂ est de 400 nm (pour une densité du matériau de 10,74 g.cm⁻³) et 98% des ions sont transmis, d’après un calcul effectué avec le logiciel SRIM [Ziegler, 2004].

Afin de limiter l’échauffement de la lame dû au faisceau d’ions, le flux de particules est limité à 5×10^{11} ions.cm⁻².s⁻¹. La température de la lame mince pendant l’irradiation est proche de la température ambiante. Les paramètres de balayage du faisceau d’ions ont été ajustés afin d’optimiser son homogénéité en intensité. Après chaque fluence d’irradiation, les images sont enregistrées selon 2 conditions particulières du faisceau d’électrons (sous et sur-focalisée) afin de révéler la présence ou non d’agrégats, ici de lacunes (ce sont donc des cavités), induits par l’irradiation en ions Au de 4 MeV. A température ambiante, les fluences d’irradiation Au qui ont été balayées se situent entre $1,3 \times 10^{12}$ et 2×10^{14} ions.cm⁻², ce qui correspond à une concentration en atomes d’Au comprises entre 5×10^{-6} et 10^{-3} %at. et un endommagement compris entre 10^{-2} et 1,6 dpa dans la zone d’intérêt de la lame mince, d’après SRIM. La figure 3.17 reporte les résultats du calcul SRIM à 10^{13} ions.cm⁻², en utilisant des énergies seuil de déplacement pour les atomes U et O de 40 et 20 eV respectivement [Soullard, 1977].

De la même manière que pour l’irradiation Au à température ambiante, une lame mince d’UO₂ vierge a été irradiée avec des ions Au de 4 MeV à 600°C. Le temps de montée du porte-objet chauffant depuis la température ambiante jusqu’à 600°C a été fixé à 10 minutes. Les fluences d’irradiation sont ici comprises entre 10^{12} et 2×10^{13} ions.cm⁻². La fluence maximale atteinte est ici relativement faible du fait des difficultés qu’il a fallu surmonter pour parvenir à réaliser cette

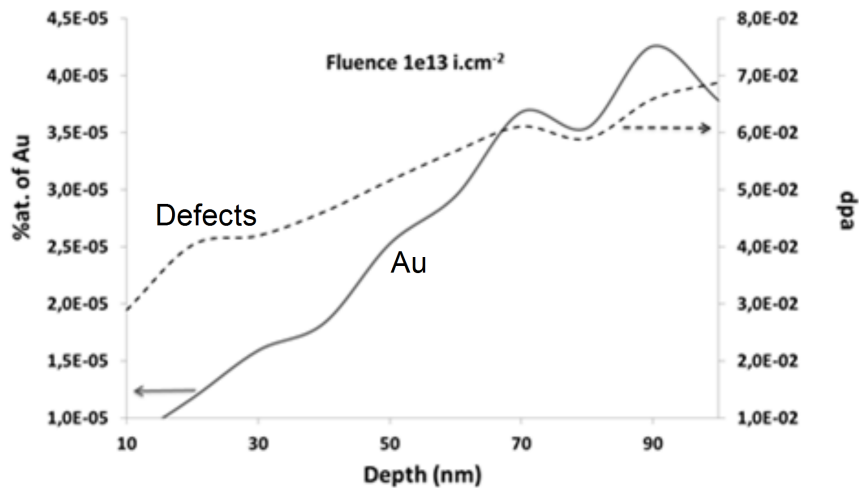


FIGURE 3.17 – Profils de distribution des ions Au et de l’endommagement dans l’UO₂ irradié à une fluence de 10^{13} ions.cm⁻², donnés par le logiciel SRIM [Ziegler, 2004].

première expérience en température sur un échantillon de combustible oxyde. Les images MET sont enregistrées selon les conditions de sous et sur-focalisation à température ambiante. Afin que l’échantillon se stabilise à température ambiante, il faut attendre environ une demie heure après chaque irradiation.

3.4.2.3 Traitement des images MET

La taille et la densité des cavités observées ont dans chaque cas été mesurées sur la même région de la lame mince afin d’éviter tout artefact lié à l’épaisseur de la zone entre deux observations successives. La méthode d’estimation des erreurs est présentée dans [Sabathier et al., 2014]. Il faut noter que l’observation des cavités nécessite de faire fonctionner le MET aux limites de ses capacités (les objets détectés sont très petits, autour de 0,6 nm de diamètre), dans un régime où le mode de formation de l’image est relativement compliqué (franges de Fresnel). Par ailleurs l’épaisseur de la lame n’est pas connue avec précision dans les expériences traitées ici. Elle a été estimée en considérant que l’UO₂ n’est transparent aux électrons du MET que pour des épaisseurs de lame de l’ordre de quelques dizaines de nm tout au plus : la valeur d’épaisseur retenue par défaut ici est de 100 nm.

L’incertitude sur cette mesure pourra à l’avenir être fortement réduite par une utilisation systématique des mesures par EELS. En effet, l’acquisition de spectres par EELS («Electron Energy Loss Spectroscopy») est opérationnelle sur JANNuS depuis 2013. Des échantillons (plus récemment analysés que ceux présentés ici) ont fait l’objet de mesures directes par EELS sur des zones proches du bord (plus claires, donc moins épaisses que celles mentionnées ici) : l’épaisseur mesurée était de l’ordre de 20 - 30 nm.

3.4.3 Irradiation à température ambiante

A $1,3 \times 10^{12}$ ions.cm⁻², la présence de cavités n’a pas pu être mise en évidence lors de l’irradiation Au à température ambiante. De $5,7 \times 10^{12}$ ions.cm⁻² à 2×10^{14} ions.cm⁻², des cavités sont

observées dans la lame (exemples visibles en figure 3.18). A la fluence de $5,7 \times 10^{12}$ ions.cm⁻², la concentration en atomes d'or dans la lame est très faible (à peu près de 2×10^{-5} %at. selon les calculs SRIM). La densité d'agrégats atteint $2,3 \times 10^{22}$ m⁻³, donc dans ces conditions il y a en moyenne moins d'un atome d'Au contenu dans chaque agrégat. Il est donc légitime de parler de cavités, c'est-à-dire d'agrégats lacunaires vides. Ce résultat démontre donc que sous irradiation, des cavités nanométriques se forment directement sans que la mobilité des atomes et des défauts (lacunaires notamment) soit activée. Ce processus de nucléation hétérogène sous régime de dommage essentiellement balistique est en accord avec les résultats de dynamique moléculaire obtenus (cf. partie 3.3.2.4).

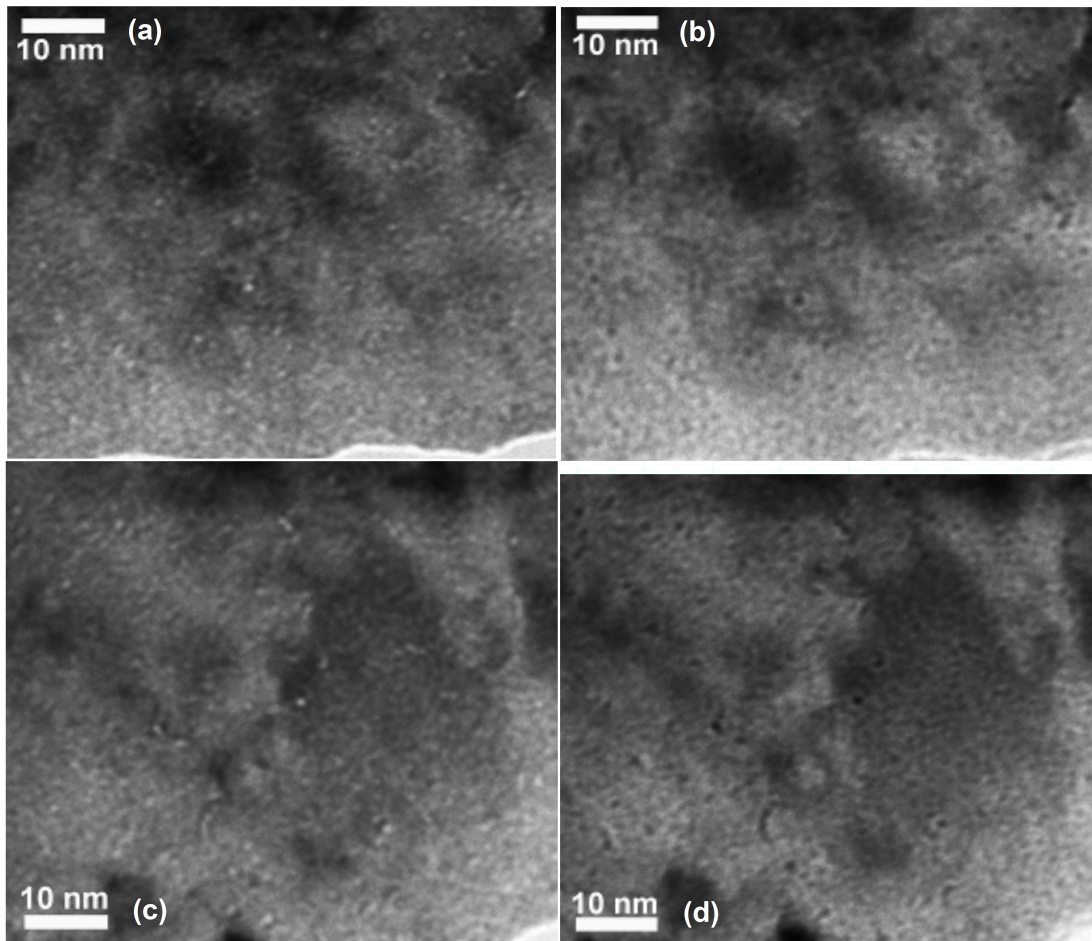


FIGURE 3.18 – Images en champs clair d'une lame mince d'UO₂ irradiée aux ions Au de 4 MeV à température ambiante pour des fluences de $3,9 \times 10^{13}$, (a) et b), et 2×10^{14} ions.cm⁻², (c) et (d), enregistrées selon des conditions du faisceau d'électrons sous, (a) et (c), et sur-focalisées, (b) et (d), les cavités apparaissant resp. claires et foncées dans ces 2 modes d'observation.

La taille des cavités en fonction de la dose d'irradiation Au entre $5,7 \times 10^{12}$ ions.cm⁻² et 2×10^{14} ions.cm⁻² reste constante, autour de $0,90 \pm 0,19$ nm en diamètre. La distribution en taille est disponible dans [Michel, 2012]. La densité de nanocavités augmente à partir de $5,7 \times 10^{12}$ ions.cm⁻², comme le montre la figure 3.19. Elle atteint néanmoins un palier de saturation aux plus hautes doses. L'évolution de la densité en fonction de la fluence d'irradiation a été modélisée de manière simple [Sabathier et al., 2014]. Cette modélisation relativement empirique n'est toutefois pas développée ici, car une modélisation plus complexe et mécaniste sera détaillée dans la suite de ce mémoire (cf. partie 3.5).

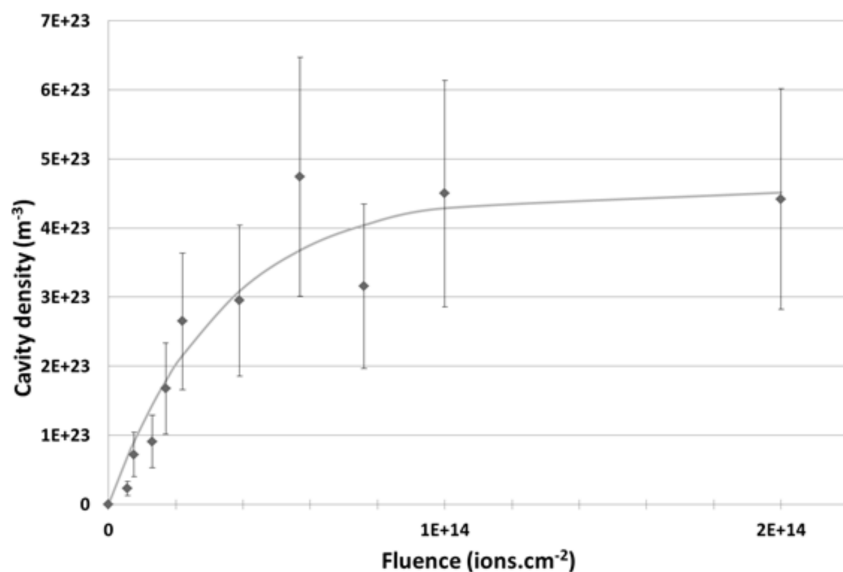


FIGURE 3.19 – Densité des cavités en fonction de la fluence d’irradiation des ions Au de 4 MeV à température ambiante (points) et simulation par un modèle simple [Sabathier et al., 2014] des points expérimentaux (ligne).

3.4.4 Irradiation en température

A 600°C, dès 10^{12} ions.cm⁻², il est possible de mettre en évidence la présence de nanocavités, ce qui n’était pas le cas pour une irradiation à température ambiante à cette faible fluence. Concernant la taille des cavités, elle ne varie pas en fonction de la fluence d’irradiation et est comparable à celle des objets observés à l’ambiante compte tenu des incertitudes associées, $1,1 \pm 0,4$ nm. Pour les fluences d’irradiation plus élevées, la densité semble croître plus lentement avec la fluence que dans le cas de l’irradiation à la température ambiante, comme indiqué sur la figure 3.20. Dans la mesure où croissance des cavités et densité des objets visibles sont liées, cette observation corrobore les résultats obtenus par dynamique moléculaire en fonction de la température (cf. partie 3.3.2.4).

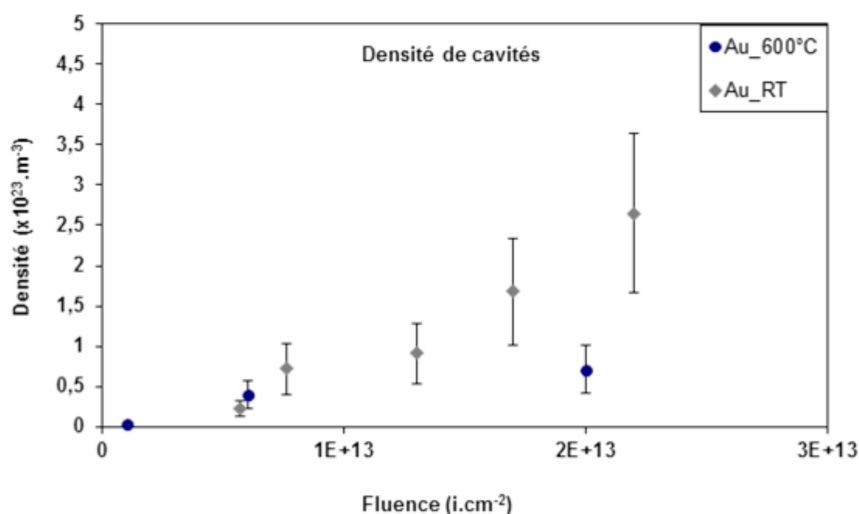


FIGURE 3.20 – Densité des cavités en fonction de la fluence d’irradiation des ions Au de 4 MeV à température ambiante (losanges) et à 600°C (ronds).

3.5 Construction d'un premier modèle d'évolution de la population de cavités sous irradiation

3.5.1 Présentation

La simulation des dégâts d'irradiation par dynamique moléculaire a permis de déterminer les caractéristiques des défauts d'irradiation élémentaires dans le dioxyde d'uranium. Schématiquement, un projectile d'énergie E_0 déclenche $N_c = E_b/E_S$ sous-cascades indépendantes d'énergie initiale E_S , E_b étant l'énergie déposée dans le matériau sous forme balistique (voir partie 3.3.2.4). L'accumulation de ces sous-cascades, simulée par DM dans un volume restreint, produit une cavité de taille notable dont le volume augmente à peu près proportionnellement au nombre de superpositions. Or, le rayon des cavités dues à l'irradiation aux ions tel qu'observé au MET plafonne autour de 0,5 nm, tandis que leur concentration sature vers $4,5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$. L'objectif du modèle présenté ici est de résoudre cette contradiction grâce à une méthode de simulation simple et rapide de la superposition de sous-cascades dans un grand volume.

Cette différence entre la simulation et l'expérience provient vraisemblablement du fait que dans les calculs de DM, toutes les sous-cascades sont superposées pratiquement au même endroit alors que dans la situation réelle, ce n'est pas le cas. Par exemple, une première sous-cascade ayant créé une cavité en centre de zone fondue et une boucle en périphérie, une deuxième sous-cascade peut être très décentrée par rapport à la première zone fondue et intercepter seulement la boucle créée par la première. Or, une sous-cascade déclenche un échauffement très fort du matériau (plusieurs milliers de K) qui provoque simultanément un endommagement et un recuit local des défauts (cf. partie 3.3.2.4). Si la zone impactée par la sous-cascade est peu endommagée, il est concevable que le résultat de l'interaction soit surtout de l'endommagement. *A contrario*, sur une zone déjà endommagée, une nouvelle sous-cascade va vraisemblablement produire peu d'endommagement additionnel, puisqu'on sait qu'*in fine* l' UO_2 ne s'amorphise pas (voir partie 3.2.3), ce qui est un signe de l'existence d'un plafond de défauts dans ce matériau (cf. partie 3.2.1).

La dynamique moléculaire pourrait simuler l'évolution de l'endommagement selon ce mode d'impact des cascades, mais il faudrait faire des calculs sur une très grosse boîte de simulation et traiter de très nombreux impacts de sous-cascades (typiquement 10^4), ce qui serait très consommateur en ressources informatiques. Pour éviter ces calculs lourds et réaliser ce saut d'échelle d'espace, un modèle mécaniste de recouvrement de sous-cascades basé sur quelques règles simples inspirées de l'analyse des calculs de DM a été élaboré. Une des premières versions du modèle, toujours en cours d'évolution, décrit les événements d'irradiation dans les trois dimensions de l'espace, et est présentée dans ce qui suit :

- L'objet modélisé est un fragment représentatif de matériau de forme cubique, de volume V_T , qui sera traité en conditions périodiques, c'est-à-dire que lorsqu'un événement arrive au bord du cube et affecte des atomes extérieurs au cube, son effet sera attribué aux atomes du cube situé à une période des atomes extérieurs.
- Une sous-cascade affecte un domaine du matériau appelé zone désordonnée, représenté également par un cube de volume V_S^* (voir partie 3.3.2.4). Une sphère aurait également pu convenir, mais les calculs décrits ci-dessous seront facilités par l'emploi d'une forme cubique, sans que cela modifie les conclusions essentielles : la géométrie des amas générés devient vite très complexe de sorte que la forme de la zone désordonnée a vraisemblablement peu

d'impact.

Ainsi, selon ce modèle, lors de l'occurrence d'une sous-cascade (cf. illustration 3.21) :

- si le matériau contenu dans la zone désordonnée est vierge, il apparaît au centre de cette zone une cavité de volume V_V^* , et en périphérie de cette zone une boucle de dislocation comportant le même nombre de sites.
- si le matériau est déjà endommagé, le dommage existant est redistribué et combiné avec le nouveau. Le dommage résultant est alors la somme algébrique du dommage existant et du nouveau dommage apporté par la sous cascade.

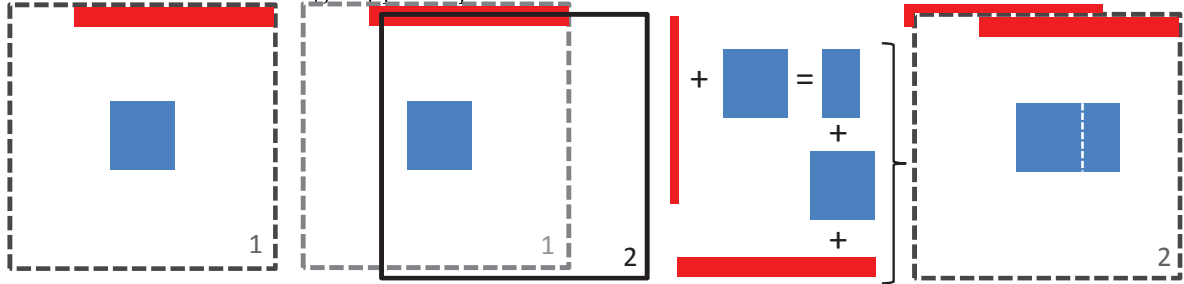


FIGURE 3.21 – Schéma de la superposition de deux sous-cascades. Une première zone désordonnée, issue d'une première sous-cascade (1) est recouverte partiellement par une deuxième sous-cascade (2). La totalité de la cavité et une partie de la boucle appartiennent à la nouvelle zone désordonnée, le dommage résultant correspond à une petite cavité (encadrée en bleu ciel) qui se combine au nouveau dommage.

3.5.2 Les limites actuelles du modèle

Pour simplifier, les cavités et les boucles créées comportent le même nombre de défauts, ce qui n'est pas forcément conforme à la réalité ni aux résultats de dynamique moléculaire. D'une façon générale, l'irradiation crée en effet autant de lacunes que d'interstitiels, mais une fraction seulement est agrégée (un à deux tiers), et cette fraction n'est pas forcément la même pour les deux types de défauts. Pour traiter cette complexité, il aurait fallu inclure dans le modèle les défauts libres et autoriser la formation d'un nombre différent de boucles et de cavités, ce qui est actuellement l'objet des développements en cours. Pour l'heure, on suppose qu'entre deux sous-cascades, il n'y a aucune évolution du matériau, ce qui correspond à une irradiation à basse température, telle que même les interstitiels (réputés mobiles) sont immobiles.

En outre, toutes les boucles sont créées au même endroit du volume désordonné, alors que la position sur la périphérie de cette zone est vraisemblablement aléatoire. Comme lors du choix d'une forme cubique pour la zone désordonnée, nous avons considéré ici que, vue la grande complexité de la géométrie de l'endommagement, la position des boucles est vraisemblablement sans effet sur celle-ci.

La superposition exacte d'une sous-cascade sur la zone impactée (désordonnée) par une première sous-cascade ne produit avec cet algorithme aucun accroissement de l'endommagement (il faut un léger décalage, comme sur la figure 3.21), en contradiction avec les calculs de DM. Ceci indique que notre modèle de superposition de cascades ne capte que partiellement les mécanismes d'endommagement à l'œuvre. Ceci n'apparaît cependant pas comme problématique dans la mesure où la superposition parfaite est un phénomène rare.

3.5.3 Premiers résultats

La figure 3.22 illustre l'endommagement simulé par ce procédé à divers instants dans une configuration où les valeurs des volumes de cavité (intérieur), désordonné (extérieur) et total demeurent proches afin de favoriser un recouvrement rapide d'événements d'irradiation. Au deuxième instant (image de gauche), il y a deux cavités et deux boucles, certaines étant coupées en deux du fait des conditions périodiques en bord de boîte. Dès le cinquième événement (image du milieu), il y a déjà eu des recouvrements, puisqu'on ne dénombre que trois cavités et non cinq.

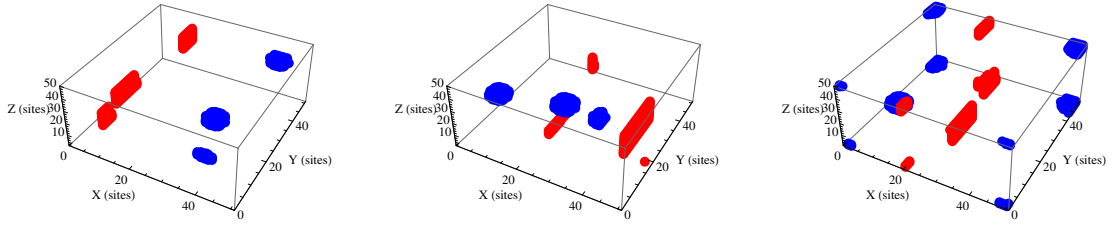


FIGURE 3.22 – Un exemple de résultat de simulation sur un cas d'école (de gauche à droite, itérations 2, 5 et 10). Les lacunes sont en bleu et les interstitiels en rouge. Les sites correspondent à la position des molécules d' UO_2 dans le cristal.

Les considérations précédentes permettent de définir spatialement l'endommagement et de produire une évolution en fonction du nombre de sous-cascades. Il reste à préciser le temps physique correspondant à ces événements en distinguant les cas d'implantation d'ions en surface des cas d'irradiation en volume (notamment en pile). D'une manière générale, le traitement est simplifié si on suppose que les événements arrivent de façon périodique : leurs instants d'occurrence pour les événements i sont régulièrement espacés au lieu de suivre typiquement une loi de Poisson. Pour le cas d'implantation qui va nous intéresser, l'incrément de fluence $\frac{d\Phi}{di}$ provoqué par un événement dans une boîte de volume V_T située à l'intérieur de la lame d'épaisseur λ s'écrit :

$$\frac{d\Phi}{di} = \frac{E_S \lambda}{E_b V_T} \quad (3.17)$$

3.5.4 Application à l'implantation d'ions Au de 4 MeV dans UO_2

Ce modèle simple a été appliqué au cas d'une implantation d'atomes d'or d'énergie 4 MeV dans une lame mince d' UO_2 à température ambiante (300 K, cf. partie 3.2.1). Les atomes d'Au ont ici une énergie trop élevée pour s'implanter en quantités mais ils déplacent des atomes d'U et d'O qui provoquent des sous-cascades. Le dépôt d'énergie balistique moyen par atome d'Au, calculé avec SRIM, est de l'ordre de 330 keV. Du fait de l'épaisseur assez faible de la lame (en considérant que celle-ci fait environ 100 nm d'épaisseur), pratiquement la moitié de l'énergie balistique sort du matériau par éjection, une valeur de $E_b = 165$ keV est donc retenue (un projectile déclenche donc 6,6 sous-cascades de 25 keV en moyenne, en accord avec les considérations développées partie 3.3.2.4). Les valeurs entrées dans le modèle sont résumées dans le tableau 3.2 ci-dessous.

Paramètres de l'expérience		
e_λ	100 nm	Épaisseur de la lame (connue à un facteur 2 ou 3 près)
E_b	165 keV	Énergie balistique déposée (compte tenu de l'éjection)
E_S	25 keV	Énergie d'une sous-cascade
Φ_{max}	2×10^{14} cm $^{-2}$	Fluence maximale
Lien avec la physique		
V_S^*	150 nm 3	Volume d'une sous-cascade
V_V^*	0,176 nm 3	Volume du plus gros agrégat issu d'une sous-cascade
V_T	43961 nm 3	Volume de la cellule de simulation
$\frac{d\Phi}{di}$	$3,45 \times 10^{10}$ cm $^{-2}$	Incrément de fluence par événement de simulation

TABLE 3.2 – Synthèse des paramètres de la simulation d'implantation d'atomes d'Au 4 MeV.

Le choix du volume de l'échantillon V_T résulte d'un compromis. Plus ce volume est grand, plus il est représentatif et moins il y a de fluctuations des grandeurs calculées au cours du temps. En revanche, un événement correspond à un temps physique très court (l'incrément de fluence ou de burnup est très faible, voir équation 3.17), ce qui nécessite de générer un grand nombre d'événements. Dans cet exemple, entre 10^3 et 10^4 événements ont été générés (dans ce dernier cas, le calcul dure environ une heure, et l'analyse une dizaine d'heures). Pour atteindre une fluence de l'ordre de 2×10^{14} cm $^{-2}$ en 10^4 événements, il faut dans ce cas une cellule de travail de 100^3 voxels (chaque voxel correspondant à une molécule d'UO $_2$), soit un cube de 35 nm de côté et de volume V_T de presque 44 000 nm 3 .

La figure 3.23 présente la microstructure endommagée au bout de 10^4 événements et l'évolution de la porosité, définie comme la fraction du volume occupée par l'ensemble des lacunes, libres ou agrégées (cette fraction est bien sûr la même pour les interstitiels). Malgré un aspect visuel de l'endommagement très encombré (à gauche), on constate (à droite) que la porosité est assez faible ($\leq 0,25\%$) : le gonflement du matériau associé devrait être relativement limité. De plus, l'endommagement apparaît assez homogène et la porosité atteint un régime permanent autour de 3000 événements : cela correspond approximativement au moment où chaque point du matériau a vu au moins une sous-cascade, comme présenté dans la suite.

La figure 3.24 montre un exemple de moyenne sur 200 événements (période 9800-10000) de l'histogramme des tailles de cavités. La classe d'amas $n = V_V^*$, à laquelle sont créées les cavités, est majoritaire. En examinant différents instants (non représentés ici), on constate que ces moyennes temporelles fluctuent légèrement au cours du temps, mais les fluctuations diminuent bien entendu lorsque la taille de l'échantillon ou la période de prise de moyenne augmente.

Sur la figure 3.25 est visible l'évolution de la concentration des cavités en fonction de la fluence. Les observations MET sont présentées sous forme de barres d'incertitude violettes, les résultats de simulation sous forme de courbes continues. Chaque courbe simulée représente la concentration de toutes les cavités de tailles supérieures à un seuil R_{MET} donné (correspondant à n_{MET} molécules d'UO $_2$). En effet, le MET ne permet pas de distinguer toutes les tailles de bulles, ainsi les différentes courbes correspondent schématiquement à l'image MET du matériau simulé pour diverses valeurs du rayon de coupure du MET R_{MET} . Notons que déterminer ce rayon est assez délicat à estimer, et constitue une des sources d'incertitudes dans la comparaison des résultats de simulation aux images MET. Dans la figure, cette grandeur varie de 0 (toutes les cavités, y compris les défauts de Schottky isolés sont visibles) à 0,6 nm (seules les cavités de plus de 20 Schottky sont visibles).

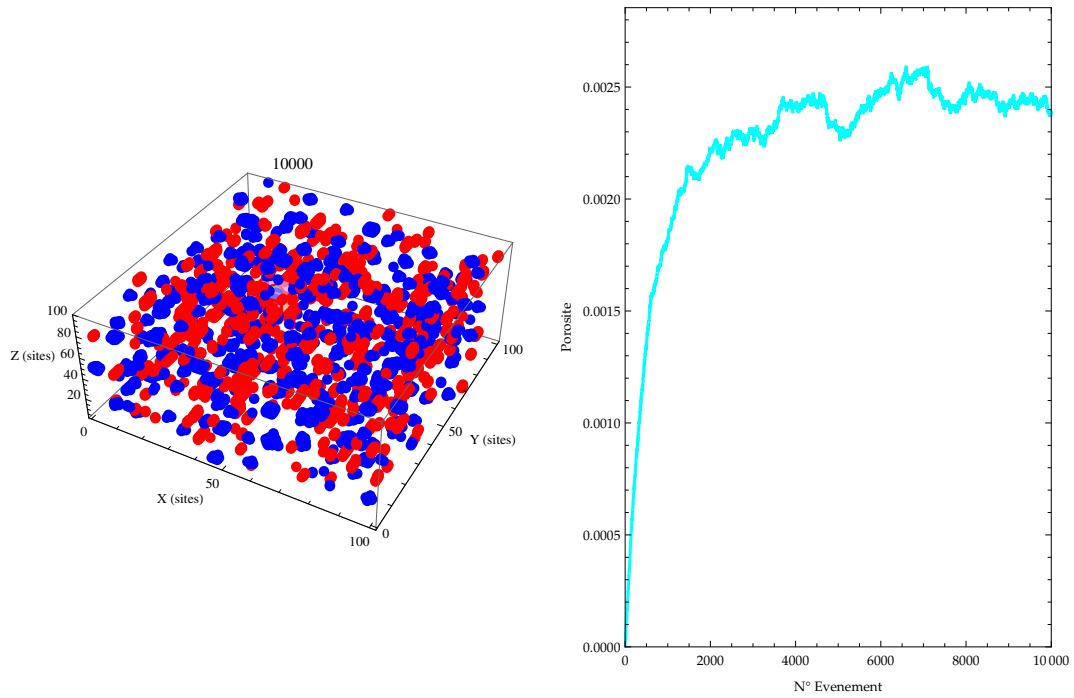


FIGURE 3.23 – Résultats de simulation : à gauche, allure de l’endommagement au bout de 10000 événements ; à droite, évolution de la porosité entre les événements 1 et 10000. Les lacunes sont en bleu et les interstitiels en rouge.

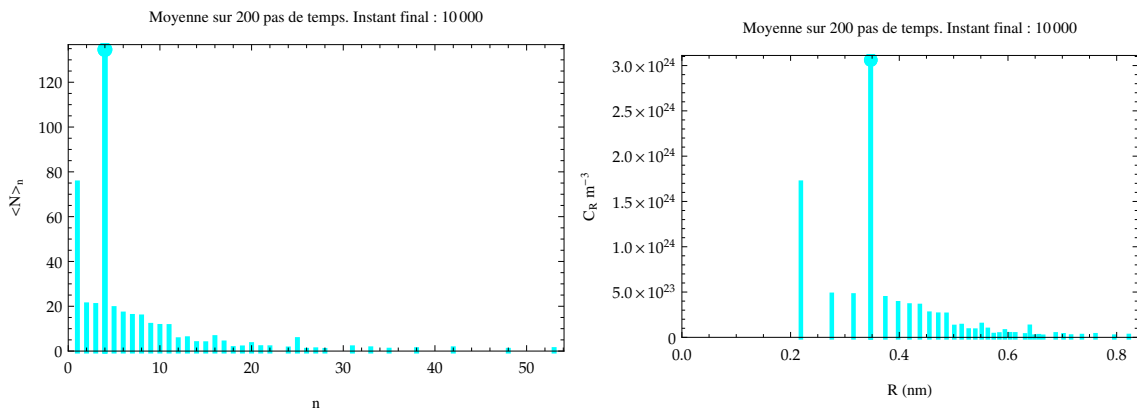


FIGURE 3.24 – Histogramme des tailles de cavités dénombrées dans le volume de calcul V_T en moyenne sur 200 événements (instants 9800 à 10000). A gauche : nombre moyen $\langle N \rangle$ de cavités de n voxels décomptées dans le volume de calcul ; à droite : mêmes données exprimées en concentration C des cavités de rayon R . Le point bleu correspond à la taille de création des cavités de taille V_V^* .

Selon la même logique, la figure 3.26 présente la distribution lissée des rayons de cavités obtenue en régime permanent (sous la forme de la densité de probabilité normalisée au nombre total de cavités). D’après les observations MET utilisées [Michel, 2012], le plus petit rayon observé est de 0,295 nm, qui correspond à environ 3 Shottky, si le défaut est considéré sphérique. Ces deux figures indiquent que les valeurs calculées de rayon et de concentration ont tendance à être

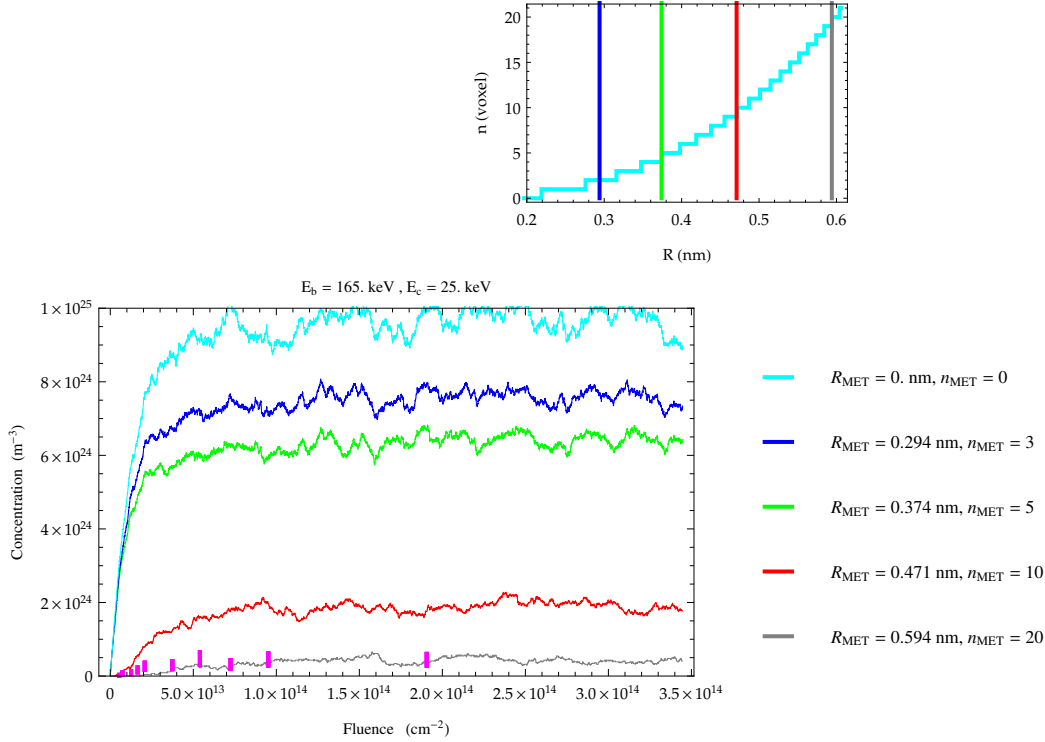


FIGURE 3.25 – Évolution de la concentration des cavités visibles pour quatre valeurs du rayon de coupure R_{MET} pour une même simulation (ici dans le cas d’une énergie de sous-cascade $E_S = 25$ keV). Le premier graphique permet de déterminer, pour cette simulation, la taille des amas (en voxels) correspondant à chacun des rayons de coupure. En violet sont représentées les observations MET.

surestimées par le modèle.

L’écart entre l’observation et la simulation peut s’expliquer de plusieurs façons. Les premières questions concernent l’interprétation des clichés MET. L’épaisseur de la lame mince dans le cas de l’irradiation à température ambiante n’est pas connue et a été arbitrairement fixée à 100 nm. Par analogie avec l’estimation issue des résultats en EELS obtenus lors de la récente irradiation effectuée à 1000°C, celle-ci pourrait vraisemblablement être bien inférieure à cette valeur (voir partie 3.4.2.3).

De plus, le dépôt d’énergie étant inférieur en début de parcours des ions dans la lame (voir figure 3.17) et l’énergie perdue par éjection d’atomes augmentant quand l’épaisseur de la lame diminue, le dépôt d’énergie balistique E_b sous forme de cascades de déplacements diminuera d’autant plus. Ce paramètre peut ainsi raisonnablement se retrouver divisé par 5, expliquant à lui-seul l’écart constaté entre le modèle et l’expérience MET. Le modèle doit ainsi être confronté à de nouvelles expériences lors desquelles l’épaisseur de la lame mince dans la zone d’observation aura été évaluée par EELS.

Une autre manière de réduire cet écart entre le modèle et les observations serait de modifier certains paramètres ou mécanismes du modèle, qui peut être complexifié pour une meilleure représentation des phénomènes, bien que cela soit susceptible de lui rajouter des degrés de liberté qui pourraient conduire à sur-interpréter les résultats. Ces éléments de réflexion seront donc considérés seulement si la surestimation de l’épaisseur de la lame ne s’avère pas seule satisfaisante

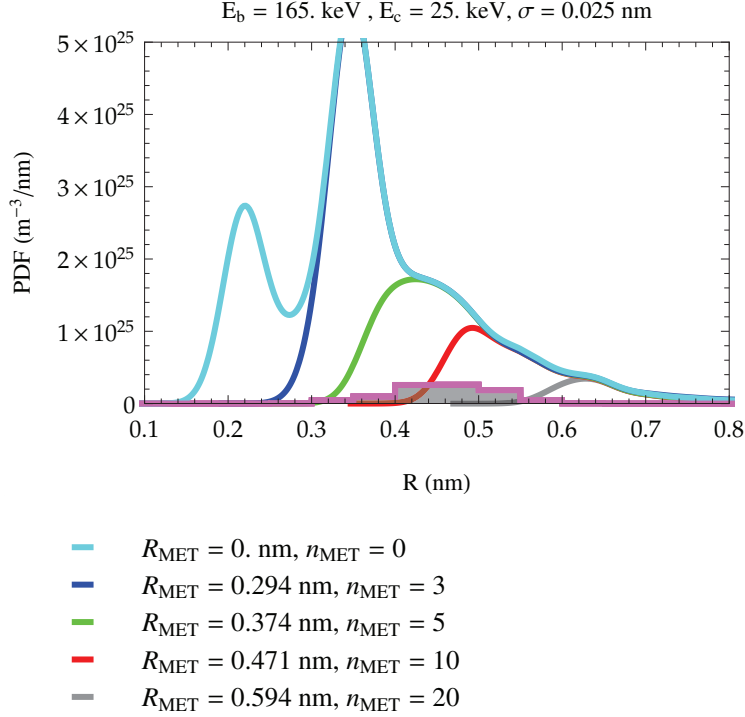


FIGURE 3.26 – Densité de probabilité lissée pour les distributions des rayons des cavités, moyennées sur 200 événements (fluence entre $3,38$ et $3,45 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Plusieurs rayons de coupure du R_{MET} ont été évalués. En violet sont représentées les observations MET (pour une fluence de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$).

pour expliquer l'ampleur de l'écart modèle - expérience observé :

- Plusieurs boucles peuvent apparaître en fin de sous-cascade. Dans notre modèle, une sous-cascade crée une boucle et une cavité de même taille.
- D'après les calculs de DM, une fraction des défauts (typiquement 20%) reste libre. Seuls les défauts agrégés ont été pris en compte.
- De plus, dans notre modèle, comme lors de superpositions de sous-cascades en DM, les réarrangements de défauts entre deux sous-cascades sont négligés. Ceci est probablement justifié aux températures envisagées pour les défauts lacunaires, y compris isolés (les lacunes d'U et *a fortiori* les Shottky sont très peu mobiles). En revanche, les interstitiels d'U, au moins les isolés, semblent très mobiles, même à l'ambiante, d'après plusieurs études basées sur des expériences : l'énergie de migration est estimée entre 0,1 et 0,4 eV par [Souillard, 1977], et à 0,7 eV par [Skorek, 2013]. Dans ce cas, tous les interstitiels (et éventuellement des amas d'interstitiels de petite taille s'ils étaient également mobiles) devraient rapidement s'annihiler sur les puits dès leur apparition, qu'ils soient créés en fin de sous-cascade ou qu'ils apparaissent du fait des réorganisations dues aux superpositions.
- Enfin, dans l'échantillon considéré pour notre application, toutes les sous-cascades ont lieu très près d'une surface libre. Une proportion importante d'interstitiels pourrait s'y annihiler, provoquant alors un biais de production entre les boucles et les cavités au bénéfice de ces dernières, puisqu'il y aurait au total plus de lacunes que d'interstitiels dans le système. Ce point pourrait d'ailleurs également expliquer pourquoi au MET, beaucoup moins de boucles sont visibles en comparaison des cavités en bord de lame, là où cette dernière est particulièrement fine.

La prise en compte de la recombinaison des défauts entre deux cascades pourraient donc à l'avenir faire l'objet d'une modélisation spécifique. Par exemple, un calcul Monte-Carlo similaire à celui proposé par Lanore [Lanore, 1974], qui consiste en un calcul de diffusion après avoir introduit les défauts primaires d'irradiation dans l'espace tels qu'ils sont simulés dans l'ensemble de simulation, pourrait être réalisé entre chaque sous-cascade.

3.6 Conclusion

Les premières études portant sur l'endommagement des matériaux sous irradiation datent des années 1950. Cependant, les phénomènes d'irradiation sont par essence des événements transitoires, très brefs et hors équilibre : ils restent difficiles à étudier expérimentalement. De même, l'irradiation peut déplacer un grand nombre d'atomes dans le matériau, si bien que l'étude de cascades de déplacements énergétiques n'est accessible par des techniques de simulation atomistique, comme la dynamique moléculaire, que depuis une vingtaine d'années.

Le dommage d'irradiation va pourtant jouer un rôle clef dans l'évolution microstructurale du combustible en réacteur, et donc dans l'évolution de ses propriétés d'intérêt (gonflement, propriétés thermiques, mécaniques, ...etc.). Le dommage primaire d'irradiation en régime balistique a ainsi été étudié dans le dioxyde d'uranium en dynamique moléculaire classique, notamment en collaboration avec le Laboratory for Reactor Physics and Systems behaviour, Paul Scherrer Institute, Suisse. Les résultats obtenus permettent de mieux comprendre comment peuvent se former des agrégats de défauts lacunaires et interstitiels nanométriques, respectivement des cavités et des boucles de dislocation, du fait de la seule irradiation. Le mode de nucléation hétérogène des agrégats lacunaires mis en évidence par ces calculs est déjà corroboré par les premières campagnes d'observation en microscopie électronique en transmission *in-situ* de lames minces irradiées, réalisées sur la plateforme JANNuS du CNRS d'Orsay. Des expériences similaires portant sur l'apparition de dislocations sous irradiation sont aujourd'hui menées pour asseoir les mécanismes de nucléation hétérogène d'agrégats de défauts identifiés au sein des cascades de déplacements. Elles sont effectuées à la température de l'azote liquide afin d'éviter la migration des défauts interstitiels, réputée aisée dans le matériau.

Les partenaires industriels du CEA, AREVA et EDF, ont exprimé leur intérêt pour ces études en contribuant à leur financement et en demandant l'intégration de cette physique au sein des codes métiers dont ils se servent pour modéliser l'évolution du combustible en réacteur. Ces travaux s'inscrivent dans un projet dont la responsabilité technique m'a été confiée. Une modélisation simple des mécanismes d'endommagement du dioxyde d'uranium sous irradiation a aujourd'hui été ébauchée. L'exercice d'intégration multi-échelle, validé par des études couplant modélisation atomistique et expériences, est aujourd'hui bien entamé.

Le modèle d'endommagement présenté, encore à un stade préliminaire, propose une explication plausible pour l'existence d'un régime permanent de la distribution des tailles de cavités. Il est alimenté par les calculs de DM du dommage primaire engendré par les sous-cascades. Sa relative légèreté permet des superpositions partielles de sous-cascades qui conduisent directement à l'apparition du régime permanent en taille et en densité, en bon accord qualitatif avec les observations MET. Sur ce point, il complète les calculs de DM, car ces derniers n'ont pas permis d'atteindre le régime permanent, notamment du fait du volume de calculs que cela aurait

représenté.

Schématiquement, ce modèle suppose que chaque sous-cascade génère une zone désordonnée dans laquelle sont créées immédiatement une cavité au centre et une boucle de même volume en périphérie. Les défauts préexistants dans la zone désordonnée sont recuits et c'est le bilan net interstitiels-lacunes qui survit à la fusion locale qui s'ajoute aux deux amas nouvellement créés. Les résultats bruts de ce modèle ont été comparés aux observations MET réalisées lors de l'irradiation d'une lame mince d' UO_2 avec de l'Au de 4 MeV :

- La distribution de tailles de cavités calculée atteint comme attendu un état stationnaire.
- Le temps (ou la fluence) caractéristique du régime transitoire est bien reproduit.
- En revanche, la distribution des tailles de cavités s'écarte des observations, en supposant une épaisseur de lame de 100 nm. Plusieurs explications de ces écarts ont été proposées, concernant tant l'analyse des images MET que les paramètres ou mécanismes du modèle.

Conclusion générale

Les travaux que j'ai choisis de présenter dans ce mémoire permettent de dresser un tableau relativement complet des domaines de recherches dans lesquels je me suis impliqué jusqu'à aujourd'hui. Ils sont essentiellement axés autour de recherches appliquées aux matériaux nucléaires (principalement combustibles), menées par des moyens très divers : des réflexions théoriques à la mise en œuvre d'installations originales, ou encore des simulations sur supercalculateurs massivement parallèles aux études expérimentales sur grands instruments.

Tout d'abord, la première partie (chapitre 1) s'attache à développer les avancées que j'ai effectuées dans le domaine expérimental pour lequel j'ai le plus contribué : les analyses par faisceau d'ions. La physique des interactions ions-matière est au fondement de ces techniques, et sa connaissance permet en outre de mieux appréhender les phénomènes d'endommagement des matériaux sous irradiation, ce qui s'est avéré être un atout certain dans le cadre des études en simulation atomistique que j'ai menées ultérieurement dans l' UO_2 (cf. chapitre 3). Les réflexions théoriques que j'ai nourries ont permis de définir statistiquement la résolution en profondeur des méthodes nucléaires de profilage. Sur cette base ont été développés des outils pour établir des profils en profondeur d'éléments dans les solides de manière objective, avec des incertitudes calculées à la fois sur les concentrations élémentaires mesurées et sur les profondeurs auxquelles elles sont localisées. De surcroît, l'automatisation du procédé a permis d'accroître considérablement la vitesse de traitement des données expérimentales dans un certain nombre de cas simples (élément sondé en dilution infinie notamment). Ces travaux détaillés entre autres dans un chapitre de l'Encyclopedia of Analytical Chemistry pourraient à l'avenir être étendus à des cas plus complexes, bien que cela mériterait un important travail de fond sur le formalisme et des développements logiciels conséquents.

Par ailleurs, des techniques d'analyse par faisceau d'ions originales ont été développées au gré des besoins des études de matériaux auxquelles j'ai collaboré. A ce titre, une méthode d'analyse en profondeur de l'oxygène dans des matrices carbures a été détaillée : elle repose sur l'implémentation d'une détection non standard des particules ainsi que sur une algorithmique de traitement particulière des différents signaux expérimentaux mesurés. Elle permet de déterminer la composition et de dresser le profil en profondeur de l'oxygène dans les premiers microns d'un matériau carbure de stœchiométrie C/M inconnue. L'utilisation du faisceau micrométrique délivré par la microsonde nucléaire du CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL a permis en outre d'étudier les hétérogénéités de composition à l'échelle de la microstructure d'échantillons polycristallins d'UC oxydés. Cette technique ouvre des potentialités d'études importantes : elle intéresse aujourd'hui des membres du GdR ThermoHT, notamment les thermodynamiciens du Centre Européen de la Céramique de Limoges (CNRS/SPCTS), qui étudient des oxycarbures métalliques présentant un potentiel fort dans le domaine des hautes technologies (électronique de puissance, spatial,

...etc.).

Cette technique a en outre permis de caractériser l'oxydation d'échantillons de carbure d'uranium élaborés dans le cadre de la thèse de Mme Raveu, soutenue le 18 décembre 2014 à l'Université d'Orléans. Ce sujet, présenté au chapitre 2 qui a pour but de présenter quelques études appliquées aux combustibles nucléaires auxquelles j'ai participé, a été initié dans le cadre du projet Européen F-Bridge (FP7). Deux objectifs l'ont motivé : le premier est le contrôle de la fabrication de carbures d'actinides de composition maîtrisée, ce type de matériaux ayant tendance à absorber les impuretés présentes dans leur environnement. Le second est la production d'échantillons denses, reproductibles et aisément manipulables, représentatifs du carbure mixte (U,Pu)C envisagé comme combustible de certains réacteurs de quatrième génération. En effet, le comportement en pile du combustible carbure est encore mal connu, et disposer d'un matériau modèle de même structure et présentant des propriétés proches permettrait de mener des études de R&D amont sur ce thème (comportement des gaz de fission, des produits de fission volatils, endommagement et évolution de la microstructure sous irradiation, ...etc.). Des échantillons de monocarbure d'uranium contenant très peu d'impuretés, d'un bel aspect métallique, ont été obtenus grâce à une chaîne de fabrication en boîtes à gants inertées sous argon, BâGcara, développée au CEA/DEC. Cependant, plus les échantillons étaient purs, plus ils se sont avérés instables : la plupart des échantillons fabriqués dans BâGcara se sont ainsi pulvérisés sous l'effet de phénomènes de corrosion fissurante suite à un bref passage sous air. L'attention se porte donc aujourd'hui sur les oxycarbures d'uranium, passivés dans une certaine mesure par la présence d'O. Des échantillons d'U(C,O) seront en outre fabriqués dans BâGcara en soutien à des calculs de thermodynamique réalisés au CEA/DPC, ces composés étant susceptibles de se former en cas d'accidents graves impliquant la fonte totale ou partielle d'un cœur.

En aval du cycle du combustible des réacteurs actuels, le stockage des assemblages usés a été étudié dans le cadre de la loi française de 2006 sur les déchets nucléaires. L'étude du comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium a ainsi été initiée au sein du réseau d'excellence Européen ACTINET (WP01-35), ce gaz étant à la longue généré en grandes quantités par décroissance α des actinides dans le combustible irradié en situation de stockage. Le développement de techniques d'analyse par faisceau d'ions originales a également joué un rôle important dans le succès de cette étude, pour laquelle un prix de la Société Française de l'Energie Nucléaire (prix SFEN Jacques Gaussens 2008) m'a été décerné. Leur mise en œuvre a nécessité le développement de l'installation DIADDEM au CNRS/CEMHTI. Ce dispositif a rendu possible la caractérisation du comportement de l'hélium dans des échantillons d'UO₂ implantés pendant leur traitement thermique dans toutes les dimensions de l'espace ainsi qu'en fonction du temps. Les mesures interprétées par un modèle en éléments finis indiquent que les défauts, en particulier lacunaires, constituent des pièges vis-à-vis des atomes de gaz. Cependant, ceux-ci peuvent migrer très rapidement en périphérie des grains du matériau fritté au-dessus de 800°C, du fait que les joints de grain jouent le rôle de puits pour les défauts : le matériau est restauré sur plusieurs microns en leur voisinage, ce qui permet aux atomes de gaz de sortir par la surface des échantillons ou encore via les joints de grain, qui agissent comme des courts-circuits de diffusion. Ce travail a ouvert d'importantes perspectives. Tout d'abord, des études sont en cours pour mieux comprendre les phénomènes physiques à l'origine de ces processus, notamment en utilisant les techniques de diffraction des rayons X sur synchrotron. D'autre part, la problématique hélium, plus mûre, a aujourd'hui glissé sur les combustibles oxydes qui en génèrent des quantités considérables d'ores et déjà en réacteur : le MOX (U,Pu)O₂ ou encore les combustibles chargés en actinides mineurs dans le cadre de leur transmutation en réacteur à neutrons rapides.

Des expériences sur du MOX seront en effet prochainement réalisées sur la ligne CASIMIR de l'accélérateur du CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL, en cellules blindées.

Les études sur l'endommagement des matériaux sous irradiation ont débuté depuis les années 1950. Pourtant, les phénomènes d'irradiation étant des phénomènes rapides et transitoires, ils restent encore aujourd'hui difficiles à caractériser expérimentalement. De même, les événements d'irradiation énergétiques mettent en mouvement des milliers d'atomes, si bien qu'ils sont restés pendant longtemps difficiles à simuler. La dynamique moléculaire classique a néanmoins pu simuler des cascades de déplacements énergétiques dans les métaux dès le début des années 1990, et le dioxyde d'uranium a commencé à être étudié par ce moyen une quinzaine d'années plus tard. Le chapitre 3 a présenté les travaux sur ce thème réalisés au CEA de Cadarache et initiés dans F-Bridge. Ils ont mis en évidence qu'en régime balistique, les cascades de déplacements énergétiques se décomposent en sous-cascades de moindre énergie. Chacune des sous-cascades engendre une pointe thermique, qui consiste en une fusion locale du matériau suivi de sa recristallisation rapide. La pointe thermique génère des agrégats de défauts qui peuvent devenir nanométriques lorsque le dommage d'irradiation s'accumule (superposition de cascades). Les agrégats lacunaires sont des cavités tandis que les agrégats d'interstitiels sont des boucles de dislocation.

Ces travaux se sont par la suite inscrits dans une démarche de modélisation multi-échelle soutenue par les partenaires historiques du CEA, AREVA et EDF, afin de rechercher un terme source de défauts d'irradiation dans les codes métiers utilisés par ces acteurs qui intègre les dernières avancées dans la compréhension de la physique de ces phénomènes. A cette fin, un projet tripartite a été construit, dans lequel j'ai assumé la responsabilité technique de ces actions. Des observations en microscopie électronique en transmission ont tout d'abord été planifiées afin de valider et de connaître les limites de validité des résultats obtenus par dynamique moléculaire classique. La plateforme JANNuS du CNRS/IN2P3 à Orsay a déjà permis de réaliser des premières observations *in-situ* de lames minces d' UO_2 sous irradiation à différentes températures, qui tendent à confirmer les simulations. Par ailleurs, un modèle préliminaire de superpositions de cascade a été développé afin d'expliquer la saturation de la population des cavités formées sous irradiation aux ions lourds, que ce soit en taille ou encore en densité. Les observations expérimentales et le développement du modèle à l'échelle d'une fraction de grain (mésoscopique) permettant leur interprétation doivent aujourd'hui se poursuivre pour que soit intégrée une meilleure connaissance du dommage primaire d'irradiation dans les combustibles nucléaires oxydes.

Bibliographie

- C. Abadie. Etude en simulation des mécanismes d'endommagement sous irradiation dans le dioxyde d'uranium. *Rapport de stage*, 2010.
- G. Amsel. Ph. D. Thesis. *Ann. Phys.*, 9 :297, 1964.
- G. Amsel and D. Samuel. Microanalysis of the stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions. *Anal. Chem.*, 39 :1689–1697, 1967.
- T. Arima, S. Yamasaki, Y. Inagaki, and K. Idemitsu. Evaluation of thermal properties of UO_2 and PuO_2 by equilibrium molecular dynamics simulations from 300 to 2000 K. *J. All. Comp.*, 400 :43–50, 2005.
- D. J. Bacon, A. F. Calder, F. Gao, V. G. Kapinos, and S. J. Wooding. Computer simulation of defect production by displacement cascades in metals. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 102 :37–46, 1995.
- P. Bauer. Stopping power of light ions near the maximum. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 45 :673, 1990.
- T. Belhabib. Comportement thermique des défauts lacunaires induits par l'hélium et les gaz de fission dans le dioxyde d'uranium. *Ph. D. Thesis*, Université d'Orléans, 2013.
- J. Belle. Oxygen and uranium diffusion in uranium dioxide (a review). *J. Nucl. Mater.*, 30 : 3–15, 1969.
- F. Besenbacher, J. U. Andersen, and E. Bonderup. Straggling in energy loss of energetic hydrogen and helium ions. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 168 :1, 1980.
- F. Bloch. Zur bremsung rasch bewegter teilchen beim durchgang durch materie. *Ann. Phys.*, 16 :285, 1933.
- N. Bohr. The penetration of atomic particles through matter. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selk.*, 18 :8, 1948.
- W. H. Bragg and R. Kleeman. On the alpha particles of radium, and their loss of range in passing through various atoms and molecules. *Philos. Mag.*, 10 :5318, 1905.
- G. Breit and E. Wigner. Capture of slow neutrons. *Phys. Rev.*, 49 :519, 1936.
- L. Van Brutzel and J. P. Crocombette. Atomic scale modelling of the primary damage state of irradiated UO_2 matrix. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 981 :0981–JJ01–01, 2007.

- F. Chamssedine, T. Sauvage, S. Peugeot, T. Fares, and G. Martin. Helium diffusion coefficient measurements in R7T7 nuclear glass by $^3\text{He}(d,\alpha)^1\text{H}$ nuclear reaction analysis. *J. Nucl. Mater.*, 400 :175–181, 2010.
- J. Chaumont, F. Lalu, M. Salomé, A. M. Lamoise, and H. Bernas. A medium energy facility for variable temperature implantation and analysis. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, 189 : 193–198, 1981.
- W. K. Chu. Calculation of energy straggling for protons and helium ions. *Phys. Rev. A*, 13 : 2057, 1976.
- E. Cottureau, J. Camplan, J. Chaumont, and R. Meunier. Aramis : an accelerator for research on astrophysics, microanalysis and implantation in solids. *Mat. Sci. Eng. B*, 2 :217–221, 1989.
- J. Crocombette, F. Jollet, L. Thien Nga, and T. Petit. Plane-wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide. *Phys. Rev. B*, 64 :104107, 2001.
- T. Diaz de la Rubia and M. Guinan. New mechanism of defect production in metals : a molecular-dynamics study of interstitial-dislocation-loop formation in high-energy displacement cascades. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :2766–2769, 1991.
- R. Devanathan, J. Yu, and W. Weber. Energetic recoils in UO_2 simulated using five different potentials. *J. Chem. Phys.*, 130 :174502, 2009.
- B. Dorado and M. Freyss. Etude dans le cadre de la GGA+U des propriétés du dioxyde d’uranium et de l’incorporation de l’iode. *Note Technique SESC/LLCC*, 08-016, 2009.
- B. Dorado, M. Freyss, and G. Martin. GGA+U study of the incorporation of iodine in uranium dioxide. *Eur. Phys. J. B.*, 69 :203–209, 2009.
- B. Dorado, P. Garcia, G. Carlot, C. Davoisne, M. Fraczkiewicz, B. Pasquet, M. Freyss, C. Valot, G. Baldinozzi, D. Siméone, and M. Bertolus. First-principles calculation and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide. *Phys. Rev. B*, 83 :035126, 2011.
- Boris Dorado. Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d’uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations. *Ph. D. Thesis*, Université Aix-Marseille II, 2010.
- Boris Dorado, Gérald Jomard, Michel Freyss, and Marjorie Bertolus. Stability of oxygen point defects in UO_2 by first-principles DFT+U calculations : occupation matrix control and jahn-teller distortion. *Phys. Rev. B*, 82 :035114, 2010.
- J. K. Fink. Thermophysical properties of uranium dioxide. *J. Nucl. Mater.*, 279 :1–18, 2000.
- M. Freyss. First-principles study of uranium carbide : accomodation of point defects and of helium, xenon, and oxygen impurities. *Phys. Rev. B*, 81 :014101, 2010.
- B. T. R. Frost. The carbides of uranium. *J. Nucl. Mater.*, 10 :265–300, 1963.
- P. Garcia, M. Fraczkiewicz, C. Davoisne, G. Carlot, B. Pasquet, G. Baldinozzi, D. Siméone, and C. Petot. Oxygen diffusion in relation to p-type doping in uranium dioxide. *J. Nucl. Mater.*, 400 :112–118, 2010.

- P. Garcia, G. Martin, P. Desgardin, G. Carlot, T. Sauvage, C. Sabathier, E. Castelier, H. Khodja, and M. F. Barthe. A study of helium mobility in polycrystalline uranium dioxide. *J. Nucl. Mater.*, 430 :156–165, 2012a.
- P. Garcia, G. Martin, C. Sabathier, G. Carlot, A. Michel, P. Martin, B. Dorado, M. Freyss, M. Bertolus, R. Skorek, J. Noirot, L. Noirot, O. Kaitasov, and S. Maillard. Nucleation and growth of intragranular defect and insoluble atom clusters in nuclear oxide fuels. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 277 :98–108, 2012b.
- P. Garcia, E. Gilibert, G. Martin, G. Carlot, C. Sabathier, T. Sauvage, P. Desgardin, and M. F. Barthe. Helium behaviour in UO_2 through low fluence ion implantation studies. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 327 :113–116, 2014.
- F. Garrido, L. Nowicki, G. Sattonnay, T. Sauvage, and L. Thomé. Lattice location of helium in uranium dioxide single crystals. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 219-220 :196–199, 2004.
- K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, and M. Verwerft. Comparison of interatomic potentials for UO_2 . part I : Static calculations. *J. Nucl. Mater.*, 366 :161–177, 2007.
- K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, and M. Verwerft. Comparison of interatomic potentials for UO_2 part II : molecular dynamics simulations. *J. Nucl. Mater.*, 376 :66–77, 2008.
- K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, and M. Verwerft. Molecular dynamics simulation of helium and oxygen diffusion in $\text{UO}_{2\pm x}$. *J. Nucl. Mater.*, 395 :131–139, 2009.
- A. Höh and H. Matzke. *J. Nucl. Mater.*, 48 :157, 1973.
- H. Holleck and H. Kleykamp. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry U*, volume C12. Springer, Berlin, 1987.
- Marcelle Ibrahim. Etude du comportement mécanique d' UO_2 implanté en hélium par micro-diffraction des rayons X et modélisation par éléments finis. *Ph. D. thesis*, Université Paris-Est, 2015.
- Nuclear Energy Agency International Energy Agency, editor. *Technology roadmap : nuclear energy*, volume NEA No. 7257. Organisation for Economic Co-operation and Development, 2015.
- R. A. Jackson, A. D. Murray, J. H. Harding, and C. R. A. Catlow. The calculation of defect parameters in UO_2 . *Philos. Mag. A*, 53 :27–50, 1986.
- V. G. Kapinos and D. J. Bacon. A model for the formation mechanism of depleted zones with a high concentration of vacancies in displacement cascades in metals. *Phil. Mag. A*, 68 : 1165–1181, 1993.
- T. Karakasidis and P. J. Lindan. A comment on a rigid-ion potential for UO_2 . *J. Phys. Cond. Mater.*, 6 :2965, 1994.
- S. Kashibe, K. Une, and K. Nogita. Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO_2 fuels with burnup of 6-83 GWd/t. *J. Nucl. Mater.*, 206 :22–34, 1993.
- H. Khodja, E. Berthoumieux, L. Daudin, and J. P. Gallien. The Pierre Süe laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 181 :83–86, 2001.

- H. Khodja, N. Brosset, and C. Bernier. Deuterium inventory in plasma facing materials by means of NRA : a microbeam probe approach. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 266 :1425–1429, 2008.
- H. C. Kim, R. F. Seiler, D. F. Herring, and K. W. Jones. Cross sections for the $O^{16}(d,p_0)O^{17}$, $O^{16}(d,p_1)O^{17*}$ and $O^{16}(d,\alpha_0)N^{14}$ reactions from 0.8 to 1.7 Mev. *Nucl. Phys.*, 57 :526–530, 1964.
- G. Kinchin and R. Pease. The displacement of atoms in solids by radiation. *Rep. Prog. Phys.*, 18 :1–51, 1955.
- A.Ya. Kupryazhkin, A.N. Zhiganov, D.V. Risovany, K.A. Nekrassov, V.D. Risovany, and V.N. Golovanov. Simulation of diffusion of oxygen and uranium in uranium dioxide nanocrystals. *J. Nucl. Mater.*, 372 :233–238, 2008.
- J.-M. Lanore. Simulation de l'évolution des défauts dans un réseau par la méthode de monte-carlo. *Rad. Eff.*, 22 :153–162, 1974.
- K.Y. Lee and E.D. Case. A comparison of theoretical and experimental profiles for thermally-induced grain-boundary grooving. *Eur. Phys. J. AP*, 8 :197–214, 1999.
- J. Lindhard and M. Scharff. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selk.*, 27(15), 1953.
- J. Lindhard, V. Nielson, M. Scharff, and P. V. Thomson. *Kgl. Dan. Vidensk. Jelsk. Mat. -fys. Medd.*, 10 :33, 1963a.
- J. Lindhard, M. Scharff, and H. E. Schiøtt. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selk.*, 33(14), 1963b.
- S. Majumdar, A.K. Sengupta, and H. S. Kamath. Fabrication, characterization and property evaluation of mixed carbide fuels for a test fast breeder reactor. *J. Nucl. Mater.*, 352 :165–173, 2006.
- A. J. Manley. Thinning of sintered uranium dioxide to electron transparency by chemical polishing. *J. Nucl. Mater.*, 15 :143, 1965.
- G. Martin. *Etude et simulation du comportement de l'He dans le dioxyde d'uranium*. Les éditions universitaires Européennes, Saarbrücken, Germany, 2011.
- G. Martin, P. Desgardin, T. Sauvage, P. Garcia, G. Carlot, H. Khodja, and M. F. Barthe. A quantitative μ NRA study of helium intergranular and volume diffusion in sintered UO_2 . *Nucl. Instr. and Meth. B*, 249 :509–512, 2006a.
- G. Martin, P. Garcia, H. Labrim, T. Sauvage, G. Carlot, P. Desgardin, M. F. Barthe, and J. P. Piron. A NRA study of temperature and heavy ions irradiation effects on helium migration in sintered uranium dioxide. *J. Nucl. Mater.*, 357 :198–205, 2006b.
- G. Martin, P. Desgardin, P. Garcia, T. Sauvage, G. Carlot, and M. F. Barthe. Helium migration mechanisms in polycrystalline uranium dioxide. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 985 :0985–NN05–02, 2007a.
- G. Martin, T. Sauvage, P. Desgardin, P. Garcia, G. Carlot, and M. F. Barthe. Accurate automated non-resonant NRA depth profiling : application to the low 3He concentration detection in UO_2 and SiC. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 258 :471–478, 2007b.

- G. Martin, P. Garcia, and T. Sauvage. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, section « Nuclear Methods », chapter « Depth profiling ». John Wiley and Sons, 2009a.
- G. Martin, S. Maillard, L. Van Brutzel, P. Garcia, B. Dorado, and C. Valot. A molecular dynamics study of radiation induced diffusion in uranium dioxide. *J. Nucl. Mater.*, 385 :351–357, 2009b.
- G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, L. Van Brutzel, B. Dorado, F. Garrido, and S. Maillard. Irradiation-induced heterogeneous nucleation in uranium dioxide. *Phys. Lett. A*, 374 :3038–3041, 2010a.
- G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, G. Carlot, T. Sauvage, P. Desgardin, C. Raepsaet, and H. Khodja. Helium release in uranium dioxide in relation to grain boundaries and free surfaces. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 268 :2133–2137, 2010b.
- G. Martin, P. Garcia, L. Van Brutzel, B. Dorado, and S. Maillard. Effect of the cascade energy on defect production in uranium dioxide. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 269 :1727–1730, 2011.
- G. Martin, G. Carlot, P. Desgardin, M. Vayer, C. Ramboz, T. Sauvage, P. Moretto, H. Khodja, and P. Garcia. Surface blistering and flaking of sintered uranium dioxide samples under high dose gas implantation and annealing. *Defect and Diffusion Forum*, 323-325 :185–190, 2012a.
- G. Martin, C. Sabathier, G. Carlot, P. Desgardin, C. Raepsaet, T. Sauvage, H. Khodja, and P. Garcia. Irradiation damage effects on helium migration in sintered uranium dioxide. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 273 :122–126, 2012b.
- G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, F. Devynck, M. Krack, and S. Maillard. A thermal modelling of displacement cascades in uranium dioxide. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 327 :108–112, 2014a.
- G. Martin, G. Raveu, P. Garcia, G. Carlot, H. Khodja, I. Vickridge, M. F. Barthe, and T. Sauvage. Quantitative ion beam analysis of M-C-O systems : application to an oxidized uranium carbide sample. *Phil. Mag.*, 94 :1177–1191, 2014b.
- G. Martin, C. Sabathier, J. Wiktor, and S. Maillard. Molecular dynamics study of the bulk temperature effect on primary radiation damage in uranium dioxide. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 352 :135–139, 2015.
- Hj. Matzke. Atomic transport-properties in UO_2 and mixed oxides $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 83 :1121, 1987.
- Hj. Matzke and L. M. Wang. High-resolution transmission electron microscopy of ion irradiated uranium oxide. *J. Nucl. Mater.*, 231 :155–158, 1996.
- M. Mayer. Simnra user’s guide. Technical Report Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.
- M. Mayer. ResolNRA : a new program for optimizing the achievable depth resolution of ion beam analysis methods. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 266(8) :1852–1857, 2008.
- C. Meis and A. Chartier. Calculation of the threshold displacement energies in UO_2 using ionic potentials. *J. Nucl. Mater.*, 341 :25–30, 2005.
- Amélie Michel. Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d’uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement des bulles. *Ph. D. Thesis*, Université de Caen, 2012.

- N. Morelon, D. Ghaleb, J. Delaye, and L. Van Brutzel. A new empirical potential for simulating the formation of defects and their mobility in uranium dioxide. *Philos. Mag.*, 83 :1533–1550, 2003.
- K. Nakajima, H. Serizawa, N. Shirasu, Y. Haga, and Y. Arai. The solubility and diffusion coefficient of helium in uranium dioxide. *J. Nucl. Mater.*, 419 :272–280, 2011.
- L. Noirot. Margaret : A comprehensive code for the description of fission gas behavior. *Nucl. Eng. and Des.*, 241 :2099–2118, 2011.
- M. J. Norgett, M. T. Robinson, and I. M. Torrens. A proposed method of calculating displacement dose rates. *Nucl. Eng. and Des.*, 33 :50–54, 1975.
- S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81 :511–519, 1984.
- B. Nsouli, A. Bejjani, S. Della Negra, A. Gardon, and J.P. Thomas. Ion beam analysis and PD-MS as new analytical tools for quality control of pharmaceuticals : comparative study from fluphenazine in solid dosage forms. *Anal. Chem.*, 82 :7309–7318, 2010.
- U. Carvajal Nñez, L. Martel, D. Prieur, E. Lopez Honorato, R. Eloirdi, I. Farnan, T. Vitova, and J. Somers. Coupling XRD, EXAFS, and ^{13}C NMR to study the effect of the carbon stoichiometry on the local structure of $\text{UC}_{1\pm x}$. *Inorg. Chem.*, 52 :11669–11676, 2013.
- C. Onofri and S. Sabathier. à paraître *Nucl. Instr. and Meth. B*, 2016.
- N. Y. Park, N. C. Kim, Y. K. Seok, S. H. Han, S. Sho, and P. R. Sha. Molecular dynamics simulation of irradiation damage in tungsten. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 265 :547–552, 2007.
- K. A. Peakall and J. E. Antill. Oxidation of uranium monocarbide. *Journal of the less common metals*, 4 :426–435, 1962.
- S. Pellegrino, L. Thomé, A. Debelle, S. Miro, and P. Trocellier. Damage production in carbide single crystals irradiated with MeV heavy ions. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 307 :294–298, 2013.
- A. T. Petit and P. L. Dulong. Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10 :395–413, 1819.
- J. Philibert. *Atom movements diffusion and mass transport in solids*. Les éditions de physique, Les Ulis, 1991.
- Y. Pipon, C. Raepsaet, D. Roudil, and H. Khodja. The use of NRA to study thermal diffusion of helium in $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 267 :2250–2254, 2009.
- J. P. Piron, M. Pelletier, and J. Pavageau. Helium behaviour in spent UO_2 and MOX fuels. *Proceedings on fission gas behaviour in water reactor fuels*, pages 311–320, 2000.
- P. E. Potter. The uranium-plutonium-carbon-oxygen systems : The ternary systems uranium-carbon-oxygen and plutonium-carbon-oxygen, and the quaternary system uranium-plutonium-carbon-oxygen. *J. Nucl. Mater.*, 42 :1–22, 1971.
- G. Raveu, G. Martin, O. Fiquet, P. Garcia, G. Carlot, H. Palancher, A. Bonnin, H. Khodja, C. Raepsaet, T. Sauvage, and M.-F. Barthe. Experimental study of UC polycrystals in the prospect of improving the as-fabricated sample purity. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 341 :72–76, 2014a.

- G. Raveu. Optimisation de la fabrication par carbothermie de carbure d'uranium à teneur en oxygène maîtrisée. *Ph. D. Thesis*, Université d'Orléans, 2014b.
- A. Richard, H. Palancher, E. Castelier, J. S. Micha, M. Gamaleri, G. Carlot, H. Rouquette, P. Goudeau, G. Martin, F. Rieutord, J. P. Piron, and P. Garcia. Strains in light-ion-implanted polycrystals : influence of grain orientation. *J. App. Cryst.*, 45 :826–833, 2012.
- H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2 :65–71, 1969.
- M. Robinson, S. D. Kenny, R. Smith, and M. T. Storr. Simulating radiation damage in Ga stabilised δ -Pu. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 269 :2539–2548, 2011.
- C. Ronchi and J. P. Hiernaut. Helium diffusion in uranium and plutonium oxides. *J. Nucl. Mater.*, 325 :1–12, 2004.
- D. Roudil, X. Deschanel, P. Trocellier, C. Jégou, S. Peugeot, and J. M. Bart. Helium thermal diffusion in a uranium dioxide matrix. *J. Nucl. Mater.*, 325 :148–158, 2004.
- F. Ruffeh, D. R. Olander, and T. H. Pigford. The solubility of helium in uranium dioxide. *Nuclear Science and Engineering*, 23 :335–338, 1965.
- C. Sabathier, G. Martin, A. Michel, G. Carlot, S. Maillard, C. Bachelet, F. Fortuna, O. Kaitasov, E. Oliviero, and P. Garcia. In-situ TEM observation of nano-void formation in UO_2 under irradiation. *Nucl. Instr. and Meth. B*, page accepted for publication, 2014.
- T. Sauvage, H. Erramli, S. Guilbert, L. Vincent, M. F. Barthe, P. Desgardin, G. Blondiaux, C. Corbel, J. P. Piron, F. Labohm, and J. Van Veen. Profile measurements of helium implanted in UO_2 sintered pellets by using the ${}^3\text{He}(d,\alpha){}^1\text{H}$ nuclear reaction analysis technique. *J. Nucl. Mater.*, 327 :159–164, 2004.
- T. Sauvage, G. Carlot, G. Martin, L. Vincent, P. Garcia, L. Vincent, M. F. Barthe, A. Gentils, and P. Desgardin. Helium behavior in α -SiC investigated by NRA technique. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 327 :159, 2007.
- R. F. Seiler, H. C. Kim, C. H. Jones, W. J. Anzick, D. F. Herring, and K. W. Jones. The elastic scattering of deuterons by O^{16} from 0.65 to 2.0 Mev. *Nucl. Phys.*, 45 :647–656, 1963.
- F. Seitz. On the disordering of solids by action of fast massive particles. *Disc. Faraday Soc.*, 5 :271–282, 1949.
- D. Simeone and L. Luneville. Cascade structure in ion beam experiments : a fractal approach. *Phys. Rev. E*, 82 :011122, 2010.
- R. Skorek. étude par dynamique d'amas de l'influence des défauts d'irradiation sur la migration des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium. *Ph. D. Thesis*, Université d'Aix - Marseille, 2013.
- J. Soullard. Contribution to the study of structural defects in uranium dioxide. *Ph. D. Thesis*, Faculté des sciences de Poitiers, 1977.
- R. E. Stoller. The role of cascade energy and temperature in primary defect formation in iron. *J. Nucl. Mater.*, 276 :22–32, 2000.
- E. K. Storms. The uranium-carbon and plutonium-carbon systems. *Los Alamos Scientific Laboratory report*, 1968.

- P. Sung. Equilibrium solubility and diffusivity of helium in single-crystal uranium dioxide. *Ph. D. Thesis*, University of Washington, 1967.
- J. R. Tesmer and N. Nastasi. *Handbook of modern ion beam analysis*. Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.
- D. I. Thwaites. Current status of physical state effects on stopping power. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 12 :84, 1985.
- D. I. Thwaites. Review of stopping powers in organic materials. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 27 : 293, 1987.
- A. Turos, L. Wieluński, and A. Barcz. Use of the nuclear reaction $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha)^{14}\text{N}$ in the microanalysis of oxide surface layers. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 111 :605–610, 1973.
- C. Viaud, S. Maillard, G. Carlot, C. Valot, E. Gilabert, T. Sauvage, C. Peaucelle, and N. Moncoffre. Behaviour of helium after implantation in molybdenum. *J. Nucl. Mater.*, 385 :294–298, 2009.
- J. M. Vidal, R. Eschbach, A. Launay, C. Binet, , and J. F. Thro. Cesar5.3 : an industrial tool for nuclear fuel and waste characterization with associated qualification. Proceedings of the WM2012 conference, Phoenix, USA, 2012.
- L. Vincent, T. Sauvage, G. Carlot, P. Garcia, G. Martin, M. F. Barthe, and P. Desgardin. Thermal behaviour of helium in silicon carbide : influence of microstructure. *Vacuum*, 83 : S36–S39, 2009.
- T. Watanabe, S. B. Sinnott, J. S. Tulenko, R. W. Grimes, P. K. Schelling, and S. R. Phillpot. Thermal transport properties of uranium dioxide by molecular dynamics simulations. *J. Nucl. Mater.*, 375 :388–396, 2008.
- H. R. Wenk and P. Van Houtte. Texture and anisotropy. *Reports on Progress in Physics*, 67 : 1367–1428, 2004.
- H. J. Whitlow, T. Winzella, and G. Thungströmb. Extremely thin δE detectors for ion beam analysis. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 136-138 :616–622, 1998.
- J. Williams, R. A. J. Sambell, and D. Wilkinson. The variation of unit-cell edge of uranium monocarbide in arc melted uranium-carbon alloys. *Journal of the less common metals*, 2 : 352–356, 1960.
- J. W. Wilson, J. Tweed, H. Tai, and R. K. Tripathi. A simple model for straggling evaluation. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 194 :389, 2002.
- Q. Yang, D. J. O’Connor, and Z. Wang. Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 61 :149, 1991.
- J. F. Ziegler. SRIM-2003. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 219 :1027–1036, 2004.
- J. F. Ziegler and J. M. Manoyan. The stopping of ions in compounds. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 35 :215, 1988.
- J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York, 1985.

Table des symboles et abréviations

a_0	Paramètre d'une maille cubique élémentaire à la température T_0 (en m, pour UO_2 cf. réf. [Fink, 2000])
a, b	Coefficients de stœchiométrie d'un composé, de somme unitaire
A, B, C, D	Symboles atomiques génériques
BàGcara	Boîtes à gants carbures d'actinides : installation de fabrication de carbures d'uranium du CEA/DEC/LCU
BCA	« Binary collision approximation », approche utilisée par certains modèles d'irradiation
BMH	Potentiel d'interaction entre ions de Born-Meyer-Huggins
C	Concentration d'un élément dans un solide (en %at.)
C/M, C/U	Stœchiométrie d'un échantillon de carbure (U pour le carbure d'uranium)
CAB	Modèle « Core And Bond » [Ziegler and Manoyan, 1988] d'estimation du pouvoir d'arrêt des composés
CAO	Conception assistée par ordinateur
CASIMIR	Ligne d'analyse en cellules blindées de la microsonde du CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL
CESAR	Code d'Evolution Simplifié Appliqué au Retraitement, développé par le CEA/DER/LECy
d	Distance parcourue par un ion dans un matériau
dpa	Nombre de déplacements atomiques moyen par atome, souvent assimilé à un nombre de défauts
$-\frac{dE}{dx}$	Pouvoir d'arrêt linéique vis-à-vis d'un ion (typiquement en $\text{eV}\cdot\text{nm}^{-1}$)
D	Coefficient de diffusion (typiquement en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_{INTRA}	Coefficient de diffusion intragranulaire
D_{INTER}	Coefficient de diffusion intergranulaire, dans une zone au voisinage des joints de grain
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité électronique
DIADHEM	Dispositif d'analyse par faisceau d'ions du CEMHTI dédié à l'étude du comportement de l'hélium et du deutérium dans les matériaux
DM	Simulation de la dynamique moléculaire classique
DRX	Technique d'analyse par diffraction des rayons X
D_T	Diffusivité thermique dans le solide (en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
e	Constante de Néper, environ égale à 2,7182818285
e_c	Énergie cinétique par atome, déclinée en fonction du temps et de l'espace (en eV)
E	Variable d'énergie
E_0	Énergie initiale d'un ion (généralement exprimée en keV ou en MeV)
E_b	Énergie d'un projectile chargé perdue sous forme de collisions nucléaires dans un matériau (en eV)
E_c	Énergie au-delà de laquelle un projectile génère un mouvement collectif des atomes (en eV)
E_d	Énergie seuil de déplacement (en eV par atome)
$Ed(O)$	Énergie seuil de déplacement d'un atome d'oxygène dans UO_2
$Ed(U)$	Énergie seuil de déplacement d'un atome d'uranium dans UO_2
E_r	Énergie résiduel d'un ion
EPMA	« Electron probe microanalyser » : microsonde de Castaing

ERDA	Technique d'analyse par faisceau d'ions : « Elastic Recoil Detection Analysis »
EELS	« Electron energy loss spectroscopy »
E_f	Énergie cinétique par atome à apporter au milieu à T_0 pour qu'il atteigne T_f
E_S	Énergie typique d'une sous-cascade (en eV)
\dot{F}	Taux de fission (en fissions.m ⁻³ .s ⁻¹)
GFR	Réacteur rapide refroidi au gaz
GGA+U	Approximation du gradient généralisé avec terme de Hubbard (en DFT)
GIF	Accord de coopération internationale sur le développement des réacteurs de quatrième génération, regroupant une dizaine de pays
HBS	Microstructure particulière en périphérie du combustible oxyde des REL
HPC	« High performance computing », simulation sur les centres de calcul massivement parallèles
i, j	Indices numériques ($\in \mathbb{N}_+$)
IN, OUT	Indices relatifs aux particules respectivement incidentes et émises en analyse par faisceau d'ions
IN2P3	Institut national de physique nucléaire et de physique des particules (institut CNRS)
JANNuS	Jumelage d'accélérateurs pour les nanosciences, le nucléaire et la simulation (IN2P3)
k_B	Constante de Boltzmann, égale à $8,617343.10^{-5}$ eV.K ⁻¹
K	Facteur cinématique d'une réaction : rapport d'énergie entre une particule incidente et une particule émise
L	L désigne une couche de matériau
LDA	Approximation de la densité locale (en DFT)
L_∞	Condition limite : profondeur à laquelle la concentration de gaz est supposée nulle
m	Exposant de loi puissance
M_1, M_2	Masses de particules (en unités de masse atomique)
MEB	Microscop(i)e électronique à balayage
MET	Microscop(i)e électronique en transmission
MOX	Combustible mixte (U,Pu)O ₂
MSD	Déplacement carré moyen
n, N	Nombre entier naturel strictement positif ($\in \mathbb{N}_+^*$)
n_{at}, n_X	Nombre d'atomes, resp. total et de symbole X, par maille cubique élémentaire
n_{MET}	Nombre de volumes de Schottky (molécules d'UO ₂) contenus dans une cavité de volume R_{MET}
N_c	Nombre de sous-cascades générées par ion incident ou par une fission dans un matériau irradié
N_d	Nombre de défauts créés dans UO ₂ lors d'une cascade (en défauts ponctuels)
N_{NRT}	Endommagement créé par irradiation estimé d'après la loi NRT (en dpa)
NRA	Analyses par réactions nucléaires
NRT	Loi de Norgett, Robinson et Torrens [Norgett et al., 1975] portant sur le dommage d'irradiation en BCA
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques, regroupant 34 pays membres
p	Probabilité ($\in [0; 1]$)
PIAGARA	Plateforme interdisciplinaire d'analyse des gaz rares en Aquitaine, en TDS-MS (CNRS/CENBG)
PIGE	Technique d'analyse par faisceau d'ions : « Proton Induced Gamma Emission »
PIPS	Type de détecteur ionique : « planar implanted pure silicon »
PIXE	Technique d'analyse par faisceau d'ions : « Proton Induced X-ray Emission »

PRD	Groupeement d'experts de l'OCDE sur le « Primary radiation damage »
Q	Charge d'analyse, soit nombre total d'ions envoyé lors d'une analyse par faisceau d'ions
r, ϑ, z	Système de coordonnées cylindriques
r, ϑ, ϕ	Système de coordonnées sphériques
r_{IG}	Rayon sur lequel le coefficient de diffusion du gaz est plus faible autour du centre d'un grain
r_G	Rayon d'un grain de matériel polycristallin
RBS	Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford
REL	Réacteur mod�er�e et refroidi à l'eau légère
RID	Diffusion induite par irradiation, ou diffusion athermique
R_{MET}	Rayon minimum d'un objet pour qu'il soit visible au MET de JANNuS (en m)
R_S	Rayon du volume d�esordonn�e, fonction du temps (en m)
R_S^*	Rayon maximal du volume d�esordonn�e (en m)
S	S désigne la composante spectrale issue de l'analyse d'une couche de matériel
[S]	Facteur de section d'arrêt, utilis�e en technique d'analyse par faisceau d'ions
S^*	Borne supérieure de la taille moyenne des agrégats de défauts créés par la seule irradiation (en sites)
SD	Déplacement carré, égal au MSD multipli�e par le nombre d'objets déplacés
SIMS	Spectrométrie de masse d'ions secondaires
SRIM	Logiciel de simulation en Monte-Carlo du parcours des ions dans les matériaux [Ziegler, 2004]
t	Temps (en secondes)
t^*	Temps lors duquel la zone d�esordonn�e atteint son volume maximal (en secondes)
T	Température du milieu, déclinée en fonction du temps et de l'espace (en K)
T_0	Température d'équilibre au sein du matériel consid�er�e
TDS-MS	Désorption de gaz en température suivie de son analyse par spectrométrie de masse
T_f	Température de fusion du matériel consid�er�e (en K, pour UO_2 environ 3120 [Fink, 2000])
V_V^*	Volume du plus gros amas lacunaire après une cascade, en nombre de sites
V_B	Vitesse de Bohr ($\approx 2,2 \times 10^6$ m.s ⁻¹)
V_S	Volume d�esordonn�e, en fonction du temps (en m ³)
V_S^*	Volume d�esordonn�e maximal (en m ³ , cf. éq. 3.15)
V_{site}	Volume d'un site du réseau cristallin
V_T	Volume d'un ensemble de simulation (en m ³)
x	Variable d'espace
w	w désigne une épaisseur de matériel
z	Profondeur
Z_1, Z_2	Numéros atomiques
ZBL	Potentiel interatomique de Ziegler, Biersack et Littmark [Ziegler et al., 1985]

δE	Dispersion en énergie des particules détectées en analyse par faisceau d'ions
δx	Résolution en profondeur d'une technique analytique
Δ	Différence
η	Nombre de dimensions de l'espace considéré, $\in \{1, 2, 3\}$
λ	Épaisseur d'une lame mince (en m)
Θ	Variable d'angle
ν	Terme de transport d'un élément, homogène à une vitesse
ρ_0	Densité atomique d'un solide à la température T_0
ρ_A	Densité atomique dans un solide de l'élément de symbole A
ρ_d	Densité à saturation de défauts primaires d'irradiation
τ	Paramètre de déviation angulaire de la trajectoire d'un ion
Φ	Fluence d'irradiation ou d'implantation (en particules.cm ⁻²)
χ^2	Indicateur statistique de la différence entre deux séries de données
Ω	Ensemble d'un espace de dimension η

Ingénieur-chercheur au CEA

Etudes en simulation et expérimentales de matériaux nucléaires

MARTIN Guillaume

Né le 01/08/1980

✉ : 245 montée des cigales
04100 Manosque

☎ (bureau) : 04 42 25 27 31

☎ (mobile) : 06 32 69 85 57

Courriel : guillaume.martin@cea.fr



RESUME

COMPETENCES TECHNIQUES PRINCIPALES : Analyse par faisceaux d'ions
Dynamique moléculaire classique

DOMAINES D'ETUDES : Céramiques nucléaires (combustibles principalement)
Comportement des éléments légers et produits de fission
Formation de défauts dans les matériaux sous irradiation

ACTIVITE SCIENTIFIQUE : co-auteur de 27 publications, H-Factor=11 (Scopus)
14 participations à congrès internationaux
Encadrement d'une thèse et de stagiaires de Master 2

ACTIVITE INVENTIVE : Formé à la propriété intellectuelle, 1 brevet en cours de rédaction

CULTURE NUCLEAIRE : Formation Culture de Sûreté, 2013 (CEA-DEN, on-line)
Formation Nucléaire de Base, cycle complet, 2010 (CEA-DEN, 3 mois)
Habilitation au travail en catégorie B

INFORMATIQUE : Calculs sur supercalculateurs,
Programmation C/C++, Linux et Windows

LANGUES : Anglais scientifique écrit et parlé, anglais courant, italien et russe scolaires

FORMATION INITIALE

1995-1998	Lycée au Prytanée National Militaire de La Flèche, baccalauréat série S
1998-2000	Classes préparatoires PCSI / PC* au Lycée du Parc, Lyon
2000-2003	Élève ingénieur à l'École des Mines de Nancy, spécialité matériaux
2002-2003	Diplôme d'Etudes Approfondies en matériaux, INP Lorraine, Nancy
2004-2007	Doctorat en physique des matériaux et des surfaces, Université d'Orléans

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

THESE DE DOCTORAT

- 2004-2007 **Thèse de doctorat** au **CNRS** - CEMHTI (UPR 3079)
sur l'analyse du comportement de l'hélium dans le combustible UO_2 , Orléans :
- ❑ **Prix SFEN Jacques Gaussens 2008**,
prix des industriels de la *Société Française de l'Energie Nucléaire*
 - ❑ **Expériences sur Grands Instruments** (accélérateurs d'ions légers),
en particulier : réflexions et développements sur le traitement des données
 - ❑ Travail en **environnement exposé aux rayonnements ionisants**,
habilité en catégorie B depuis 2004, sensibilisé à la radioprotection
 - ❑ Travail au sein du **réseau d'excellence Européen ACTINET** (WP 01-35),
collaboration en particulier avec le CNRS/CENBG et l'IN2P3/CSNSM

POST-DOCTORAT

- 2007-2008 **Post-doctorat** au **CEA** - *Département d'Etudes des Combustibles*
sur la simulation en dynamique moléculaire du combustible UO_2 , Cadarache
- ❑ Techniques de **simulation** des matériaux à l'**échelle atomique**,
calcul intensif (HPC) depuis 2007 sur *grands centres de calcul nationaux*
 - ❑ Participation au **projet Européen F-Bridge** (FP7 : 2008 – 2011),
collaboration en particulier avec l'Imperial College (Londres)

PARCOURS INGENIEUR-CHERCHEUR CEA

- 2009-2014 **Ingénieur-chercheur** au *Département d'Etudes des Combustibles (DEC)*
du *Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives*, Cadarache
- ❑ **Spécialiste** en **simulation** atomistique (nomination interne CEA, 2012) :
résultats inclus dans le film 3D du *DEC* du mur d'images du *CEA/DEN*
 - ❑ **Encadrant** d'une **thèse expérimentale** sur les combustibles carbures :
mise au point d'une technique d'analyse originale dédiée aux oxycarbures
 - ❑ **Responsable** de la **R&D combustibles** du **projet ICOMB** depuis 2011,
projet interne *CEA*, en tripartite avec les industriels *EDF* et *AREVA*
 - ❑ **Correspondant informatique** du laboratoire *SESC/LLCC*, depuis 2011,
commandes, suivi d'installations matérielles et logicielles

Publications dans des revues scientifiques à comité de lecture (24) :

- Why a steady void size distribution in irradiated UO₂? A modelling approach., S. Maillard, G. Martin, C. Sabathier, accepted for publication in Nucl. Instr. and Meth. B, 2015-2016
- Linking atomic and mesoscopic scales for the modelling of the transport properties of uranium dioxide under irradiation, M. Bertolus, M. Freyss, B. Dorado, G. Martin, K. Hoang, S. Maillard, R. Skorek, P. Garcia, C. Valot, A. Chartier, L. Van Brutzel, P. Fossati, R. W. Grimes, D. C. Parfitt, C. L. Bishop, S. T. Murphy, M. J. Rushton, D. Staicu, E. Yakub, S. Nichenko, M. Krack, F. Devynck, R. Ngayam-Happy, K. Govers, C. S. Deo, R. K. Behera, Journal of Nuclear Materials, Volume 462, 2015, Pages 475-495
- Molecular dynamics study of the bulk temperature effect on primary radiation damage in uranium dioxide, G. Martin, C. Sabathier, J. Wiktor, S. Maillard, Nucl. Instr. and Meth. B, Volume 352, 2015, Pages 135-139
- Experimental study of UC polycrystals in the prospect of improving the as-fabricated sample purity, G. Raveu, G. Martin, O. Fiquet, P. Garcia, G. Carlot, H. Palancher, A. Bonnin, H. Khodja, C. Raepsaet, T. Sauvage, M. F. Barthe, Nucl. Instr. and Meth. B, Volume 341, 2014, Pages 72-76
- In-situ TEM observation of nano-void formation in UO₂ under irradiation, C. Sabathier, G. Martin, A. Michel, G. Carlot, S. Maillard, C. Bachelet, F. Fortuna, O. Kaitasov, E. Oliviero, P. Garcia, Nucl. Instr. and Meth. B Volume 326, 2014, Pages 247-250
- Quantitative ion beam analysis of M–C–O systems: application to an oxidized uranium carbide sample, G. Martin, G. Raveu, P. Garcia, G. Carlot, H. Khodja, I. Vickridge, M.F. Barthe and T. Sauvage, Philosophical Magazine, Volume 94, 2014, Pages 1177-1191
- A thermal modelling of displacement cascades in uranium dioxide, G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, F. Devynck, M. Krack, S. Maillard, Nuclear Instruments and Methods B, Volume 327, 2014, Pages 108-112
- First-principles calculations of uranium diffusion in uranium dioxide, B. Dorado, D. A. Andersson, C. R. Stanek, M. Bertolus, B. P. Uberuaga, G. Martin, M. Freyss, P. Garcia, Physical Review B, Volume 86, 2012, 035110
- Strains in light ion implanted polycrystals: influence of grain orientation, A. Richard, H. Palancher, E. Castelier, J.-S. Micha, M. Gamaléri, G. Carlot, H. Rouquette, P. Goudeau, G. Martin, F. Rieutord, J. P. Piron, P. Garcia, Journal of Applied Crystallography, Volume 45, 2012, Pages 826-833
- A study of helium mobility in polycrystalline uranium dioxide, P. Garcia, G. Martin, P. Desgardin, G. Carlot, T. Sauvage, C. Sabathier, E. Castellier, H. Khodja, M. F. Barthe, Journal of Nuclear Materials, Volume 430, 2012, Pages 156-165
- Nucleation and growth of intragranular defect and insoluble atom clusters in nuclear oxide fuels, P. Garcia, G. Martin, C. Sabathier, G. Carlot, A. Michel, P. Martin, B. Dorado, M. Freyss, Nuclear Instruments and Methods B, Volume 277, 2012, Pages 98-108
- Irradiation damage effects on helium migration in sintered uranium dioxide, G. Martin, C. Sabathier, G. Carlot, P. Desgardin, C. Raepsaet, T. Sauvage, H. Khodja, P. Garcia, Nuclear Instruments and Methods B, Volume 273, 2012, Pages 122-126
- Effect of the cascade energy on defects production in uranium dioxide, G. Martin, P. Garcia, L. Van Brutzel, B. Dorado, S. Maillard, Nuclear Instruments and Methods B, Volume 269, 2011, Pages 1727-1730
- Irradiation-induced heterogeneous nucleation in uranium dioxide, G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, L. Van Brutzel, B. Dorado, F. Garrido, S. Maillard, Physics Letters A, Volume 374, 2010, Pages 3038-3041

- Helium diffusion coefficient measurements in R7T7 nuclear glass by $^3\text{He}(d,\alpha)^1\text{H}$ nuclear reaction analysis, F. Chamssedine, T. Sauvage, S. Peuget, T. Fares, G. Martin, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 400, 2010, Pages 175-181
- Helium release in uranium dioxide in relation to grain boundaries and free surfaces, G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, G. Carlot, T. Sauvage, P. Desgardin, C. Raepsaet, H. Khodja, *Nuclear Instruments and Methods B*, Volume 268, 2010, Pages 2133-2137
- Thermal behaviour of helium in silicon carbide: influence of microstructure, L. Vincent, T. Sauvage, G. Carlot, P. Garcia, G. Martin, M. F. Barthe, P. Desgardin, *Vacuum*, Volume 83, 2009, Pages S36-S39
- GGA plus U study of the incorporation of iodine in uranium dioxide, B. Dorado, M. Freyss, G. Martin, *European Physical Journal B*, Volume 63, 2009, Pages 203-209
- A molecular dynamics study of radiation induced diffusion in uranium dioxide, G. Martin, S. Maillard, L. Van Brutzel, P. Garcia, B. Dorado, C. Valot, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 385, 2009, Pages 351-357
- Accurate automated non-resonant NRA depth profiling: application to the low ^3He concentration detection in UO_2 and SiC , G. Martin, T. Sauvage, P. Desgardin, P. Garcia, G. Carlot, M. F. Barthe, *Nuclear Instruments and Methods B*, Volume 258, 2007, Pages 471-478
- Helium behaviour in α - SiC ceramics investigated by NRA technique, T. Sauvage, G. Carlot, G. Martin, L. Vincent, P. Garcia, M. F. Barthe, A. Gentils, P. Desgardin, *Nuclear Instruments and Methods B*, Volume 257, 2007, Pages 231-235
- A NRA study of temperature and heavy ion irradiation effects on helium migration in sintered uranium dioxide, G. Martin, P. Garcia, H. Labrim, T. Sauvage, G. Carlot, P. Desgardin, M. F. Barthe, J. P. Piron, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 357, 2006, Pages 198-205
- A quantitative μNRA study of helium intergranular and volume diffusion in sintered UO_2 , G. Martin, P. Desgardin, T. Sauvage, P. Garcia, G. Carlot, H. Khodja, M. F. Barthe, *Nuclear Instruments and Methods B*, Volume 249, 2006, Pages 509-512
- Microstructure effects on He diffusion in sintered UO_2 by μNRA , T. Sauvage, P. Desgardin, G. Martin, P. Garcia, G. Carlot, H. Labrim, H. Khodja, P. Moretto, M. F. Barthe, G. Blondiaux, H. Erramli, J. P. Piron, *Nuclear Instruments and Methods B*, Volume 240, Issues 1-2, 2005, Pages 271-276

Publications dans des actes de congrès (3) :

- Elaboration of uranium monocarbide samples for diffusion studies, O. Fiquet, L. Da-Silva, F. Garcia-Ferre, M. Brothier, G. Carlot, P. Garcia, G. Martin, M. F. Barthe, *Defects and Diffusion Forum*, Volume 323-325, 2012, Pages 253-259
- Surface blistering and flaking of sintered uranium dioxide samples under high dose gas implantation and annealing, G. Martin, G. Carlot, P. Desgardin, M. Vayer, C. Ramboz, T. Sauvage, P. Moretto, H. Khodja, and P. Garcia, *Defects and Diffusion Forum*, Volume 323-325, 2012, Pages 185-190
- Helium migration mechanisms in polycrystalline uranium dioxide, G. Martin, P. Desgardin, P. Garcia, T. Sauvage, G. Carlot, M. F. Barthe, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Volume 985, 2007, 0985-NN05-02

Publications dans un ouvrage (2) :

- Etude et modélisation du comportement de l'He dans le dioxyde d'uranium, G. Martin, Editions Universitaires Européennes, ISBN 978-613-1-51307-7, 2010
- Depth profiling, G. Martin, P. Garcia, T. Sauvage, DOI: 10.1002/9780470027318.a9063, Encyclopedia of Analytical Chemistry, chapter of the Nuclear Methods section, John Wiley and Sons, Chichester, UK, 2009

Rapports techniques de projet Européen (5) :

- Experimental investigations of irradiation induced diffusion of He and I in UO₂, P. Garcia, G. Carlot, G. Martin, C. Sabathier, M.-F. Barthe, T. Belhabib, P. Desgardin, T. Sauvage, E. Gilibert, F. Garrido, F-BRIDGE European report (FP7), D-111, 2013
- Fabrication and first characterisations of uranium carbide samples, G. Martin, F. Garcia-Ferre, G. Raveu, O. Fiquet, P. Simon, G. Guimbretière, P. Desgardin, M.-F. Barthe, G. Carlot, H. Khodja, C. Raepsaet, T. Sauvage, P. Garcia, F-BRIDGE European report (FP7), D-116, 2012
- Multiscale exercise on transport properties in uranium dioxide, M. Bertolus, M. Freyss, B. Dorado, G. Martin, K. Hoang, A. Chartier, L. Van Brutzel, P. Fossati, R. Grimes, D. Parfitt, C. Bishop, M. Murphy, Rushton, D. Staicu, E. Yakub, S. Nichenko, M. Krack, F. Devynck, R. Ngayam-Happy, K. Govers, F-BRIDGE European report (FP7), D-226, 2012
- Investigation using atomic scale methods of the transport properties of bulk UO₂ containing defects and fission products, D. Staicu, S. Nichenko, E. Yakub, M. Bertolus, M. Freyss, G. Martin, B. Dorado, L. Van Brutzel, A. Chartier, S. Murphy, R. Grimes, D. Parfitt, C. Bishop, M. Krack, F. Devynck, K. Govers, F-BRIDGE European report (FP7), D-222, 2012
- Development and assessment of atomistic modelling methods for the investigation of fuel materials under operational conditions, M. Bertolus, M. Freyss, G. Martin, B. Dorado, L. Van Brutzel, A. Chartier, R. Grimes, D. Parfitt, C. Bishop, M. Krack, F. Devynck, K. Govers, F-BRIDGE European report (FP7), D-221, 2010

Mémoire de thèse :

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

Distinction :

- G. Martin, prix des industriels de la Société Française de l'Energie Nucléaire « Jacques Gaussens » 2008 pour travaux liés à l'étude du comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium

Présentations orales lors de congrès nationaux ou internationaux (14) :

- What can be expected from molecular dynamics simulation in addition to the binary collision approximation?, G. Martin, M. Krack, S. Maillard, Computer Simulation of Radiation Effects in Solids COSIRES 2014, Alicante, Espagne, 2014
- Molecular dynamics simulation of displacement cascades in UO₂, G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, H. Palancher, S. Maillard, Joint International Conference on Supercomputing in Nuclear Applications + Monte Carlo SNA & MC, Paris, France, 2013
- Nuclear Reaction Analysis of light elements inside nuclear fuels, G. Martin, T. Sauvage, P. Garcia, G. Carlot, G. Raveu, P. Desgardin, O. Fiquet, H. Khodja, C. Raepsaet, P. Moretto, E. Gilibert, M. F. Barthe, Ion Beam Analysis Francophone IBAF 2012, Présentation invitée, Cadarache, France, 2012
- Formation of nano-voids in ion-irradiated materials: a study on uranium dioxide coupling experiments and simulations, G. Martin, Catherine Sabathier, Serge Maillard, Fabien Devynck, Matthias Krack, Frank Fortuna, Philippe Garcia, Conférence internationale MRS Fall Meeting, Boston, USA, 2012
- Helium behaviour in polycrystalline uranium dioxide, G. Martin, C. Sabathier, P. Garcia, H. Khodja, C. Raepsaet, T. Sauvage, G. Carlot, P. Desgardin, DIMAT 2011, Dijon, France, 2011
- Molecular dynamics study of damage production in uranium dioxide under irradiation, G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, L. Van Brutzel, S. Maillard, MMSNF 2011, Aix-En-Provence, France, 2011
- Molecular dynamics study of damage production in uranium dioxide under irradiation, G. Martin, C. Sabathier, P. Garcia, L. Van Brutzel, S. Maillard, Computer Simulation of Radiation Effects in Solids COSIRES 2010, Cracovie, Pologne, 2010
- Grain boundaries effect on helium migration in uranium dioxide, G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, G. Carlot, T. Sauvage, P. Desgardin, C. Raepsaet, H. Khodja, Ion Beam Analysis IBA, Cambridge, UK, 2009
- Accurate automated NRA depth profiling, G. Martin, T. Sauvage, P. Garcia, G. Carlot, P. Desgardin, C. Valot, Ion Beam Analysis Francophone IBAF, Carcans, France, 2008
- A Molecular Dynamics Study of athermal diffusion in UO₂, G. Martin, S. Maillard, P. Garcia, L. Van Brutzel, C. Valot, EMRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 2008
- Thermal diffusion of helium in UO₂, G. Martin, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Carlot, P. Garcia, H. Khodja, M. F. Barthe, Conférence internationale MRS Fall Meeting, Boston, USA, 2006
- A quantitative μ NRA study of helium intergranular and volume diffusion in sintered UO₂, G. Martin, P. Desgardin, T. Sauvage, P. Garcia, G. Carlot, H. Khodja, M. F. Barthe, Ion Beam Analysis IBA, Séville, Espagne, 2005
- Effet de la température de recuit sur la migration de l'hélium dans le dioxyde d'uranium polycristallin, G. Martin, T. Sauvage, P. Desgardin, S. Guilbert, P. Garcia, H. Labrim, M. F. Barthe, P. Moretto, G. Blondiaux, G. Carlot, J.P. Piron, 9èmes Journées Nationales de la Radiochimie et de la Chimie Nucléaire, Gujans-Mestras, France, 2004
- Étude du comportement de l'hélium dans le dioxyde d'uranium polycristallin, G. Martin, T. Sauvage, P. Desgardin, S. Guilbert, P. Garcia, H. Labrim, M. F. Barthe, P. Moretto, G. Blondiaux, G. Carlot, J.P. Piron, 9èmes Journées de la Matière Condensée, Nancy, France, 2004

Présentations par affiche lors de congrès internationaux ou de séminaires (6) :

- A study of heterogeneous nucleation in uranium dioxide under irradiation, G. Martin, C. Sabathier, S. Maillard, P. Garcia, M. Krack, F. Devynck, C. Bachelet, F. Fortuna, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 2013
- Irradiation damage effects on helium migration in uranium dioxide, G. Martin, C. Sabathier, G. Carlot, P. Garcia, H. Khodja, C. Raepsaet, T. Sauvage, P. Desgardin, Conférence internationale Ion Beam Analysis, Itapema, Brésil, 2011
- Irradiation damage effects on helium migration in uranium dioxide, G. Martin, C. Sabathier, G. Carlot, P. Garcia, H. Khodja, C. Raepsaet, T. Sauvage, P. Desgardin, Conférence internationale International conference on ion Beam Modification of Materials, Montréal, Canada, 2010
- Modélisation à l'échelle atomique du combustible nucléaire UO₂, B. Dorado, G. Martin, Journées des thésards et des post-doctorants de la Direction de l'Energie Nucléaire, Cadarache, France, 2008 (Prix du meilleur poster)
- Quantitative μ -NRA study of helium intergranular and volume diffusion in sintered UO₂, G. Martin, P. Desgardin, T. Sauvage, P. Garcia, G. Carlot, H. Khodja, M. F. Barthe, Conférence internationale Ion Beam Analysis IBA, Séville, Espagne, 2005
- A NRA study of temperature and heavy ion irradiation effects on He migration in sintered UO₂, G. Martin, P. Garcia, H. Labrim, T. Sauvage, G. Carlot, P. Desgardin, M. F. Barthe, J. P. Piron, Physics with Ions : from Analysis to Nanotechnology, Blainville/Mer, France, 2005

Encadrements d'étudiants (6) :

- Gaëlle Raveu, doctorante, 2011-2014, directeur Marie-France Barthe, Université d'Orléans
- Athmane Baktha, stagiaire M2, mai - septembre 2014, Université de Marne-La-Vallée
- Paul Goalec, stagiaire M1, juin - août 2013, Ecole des Arts et Métiers
- Bertrand Baurens, stagiaire M2, mai - septembre 2012, INP Grenoble
- Christelle Abadie, stagiaire M1, mai - août 2011, Ecole des Techniques Avancées
- Jean-Baptiste Bruckner, stagiaire M1, juin - septembre 2010, Université de Provence

Participations à des programmes de recherche :

- GdR ThermaHT, 2014 - 2017
- GdR ModMat, 2012 - 2015
- GdR Matinex, 2011 - 2014
- Projet Européen F-Bridge, FP7, 2008 - 2011
- Réseau d'excellence Européen ACTINET, WP01-35, FP6, 2004 - 2007

Guillaume MARTIN

Comportement des éléments légers et formation de défauts sous irradiation dans les combustibles nucléaires

Les travaux présentés dans ce mémoire couvrent les domaines de recherches dans lesquels je me suis impliqué jusqu'à maintenant. Le premier chapitre s'attache à décrire les avancées effectuées dans le domaine des analyses par faisceau d'ions. Les réflexions théoriques développées ont notamment permis de construire des outils permettant d'établir des profils en profondeur d'éléments dans les solides de manière objective, avec des incertitudes précisément calculées. Par ailleurs, des techniques d'analyse par faisceau d'ions originales ont été développées au gré des études. A ce titre, une méthode d'analyse en profondeur de l'oxygène dans des matrices carbures est détaillée. Elle permet de déterminer la composition et de dresser le profil en profondeur de l'oxygène dans les premiers microns d'un matériau carbure.

Cette technique a en effet permis de caractériser l'oxydation d'échantillons de carbure d'uranium appauvri élaborés dans le cadre de la thèse de Mme Raveu, en utilisant le faisceau micrométrique délivré par la microsonde nucléaire du CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL. En effet, le comportement en pile du combustible carbure est encore mal connu, et disposer d'un matériau modèle de même structure et de propriétés proches permettrait de mener des études de R&D amont sur ce thème. Des échantillons de monocarbure d'uranium contenant très peu d'impuretés, d'un bel aspect métallique, ont été obtenus grâce à une chaîne de fabrication en boîtes à gants inertées sous argon, BÀGCARA, développée au CEA/DEC. Cependant, la plupart des échantillons fabriqués se sont corrodés sous l'effet de phénomènes de corrosion fissurante suite à un bref passage sous air. L'attention se porte donc aujourd'hui sur les oxycarbures d'uranium, passivés dans une certaine mesure par la présence d'O. En aval du cycle du combustible des réacteurs actuels, l'entreposage des assemblages usés a été étudié dans le cadre de la loi française de 2006 sur les déchets nucléaires, ce gaz étant à la longue généré en grandes quantités par décroissance alpha des actinides en situation d'entreposage. La mise en œuvre de techniques d'analyse originales a nécessité le développement de l'installation DIADDEM au CNRS/CEMHTI. Les mesures interprétées par un modèle en éléments finis indiquent que les défauts, en particulier lacunaires, constituent des pièges vis-à-vis des atomes de gaz. Cependant, ceux-ci peuvent migrer très rapidement en périphérie des grains du matériau fritté au-dessus de 800°C, du fait que les joints de grain jouent le rôle de puits pour les défauts : le matériau est restauré sur plusieurs microns en leur voisinage, ce qui permet aux atomes de gaz de circuler sans être piégés.

Les études sur l'endommagement des matériaux sous irradiation ont débuté depuis les années 1950. Pourtant, les phénomènes d'irradiation étant des phénomènes rapides et transitoires, ils restent encore aujourd'hui difficiles à caractériser expérimentalement. La dynamique moléculaire classique a en revanche pu simuler des cascades de déplacements énergétiques dès le début des années 1990, et le dioxyde d'uranium a par la suite été étudié, notamment au CEA de Cadarache. En régime balistique, les cascades de déplacements énergétiques se décomposent en sous-cascades de moindre énergie. Chacune des sous-cascades engendre une pointe thermique, qui consiste en une fusion locale du matériau suivi de sa recristallisation rapide. La pointe thermique génère des agrégats de défauts qui peuvent devenir nanométriques lorsque le dommage d'irradiation s'accumule (superposition de cascades) : ce sont des cavités et des boucles de dislocation. Ces travaux se sont par la suite inscrits dans une démarche de modélisation multi-échelle soutenue par AREVA et EDF, dans le but ultime d'intégrer un terme source de défauts d'irradiation dans les codes métiers utilisés dans l'industrie qui soit physiquement plus pertinent. Un modèle préliminaire de superpositions de cascade a été développé afin d'expliquer la saturation de la population des cavités formées sous irradiation aux ions lourds (taille et densité).



CEA Cadarache, 13108 Saint Paul Lez Durance

