



HAL
open science

Etude du relâchement de gaz de fission entrer 600°C et 800°C lors de transitoire thermique sur combustible irradié

Guillaume Brindelle

► **To cite this version:**

Guillaume Brindelle. Etude du relâchement de gaz de fission entrer 600°C et 800°C lors de transitoire thermique sur combustible irradié. Autre. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLC061 . tel-01698428

HAL Id: tel-01698428

<https://theses.hal.science/tel-01698428v1>

Submitted on 1 Feb 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.

Etude du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C lors de transitoire thermique sur combustible irradié

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
Préparée à l'Ecole CentraleSupélec et au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives

École doctorale n° 573 Interfaces : approches interdisciplinaires, fondements, applications et innovation
Spécialité de doctorat : physique

Thèse présentée et soutenue à Cadarache, le 06/11/2017, par

Guillaume Brindelle

Composition du Jury :

Thierry Wiss Directeur de recherche, JRC Karlsruhe	Président/Rapporteur
Patrick Simon Directeur de recherche, CNRS (CEMHT)	Rapporteur
Eric Gilabert Chargé de recherche, CNRS (CENBG)	Examineur
Enric Garcia Caurel Ingénieur de recherche, Ecole Polytechnique (LPICM)	Examineur
Gianguido Baldinozzi Directeur de recherche, CNRS (CentraleSupélec)	Directeur de thèse
Hélène Capdevila Ingénieur de recherche, CEA	Encadrant de thèse
Lionel Desgranges Expert sénior, CEA	Invité
Yves Pontillon Expert sénior, CEA	Invité



Remerciement

Je remercie tout d'abord le département d'études de combustibles (DEC) du CEA d'avoir accepté ma candidature de thèse, ainsi que Olivier Dugnes et Béatrice Teisseire successifs chefs du SA3C, Eric Hanus et Isabelle Moysan-Lavoine, successifs chef du LAMIR, de m'avoir accueilli dans ces unités. Cette thèse a été l'occasion de nombreuses collaborations nouvelles, je les remercie également de m'avoir fait confiance et encouragé dans cette démarche.

Je remercie Thiery Wiss et Patrick Simon d'avoir accepté d'être rapporteurs de la thèse, leurs remarques et leurs conseils sont toujours très constructifs et bienveillants. Je remercie également Eric Gilabert et Enric Garcia Caurel d'être examinateurs de ma thèse.

Je tiens également à remercier chaleureusement Hélène Capdevila, Yves Pontillon et Lionel Desgranges, encadrants de cette thèse. Vous avez su m'accompagner dans les différentes étapes de cette thèse. Vous m'avez également soutenu lors des périodes plus contraignantes et partagé votre enthousiasme lors des résultats positifs.

Je remercie Gianguido Baldinozzi d'avoir dirigé cette thèse. Tu as été extrêmement présent durant toute cette thèse, que ce soit lors des périodes de réflexion ou sur le terrain pendant nos campagnes expérimentales. Je garderai toujours en tête nos longs débats culinaires et viticoles.

Cette thèse a un volet expérimental très important. Elle est donc nécessitée la synthèse et la caractérisation d'un grand nombre d'échantillons très différents les uns des autres. Enormément d'équipes de recherche ont donc contribué à la réussite de cette thèse. Je tiens tout particulièrement à remercier les équipes du laboratoire Bernard François « UO₂ », notamment Gaëlle Carlot, Catherine Tanguy, toujours prêtes à nous aider à préparer les échantillons et les transports de matière. Je remercie également Natacha Krins du collège de France pour sa précieuse expertise dans la synthèse des échantillons mésoporeux, ainsi que les équipes du laboratoire SPMS de l'Ecole Centrale Paris et les équipes de Tom Scott de l'université de Bristol pour notre collaboration dans la fabrication d'un grand nombre d'échantillons.

Appréhender des campagnes expérimentales sur grands instruments n'est pas chose aisée. Je remercie donc les équipes du CEMHTI d'Orléans et de Jannus Saclay pour leur aide précieuse, leur disponibilité sans faille et leur sens de l'accueil. Les journées de travail avec vous ont toujours été très prolifiques et riches en discussion.

Enfin que serait un travail de recherche sans une démarche expérimentale de qualité, tant dans son organisation que dans sa réalisation. Je tiens donc à remercier tout particulièrement Eric Gilabert et

Denis Horlait du CENBG, Le LRC CARMEN (David, Laurence, Guido) ainsi que Philippe Bienvenu et Ingrid Roure du LECA-STAR pour l'ensemble du travail réalisé ensemble. Ils sont les acteurs incontournables des résultats probants de cette thèse.

Je remercie tout le laboratoire LAMIR et tous les thésards que j'ai pu côtoyer. J'ai vécu trois années très agréables dans ce laboratoire, dans un environnement très amical. Les petits cafés et les repas de midi me manquent déjà. Merci à tous de votre bonne humeur.

Enfin je terminerai ces remerciements en ayant une pensée toute particulière pour ma famille, vous avez été le soutien sans faille que je n'osais espérer. Ce travail est aussi un peu le vôtre.

Je dédie cette thèse à Coralie. Tu m'as supporté depuis le début de cette aventure, puisses-tu me supporter encore longtemps.

Table des matières

REMERCIEMENT	3
INTRODUCTION	9
CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET OBJECTIF DE LA THESE	13
I) LE NUCLEAIRE DANS LE MONDE ET EN FRANCE	13
II) LE REP	14
II.1) FONCTIONNEMENT D'UN REP	14
II.2) LES ASSEMBLAGES ET LES CRAYONS	16
III) LE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE	17
III.1) FABRICATION.....	17
III.2) MORPHOLOGIE ET CARACTERISTIQUES PHYSIQUES	19
III.3) LA FISSION	21
III.4) PROFIL DE TEMPERATURE AU SEIN DE LA PASTILLE	23
III.5) RESTRUCTURATION DU COMBUSTIBLE	24
III.6) EFFET DE L'IRRADIATION SUR LE COMBUSTIBLE : CREATION DE DEFAUTS.....	29
IV) L'ACCIDENT DE PERTE DE REFRIGERANT PRIMAIRE	32
IV.1) DEROULEMENT D'UN APRP.....	33
IV.2) DES ESSAIS INTEGRAUX ET ANALYTIQUES	34
V) ETUDE DU RELACHEMENT DE GAZ DE FISSION SUR UN COMBUSTIBLE UO₂ A FORT TAUX DE COMBUSTION	35
V.1) RESULTATS GENERIQUES : 2 BOUFFEES	35
V.2) LA LOCALISATION DU RELACHEMENT	37
V.3) FRAGMENTATION DU COMBUSTIBLE	38
VI) PROBLEMATIQUE DE LA THESE	41
CHAPITRE 2 : BASE DE DONNEES MERARG, ETUDE SUR COMBUSTIBLE IRRADIE	45
I) INTRODUCTION	45
II) VALORISATION DES TRAITEMENTS THERMIQUES DANS MERARG	45
II.1) L'INSTALLATION MERARG	45
II.2) LA BASE DE DONNEES MERARG	47
III) EFFET DU TEMPS D'ENTREPOSAGE : L'AUTO-IRRADIATION ALPHA	53
IV) COMPORTEMENT DU Xe DANS UO₂	55

IV.1)	LES SITES D'INSERTION DU Xe	55
IV.2.)	LES MECANISMES DE MIGRATION DU Xe DANS UO ₂	57
IV.3)	RELACHEMENT DE GAZ DE FISSION INDUIT PAR LE RECUIT DES DEFAUTS	58
IV.4)	CONCLUSION	60
V)	ETUDE DE LA CINETIQUE DE RELACHEMENT	61
V.1)	CINETIQUE DE RECUIT DES DEFAUTS D'AUTO-IRRADIATION ALPHA	61
V.2)	MODELE CINETIQUE AUTO-CATALYTIQUE	62
V.3)	RESULTATS	65
VI)	CONCLUSION	69
 CHAPITRE 3 : METHODOLOGIE SUR MATERIAUX MODELES		73
I)	INTRODUCTION.....	73
II)	METHODOLOGIE	74
II.1)	L'INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE.....	75
II.2)	MOBILITE ET RELACHEMENT DU Xe INDUIT PAR UNE IRRADIATION EN REGIME ELECTRONIQUE	77
II.3)	SEPARATION ENTRE LES EFFETS MICROSTRUCTURAUX ENGENDRES PAR LE DOMMAGE ET LES EFFETS LIES A L'IMPLANTATION DES IONS PENDANT LES IRRADIATIONS	77
II.4)	RECAPITULATIF DES ECHANTILLONS ETUDIES.....	78
III)	LES ECHANTILLONS	78
III.1)	FABRICATION.....	78
III.2)	CARACTERISATIONS POST FABRICATION.....	85
III.3)	CONCLUSION	90
IV)	LES IMPLANTATIONS/IRRADIATIONS	91
IV.1)	IRRADIATION A	91
IV.2)	IMPLANTATION DOUBLE FAISCEAU	92
IV.2)	BIAIS DE MESURE SUR LE FLUX DANS JANNUS SACLAY	95
V)	CONCLUSION	97
 CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION		101
I)	EFFET DE LA MICROSTRUCTURE.....	101
I.1)	MESURES RAMAN SUR ECHANTILLONS VIERGES	101
I.2)	IRRADIATION A	105
II)	MOBILITE DU XENON	111

II.1) EFFETS SUR LA MICROSTRUCTURE INDUITS PAR L'IMPLANTATION XE ET L'IRRADIATION AVEC DES IONS I EN REGIME ELECTRONIQUE.....	112
II.2) MOBILITE DU XENON EN TEMPERATURE	123
III) DISCUSSION.....	137
III.1) COMPARAISON SIMS/TDS	137
III.2) COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE	137
IV) PROPOSITION DE MECANISME SUR COMBUSTIBLE IRRADIE.....	140
CONCLUSION.....	145
REFERENCES	149
ANNEXE A : MODELISATION DES 14 TRAITEMENTS THERMIQUES SUR UO₂.....	161
ANNEXE B : IMPLANTATION A JANNUS SACLAY	166
ANNEXE C : FABRICATION ET CARACTERISATION DES PASTILLES UO₂.....	170
ANNEXE D : CHRONOGRAMME DES PROFILS D'IMPLANTATION XENON MESURE PAR SIMS.....	173
ANNEXE E : PROFILOMETRIE DES CRATERES DES ANALYSES SIMS.....	179
ANNEXE F : IMPLANTATION HE AU CEMHTI	184
ANNEXE G : IRRADIATION EN REGIME BALISTIQUE ET EN REGIME DE FREINAGE ELECTRONIQUE	186
ANNEXE H : DIFFRACTION DES RAYONS X A INCIDENCE RASANTE	192

Introduction

Dans le contexte sociétal actuel, le domaine de l'énergie et sa relation avec l'environnement sont cruciaux. De nos jours, beaucoup "d'énergies alternatives" sont sur le devant de la scène et concentrent bons nombres d'efforts de R&D du domaine. Néanmoins, la majeure partie de la production d'électricité sur le plan national est obtenue par des centrales nucléaires dites à fluide caloporteur par eau pressurisée (REP). Cette source d'énergie récupérant la chaleur produite par la réaction de fission de noyaux dits lourds (^{235}U , ^{239}Pu , ...) présents dans les combustibles nucléaires est donc incontournable. Ces céramiques de types dioxyde d'uranium (UO_2) ou d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ((U, Pu) O_2 , MOX) sont présentes sous forme de pastilles frittées empilées dans un tube de gainage en alliage à base de zirconium (Zy-4, M5...). Cette gaine constitue la première barrière de confinement, les deux autres étant la cuve du réacteur et l'enceinte béton l'entourant.

Cependant, malgré les avantages indéniables que fournit l'énergie nucléaire (indépendance énergétique en regard des combustibles fossiles, non émission de gaz à effet de serre, ...), la sûreté des réacteurs reste un enjeu majeur de la filière électronucléaire du fait des conséquences radiologiques potentielles d'un accident survenant au sein du cœur du réacteur. En effet, lors de réaction de fission de nombreux produits de fissions sont formés au sein du combustible, modifiant ainsi sa structure mécanique et ses propriétés physico-chimiques. Parmi eux, les gaz de fission représentent une forte proportion en masse (environ 30%). En cas d'accident, ces produits de fission peuvent être relâchés en dehors des différentes barrières de confinement et contaminer ainsi l'environnement et les populations avoisinantes.

C'est dans ce cadre général des études de sûreté menées au CEA que s'inscrivent les travaux présentés dans ce mémoire. Plus spécifiquement, ils s'intègrent dans une démarche initiée depuis plusieurs années maintenant au laboratoire, en soutien à EDF et AREVA, de détermination du terme source (c'est-à-dire la quantification du taux et des cinétiques de relâchement des produits de fission) lors d'un APRP (Accidents de Perte de Réfrigérant Primaire). Au cours de cette situation hypothétique d'accident, un incrément de température rapide, de plusieurs dizaines de degrés par seconde, est généré dans la céramique nucléaire induisant un relâchement de gaz de fission accompagnée d'une fissuration/fragmentation plus ou moins importante du combustible. A l'échelle du laboratoire, les résultats des transitoires thermiques appliqués sur des combustibles nucléaires irradiés à un taux de combustion élevé, typiquement dans la gamme 50-70 GWj/t, et simulant ces situations accidentelles montrent un relâchement par bouffées successives : la première entre 600°C et 800°C et la seconde au-delà de 1000-1100°C.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les mécanismes à l'origine du relâchement de gaz de fission lors de transitoire thermique entre 600°C et 800°C sur combustible irradié, l'équivalent pour le domaine à plus haute température ayant déjà fait l'objet de nombreux travaux de recherche quant à son origine et sa nature. Pour cela, le travail correspondant a été décomposé en deux axes :

- le premier sur le combustible irradié, objet d'étude de la thèse, permettant la mise en exergue de paramètres physiques impactant le relâchement des gaz de fission et la formulation d'hypothèses de mécanismes associés,
- le second sur des matériaux modèles prototypes, études venant directement en support à celles sur le combustible irradié et permettant de valider (ou pas) les hypothèses faites préalablement.

Le manuscrit présentant l'ensemble de ces travaux est structuré selon 4 grandes parties :

- Dans la première le contexte général dans lequel s'inscrit ce travail est décrit, ainsi que les objectifs associés.
- Dans la deuxième partie, nous analyserons les études réalisées sur combustible irradié faisant partie de la base de données actuellement disponible au laboratoire. Ceci a permis d'une part de développer un modèle cinétique dit auto-catalytique en deux étapes décrivant le relâchement des gaz de fission entre 600°C et 800°C et d'autre part d'émettre des hypothèses sur les mécanismes à l'origine du relâchement observé. Ces hypothèses seront alors confrontées aux données de la littérature.
- Dans une troisième partie, nous décrivons la méthodologie développée sur les matériaux modèles afin d'étudier la mobilité et le relâchement du xénon ainsi que l'effet de la microstructure de l'UO₂ afin, comme explicité plus haut, de valider les hypothèses émises. Les fabrications et les caractérisations des matériaux correspondant sont alors décrites ainsi que les moyens expérimentaux associés utilisés.
- La quatrième partie de ce manuscrit présentent les résultats expérimentaux obtenus selon la méthodologie développée au cours de cette thèse. Ces résultats sont ensuite discutés et mis en perspective avec la problématique première de ce travail de thèse, à savoir les mécanismes à l'origine du relâchement de gaz de fission observé sur combustible irradié entre 600°C et 800°C.

Chapitre 1

Chapitre 1 : Contexte et objectif de la thèse

I) Le nucléaire dans le monde et en France

La composition des systèmes de production d'énergie électrique diffère à travers le monde. Cette disparité s'explique en partie par la disponibilité (ou l'indisponibilité) des diverses sources d'énergie de la région en question mais aussi par l'avancée technologique de la filière considérée. Pour illustration, l'Afrique ne possédait fin 2016 que 2 réacteurs nucléaires alors que l'Europe en comptait 185 en exploitation et 15 en construction. A cette même date, un total de 449 réacteurs nucléaires commerciaux étaient en exploitation dans le monde pour une capacité totale de 392,2 GWe [1], 60 réacteurs étaient en construction.

La Figure 1 montre la répartition de la production européenne d'électricité par source d'énergie en 2015. Une grande part (43%) de l'électricité européenne est générée par les combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz) alors que la part de l'énergie d'origine nucléaire en représente 30% [2].

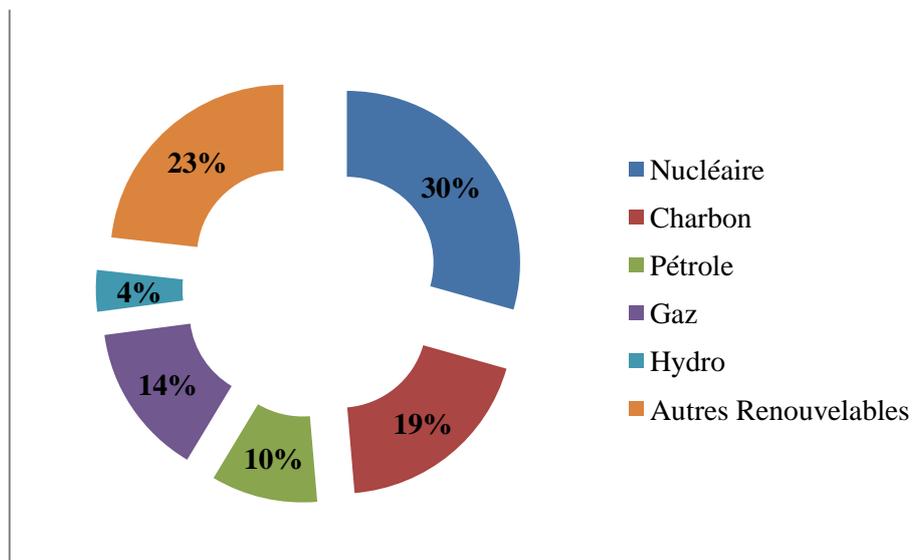


Figure 1 : Production européenne d'électricité par source en 2015 [2]

La France quant à elle a une politique énergétique bien différente de la moyenne européenne, avec 83% (en 2015) de son électricité issue de la filière nucléaire (Figure 2) [2]¹. A elle seule, la France produit

¹ Environ 70 à 75% actuellement

51% de l'énergie électrique issue du nucléaire de toute l'Europe. Seulement 1% de l'énergie produite en France provient des combustibles fossiles.

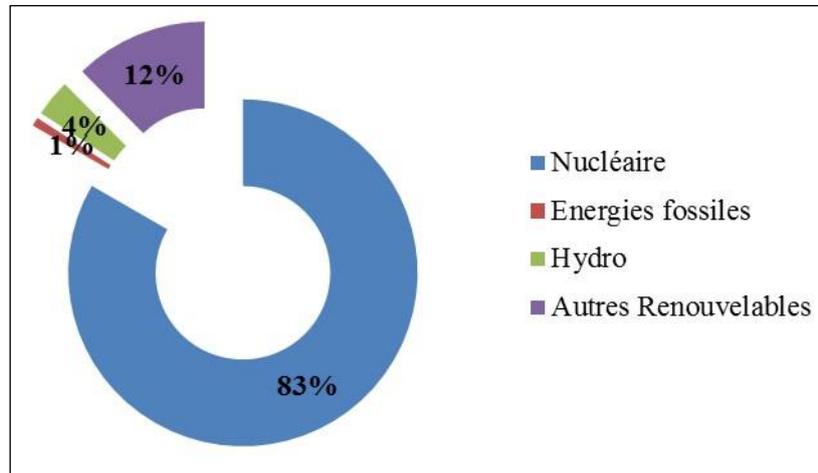


Figure 2 : Production française d'électricité par source en 2015 [2]

En 2016, environ 82% des réacteurs électrogènes en exploitation dans le monde étaient des réacteurs à eau légère, ce qui en fait les réacteurs les plus répandus et les plus connus de toutes les technologies des réacteurs [3].

En France, dès les années 60, la première technologie utilisée était la filière Uranium Graphite Gaz (UNGG). Elle présentait l'avantage principal de ne pas nécessiter l'enrichissement du combustible. A la fin des années 1970, une décision politique lance le déploiement de la technologie des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) pour la production électrique. La France est aujourd'hui le 2^{ème} producteur mondial d'électricité nucléaire derrière les USA. 58 réacteurs de puissance allant de 900 à 1450 MWe et répartis sur 19 sites nucléaires sont en exploitation. Le parc nucléaire français emploie environ 40 000 personnes, sous-traitants inclus (données de 2012) [4]. Un nouveau réacteur de troisième génération de type EPRTM est en construction à Flamanville. Ce REP a une puissance électrique produite de 1630 MWe au lieu des 1450 MWe maximum actuels et un allongement de sa durée de vie à 60 ans [4].

II) LE REP

II.1) Fonctionnement d'un REP

Une centrale nucléaire produit de l'électricité à partir de la chaleur dégagée par la réaction de fission des atomes d'uranium. La technologie REP est caractérisée par l'utilisation d'eau pressurisée comme

caloporteur qui joue également le rôle de modérateur. Comme le montre la Figure 3, un REP peut-être schématiquement décomposé en trois parties indépendantes ayant chacune un rôle bien distinct :

- Le circuit primaire, au sein duquel circule le fluide caloporteur avec une pression de 155 bars, extrait la chaleur dégagée par la réaction de fission par élévation de sa température et assure le transport de l'énergie thermique vers le circuit secondaire. Les quatre constituants principaux du circuit primaire sont :
 - o La cuve, dans laquelle le fluide caloporteur est chauffé au contact des assemblages de combustible (cf. ci-après). En sortie de cuve, le caloporteur est à environ 330°C [5].
 - o Le pressuriseur, qui permet de maintenir la pression du fluide caloporteur à 155 bars. Cette pression permet d'éviter la vaporisation du fluide caloporteur [6].
 - o Les pompes primaires, qui permettent de maintenir la circulation du fluide caloporteur à un débit constant.
 - o Le générateur de vapeur, au sein duquel une partie de l'énergie thermique du caloporteur est transmise au circuit secondaire.
- Le circuit secondaire contient de l'eau faiblement pressurisée qui va se vaporiser dans le générateur de vapeur et entraîner les turbines, produisant ainsi de l'électricité avec un rendement de conversion d'environ 35%.
- Le circuit de refroidissement, ou circuit tertiaire, permet notamment la condensation de l'eau du circuit secondaire. La source froide du condenseur est puisée dans un fleuve ou la mer suivant la situation du réacteur. C'est au contact de l'air des tours de refroidissement, que l'eau de ce 3^{ème} circuit est refroidie avant rejet.

Il est important de préciser que les circuits primaire et secondaire fonctionnent en circuit fermé. Ils n'échangent pas de matière avec les autres circuits. Seul le circuit tertiaire est ouvert sur l'extérieur.

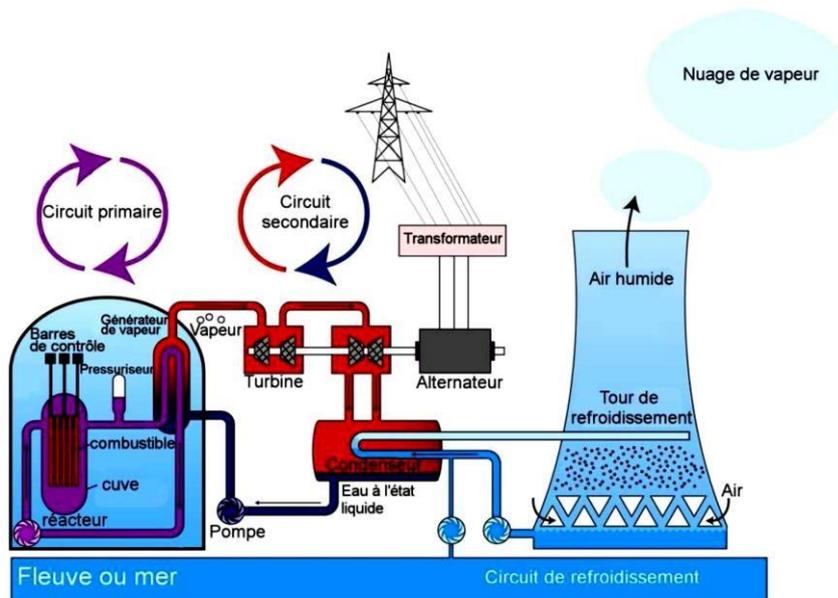


Figure 3 : Fonctionnement d'une centrale REP [7]

II.2) Les assemblages et les crayons

La Figure 4 [8] présente un assemblage combustible type de réacteur REP. Il s'agit d'une structure qui permet d'assembler les crayons combustibles, en assurant leur maintien mécanique ainsi que la circulation du caloporteur. Il possède deux embouts dans ses extrémités et plusieurs grilles intermédiaires, permettant d'accueillir les crayons combustibles, disposés en carré. En fonction de la puissance du réacteur, celui-ci peut contenir 157, 193 ou 205 crayons. Ces derniers sont pressurisés à l'hélium. Ils sont composés de tubes d'environ 4 mètres de long et de 1 cm de diamètre environ, dans lesquels sont empilées les pastilles de combustible. La partie supérieure du crayon, appelée plenum, permet d'accueillir le relâchement des gaz de fission pendant la vie en réacteur. La gaine est constituée d'alliage à base de zirconium comme le Zircaloy-4, ou plus récemment le M5TM développé par AREVA, améliorant les propriétés de résistance à la corrosion, qui avec les caractéristiques neutroniques et mécaniques est une des caractéristiques primordiales de ce matériau. La gaine constitue la première barrière de confinement des produits de fission et des actinides contenus dans le combustible suite à son irradiation. L'assemblage contient également des barres de contrôle contenant des matériaux neutrophages comme le carbure de bore ou des alliages de Hf, In, Cd et permettant de contrôler la réaction nucléaire par piégeage neutronique.

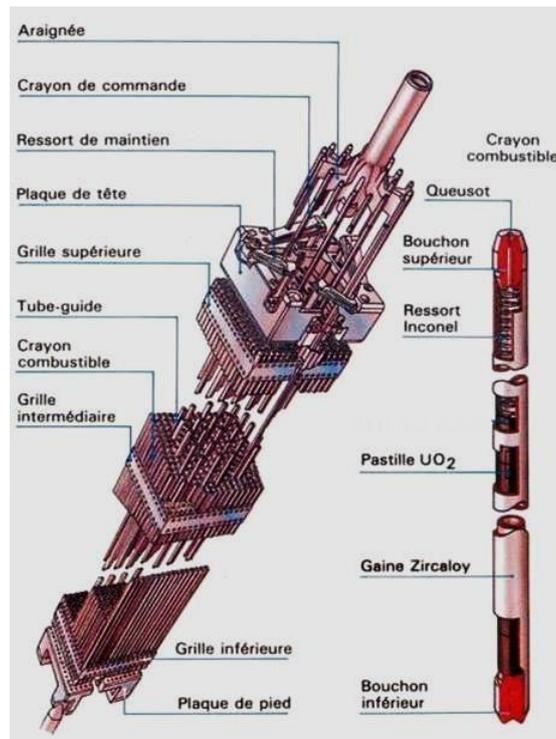


Figure 4 : Assemblage combustible utilisé dans les REP (gauche) [8]; b) Schéma d'un crayon contenant les pastilles de combustible (droite) [9]

Après avoir présenté le fonctionnement d'un REP et ses principales caractéristiques, le paragraphe suivant se concentrera sur le combustible nucléaire proprement dit et ses modifications au cours de l'irradiation en réacteur.

III) Le combustible nucléaire

Deux types de combustible sont utilisés en France : le dioxyde d'uranium, UO₂, enrichi en ²³⁵U ou le MOX, Mixed Oxyde (mélange UO₂/PuO₂). Il s'agit de matériaux céramiques poly-cristallins qui présentent une résistance considérable à l'irradiation, notamment quant à l'accommodation vis-à-vis des produits de fission résultats de la fission.

III.1) Fabrication

Le combustible UO₂ est fabriqué par frittage de poudre d'oxyde d'uranium enrichi. Les caractéristiques microstructurales des pastilles sont la conséquence des effets des différentes étapes de fabrication allant de la préparation des poudres jusqu'au frittage des pastilles.

L'uranium naturel contenu dans les minerais est extrait et concentré par attaque acide (ou alcaline) et précipitation. Le précipité obtenu ou « yellow cake » qui contient environ 75% d'uranium est ensuite converti en UF_4 puis UF_6 (Figure 5). L'enrichissement est réalisé à l'état gazeux sous forme d' UF_6 [10]. L'étape de centrifugation permet de séparer l'uranium enrichi (de 3 à 5%) de l'appauvri en ^{235}U .

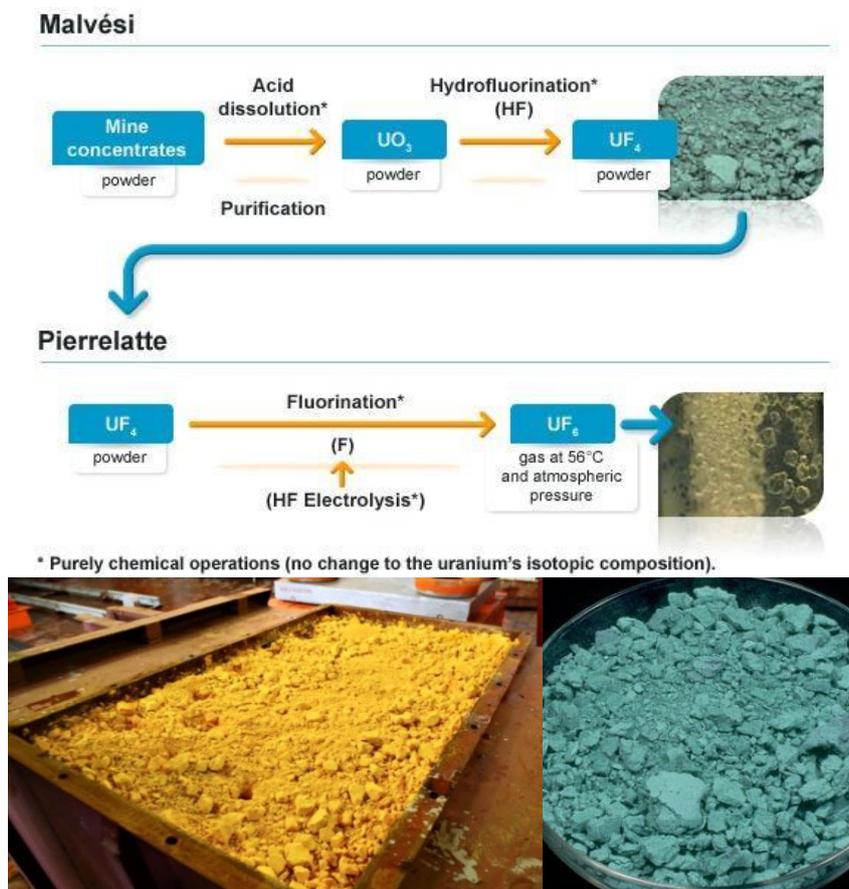


Figure 5 : Schéma de la fabrication d' UF_6 à partir de l'uranium extrait (haut) et photos du "yellow cake" (gauche) et de l' UF_4 suite à son traitement par l'acide fluorhydrique (droite) [11]

Le fluorure d'uranium est ensuite transformé en oxyde d'uranium sous forme de poudre. La Figure 6 schématise le procédé de fabrication des pastilles combustible UO_2 et MOX à partir de la poudre d' UO_2 . La poudre d' UO_2 est d'abord tamisée et broyée afin d'améliorer ses caractéristiques morphologiques comme sa granulométrie afin d'optimiser sa frittabilité. La densité visée par la fabrication des pastilles industrielles est de l'ordre de 95%, pour accommoder le gonflement de la pastille lors de l'irradiation en réacteur. Or, les poudres d' UO_2 frittées seules peuvent atteindre des valeurs de densité supérieures à 98%. Des agents porogènes se décomposant pendant le frittage sont donc ajoutés à la poudre d' UO_2 . La poudre est ensuite compactée dans des matrices de pressage. La pression nominale de compaction est généralement comprise entre 300 MPa et 500 MPa. Un lubrifiant peut être utilisé pour améliorer le pressage. Après l'étape de pressage, les pastilles dites « crues » sont consolidées par frittage. Le frittage

est effectué sous atmosphère réductrice avec un cycle de traitement thermique qui présente un palier à 1700°C pendant quelques heures (en général 4h) pour une vitesse de montée en température allant de 2°C/min à 5°C/min. Les pastilles sont ensuite rectifiées et contrôlées afin d'obtenir les dimensions spécifiées.

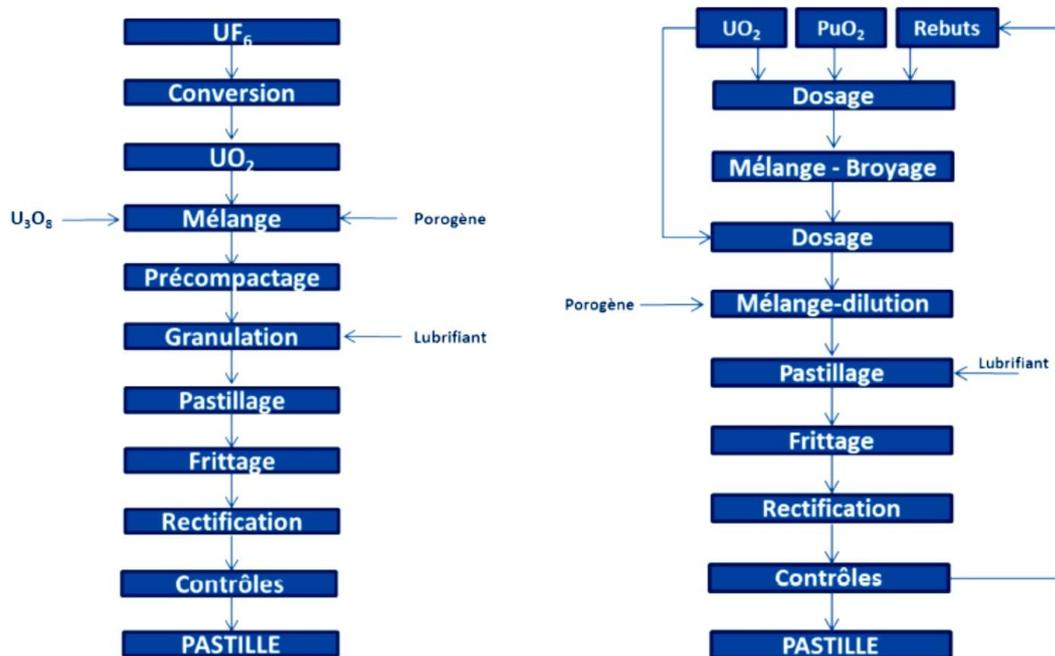


Figure 6 : Procédé de fabrication des pastilles d'UO₂ (gauche) et procédé MIMAS de fabrication du MOX (droite) [12]

III.2) Morphologie et caractéristiques physiques

La morphologie « standard » d'une pastille UO₂ et d'une céramique MOX visualisée par microscopie, ainsi qu'une cartographie X de Pu sont représentées sur la Figure 7. Concernant la céramique UO₂, Les grains ont une taille moyenne d'environ 10 µm. Les taches noires sont les pores de fabrication induits par l'addition de porogènes, permettant le contrôle de la densité finale. Concernant la céramique MOX, les grains ont également une taille de l'ordre de 10 µm. La cartographie en fluorescence X indique que la répartition en plutonium est inhomogène. Certains amas, appelés amas plutonifères, sont riche en plutonium.

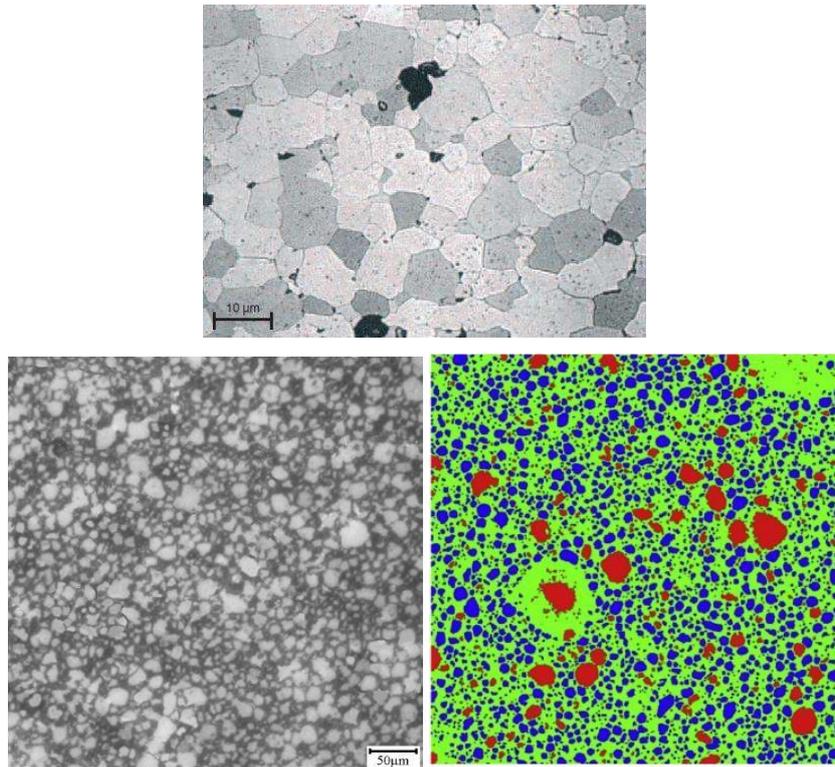


Figure 7 : Microscopie d'une céramique UO_2 après attaque chimique (haut) [13], microscopie d'une céramique MOX (gauche) [14] et cartographie X de Pu d'une céramique MOX (droite) [15]

D'un point de vue cristallographique, l' UO_2 possède une structure de type fluorine dont les caractéristiques sont données sur la Figure 8 et le Tableau 1.

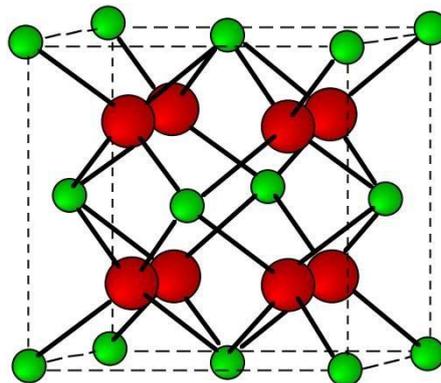


Figure 8 : Maille cristalline de type fluorine. Les sites en vert sont occupés par les atomes d'uranium. Les sites en rouge sont occupés par les atomes d'oxygène.

Tableau 1 : Structure cristalline de l' UO_2 [16]

Structure cristalline de l'UO ₂		
Réseau de bravais	Métrie	Groupe de l'espace
Cubique	a = b = c = 5,4712 Å α = β = γ = 90°	Fm $\bar{3}$ m (n° 225)

Les cristaux sont constitués de deux sous-réseaux cristallographiques : le sous-réseau des atomes d'uranium et celui des atomes d'oxygène. La maille élémentaire d'UO₂ peut ainsi être décrite de deux manières différentes :

- Les atomes d'uranium forment un réseau cubique à faces centrées CFC dans lequel les atomes d'oxygène occupent tous les sites tétraédriques ;
- Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique simple dans lequel les atomes d'uranium occupent les sites octaédriques. Seul un site octaédrique sur deux consécutifs contient un atome d'uranium.

Sa densité théorique est de 10,952 g.cm⁻³ et sa température de fusion est de 2847°C [12]. Sa conductivité thermique est peu élevée, de l'ordre de 4,5 W.m⁻¹.K⁻¹ à 700°C et présente un minimum autour de 1500°C. Sous irradiation, ce réseau cristallographique va subir des variations qui auront un effet sur ses propriétés physico-chimiques (cf. partie III.5 de ce chapitre).

III.3) La fission

En REP, les neutrons thermiques peuvent entraîner la fission des seuls isotopes fissiles (²³⁵U et ²³⁹Pu) présents à l'origine ou créés par capture neutronique. Ces noyaux vont fissionner suite à l'absorption de neutrons thermiques, se scindant alors en deux noyaux plus légers excités et instables appelés produits de fission. Cette réaction peut être décrite grâce à l'équation suivante :



Où PF_1^* et PF_2^* sont des produits de fission émis sous forme excitée, $\bar{\nu}$ est le nombre de neutrons moyen émis par fission, respectivement de 2,46 et 2,88 neutrons/fission pour ²³⁵U et ²³⁹Pu [17]. La fission d'un atome s'accompagne d'un dégagement d'énergie d'environ 200 MeV : 80% de cette énergie se retrouve sous forme d'énergie cinétique des neutrons et des produits de fission, en moyenne 65 MeV pour le produit de fission lourd et 95 MeV pour le léger [18]. Le reste ($E_{\beta,\gamma}$) est dissipé sous forme de rayonnements β et γ .

Le taux de combustion (« burn-up » en anglais) permet de quantifier la quantité d'énergie pour une tonne de métal. Il est donc relié au nombre de fissions ayant eu lieu dans le combustible. Il s'agit d'un paramètre très important, limitant l'utilisation du combustible. L'unité fréquemment utilisée pour caractériser cette grandeur est le GWj/t_M correspondant à la quantité d'énergie (en GWj) produite par tonne d'atomes métalliques dans le combustible (uranium ou plutonium).

Une grande partie des produits engendrés au moment de la fission est constituée de nucléides instables à période plus ou moins courte. Par désintégrations successives, ils donneront naissance à des produits de fission stables ou quasi stables (présentant des périodes supérieures à plusieurs années). La répartition des produits de fission créés lors de la fission de l'uranium 235 est donnée par la courbe de rendement de fission en fonction du nombre de masse présenté Figure 9 :

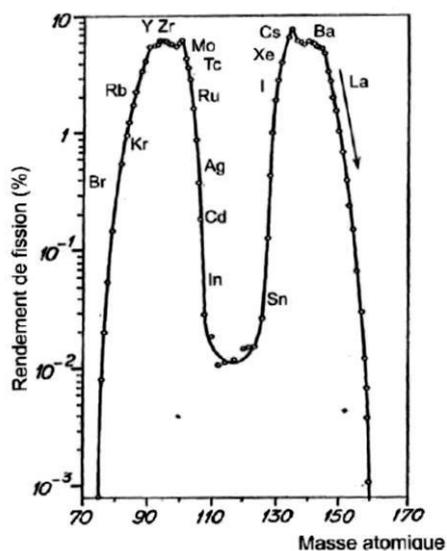


Figure 9 : Rendement des éléments chimiques créés lors de la fission [19]

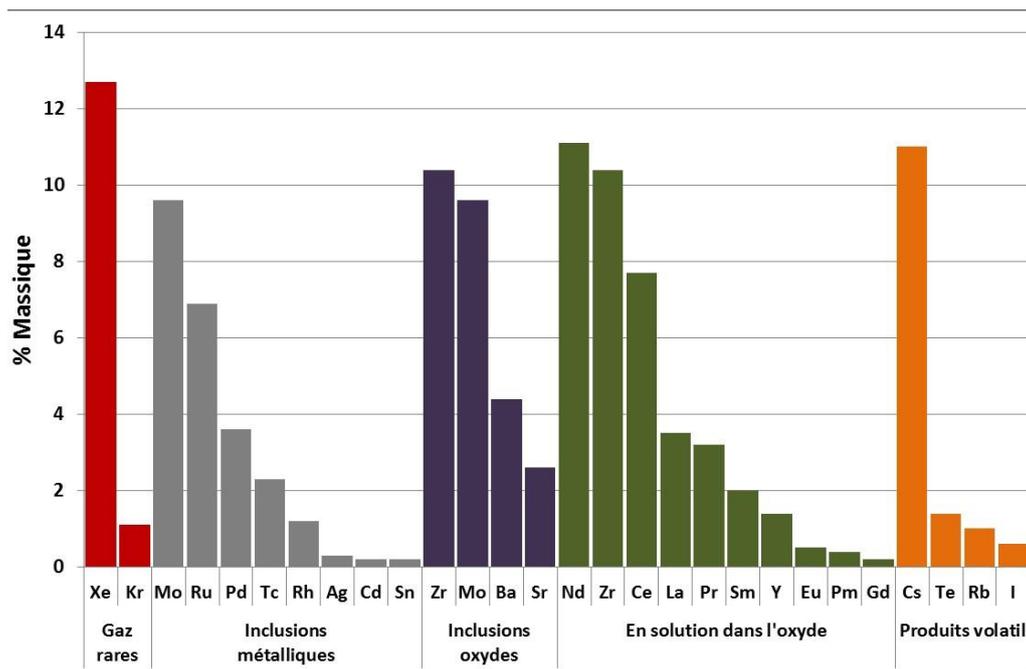
Les produits de fission sont sous forme gazeuse ou volatile pour 30 % d'entre eux ; les 70 % restants sont sous forme solide [20]. Ils sont principalement classés en quatre groupes :

- Les produits de fission gazeux : ce sont les gaz rares xénon et krypton ;
- Les produits de fission volatils : majoritairement les césium, iode, tellure, rubidium ;
- Les produits de fission solides incluant :
 - o Les précipités métalliques : les palladium, technétium, ruthénium, rhodium et molybdène,
 - o Les précipités sous forme d'oxydes insolubles dans la matrice d'UO₂ : les baryum, strontium, zirconium ;

- Les oxydes dissous dans le réseau d'UO₂ : l'yttrium et les lanthanides (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium).

Quelques produits de fission ainsi que leurs états chimiques correspondant et leurs pourcentages massiques sont donnés dans le Tableau 2. Les produits de fission ainsi produits vont impacter le comportement du combustible au cours du fonctionnement en réacteur.

Tableau 2 : Taux de création des principaux produits de fission en REP par la fission d'²³⁵U pour un UO₂ de 45 GWj/tM et enrichi à 4,25% en ²³⁵U [12]



III.4) Profil de température au sein de la pastille

Lors du fonctionnement du réacteur, l'énergie cinétique des produits de fission créés au sein de la pastille combustible est majoritairement transformée en chaleur. La faible conductivité thermique de l'UO₂ et les échanges thermiques avec le caloporteur induisent un gradient radial de température au sein de la pastille (Figure 10 [21]). En conditions normales, la température au centre de la pastille fluctue entre 900°C et 1300°C et peut atteindre 1800°C lors d'un transitoire de puissance. En périphérie, au contact de la gaine refroidie par le caloporteur à 350°C environ, la température du combustible varie entre 500°C et 600°C.

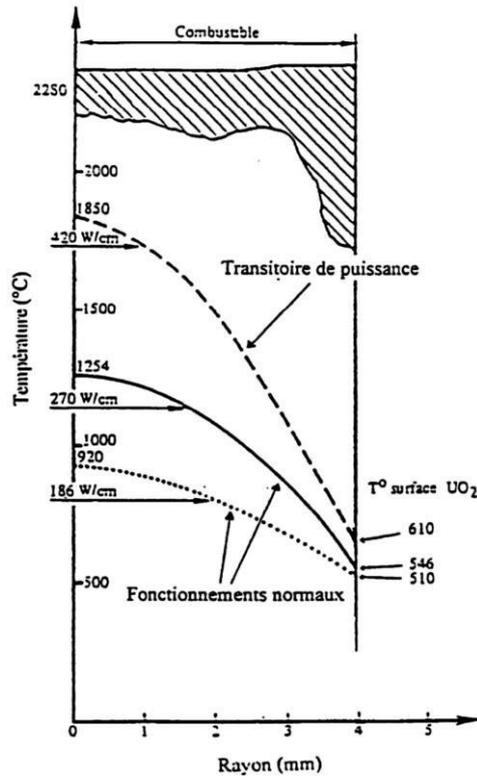


Figure 10 : Profil de température régnant à l'intérieur d'une pastille combustible pour différentes puissances linéiques [21]

Lors de sa vie en réacteur, le combustible subit de nombreuses modifications tant structurales que géométriques. Afin d'approfondir au mieux les travaux nous intéressant ici, nous allons nous concentrer plus particulièrement sur la restructuration du combustible en périphérie de pastille et la création de défauts induit par l'irradiation et les produits de fission.

III.5) Restructuration du combustible

III.5.A) Observations expérimentales

Lors de l'augmentation du taux de combustion, l'accroissement de la quantité de produits de fission dans les combustibles oxydes génère un changement de microstructure en fonction du rayon de la pastille [22]-[24]. Pour des taux de combustion élevés, typiquement supérieurs à 50 GWj/tM, il apparaît trois zones majeures distinctes avec des microstructures différentes [22], [23]. Ces zones sont clairement identifiables sur la Figure 11 pour un combustible UO_2 avec un taux de combustion de 72 GWj/tM [25] :

- la zone centrale ($0R < r/R < 0,45R$), caractérisée par la précipitation de bulles de gaz intragranulaires,
- la zone intermédiaire ($0,45R < r/R < 0,96$), présentant peu de porosité
- la périphérie de pastille ($0,96R < r/R < 1R$), fortement restructurée. Cette microstructure est appelée RIM ou HBS pour High Burn-up Structure (cf. ci-dessous).

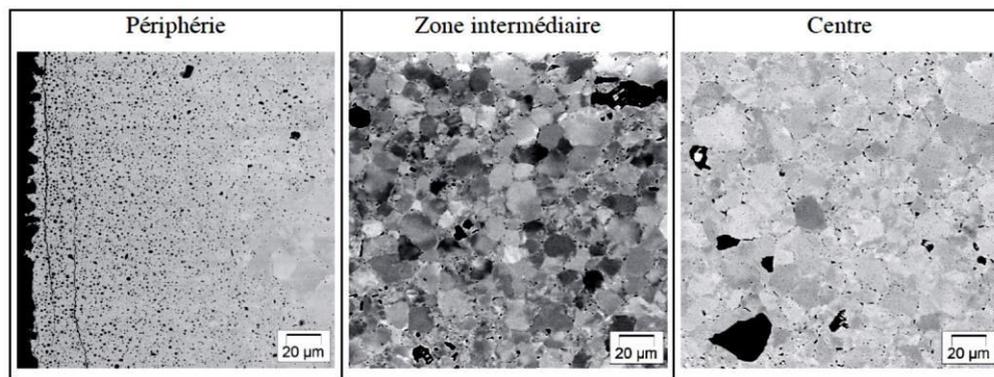


Figure 11 : Images MEB de la périphérie, de la zone intermédiaire et de la zone centrale d'un combustible UO_2 irradié 5 cycles en REP

La Figure 12 présente le profil radial du plutonium (Pu) pour des combustibles REP UO_2 irradiés à 5, 6 et 7 cycles [26]. La remontée en extrême périphérie de pastille de la teneur en Pu est due principalement à la capture des neutrons épithermiques par ^{238}U [26][27]. Cette teneur en Pu est de l'ordre de 3 à 4 % en extrême périphérie alors qu'au centre elle est d'environ 1 % après 5 cycles d'irradiation.

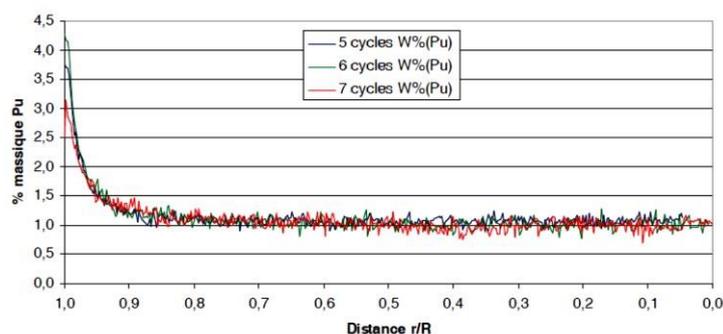


Figure 12 : Profil radial Pu dans des pastilles REP irradiées à 5, 6 et 7 cycles

La remontée du Pu en périphérie induit un accroissement local du taux de combustion. Par exemple, pour un taux de combustion moyen de $82,7 \text{ GWj}/t_M$ pour une pastille irradiée 7 cycles en REP, un taux de combustion moyen de $120 \text{ GWj}/t_M$ est mesuré dans la zone de RIM.

La Figure 13 montre la zone centrale, la périphérie ainsi qu'un amas plutonifère d'un combustible MOX irradié jusqu'à 57,6 GWj/tM [29]. Les microstructures de la zone centrale et de la zone de RIM en extrême périphérie de pastille observée sur UO₂ sont également présentes au sein des combustibles MOX. Les amas plutonifères sont également restructurés dus à l'augmentation locale du taux de combustion.

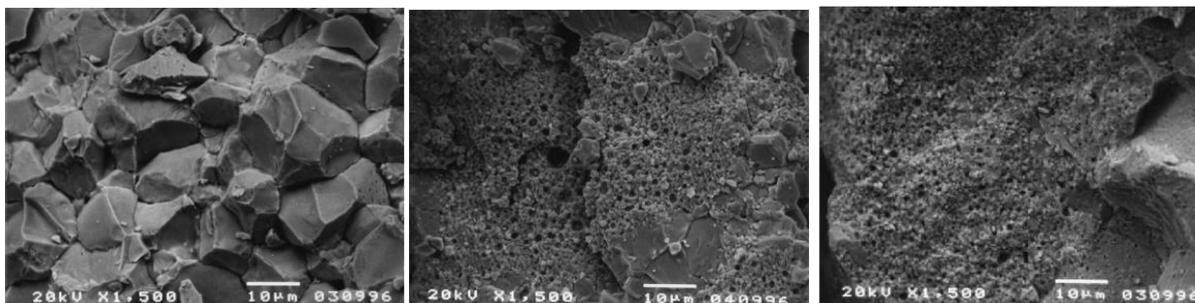


Figure 13 : Image MEB de la zone centrale hors amas plutonifère (gauche), d'un amas plutonifère de la zone centrale (milieu) et de la périphérie (droite) d'un combustible MOX irradié jusqu'à 57,6 GWj/tM [29]

III.5.B) Les spécificités du RIM

La microstructure du RIM se caractérise par la subdivision des grains originaux de la céramique en grains de taille inférieure au micromètre [30] et la formation d'une porosité importante (Figure 14) contenant des gaz de fission pressurisés. Ce phénomène a lieu à fort taux de combustion local, typiquement supérieur à 50 GWj/t_M [31], [32]. Cette microstructure particulière est présentée Figure 14. L'apparition et l'augmentation de la zone de RIM est fonction du taux de combustion, mais également de la température « vue » par la zone considérée. En effet, ce phénomène est favorisé à des températures basses [33]. Pour des températures supérieures à 1100°C (+/- 100°C), la présence de RIM n'est pas détectée même à des forts taux de combustion.

La Figure 15 présente le profil radial de concentration de xénon mesurée par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) sur un combustible REP irradié 5 cycles à 57,4 GWj/tM. L'augmentation du signal en périphérie confirme bien l'apparition d'une importante porosité (10 à 30% [34]) contenant des bulles de gaz fortement pressurisées de l'ordre de 100 MPa [35], [36]².

² La pression dans les bulles est déterminée par un traitement du signal SIMS adapté.

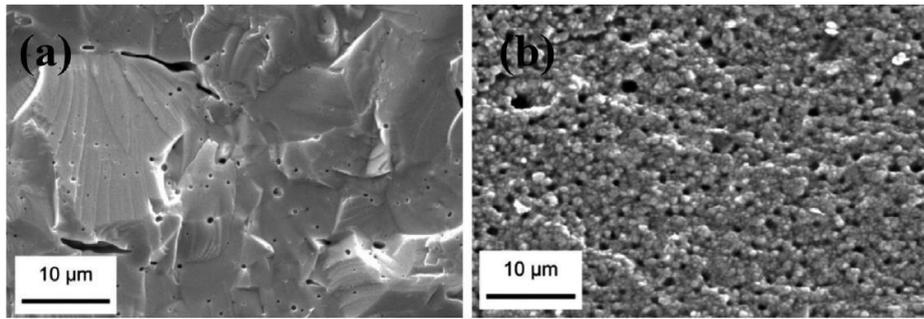


Figure 14 : Image MEB de la microstructure de la zone centrale (a) et du RIM (b) pour un UO₂ de 73 GWj/tm [33]

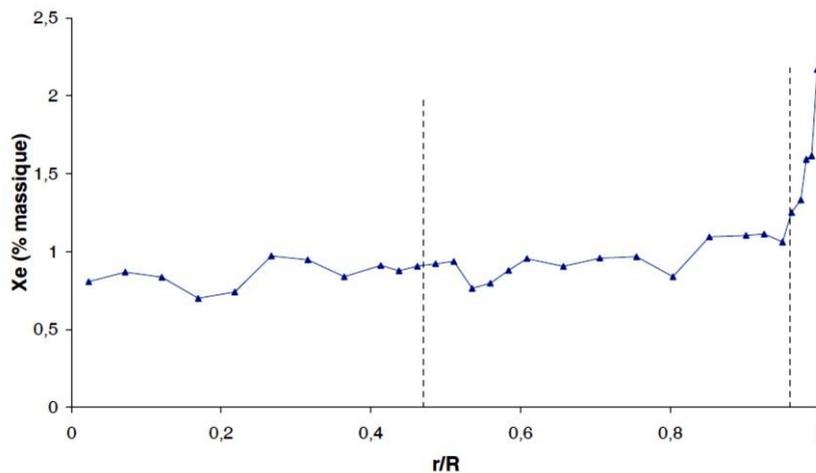


Figure 15 : Répartition radiale du xénon dans une pastille REP irradiée 5 cycles

De plus, la structure cristalline à haut taux de combustion est modifiée par l'irradiation (augmentation du paramètre de maille). La Figure 16 qui présente les caractérisations effectuées par diffraction des rayons X (DRX) par Spino [37] montrent une variation du paramètre de maille pour un UO₂ de 80 GWj/tM. L'évolution microstructurale des combustibles à fort taux de combustion avec l'apparition de trois zones distinctes se retrouve également ici avec l'évolution radiale du paramètre de maille de l'oxyde irradié [37] : la zone centrale a une valeur de paramètre de maille de $\sim 5,475$ Å proche de l'UO₂ vierge, une augmentation locale du paramètre de maille en zone intermédiaire du fait de l'accumulation de défauts au sein de la structure de l'UO₂ suite à l'irradiation, la diminution du paramètre de maille dans la zone de RIM qui est expliquée par Spino comme l'effet de la restructuration. Celle-ci engendre le recuit partiel des défauts de la maille et une diminution des contraintes liées à ces défauts.

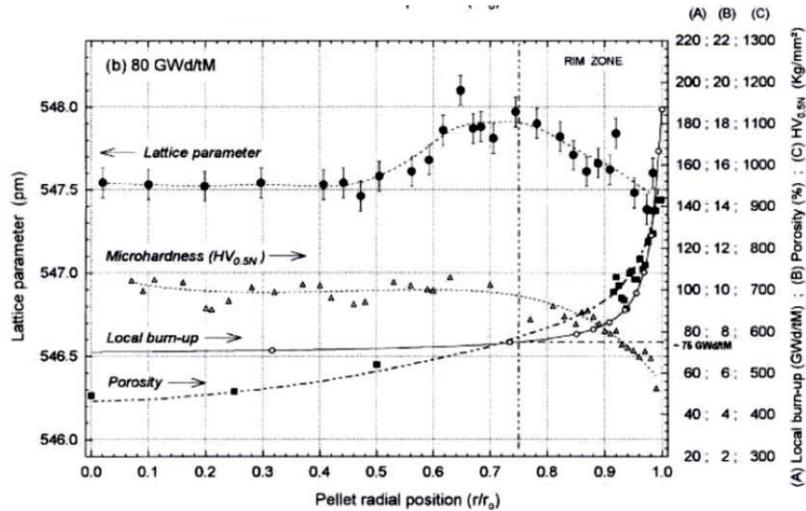


Figure 16 : Evolution radiale du paramètre de maille pour une UO_2 de 80 GWj/tM en comparaison avec le taux de combustion local, la microdureté et le taux de porosité [37]

Sur la Figure 17, lorsque l'on compare les mesures de diffraction de Spino et al. [37] et Amaya et al. [38] réalisées sur des combustibles irradiés et non irradiés, les diffractogrammes obtenus révèlent un élargissement des pics sur les combustibles irradiés quelle que soit la position radiale analysée et une dégradation du rapport signal/bruit de diffraction en fonction de la position radiale.

Ceci est expliqué par l'accumulation de défauts au sein de la structure.

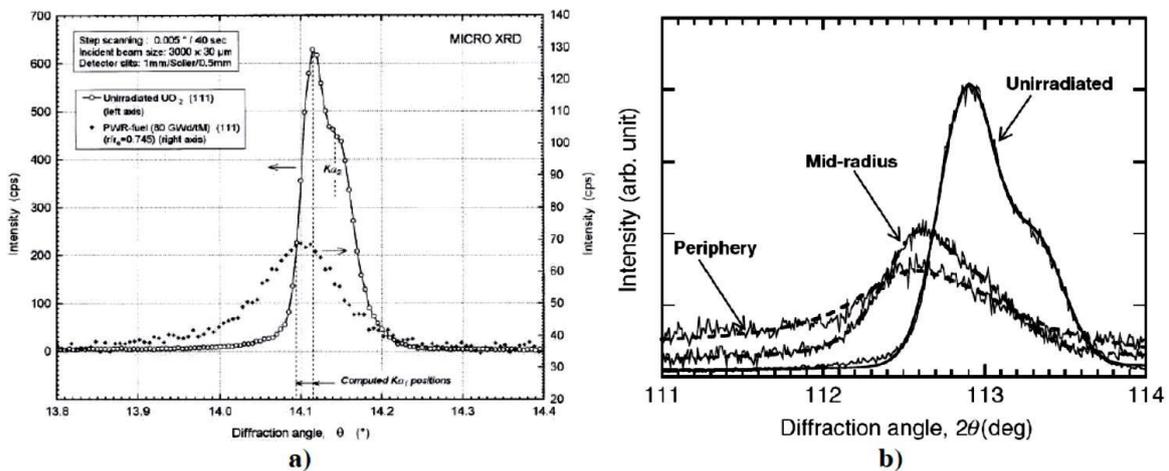


Figure 17 : Comparaison des pics de diffraction sur des combustibles non irradiés et irradiés à a) mi rayon sur un UO_2 de 80 GWj/tM [37]; b) mi rayon et en périphérie sur un UO_2 de 67 GWj/tM [38]

Enfin, l'épaisseur de la couronne de RIM s'étend de 50 μm pour des combustibles UO_2 de 50 GWj/tM à 150 μm pour les combustibles à plus haut taux de combustion (80 GWj/tM). Cette épaisseur est aussi fonction de plusieurs autres paramètres, comme la présence d'éléments chimiques et peut être la contrainte extérieure par le type de matériau de gainage, comme le montre le Tableau 3 [20][23][24].

Tableau 3 : Epaisseur de RIM pour différentes situations d'irradiation

Enrichissement en ^{235}U	Gainage	Cycles	TC_{moyen} (GWj/tM)	TC_{local} (GWj/tM)	Largeur RIM (μm)
3,1 %	Zircaloy 4	4		56,6	100
4,5 %	Zircaloy 4	4	48,4	50,7	<20 μm
4,5 %	Zircaloy 4	5	58,3	63,5	75
4,5 %	Gainage M5	5	55,7	58,1	20-50
4,5 %	Gainage M5	6	76,9	81,3	150-170
3,7 % Dopé Cr	Gainage M5	5	55,7	61,2	140

III.6) Effet de l'irradiation sur le combustible : création de défauts

Au cours de l'irradiation, un très grand nombre de défauts cristallins est formé, avec pour conséquence la modification de la structure cristalline [41]. Ces défauts ont pour origine l'implantation des produits de fission, les rayonnements alpha, bêta et gamma, les pointes de fission et les neutrons. Les défauts créés peuvent être classés en deux catégories : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques. Les premiers sont produits sans intervention d'atomes extérieurs, ils sont dits « défauts d'irradiation ». Les seconds sont dus à l'insertion d'un atome étranger à la matrice UO_2 , ils sont dits « défauts chimiques ». La Figure 18 présente les principaux défauts cristallins [42], à savoir l'interstitiel (atome supplémentaire qui vient s'ajouter au réseau), la lacune (absence d'un atome sur un site normalement occupé), la dislocation (discontinuité dans l'organisation du réseau), etc. Les dislocations dans UO_2 irradié aux ions ont été caractérisées par C. Onofri et al. [43], [44].

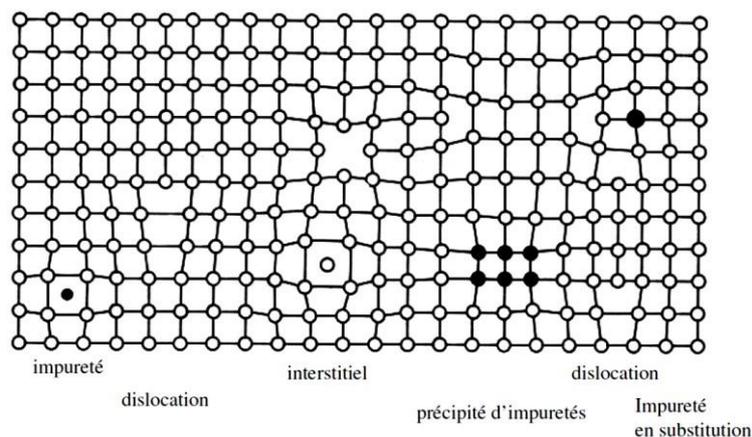


Figure 18 : Principaux défauts cristallins [42]

III.6.A) Les défauts intrinsèques : les défauts d'irradiation

Les défauts d'irradiation peuvent être de dimensions 0 (ponctuels), 1 (linéaires), 2 (surfacciques) ou 3 (volumiques). Les défauts ponctuels sont des défauts dans lesquels seul un atome est impliqué. Il peut s'agir d'une lacune, c'est-à-dire un site vide du réseau, ou d'un auto-interstitiel, c'est-à-dire un atome du réseau ayant quitté sa position normale pour s'insérer entre des atomes eux aussi en position normale.

Les défauts ponctuels peuvent se combiner pour créer d'autres défauts, les défauts de Frenkel et de Schottky, par exemple. Le défaut de Frenkel est créé lorsqu'un atome quitte sa position normale pour se placer en position interstitielle, il s'agit donc de la combinaison d'une lacune et d'un interstitiel. On parle de « paires de Frenkel ». Dans UO_2 , des paires de Frenkel peuvent être générées par le sousréseau uranium ou oxygène. Cependant, les paires de Frenkel d'oxygène sont plus stables [45]–[47].

Le défaut de Schottky est la combinaison d'une lacune cationique et d'une lacune anionique afin de maintenir l'électro-neutralité du système. La Figure 19 présente schématiquement ces défauts.

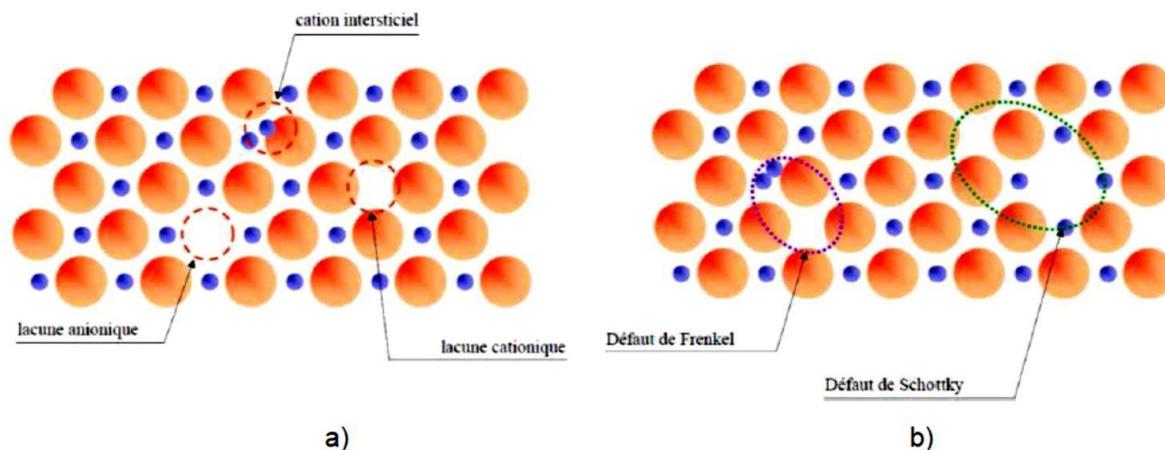


Figure 19 : Défauts ponctuels. a) lacunes et interstitiels b) paires de Frenkel et défauts de Schottky

Les dislocations sont des défauts linéaires. Il s'agit d'une discontinuité de l'arrangement de la structure cristalline affectant une rangée d'atomes dans un plan. Il existe deux types de dislocations :

- les dislocations « coin », définies par l'insertion d'un demi-plan d'atomes dans la structure cristalline (Figure 20),
- les dislocations « vis », sont la résultante du glissement d'un demi-plan d'atomes du réseau cristallin Figure 20.

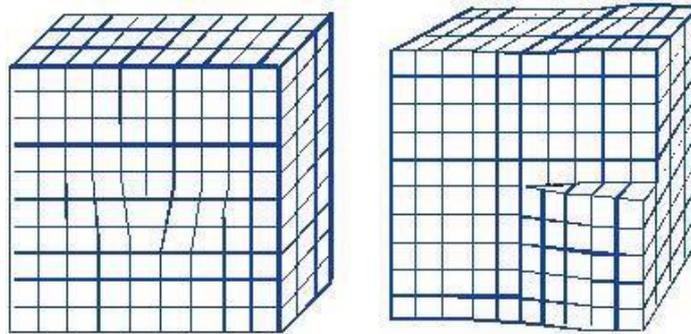


Figure 20 : Schéma d'une ligne de dislocation coin (gauche) et vis (droite)

Un grand nombre de lacunes ou d'interstitiels peut se rassembler et ainsi former une boucle de dislocation (dimension 2). La Figure 21 montre un schéma d'une boucle de dislocation lacunaire et interstitielle.

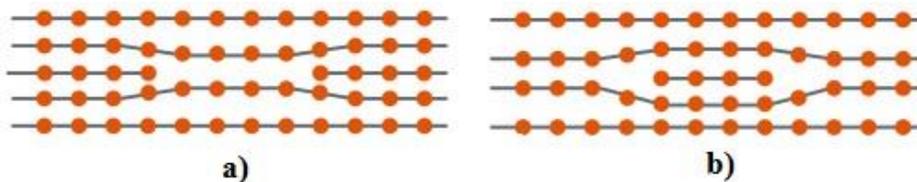


Figure 21 : Schéma d'une boucle de dislocation a) lacunaire et b) interstitielle

Il existe d'autres types de défauts de dimension 2 :

- les défauts d'empilement. Il s'agit d'une erreur dans la séquence d'empilement des plans cristallographiques. Par exemple ABCABCABC devient ABCACABC.
- les joints de grain. Il s'agit d'un défaut cristallin plan entre deux cristaux d'orientation différente [48].

L'accumulation de lacunes peut former une cavité. Il s'agit d'un défaut de dimension 3 [48].

III.6.B) Les défauts extrinsèques : les défauts « chimiques »

Les produits de fission, résultant des réactions nucléaires successives, s'incorporent au réseau cristallin. Cette partie décrira brièvement les défauts liés à ces incorporations. Le cas des gaz de fission sera plus approfondi dans le chapitre 2.

Si l'atome étranger est de taille similaire aux éléments du réseau, il va se substituer à un atome de la maille cristalline, induisant une distorsion locale du réseau : c'est le cas des atomes solubles dans UO_2 . Si l'atome étranger est cette fois plus petit, il va occuper un site interstitiel. La distorsion du réseau est cette fois-ci bien plus importante. La substitution et l'insertion dans un site interstitiel sont des défauts chimiques ponctuels. La Figure 22 illustre ces 2 types de défaut [49].

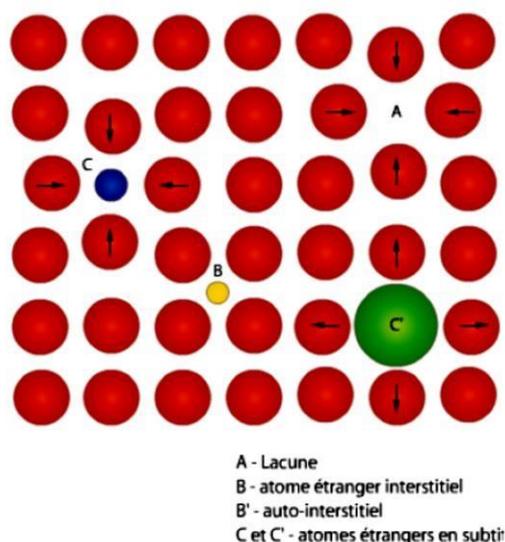


Figure 22 : Défauts ponctuels issus de l'incorporation d'un atome étranger au réseau [49]

L'accumulation de ces défauts conduit grandement à une modification des propriétés du combustible, que ce soit mécanique, thermique, électrique, chimique, ou autre. Il est nécessaire d'appréhender le plus finement possible l'effet de ces défauts (et de leurs évolutions) sur le comportement du combustible notamment vis-à-vis de la mobilité des produits de fission en situation normale de fonctionnement ou en situation incidentelle telle que l'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP).

IV) L'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire

Les travaux menés dans cette thèse s'intéressent tout particulièrement au relâchement des gaz de fission en situation incidentelle de type APRP. Les conditions de « fonctionnement » d'un réacteur nucléaire sont regroupées en 4 classes [41] :

- La classe 1, elle représente le fonctionnement normal du réacteur.
- La classe 2, elle contient les incidents de fréquence modérée (occurrence annuelle par réacteur $0,01 < f < 1$). Il s'agit d'anomalies déclenchant les systèmes de sécurité sans rupture de gaines.

- La classe 3, elle regroupe les incidents de fréquence faible ($10^{-4} < f < 10^{-2}$). Une (ou plusieurs) barrières peuvent être endommagées et des produits radioactifs peuvent être relâchés. Toutefois, la fraction de crayons endommagés reste faible.
- La classe 4, elle englobe les accidents importants et hypothétiques ($10^{-6} < f < 10^{-4}$). Dans ce type d'accident, l'endommagement des barrières est très important. Il s'agit de l'APRP (accident de perte de réfrigérant primaire), du RIA (accident de réactivité), et du SDD (séisme de dimensionnement). Ces accidents sont qualifiés d'importants pour les conséquences qu'ils pourraient avoir mais d'hypothétiques pour les probabilités d'occurrence qui leur sont associées.

Au-delà de ces 4 classes, l'accident est qualifié « d'accident grave ».

IV.1) Déroulement d'un APRP

L'accident de perte de réfrigérant primaire (APRP) est un accident de classe 4 sur l'échelle INES. Sur le plan thermo-hydraulique, dans le cas d'un accident de type grosse brèche (ou rupture guillotine d'une branche primaire) engendrant la perte de réfrigérant, le transitoire accidentel se déroule en quatre phases schématisées sur la Figure 23 (l'arrêt automatique du réacteur par la chute des barres de contrôle arrête les réactions de fission, seule la puissance résiduelle³ au sein du combustible intervient) :

1. Une première phase de chauffage de la gaine et du combustible sous l'effet de sa puissance résiduelle intervient (10 à 20 W/cm). Le gradient radial initial de température, existant dans le crayon combustible à la fin du fonctionnement en puissance, laisse rapidement place à une distribution quasi-isotherme. Le chauffage a lieu dans une ambiance de vapeur d'eau, avec une cinétique de 10 à 20°C/s. Ces conditions provoquent la déformation (ballonnement) et l'oxydation externe de la gaine, avec, le cas échéant, une perte d'étanchéité. Dans ce cas, une partie de l'inventaire des produits radioactifs disponibles dans le crayon est relâché dans le circuit primaire. Il s'agit essentiellement des isotopes des gaz rares xénon et krypton (cf. ci-après).
2. Un équilibre à haute température est ensuite atteint et dure plusieurs dizaines de secondes.
3. Une phase de refroidissement brusque des crayons (et notamment de la gaine, pouvant s'apparenter à une « trempe ») intervient lors du re-noyage du cœur par les systèmes de refroidissement de secours.

³ La puissance résiduelle d'un réacteur nucléaire est la chaleur produite par le cœur postérieurement à l'arrêt de la réaction de fission, constituée par l'énergie de désintégration des produits de fission radioactifs.

4. Une phase post-accidentelle, dans laquelle, selon les critères de sûreté, les éléments de combustible doivent pouvoir être refroidis et manutentionnés.

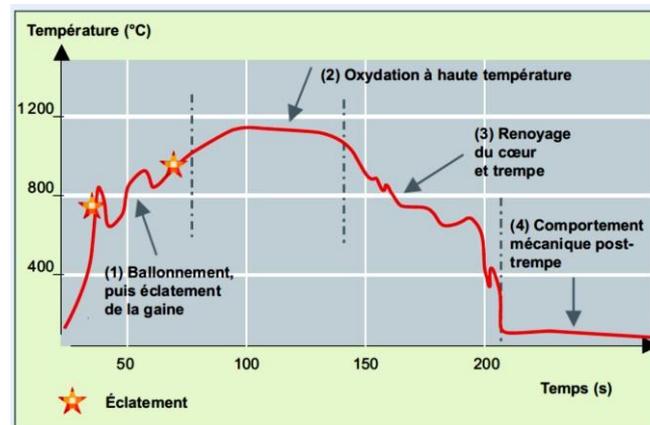


Figure 23 : Historique de température du combustible lors d'un APRP [13]

Afin de mieux comprendre le comportement du combustible durant ce type d'accident, et donc mieux appréhender le terme source évoqué plus haut, différents essais intégraux (en réacteur) et analytiques (hors réacteur) ont été développés à travers le monde.

IV.2) Des essais intégraux et analytiques

De nombreux essais intégraux ont été réalisés dans des réacteurs de recherche (réacteurs nucléaires à échelle réduite). Il ne s'agit pas ici de les décrire en détails, ce n'est pas le cœur de nos travaux, mais simplement de les présenter pour illustrer au mieux les paramètres influents et les étudier. Nous pouvons citer :

- les essais réalisés dans le réacteur FR2 à Karlsruhe, visant à étudier l'impact du taux de combustion ou encore de la pression interne du crayon sur le relâchement des produits de fission [50].
- Les essais PBF-LOC de l'INEL, visant à étudier la déformation de la gaine [51].
- Les essais PHEBUS, [52], [53], qui simulaient la réponse du cœur, du circuit caloporteur et du confinement pendant un APRP, incluant le relâchement de produits de fission, le transport et le comportement au long terme en confinement.
- Les essais réalisés à Halden (tels que les essais IFA650), visant à étudier en particulier la thermo-hydraulique pendant un APRP [47][48].

- Les essais BTF dans le réacteur NRU pour les combustibles CANDU (CANada Deuterium Uranium), visant à étudier le relâchement et le transport des éléments gazeux et volatils afin d'éprouver les performances des codes ELOCA [56], FACTAR [57], SOURCE [58] et SOPHAEROS [59].

De nombreux essais analytiques ont été développés à travers le monde notamment en support aux essais intégraux, nous pouvons citer :

- Le programme REBEKA pour l'étude de la déformation de la gaine pendant la phase de renoyage du cœur [60].
- Les essais menés par le JAERI, étudiant en particulier l'effet de l'atmosphère oxydante apportée par la vapeur sur le comportement du combustible [61].
- Les essais MRBT conduits à Oak Ridge, visant à étudier les interactions « crayon contre crayon » sur le comportement à la rupture de ces derniers [62].
- Les essais russes PARAMETR-M et TEFSAI-19 afin d'étudier les contraintes de chargement sur les crayons et la déformation de la gaine pendant un APRP [63].
- Le programme NRC LOCA à Studsvik pour l'étude du relâchement de gaz de fission et de la fragmentation du combustible associé à l'éclatement de la gaine [64] pendant un APRP.

Au CEA Cadarache, une installation dite de traitement thermique dénommée MERARG (Moyen d'Etude par Recuit et Analyse du Relâchement des Gaz de fission) a été développée au laboratoire et implantée en cellule de haute activité de l'Installation Nucléaire de Base (INB) 55 LECA-STAR. Cette installation expérimentale, dédiée à la qualification du relâchement des gaz de fission hors de céramiques nucléaires irradiées, simule des transitoires thermiques représentatifs de situations incidentelles de type APRP tout en permettant le suivi de la cinétique de relâchement des gaz de fission. Elle est décrite en début de chapitre 2 de façon détaillée. Les grands enseignements issus de ces essais sont détaillés dans la partie suivante.

V) Etude du relâchement de gaz de fission sur un combustible UO₂ à fort taux de combustion

V.1) Résultats génériques : 2 bouffées

La Figure 24 présente la thermique et la cinétique de relâchement de ⁸⁵Kr enregistré lors d'un essai sur la boucle expérimentale MERARG.

UO₂ fort taux de combustion : 72 GWj/t

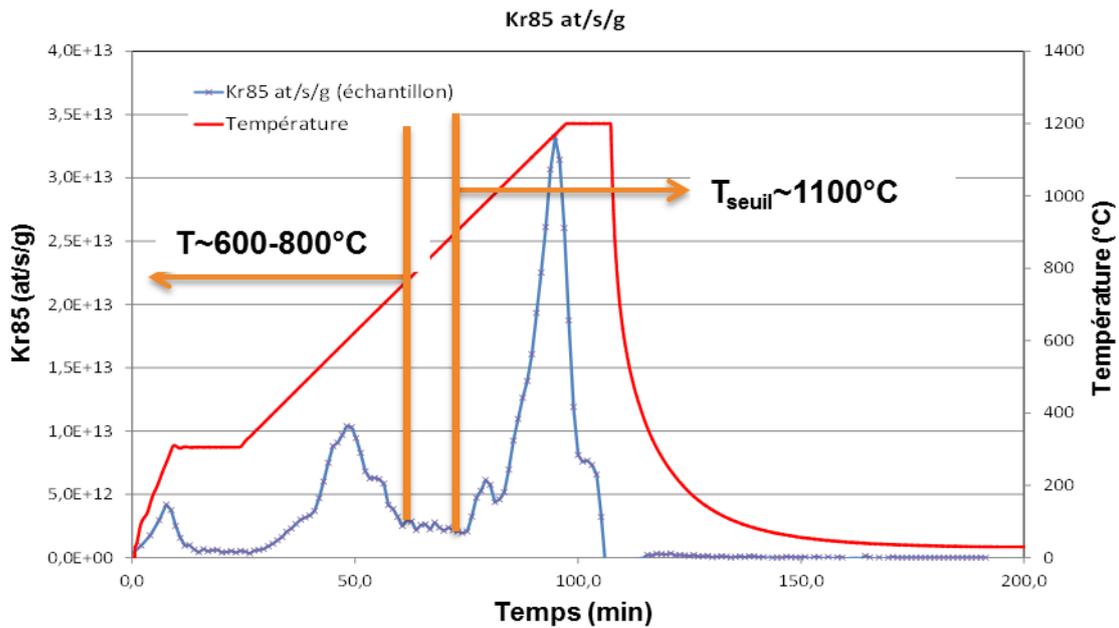


Figure 24 : Traitement thermique sur UO₂ à haut taux de combustion sur MERARG

L'exemple présenté ici est issu d'un traitement thermique réalisé sur un échantillon de combustible irradié 7 cycles dans un réacteur électrogène du parc EdF. L'échantillon est constitué d'une pastille combustible avec sa gaine. Le relâchement de gaz de fission se fait par bouffées successives [65]. Leur répartition est classique pour un combustible à ce niveau de taux de combustion. Trois bouffées principales sont observées : la première de faible amplitude lors de la montée au palier à 300°C, la deuxième entre 600°C et 800°C [38][39] et la troisième au-delà de 1100°C, température (T_{seuil}) pour laquelle le relâchement de gaz de fission croît fortement [66][68].

Le relâchement à haute température a été très étudié puisqu'il constitue le terme source principal en cas d'accident de type APRP. Les mécanismes mis en jeu intègrent une étape de déstockage par interconnexion des bulles intergranulaires [25]. Les mécanismes du relâchement entre 600°C et 800°C ont été beaucoup moins étudiés car le relâchement de gaz de fission est moins important dans cette gamme de température vis-à-vis de la bouffée à haute température. Néanmoins, cette dernière peut représenter jusqu'à un tiers du relâchement total lors d'un APRP. De plus, de récents essais expérimentaux réalisés à Studsvik ont montré une fragmentation importante allant jusqu'à la pulvérisation du combustible dès ce niveau de température, poussant les organismes de recherche à s'interroger sur l'origine de cette fragmentation ainsi que sur les mécanismes engendrant le relâchement dans cette gamme de température. Ces résultats sont détaillés dans la suite de ce chapitre⁴.

⁴ Le relâchement à 300°C a été attribué à des relâchements surfaciques [69]

V.2) La localisation du relâchement

La Figure 25 présente l'inventaire du xénon avant et après un traitement thermique en fonction de la localisation dans la pastille combustible. Les résultats indiquent que deux zones de la pastille combustible sont impactées par le relâchement (écart entre les courbes bleue et rouge, respectivement avant et après traitement thermique). Ainsi les deux zones impactées où un relâchement significatif est décelé sont la zone centrale et la zone de RIM. L'impact est bien plus important sur la zone de RIM que sur la zone centrale (l'amplitude des écarts entre les courbes bleue et rouge est bien plus grande pour le RIM que pour la zone centrale). Cette observation est systématique sur le combustible UO_2 à fort taux de combustion.

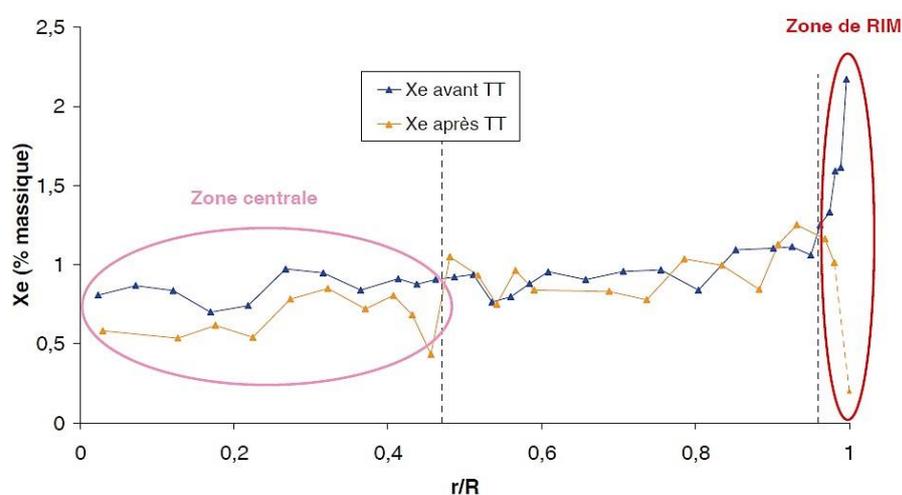


Figure 25 : Inventaire du xénon présent dans le combustible avant et après TT en fonction de la position radiale grâce à des mesures par SIMS et EPMA [17]

De plus, le programme international NFIR (Nuclear Fuel Industry Research) a permis d'étudier, entre autres, le comportement de la zone de RIM en transitoire de température [61][62]. Lors de ce programme qui a intégré 4 phases différentes, les combustibles U sous forme de disques ont été irradiés en réacteur de recherche entre deux plaques de molybdène. La géométrie de l'échantillon et le gradient de température qui lui est imposé permettent à cet échantillon d'avoir un taux de combustion homogène.

Ainsi, lors d'un traitement thermique sur un combustible NFIR (UO_2 à 96 GWj/t_M), combustible ayant la particularité d'être complètement restructuré sur l'ensemble de l'échantillon et donc constitué uniquement de RIM (inversement à une pastille REP classique où seule l'extrême périphérie de la pastille comporte une structure à haut taux de combustion), le relâchement de gaz de fission a été mesuré et présente un profil comme illustré sur la Figure 26 [68], [70]. Ce relâchement est comparé à un second échantillon classique non complètement restructuré.

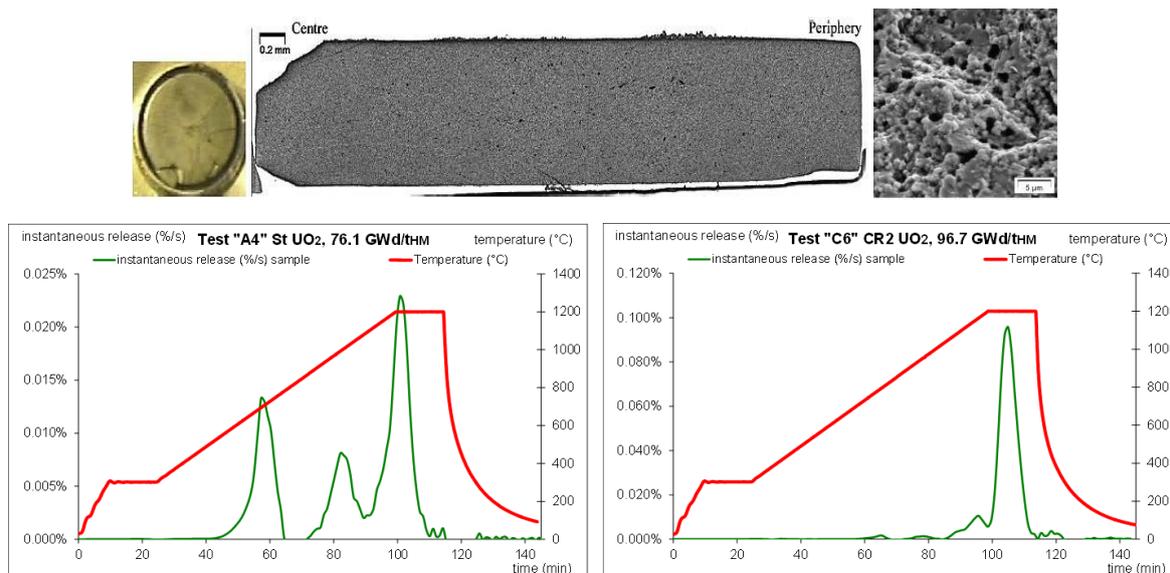


Figure 26 : Photo macroscopique et MEB d'un disque NFIR 103GWj/tM (en haut) ; mesure du relâchement instantané de Kr^{85} au cours d'un traitement thermique d'un disque NFIR 76 GWj/tM (gauche) et d'un disque NFIR 96 GWj/tM (droite) [68], [70]

Une seule bouffée à 1000°C est observée sur l'échantillon complètement restructuré alors que l'échantillon non complètement restructuré présente 2 bouffées de relâchement : à 600-800°C et au-delà de 1000°C (Figure 26). En transposant ces résultats au combustible nucléaire issu d'un REP, on peut conclure que le relâchement à haute température provient très majoritairement de la zone du RIM et par déduction, il est donc fortement probable que le relâchement entre 600°C et 800°C provienne de la zone centrale de la pastille. Néanmoins, il n'est pas exclu que la zone centrale participe également au relâchement à haute température.

Enfin, des traitements thermiques dédiés ont permis de distinguer les fractions intergranulaire et intra-granulaire de gaz de fissions relâchés. Les échantillons de combustible sont réirradiés à basse température afin de créer des produits de fission à demi-vie courte (par exemple ^{133}Xe) répartis de manière homogène dans la matrice combustible. Ces derniers servent de traceurs des gaz de fission situés à l'intérieur des grains. Après cette ré-irradiation, l'échantillon subit un traitement thermique contenant une phase de pré-oxydation. L'oxydation se produit préférentiellement le long des joints de grains et provoque le relâchement de gaz de fission contenu dans les joints de grains. Pendant cette phase, la comparaison entre les gaz radioactifs à demi-vie courte et ceux à demi-vie longue (^{85}Kr) permet de distinguer les gaz intergranulaires et les gaz intra-granulaires. Cette étude a permis de démontrer que le gaz de fission relâché entre 600°C et 800°C était très majoritairement du gaz intergranulaire [72].

V.3) Fragmentation du combustible

V.3.A) Etude des traitements thermiques dans MERARG

Dans l'installation MERARG, il semblerait que le relâchement observé entre 600°C et 800°C se fasse sans fragmentation significative du combustible. Ceci a pu être montré lors du programme GASPARD où un transitoire thermique à rampe lente (0,2°C/s) a été appliqué sur 2 échantillons UO₂ irradiés 7 cycles [73]. La Figure 27 présente une macrographie des deux échantillons. A gauche, l'échantillon a subi un transitoire thermique jusqu'à ~1140°C alors que l'échantillon de droite a subi un transitoire thermique jusqu'à 1200°C. Ces deux températures sont respectivement en dessous et au-dessus du seuil mis en évidence sur la Figure 24. Nous observons qu'un traitement thermique à 1200°C provoque une fragmentation du combustible alors qu'un traitement thermique à une température légèrement plus faible n'engendre seulement que quelques fissures.

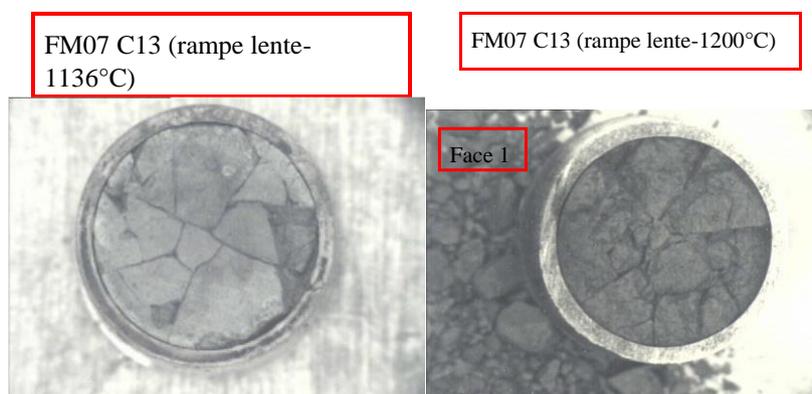


Figure 27 Macrographie des deux échantillons UO₂ irradiés 7 cycles après traitement thermique [73]

Plus récemment, en juillet 2014, des essais ont été réalisés sur des fragments de combustible UO₂ irradié à fort taux de combustion, spécifiquement dédiés à l'étude de la fragmentation du combustible. Ces essais ont montré un relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C sans fragmentation fine et généralisée du combustible.

V.3.B) Des expériences contradictoires

Dans le cadre du « NRC LOCA Program » de Studsvik, des essais semi-intégraux en laboratoire ont été réalisés afin d'étudier le comportement de la gaine lors du ballonnement et l'éclatement de celle-ci en conditions d'APRP. Les conditions expérimentales de ces essais sont présentées en détails dans [74][75]. Lors de ces essais, une section de crayon combustible pressurisé d'environ 500 mm de long a été placée

dans un four de traitement thermique spécifiquement développé (Figure 28). Cette section de crayon combustible a été irradiée jusqu'à 92 GWj/tM. La Figure 28 présente une photo du dispositif expérimental et un schéma du crayon échantillon instrumenté.



Figure 28 : Dispositif expérimental et schéma du crayon échantillon instrumenté [76]

Le crayon échantillon est d'abord chauffé jusqu'à 300°C à une vitesse de 5°C/s. A cette température, l'APRP est simulé par vidange de l'eau autour du crayon échantillon jusqu'à induire le ballonnement et la rupture de la gaine. C'est alors que le crayon est chauffé à 1200°C. De petites quantités d'eau sont injectées régulièrement afin de simuler l'oxydation de la gaine par la vapeur du circuit primaire.

Il est observé un éclatement de la gaine et une forte pulvérisation à des températures inférieures à 800°C. La Figure 29 illustre la pulvérisation du combustible et sa relocalisation.



Figure 29 : Combustible pulvérisé au niveau de l'éclatement de la gaine et relocalisé [76]

V.3.B) Conclusion

Ces expériences montrent des résultats radicalement différents avec d'une part, dans MERARG, un relâchement de gaz de fission sans fragmentation significative du combustible pour des températures inférieures à 1000°C et d'autre part, des essais à Studsvik montrant une pulvérisation du combustible à des températures inférieures à 800°C. Une telle différence de comportement pose question et naturellement celle de savoir si ces résultats ne sont pas dépendants des conditions expérimentales et des protocoles mis en place dans ces expériences. Un effet système pourrait donc rendre active, dans un cas, ou inactive, dans l'autre, la fragmentation du combustible sans que celle-ci ne relève d'un phénomène représentatif de ce qui se passe pendant un APRP.

VI) Problématique de la thèse

Ce chapitre a mis en lumière la nécessité d'appréhender le plus finement possible le comportement du combustible nucléaire en situation accidentelle telle que l'APRP. Expérimentalement, il a été montré que, lors d'essais analytiques simulant la thermique d'un APRP dans l'installation MERARG sur combustible UO_2 à fort taux de combustion, le relâchement de gaz de fission se fait par bouffées successives lors de la rampe lente de montée en température : une entre 600°C et 800°C et l'autre au-delà de 1100°C. Ce travail de thèse s'intéresse tout particulièrement aux mécanismes de relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C.

Les études présentées dans ce chapitre et effectuées au laboratoire semblent indiquer que la bouffée de gaz de fission relâchée entre 600°C et 800°C proviendrait de la zone centrale du combustible et sans fragmentation significative de celui-ci à ce niveau de température. Toutefois, de récents essais, sur une installation expérimentale différente, ont montré un comportement bien différent avec une pulvérisation du combustible dans cette gamme de température. Ces conclusions très différentes l'une de l'autre nous interrogent, d'une part, sur la dépendance des résultats expérimentaux aux conditions et aux protocoles mis en place lors de ces essais et, d'autre part, aux mécanismes à l'origine du relâchement de gaz de fission observé entre 600°C et 800°C.

Afin de répondre à cette problématique, cette thèse a été découpée en deux axes de travail :

- Le premier axe sur combustible irradié. Il s'attachera en tout premier lieu à l'étude d'un effet système en reprenant l'ensemble des données extraites des essais réalisés dans MERARG. Cette étude permettra de confirmer s'il existe des corrélations entre le relâchement à 600- 800°C, les conditions expérimentales et les caractéristiques physiques des échantillons combustible

pour, *in fine*, en déduire les mécanismes potentiellement responsables du relâchement de gaz de fission dans cette gamme de température.

- Le second axe de travail sur matériaux modèles. Cet axe de travail vient directement en support des études réalisées sur le combustible irradié afin de confronter ces mécanismes.

Chapitre 2

Chapitre 2 : Base de données MERARG, étude sur combustible irradié

I) Introduction

Afin d'étudier s'il existe un effet système dans le relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C lors de traitement thermique dans MERARG, l'ensemble des traitements thermiques sur combustible irradié en REP et réalisés sur cette boucle expérimentale ont été repris et analysés. Une base de données de l'ensemble de ces traitements thermiques a été créée. Ce chapitre présente et analyse cette base de données. Le temps d'entreposage semble se dégager comme un facteur clef dans le niveau de relâchement de gaz de fission pour cette gamme de température. Les mécanismes pouvant être à l'origine de ce phénomène sont également abordés. Enfin, un modèle cinétique auto-catalytique du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C a été développé et confronté aux données expérimentales.

II) Valorisation des traitements thermiques dans MERARG

II.1) L'installation MERARG

Les premiers essais étudiés ici ont été réalisés dans une installation jumelle à MERARG au LAMA, ancien laboratoire du CEA de Grenoble et similaire au LECA-STAR. Fin 2002, suite à la fermeture du LAMA, les activités expérimentales ont été transférées au CEA Cadarache. Basé sur le même principe, l'installation MERARG a été implantée au LECA-STAR dans l'ancienne « chaine plomb » pour ensuite laisser sa place à l'installation MERARG II toujours au LECA-STAR mais en « chaine béton » en 2009 où elle existe toujours. L'ensemble expérimental, présenté sur la Figure 30, se compose d'un four à induction haute fréquence (HF) et de l'ensemble de ses équipements annexes.

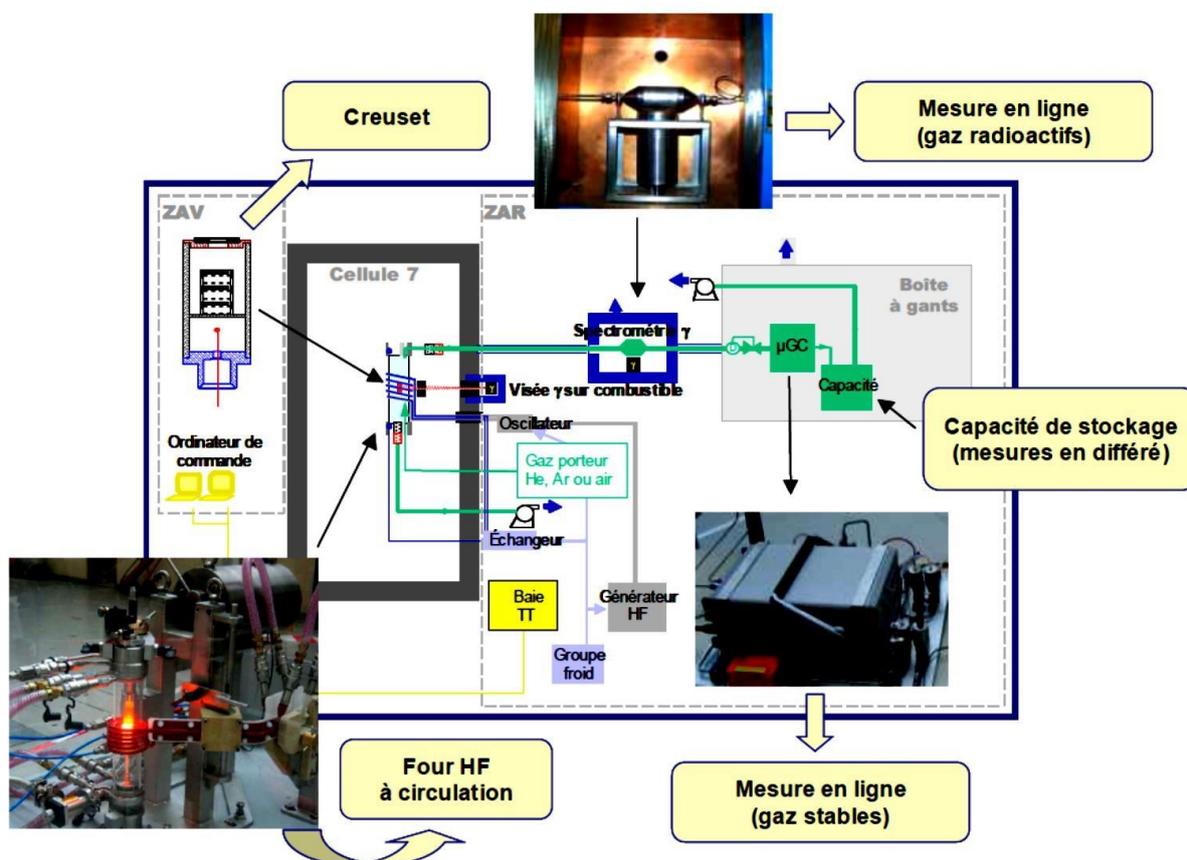


Figure 30 : Schéma du dispositif MERARG II

Le dispositif expérimental se compose de trois parties principales :

Le four de traitement thermique à proprement parlé. Il est situé en cellule de haute activité. La pastille de combustible à caractériser (généralement avec sa gaine) est introduite dans un creuset métallique. Ce dernier est formé de deux chambres et est positionné au centre de la spire à induction du four HF. Il fait donc également office de suscepteur vis-à-vis du chauffage HF. L'enceinte étanche du four est constituée d'un tube en quartz à l'intérieur duquel est placé le creuset. Cette enceinte est balayée par la circulation d'un gaz porteur (argon ou air sec) de faible débit (environ $60 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Le détecteur de spectrométrie gamma. Lors de la montée en température, les gaz qui s'échappent du combustible chauffé sont entraînés par le gaz porteur et passent par deux filtres Poral en sortie de four (rétention des produits de fission non gazeux). Les gaz relâchés sont ensuite conduits en zone arrière vers un poste de spectrométrie gamma mesurant leurs activités en ligne.

Boîte à gants et μ-GC. Après leur passage devant la diode de comptage en ligne, les gaz sont dirigés vers une boîte à gants où ils sont, si cela est nécessaire pour la campagne envisagée, analysés par micro-chromatographie en phase gazeuse (μ-GC) et ensuite recueillis dans des capacités de stockage.

A l'issue du traitement thermique, des prélèvements de gaz sont généralement effectués sur ces capacités pour des analyses en différé, afin de valider les bilans de gaz.

La Figure 31 illustre le four en fonctionnement dans son environnement, avec au premier plan les bras mécaniques du télémanipulateur.

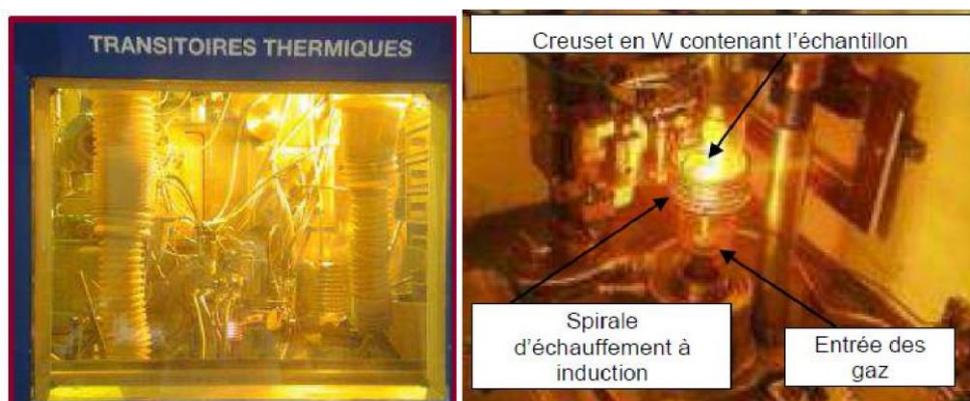


Figure 31 : Four MERARG dans sa cellule blindée (gauche), détail du four (droite)

Afin de simuler la thermique d'un APRP, l'échantillon est placé dans le creuset du four MERARG. Le traitement thermique consiste en un premier palier de thermalisation à 300°C puis en une montée en température jusqu'à 1200°C (selon une rampe de 0,2°C/s ou 20°C/s). Les gaz de fission ainsi relâchés pendant le traitement thermique sont mesurés par spectrométrie gamma.

II.2) La base de données MERARG

II.2.A) Création de la base de données MERARG

Comme exposé dans le chapitre 1, il est nécessaire d'étudier les données expérimentales obtenues dans MERARG afin de savoir si elles sont liées à un effet système. Pour ce faire, une base de données regroupant les caractéristiques et résultats de l'ensemble des traitements thermiques effectués sur combustible UO_2 et sur combustible MOX sur l'installation MERARG depuis le programme GASPARD (novembre 2000) jusqu'à aujourd'hui a été constituée. Cela représente plus de 200 traitements thermiques dépouillés.

Les données prises en compte dans cette base de données peuvent être regroupées en 3 catégories :

- les caractéristiques intrinsèques de l'échantillon, liées à ses caractéristiques physiques et à son historique en réacteur avant le traitement thermique,

- les conditions expérimentales du traitement thermique,
- la mesure expérimentale du ^{85}Kr relâché durant le traitement thermique.

Ainsi, les caractéristiques intrinsèques prises en compte dans cette base de données sont les suivantes :

- le type de combustible (UO_2 ou MOX),
- l'assemblage et le crayon de provenance de l'échantillon,
- le nombre de cycles subi par l'échantillon en réacteur,
- le taux de combustion (noté BU pour Burn-up) local de l'échantillon lorsque celui-ci est accessible ou, à défaut, le BU moyen du crayon.
- la puissance linéique au 3^{ème} cycle du crayon.
- le temps d'entreposage de l'échantillon (le temps entre la sortie du réacteur et la réalisation du traitement thermique),
- la quantité de gaz de fission créée pendant l'irradiation (appelée aussi inventaire gazeux).

Sur MERARG, deux procédures expérimentales sont utilisées. La première, dite « technique ADAGIO », contient une première phase d'oxydation du combustible [72]. La seconde procédure expérimentale est uniquement sous atmosphère neutre et ne modifie donc pas l'état d'oxydation de l'échantillon. Seuls les traitements thermiques sans phase d'oxydation ont été sélectionnés.

Ainsi, les conditions expérimentales prises en compte sont :

- le type de creuset utilisé (molybdène, platine ou tungstène),
- le gaz vecteur (Ar ou He)
- la vitesse de montée en température,
- la température palier,
- le temps de maintien de cette température palier.

La base de données ainsi constituée compte 40 traitements thermiques sur des combustibles UO_2 , 65 traitements thermiques sur des combustibles MOX et 35 traitements thermiques sur des échantillons NFIR (voir chapitre 1 section VI.2). Afin de pouvoir comparer les traitements thermiques les uns avec les autres, seuls les traitements thermiques sur une pastille combustible entière avec sa gaine sont pris en compte.

De plus, deux rampes de température sont très majoritairement utilisées dans MERARG :

- la première à 20°C/s , représentative de la cinétique de température d'un APRP en réacteur,
- la seconde à $0,2^\circ\text{C/s}$, utilisées pour les traitements thermiques dits de compréhension.

Lors d'un traitement thermique à 20°C/s, il est impossible de séparer les contributions de chacune des deux bouffées (600°C-800°C et au-delà de 1100°C) sur le niveau de relâchement total de gaz de fission. Ainsi, seuls les traitements thermiques effectués à 0,2°C/s seront retenus dans le cadre de cette étude.

Au total, 14 traitements thermiques sur UO₂ sont exploitables et 20 sur combustible MOX.

Le Tableau 4 rassemble les caractéristiques des traitements thermiques sur UO₂ avec :

- R_i, la vitesse de montée en température du palier i (en °C/s),
- T_i, la température de consigne du palier i (en °C),
- t_i, le temps de maintien (en min) à cette même température.

Les essais 3, 7 et 8 présentés en rouge dans le Tableau 4 ont été réalisés sur des échantillons de combustibles irradiés, provenant du même crayon père. Les échantillons de ces essais ont donc le même historique en réacteur et ont été prélevés dans la même zone.

Nous nous attacherons également à vérifier si les bouffées à 600-800°C et à plus haute température sont bien indépendantes l'une de l'autre.

Tableau 4 : Caractéristiques des traitements thermiques sur UO₂

Essais	Nbre de cycles	BU (GWj/tM)	Stockage (j)	Puissance 3 ^{ème} cycle (W/cm)	Type creuset	Gaz	R ₁ (°C/s)	T ₁ (°C)	t ₁ (min)	R ₂ (°C/s)	T ₂ (°C)	t ₂ (min)	1 ^{ère} bouffée (%)	2 ^{ème} bouffée (%)
1	5	52,97	474	172,9	Mo	He	0,1	300	30	0,2	1200	300	5,1	8,56
2	5	59,17	499	189	Mo	He	0,1	300	30	0,2	1200	300	5,6	14,11
3	7	76,941	2627	187,3	W	Ar	0,5	300	15	0,2	1200	10	6,0	5,43
4	7	76,941	2630	187,3	W	Ar	0,5	300	15	0,2	1200	10	6,5	12,43
5	7	76,941	2954	187,3	Mo	Ar	0,5	300	15	0,2	1200	10	7,8	15,15
6	7	76,941	3313	187,3	Mo	Ar	0,5	300	15	0,2	1200	10	11,13	8,46
7	7	76,941	3317	187,3	Mo	Ar	0,5	300	15	0,2	1200	10	9,24	11,44
8	7	76,941	1137	187,3	Mo	He	0,1	300	30	0,2	1200	15	4,86	12,86
9	6	71,69	538	182,1	Mo	He	0,1	300	30	0,2	1200	15	5,3	10,59
10	6	71,69	1389	182,1	Mo	He	0,5	300	30	0,2	1200	10	4,25	5,97
11	6	71,69	1102	182,1	Mo	He	0,1	300	30	0,2	1400	15	4,91	18,69
12	6	71,8	528	182,1	Mo	He	0,1	300	30	0,2	1200	15	5,7	6,53
13	6	71,8	542	182,1	Mo	He	0,1	300	30	0,2	1000	10	5,6	0,61
14	6	71,8	593	182,1	Mo	He	1	300	30	0,2	1200	10	5,7	9,56

Le même travail de compilation des données fait sur UO₂ a été réalisé sur MOX. Toutefois, les résultats ne sont pas transmis dans ce document puisque aucune corrélation n'ayant été décelée le travail d'investigation n'a pas été poursuivi sur ce combustible.

II.2.B) Etude de la base de données

Afin de savoir s'il existe une potentielle corrélation entre le relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C et les conditions expérimentales, la fraction relâchée de la première bouffée est tracée systématiquement en fonction des paramètres expérimentaux suivants (Figure 32) :

- le type de creuset,
- le gaz vecteur,
- la rampe de thermalisation R_1 ,
- le niveau de relâchement de la 2nde bouffée,
- le nombre de cycles d'irradiation,
- le taux de combustion,
- le temps d'entreposage,
- la puissance au 3^{ème} cycle d'irradiation.

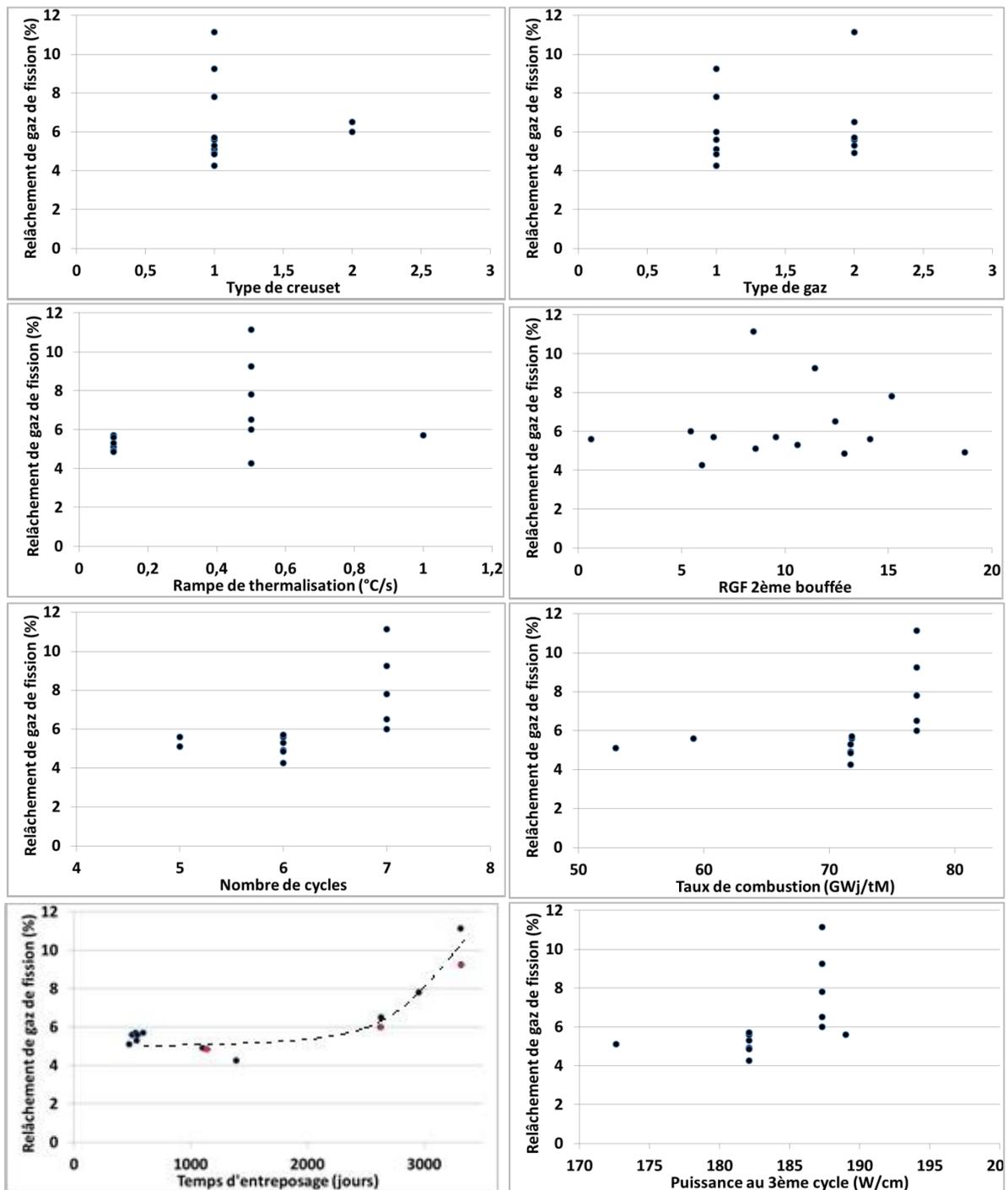


Figure 32 : Corrélations entre le relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C et les conditions expérimentales et l'historique des échantillons UO₂.

Sur UO₂, il ne semble y avoir aucune corrélation sur ces 14 traitements thermiques entre le relâchement de gaz de fission de la 1^{ère} bouffée et les paramètres expérimentaux (le type de creuset, le gaz vecteur, la rampe de thermalisation R₁). De plus, les relâchements de la 1^{ère} bouffée et la 2^{ème} bouffée apparaissent indépendants l'un de l'autre.

Concernant les caractéristiques physiques des échantillons UO_2 , la fraction relâchée durant la première bouffée augmente avec le taux de combustion (et par conséquent avec le nombre de cycles d'irradiation). Il s'agit d'un effet déjà observé en situation nominale [77] et en situation de transitoire à haute température (supérieure à 1100°C) [70], [73].

En revanche, la puissance au 3^{ème} cycle ne semble induire aucun effet sur le relâchement de gaz de fission de la première bouffée. Ce dernier paramètre est étudié car il a été montré que le relâchement nominal (relâchement durant la vie en réacteur en situation normale de fonctionnement mesuré lors d'expérience dite de perçage) croît avec la puissance vue par l'échantillon au 3^{ème} cycle d'irradiation. En effet, lors de ce 3^{ème} cycle les bulles de gaz intra et inter-granulaires croissent et coalescent, engendrant le gonflement du combustible. Ce n'est que lors d'une deuxième phase que l'interconnexion des bulles s'opère. La puissance au 3^{ème} cycle peut donc changer radicalement les populations de bulles de gaz [77].

Enfin, une tendance claire est mise en évidence : le relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C semble augmenter avec le temps d'entreposage. Bien sûr il est à noter qu'il existe peu de données disponibles à ce jour. L'effet semble être significatif. En effet, le relâchement de gaz de fission après environ 3000 jours d'entreposage est 2 à 3 fois plus grand en comparaison avec le niveau de relâchement après seulement 600 jours d'entreposage (en regard des incertitudes de mesures du relâchement de l'ordre de 10%). De plus, les 3 points rouges correspondent aux essais 3, 7 et 8 provenant du même crayon combustible, permettent de décorrélérer l'effet d'entreposage de toute autre condition opératoire. Concernant ces 3 essais, seul le temps d'entreposage diffère entre ces trois essais : ils permettent donc une meilleure inter-comparaison. Ces points confirment l'augmentation du niveau de relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C avec le temps d'entreposage (le relâchement est multiplié par 2 entre l'essai 8 et l'essai 7, respectivement entreposé 1137 jours et 3317 jours). Cette corrélation n'apparaît pas sur la bouffée à haute température avec l'essai 8 relâchant 12,86% et l'essai 7 relâchant 11,44%. Le temps d'entreposage semble donc n'affecter que la bouffée entre 600°C et 800°C .

La même étude a été réalisée sur les échantillons de combustible MOX. Aucune corrélation n'a pu être mise en lumière. Ceci pourrait être expliqué par l'inhomogénéité du combustible MOX. En effet, les amas plutonifères des combustibles MOX se restructurent. La dichotomie entre la zone centrale non restructurée et RIM faite sur le combustible UO_2 n'est plus vraie sur combustible MOX. Cette observation, associée à l'hypothèse d'une 1^{ère} bouffée provenant de la zone centrale sur combustible UO_2 pourrait souligner l'importance de la microstructure dans le relâchement entre 600°C et 800°C .

En résumé, sur combustible UO_2 , il semblerait que la fraction de gaz de fission relâchée lors de la 1^{ère} bouffée augmente avec le temps d'entreposage de l'échantillon. Des évaluations thermochimiques ont montré que le changement de composition chimique du combustible au cours de l'entreposage modifiait

peu son comportement dans la mesure où le potentiel chimique du combustible restait tamponné par le couple Mo/MoO₂ [78]. Il est intéressant d'approfondir l'étude de cette corrélation tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif, au-delà de la tendance que la Figure 32 laisse apparaître. La suite de ce chapitre visera à étudier cette corrélation.

III) Effet du temps d'entreposage : l'auto-irradiation alpha

Lors de l'entreposage, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu :

- l'auto-irradiation alpha, bêta et gamma,
- le changement de composition chimique de l'échantillon suite aux décroissances radioactives,

Les gaz de fission sont des gaz nobles. A ce titre, il n'y a aucune interaction chimique avec les composants de l'échantillon. De plus, les énergies mises en jeu lors des décroissances bêta et gamma ne sont pas suffisantes pour engendrer un déplacement des atomes. Ainsi, l'auto-irradiation α semble être le phénomène pouvant avoir un effet prépondérant sur le niveau de relâchement de gaz de fission.

Après la décroissance des produits de fission à vie courte, le combustible utilisé est donc principalement soumis à des dommages d'auto-irradiation α et à l'accumulation d'hélium dans des conditions proches de la température ambiante. La radioactivité alpha d'un actinide (A_ZX) conduit à l'émission de la particule α (4_2He), à laquelle est toujours associée, par conservation de la quantité de mouvement, le recul du noyau fils (${}^{A-4}_{Z-2}X'$). On obtient donc après la désintégration α d'un noyau lourd en milieu condensé :

- Une particule α (4_2He), de 4 à 6 MeV qui parcourt environ 10 μm dans le milieu [79].
- Un noyau de recul fils (${}^{A-4}_{Z-2}X'$), avec une énergie cinétique de l'ordre de 100 keV qui parcourt 20 à 30 nm.

La Figure 33 illustre un exemple d'évolution de la dose alpha en fonction du temps pour différents types de combustible nucléaire [80]. L'accumulation d'hélium et les dommages créés par l'irradiation alpha créent une dégradation prématurée du matériau.

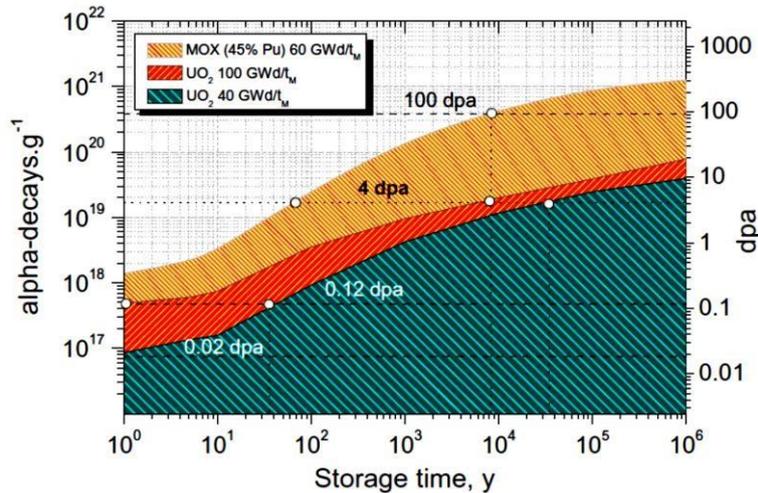


Figure 33 : Production d'hélium et dose alpha en fonction du temps pour différents types de combustible [80]

Les deux particules émises produisent environ 1750 collisions, ce qui provoque la formation de paires de Frenkel. Ces défauts s'accumulent dans la matrice et peuvent se recombiner ou s'annihiler au niveau des joints de grain ou bien encore précipiter sur des défauts étendus comme les clusters, les dislocations et les bulles de gaz [81][82][83][84].

De ce fait, chaque noyau de recul et chaque particule alpha créent une grande concentration de paires de Frenkel via des cascades de déplacements atomiques à l'intérieur d'un volume caractéristique du cristal. La structure du cristal est maintenue grâce à la recombinaison instantanée et aléatoire à courte distance des paires lacune-interstitiel. Une partie des défauts est également éliminée par capture dans les pièges de défauts tels que les joints de grain. Dès lors, après une phase d'augmentation de la concentration de défauts, le cristal est saturé en défauts. Un équilibre s'établit entre les quantités de défauts créés et éliminés et la concentration des défauts reste alors constante [85]. Enfin, on ne tient pas compte d'une éventuelle transition de phase sous irradiation, dans la mesure où UO_2 a été observé uniquement sous la forme fluorine quelles que soient les conditions d'irradiation qu'il ait subies.

Ces défauts engendrent un accroissement du paramètre de maille, ce qui est un facteur responsable du gonflement du combustible usagé. Les études de recuit effectuées sur des échantillons d' UO_2 dopés en émetteurs alpha ou irradiés avec un faisceau He montrent que tous les échantillons retrouvent leur paramètre de maille initial à 1100K (température d'intérêt dans le relâchement de gaz de fission étudié dans cette thèse) [86]. De plus, Weber [87], dans ses études sur la guérison dans UO_2 des défauts produits par la fission ou par l'endommagement alpha, a démontré que leurs cinétiques de guérison sont contrôlées par les mêmes énergies d'activation, ceci mettant en évidence la similitude des défauts formés. Le retour au paramètre de maille a été attribué à la migration et au recuit des défauts. Ainsi, le

recuit des défauts créés pendant l'entreposage par auto-irradiation α pourrait-il être à l'origine du relâchement de gaz de fission observé entre 600°C et 800°C ?

Afin de répondre à cette question, la partie suivante s'intéressera au comportement des gaz de fission dans UO_2 , en particulier leurs sites d'insertion et leurs mécanismes de migration.

IV) Comportement du Xe dans UO_2

IV.1) les sites d'insertion du Xe

Lors de la fission, les atomes de xénon vont être incorporés dans la matrice, entraînant l'apparition de contraintes du réseau cristallin. Plusieurs sites différents sont susceptibles de les accueillir. Cependant, l'énergie apportée à la matrice par le xénon incorporé varie fortement en fonction du site d'incorporation.

Plusieurs études comme celle de Thompson et al. [88] montrent par calcul *ab initio* qu'il est énergétiquement favorable pour le xénon de se trouver dans une trilacune formée de deux lacunes d'oxygène et d'une lacune d'uranium plutôt qu'en position interstitielle (Figure 34).

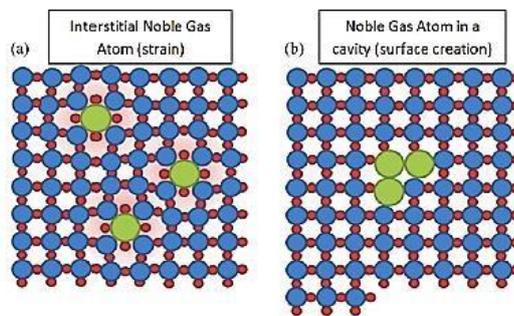


Figure 34 : Xénon dans une trilacune [88]

La Figure 35 présente l'énergie d'incorporation de différents atomes de gaz nobles soit en position interstitielle, soit inclus dans cette trilacune que Thompson appelle un défaut de Schottky dans son étude.

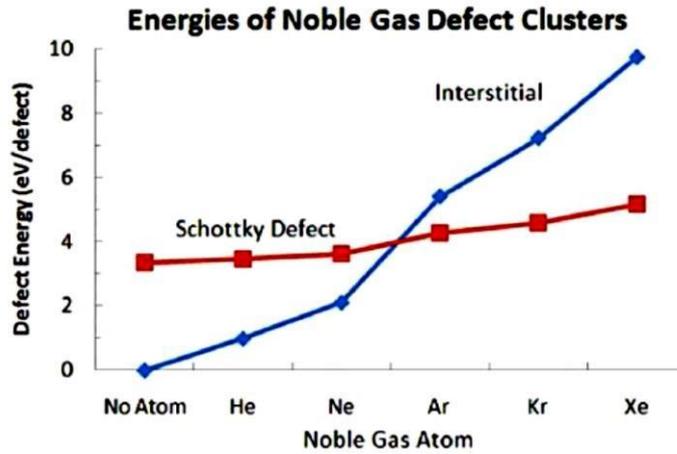


Figure 35 : Comparaison de l'énergie d'incorporation des gaz nobles [88]

D'autres études concluent différemment quant aux défauts cristallins associés à l'incorporation du xénon. Suivant les calculs *ab initio* de Brillant et al. [89], le xénon se trouverait préférentiellement associé à un complexe formé d'une lacune d'uranium et d'une lacune d'oxygène (Tableau 6).

Tableau 6 : Energie d'incorporation du xénon dans les défauts (Int. : interstitiel, V_O : lacune oxygène, V_U : lacune uranium, DV : bi-lacune, Sch : défaut de Schottky) [89]

Fission products incorporation energies in urania (atomic references are isolated atoms; bold values indicate the most favorable incorporation site).

FP/X	E_X^{inc} (FP) in eV				
	Int.	V_O	V_U	DV	Sch
He	1.34	1.05	-0.82	-0.19	-0.02
Kr	6.23	5.41	0.65	0.91	1.43
Xe	9.71	7.85	1.95	1.55	1.63
I	5.83	2.55	0.59	0.11	-0.85
Te	5.22	0.78	-8.40	-2.08	-2.52
Ru	-2.46	-4.87	-7.63	-7.42	-5.85
Sr	3.25	3.68	-7.86	-7.61	-3.80
Ce	-1.64	-0.20	-14.50	-12.09	-8.21

Des études ont montré que pour le combustible suroxydé UO_{2+x} , le xénon pouvait être associé à une lacune d'uranium seule [90][91] (Tableau 7). Dans ces dernières études, la modification du site préférentiel d'incorporation du xénon est induite par une diminution de l'énergie nécessaire à la création de lacunes d'uranium dans le combustible sur-stœchiométrique.

Tableau 7 : Energie d'incorporation du xénon dans UO_{2+x} [91]

(c) Anion-excess UO_2			
Site	Energies (eV)		
	$T = 298 \text{ K}$	1773 K	2273 K
Anion vacancy	23.13	19.29	17.98
Cation vacancy	7.46	6.11	5.65
Neutral trivacancy	11.63	10.15	9.60
Charged trivacancy	7.65	6.02	5.40
Tetravacancy	7.56	6.53	6.01

Finalement, il n'y a pas de consensus sur la localisation du xénon dans la matrice UO_2 . Toutefois, il semblerait que la lacune uranium soit toujours mise en jeu (affinités entre les concentrations de xénon et de lacunes U). Après avoir présenté les divers sites d'incorporation du xénon dans UO_2 , nous allons décrire quels sont les mécanismes de migration du xénon dans ce matériau.

IV.2.) Les mécanismes de migration du Xe dans UO_2

Le xénon est préférentiellement lié à des défauts lacunaires dans UO_2 . Il est susceptible de changer de site d'incorporation s'il possède une énergie, appelée énergie d'activation E_a , lui permettant de parcourir le chemin reliant deux sites d'incorporation adjacents. Cette énergie est fortement influencée par la présence de défauts qui facilitent le changement de sites d'incorporation du xénon. Par exemple, Jackson et al. [91], en faisant l'hypothèse que le xénon diffuse par sauts successifs, a calculé une énergie d'activation de l'ordre de 2 eV (barrière énergétique pour passer d'un site à un autre). Yun et al. [92] proposent le mécanisme présenté sur la Figure 36. Dans un premier temps, une lacune d'oxygène migre vers un site adjacent (étape 1 et 2). Dans un second temps, une lacune d'uranium est ensuite formée (étape 3), ce qui entraîne la migration du xénon (étape 4) vers le site voisin. Enfin la lacune d'uranium est comblée (étape 5).

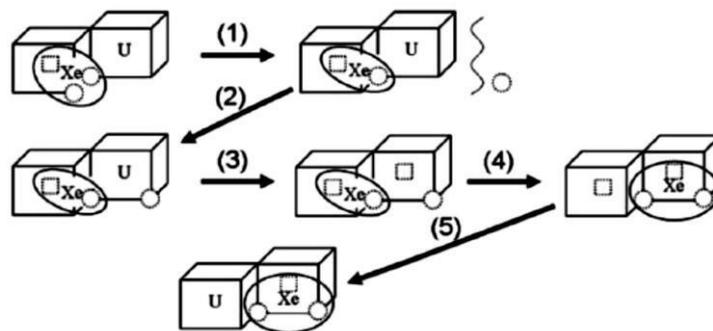


Figure 36 : Mécanisme de migration assisté par une tri-lacune [92]

Une autre étude par calculs de dynamique moléculaire [93] a montré que la mobilité du xénon dans

UO₂ pouvait aussi avoir lieu à l'aide d'une lacune d'uranium, de bi-lacunes (lacune d'uranium + lacune d'oxygène) ou de tétra-lacunes dépendant fortement de la stœchiométrie du matériau.

Enfin, la bouffée de relâchement de gaz de fission mesurée entre 600°C et 800°C ne peut pas être expliquée par un mécanisme de diffusion atomique. En effet, les coefficients de diffusion atomique des gaz rares dans UO₂ sont bien trop faibles à ce niveau de température [94] [95]. A. Michel dans sa thèse a déterminé le coefficient de diffusion du xénon dans UO₂ à 850°C : $1,3 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [96]. Le transitoire thermique dans MERARG dure 4500 s. La distance parcourue pendant ce temps par diffusion est $\sqrt{Dt} = 0,24 \text{ nm}$, distance très faible en comparaison de la taille des grains (~10 µm).

En conclusion, dans la littérature, il semble que les chemins de migration des gaz de fission fassent également intervenir très majoritairement des défauts lacunaires. Par conséquent, si la migration du xénon dans cette gamme de température est contrôlée par sa capacité à sauter d'un site d'insertion à un autre (et donc d'un défaut à un autre), il se peut également que la mobilité du xénon soit contrôlée par la mobilité des défauts eux-mêmes. La mobilité des défauts (en particulier lacunaires) pourrait donc induire la mobilité des gaz de fission. La partie suivante s'intéressera à la mobilité et donc, par voie de conséquence, au relâchement de gaz de fission induit par le recuit des défauts.

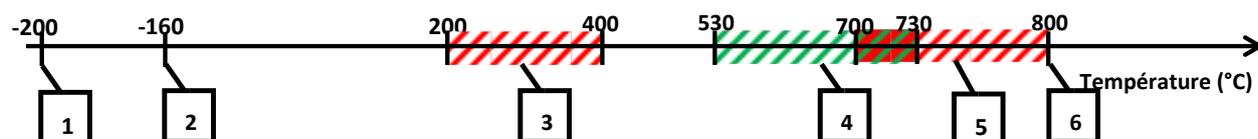
IV.3) Relâchement de gaz de fission induit par le recuit des défauts

Comme explicité plus haut, à ce niveau de température, le relâchement de gaz de fission ne peut pas être expliqué par un mécanisme classique de diffusion. Si le recuit de défauts est à l'origine du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C, alors le recuit des défauts et le relâchement de gaz de fission dans cette gamme de température doivent être concomitants.

IV.3.A) Températures de recuit de défauts dans UO₂

La Figure 37 rassemble les températures de recuit des défauts dans UO₂ que l'on peut relever dans la littérature [97]-[98]. Ces températures ont été déterminées expérimentalement sur des échantillons modèles (soit par dopage, soit par implantation ionique). Certaines études présentent une plage de température de recuit. Ceci est dû au fait que les auteurs ont pu montrer une dépendance de la température de recuit de certains défauts avec les caractéristiques de l'échantillon en question [97][99][100]. Il existe pour chaque type de défaut i , une température seuil T_i à partir de laquelle la migration est activée. Au-delà de cette température, les défauts considérés vont pouvoir soit se recombiner (interstitiel/lacune), soit s'annihiler sur des puits de défaut (joint de grain, surface de

l'échantillon). Dans ces publications, les températures de recuit de défauts ont été déterminées expérimentalement sur monocristal ou sur polycristal.



- 1 : Recombinaison des paires de Frenkel d'uranium [97]
- 2 : Mobilité des interstitiels d'uranium [97]
- 3 : Mobilité des interstitiels d'oxygène [99]
- 4 : Mobilité des lacunes d'uranium dans un monocristal [97]
- 5 : Mobilités des lacunes d'oxygène [100]
- 6 : Mobilité des lacunes d'uranium dans un polycristal [98]

- **Figure 37 : Températures de recuit de défauts dans UO₂**

Les températures de recuit des lacunes d'uranium (530°C-730°C pour un monocristal et 800°C pour un polycristal) et des lacunes d'oxygène (700°C-800°C) sont dans la gamme de température de la 1^{ère} bouffée de relâchement de gaz de fission à 600°C-800°C.

La température de recuit des défauts lacunaires, la position du xénon dans ces mêmes types de défauts ainsi que leurs implications dans les mécanismes de migration sont autant d'arguments allant en faveur d'un mécanisme de relâchement de gaz de fission dans la gamme 600-800°C induit par le recuit de défauts créés pendant l'entreposage par auto-irradiation α .

IV.3.B) Mobilité du Xe induite par une irradiation en régime électronique

Les observations et les conclusions faites précédemment sont également confortées par les travaux de thèse de B. Marchand [101]. En effet, après avoir implanté en xénon des disques d'UO₂ vierges par faisceau ionique, ces échantillons ont subi différents types d'irradiation et différents types de recuit. La mobilité du xénon est observée en mesurant par SIMS l'évolution du profil d'implantation xénon tel qu'explicité dans la Figure 38.

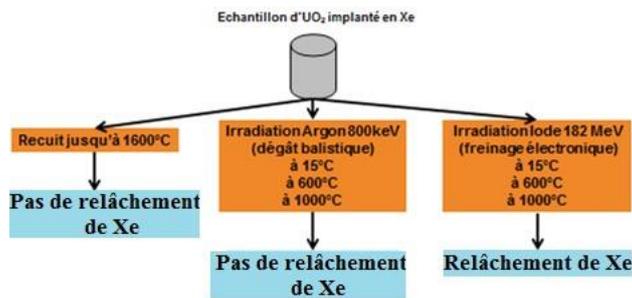


Figure 38 : Schéma expérimental de la thèse de B. Marchand [101]

Benoît Marchand n’observe aucun relâchement de xénon après recuit sans irradiation supplémentaire. De la même manière une irradiation en régime balistique (Argon 800 keV) n’engendre pas de relâchement de Xe. Enfin, il observe qu’une irradiation en régime électronique (iode 182 MeV) crée des défauts de type lacunaire sur une profondeur d’au moins 1 μm . A 600°C, la modification du profil de concentration de xénon n’est observée que dans les 200 premiers nanomètres de l’échantillon alors qu’à 1000°C un relâchement de Xe sur tout le profil d’implantation est mesuré. Cette différence a été expliquée par B. Marchand comme l’activation des défauts lacunaires à une température comprise entre 600°C et 1000°C. Dans cette étude deux résultats importants sont mis en lumière. Le recuit de défauts lacunaires entre 600°C et 1000°C engendre un relâchement de Xe. Toutefois, cet effet n’est observé que lorsque l’échantillon a été soumis préalablement à une irradiation en régime électronique. Les deux régimes d’irradiation, à savoir le régime balistique et le régime électronique sont décrit en annexe G.

IV.4) Conclusion

L’étude de l’ensemble des traitements thermiques dans MERARG a permis de mettre en lumière un accroissement du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C avec le temps d’entreposage. L’étude de la littérature a permis de montrer que l’effet significatif lors de l’entreposage est la création de défauts au sein de l’échantillon par auto-irradiation α , défauts intervenant dans les sites d’insertion ainsi que dans les mécanismes de migration des gaz de fission. De plus, les températures de recuit de ces défauts sont en accord avec la gamme de température d’intérêt (600-800°C). Enfin, une irradiation en régime électronique induirait une mobilité et un relâchement du xénon dans UO_2 dans cette gamme de température. Il semblerait donc qu’un mécanisme de relâchement de gaz de fission par recuit de défauts pourrait expliquer le relâchement de gaz de fission observé entre 600°C et 800°C.

Dans ce cas, la cinétique de relâchement des gaz de fission devrait être concomitante avec la cinétique de recuit des défauts eux-mêmes. Après avoir comparé la cinétique du relâchement de gaz de fission à 600-800°C observée expérimentalement dans MERARG avec la cinétique de recuit de défauts d'auto-irradiation α présente dans la littérature, ce travail de thèse a permis de développer un nouveau modèle cinétique de relâchement de gaz de fission de type auto-catalytique. La suite de ce chapitre exposera ce travail.

V) Etude de la cinétique de relâchement

V.1) Cinétique de recuit des défauts d'auto-irradiation alpha

Staicu a étudié l'impact de l'auto-irradiation α sur les propriétés thermo-physique du combustible nucléaire [102]. Pour ce faire, il a utilisé des échantillons UO_2 dopé en émetteur α (Pu) afin de créer des défauts d'auto-irradiation α au sein des échantillons. En réalisant des transitoires thermiques linéaires (similaire à ceux réalisés dans MERARG), il a pu tout d'abord identifier par calorimétrie le type de défauts recuit en fonction de la température :

- à 300°C, recombinaison des lacunes et interstitiels oxygène,
- à 600°C, recombinaison des lacunes et interstitiels uranium,
- à 800°C, croissance des boucles de dislocation,
- à 1000°C, croissance des cavités.

Premièrement, la température des recombinaisons des lacunes et des interstitiels d'uranium est cohérente avec les températures de recuit de défauts présentées dans la Figure 37. De plus il a montré que la concentration de défauts d'auto-irradiation α suit l'équation cinétique suivante :

$$\frac{dc}{dt} = -kc^2 \quad (1)$$

Où c est la concentration spatiale des défauts ou des paires de défauts/anti-défauts, et k est une constante cinétique caractéristique, liée à la mobilité du défaut le plus rapide.

En considérant que la mobilité des défauts engendre la mobilité des gaz de fission, la cinétique du recuit des défauts d'auto-irradiation α et la cinétique du relâchement de gaz de fission devraient être du même type. La première étape du raisonnement a donc été d'appliquer directement ce modèle cinétique aux 14 traitements thermiques de la base de données MERARG. Il s'avère que ce modèle cinétique est suffisant pour appréhender la cinétique de relâchement de gaz de fission mesurée expérimentalement (erreur

modèle mesure de l'ordre de 5%). Ceci indique donc que la cinétique de recuit des défauts d'auto-irradiation α et la cinétique de relâchement de gaz de fission sont du même type. Néanmoins, ce modèle ne permet pas, en l'état, de déduire une quelconque phénoménologie sur les mécanismes à l'origine du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C, cœur du sujet de cette thèse.

Par analogie avec une cinétique chimique, la cinétique proposée par Staicu est celle d'une cinétique auto-catalytique. Ce type de cinétique est généralement observé comme cinétique globale d'un mécanisme de polymérisation. C'est pourquoi un mécanisme de ce type est adapté au relâchement de gaz de fission dans UO₂. En outre, la sur-paramétrisation de ce genre de modèle peut rendre difficile la validation de chacune de ces deux étapes [103][105]. Par conséquent, un mécanisme simplifié à deux étapes de type Finke-Watzky [106] est utilisé.

V.2) Modèle cinétique auto-catalytique

V.2.A) Description du modèle

Ce mécanisme a originellement été développé pour décrire la formation de nano-cluster de métal dans les aciers, puis adapté par Talapin pour décrire l'évolution de nanoparticules dans les solutions colloïdales [107]. Nous proposons de généraliser ce mécanisme à notre système.

Les clusters de gaz qui nous intéressent ici sont initialement présents aux joints de grain ou dans la subsurface à proximité d'un joint de grain [72]. Ce mécanisme à deux étapes peut être décrit par une nucléation lente et continue des clusters de gaz de fission accompagnée par une croissance autocatalytique à la surface des grains. La première étape constitue une sorte de phase de pré-polymérisation alors que la seconde étape est similaire à un mécanisme de polymérisation. Ces deux étapes ont lieu jusqu'à ce que le cluster de gaz soit « consommé » ou relâché. Ces deux étapes sont en accord avec les observations faites par Garcia, à savoir la nucléation et la croissance de défauts et de clusters d'atomes insolubles dans UO₂ [108]. La Figure 39 schématise ces 2 étapes. La première étape de ce mécanisme (étape lente) semblerait être celle qui alimente les clusters de gaz à l'aide des précurseurs. Cette étape est donc étroitement liée au phénomène d'auto-irradiation α , qui lui semble produire ces précurseurs. Cet élément temporel est absent dans le modèle de Staicu qui fait seulement intervenir la seconde étape de polymérisation.

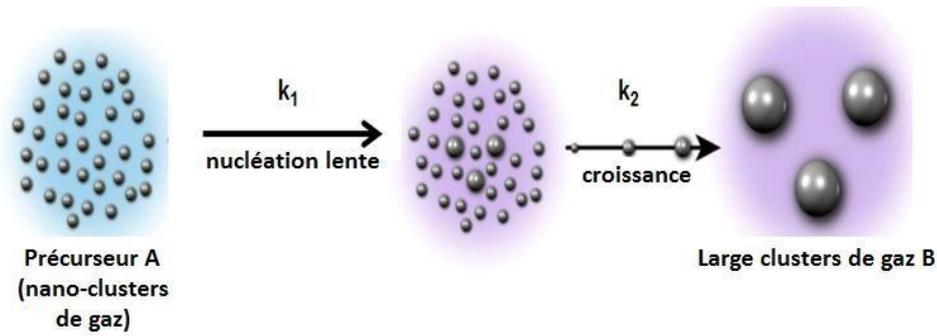
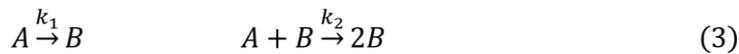


Figure 39 : Schéma du mécanisme auto-catalytique à 2 étapes

La concentration en gaz de fission A présents dans l'échantillon suit l'équation suivante :

$$-\frac{dA}{dt} = k_1A + k_2A(A_0 - A) \quad (2)$$

Où les constantes de réaction k_1 et k_2 sont respectivement les constantes cinétiques pour la nucléation et la croissance auto-catalytique. A_0 est la concentration initiale de gaz sursaturé dans la masse de la pastille céramique. L'équation différentielle (2) est équivalente au système de réactions chimiques décrivant les deux étapes réactionnelles suivantes :



où la première équation décrit le processus de nucléation tandis que la seconde décrit la croissance auto-catalytique qui n'est pas contrôlée par diffusion. Au-dessus d'une taille critique de clusters, le processus évolue spontanément vers la seconde étape, à savoir la polymérisation auto-catalytique des clusters de gaz. La solution générale de l'équation différentielle (2) est :

$$\frac{A_0 - A}{A_0} = 1 - \frac{1 + \frac{k_1}{A_0 k_2}}{1 + \frac{k_1}{A_0 k_2} \exp \left[\left(1 + \frac{k_1}{A_0 k_2} \right) A_0 k_2 t \right]} \quad (4)$$

La différence $(A_0 - A)$ correspond à la concentration instantanée de gaz libéré par l'échantillon.

Ce modèle est donc utilisé pour expliquer la cinétique observée lors du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C et confronté aux données expérimentales. Toutefois, pour qu'une transformation de ce type puisse avoir lieu, il est nécessaire qu'il y ait un élément moteur pour la déclencher tel qu'un écart à l'équilibre thermodynamique. La section suivante décrit la force thermodynamique régissant la nucléation lente.

V.2.B) Force thermodynamique régissant la nucléation lente

La force motrice thermodynamique pour le processus de nucléation est définie comme la variation du potentiel chimique lorsque les molécules de gaz dans la masse sursaturée de la céramique subissent une nucléation et forment un cluster de gaz. Thermodynamiquement, le processus de formation homogène de clusters de gaz dans le cristal peut être considéré par l'énergie libre totale du système, c'est-à-dire comme la somme de l'énergie libre surfacique d'un noyau de gaz et l'énergie libre volumique de la céramique. En supposant un cluster sphérique de rayon r , une tension de surface γ et l'énergie libre spécifique d'un volume unitaire du cristal massif ΔG_V , l'énergie libre totale du système s'écrit :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (5)$$

ΔG_V , l'énergie libre spécifique d'un volume unitaire du cristal, est fonction de la température T , de la constante de Boltzmann k_B , de la sursaturation de gaz A_0 , et du volume molaire v :

$$\Delta G_V = \frac{k_B T}{v \ln A_0} \quad (6)$$

Le rayon critique R_c d'un cluster de gaz peut être obtenu en dérivant ΔG , correspondant à la taille minimale pour laquelle un cluster de gaz est stable dans le système et s'écrit donc :

$$R_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} = -\frac{2\gamma v \ln A_0}{k_B T} \quad \Delta G_c = \frac{4}{3} \pi \gamma R_c^2 \quad (7)$$

Ce calcul thermodynamique permet d'estimer R_c . Les données prises pour ce calcul sont extraites de [109] :

- Tension de surface : $\gamma = 1 \text{ J.m}^{-2}$
- Volume moléculaire UO_2 : $v = 4.10^{-29} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$
- Température : $T = 873 \text{ K}$

$$R_c \sim (-\ln A_0) * 6,6 \text{ nm}$$

Par exemple, avec cette approximation, une sursaturation de gaz de fission de 5% induit un rayon critique de bulle d'environ 20 nm.

Finalement lorsque la taille des bulles de gaz de fission est inférieure à la taille critique, ces bulles seraient en dehors de leur état d'équilibre thermodynamique. Un traitement thermique rendrait ces bulles mobiles et leur permettraient de croître (par coalescence, capture d'atome de gaz ou de lacune, etc.) pour s'approcher de leur état d'équilibre.

V.3) Résultats

V.3.A) Caractéristiques des échantillons

Ce modèle a été confronté aux 14 traitements thermiques présentés dans la base de données MERARG en début de chapitre. Le Tableau 8 rassemble un résumé des caractéristiques des échantillons de ces 14 essais. Pour rappel, il s'agit de traitements thermiques réalisés sur des échantillons d'UO₂ irradié en réacteur électrogène, constitués d'une pastille combustible avec sa gaine. L'étude réalisée ici se focalise sur la 1^{ère} bouffée de relâchement de gaz de fission à 600-800°C.

Tableau 8 : Spécifications des échantillons de combustible irradié

Essais	BU (GWj/tM)	Stockage (j)	R ₁ (°C/s)	T ₁ (°C)	t ₁ (min)	R ₂ (°C/s)	T ₂ (°C)	t ₂ (min)	1 ^{ère} bouffée exp (%)
1	52,97	474	0,1	300	30	0,2	1200	300	5,1
2	59,17	499	0,1	300	30	0,2	1200	300	5,6
3	76,941	2627	0,5	300	15	0,2	1200	10	6,0
4	76,941	2630	0,5	300	15	0,2	1200	10	6,5
5	76,941	2954	0,5	300	15	0,2	1200	10	7,8
6	76,941	3313	0,5	300	15	0,2	1200	10	11,13
7	76,941	3317	0,5	300	15	0,2	1200	10	9,24
8	76,941	1137	0,1	300	30	0,2	1200	15	4,86
9	71,69	538	0,1	300	30	0,2	1200	15	5,3
10	71,69	1389	0,5	300	30	0,2	1200	10	4,25
11	71,69	1102	0,1	300	30	0,2	1400	15	4,91
12	71,8	528	0,1	300	30	0,2	1200	15	5,7
13	71,8	542	0,1	300	30	0,2	1000	10	5,6
14	71,8	593	1	300	30	0,2	1200	10	5,7

V.3.B) Comparaison modèle/mesure

Pour modéliser la 1^{ère} bouffée d'un traitement thermique, il est nécessaire de déterminer le triplet optimal (k₁, k₂, A₀). Afin d'éviter des erreurs sur cette optimisation, la procédure est faite en parallèle sur la fraction cumulée RGF_c et le relâchement instantané RGF_i, calculé grâce à la formule (4) :

$$RGF_c = A_0 - A = A_0 \left(1 - \frac{1 + \frac{k_1}{A_0 k_2}}{1 + \frac{k_1}{A_0 k_2} \exp \left[\left(1 + \frac{k_1}{A_0 k_2} \right) A_0 k_2 t \right]} \right) \quad (9)$$

$$RGF_i = A_0 k_1 \left(1 + \frac{k_1}{A_0 k_2}\right)^2 \left(\frac{\exp\left[\left(1 + \frac{k_1}{A_0 k_2}\right) A_0 k_2 t\right]}{\left(1 + \frac{k_1}{A_0 k_2} \exp\left[\left(1 + \frac{k_1}{A_0 k_2}\right) A_0 k_2 t\right]\right)^2} \right) \quad (10)$$

En effet, en observant la formule (9), il est aisé de déterminer A_0 comme limite de RGF, quand t tend vers l'infini. Cependant, le terme $k_1/(A_0 k_2)$ rend difficile la détermination de k_1 séparément de k_2 . En revanche, la dérivée fait apparaître un produit $A_0 k_1$ qui « dissymétrise » le rôle de k_1 et de k_2 dans la formule (10). Par conséquent, la fraction cumulée permet alors de déterminer et de fixer A_0 . La fraction instantanée permet de déterminer k_1 et k_2 , k_1 faisant varier la largeur du pic relâché et k_2 faisant varier à la fois la largeur et l'intensité du pic.

Finalement, la procédure de détermination du triplet (k_1, k_2, A_0) est la suivante : A_0 est déterminée à l'aide de la fraction cumulée (cf. équation 9), puis k_2 est déterminée à l'aide de l'intensité de la fraction instantanée (cf. équation 10). Enfin, k_1 est déterminée à l'aide de la largeur du pic de la fraction instantanée. La Figure 40 montre la modélisation de l'essai 7.

L'ensemble des modélisations est présenté en Annexe A.

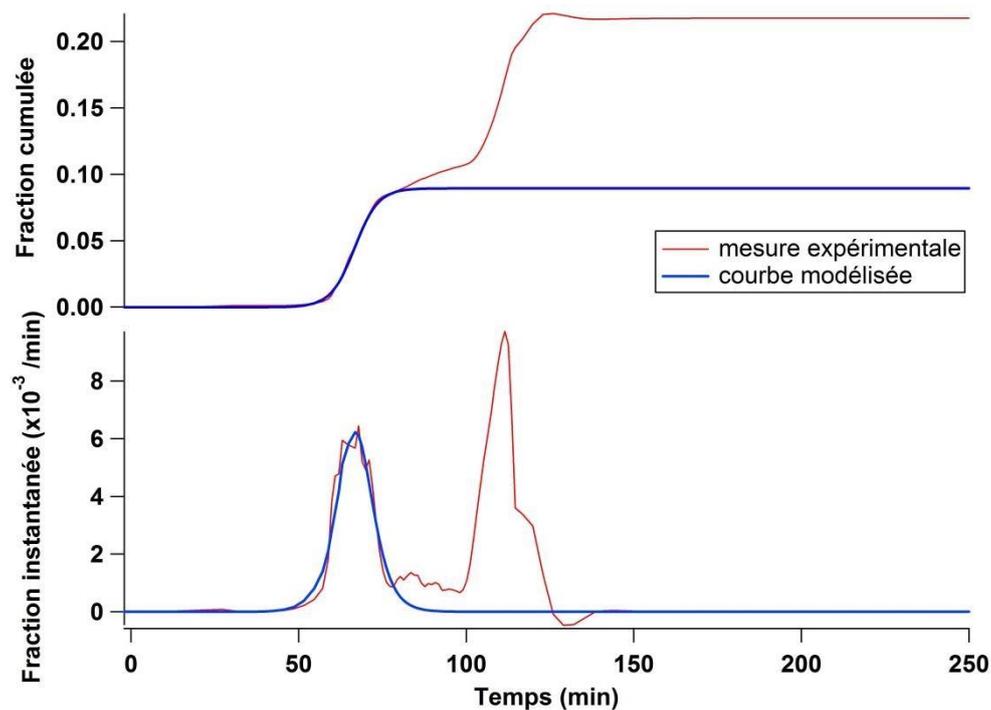


Figure 40 : Modélisation de l'essai 7 à l'aide du mécanisme auto-catalytique à 2 étapes. Les courbes rouges représentent le relâchement mesuré (cumulé en haut et instantané en bas), les courbes bleues représentent le relâchement modélisé.

La courbe sigmoïdale consiste en une phase d'induction initiale plate, pendant laquelle la nucléation semblerait se produire. La constante de vitesse k_1 est inversement proportionnelle à la durée de la phase

d'induction. Cependant, le test de recuit dans MERARG n'étant pas isotherme, il n'est pas possible de déterminer la durée de la phase d'induction.

La phase d'induction est ensuite suivie par la transformation auto-catalytique rapide du précurseur A en surface de grains) en B. k_2 (et plus généralement $k_2 A_0$) est directement proportionnelle à la pente normalisée de la section linéaire de la courbe après la phase d'induction, où A_0 représente la concentration initiale normalisée de gaz sursaturé dans l'échantillon.

k_1 , k_2 et A_0 ont été déterminées pour les 14 essais. La Figure 41 présente l'ensemble des résultats numériques pour les constantes k_1 , k_2 et A_0 ainsi que les écarts modèle/mesure associés.

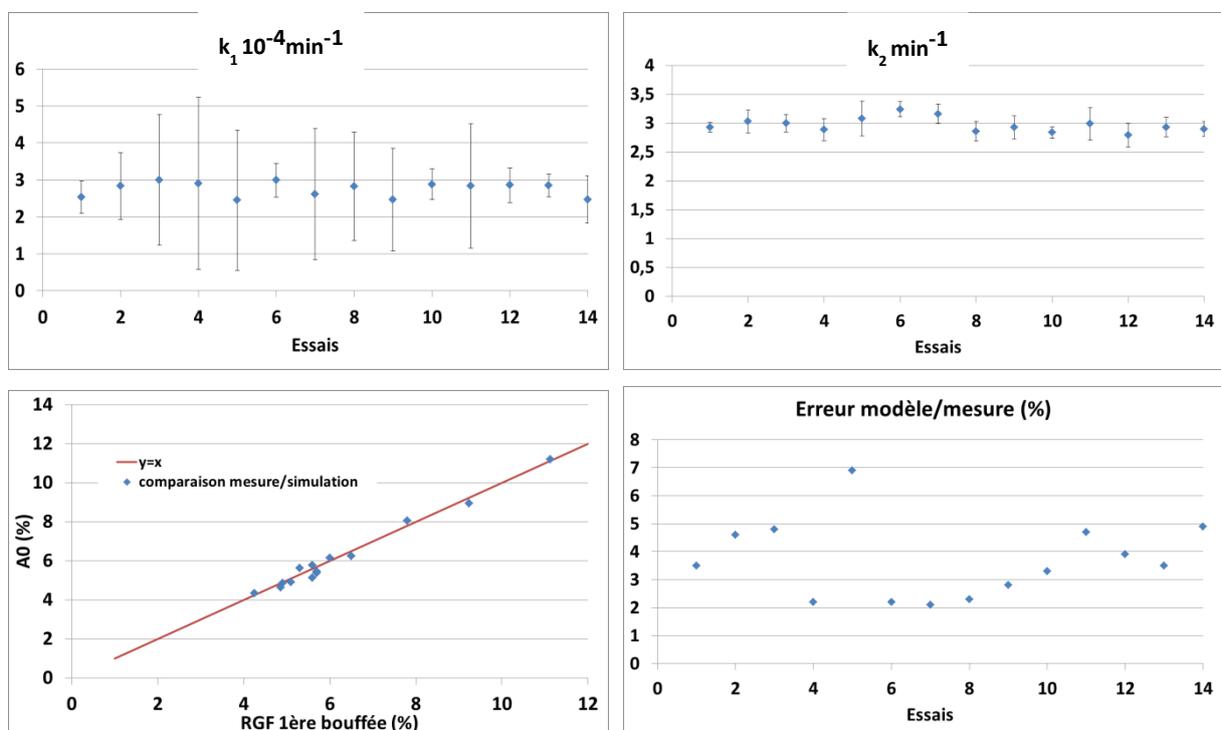


Figure 41 : Constantes k_1 , k_2 A_0 ainsi que l'écart modèle/mesure associé des 14 essais modélisés

Les valeurs k_1 et k_2 sont reproductibles sur l'ensemble des essais modélisés. Ceci est une condition indispensable puisque ce sont des constantes cinétiques. Ainsi, dans ces conditions expérimentales :

- k_1 vaut en moyenne $2,75 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, intervalle de confiance à 95%: $[2,64 \cdot 10^{-4} ; 2,86 \cdot 10^{-4}]$
- k_2 vaut en moyenne $2,97 \text{ min}^{-1}$, intervalle de confiance à 95% : $[2,90 ; 3,04]$.

k_2 est beaucoup plus élevée que k_1 (environ 10 000 fois plus). Cette observation est cohérente avec le modèle décrit, à savoir avec une seconde étape beaucoup plus rapide que la première. Il existe une

corrélation entre les résultats du modèle et les mesures expérimentales. Les erreurs, évaluées avec la méthode des moindres carrés, sont inférieures à 7% (inférieure à l'erreur de mesure expérimentale du relâchement). De plus, dans toutes les données analysées ici, $k_1 \ll k_2 * A_0$, l'étape de nucléation lente est donc bien séparée temporellement de l'étape de polymérisation rapide.

V.3.C) Discussion

Tout d'abord, les coefficients A_0 des essais modélisés sont cohérents avec les mesures expérimentales du relâchement de la 1^{ère} bouffée. A_0 décrit correctement la concentration initiale normalisée de gaz sursaturés dans l'échantillon : la quantité de gaz effectivement libérée entre 600°C et 800°C.

Les essais étudiés ici ont été choisis afin qu'ils soient les plus inter-comparables possible entre eux, comme décrit en début de chapitre. Bien sûr, ils diffèrent de par leur taux de combustion, leur historique en réacteur et leur temps d'entreposage, etc. Néanmoins, les résultats numériques pour les constantes cinétiques sont cohérents pour tous les essais.

En outre, comme déjà discuté plus haut dans l'étude de la base de données MERARG, les essais 3, 7 et 8 ont été réalisés sur des échantillons de combustibles irradiés provenant du même crayon combustible. Dans ce cas, seul le temps d'entreposage diffère entre ces trois essais : ils permettent donc une meilleure inter-comparaison. Le Tableau 9 rassemble le temps d'entreposage (noté « Stockage »), A_0 fraction disponible pour le relâchement (déterminé d'après le modèle cinétique) et le niveau de relâchement de la 1^{ère} bouffée, mesuré expérimentalement.

Tableau 9 : spécification des essais 3, 7 et 8 (provenant du même crayon combustible)

Essais	BU (GWj/tM)	Stockage (j)	A_0 (%)	1 ^{ère} bouffée exp. (%)
3	76,941	2627	6,14	6,0
7	76,941	3317	8,94	9,24
8	76,941	1137	4,64	4,86

On constate sur ces 3 essais que le niveau de relâchement et A_0 croissent avec le temps d'entreposage et ceci pour 3 échantillons provenant du même crayon combustible. Ceci vient tout d'abord consolider l'hypothèse d'un relâchement assisté par le recuit des défauts d'auto-irradiation α et indique que l'auto-irradiation α serait bien à l'origine de la production de la concentration A_0 de précurseurs, à savoir le réservoir de gaz de fission disponible pour le relâchement.

Avec une concentration plus élevée de défauts créés par auto-irradiation α , le réservoir, devenu accessible par ces phénomènes, est lui aussi plus grand. L'analyse de ces essais et du relâchement

expérimental au cours de la première bouffée des différents échantillons dans MERARG est cohérente avec cette hypothèse.

De plus, cette étape cinétique est cohérente avec le mécanisme de recuit de défauts d'auto-irradiation α envisagé par Staicu et déjà mentionné en début de chapitre. Dans son étude, Staicu décorrèle les différentes recombinaisons des paires défauts/anti-défauts en fonction de la température. Entre 600°C et 800°C, il se produit une recombinaison entre interstitiel et lacune d'uranium, ce qui est également compatible avec le type de défauts créés par auto-irradiation α au cours du stockage. Cependant, dans ce type d'analyse, nous ne pouvons pas traiter la pastille de combustible comme un objet homogène vis-à-vis des mécanismes. La distribution radiale des défauts en cœur de pastille et dans la région du RIM où l'auto-irradiation est quantitativement différente en raison des hétérogénéités du taux de combustion mais aussi en raison de la taille et de la morphologie des grains et des caractéristiques de porosité. Pour des raisons proches, nous devons aussi admettre que l'effet de l'auto-irradiation α lors de l'entreposage devrait en principe dépendre de la coordonnée radiale.

VI) Conclusion

L'étude menée sur combustible irradié a permis de mettre en lumière une corrélation entre le niveau de relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C et le temps d'entreposage de l'échantillon combustible. Nous avons démontré la forte corrélation entre la durée de l'entreposage du combustible et la quantité de gaz de fission initialement présente dans les réservoirs disponibles pour le relâchement à 600-800°C. Par ailleurs, les phénomènes prépondérants ayant lieu pendant l'entreposage sont liés à l'auto-irradiation α .

L'auto-irradiation α a pour effet principal la création de défauts et l'accumulation de contraintes. Cet effet d'auto-irradiation est cependant radialement inhomogène et susceptible de donner lieu à des effets spécifiques en fonction de la microstructure locale de la pastille de combustible.

Afin de comprendre ces spécificités, dans la suite de ce document il nous semble important d'étudier, par des expériences adaptées, l'influence des différentes microstructures présentes dans la pastille du combustible sur les phénomènes d'irradiation, et plus spécifiquement pour chaque type d'irradiation simulant l'effet des fissions et de l'auto-irradiation. Il nous a semblé intéressant d'étudier des échantillons aux caractéristiques de porosité, granularité et état de contraintes variées, soumis à l'irradiation avec des faisceaux de particules α , mais aussi implantés avec des gaz rares (Xe) et d'autres éléments simulant les produits de fission (i.e des ions I).

Les différentes microstructures initiales mais aussi les différents types d'irradiation peuvent donner lieu à des comportements particuliers, en mesure de séparer spatialement au sein de l'échantillon les effets

des mesures intégrales de la fraction de gaz de fission relâchée entre 600 et 800°C. Ainsi plusieurs questions se posent :

- Doit-on postuler un seul mécanisme de recuit de défauts comme origine du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C comme certaines études antérieures le suggèrent ? Ce mécanisme serait-il indépendant des caractéristiques microstructurales locales de l'échantillon ?
- Une irradiation en régime électronique peut-elle induire un relâchement accru de gaz de fission entre 600 et 800°C ? Peut-elle modifier la microstructure initiale de l'échantillon ? Est-elle susceptible de donner lieu à des effets spécifiques dans des échantillons de morphologies initiales différentes ?
- La modification des distributions de ces défauts engendrée par des irradiations séquentielles ou simultanées est-elle un facteur dans le mécanisme de la mobilité des gaz de fission dans cette gamme de température ?
- Si la microstructure de l'échantillon a un effet sur au moins l'une des deux étapes de notre modèle cinétique, peut-on exclure la zone de RIM du phénomène de relâchement intermédiaire ?

Afin de répondre à ces questions, une méthodologie pour séparer les effets avec des matériaux modèles a été développée. Le chapitre suivant s'efforcera de présenter les choix opérés ainsi que les fabrications et les caractérisations inhérentes à sa réalisation.

Chapitre 3

Chapitre 3 : Méthodologie sur matériaux modèles

I) Introduction

La céramique de combustible irradiée dans un réacteur nucléaire, objet de notre attention, présente une très grande complexité chimique, microstructurale, liée notamment aux caractéristiques de l'irradiation. Cette céramique possède donc des structures locales liées aux hétérogénéités initiales ou bien aux modifications induites par l'irradiation (fissions, captures, accumulations de défauts, ...). Il est alors intéressant de comprendre comment ces hétérogénéités et structures surgissent, et comment elles évoluent avec le temps pour expliquer les comportements cinétiques du système. Bien qu'il soit parfois simple de comprendre pourquoi une hétérogénéité ou une microstructure puisse se produire dans des systèmes à l'équilibre, l'organisation découlant des interactions coopératives entre plusieurs des éléments de notre système-pastille maintenu hors d'équilibre est plus insaisissable ; pourtant, nous sommes intéressés par les propriétés de l'ensemble de ces éléments qui possèdent des caractéristiques structurales et des propriétés physiques en principe (et très souvent) différentes de celles des éléments pris individuellement.

La description, avec un modèle cinétique en deux étapes, proposée dans le chapitre précédent, permet une description simple du scénario de relâchement de gaz de fission à température intermédiaire et fournit à un ingénieur des outils de quantification et de prédiction du phénomène. Cependant, cette description de type cinétique ne décrit pas le rôle des hétérogénéités et des microstructures spécifiques présentes dans la céramique. Or, une compréhension de ces facteurs est sans doute une étape nécessaire pour mieux appréhender les mécanismes élémentaires mis en jeu et fournir à terme des leviers pour améliorer les caractéristiques (chimie, morphologie, microstructure, ...) des combustibles dans les développements futurs afin de fournir plus de sécurité et de performances.

Nous avons déjà soulevé un certain nombre de questions en conclusion du chapitre 2. Pour essayer de répondre à ces questions, une étude directement sur le combustible irradié n'est pas réellement envisageable en raison de la complexité des mécanismes mis en jeu, ainsi que de leurs échelles d'espace

et de temps. En effet, le combustible irradié est le siège de nombreux phénomènes complexes, qu'ils soient chimiques, mécaniques ou encore thermodynamiques et cinétiques : il ne s'agit pas d'un système à l'équilibre, mais d'un système en évolution. De plus, les études sur combustible irradié nécessitent une organisation très lourde et sont parfois irréalisables faute d'équipement pouvant accueillir ce genre d'échantillons dans des conditions de sécurité. Enfin, il est très difficile d'avoir des échantillons de combustible irradié parfaitement inter-comparables pour des études paramétriques. En conséquence, les effets spécifiques de facteurs tels que la morphologie, la porosité, l'effet de dommage associé à l'irradiation peuvent être analysés à partir d'expériences plus simples sur des systèmes modèles où les caractéristiques intéressantes sont isolées et optimisées autant que possible. C'est pourquoi dans cette deuxième partie du travail de thèse nous avons eu recours à des systèmes modèles. Ils permettent une étude à effets séparés des phénomènes et réduisent fortement les contraintes expérimentales. Ils ne remplacent pas le système original et la complexité de ses phénomènes émergents, mais ils permettent de comprendre le rôle spécifique de certains facteurs.

Dans un premier temps, ce chapitre présentera notre démarche sur matériaux modèles, afin d'étudier l'effet de la microstructure sur l'auto-irradiation α et le relâchement de gaz de fission. L'autre aspect que nous avons voulu étudier est l'impact d'irradiations séquentielles et simultanées sur les contraintes locales engendrées dans les échantillons implantés. Les besoins en échantillons modèles seront donc clairement établis. Leurs méthodes de fabrication, les résultats des caractérisations ainsi que leurs conditions d'irradiation seront détaillés.

II) Méthodologie

La démarche développée a pour but premier d'étudier l'influence de l'auto-irradiation α sur le comportement du gaz Xe présent dans le combustible ainsi que son relâchement. Pour ce faire, 3 axes de travail ont été développés en parallèle. La Figure 42 schématise notre démarche expérimentale. Les trois paragraphes suivants détaillent les étapes de ces 3 axes de travail.

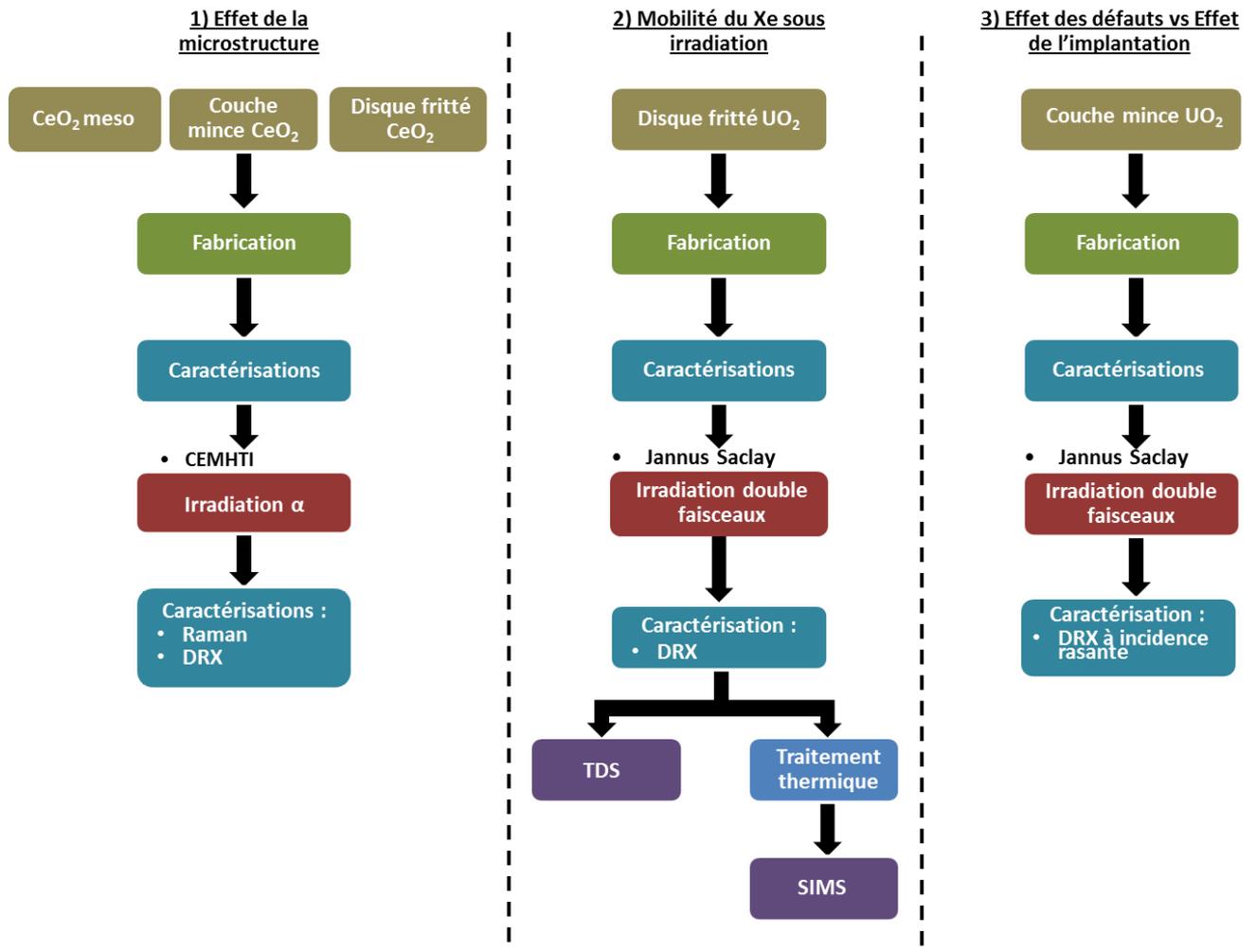


Figure 42 : Méthodologie de travail sur matériaux modèles

II.1) L'influence de la microstructure

Afin d'étudier l'influence de la microstructure sur le comportement des échantillons soumis à une irradiation α , des couches minces mésoporeuses ont été synthétisées. L'intérêt de ce système est d'obtenir des échantillons fortement divisés sans que les contraintes mécaniques engendrées dans une cristallite puissent se propager aux cristallites voisines. Il s'agit donc d'un système très différent d'une couche mince produite par pulvérisation cathodique, où l'interaction couche-substrat et les contraintes relatives entre nanocristaux lors de la croissance de la couche aboutissent inévitablement à l'existence de contraintes mécaniques entre tous ces éléments. Les systèmes mésoporeux sont donc en mesure de capter le problème d'accumulation de défauts suite aux irradiations dans des régions à forte porosité tels les structures de type HBS (ou RIM) mais se différencient vis-à-vis des caractéristiques mécaniques de la région HBS pour l'incapacité à transmettre des contraintes intergranulaires. La compréhension des propriétés mécaniques de la région HBS nécessite donc la comparaison entre des systèmes denses et

poreux nanocristallins. Cependant, ces objets sont dotés d'une très grande surface spécifique en mesure d'échanger très facilement de l'oxygène avec l'atmosphère ambiante. Dans le cadre de composés dotés d'états de valence multiples, l'état de valence maximum est en principe privilégié, ce qui pose un problème dans le cadre spécifique de l' UO_2 . Afin de stabiliser la structure fluorine caractéristique du combustible nucléaire nous avons donc dû remplacer l'atome d'uranium par du Ce, l'état de valence maximum de l'oxyde de Ce correspondant exactement à une structure fluorine, très proche de celle de UO_2 vis-à-vis de sa grande résistance à l'irradiation [110][112]. En outre, son utilisation permet des manipulations expérimentales aisées auprès d'installations expérimentales qui n'acceptent pas de matière nucléaire.

Dans une deuxième étape, nous avons aussi étudié des couches minces nanocristallines produites par pulvérisation cathodique de taille de cristallites comparables mais sans porosité significative et où les contraintes intergranulaires avec le substrat peuvent être significatives. Dans ces systèmes, les contraintes mécaniques peuvent se propager à travers des longueurs importantes et interagir avec les changements caractéristiques engendrées par le dommage et l'implantation produits par des faisceaux d'ions de haute énergie.

Dans une troisième étape nous avons également pris en considération des échantillons microcristallins denses représentatifs de la céramique nucléaire vierge. Au cours de la deuxième et de la troisième étape nous avons mené l'étude à la fois sur CeO_2 et sur UO_2 . C'est dans ce contexte que nous avons essayé de quantifier précisément l'impact de l'oxydation d' UO_2 dans la région proche de la surface de l'échantillon.

Afin de recréer les conditions de dommage et d'implantation caractéristiques d'une céramique UO_2 entreposée après passage en réacteur, plusieurs types d'irradiation se révèlent nécessaires : l'auto-irradiation α décrite au chapitre précédent est l'effet couplé d'un noyau de recul d'une énergie d'environ 100 keV créant beaucoup de déplacements et d'une particule alpha d'environ 5-6 MeV.

Afin de séparer les effets de ces deux types d'irradiation, nous avons d'abord étudié l'effet de la seule irradiation α . Nous avons étudié les effets balistiques du noyau de recul sur la structure et la microstructure des échantillons dans une autre partie plus spécifique à l'implantation avec du Xe et détaillée dans la section suivante.

Dans cette partie dédiée à l'effet de l'irradiation α , les échantillons ont été caractérisés avant et après irradiations par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman. La profondeur d'analyse de ces deux techniques de caractérisation est de l'ordre du micromètre ou bien limitée par l'épaisseur des couches. Ainsi, il est judicieux de diminuer l'énergie d'irradiation à 800 keV afin d'avoir un effet de

l'irradiation suffisamment marqué dans la couche déposée ou bien dans les premiers micromètres de l'échantillon.

II.2) Mobilité et relâchement du Xe induit par une irradiation en régime électronique

Afin d'étudier le mécanisme du relâchement du xénon induit par une irradiation en régime électronique (voir annexe G), des disques frittés d'UO₂ ont été synthétisés. Ces échantillons ont subi une implantation ionique avec des atomes de xénon en régime balistique. Cela a pour but d'introduire une concentration initiale de xénon dans l'échantillon et donc de constituer le marqueur à étudier. Un second faisceau ionique en régime électronique (iode d'énergie cinétique de 16 MeV) a été utilisé afin de simuler la création de défauts induits par l'auto-irradiation α . Ce second faisceau a pour seul objectif de créer des défauts dans la couche implantée en xénon, mais il est également en mesure de modifier la distribution des ions Xe implantés. C'est pourquoi nous avons étudié séparément les effets structuraux et microstructuraux de la simple implantation par du Xe, puis l'effet de l'implantation séquentielle et simultanée de l'irradiation avec les deux faisceaux d'ions. Ces trois études permettent de comprendre les effets respectifs des différentes irradiations, l'influence sur la distribution spatiale du Xe, mais aussi de positionner nos résultats par rapport à d'autres expériences d'irradiation d'UO₂ réalisées uniquement à haute ou basse énergie. Des échantillons d'UO₂ dotés de morphologies différentes (couches minces denses et céramiques polycristallines) ont ainsi été caractérisés par diffraction des rayons X avant et après irradiations afin de mettre en évidence les changements de structure et microstructure induits par les irradiations. D'autre part, afin de caractériser les profils d'implantation et l'effective capacité de relâcher le gaz implanté dans la gamme de température d'intérêt, deux techniques d'analyse supplémentaires ont été mises en œuvre :

- Post-mortem, à l'aide de la mesure du profil d'implantation par SIMS avant et après un traitement thermique,
- *Operando*, pendant un transitoire thermique, par spectrométrie de thermo-désorption (TDS)

II.3) Séparation entre les effets microstructuraux engendrés par le dommage et les effets liés à l'implantation des ions pendant les irradiations

Dans la partie précédente, les ions iode utilisés pour créer des défauts vont également s'implanter dans les disques frittés d'UO₂. Néanmoins, les ions de ce faisceau s'implanteront plus profondément dans l'échantillon en accord avec les prédictions des simulations SRIM [113]. Afin de s'assurer que les effets observés par cette irradiation sont dus à la création de défauts et non à l'implantation des ions de ce même faisceau, il a également été utilisé des couches minces UO₂ polycristallines. L'épaisseur de ces couches a été choisie de sorte que l'implantation xénon se fasse dans la couche d'UO₂ tandis que les

ions du faisceau iode en régime électronique s'implanteront dans le substrat tout en produisant de l'endommagement dans la région sondée. Ainsi, seuls les défauts caractéristiques du passage des ions auront un effet sur la microstructure et la distribution de Xe dans la couche mince. Ces couches minces d' UO_2 subiront donc les mêmes implantations/irradiations que les disques frittés de la section précédente. Ils seront ensuite analysés par DRX à incidence rasante. Cette technique permet, en variant l'angle du faisceau incident, une analyse en contrôlant la profondeur sondée au sein de la couche mince.

Par ailleurs, une étude comparative avec des couches minces denses polycristallines et des céramiques microcristallines de CeO_2 a été menée en parallèle pour caractériser d'éventuelles signatures d'oxydation superficielle de composés à base d'U, phénomène en revanche absent dans les composés à base de Ce.

II.4) Récapitulatif des échantillons étudiés

Les échantillons utilisés sont :

- les disques frittés UO_2 ,
- les disques frittés CeO_2 ,
- les couches minces CeO_2 polycristallines,
- les couches minces UO_2 polycristallines.
- les couches minces CeO_2 mésoporeuses

La fabrication et la caractérisation de ces échantillons ainsi que les conditions expérimentales de ces implantations/irradiations sont décrites dans la suite de ce chapitre.

III) Les échantillons

III.1) Fabrication

III.1.A) Disques UO_2 frittés

La fabrication des pastilles d' UO_2 frittées a eu lieu au laboratoire du Combustible Uranium (LCU) au CEA Cadarache. Le protocole de fabrication est similaire au protocole de fabrication industrielle présenté dans le chapitre 1 [114]. La fabrication des pastilles est détaillée en Annexe C.

Les pastilles utilisées ont été fabriquées avec le lot CARLOT2015, contenant un très grand nombre de pastilles d'UO₂. Des disques de 500 µm d'épaisseur sont suffisants. Ainsi, seulement 2 pastilles du lot de fabrication ont été utilisées, cela permet une meilleure reproductibilité des échantillons. Les pastilles n°9 et n°10 de la fabrication, détaillée en Annexe C, ont été utilisées car elles ont la même porosité fermée, présenté dans la section caractérisation de ce chapitre

Ces 2 pastilles sont coupées en disques d'environ 700 µm d'épaisseur. Les disques ainsi obtenus ont subi 2 étapes successives de polissage et de recuit des défauts de polissage :

- polissage au papier 1200 puis recuit à 1700°C pendant 24h,
- polissage OPU suivi d'un recuit à 1400°C pendant 2h afin d'avoir une surface de qualité suffisante pour les irradiations.

La Figure 43 présente une image MEB de la surface après le recuit à 1700°C.

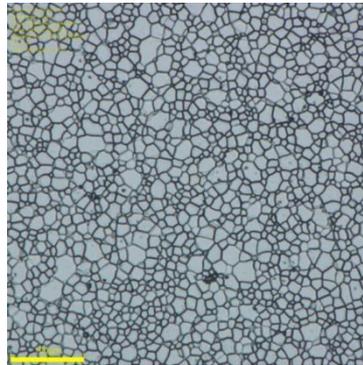


Figure 43 : Image d'un disque UO₂ après polissage au papier 1200 et recuit à 1700°C pendant 24h

Les caractérisations de ces échantillons de deux pastilles montrent que leurs densités, leurs fractions de porosité ouverte et fermée ainsi que la taille de leurs grains (~ 10 µm) sont cohérentes avec les caractéristiques du combustible vierge industriel. La Figure 44 montre la surface après le recuit à 1400°C pendant 2h, étape nécessaire pour recuire les défauts créés par le polissage OPU.

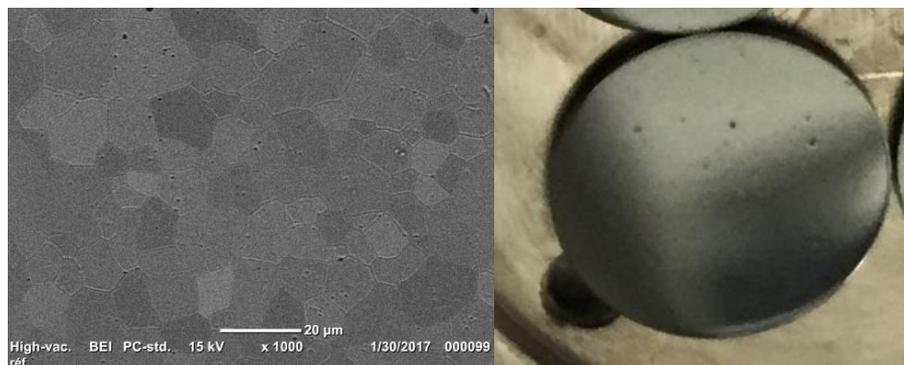


Figure 44 : a) Image MEB d'un disque UO₂ après polissage OPU et recuit à 1400°C pendant 2h ; b) Disque UO₂ après polissage OPU et recuit à 1400°C pendant 2h

L'opération de polissage réduit l'épaisseur des échantillons jusqu'à environ 500 μm d'épaisseur. Les surfaces des échantillons sont de qualité suffisante pour des mesures par DRX. L'analyse des figures de pôle de ces échantillons céramiques montre une texturation préférentielle des grains suivant les directions de type $\langle 100 \rangle$. Cette texturation n'est pas modifiée par les irradiations, ce qui est compréhensible s'agissant d'irradiations n'intéressant qu'une épaisseur de l'ordre du micromètre tandis que la taille caractéristique des grains constituant ces céramiques est de l'ordre de la dizaine de micromètres.

Finalement, 24 disques d' UO_2 de 500 μm d'épaisseur ont été fabriqués à partir des pastilles n°9 et 10. Ils sont référencés d' UO_2_1 à UO_2_{24} .

III.1.B) Disques CeO_2 frittées

La fabrication des pastilles de CeO_2 frittées a eu lieu au laboratoire SPMS de l'Ecole Centrale de Paris. Elle consiste à broyer manuellement une poudre de CeO_2 pur à 99,99% dans un mortier en agate (Figure 45a). La poudre est mise en forme par pastillage à l'aide d'une presse hydraulique. Une pression de 300 MPa y est appliquée (Figure 45b). Une pression de 300 MPa y est appliquée (Figure 45b).



Figure 45 : a) Mélange de poudre dans un mortier, b) Poudre pastillée entre les 2 pions de la presse, c) Pastilles prêtes à être frittées

Le diamètre des pastilles avant frittage est de 13 mm (Figure 45c). Les pastilles dites « crues » sont alors frittées à 1300°C pendant 2h. La Figure 46 montre le taux de densification de CeO_2 pendant le frittage en fonction de la température pour 3 types de poudres [115]. Une poudre commerciale a été utilisée pour la fabrication de ces échantillons. 1300°C ne permet pas d'obtenir un taux densification maximum. Pourtant, cette température limite la vitesse de croissance de grains [116]. L'utilisation de la DRX pour

les analyses avant et post-irradiation nous oblige à limiter la taille des grains au détriment de la densité de l'échantillon (cf. annexe H).

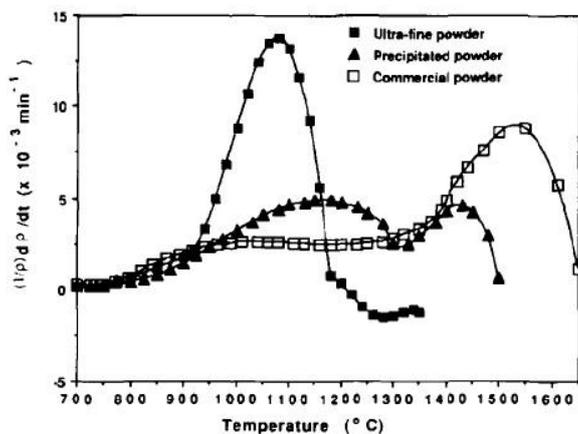


Figure 46 : Taux de densification de CeO_2 pendant le frittage en fonction de la température [115]

Après frittage, il est observé sur toutes les pastilles de petites taches sombres en surface (Figure 47).



Figure 47 : Pastille après frittage

Une observation au microscope optique (Figure 48a) et une cartographie EFI (Extended Focal Imaging pour une reconstruction d'image suivant la profondeur) permettent de montrer qu'il s'agit d'un défaut de planéité de la pastille. Localement, une partie de la matière a été arrachée (Figure 48b). Ces défauts devraient disparaître lors du polissage.

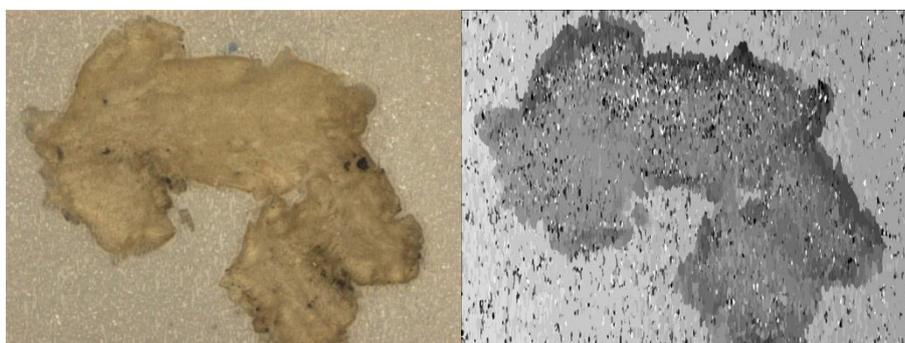


Figure 48 : a) Image EFI, b) Cartographie EFI

Les pastilles de CeO_2 sont polies au papier 1200 puis avec une solution colloïdale de diamant à $1\mu\text{m}$, afin d'aplanir leurs surfaces et éliminer la porosité ouverte.

La Figure 49 illustre l'image réalisée au MEB de la surface d'un disque CeO_2 après polissage. On observe la présence d'un grand nombre de pores de petite taille, ce qui est cohérent avec les mesures de densité. De plus, même s'il est difficile d'estimer la taille des grains, cette taille semble être inférieure à $10\mu\text{m}$, permettant alors une analyse fine par DRX.

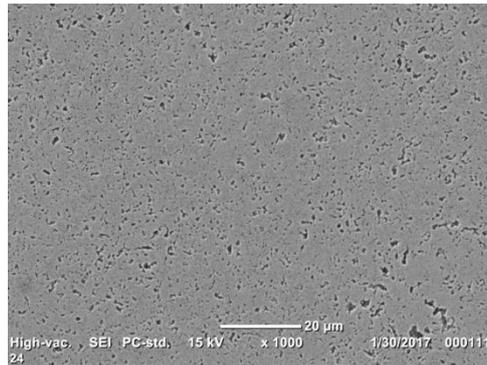


Figure 49 : Image MEB de la surface d'un disque CeO_2 après polissage

III.1.C) Couches minces UO_2 et CeO_2 polycristallines

Les couches minces polycristallines d' UO_2 et de CeO_2 ont été fabriquées dans le cadre d'une collaboration avec l'université de Bristol par DC Magnetron Sputtering (pulvérisation cathodique magnétron) [117]. La Figure 50 schématise le dispositif utilisé. Avec cette méthode, les couches minces polycristallines peuvent être déposées sur n'importe quel substrat. Il a été choisi d'utiliser un substrat Al_2O_3 monocristallin car sa température de fusion est élevée (dans le cas où des recuits de ces échantillons seraient réalisés). De plus, ce substrat présente l'avantage d'avoir un pic de diffraction aux rayons X facile à éliminer, ce qui permettra une étude plus aisée de ces couches à l'aide de cette technique. Ainsi, les couches minces d' UO_2 (respectivement de CeO_2) sont déposées sur un substrat Al_2O_3 de dimensions $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0,5\text{ mm}$. Pour ce faire, dans une enceinte à faible pression d'argon ($7,2 \cdot 10^{-3}\text{ bar}$), une tension d'environ 300 V est appliquée entre une cible U (respectivement Ce) métallique (cathode) et le porte échantillon (anode). Cette tension génère un plasma froid d'argon qui vient pulvériser la cible. Les vapeurs métalliques ainsi créées se déposent sur le substrat fixé à la verticale de la cible métallique sur le porte échantillon. Une pression partielle d'oxygène de $2 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ est ajoutée à l'aide d'un régulateur de débit massique (RDM). Cette pression partielle d'oxygène permet d'oxyder le dépôt métallique en UO_2 (respectivement CeO_2). La mesure de l'épaisseur d'un premier échantillon test permet de caractériser la vitesse de déposition. La qualité cristalline du dépôt est suivie *in-situ* par diffraction d'électrons de haute énergie à incidence rasante (RHEED).

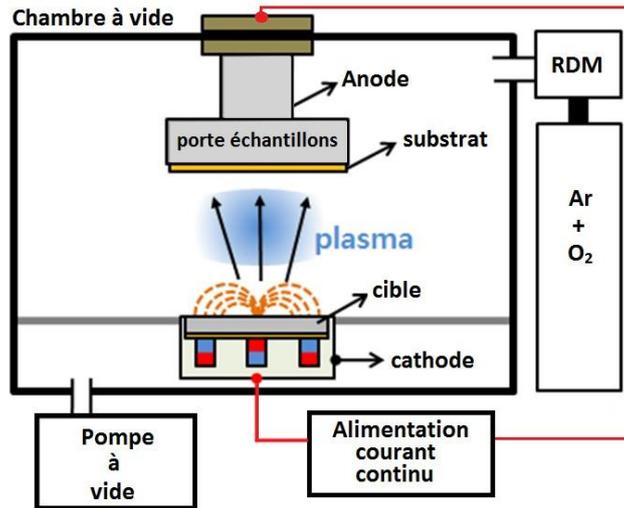


Figure 50 : Schéma de fonctionnement du dépôt par DC Magnetron Sputtering

Le Tableau 10 rassemble les grandeurs expérimentales utilisées lors de la synthèse des échantillons.

Tableau 10 : Caractéristiques de la synthèse des couches minces polycristallines

	CeO ₂	UO ₂
Cible	Ce	U
Température	ambiante	ambiante
Tension	264 V	301 V
Intensité	0,188 A	0,169 A
Pression Ar	7,5(3).10 ⁻³ bar	7,4(8).10 ⁻³ bar
P(O₂)	2,0(1).10 ⁻⁵ mbar	2,0(4).10 ⁻⁵ mbar
Vitesse de déposition	1,68(0) A° _{CeO₂} /s	1,05(5) A° _{UO₂} /s
Epaisseurs déposées	41 nm / 199nm	40 nm / 201 nm

III.1.D) Couches minces CeO₂ mésoporeuses

Les couches minces de CeO₂ mésoporeuses ont été fabriquées par dip-coating [118] dans le cadre d'une collaboration au Collège de France. Cette technique, développée par les équipes du Collège de France, consiste en une synthèse par voie liquide de micelles de CeO₂ de taille contrôlée à l'aide de copolymères. Le paragraphe suivant décrit brièvement la méthode de préparation de ces échantillons.

Une solution A est préparée avec 0,670 g de CeCl₃.7H₂O dans 5 ml d'éthanol et 0,75 ml d'eau. La solution est agitée pendant 1h. Une seconde solution B, composée de 100 mg de PS-b-PEO dissous dans environ 2,3 ml de THF, est également agitée pendant 1h afin d'homogénéiser la formation de micelles en solution. Le mélange des deux solutions (A+B) est remué pendant au minimum 24h. Des micelles sphériques (environ 30 nm de diamètre) se forment, dues au contraste entre les groupes hydrophiles et hydrophobes. Ces micelles sont entourées par des cations Ce(III) hydratés. Le film est déposé par dip-coating sur un substrat Si (Figure 51). L'épaisseur du film déposé dépend de la viscosité du dépôt et de

la vitesse d'extraction du substrat. Après ajustement, une vitesse d'extraction de 3 mm.s^{-1} est nécessaire pour obtenir des films d'environ 190 nm d'épaisseur. Cette épaisseur est un bon compromis pour, d'une part, avoir une couche suffisamment épaisse pour l'étudier sous irradiation par la suite, et, d'autre part, suffisamment mince pour qu'elle soit homogène sur toute la surface du dépôt. En effet, plus la couche est épaisse et plus le risque d'effet de bord peut apparaître, rendant la couche plus fine sur ses bords et plus épaisse en son centre.

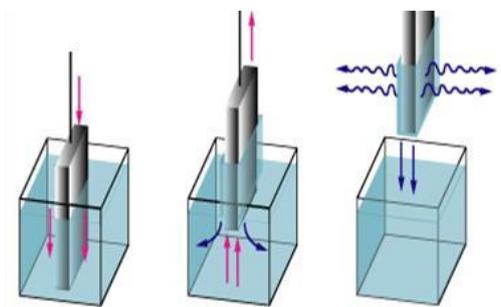


Figure 51: schéma de préparation d'un film mince par dip-coating

Les couches minces sont immédiatement recuites à 500°C pendant 15 min puis refroidies à l'air. Cela permet d'éliminer la phase organique. Suite au recuit, la couche est donc seulement composée de CeO_2 . La Figure 52 présente une couche mince mésoporeuse déposée sur un substrat Si monocristallin après recuit.



Figure 52 : Couche mince CeO_2 mésoporeuse sur substrat Si après recuit

Le Tableau 11 rassemble l'ensemble des échantillons fabriqués.

Tableau 11 : Récapitulatif des échantillons fabriqués

n° pastille	Mv.app. (g.cm^{-3})	Mv.app. (% MV.th)	Por.ouverte (%vol.)	Por.fermée (%vol.)
9	10,809	98,62	0,22	1,16
10	10,811	98,64	0,20	1,16

III.2) Caractérisations post fabrication

La densité des échantillons a été déterminée par mesure hydrostatique. L'ensemble des échantillons a été caractérisé par diffraction des rayons X. Cette technique permet de vérifier la cristallinité et en particulier de déterminer le paramètre de maille des échantillons. De plus cette technique permettra d'étudier le comportement de l'échantillon sous irradiation, en particulier comment la maille cristalline réagit à l'implantation et à l'irradiation (évolution du paramètre de maille, contrainte associée). Ces mesures post-fabrication serviront de référence aux mesures post-irradiation. Il est donc nécessaire de vérifier que les échantillons sont compatibles avec ce type de mesure.

III.2.A) Disques UO₂ frittés

Le Tableau 12 présente la mesure de la densité hydrostatique réalisée sur les pastilles 9 et 10 précédemment décrites.

Tableau 12 : Mesure hydrostatique réalisée sur les pastilles 9 et 10

n° pastille	Mv.app. (g.cm ⁻³)	Mv.app. (% MV.th)	Por.ouverte (%vol.)	Por.fermée (%vol.)
9	10,809	98,62	0,22	1,16
10	10,811	98,64	0,20	1,16

Mv.app est la masse volumique apparente de la pastille (présenté en g.cm⁻³ et en pourcentage de la valeur théorique). Les fractions volumiques de porosité ouverte et fermée ont été déterminées par mesure hydrostatique et sont également présentées (respectivement Por.ouverte et Por.fermée). Ces pastilles ont une densité supérieure à la densité des pastilles industrielles (de l'ordre de 95%). Ceci s'explique par le fait qu'aucun porogène n'a été ajouté à la poudre UO₂ lors de la fabrication comme il est habituellement fait dans l'industrie.

La Figure 53 présente le diagramme DRX de l'échantillon UO₂_1 en configuration Bragg-Brentano.

La courbe noire est la mesure expérimentale, la courbe rouge est l'affinement de Rietveld et la courbe bleue est le résidu associé.

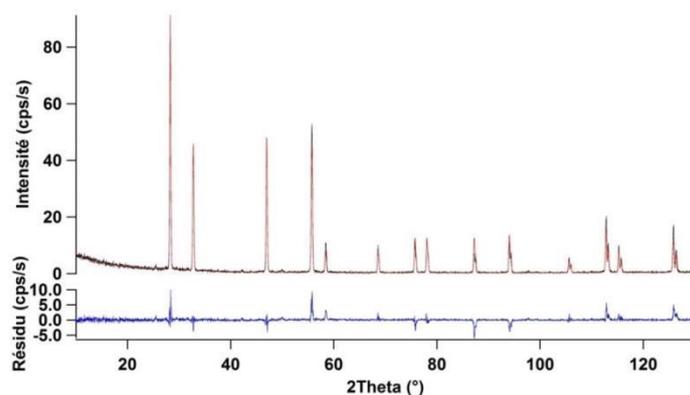


Figure 53 : Caractérisation DRX de l'échantillon UO₂_1 en configuration Bragg-Brentano

Les grains sont de grande taille (~ 10 µm de diamètre) et cela a pour conséquence de réduire la statistique des orientations cristallines. C'est ici la limite de la diffraction sur poudre où toutes les orientations cristallines doivent être représentées de manière équiprobable. C'est pourquoi, le résidu montre des intensités relatives de pic non parfaitement affinées (erreur de l'ordre de 10% dans le pire des cas). Toutefois, la position des pics et leurs largeurs sont correctement affinées, paramètres qui seront analysés post-irradiation. Le paramètre de maille résultant est de 5,472(1) Å, cohérent avec le paramètre de maille théorique, 5,4712 Å [16].

III.2.B) Disques CeO₂ frittés

Le Tableau 13 présente rassemble les caractéristiques des disques CeO₂. Après frittage, la densité moyenne des échantillons est relativement élevée : 87,2(4) %. Cette densité est cohérente avec le protocole de frittage adopté. La mesure du paramètre de maille est cohérente avec le paramètre de maille théorique 5,411 Å [119].

Tableau 13 : Caractéristiques des échantillons CeO₂

Echantillon	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Masse (g)	Volume (mm ³)	Masse volumique (g/cm ³)	%densité théorique	%densité théorique moyenne	Paramètre de maille (Å)
a	2,29	11,97	1,623	257,70	6,30	87,29	87,2(4)	5,410(10)
b	2,1	11,98	1,502	236,71	6,35	87,96		
c	2,16	11,98	1,525	243,48	6,26	86,81		
d	2,16	11,98	1,534	243,48	6,30	87,31		
e	2,32	11,98	1,638	261,51	6,26	86,80		
f	2,41	11,98	1,732	271,66	6,38	88,38		
g	2,45	11,98	1,74	276,17	6,30	87,31		
h	2,3	11,97	1,605	258,82	6,20	85,94		
i	2,28	11,99	1,623	257,43	6,30	87,38		

III.2.C) Couches minces UO_2 et CeO_2 polycristallines

La Figure 54 montre une image MEB haute résolution de la surface d'une couche mince UO_2 ainsi que sa topographie 3D obtenue par microscopie à force atomique haute vitesse (HSAFM).

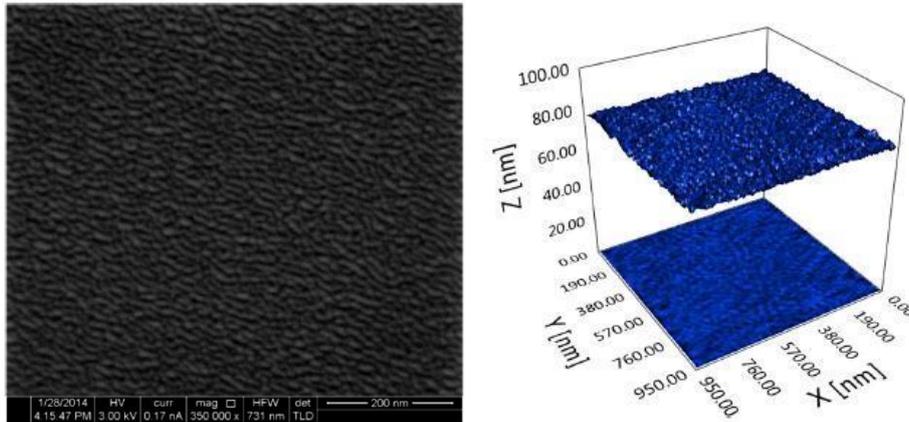


Figure 54 : Image MEB en électron secondaire haute résolution (gauche) et topographie 3D obtenue par HSAFM (droite) de la surface d'une couche mince UO_2

L'image MEB montre une taille de grain d'environ 10 nm. De plus une ondulation nanométrique est présente à la surface de l'échantillon. Cette observation est confirmée par la topographie 3D. La rugosité moyenne de l'échantillon est de 2,0 nm.

Les couches minces polycristallines d' UO_2 et de CeO_2 ont été caractérisées par DRX à incidence rasante [120]. La technique de DRX à incidence rasante (GID) est décrite en annexe H. Cette technique permet d'étudier des échantillons de faibles épaisseurs en s'affranchissant le plus possible de la mesure parasite du substrat mais aussi d'étudier la couche mince à différentes profondeurs. La Figure 55 présente le diagramme DRX d'un échantillon couche mince d' UO_2 de 200 nm d'épaisseur à $1,0^\circ$ d'incidence (profondeur sondée : ~ 50 nm) et à $2,485^\circ$ d'incidence (profondeur sondée : ~ 160 nm).

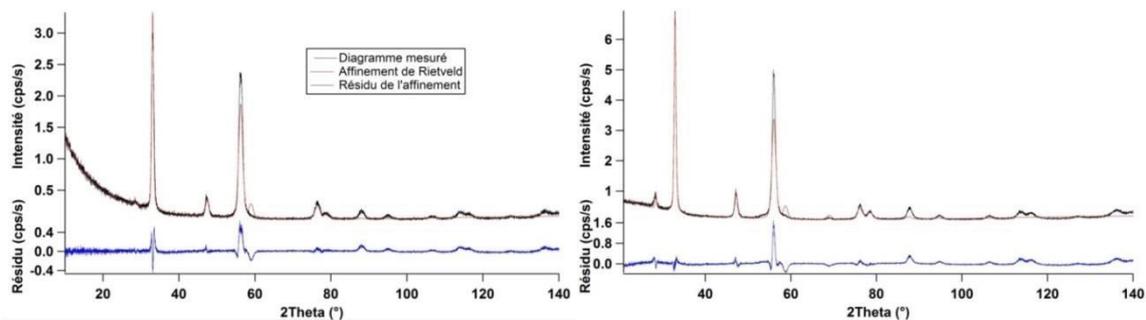


Figure 55 : Caractérisation DRX de l'échantillon SN901 (couche mince UO_2 polycristalline 200nm), incidence $1,0^\circ$ (gauche) et $2,485^\circ$ (droite)

Ces deux mesures DRX montrent un paramètre de maille de 5,468(2) Å (théorique : 5,471 Å). Toutefois, les rapports d'intensité entre les pics montrent que la couche mince est texturée : certaines orientations cristallines ont été privilégiées lors de la synthèse. Ceci se traduit comme précédemment par un important résidu dans l'affinement de Rietveld. Néanmoins, la position des premiers pics semble correspondre. Les deux autres couches minces UO₂ polycristallines d'épaisseur 200 nm (référencées SN902 et SN903) sont, elles aussi, texturées.

Les mêmes caractérisations ont été réalisées sur les couches minces de CeO₂ polycristallines. Les couches minces CeO₂ sont, elles aussi, très texturées. Le paramètre de maille est de 5,416(2) Å (théorique : 5,411 Å).

Ainsi, toutes les couches minces obtenues par pulvérisation cathodique d'UO₂ et de CeO₂ sont plus ou moins texturées. Il est inenvisageable d'effectuer sur ces couches des mesures DRX permettant un affinement de Rietveld. Toutefois, une analyse « pic à pic » est tout de même possible. Elle permettra une étude spécifique à l'orientation cristalline de la réflexion, grâce à la position, la largeur et la forme des pics. Enfin, une analyse par spectrométrie Raman peut également être réalisée. Il faut garder à l'esprit que le comportement sous irradiation des grains peut différer selon leurs orientations. Ainsi, ces échantillons seront plus difficilement comparables entre eux de manière quantitative.

III.2.D) Couches minces CeO₂ mésoporeuses

La mesure par DRX est effectuée avec un angle d'incidence de 1° (Figure 56). L'affinement de Rietveld montre que les échantillons sont d'excellente qualité pour l'analyse par DRX : le résidu est très faible.

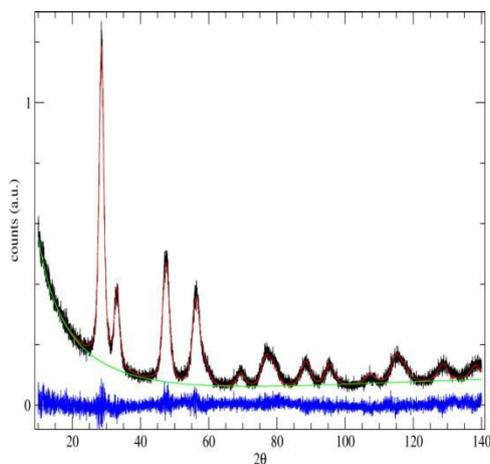


Figure 56: Diffraction aux rayons X à incidence rasante 1° (courbe noire), son affinement de Rietveld (courbe rouge) et le résidu (courbe bleue)

Compte tenu de la spécificité de ces échantillons, des techniques de caractérisations complémentaires ont été utilisées. La Figure 57 montre le résultat d'une mesure de réflectométrie X effectuée sur une couche mince CeO₂ mésoporeuse. Malgré la rugosité intrinsèque de la couche mésoporeuse, l'angle critique de l'échantillon peut être aisément mesuré à l'aide de cette technique. La mesure de l'angle critique permet de remonter à la densité de l'échantillon. L'angle critique mesuré est 0,227(1)°. Ainsi, la densité de la couche mésoporeuse n'est que 2,65 g.cm⁻³.

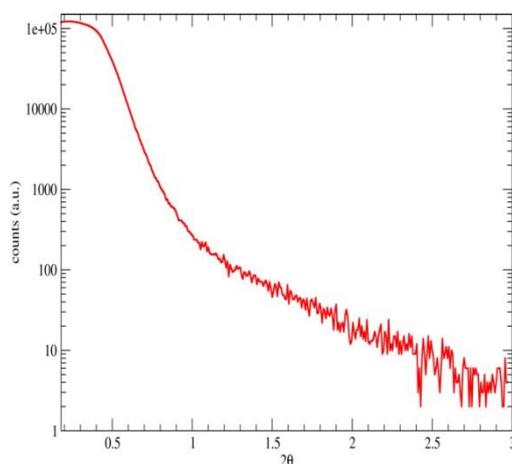


Figure 57: mesure par réflectivité X

La porosimétrie par ellipsométrie spectroscopique a été utilisée pour caractériser la distribution et la dimension des pores [121]. Dans ce type d'expérience, un flux de toluène, permettant de contrôler la pression relative de toluène dans l'air, est appliqué sur les films mésostructurés. La pression partielle est ajustée à l'aide d'un contrôleur de flux massique. Dans ce cas, l'ellipsométrie a été conduite à température ambiante (25°C) en utilisant l'isotherme d'adsorption-désorption du toluène après calcination à 500°C. Ainsi, la taille des pores est d'environ 20 nm. L'épaisseur de la couche est d'environ 190 nm. L'utilisation de toluène à la place d'eau permet la caractérisation de pores de plus grand diamètre. Ceci est principalement dû à leurs différences de tension de surface [122].

Une taille de cristallite d'environ 9,3 nm est obtenue par diffraction. Les échantillons ne comportent qu'une seule phase fluorine ($a = 5.410 \text{ \AA}$). La Figure 58 présente une image de la surface, réalisée à l'aide d'un MEB FEG (S440 de LEICA, 20kV). Pour cela, l'échantillon a été préparé en fixant un fragment du film mésoporeux sur une plaque d'aluminium à l'aide d'une couche de carbone conductrice. L'échantillon n'a pas été métallisé à l'or avant l'analyse pour ne pas modifier la structure de la surface du film mésoporeux.

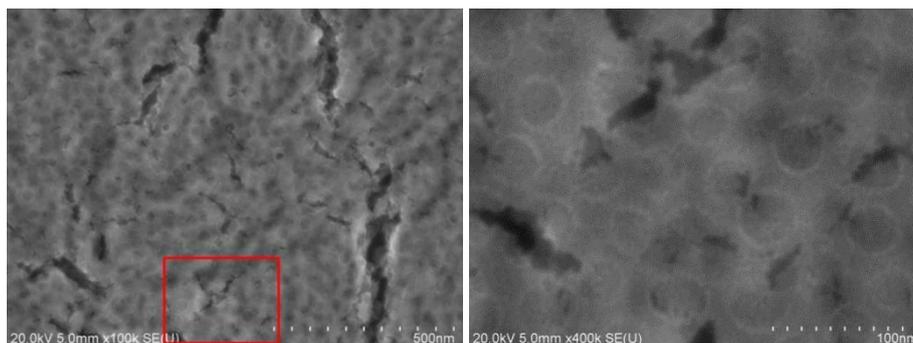


Figure 58 : image au MEB FEG de la surface d'une couche mince CeO₂ mésoporeux

Comme le montre la Figure 58, l'image de la couche confirme la taille des pores déterminée par ellipsométrie. La répartition des pores semble être homogène. La porosité des couches minces mésoporeuses est ouverte. Le Tableau 14 rassemble les caractéristiques des couches minces CeO₂ mésoporeuses.

Tableau 14: caractéristiques des couches minces CeO₂ mésoporeuses

	Mesure	Théorie
Taille des pores	~20 nm	/
Taille cristallites à incidence 0,7°	9,4(2) nm	Profondeur sondée 140 nm
Taille cristallites à incidence 1°	9,2(1) nm	Profondeur sondée 210 nm
Structure	Fm-3m	Fm-3m
Paramètre de maille	5,410(10) Å	5,411 Å
Densité de cristallite	7,222(18) g cm ⁻³	7,22 g.cm ⁻³
Densité échantillon	2,65 g.cm ⁻³	/
Porosité	63,3(3)%	/
Epaisseur total de la couche	~190(5) nm	/

III.3) Conclusion

Le Tableau 15 récapitule l'ensemble des échantillons disponibles pour cette étude. L'ensemble de ces échantillons constitue une base d'étude pour répondre aux problématiques exposées au début de ce chapitre. Les caractérisations réalisées sur ces échantillons ont permis de constituer l'état de référence de ces échantillons.

Tableau 15 : Récapitulatif des échantillons de cette étude

Rôle de l'échantillon		nombre type d'échantillon (%)	Paramètre de d'échantillon cristallite	Densité maille (Å)	Taille de
Effet microstructure	couche mince CeO ₂ mésoporeuse	6	5,411(10)	63,3	9,3 nm
	couche mince CeO ₂	6	5,416(2)	98,9	~80 nm
	disque CeO ₂	6	5,410(10)	87,2	~12 µm
Mobilité Xe sous irradiation	disque UO ₂	24	5,472(1)	98,6	~10 µm
Défauts vs implantation	couche mince UO ₂	3	5,468(2)	98,2	~90 nm

Les échantillons ont ensuite subi différentes séquences d'implantation ionique comme décrites dans la partie méthodologie de ce chapitre. Le paragraphe suivant décrira les différents types d'implantation ioniques utilisés.

IV) Les implantations/irradiations

IV.1) Irradiation α

Comme explicité précédemment, l'auto-irradiation α est l'effet couplé d'un noyau de recul d'une énergie d'environ 100 keV créant beaucoup de cascades de déplacements (irradiation en régime balistique) et d'une particule alpha d'environ 5-6 MeV (irradiation en régime d'irradiation électronique). Afin d'étudier l'effet de la particule alpha seule, une irradiation dédiée est utilisée. Les échantillons obtenus seront caractérisés avant et après irradiations par DRX et spectrométrie Raman. Comme décrit dans la partie II.1) de la méthodologie, l'énergie d'irradiation choisie est de 800 keV afin d'avoir un effet de l'irradiation suffisamment marqué dans le premier micromètre de l'échantillon.

Cette irradiation alpha a été réalisée au CEMHTI d'Orléans. Elle est décrite en Annexe F.

Un calcul SRIM nous indique qu'une particule α pénètre dans CeO₂ avec une trajectoire projetée d'environ 19 µm. Toutefois, SRIM est un logiciel de type Monte-Carlo qui prend en compte correctement les collisions binaires en régime balistique. Il est donc plus sujet à caution pour la prise en compte des effets collectifs propres au régime électronique caractéristiques des particules α et des ions I de haute énergie cinétique utilisés pour certaines de nos irradiations ([113]).

Les échantillons ont été irradiés à l'aide d'un faisceau ⁴He⁺ à 800 keV à température ambiante et à trois fluences : 10¹⁴ at/cm², 10¹⁵ at/cm², 3.10¹⁵ at/cm². Le Tableau 16 rassemble l'ensemble des conditions expérimentales des implantations ioniques réalisées au CEMHTI.

Tableau 16 : conditions expérimentales des implantations ioniques au CEMHTI

Particule	4He^+
Energie (keV)	800
Flux moyen (at/cm ² /s)	$2,3 \cdot 10^{11}$
Température	Ambiante

IV.2) Implantation double faisceau

Pour simuler l'effet, un faisceau ionique à haute énergie est utilisé : I^{7+} à 16 MeV. Le Tableau 17 rassemble les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire des deux faisceaux ioniques calculés à l'aide du logiciel SRIM [113]. Les pouvoirs d'arrêt d'une particule α à 5 MeV sont donnés à titre de comparaison. Pour l'irradiation, il a été choisi d'utiliser un ion lourd à haute énergie (plutôt qu'une particule α) afin de maximiser le nombre de défauts créé pendant l'irradiation tout en optimisant le freinage électronique.

Tableau 17 : Pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire des ions Xe^{2+} à 800 keV et I^{7+} à 16 MeV ainsi que de la particule α calculé à l'aide de SRIM [113]

	dE/dx_{elec} (keV/nm)	dE/dx_{nuc} (keV/nm)
Xe^{2+} 800 keV	0,85	3,42
I^{7+} 16 MeV	6,83	0,86
Particule α 5 MeV	0,31	$2,6 \cdot 10^{-4}$

La comparaison des pouvoirs d'arrêt présentés dans le Tableau 17 montre que le faisceau Xe^{2+} à 800 keV est très majoritairement en régime balistique et que le faisceau I^{7+} à 16 MeV, dans les 500 premiers nanomètres, est très majoritairement en régime électronique (Figure 59).

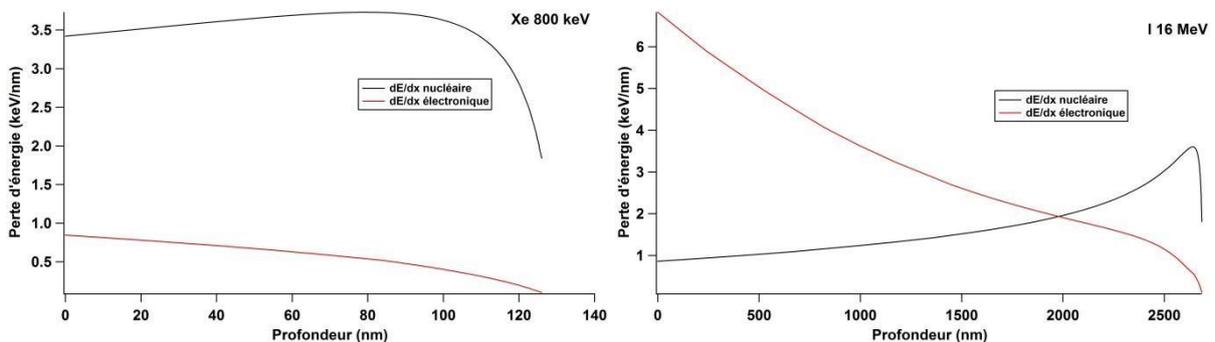


Figure 59 : Profils des pertes d'énergie nucléaire et électronique des faisceaux Xe 800 keV et I 16 MeV

La création d'un profil de concentration de xénon dans l'échantillon sera réalisée par implantation ionique à l'aide d'un faisceau Xe^{2+} à 800 keV. Cette énergie permet une implantation en limitant les interactions en régime électronique.

Ainsi, afin d'étudier l'influence d'une irradiation haute énergie sur le xénon implanté, trois séquences d'implantation/irradiation sont utilisées :

- une implantation Xe 800 keV, constituant simplement un profil xénon dans l'échantillon,
- une implantation Xe 800 keV suivie d'une implantation iode 16 MeV (régime électronique), afin cette fois-ci d'étudier le comportement du xénon sous une irradiation de type électronique dans les deux microstructures,
- une implantation Xe 800 keV et, simultanément, une irradiation iode 16 MeV, afin d'étudier un potentiel effet de synergie entre l'implantation et l'irradiation.

Ce protocole expérimental nécessite un implanteur double-faisceau. L'installation Jannus Saclay le permet. Cette dernière ainsi que les conditions expérimentales associées sont décrites en Annexe B.

La source xénon utilisée par l'installation Jannus Saclay est poly-isotopique. La sélection en masse est resserrée autour de l'isotope 131. Une simulation du profil de concentration de xénon a donc été réalisée à l'aide du logiciel SRIM pour le xénon 131. La Figure 60 montre le calcul SRIM du profil d'implantation xénon dans UO_2 . Ce calcul a été réalisé pour un faisceau Xe^{2+} à 800 keV dans de l' UO_2 de densité théorique $10,97 \text{ g/cm}^3$. Le calcul réalisé avec le faisceau I^{7+} à 16 MeV est donné à titre de comparaison.

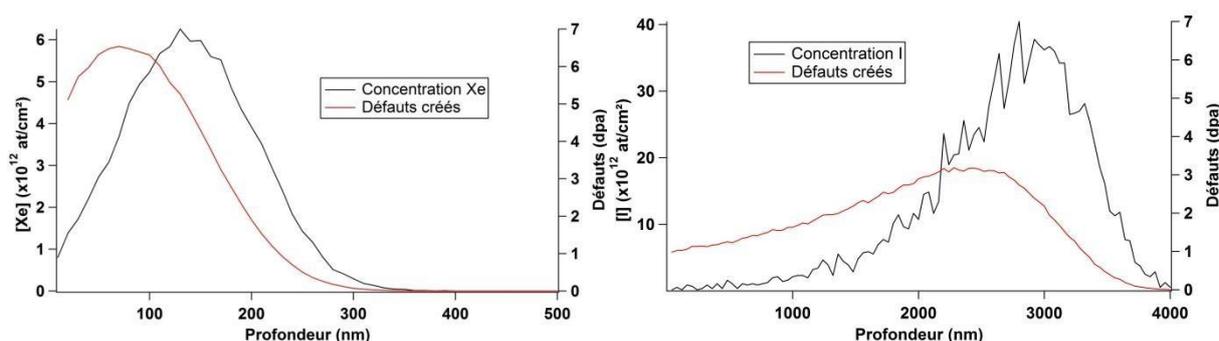


Figure 60 : Profils de concentration Xe (gauche), iode (droite) et défauts induits par l'implantation de $^{131}\text{Xe}^{2+}$ à 800 keV et $^{127}\text{I}^{7+}$ à la fluence de $1.10^{15} \text{ Xe/cm}^2$, calculés avec SRIM

Le calcul SRIM montre, dans les disques frittés d' UO_2 , une implantation quasi-gaussienne avec un pic d'implantation à environ 140 nm. Avec une fluence de 10^{15} at/cm^2 , la concentration maximum de xénon présente dans l'échantillon d' UO_2 fritté est de $6.10^{13} \text{ Xe/cm}^3$ (soit environ 0,08 % at.), ce qui correspond à un taux de combustion d'environ 8,5 GWj/tM. Ce taux de combustion reste faible en regard des taux

de combustions moyens du combustible en fin de vie (>50 GWj/tM). Néanmoins, à la lumière du flux maximum et du temps de faisceau accessibles dans Jannus, il s'agit de la fluence la plus élevée raisonnablement atteignable en regard du nombre important d'échantillons.

Avec un faisceau xénon de 800 keV, l'implantation a lieu très majoritairement dans les 200 premiers nanomètres des échantillons UO₂. Cette profondeur d'implantation permet une caractérisation de l'ensemble de la couche implantée par DRX et SIMS et une implantation principalement dans la couche mince (épaisseur 200 nm).

Désirant étudier l'effet de synergie entre l'implantation balistique et l'irradiation de type électronique, il est nécessaire d'avoir recours à une installation permettant l'utilisation de deux faisceaux ioniques simultanément. Dans cette installation, l'irradiation en régime électronique la plus énergétique est l'iode 16 MeV. A ce niveau d'énergie, les atomes d'iode s'implantent bien plus profondément que le xénon : seules les traces des ions iode agissent sur le xénon implanté.

La Figure 60 montre également le profil de défaut. Le combustible subit environ 1000 dpa lors d'une irradiation jusqu'à un taux de combustion de 40 GWj/tM [123]. Or, le calcul SRIM montre qu'une implantation à 10¹⁵ Xe/cm² engendre environ 7 dpa, ce qui équivaut à la quantité de défauts créés par une irradiation à un taux de combustion de 0,28 GWj/tM. Toutefois, il semblerait que la simulation SRIM surestime la concentration de défauts d'au moins un ordre de grandeur. En effet, un grand nombre de défauts est instantanément guéri. Cette observation est corroborée par l'étude de Staicu sur des échantillons dopés en émetteur alpha [102] et par la simulation par dynamique moléculaire de Van Brutzel [9]. Par conséquent, ce faisceau n'engendre donc que très peu de défauts et a pour rôle de créer un profil de concentration en Xe dans l'échantillon. De plus, dans les 500 premiers nanomètres, le faisceau iode semble créer peu de défaut (Figure 60). Néanmoins, la méthode de calcul de SRIM ne permet d'évaluer correctement les défauts créés par une irradiation en régime électronique [113].

De plus, un faisceau Xe en régime balistique entraîne une pulvérisation de surface des échantillons. Cette pulvérisation de surface est due aux cascades de collisions se propageant jusqu'à la surface et éjectant ainsi les atomes superficiels. Pour ce faire, il est nécessaire que l'énergie de collision atteignant l'atome superficiel soit supérieure à l'énergie de liaison du dit atome avec les atomes des couches inférieures. Haranger définit cette énergie de surface comme la moitié de l'enthalpie de vaporisation d'UO₂ à 300 K [124] : 2,68 eV. Seuls les atomes recevant un ion d'une énergie supérieure à 2,7 eV peuvent être pulvérisés. Le logiciel SRIM permet le calcul du nombre d'atomes pulvérisés par ion incident. Pour un atome de xénon de 800 keV incident, 7 atomes d'uranium et 13 atomes d'oxygène sont pulvérisés. Avec une densité atomique de 7,2.10²² at/cm³ pour UO₂, une épaisseur de 2,7 nm est abrasée pour une fluence de 10¹⁵ Xe/cm². Cette épaisseur abrasée peut être considérée négligeable devant

un pic d'implantation à 140 nm de profondeur et l'épaisseur de tous les échantillons. Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte ce phénomène.

IV.2) Biais de mesure sur le flux dans Jannus Saclay

Lors des implantations telles que décrites en Annexe B, deux séquences d'implantation n'ont pas pu être réalisées en première intention suite à une panne sur l'un des accélérateurs. De plus, lors des réparations, l'installation Jannus Saclay a observé que la mesure de flux, et donc de fluence, était erronée. Cette erreur est due à une non-conformité de la sonde de flux (cages de Faraday). Une démarche a été mise en place par l'équipe de Jannus afin d'évaluer ce biais de mesure [125].

L'erreur sur la dimension des cages de Faraday conduit à un facteur géométrique de 0,479 mais elle impacte également le principe de fonctionnement des cages. En effet, ces cages ne sont plus prémunies de l'émission secondaire produite par interaction entre le faisceau d'ions et les bords de la pièce en tantale (pièce dans la chambre d'implantation). Ces électrons (voire ces ions) viennent alors diminuer (respectivement augmenter) le flux apparent affiché par la sonde non-conforme. Par ailleurs, cette erreur de conception conduit à une dispersion élevée entre les valeurs affichées par les cages de Faraday de la sonde. Une mesure de flux indépendante a été développée par l'équipe de Jannus Saclay, basée sur la collecte des charges sur une cible électriquement isolée.

Une base de données a ainsi été constituée pour comparer des mesures apparentes sur sonde non conforme et des mesures sur collecteur. 57 faisceaux ont été testés avec les accélérateurs Epiméthée et Japet, et les éléments H, He, Fe, Ni, W et Au à différents états de charge, d'énergie et de condition de balayage.

Pour toutes les conditions testées, les flux apparents affichés par la sonde non-conforme sont surévalués. Les mesures sur cages de Faraday conduisent à un facteur de correction compris entre 0,4 et 0,8.

De plus, deux séquences d'implantation comportaient des échantillons témoins en zinc. Une mesure par spectrométrie de masse, associée à l'extraction totale du xénon implanté dans ces échantillons témoins, permet d'évaluer précisément le facteur de correction pour ces 2 séquences d'irradiation.

Concernant la première séquence, le facteur de correction est de 0,77. Ainsi, la dose réellement reçue par l'échantillon est de $3,85 \cdot 10^{13}$ Xe/cm², au lieu des $5 \cdot 10^{13}$ Xe/cm² initialement prévus. Cette mesure permet également de déterminer le rapport isotopique du xénon implanté. La dose réellement reçue en ¹³¹Xe seul est 0,275 fois la dose demandée. Les rapports isotopiques ⁿXe/¹³¹Xe sont :

- ¹²⁸Xe : 0,012015

- ^{129}Xe : 0,7527
- ^{130}Xe : 0,20193
- ^{132}Xe : 0,8258

Concernant la seconde séquence, le facteur de correction est de 0,58. Ainsi, la dose réellement reçue par l'échantillon est de $2,90 \cdot 10^{13}$ Xe/cm², au lieu des $5 \cdot 10^{13}$ Xe/cm² initialement prévus. Cette disparité avec la séquence précédente peut s'expliquer par le fait que ces séquences n'ont pas été réalisées le même jour. Or, les accélérateurs sont arrêtés chaque soir et redémarrés chaque matin. Ainsi, une modification des conditions de faisceau, en particulier de courant et de focalisation, modifient le biais de mesure et donc le facteur de correction associé.

La dose réellement reçue par le ^{131}Xe seul est 0,265 fois la dose demandée, ce qui est très proche de la dose en ^{131}Xe de la séquence précédente (-3,6%). Les rapports isotopiques $^n\text{Xe}/^{131}\text{Xe}$ sont :

- ^{128}Xe : négligeable
- ^{129}Xe : 0,08883
- ^{130}Xe : 0,14753
- ^{132}Xe : 0,9603

La sélection en masse est bien plus resserrée sur cette séquence. Malheureusement, il est impossible d'avoir une évaluation du facteur de correction sur le faisceau I par cette technique.

Les séquences d'irradiation ont été réalisées sur 3 jours. Le facteur de correction peut être considéré comme constant sur une journée d'expérience (sans arrêt et redémarrage de l'accélérateur). Ainsi, toutes les séquences réalisées le 01/09/16 ont pour facteur de correction 0,77 et toutes les séquences réalisées le 05/09/16 ont pour facteur de correction 0,58. Nous n'avons pas d'information supplémentaire concernant le facteur de correction des séquences d'implantation réalisées le 02/09/16.

Ce biais de mesure apporte une incertitude sur l'inter-comparabilité des échantillons du point de vue de la dose effectivement reçue. Toutefois, les 3 séquences d'implantations/irradiation devraient permettre une inter-comparaison qualitative, à défaut d'être quantitative.

V) Conclusion

Le Tableau 18 récapitule l'ensemble des échantillons disponibles pour cette thèse ainsi que les implantations et irradiations utilisées.

Tableau 18 : Récapitulatif des implantations/irradiations

Axe de travail	type d'échantillon	Implantation/Irradiation	
Effet microstructure	couche mince CeO ₂ mésoporeuse	Irradiation α	10 ¹⁴ at/cm ²
	couche mince CeO ₂		10 ¹⁵ at/cm ²
	disque CeO ₂		3.10 ¹⁵ at/cm ²
Mobilité Xe sous irradiation	disque UO ₂	Double faisceau	Xe seul
			Xe puis I
			Xe et I
Défauts vs implantation	couche mince UO ₂	Double faisceau	Xe seul
			Xe puis I
			Xe et I

Au cours de ce chapitre nous avons discuté et motivé les choix d'échantillons nécessaires pour appréhender l'influence de certaines caractéristiques microstructurales présentes dans les céramiques UO₂ irradiées en réacteur et susceptibles d'influencer le phénomène de relâchement de gaz qui nous préoccupe. Pour bien mener ce type d'analyses nous avons été conduits à étudier un nombre assez conséquent d'échantillons aux caractéristiques chimiques et microstructurales variées et dans des conditions d'irradiation multiples afin d'être en mesure de simuler la présence du gaz de fission et les défauts induits par l'auto irradiation □.

Les procédés de fabrication et les caractéristiques microstructurales des échantillons avant irradiation ont été décrits de façon succincte. Les choix techniques des caractérisations utilisées ont été également décrits et justifiés. En revanche, la description des techniques mises en œuvre (irradiations, diffraction) a été détaillée dans des parties annexes de ce document pour éviter de diluer les raisons et les difficultés inhérentes aux choix opérés. Les conditions d'implantation ont également été décrites par rapport aux caractéristiques des échantillons. Le chapitre suivant détaille les résultats des caractérisations après irradiations ainsi que les interprétations et conclusions possibles.

Chapitre 4

Chapitre 4 : Résultats et Discussion

Afin d'étudier l'influence des microstructures sur la mobilité et le relâchement de gaz de fission entre 600° et 800°C dans le combustible irradié, des études sur matériaux modèles ont été développées et introduites dans le chapitre 3. La première partie du présent chapitre étudie l'effet de différentes microstructures sur le comportement sous irradiation α afin de clarifier les différences possibles entre le cœur des céramiques irradiées et la région HBS située à l'extrême périphérie de la pastille. Cette distinction est un élément important pour ancrer notre modélisation avec des lois de type cinétique dans la géométrie de la pastille et ses spécificités après passage en réacteur (création de défauts, gaz aux joints de grains, etc.). La seconde partie a pour but de montrer et étudier la mobilité du xénon dans la gamme de température d'intérêt dans des céramiques modèles implantés avec du Xe et ayant subi des dommages par irradiation avec des ions de haute énergie cinétique en régime de dommage électronique simulant les dommages occasionnés par l'auto-irradiation dans le cas du combustible irradié.

Ces éléments, remis en perspective dans le contexte du relâchement de gaz de fission à 600-800°C par la céramique irradiée en réacteur, seront ensuite discutés.

I) Effet de la microstructure

I.1) Mesures Raman sur échantillons vierges

Les structures fluorines idéales possèdent une symétrie cubique. Les cristaux de CeO_2 et UO_2 cristallisent avec cette structure cristalline. Dans cette section nous allons résumer brièvement certaines des caractéristiques des modes propres de vibration de cette structure déjà largement étudiée dans la littérature [126]. Il faut souligner que les structures de type fluorine sont bien connues pour une facilité relative à former des oxydes non-stœchiométriques capable de conserver en première approximation la structure fluorine, dans la gamme $1,522 < x < 2,0$ pour CeO_x [127] et $2 < x < 2,33$ pour UO_x .

Dans le cas de la structure fluorine idéale (symétrie Fm-3m ou O_h^5), trois atomes indépendants constituent le motif qui décore la maille primitive : un cation et deux anions. Les trois atomes indépendants sont donc en mesure de donner lieu au plus à 9 modes de vibration non dégénérés. Au centre de la zone de Brillouin, la décomposition en représentations irréductibles donne lieu à :

$$\Gamma = F_{1u} (\text{Ac}) \oplus F_{2g} (\text{R}) \oplus F_{1u} (\text{IR})$$

En conséquence, seul un mode triplement dégénéré *gerade* (F_{2g} ou T_{2g} ou Γ'_{25} , en fonction de la notation adoptée) peut être observé par spectroscopie Raman à 1 seul phonon, les deux autres modes étant de nature *ungerade*. L'un des deux modes *ungerade* est le mode acoustique triplement dégénéré, l'autre mode, optique (F_{1u} ou T_{1u} ou Γ_{15}), étant actif en infrarouge et caractérisé par deux fréquences distinctes à cause de la séparation entre la composante longitudinale et les deux composantes transverses (dégénérées).

Les déplacements atomiques adaptés à la symétrie du mode optique *gerade* consistent en une oscillation harmonique en antiphase des deux anions tandis que le cation reste immobile. Les déplacements atomiques associés au mode optique *ungerade* consistent en une oscillation harmonique du cation, suivant chacune des trois directions du trièdre, simultanément à une oscillation des deux anions avec une même phase, mais en opposition à la phase du mouvement du cation et suivant les mêmes directions.

La zone de Brillouin du groupe de symétrie O_h^5 (octaèdre tronqué) comporte quatre points de haute symétrie sur son bord : X (le centre de la face carrée, avec symétrie du vecteur d'onde D_{4h}), L (le centre de la face hexagonale, symétrie D_{3d}), K (le milieu de l'arête hexagonale, symétrie C_{2v}) et W (le sommet commun à la face carrée et hexagonale, symétrie D_{2d}). Il faut noter que K a exactement les mêmes éléments de symétrie que la ligne Σ le connectant à Γ .

Les corrélations entre le groupe O_h^5 et chacun des sous-groupes du vecteur d'onde sont assez simples s'agissant d'un groupe symmorphique. En utilisant une notation de type « centre zone » les relations suivantes existent :

$$X : F_{2g} \Rightarrow B_{2g} \oplus E_g \text{ et } F_{1u} \Rightarrow A_{2u} \oplus E_u$$

$$L : F_{2g} \Rightarrow A_{1g} \oplus E_g \text{ et } F_{1u} \Rightarrow A_{2u} \oplus E_u$$

$$\Sigma(K) : F_{2g} \Rightarrow A_1 \oplus A_2 \oplus B_2 \text{ et } F_{1u} \Rightarrow A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

$$W : F_{2g} \Rightarrow A_1 \oplus E \text{ et } F_{1u} \Rightarrow B_2 \oplus E$$

Ces relations permettent de suivre les branches des phonons et analyser les possibles contributions au signal Raman lorsque des défauts ou des brisures de symétrie affectent la structure idéale. Ces relations sont également un point de départ pour analyser les contributions multi-phonons au signal Raman évoquée dans de nombreux articles concernant notamment le composé CeO_2 .

Un autre effet propre aux structures de type fluorine est la tendance marquée à former des composés non stœchiométriques : dans le cas du composé CeO_2 , la tendance naturelle est à l'hypo-stœchiométrie, dans le cas d' UO_2 il s'agit en revanche d'une tendance à l'hyper-stœchiométrie. C'est pourquoi il est parfois

intéressant de prendre en considération les environnements locaux caractéristiques de ces phases. Dans le cas de CeO_{2-x} , la réduction de l'état de valence du cation donne lieu au passage de l'environnement à 8 voisins O situés aux sommets d'un cube vers un environnement octaédrique à 6 voisins O comme dans les structures hexagonales de type A ou cubiques de type C des sesquioxydes de terres rares. Dans le cas d' UO_2 , la transformation de l'environnement cubique à 8 voisins se fait vers un environnement à 8 voisins mais de type anti-prisme à base carrée. Dans les deux cas de figure, l'invariance par translation du réseau fluorine est perdue ce qui engendre des contributions au signal Raman venant de certains des points de haute symétrie décrits auparavant. A titre d'exemple, la théorie des groupes prédit pour $\text{A-Ce}_2\text{O}_3$ 8 modes optiques actifs appartenant à des différentes représentations irréductibles

$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_g + 2E_u$ dont 4 fréquences actives en spectroscopie Raman, $2A_{1g} + 2E_g$. Ces fréquences supplémentaires se situent typiquement dans la région de bas nombres d'ondes du spectre Raman anti-Stokes entre la fréquence de Rayleigh et la fréquence du mode F_{2g} de la structure fluorine idéale ($100\text{-}250\text{ cm}^{-1}$). Denning et Ross ont proposé qu'un certain nombre de facteurs contribuent aux changements de la position des bandes Raman, tel le confinement des phonons, la contrainte, l'effet de taille des cristallites et les défauts [128]. Ces effets peuvent produire un ramollissement ou un durcissement des modes pouvant aller jusqu'à 20 cm^{-1} .

Dans la suite de cette section, nous allons discuter les résultats de nos mesures sur des échantillons du composé CeO_2 caractérisés par des granularités initiales et conditions d'irradiation différentes.

I.1.A) Disques frittés de CeO_2 microcristallin

La Figure 61 présente les résultats des mesures de spectroscopie Raman réalisées sur des échantillons de CeO_2 avant irradiation. La courbe bleue correspond à la mesure expérimentale. Afin d'extraire les fréquences et les largeurs des modes observés, chaque pic du signal expérimental est modélisé par une fonction de Voigt (courbe rouge en trait plein). Le résidu de cette modélisation est présenté par la courbe en points rouges située dans la partie supérieure de chaque diagramme. Dans le cas des céramiques microcristallines, le signal Raman présente un seul mode à $465,6\text{ cm}^{-1}$. Ce mode correspond bien à la fréquence Raman F_{2g} de CeO_2 [129].

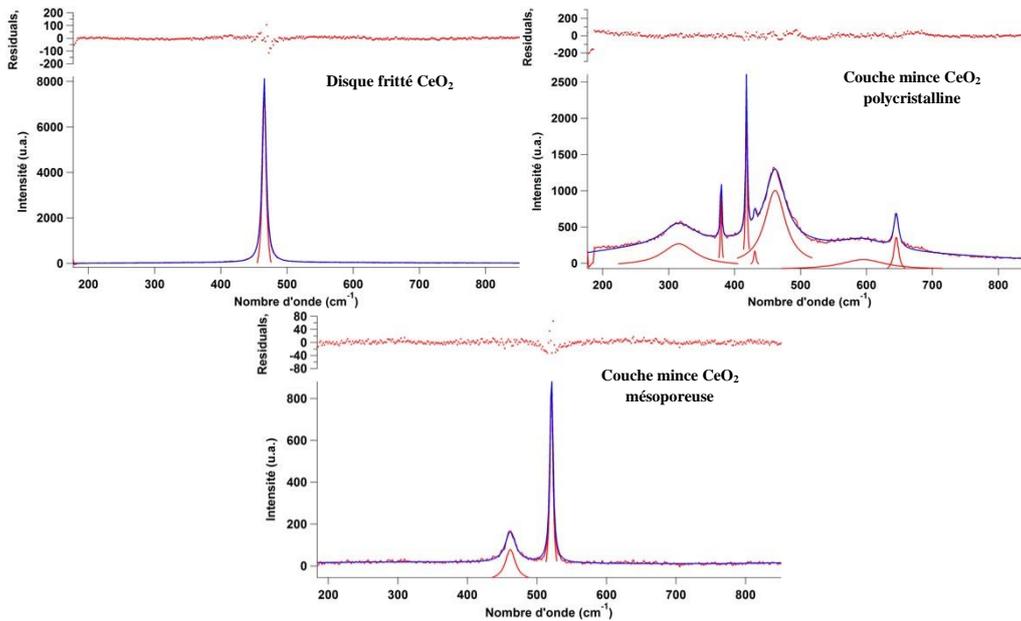


Figure 61: Spectre Raman d'un disque fritté CeO₂ microcristallin (haut gauche), d'une couche mince de CeO₂ dense nanocristallin (haut droit) et d'une couche mince CeO₂ mésoporeuse (bas) avant irradiation

I.1.B) Couches minces de CeO₂ dense nanocristallin

Concernant le signal Raman de la couche mince de CeO₂ dense nanocristallin, de nombreuses fréquences sont observées. La majorité d'entre elles est due au signal Raman du substrat Al₂O₃ [112][113] : 381,1 cm⁻¹, 416,7 cm⁻¹, 429,4 cm⁻¹, 448,1 cm⁻¹, 577,1 cm⁻¹, 645,2 cm⁻¹. Le pic F_{2g} du CeO₂ est à 461,5 cm⁻¹. Il est légèrement ramolli par rapport au mode sur disque fritté CeO₂. De plus, ce mode est plus amorti (largeur à mi-hauteur respectivement de 3,47 cm⁻¹ et 19,1 cm⁻¹ pour un disque fritté et une couche mince polycristalline). Cet effet peut être attribué à la taille des cristallites des échantillons de type couche mince mais aussi à la présence de contraintes locales inhérentes à la méthode de dépôt (mise en évidence par DRX avec un paramètre de maille respectivement de 5,406(3) Å et 5,416(12) Å pour la couche mince mésoporeuse et la couche mince dense). En effet, Graham a montré que des échantillons CeO₂ ayant des cristallites de tailles nanométriques peuvent présenter un ramollissement du mode F_{2g} de l'ordre de quelques cm⁻¹ [132]. De plus, Weber a complété cette étude en démontrant que des cristallites de tailles nanométriques engendraient un élargissement du mode F_{2g} [133]. Il est également observé un mode très amorti aux environs de 315 cm⁻¹. Ce mode a été attribué par Wang à une vibration de surface présente sur des couches minces dont la taille des cristallites est inférieure à 20 nm [134], comme l'illustre la Figure 62.

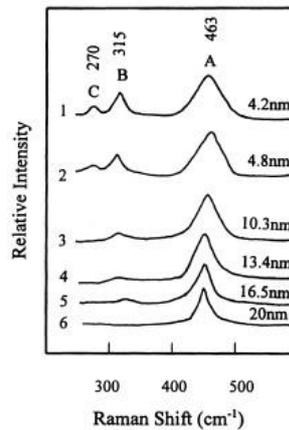


Figure 62 : Spectre Raman de couche mince CeO₂ en fonction de la taille des cristallites [134]

I.1.C) Couches minces de CeO₂ mésoporeux

Concernant les couches minces CeO₂ mésoporeuses, le dépôt de la couche mince est réalisé sur un substrat de Si monocristallin. Ce substrat possède un mode actif en Raman très intense à 520,9 cm⁻¹ polarisé du fait du caractère monocristallin du substrat [135]. Afin de s'affranchir de ce signal, un polariseur est placé devant le détecteur et orienté de sorte à minimiser le signal Raman provenant du substrat. La couche mince n'étant pas monocristalline, le polariseur n'aura donc pas d'effet sur le signal Raman provenant de celle-ci. Cette procédure permet donc de favoriser le signal Raman de la couche CeO₂ qui ne serait pas mesurable précisément sans cela. Deux modes sont ainsi observés : le mode F_{2g} CeO₂ à 461,8 cm⁻¹ et le mode atténué du substrat Si à 520,9 cm⁻¹. Comme pour les couches minces nanocristallines denses, le mode Raman de CeO₂ est amorti (8,9 cm⁻¹) à cause des effets de confinement liés à la petite taille des cristallites. Toutefois sur les couches minces mésoporeuses, il n'apparaît pas de mode de vibration de surface à 315 cm⁻¹. Il semblerait donc que l'absence de micro-contraintes intergranulaires dans ces structures très poreuses ne brise pas la symétrie locale du système et en conséquence n'active pas de modes de vibration supplémentaires.

I.2) Irradiation α

I.2.A) Disques frittés de CeO₂ microcristallin

La Figure 63 présente les spectres Raman des disques frittés CeO₂ après les irradiations α à 800 keV.

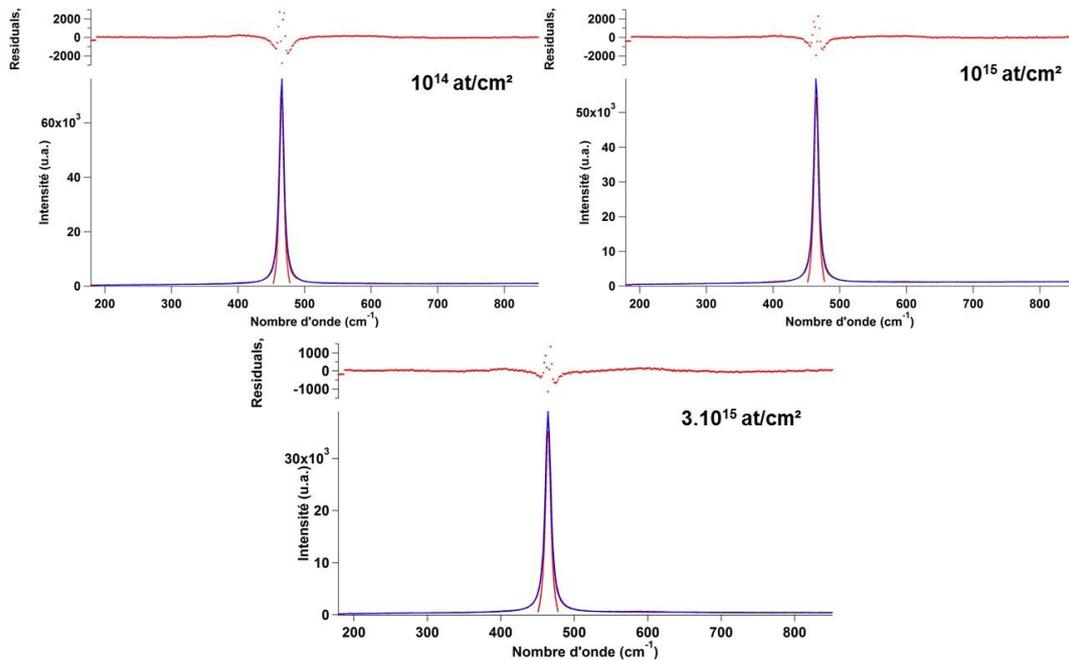


Figure 63 : Spectres Raman des disques frittés de CeO₂ microcristallin après irradiation ⁴He⁺ à 800 keV, aux fluences de 10¹⁴, 10¹⁵ et 3.10¹⁵ ions/cm²

L'irradiation a pour effet de ramollir la position du pic F_{2g} de CeO₂ et de l'élargir (Tableau 19). Aucun mode supplémentaire n'est observé. Cet effet est discuté dans I.2.D lors de l'inter-comparaison des différents échantillons.

Tableau 19 : Position et largeur à mi-hauteur du mode T_{2g} des disques frittés de CeO₂ microcristallin

Dose (at/cm ²)	Position (cm ⁻¹)	Largeur (cm ⁻¹)
0	465,59(1)	3,47(1)
10 ¹⁴	465,58(2)	4,16(2)
10 ¹⁵	464,67(2)	4,28(2)
3.10 ¹⁵	464,41(2)	4,61(2)

I.2.B) Couches minces de CeO₂ dense nanocristallin

La Figure 64 présente les signaux Raman des couches minces CeO₂ denses nanocristallines après des irradiations α à 800 keV. Une importante photoluminescence stimulée par le laser du spectromètre Raman est observée. Elle est due à l'irradiation du substrat saphir Al₂O₃ [136]. Cette luminescence décroît avec le temps d'exposition au laser. Ainsi, la zone, où la mesure Raman est effectuée, est d'abord stimulée à l'aide du laser afin de diminuer au maximum cet effet de luminescence. Enfin, le spectre

Raman est acquis. Sur l'échantillon irradié à 3.10^{15} ions/cm². La luminescence reste tout de même importante, rendant difficile l'analyse précise des caractéristiques de tous les modes.

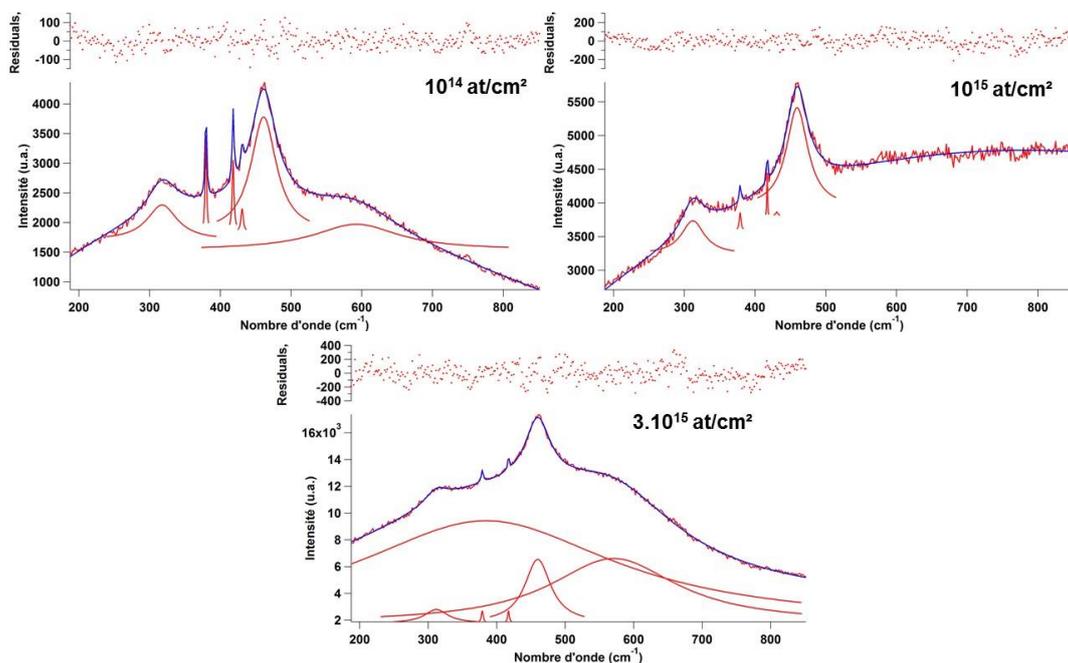


Figure 64 : Spectres Raman des couches minces de CeO₂ nanocristallin dense sur saphir après irradiation 4He⁺ à 800 keV, aux fluences de 10^{14} , 10^{15} et 3.10^{15} ions/cm²

Il est observé les mêmes modes que sur l'échantillon avant irradiation. Le Tableau 20 rassemble la position et la largeur à mi-hauteur du mode F_{2g} de CeO₂ en fonction de la fluence. L'échantillon irradié à 10^{15} ions/cm² présente une position et un amortissement du mode peu cohérents par rapport aux autres échantillons. La caractérisation par DRX de cet échantillon avant irradiation, déterminant un paramètre de maille de 5,421(12) Å - ce qui indique une contrainte de tension significative puisque l'échantillon de référence à un paramètre de maille de 5,416(12) Å- confirme son comportement atypique. De plus, les rapports d'intensité des pics de diffraction entre les deux échantillons sont également très différents, ce qui suggère également une variation de la texture de cet échantillon probablement liée au dépôt de la couche. La mesure Raman de référence a été effectuée sur un seul échantillon en considérant qu'ils étaient tous équivalents. Il semblerait que l'échantillon irradié à 10^{15} ions/cm² n'ait pas les mêmes caractéristiques aussi vis-à-vis du signal Raman. Si ce résultat est décevant par rapport à notre systématique, il montre par ailleurs la sensibilité des techniques mises en œuvre. Dans la suite du chapitre, la discussion ne prendra pas en compte cet échantillon.

Tableau 20 : Position et largeur à mi-hauteur du mode F_{2g} des couches minces de CeO₂ nanocristallin dense.

Dose (ions/cm ²)	Position (cm ⁻¹)	Largeur (cm ⁻¹)
---------------------------------	------------------------------	--------------------------------

0	461,5(2)	19,1(5)
10¹⁴	461,3(2)	22,0(5)
10¹⁵	459,6(3)	18,6(6)
3.10¹⁵	460,0(2)	23,1(6)

I.2.C) Couches minces de CeO₂ mésoporeux

A ce jour, aucune étude sur des couches minces CeO₂ mésoporeuses irradiées n'a été réalisée. La Figure 65 présente les spectres Raman des couches minces CeO₂ mésoporeuses après les irradiations α à 800 keV. Sur ces mesures, le mode F_{2g} de CeO₂ et du silicium sont observés comme sur l'échantillon avant irradiation (cf. Figure 61).

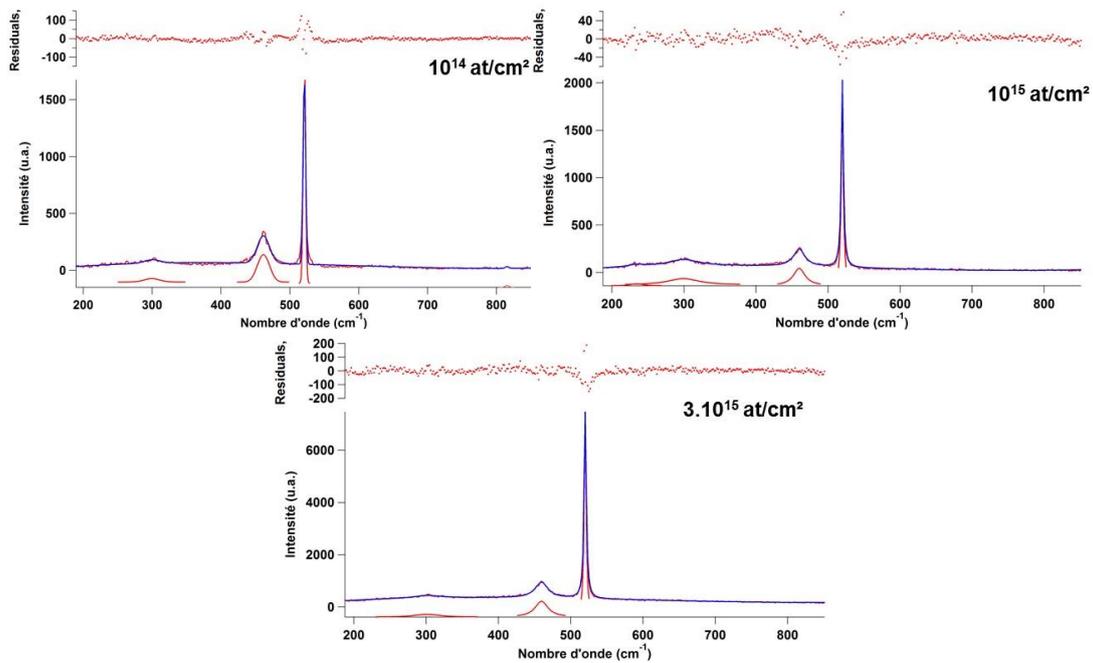


Figure 65 : Spectres Raman des couches minces CeO₂ mésoporeuses après irradiation 4He⁺ à 800 keV, aux fluences de 10¹⁴, 10¹⁵ et 3.10¹⁵ ions/cm²

Toutefois, un mode supplémentaire très amorti et de faible intensité est observé à environ 305 cm⁻¹. L'intensité de ce pic ne varie pas avec l'orientation du polariseur. Ceci indique donc que ce signal est attribuable à la couche mince CeO₂ et non au substrat Si. La Figure 66 schématise le spectre de dispersion des phonons de CeO₂ [137]. On peut remarquer la composante transverse doublement dégénérée du mode optique T_{1u} actif en infrarouge en centre zone à 301 cm⁻¹. Ce mode pourrait contribuer au signal Raman si les règles de sélection sont brisées par la présence de contraintes ou par l'existence de défauts.

Ceci est corroboré par une étude de Yamamoto qui reproduit par un calcul *ab initio* les composantes transverses du mode T_{1u} à 305 cm^{-1} sur une couche mince CeO_2 déposée sur un substrat Si [138]. Enfin, d'après l'étude de Weber des contributions multi-phonons au signal Raman du premier ordre, [139], le calcul du spectre de dispersion des phonons dans CeO_2 à l'aide d'un modèle d'ions rigides admet un mode de symétrie E_g à 295 cm^{-1} . En conclusion, même si l'origine du signal mesuré à 305 cm^{-1} n'est pas clairement établie et en attendant des mesures à basse température qui pourraient trancher entre ces différentes origines et éliminer l'hypothèse d'origine multi-phonon du signal, il semble acquis que l'irradiation a pour effet d'activer un mode initialement interdit.

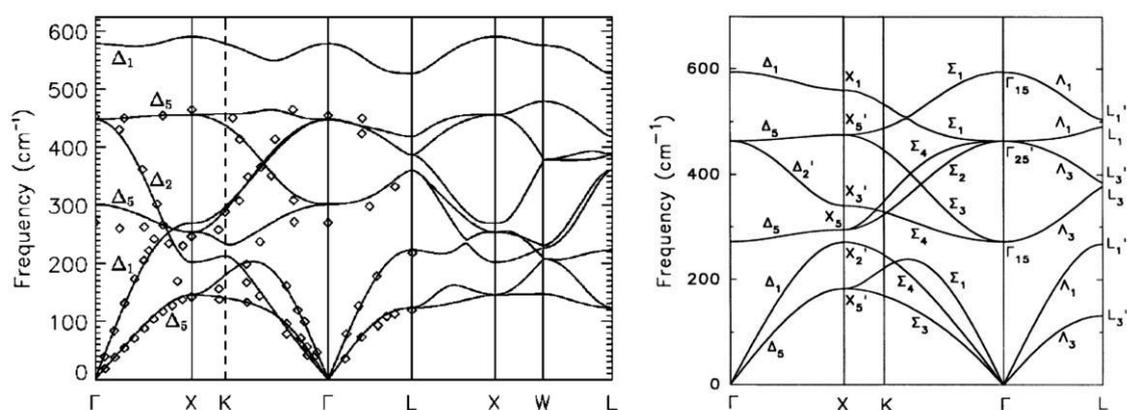


Figure 66 : Courbes de dispersion des phonons de CeO_2 calculées par Gürel (gauche) [137] et par Weber (droite) [139]

Le Tableau 21 rassemble la position et la largeur à mi-hauteur du mode F_{2g} des couches minces CeO_2 mésoporeuses mesurées par spectrométrie Raman ainsi que le paramètre de maille et la taille des cristallites mesurés par DRX en incidence rasante. Nous ne constatons pas de changement ou fragmentation de la taille des cristallites. Seul le paramètre de maille augmente légèrement dans les échantillons irradiés, signature de l'accumulation de défauts ponctuels au sein des cristallites de CeO_2 . Le ramollissement du mode F_{2g} ainsi que son amortissement sont compatibles avec cette hypothèse et montrent la plus grande sensibilité de la technique Raman à l'accumulation progressive de défauts dans le matériau. La section suivante inter-compare les trois types d'échantillons.

Tableau 21 : Position et largeur à mi-hauteur du mode F_{2g} des couches minces de CeO_2 mésoporeux

Dose (ions/cm ²)	Mesure Raman		Mesure DRX	
	Position (cm ⁻¹) ¹	Largeur (cm ⁻¹)	Paramètre de maille (Å)	taille cristallite (nm)
0	461,8(3)	8,9(4)	5,406(3)	8,41(7)
10 ¹⁴	461,47(14)	9,3(3)	5,4101(14)	8,51(6)
10 ¹⁵	460,0(3)	10,0(5)	5,409(3)	8,31(7)
3.10 ¹⁵	459,7(3)	11,2(4)	5,409(3)	8,19(6)

I.2.D) Inter-comparaison des échantillons aux différentes caractéristiques microstructurales et conclusions

La Figure 67 présente la position du mode F_{2g} des trois types d'échantillons en fonction de la fluence d'irradiation. La Figure 68 compare les évolutions de la largeur à mi-hauteur de ces mêmes modes. Comme décrit plus haut, le point expérimental à 10^{15} ions/cm² sur couche mince nanocristalline dense ne sera pas être pris en considération. En conséquence, il semble que quel que soit le type d'échantillon le mode F_{2g} se ramollit et s'amortit. Les deux échantillons « couche mince » (nanocristalline dense et mésoporeuse) ont tous deux une fréquence et amortissement modifiés par l'effet de confinement nanométrique. Les couches minces polycristallines ont toutefois un mode F_{2g} sensiblement plus amorti que les deux autres types d'échantillons. Il semble donc que les interfaces des systèmes nanocristallins denses amplifient les effets d'amortissement en raison de la possibilité de transmettre des contraintes mécaniques intergranulaires capables d'interférer avec les phonons. Il s'agit d'un résultat important par rapport aux caractéristiques des structures HBS des céramiques nucléaires irradiées en réacteur puisque cette dernière possède certaines des caractéristiques du système nanocristallin dense en ce qui concerne la propagation des contraintes. Par ailleurs, l'étude des systèmes mésoporeux montre l'effet progressif de l'accumulation des défauts sur les propriétés élastiques et qui s'ajoute aux effets de confinement, donnant lieu à un ramollissement ultérieur des modes et donc à une ultérieure modification des constantes de force interatomiques.

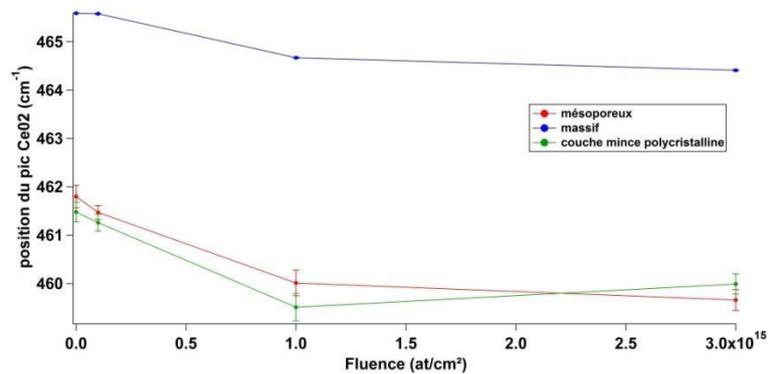


Figure 67 : Fréquence du pic F_{2g} en fonction de la fluence d'irradiation

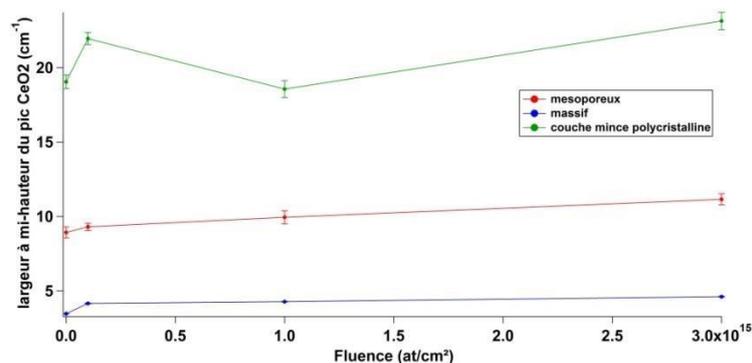


Figure 68 : Amortissement du mode F_{2g} en fonction de la fluence d'irradiation

En conclusion, il nous semble raisonnable de supposer que les régions HBS des céramiques nucléaires peuvent avoir des propriétés mécaniques différentes du cœur des pastilles de combustible et que ces régions sont davantage sensibles à l'irradiation car les effets de confinement liés à la taille finie se somment aux contraintes intergranulaires et aux effets d'accumulation des défauts donnant lieu à un système où la propagation des modes est très amortie et ramollie.

De plus, l'irradiation α a pour effet d'activer un mode supplémentaire à environ 305 cm^{-1} dans ces mêmes échantillons, effet qui n'est pas lié à un changement de taille ou porosité du système mais uniquement à la présence des défauts ponctuels présents dans les cristallites suite à l'irradiation. Ce mode semble déjà présent dans les échantillons nanocristallins denses avant irradiation, probablement en raison de l'existence de contraintes mécaniques préalables liées à la microstructure et à l'interaction avec le substrat. Dans ces échantillons (couches minces nanocristallines denses) un autre mode d'intensité plus faible et très amorti est aussi observé vers 600 cm^{-1} , en correspondance de la branche longitudinale du même mode optique F_{1u} actif en spectroscopie d'absorption infrarouge. Cependant la complexité du signal global lié à la présence des modes du substrat ne facilite pas son interprétation. Si on se limite au cas du signal observé dans les systèmes mésoporeux, plusieurs modes vibrationnels peuvent être à l'origine de ce signal : il peut s'agir de la composante transverse du mode F_{1u} ou bien d'un mode multi-phonon de symétrie E_g . A cette étape du travail, il n'est pas possible de discriminer définitivement entre ces 2 possibilités, bien que nous ayons une préférence pour la première explication.

II) Mobilité du xénon

Cette section comporte deux parties : dans la première partie les études par diffraction des rayons X permettent de qualifier les modifications microstructurales et de nous renseigner par rapport aux différences de comportement des échantillons de CeO_2 et UO_2 possédant des caractéristiques microstructurales variées, amplement décrites dans les sections précédentes (céramiques denses microcristallines, couches minces denses nanocristallines et couches minces mésoporeuses). L'étude est réalisée sur les échantillons implantés Xe et endommagés par une irradiation par des ions I en régime électronique. Ces informations sont nécessaires pour comprendre les éventuelles différences de comportement entre le cœur de la céramique nucléaire irradié en réacteur et la région HBS en périphérie de ces mêmes pastilles lors du relâchement des gaz. L'objectif de ces analyses est aussi de vérifier la qualité des implantations, étant donné que ces échantillons doivent servir pour les études de mobilité et relâchement du xénon par thermo-désorption et SIMS. Ces études, menées au CENBG de Bordeaux et

au LECA-STAR de Cadarache, sont au cœur de la seconde partie, et détaillent le relâchement du gaz implanté (Xe) par les échantillons implantés et endommagés simulant les caractéristiques de la céramique de combustible irradié : notre objectif est de prouver que dans le domaine de température autour de 600°C objet de notre étude, le Xe implanté peut être relâché.

II.1) Effets sur la microstructure induits par l'implantation Xe et l'irradiation avec des ions I en régime électronique

Dans cette partie nous étudions les effets de l'implantation du Xe et de l'éventuelle modification des caractéristiques des échantillons par l'irradiation avec des ions I en régime électronique nécessaire pour reproduire un environnement aussi proche que possible des conditions de dommage propres au combustible irradié. Nous avons étudié 5 types de systèmes, trois à base de CeO₂ (frittés microcristallins et couches nanocristallines denses et mésoporeuses) et deux systèmes à base de UO₂ (frittés microcristallins et couches nanocristallines denses, les systèmes mésoporeux ne pouvant pas être stabilisés à la stoechiométrie UO₂). Chacun des échantillons subit une implantation « Xe seul », puis une irradiation en régime électronique « Xe puis I ». Dans le cas des céramiques denses, une variante en termes de protocole d'implantation/irradiation a été étudiée à savoir une implantation Xe simultanée avec l'irradiation avec des ions I, afin d'évaluer de possibles différences quant à la préparation des échantillons simulant le combustible irradié.

II.1.A) Disques frittés de CeO₂ microcristallin

Les mesures de diffraction ont été réalisées en géométrie de Bragg-Brentano car la taille initiale des cristallites (supérieure à 5 micromètres) de ces échantillons est relativement importante et ne garantit pas un nombre statistiquement significatif de cristallites dans le volume diffractant lors d'une mesure en incidence rasante. L'ajustement du diagramme par deux phases correspondant à la région implantée avec du Xe près de la surface et à la région sous-jacente non implantée permet d'extraire les paramètres de maille de chaque région.

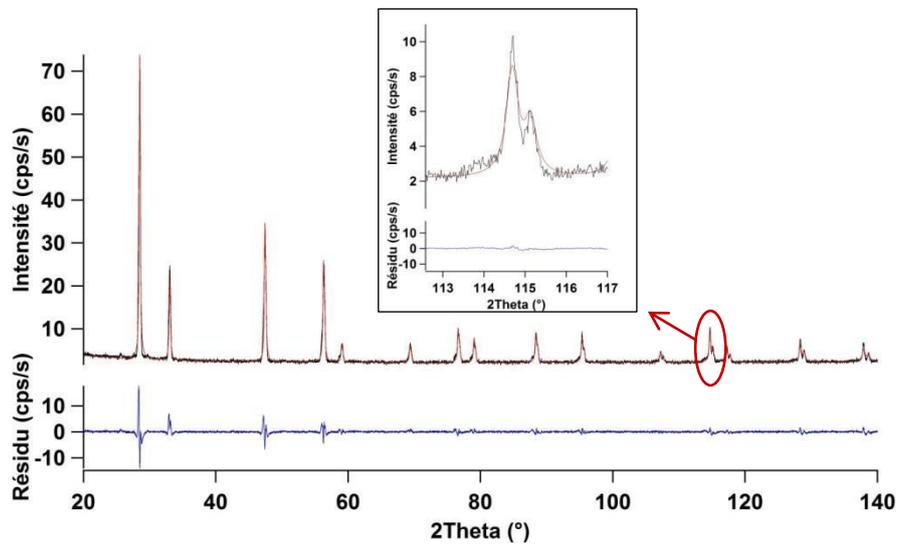


Figure 69 : Mesures DRX (courbe noire) sur le disque CeO₂ "Xe seul" et son affinement de Rietveld (courbe rouge). La courbe bleue présente le résidu de l'affinement. L'encadré présente un zoom autour du pic (531) montrant l'effet de la région implantée à environ 114°, davantage visible aux grands angles où la séparation des contributions des deux régions est plus importante.

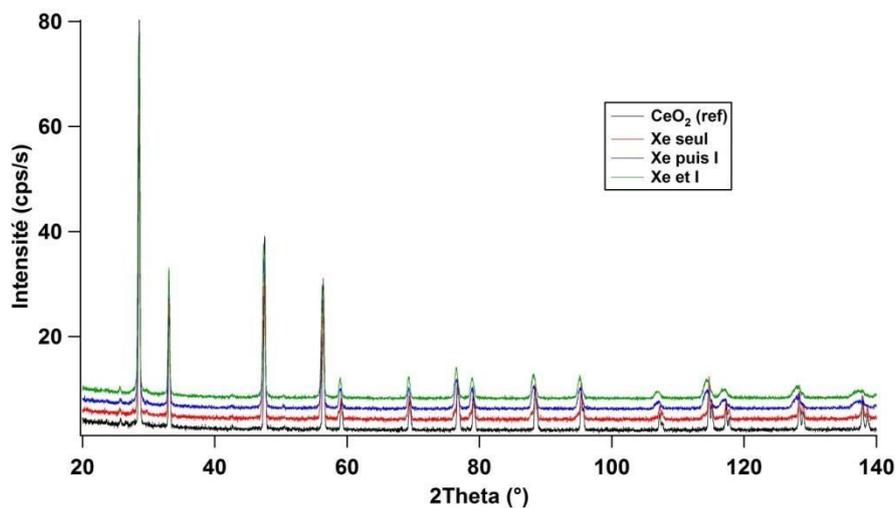


Figure 70 : Mesures DRX d'un échantillon CeO₂ non implanté, après l'implantation « Xe seul », « Xe et I » et « Xe puis I »

Le paramètre de maille de la région non implantée (vierge) est 5,4123(2) Å (conforme au paramètre de maille de référence de 5,411(10) Å). L'implantation Xe engendre une dilatation isotrope du réseau cristallin, caractérisé par un paramètre de maille de 5,4376(3) Å. Au premier ordre, la structure de la région implantée reste une structure fluorine, car nous n'observons pas de réflexion supplémentaire et un modèle structural de type fluorine pour la région implantée permet de modéliser convenablement le faible signal supplémentaire qui précède chaque réflexion intense issue de la région non implantée.

La Figure 71 montre le détail des mesures au voisinage de la réflexion (111), la première réflexion du diagramme des effets des différents types d'implantation et irradiations.

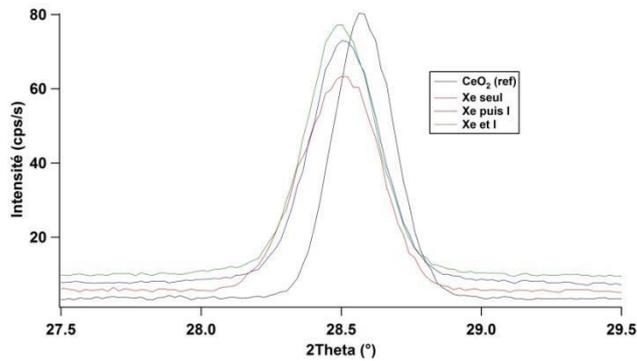


Figure 71 : Mesures DRX des échantillons CeO₂ non implanté, après l'implantation "Xe seul" et après l'implantation "Xe et I", détail autour de la réflexion (111)

Les irradiations avec des ions I produisent un recuit partiel des défauts liés au Xe, avec des paramètres de maille pour les régions implantés et endommagés de 5,4202(3) Å pour « Xe et I » et 5,4200(3) Å pour « Xe puis I ». En conséquence, nous ne constatons pas de différence quantitative majeure entre les microstructures après des implantations et irradiations séquentielles ou simultanées.

II.1.B) Couches minces de CeO₂ dense nanocristallin

Afin de cerner l'influence éventuelle de la microstructure sur l'implantation Xe et l'irradiation avec des ions I, nous avons analysé par diffraction de rayons X en incidence rasante des couches minces nanocristallines denses de 200 nm d'épaisseur. L'analyse a été effectuée à plusieurs angles d'incidence 0,7°, 1° et 2,55°, équivalents à des profondeurs de pénétration du faisceau X dans CeO₂ de 47 nm, 73 nm et 198 nm respectivement. Les paramètres de maille obtenus par ces trois mesures sont en bon accord, ce qui suggère que l'effet élastique de l'implantation et du dommage engendré par les irradiations est uniforme dans toute l'épaisseur de la couche.

Le Tableau 22 résume les résultats des caractérisations par DRX en fonction du type d'irradiation subi par l'échantillon. Nous constatons que l'irradiation avec des ions I restaure le paramètre de maille initial de la couche, ce qui suggère que dans ce système les ions Xe préalablement implantés ne sont plus en solution dans la matrice cristalline suite à l'irradiation. Il s'agit d'un résultat majeur qui semble confirmer l'hypothèse selon laquelle l'origine du relâchement de gaz lors des recuits à température intermédiaire n'est pas à rechercher dans la région HBS de la céramique nucléaire irradiée en réacteur. Nous reviendrons sur ce résultat dans la discussion et conclusion générale de notre thèse.

II.1.C) Couches minces de CeO₂ mésoporeux

Le même protocole expérimental de caractérisation par DRX et d'irradiation adopté pour les couches nanocristallines denses a été mis en œuvre dans le cas des couches mésoporeuses. Les résultats des mesures sont résumés dans le Tableau 22. Nous constatons des comportements différents par rapport à ceux sur couches denses. Les effets de gonflement isotrope de la couche sont additifs entre l'implantation Xe et l'irradiation avec les ions I. Ce résultat montre que les contraintes intergranulaires dans les régions nanocristallines ont un rôle majeur dans l'absence de Xe après irradiation avec des ions I en régime électronique.

Tableau 22 : Paramètre de maille et taille des cristallites des échantillons CeO₂ couche mince en fonction de l'implantation

Echantillon	Irradiation	Paramètre de maille (Å)	Taille cristallite (nm)
Couches minces CeO₂	Vierge	5,406(3)	8,41(7)
	Xe seul	5,435(7)	6,84(8)
Mésoporeux	Xe puis I	5,473(15)	5,13(9)
Couches minces CeO₂ nanocristallines denses	Vierge	5,416(12)	88,8 +/- 15
	Xe seul	5,445(12)	84 +/- (31)
	Xe puis I	5,408(18)	84 +/- 15

II.1.D) Disques frittés de UO₂ microcristallin

Nous avons également analysé par diffraction de rayons X les systèmes à base de dioxyde d'uranium avec des protocoles expérimentaux analogues aux systèmes à base de dioxyde de cérium.

La Figure 72 présente la mesure par diffraction de rayons X en géométrie de Bragg Brentano réalisée sur la céramique microcristalline UO₂ après l'implantation « Xe seul » à 10¹⁵ at/cm².

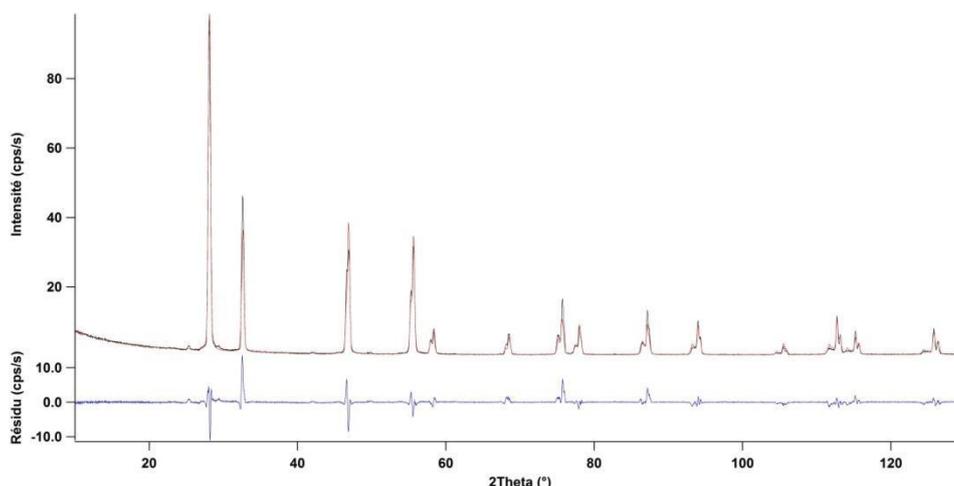


Figure 72 : Mesure DRX (courbe noire) sur le disque UO₂ "Xe seul", son affinement de Rietveld (courbe rouge) et le résidu associé (courbe bleue)

Comme pour CeO₂, nous observons des réflexions supplémentaires qui précèdent chaque réflexion de la structure fluorine de l'échantillon vierge (présenté en chapitre 3). Ces réflexions supplémentaires issues de la couche implantée et endommagée peuvent s'indexer de façon systématique avec un paramètre de maille plus grand que la valeur « normale » du substrat et avec une structure de type fluorine. Il s'agit donc d'un gonflement isotrope. Le Tableau 23 rassemble les paramètres de mailles avant et après implantation Xe pour deux fluences. Ces fluences ont été utilisées pour les études par thermo-désorption et par SIMS et sont décrites dans la seconde partie de ce chapitre. L'étude à ces deux fluences montre l'effet additif du dommage et de l'implantation des ions Xe.

Tableau 23 : paramètres de maille avant et après implantation Xe

		Paramètre de maille (Å)
Vierge		5,4721(2)
« Xe seul » 10 ¹⁵ at/cm ²	couche implantée	5,5046(3)
	couche vierge	5,4706(2)
« Xe seul » 5.10 ¹³ at/cm ²	couche implantée	5,5008(3)
	couche vierge	5,4721(2)

L'effet de gonflement suite à l'implantation ionique dans UO₂ est un résultat très ancien et bien connu mais il continue à faire l'objet d'investigations [86]. Dans notre cas, ce résultat nous permet de caractériser les échantillons que nous utiliserons par la suite dans les études de mobilité des ions Xe lors de recuits et valider leur qualité.

Pour aller au-delà du simple constat de gonflement dans la région implantée, et voir si une approximation de milieu moyen homogène serait compatible pour l'ensemble de la couche implantée, nous avons essayé de modéliser l'effet de l'implantation sur quelques réflexions particulières.

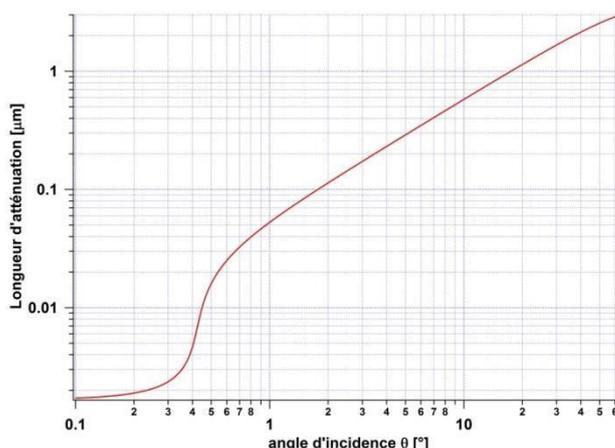


Figure 73 : Profondeur sondée par DRX en fonction de l'angle d'incidence

En effet, la profondeur sondée par le faisceau de rayons X au sein de la céramique UO_2 dépend de l'angle d'incidence (Figure 73), variable dans la géométrie de Bragg Brentano que nous avons utilisé. Le code SRIM permet de calculer un profil de dommage et d'implantation pour les différents types d'implantations qui nous intéressent. La Figure 74 illustre schématiquement ce résultat pour le cas de l'implantation avec les ions Xe.

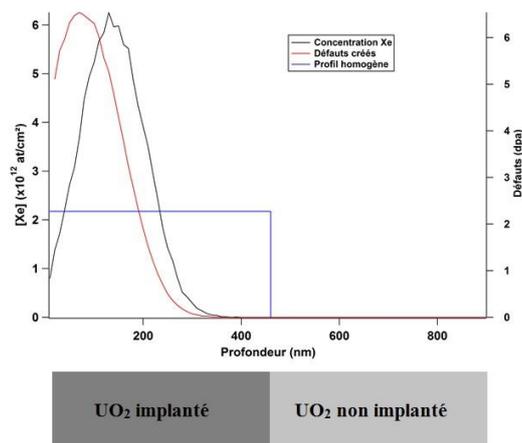


Figure 74 : En haut, profil d'implantation homogène en comparaison avec le profil SRIM (concentration Xe et défauts créés) ; en bas schéma du système bicouche : couche implantée ($a = 5,5046 \text{ \AA}$) sur couche non implantée ($a = 5,4706 \text{ \AA}$)

A l'aide du logiciel de simulation du signal de diffraction de systèmes multicouches GID_SL [140], nous avons simulé quelques réflexions. A titre d'exemple, pour la réflexion (331), la profondeur totale sondée par le faisceau X est d'environ 2 micromètres. Nous avons testé le simple modèle d'une couche homogène d'épaisseur variable et gonflement égale à notre résultat de l'analyse Rietveld. Cette couche est superposée à un substrat vierge UO_2 . A l'aide du logiciel, nous avons calculé les signaux de diffraction de cet objet composite. En ajustant l'épaisseur de la couche, nous avons pu déterminer l'épaisseur optimum qui reproduit les intensités intégrées relatives effectivement mesurées sur notre échantillon. Le logiciel GID_SL ne prenant pas en compte les fonctions profils effectives du problème, nous avons utilisé les fonctions profil obtenues par méthode de Rietveld pour répartir les intensités. Le résultat est satisfaisant pour une couche modifiée élastiquement sur une épaisseur de 460 nm (Figure 75) en comparaison du calcul du profil d'implantation à l'aide de SRIM (Figure 74).

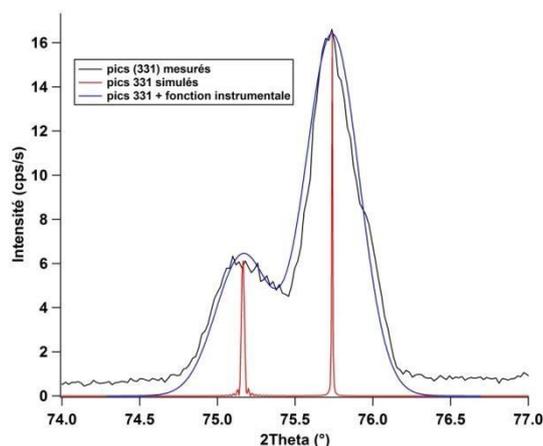


Figure 75 : Simulation des pics 331 par un système bicouche, couche implantée de 460 nm d'épaisseur

Ce résultat peut être affiné sans difficulté par la définition de systèmes composés d'un nombre de couches plus important, mais il nous montre que la simple hypothèse d'un milieu élastique homogène est déjà en bon accord avec les prédictions de dommage et d'implantation obtenues avec le logiciel SRIM et présenté au chapitre 3.

La même analyse a été mise en œuvre pour l'échantillon implanté avec une dose 20 fois plus faible ($5 \cdot 10^{13}$ at/cm² au lieu 10^{15} at/cm²). Le gonflement observé est pratiquement identique (cf. Tableau 23), ce qui suggère que la région implantée est déjà saturée en xénon à $5 \cdot 10^{13}$ at/cm² et que les ions de xénon supplémentaires précipitent sous forme de clusters et bulles. Ce résultat est cohérent avec les observations faites au MET par Michel et Sabathier [141] où l'apparition de nano-bulles de xénon dès $6 \cdot 10^{12}$ at/cm², puis une augmentation de leur densité avec la fluence jusqu'à $2 \cdot 10^{14}$ at/cm² est mise en évidence.

Comme pour le composé CeO₂, nous avons ensuite analysé l'effet élastique des irradiations avec des ions I en régime électronique, utilisées pour produire des défauts au sein de la région implantée Xe, pour deux protocoles d'irradiation différents : simultanée « Xe et I » et séquentiel « Xe puis I ».

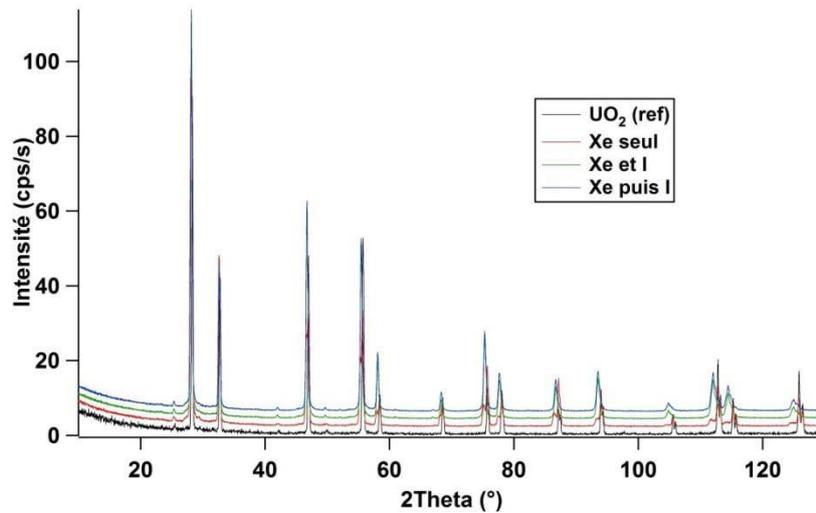


Figure 76 : Mesures DRX d'un échantillon UO_2 non implanté, après l'implantation « Xe seul », « Xe et I » et « Xe puis I »

Les résultats des mesures de la Figure 76 ne montrent pas de différence qualitative au niveau du gonflement et de la microstructure. Toutefois, alors que le Xe s'implante dans les premières centaines de nanomètres sous la surface de l'échantillon, les atomes d'iode s'implantent bien plus profondément (la plupart à environ $3 \mu\text{m}$). Cette particularité fait que les premières réflexions des diagrammes sont sensibles uniquement au Xe et au dommage induit par le passage des ions I, tandis que les réflexions en fin de diagramme sont aussi sensibles aux effets de l'implantation des ions I (cf. Figure 73). A titre d'exemple, le faisceau X de la réflexion (111) avec $2\theta \sim 28^\circ$ (Figure 77) est issu d'une profondeur sondée d'environ 800 nm et donc sans contribution de l'implantation des atomes d'iode dans la céramique UO_2 .

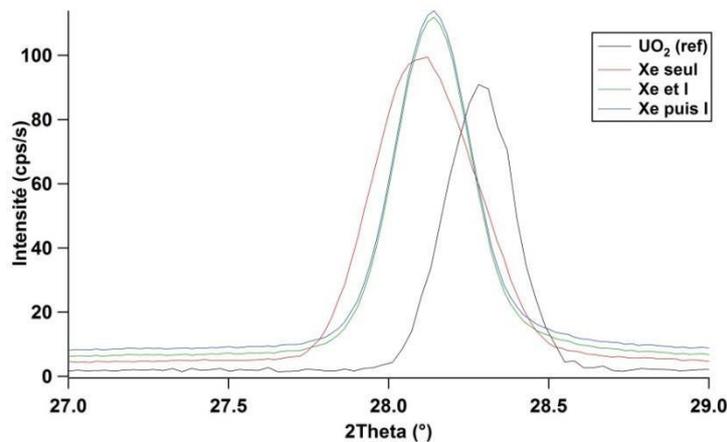


Figure 77 : Mesures DRX d'un échantillon UO_2 non implanté, après l'implantation "Xe seul" et après l'implantation "Xe et I", zoom autour du pic (111)

L'évolution observée du paramètre de maille montre un recuit partiel des défauts liés à l'implantation Xe par les irradiations avec les ions I, ce qui est cohérent avec le paramètre de maille moyen de la région

implantée déterminé par affinement de Rietveld : 5,4990(2) Å pour « Xe et I » et 5,4916(2) Å pour « Xe puis I ». D'après l'analyse des profils du signal de diffraction, non seulement le gonflement de la couche diminue mais aussi son hétérogénéité (microdéformation) car les largeurs de la réflexion (111) diminuent après irradiation avec des ions I (Tableau 24). Les irradiations I ont pour effet d'homogénéiser les sources des déformations dans la région implantée Xe de l'échantillon.

Tableau 24 : largeurs du pic (111) en fonction des séquences d'irradiation

	Position du pic (111)	Largeur du pic (111)
Vierge	28,2460(11)°	0,354(3)°
« Xe seul »	28,0710(12)°	0,536(5)°
« Xe puis I »	28,1000(11)°	0,341(2)°
« Xe et I »	28,1390(13)°	0,384(2)°

La comparaison du pic (111) des échantillons « Xe puis I » et « Xe et I » montre que l'irradiation double-faisceau semble être légèrement moins efficace pour relâcher les micro-contraintes (pic du « Xe puis I » plus fin), ce qui peut se comprendre car on continue à planter du Xe pendant qu'on irradie avec du I.

L'effet de l'implantation par les ions I devient appréciable dans la partie du diagramme comprise entre $100^\circ < 2\theta < 130^\circ$ (Figure 78) où la profondeur sondée dans UO_2 est comprise entre 2,5 et 3 micromètres. Cette particularité explique l'intérêt d'étudier des couches minces denses d' UO_2 , mais cela n'a pas été possible pour les raisons que nous allons discuter dans la section suivante.

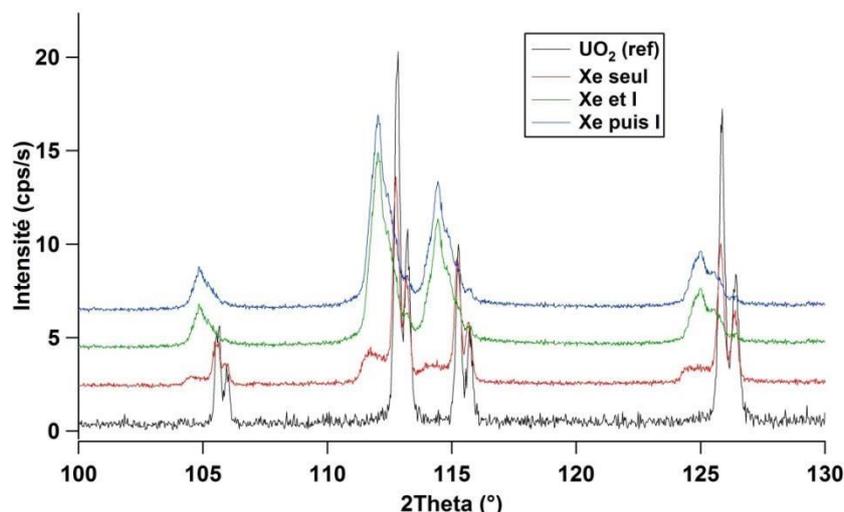


Figure 78 : Mesures DRX d'un échantillon UO_2 non implanté, après l'implantation "Xe seul" et après l'implantation "Xe et I", zoom entre 100° et 130°

II.1.E) Couches minces de UO_2 dense nanocristallin

Nous avons irradié et étudié par diffraction en incidence rasante trois échantillons d'UO₂ sous forme de couches minces nanocristallines denses de 200 nm d'épaisseur. Les implantations et irradiations ont les mêmes caractéristiques des autres échantillons déjà étudiés. Le Tableau 25 rassemble les mesures du paramètre de maille avant et après implantation, a_{vierge} étant le paramètre de maille avant implantation de chaque échantillon.

Tableau 25 : Caractérisation des couches minces UO₂ avant et après implantation

Implantation	a _{vierge} (Å)	Incidence 0,7° (33 nm)		Incidence 2,485° (140 nm)	
		a (Å)	stœchiométrie	a (Å)	stœchiométrie
« Xe seul »	5,47 (1)	5,443(3)	UO _{2,18(2)}	5,447(3)	UO _{2,15(2)}
« Xe puis I »	5,468 (6)	/	/	5,448(9)	UO _{2,14(6)}
« Xe et I »	5,469 (5)	5,450(6)	UO _{2,13(4)}	5,450(6)	UO _{2,13(4)}

Le paramètre de maille des 3 couches minces avant implantation est cohérent avec le paramètre de maille attendu pour UO₂ (5,470 Å). Après implantation, le paramètre de maille se contracte systématiquement. Cette diminution du paramètre de maille indique une oxydation de la couche mince après implantation avec le Xe (et l'I).

Le paramètre de maille d'UO_{2+x} suit, d'après le travail de Alekseyev & al [142], la loi linéaire suivante :

$$a = 5,4696 - 0,1495x \quad (0 < x < 0,38)$$

Cette loi permet de déterminer la stœchiométrie des couches, reportées dans le Tableau 25, et nous permet d'estimer l'ampleur de l'oxydation de la surface d'échantillons massifs. Pour quantifier cet effet nous avons construit un modèle en couches semblable au modèle utilisé pour caractériser les implantations et utilisé le logiciel GID_SL [140] pour calculer le signal de la couche oxydée. Nous avons ensuite effectué le calcul pour la réflexion (111) où la contribution du signal de la surface oxydée serait maximum. Nous avons ensuite considéré une limite de détection égale au niveau du fond continu de nos diagrammes de diffraction qui est faible et donc en mesure de nous donner une grande sensibilité. La Figure 79, montre deux simulations correspondant à une couche d'U₄O₉ de 10 nm (courbe verte) et de 15 nm (courbe rouge) respectivement. La ligne horizontale bleue représente la limite de détection de nos mesures.

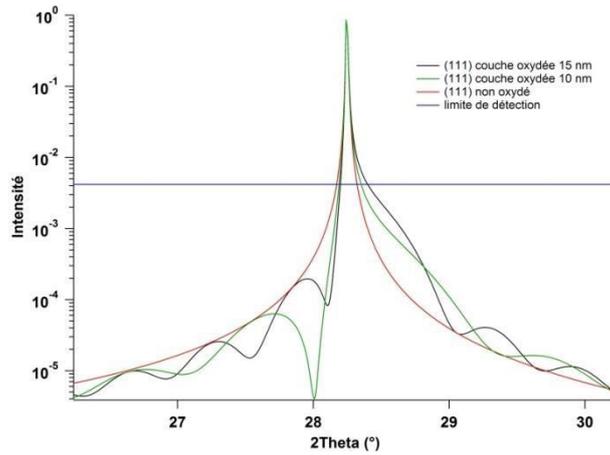


Figure 79 : Simulation d'une couche d' U_4O_9 sur un échantillon d' UO_2 massif pour le pic (111)

La simulation montre que nous pouvons détecter une couche d' U_4O_9 d'épaisseur supérieur à 15 nm. En conséquence, nous pouvons garantir que les céramiques microcristallines d' UO_2 ont une couche superficielle d'oxydation qui n'excède en aucun cas les 15 nm.

II.1.F) Conclusion

Le Tableau 26 rassemble la position (déformation homogène ou gonflement) et la largeur du pic (111) (variance du gonflement) en fonction de la séquence d'irradiation pour les échantillons microcristallins d' UO_2 et de CeO_2 préparés afin de mesurer le relâchement de Xe en température.

Tableau 26 : position et largeur du pic (111) sur CeO_2 massif

		Position du pic (111)	Largeur du pic (111)
CeO_2	Vierge	28,5599(11)°	0,3560(12)°
	« Xe seul »	28,4240(12)°	0,462(3)°
	« Xe puis I »	28,51901(2)°	0,4070(15)°
	« Xe et I »	28,5170(16)°	0,4030(15)°
UO_2	Vierge	28,2460(11)°	0,354(3)°
	« Xe seul »	28,0710(12)°	0,536(5)°
	« Xe puis I »	28,1000(11)°	0,341(2)°
	« Xe et I »	28,1390(13)°	0,384(2)°

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que ces échantillons sont bien adaptés pour l'étude de la mobilité du xénon par thermo-désorption et mesure SIMS qui ont pour objectif la validation des hypothèses que nous avons émis lors de la discussion des résultats de notre modèle cinétique.

II.2) Mobilité du Xénon en température

Le but de cette partie est d'étudier l'influence d'une irradiation en régime électronique sur la mobilité effective et le relâchement de xénon dans UO₂ dans la gamme de températures nous concernant. Pour ce faire, deux expériences sont mises en œuvre. La première expérience consiste en une mesure par SIMS du profil d'implantation xénon avant et après un recuit à différentes températures. La seconde expérience permet de mesurer le relâchement de xénon en ligne pendant un recuit par Thermo Desorption Spectrometry (TDS).

II.2.A) SIMS avant et après recuit

Après implantation, les échantillons subissent un recuit de 2h à trois températures différentes : 600°C, 800°C et 1000°C. Un échantillon dit de référence est non recuit. Le profil d'implantation xénon est mesuré ensuite par SIMS. Les paragraphes suivants décriront le protocole expérimental de recuit et de mesure du profil SIMS sur chaque échantillon.

II.2.A.i) Traitement thermique dans DURANCE

Afin d'avoir une inter-comparaison des profils d'implantation la meilleure possible, un seul disque UO₂ est utilisé par type d'implantation (Xe seul, Xe puis I, Xe et I). Le Tableau 27 illustre l'utilisation des traitements thermiques dans la méthodologie de travail sur matériaux modèles.

Tableau 27 : Récapitulatif de la méthodologie sur matériaux modèles

Axe de travail	type d'échantillon	Implantation/Irradiation	Traitement thermique
Effet microstructure	CeO ₂ mésoporeux	Irradiation α	10 ¹⁴ at/cm ²
	couche mince CeO ₂		10 ¹⁵ at/cm ²
	disque CeO ₂		3.10 ¹⁵ at/cm ²
Mobilité Xe sous irradiation	disque UO ₂	Double faisceau	Recuit dans DURANCE
Défauts vs implantation	couche mince UO ₂	Double faisceau	Xe seul
			Xe puis I
			Xe et I

Comme décrit sur la Figure 80, chaque disque est coupé en quart de disque. Chaque quart de disque subira donc un recuit à une température différente. De la même manière, dans un souci de

reproductibilité, les quarts de disque provenant des trois pastilles « Xe seul », « Xe puis I » et « Xe et I » et devant subir le même traitement thermique seront recuits ensemble dans l'installation

DURANCE. Il s'agit d'une installation jumelle à MERARG permettant de travailler sur des matériaux modèles qui se situe au laboratoire UO₂ au CEA Cadarache.

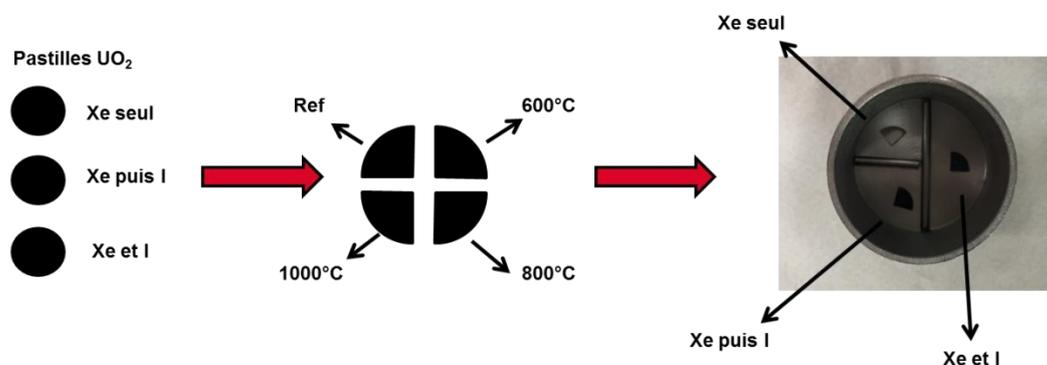


Figure 80 : Description des recuits dans DURANCE

Pour ce faire, le creuset en tungstène est divisé en trois parties à l'aide de barreaux eux-mêmes en tungstène (Figure 80). Une qualification thermique spécifique a été réalisée avant ces traitements thermiques, à l'aide d'une double instrumentation de thermocouples (Figure 81). Tc1 est le thermocouple de contrôle utilisé pour piloter les injections de puissances du four HF et aussi réguler la température pendant un traitement thermique. Tc2 est le thermocouple utilisé pour mesurer la température réelle au fond du creuset et donc vu par l'échantillon (positionné dans cette partie du creuset).

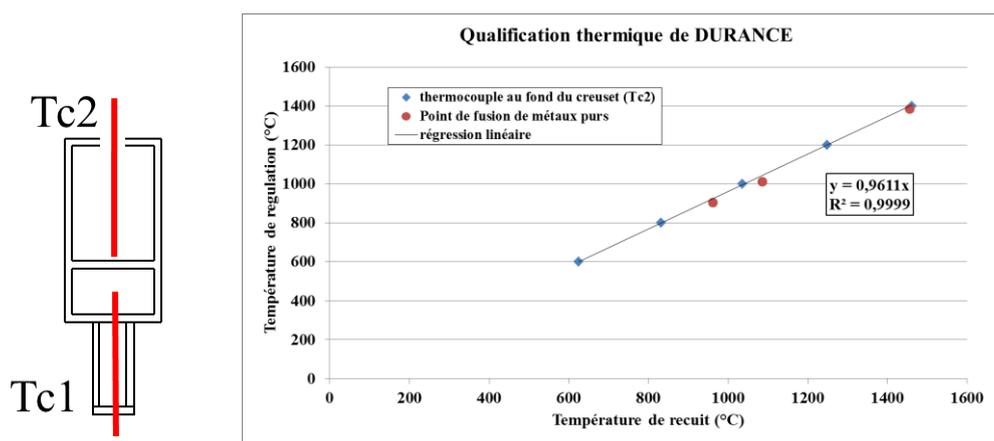


Figure 81 : Qualification thermique du dispositif de recuit DURANCE

Les échantillons sont tous recuits pendant 2h à la température de consigne (600°C, 800°C ou 1000°C). Ces trois températures ont été choisies comme valeur basse, intermédiaire et haute de la gamme de

température d'intérêt. Une rampe de montée en température de 5°C/s est systématiquement utilisée pour atteindre la température de consigne. Cette rampe assure un bon pilotage de la température et limite les contraintes liées au gradient thermique dans la pastille pendant la montée en température. De plus, les recuits ont lieu sous Argon hydrogéné à 2% associé à un contrôleur de la pression partielle d'oxygène fixée à environ 10^{-24} atm, afin de se prémunir des risques d'oxydation des échantillons.

II.2.A.ii) Mesure des profils par SIMS

La technique d'analyse par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) permet une analyse isotopique des ions émis lors de l'abrasion de la surface de l'échantillon. Le SIMS utilisée est un IMS 6f de CAMECA, installé en zone micro-analyse du LECA-STAR et pilotée par les équipes du LEMCI. La Figure 82 schématise de l'appareillage utilisé.

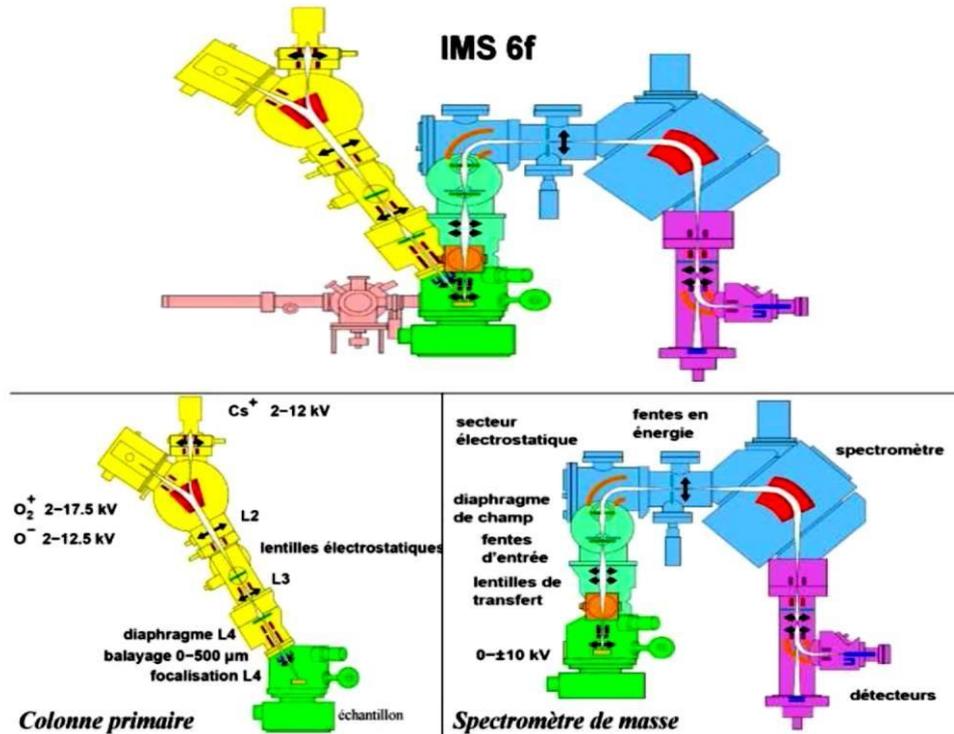


Figure 82 : Schéma du SIMS IMS 6f de CAMECA, en jaune la colonne primaire, permettant l'abrasion et en bleu la partie spectrométrie permettant la détection des ions émis

La source d'ions utilisée est une source oxygène O_2^+ . La mesure des profils d'implantation xénon par cette technique a nécessité une phase préliminaire d'optimisation des paramètres de mesure. En effet, la fluence de 10^{15} Xe/cm² est une fluence relativement faible en regard des limites de détection du SIMS. Il est donc nécessaire d'utiliser un fort courant primaire. En effet, plus le courant primaire est important et plus le signal détecté l'est également. Toutefois, l'augmentation du courant primaire accroît également

la vitesse d'abrasion, ce qui conduit à une diminution de la résolution spatiale de la mesure du profil en profondeur. Ceci peut être limité en répartissant la densité de courant primaire sur une grande surface et donc en agrandissant la surface sondée. Après optimisation de ces 2 paramètres, un courant primaire de 200 nA est choisi, le faisceau balaye une surface carrée de 250x250 μm^2 . Afin de limiter les effets de bord du cratère, seuls les ions émis à l'intérieur du cratère, dans un disque de 150 μm de diamètre, sont mesurés.

Les ions positifs mono-chargés émis par l'échantillon sont accélérés par un potentiel de +4,5kV jusqu'à l'énergie cinétique de 4,5 keV. Toutefois, contrairement aux atomes d'uranium, le xénon s'ionise au-dessus de la surface de l'échantillon avec, pour conséquence, une énergie cinétique plus faible que celle des espèces ionisées à la surface. Après optimisation, un offset de 25 eV est utilisé pour compenser cette différence d'énergie cinétique (la fenêtre de détection en énergie du xénon est donc centrée à 4,475 keV quand celle de l'uranium est à 4,5 keV).

Les signaux émis aux masses 235 u.m.a et 131 u.m.a correspondant respectivement aux signaux des ions $^{235}\text{U}^+$ et $^{131}\text{Xe}^+$ ont été mesurés successivement pendant 1 seconde. Un temps de latence de 1s entre deux mesures est utilisé afin de permettre l'ajustement du champ magnétique dans le spectromètre de masse. La mesure de ^{235}U permettra a posteriori de s'affranchir de la variation du courant primaire au cours de l'analyse (par normalisation du signal Xe par le signal U). Ce protocole de mesure a été mis au point par les équipes du LEMCI et a fait l'objet, au cours de ces travaux de thèse, d'une procédure d'optimisation dédiée. Le Tableau 28 rassemble les conditions de mesure des profils d'implantation xénon.

Tableau 28 : Conditions de mesure des profils d'implantation xénon

Courant	200 nA	
Balayage	250x250 μm^2	
Zone analysée	Disque de diamètre 150 μm	
Centre fenêtre en énergie	4,5 keV	
Largeur fenêtre en énergie	50 eV	
Temps de latence	1 s	
Mesure ^{131}Xe	Offset	25 eV
	Temps de comptage	1s
Mesure ^{235}U	Offset	0 eV
	Temps de comptage	0,5s

Chaque analyse permet l'acquisition d'un chronogramme tel que celui présenté sur la Figure 83.

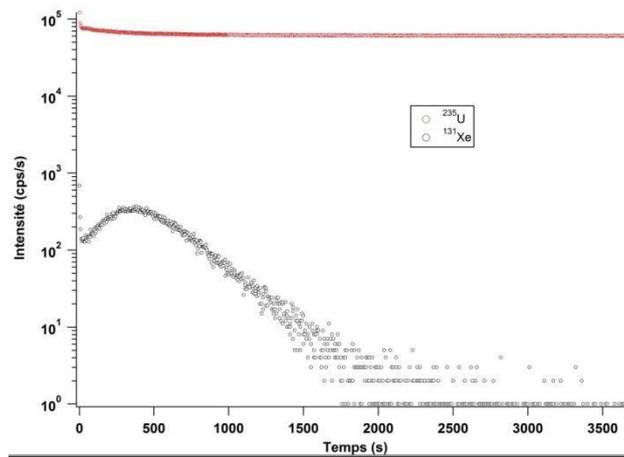


Figure 83 : Chronogramme obtenu lors d'une analyse SIMS

Ce chronogramme représente l'intensité des signaux $^{131}\text{Xe}^+$ et $^{235}\text{U}^+$ en fonction du temps d'abrasion. Le signal $^{235}\text{U}^+$ est relativement stable et le signal $^{131}\text{Xe}^+$ varie fortement au cours du temps. Chacun des points correspond à un cycle d'analyse différent. L'abrasion est continue. Ainsi, chacun de ces points correspond à une profondeur différente. Ces variations sont donc représentatives du profil de concentration présent dans l'échantillon. L'ensemble des chronogrammes est rassemblé en annexe G.

Afin de reconstruire le profil d'implantation du xénon en profondeur, il est nécessaire d'avoir une information sur la profondeur du cratère pour convertir le temps d'abrasion en profondeur. Avec l'hypothèse d'une vitesse d'abrasion constante au cours de l'analyse, il est aisé de faire cette corrélation. Cependant, la vitesse d'abrasion dépend de l'orientation cristalline du grain en cours d'abrasion. Ainsi, en abrasant plusieurs grains simultanément, le profil de xénon effectivement mesuré correspond au produit de convolution entre le profil de xénon réellement implanté et l'histogramme des vitesses d'abrasion. Il est donc délicat d'accéder au profil de xénon réellement implanté.

De ce fait, l'utilisation d'une zone analysée de grande taille (disque de 150 μm de diamètre) présente un avantage. En effet, avec l'hypothèse de grains circulaires de 20 μm de diamètre, la zone analysée contiendrait au minimum 56 grains. Compte tenu de cette estimation, il est raisonnable de penser que les orientations cristallines présentes dans la zone sondée sont statistiquement reproductibles, et donc, que la répartition des vitesses d'abrasion autour de la vitesse moyenne l'est également : autrement dit la surface est suffisamment grande pour assurer la reproductibilité des mesures entre deux cratères. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons testé la reproductibilité des mesures. Ainsi, trois analyses SIMS sont réalisées sur chaque échantillon. Il s'avère que lorsque les analyses SIMS sont réalisées à plus de 500 μm environ les unes des autres (soit 2 fois la taille du cratère), les analyses sont reproductibles à la variation du courant primaire près (Figure 84).

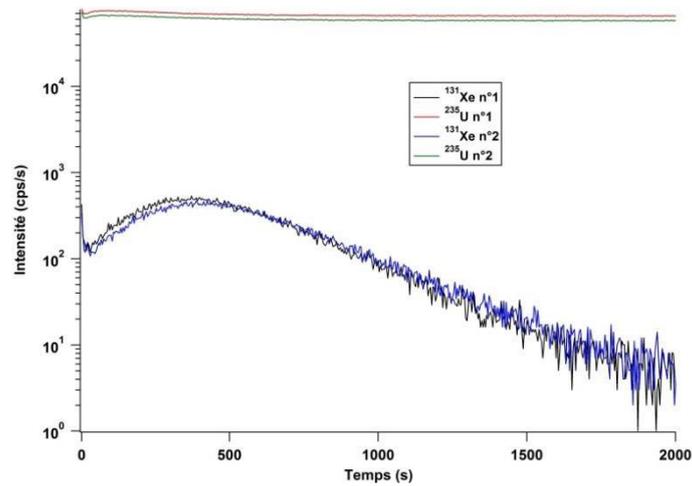


Figure 84 : Etude de reproductibilité des mesures SIMS

Toutefois, lorsque les analyses SIMS sont plus rapprochées les unes des autres, il n'y a plus reproductibilité. Lors d'une analyse, une partie de la matière abrasée se redépose autour du cratère en formation. Par conséquent, lors de l'analyse suivante, si la distance entre les 2 cratères n'est pas suffisante, le résultat de la deuxième analyse interfèrera avec la matière redéposée lors du premier tir. Cet effet ayant été mis en lumière à la suite de plusieurs séquences de mesure, seule la première analyse de chaque échantillon a donc été prise en compte dans cette étude afin de s'affranchir de ce phénomène.

La profondeur des cratères est mesurée à l'aide d'un microscope confocal (Figure 85). L'image en fausses couleurs représente les altitudes. Le cratère mesure 250x250 μm^2 .

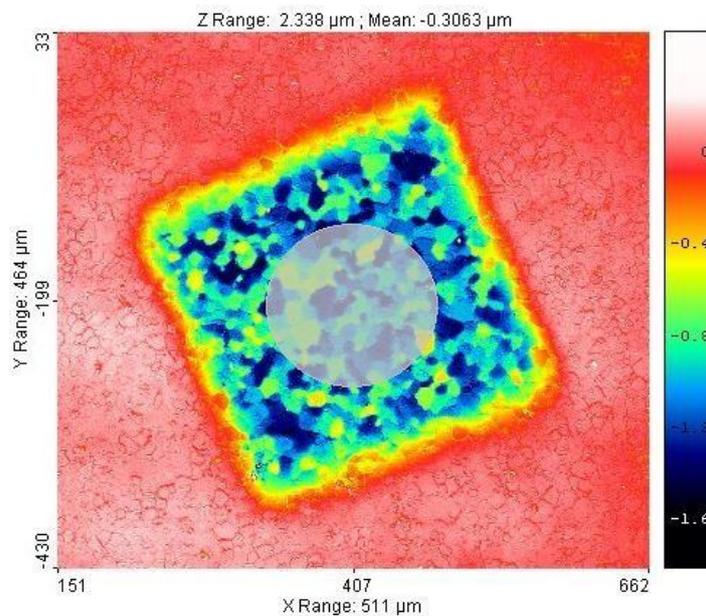


Figure 85 : Profilométrie d'un cratère, la zone grisée correspond à la zone analysée

Sur le cratère présenté ci-dessus, la zone analysée contient 69 grains : ce qui est en accord avec le nombre minimum de grains évalué précédemment.

Mesurer la profondeur moyenne de la zone analysée permet d'accéder, à l'aide du temps total d'abrasion, à la vitesse moyenne d'abrasion. L'ensemble des mesures profilométriques est rassemblé en annexe H. Le Tableau 29 présente le temps total d'abrasion, la profondeur moyenne et la vitesse moyenne d'abrasion de chacune des analyses. La profondeur des cratères des échantillons « Xe puis I » n'ayant pas pu être mesurée, une vitesse moyenne d'abrasion, issue de celles mesurées sur les échantillons « Xe seul » et « Xe et I », sera appliquée pour la suite des interprétations.

Tableau 29 : Profondeur et vitesse d'abrasion des analyses par SIMS

Echantillon		Temps d'abrasion (s)	Profondeur du cratère (nm)	Vitesse d'abrasion (10^{-1} nm/s)
Xe seul	Non recuit	3694	945	2,56
	600°C	3694	1030	2,79
	800°C	3694	1280	3,46
	1000°C	3694	1250	3,38
Xe puis I	Non recuit	3694	/	/
	600°C	3694	/	/
	800°C	3694	/	/
	1000°C	3694	/	/
Xe et I	Non recuit	3694	1060	2,87
	600°C	3694	1300	3,52
	800°C	3694	1430	3,87
	1000°C	3694	1125	3,05

La Figure 86 montre la comparaison entre le profil d'implantation xénon calculé à l'aide du logiciel SRIM et les mesures expérimentales effectuées après implantation sur l'échantillon dit « Xe seul » « Xe puis I » et l'échantillon « Xe et I ».

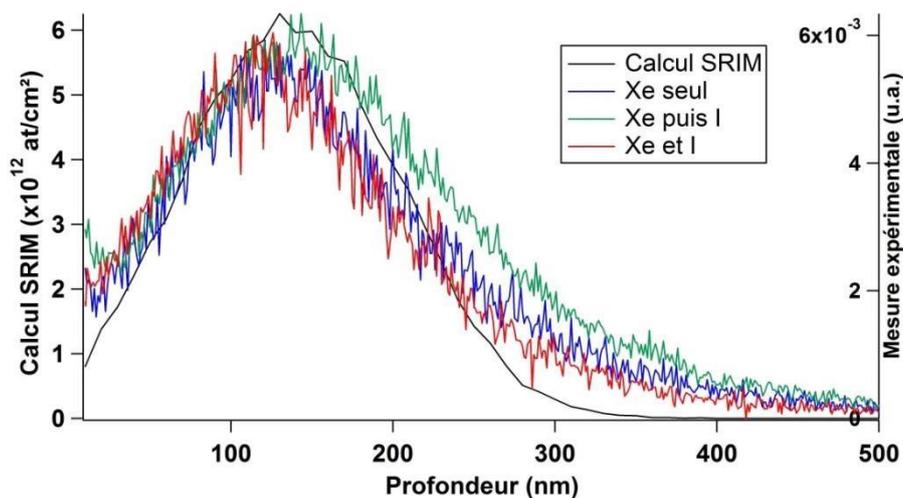


Figure 86 : Comparaison calcul SRIM et mesure expérimentale du profil d'implantation xénon

Le pic d'implantation expérimental est légèrement moins profond que celui calculé par SRIM. De plus, le profil expérimental est plus large que le profil calculé, ce qui est cohérent avec la convolution du profil réel et de l'histogramme des vitesses d'abrasion. Sur cette figure, les 3 profils d'implantations ont été normalisés afin d'être comparés au calcul SRIM. A l'écart de dose près, les implantations « Xe seul » et « Xe et I » sont semblables (position et largeur du pic d'implantation). Le profil « Xe puis I » présente une dissymétrie en pied de profil indiquant que le xénon a diffusé en profondeur sous l'effet de l'irradiation iode. Le pic d'implantation semblerait légèrement plus profond.

Toutefois cet écart pourrait être dû à l'incertitude sur la profondeur d'abrasion.

Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus.

II.2.A.iii) Résultats

La Figure 87 présente les profils xénon en profondeur pour les différents traitements thermiques réalisés (non recuit et recuit à 600°C, 800°C et 1000°C). Quelle que soit la séquence d'implantation (« Xe seul, « Xe puis I » et « Xe et I »), les mêmes observations qualitatives peuvent être faites quant à la comparaison de l'évolution du profil en fonction de la température maximale de recuit. Le recuit à 600°C n'engendre pas de modification du profil d'implantation comparaison faite avec le profil du témoin non recuit : pas de relâchement de xénon et de mouvement au sein de l'échantillon (position et largeur du pic d'implantation identiques au « non recuit »). L'analyse réalisée sur l'échantillon recuit à 800°C engendre un relâchement partiel de xénon, enfin le recuit à 1000°C a engendre un relâchement très important de xénon.

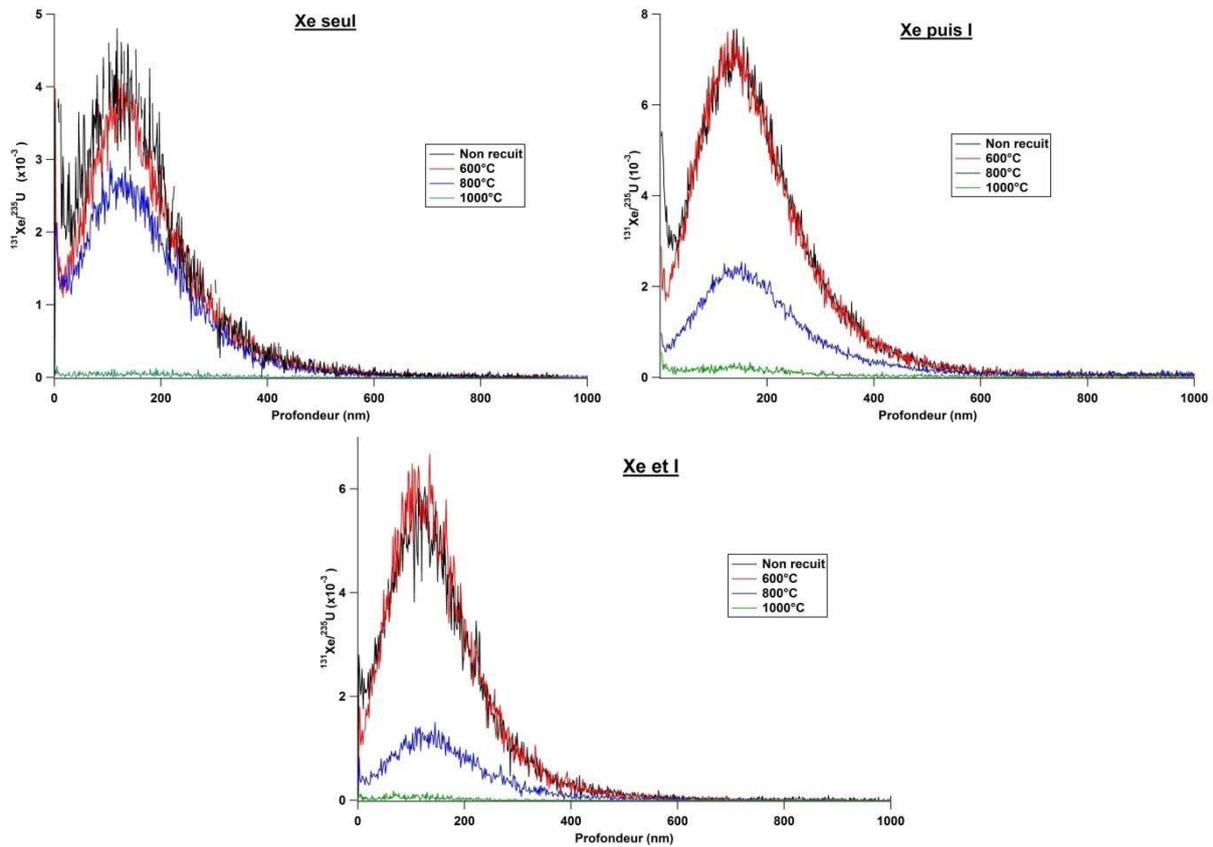


Figure 87 : Profils d'implantation "Xe seul", "Xe puis I" et "Xe et I" non recuit et recuit à 600°C, 800°C et 1000°C

Pour l'échantillon « Xe seul », la mesure sur le quart de disque non recuit est plus bruitée que sur les autres quarts de disque. Ceci s'explique par une mesure bruitée du signal $^{235}\text{U}^+$, comme le montre son chronogramme présenté en annexe D. La comparaison des intégrales des profils d'implantation « non recuit » et à 800°C indique un relâchement de xénon d'environ 23%. Pour l'échantillon « Xe puis I », le recuit à 800°C engendre un relâchement bien plus important : environ 76% du xénon a été relâché. Le niveau relâchement de xénon est du même ordre de grandeur pour l'échantillon « Xe et I » : environ 67% du xénon a été relâché.

Le centroïde et la largeur à mi-hauteur des profils d'implantation ont été déterminés à l'aide de fonction de Lorentz. Le Tableau 30 rassemble ces données. Premièrement, pour les échantillons « Xe puis I », la position du centroïde semble être plus profond. Il semble donc y avoir des fluctuations. Toutefois, Il faut rester vigilant sur une quelconque interprétation car la vitesse d'abrasion n'a pas été déterminée expérimentalement pour ces échantillons mais à partir de la moyenne des mesures réalisées sur les échantillons « Xe seul » et « Xe et I ». On constate néanmoins que le centroïde semble être plus profond après un recuit à 800°C.

Tableau 30 : position du centroïde et largeur à mi-hauteur des profils d'implantation simulés par une fonction de Lorentz

Echantillon		Position du centroïde (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)
Xe seul	Non recuit	122,1(9)	115(25)
	600°C	122,3(8)	101(18)
	800°C	128,6(8)	120(21)
Xe puis I	Non recuit	141,7(7)	98(13)
	600°C	142,9(6)	95(15)
	800°C	143,0(5)	100(16)
Xe et I	Non recuit	120,5(8)	118(19)
	600°C	120,2(6)	105(16)
	800°C	130,0(11)	107(18)

Ces observations doivent être nuancées car les profils deviennent de plus en plus asymétriques avec les recuits. Cette asymétrie souligne une légère diffusion à 800°C. De plus, elle rend difficile le fit des profils d'implantation par une fonction de Lorentz, ce qui se traduit par une grande incertitude sur la largeur à mi-hauteur.

En conclusion, qualitativement, le comportement est le même quelle que soit la séquence d'implantation/irradiation. Cependant, quantitativement, le niveau de relâchement est environ 3 fois plus important pour les séquences « Xe et I » et « Xe puis I » en comparaison avec le niveau de relâchement de l'échantillon « Xe seul ». De plus, on constate que les niveaux de relâchement des séquences « Xe puis I » et « Xe et I » sont du même ordre de grandeur. Il semble donc qu'il n'y ait pas d'effet de synergie significatif de l'irradiation iode sur l'implantation xénon dans ces conditions expérimentales.

Ces observations indiquent que le relâchement de xénon entre 600°C et 800°C est favorisé par une irradiation en régime électronique, gamme de température où le relâchement de gaz de fission est observé sur combustible irradié.

Afin de compléter cette étude, le suivi de la cinétique du relâchement de xénon sur les mêmes types d'échantillon a été réalisé : la suite du chapitre décrira cette expérience et discutera des résultats obtenus.

II.2.B) Relâchement de Xe pendant un traitement thermique

II.2.B.i) Principe de la spectrométrie de thermo-désorption

Le principe de la spectroscopie de thermo-désorption est assez simple : l'échantillon à étudier est chauffé avec un système permettant de contrôler la température, le tout sous ultra-vide (10^{-8} torr). Un spectromètre de masse et la chaîne de mesure associée détectent et séparent les différents gaz désorbés au cours de la séquence thermique.

Les expériences de thermo-désorption réalisées dans le cadre de la présente étude ont été effectuées au CENBG (Gradignan, France). Un schéma de principe de la ligne de mesure est représenté Figure 88.

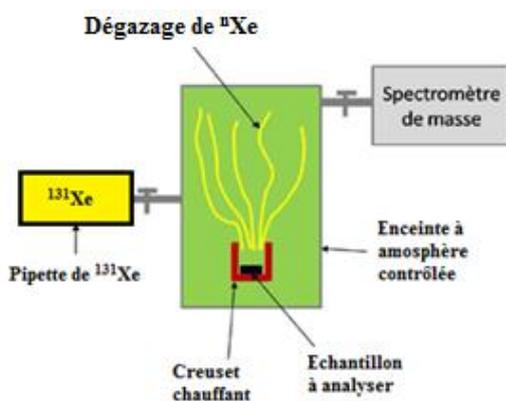


Figure 88 : Schéma du dispositif de spectrométrie de masse de thermo-désorption

Dans un premier temps, une quantité donnée d' ^{131}Xe est introduite dans le système, à l'aide d'une pipette calibrée. Cette étape permet de mesurer la sensibilité du spectromètre de masse pour l'isotope ^{131}Xe . La mesure de sensibilité est reproduite en fin de séquence thermique afin de prévenir toute déviation au cours de la mesure.

L'échantillon, préalablement placé dans un creuset situé dans l'enceinte, est chauffé de façon homogène par celui-ci. Le ^{131}Xe , relâché par l'échantillon, est détecté par le spectromètre de masse et la chaîne de mesure associée. La quantité de ^{131}Xe contenu dans l'échantillon peut être calculée simplement à l'aide de la sensibilité du spectromètre de masse mesurée au préalable. Le faisceau Xe d'implantation étant poly-isotopique, les quantités relâchées des autres isotopes du Xe sont déterminées en supposant que la sensibilité de détection de l'isotope majoritaire (ici le ^{131}Xe) est la même pour les autres isotopes. Ainsi, la fraction relâchée s'exprime, comme la quantité totale de Xe relâché, sur la quantité introduite dans l'échantillon par l'implantation ionique soit :

$$F = \frac{(Xe)_{\text{échantillon}}}{\text{Fluence} * \text{Surface}}$$

Ce calcul dépend fortement de l'incertitude sur la mesure de la surface de l'échantillon et de la fluence véritablement implantée dans l'échantillon. La surface de l'échantillon est déterminée de manière géométrique (disque plan de diamètre connu). Concernant la fluence, pour chacune des implantations ioniques dédiées aux mesures par spectrométrie de thermo-désorption, des échantillons « témoins » en Zn ont été implantés simultanément à Jannus Saclay. Ces échantillons sont analysés par spectrométrie de thermo-désorption jusqu'à leur fusion, afin d'extraire et de mesurer la totalité du xénon implanté. Cela permet d'avoir une mesure de la fluence exacte lors de chaque séquence d'implantation. Ce sont d'ailleurs ces échantillons témoins qui ont permis de mettre en lumière le biais de mesure de la fluence au cours des implantations (cf. chapitre 3 section IV-2).

II.2.B.ii) Protocole d'analyse

Dans le cadre de cette étude, les échantillons testés sont des disques tel qu'implanté « Xe seul », « Xe puis I » et « Xe et I ». Toutefois, les limites de détection et de saturation de cette boucle expérimentale nous obligent à utiliser une fluence plus faible, en comparaison à celle utilisée pour l'analyse par SIMS. La fluence de 5.10^{13} at/cm² est utilisée pour le faisceau xénon et le faisceau iode, à comparer à 10^{15} at/cm² pour les échantillons étudiés précédemment.

L'historique du traitement thermique est le même pour tous les échantillons : le four est préchauffé et stabilisé à 400°C, l'échantillon est ensuite introduit dans le four. Une fois l'échantillon introduit, une rampe de température de 1°C/min est appliquée jusqu'à environ 1000°C. Un prélèvement de gaz est réalisé toutes les 20 minutes (temps minimal entre deux prélèvements) et analysé par spectrométrie de masse afin de suivre en ligne le relâchement de xénon. A titre de comparaison, la séquence thermique pour les mesures TDS dure 10h alors la séquence thermique pour les mesures SIMS dure moins de 2h30.

II.2.B.iii) Résultats

La Figure 89 présente la fraction cumulée de xénon relâché, mesurée par TDS sur les échantillons « Xe seul » et « Xe puis I ». Comme expliqué précédemment, chaque point correspond à une analyse par spectrométrie de masse réalisée sur un prélèvement gazeux.

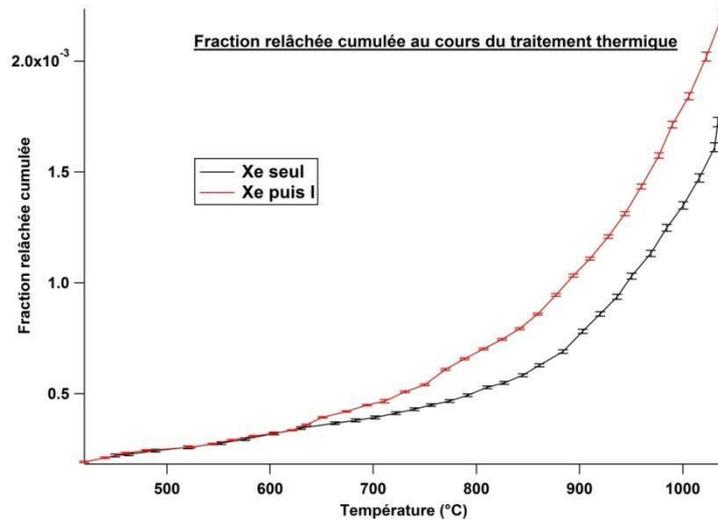


Figure 89 : Fraction cumulée de xénon relâchée pendant la mesure par TDS des échantillons "Xe seul" et "Xe puis I"

Le relâchement de xénon des échantillons « Xe seul » et « Xe puis I » est très faible et quasi-similaire jusqu'à 600°C. Au-delà de 600°C, leur comportement est différent. L'échantillon « Xe puis I » présente un niveau de relâchement plus important que l'échantillon « Xe seul » entre 600°C et 800°C, en accord avec les observations faites par SIMS dans la section précédente. La Figure 90 présente la fraction instantanée de xénon relâché par ces échantillons.

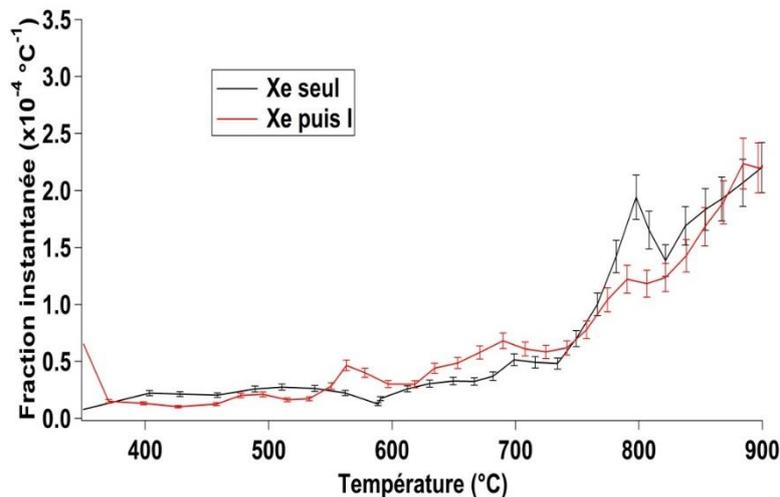


Figure 90 : Fraction instantanée de xénon relâchée pendant la mesure par TDS des échantillons "Xe seul" et "Xe puis I"

La fraction instantanée présente deux bouffées de relâchement entre 600°C et 800°C sur l'échantillon « Xe puis I », alors qu'aucune bouffée de relâchement n'est observée sur l'échantillon « Xe seul ». De plus, cette représentation montre que l'écart observé en Figure 89 sur les deux courbes n'est dû qu'au

relâchement supplémentaire enregistré sur « Xe puis I » entre 600°C et 800°C : en effet, au-delà, la fraction instantanée est identique, compte tenu des incertitudes.

Comme décrit dans le chapitre 3, la séquence d'implantation « Xe et I » dédié à la mesure par TDS n'a pas pu être réalisée en première attention en raison d'une panne sur l'implanteur Jannus. De plus une incertitude sur la fluence effectivement reçue par les échantillons a été révélée a posteriori. C'est pourquoi une seconde campagne a été réalisée en mai 2017 comprenant une séquence « Xe seul » et une séquence « Xe et I » afin de disposer de l'ensemble des échantillons comme pour le SIMS et également pouvoir comparer deux échantillons ayant été irradié avec la même fluence (5.10^{13} at/cm²). Le relâchement instantané mesuré par TDS sur ces échantillons est présenté sur la Figure 91. Dans ce cas également, un relâchement accru est observé entre 600°C et 800°C sur l'échantillon « Xe et I » comparativement à l'échantillon « Xe seul ». L'effet observé semble être plus marqué lors de cette campagne d'implantation. Toutefois, il est difficile d'en tirer une conclusion compte tenu du fait du biais de mesure sur la fluence lors de la première séquence d'implantation, ce qui nous empêche une comparaison totale.

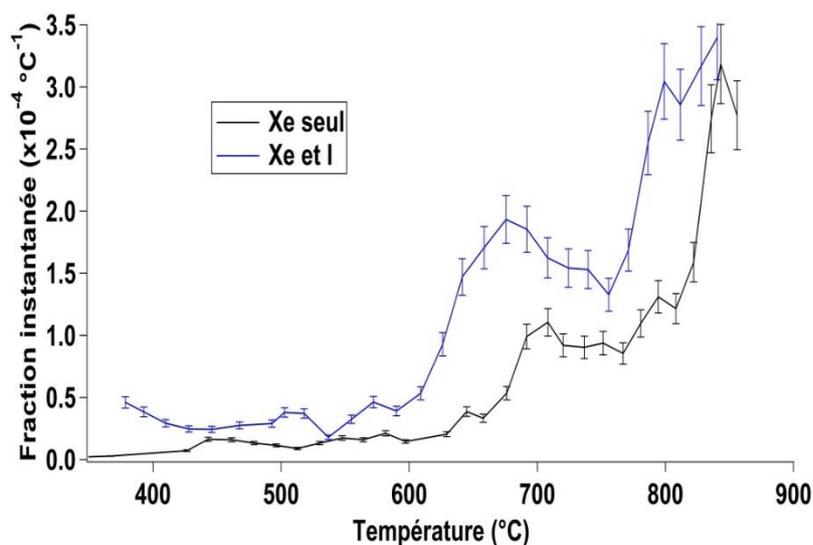


Figure 91 : Fraction instantanée de xénon relâchée pendant la mesure par TDS des échantillons "Xe seul" et "Xe et I"

Cette étude par spectrométrie de thermo-désorption menée sur différents échantillons ayant subi des protocoles d'implantation différents montre un relâchement de xénon entre 600°C et 800°C systématiquement plus important pour les échantillons ayant subi une irradiation de type électronique en plus d'une implantation au seul ion Xe.

III) Discussion

III.1) Comparaison SIMS/TDS

Les études réalisées par SIMS et par TDS montrent toutes deux un relâchement de xénon entre 600°C et 800°C exacerbé sur des échantillons ayant subi une irradiation en régime électronique, par rapport à un échantillon implanté en xénon seulement. Toutefois, les niveaux de relâchement observés par SIMS et par TDS sont bien différents. En effet, la mesure SIMS montre un relâchement à 800°C de l'ordre de 23% pour le « Xe seul » et 76% pour le « Xe et I », alors qu'en TDS le niveau de relâchement est bien inférieur à 1%, quel que soit l'échantillon. La différence majeure entre ces deux boucles expérimentales est l'atmosphère utilisée pendant le recuit. Pour le SIMS, le recuit est effectué dans l'installation DURANCE sous une atmosphère d'argon hydrogénée à 2% à 1,2 bar. De plus, l'utilisation d'un piège à oxygène permet d'obtenir une pression partielle d'oxygène de l'ordre de 10^{-24} atm, mesuré avec un jok'air. La boucle expérimentale dédiée à la TDS est, quant à elle, sous ultravide. Ainsi, les conditions de pression et surtout le potentiel oxygène, sont très différents dans les deux expériences. Même s'il est difficile de définir parfaitement les conditions d'oxydo-réduction de l'installation TDS, il semble qu'elles soient davantage réductrices que dans la boucle DURANCE.

Quoiqu'il en soit, les conditions expérimentales de l'installation DURANCE, au risque d'être plus oxydantes, sont parfaitement identiques à celles utilisées lors de traitement thermiques sur combustibles irradiés. Il semble donc que les résultats obtenus par mesures SIMS avant et après recuit soient plus comparables aux observations faites sur le combustible irradié.

En outre, Benoît Marchand a étudié dans sa thèse la mobilité du xénon par SIMS [101] après recuit de 2h sous Varigon 5 (95% Ar + 5% H₂), conditions bien plus réductrices que celles de DURANCE.

Dans ses conditions expérimentales, il observe que les traitements thermiques jusqu'à 1600°C sur des pastilles UO₂ vierges implantées en Xe 800 keV n'ont révélé aucune modification significative des profils de xénon. Ces conditions bien plus réductrices pourraient donc expliquer la différence de comportement observée entre les mesures SIMS et les mesures TDS et nous confortent également dans l'idée que le niveau très faible de relâchement observé en TDS peut être dû à l'utilisation de l'ultravide, et donc des conditions d'oxydo-réductions différentes

III.2) Comparaison avec la littérature

B. Marchand montre que les irradiations par des ions iode de 182 MeV (freinage électronique), sur des échantillons initialement implantés en xénon, entraînent des modifications importantes des profils de

concentration. En effet, il démontre qu'une irradiation à 1000°C induit une diffusion et un transport constant sur toute la profondeur, que l'excitation électronique induit une remise en solution hétérogène du xénon contenu dans les bulles. De plus, l'irradiation induit des défauts de type lacunaire sur une profondeur d'au moins 1 µm de profondeur, ce qui explique la diffusion des lacunes formées en surface. Ce flux de lacunes serait à l'origine du transport observé.

Les mesures réalisées par DRX sur les échantillons CeO₂ après recuit montrent un retour au paramètre de maille initial après un recuit à 870°C sur les échantillons irradiés par des ions iode de 16 MeV alors que, à ce même niveau de température, le paramètre de maille de l'échantillon « Xe seul » ne retrouve pas sa valeur initiale. Les conclusions de B. Marchand peuvent expliquer ces observations sur DRX.

En effet, dans le chapitre 2, il a pu être mis en évidence par l'analyse de la bibliographie que les sites d'insertion du xénon dans la matrice UO₂ étaient de type lacunaire. De plus, les températures de recuit des défauts lacunaires dans UO₂ sont comprises entre 530°C et 800°C. Cette gamme de température est celle où est observé le relâchement de gaz de fission dans le combustible irradié. C'est également la gamme de température dans laquelle un relâchement accru de xénon est observé sous l'effet d'une irradiation iode de 16 MeV.

Ainsi, la création et la mobilité de défauts lacunaires ainsi que la remise en solution hétérogène du xénon contenu dans les bulles, peuvent-être à l'origine du relâchement de xénon entre 600°C et 800°C induit par l'irradiation iode de 16 MeV. Cette remise en solution a également été mise en évidence par Turnbull ([2]-[3]) : des bulles de xénon initialement réparties de manière homogène dans des bulles intragranulaires de 5 à 7,5 nm de diamètre dans des échantillons d'UO₂ sont détruites sous irradiations à température ambiante. De même, Olander [145] a montré la remise en solution de bulles intragranulaires et la formation de bulles de plus petite taille (0,2 à 1 nm).

A. Michel, dans sa thèse, a travaillé sur l'*Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles* [96]. Elle observe que, lors de l'implantation, des bulles de xénon se forment. Cela a pour effet de piéger une partie du xénon et donc de limiter sa mobilité et son relâchement. Il faut alors parler de fraction de gaz piégé dans les bulles et fraction de gaz libre et donc pouvant potentiellement être relâché pendant un traitement thermique. Elle conclut finalement à un mécanisme de diffusion du xénon assisté par la diffusion de la lacune uranium.

Toutes ces observations nous amènent à penser qu'il est possible d'expliquer l'effet de l'irradiation par l'iode sur les matériaux modèles de la manière suivante :

- Initialement, l'échantillon est implanté en xénon. La Figure 92 montre un schéma de l'échantillon « Xe seul ». La couche implantée (en noir) est plus profonde que les défauts créés

pendant l'implantation. De plus, des bulles de xénon se sont formées, piégeant une partie de gaz. Ceci se traduit par des populations de gaz respectivement piégé et libre, qui induisent un relâchement dans les conditions expérimentales de MERARG d'environ 26% à 800°C.

Xe seul

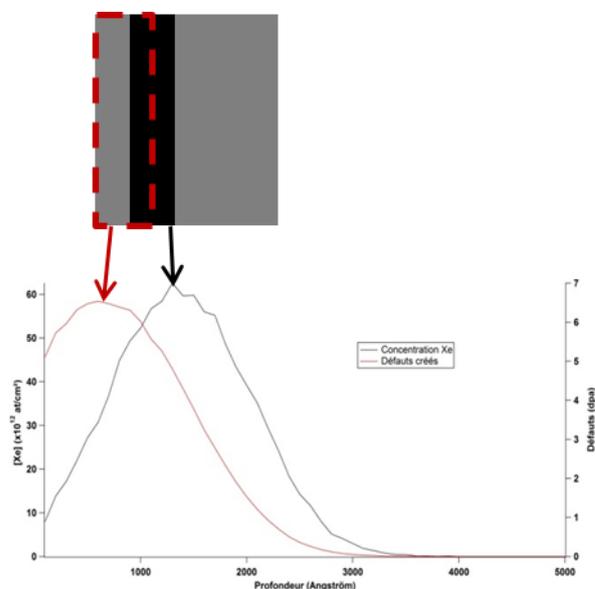


Figure 92 : Schéma de l'UO₂ "Xe seul", en noir l'implantation xénon, en pointillés rouges les défauts d'implantation. En bas, le calcul SRIM associé

- L'irradiation par des atomes d'iode de 16 MeV a pour effet la remise en solution du xénon initialement piégé dans les bulles et la création de défauts lacunaires et l'homogénéisation des défauts d'implantation en profondeur. Ceci a pour conséquence une augmentation du nombre de paires xénon/défauts et donc une augmentation de la fraction de gaz libre pour le relâchement. Ainsi, sur l'échantillon « Xe puis I », le relâchement à 800°C est plus important (environ 73%).

Par conséquent, lors d'un traitement thermique, entre 600°C et 800°C, les défauts lacunaires deviennent mobiles induisant donc la mobilité du xénon piégé dans ces défauts et donc son relâchement.

La dernière partie de ce manuscrit vise à proposer un mécanisme pouvant expliquer les observations expérimentales de cette thèse ainsi qu'une transposition de ce mécanisme au combustible irradié, cœur du sujet de ce travail de thèse.

IV) Proposition de mécanisme sur combustible irradié

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre le relâchement des gaz de fission observé entre 600°C et 800°C sur combustible irradié en déterminant les mécanismes principaux qui en sont à l'origine. Nous avons développé une démarche sur matériaux modèles (détaillée notamment dans les chapitres 3 et 4) afin de réaliser des expériences à effets séparés, nous permettant de mieux comprendre par exemple l'effet de la microstructure sur ce relâchement. Nous avons d'ores et déjà discuté des résultats obtenus sur ces matériaux, néanmoins le but de ce dernier chapitre est de mettre en perspective ce travail en proposant un mécanisme de relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C sur combustible irradié. Ce dernier devra être en cohérence tant avec les résultats obtenus sur UO₂ irradié et analysés dans le chapitre 2 qu'avec ceux obtenus sur matériaux modèles. Il devra également prendre en compte les limitations intrinsèques à ces matériaux quant à leur représentativité du combustible irradié.

La Figure 93 schématise le combustible à sa sortie du réacteur en se référant aux observations et aux références présentées dans le chapitre 1 avec :

- en gris 3 grains et les joints de grains associés,
- en vert les gaz de fission inter et intragranulaires.

Ces gaz de fission sont majoritairement aux joints de grain. Toutefois, une partie de ce gaz est présente à l'intérieur des grains, en particulier en sub-surface de ces joints de grain, soit insérée dans les défauts de la matrice, soit sous forme de bulle. Cela constitue les fractions de gaz de fission respectivement libre et piégée.

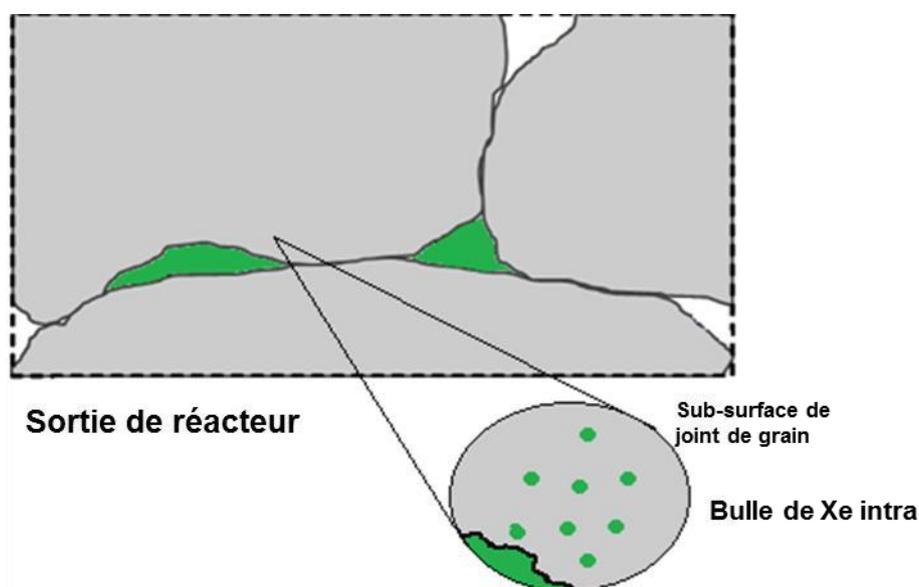


Figure 93 : Schéma du combustible à sa sortie du réacteur (en vert les gaz de fission)

L'analyse de l'ensemble des traitements thermiques dans MERARG et le modèle cinétique développé dans le chapitre 2 ont permis de montrer que le relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C est directement lié à l'auto-irradiation α . De plus, il a été montré expérimentalement sur matériau modèle que des irradiations représentatives des effets de l'auto-irradiation α (création de défauts et phénomène de recuit à courte distance) ont pour effet d'accroître le niveau de relâchement dans cette même gamme de température. En outre, Evan a montré le mouvement des bulles de gaz le long du gradient de lacunes lors d'une irradiation, c'est-à-dire du centre vers les joints de grain [146] et Kashibe a montré la migration et la coalescence des bulles à proximité des joints de grain par capture de lacune [147]. L'auto-irradiation α aurait donc pour effet de remettre en solution les bulles de xénon intragranulaires et de créer des défauts lacunaires. La Figure 94 propose alors un schéma de l'évolution du combustible pendant l'entreposage représentant en quelque sorte l'échantillon traité lors des essais en laboratoire, subissant le transitoire thermique.

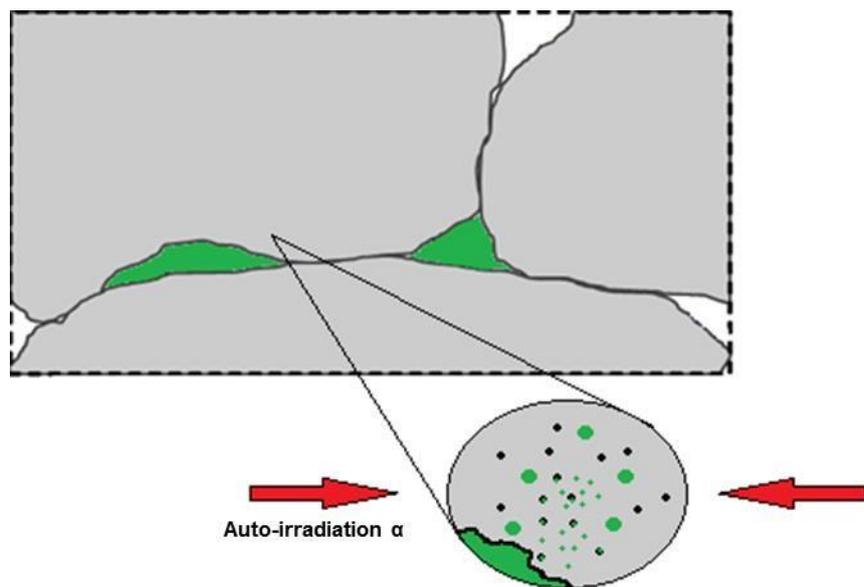


Figure 94 : Schéma de l'évolution du combustible pendant l'entreposage (en vert le gaz de fission, en noir les défauts créés par l'auto-irradiation α)

La remise en solution des bulles de gaz de fission et la création de défauts lacunaires engendrent la création de « paires xénon/défaut » sous forme de nano-clusters de gaz : la fraction de gaz de fission libre augmente au détriment de la fraction de gaz de fission piégée. Ainsi, l'entreposage du combustible aurait pour effet d'augmenter la fraction de gaz de fission libre. Ceci est cohérent avec la corrélation

mise en évidence dans le chapitre 2 entre le niveau de relâchement entre 600°C et 800°C et le temps d'entreposage de l'échantillon combustible. De plus, Lösönen a pu mettre en évidence, par une méthode de calcul de diffusion des gaz de fission dans UO₂ contenant une forte résolution aux joints de grain, la migration et la coalescence des bulles par mobilité en surface de grain dans ce régime de température [148]. Ceci conforte l'hypothèse de la mobilité des gaz de fission en surface des joints de grains et la contribution des joints de grains dans ce mécanisme de relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C.

Finalement, lors du traitement thermique de l'échantillon combustible, on envisage que la mobilité des défauts lacunaires induite par la sollicitation thermique engendre la mobilité de la fraction de gaz de fission libre qui lui est associée. Comme proposé dans le chapitre 2, par germination-croissance autocatalytique, la fraction de gaz de fission libre vient donc à se relâcher lorsqu'elle rencontre un chemin de sortie.

Cette proposition de mécanisme est en accord avec les conclusions faites par Dowling [149]. Par discrétisation aux différences finies du modèles d'Olander [145][150] (description de l'état transitoire d'accumulation d'atomes de gaz de fission avant saturation et équilibre avec la remise en solution) dans des grains sphériques d'UO₂ encapsulées dans des joints de grains, il a pu étudier le relâchement des gaz de fission durant la vie du combustible en réacteur en situation stable pour des températures allant jusqu'à 1200°C. Ses principales conclusions sont les suivantes :

- 1) Le relâchement de gaz de fission en situation nominale provient très majoritairement des bulles de gaz intergranulaires ;
- 2) A 800°C, le relâchement de gaz de fission est piloté par la remise en solution de ce gaz ;
- 3) Le relâchement de gaz de fission en situation nominale suit une cinétique auto-catalytique où l'accélération se produit lorsque les surfaces de grain sont saturées en gaz de fission. De plus, en situation nominale (isotherme), cette cinétique auto-catalytique est opérante jusqu'à 1000°C. A plus haute température, la diffusion thermiquement activée devient le mécanisme prépondérant pour le relâchement nominal.

Les deux premières conclusions faites par Dowling sont en accord avec l'augmentation de la fraction de gaz de fission libre pendant l'entreposage, induite par la remise en solution des bulles de gaz de fission sous l'effet de l'auto-irradiation α .

La troisième est en accord avec la cinétique auto-catalytique observée sur les traitements thermiques sur le combustible irradié dans MERARG. De plus, l'accélération du relâchement de gaz de fission lorsque les surfaces de grain sont saturées en gaz de fission est cohérente avec l'hypothèse d'un réservoir de gaz

de fission libre alimenté par la remise en solution de bulles de gaz intragranulaires en sub-surface des joints de grain.

Le mécanisme de relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C lors d'un transitoire thermique sur combustible irradié proposé, est basé sur les observations et les expériences réalisés dans ce manuscrit. Cette proposition de mécanisme est corroborée par certains travaux cités ci-dessus.

Toutefois, il s'appuie sur certaines hypothèses ou « extrapolations » dues au fait de la nécessité d'avoir recours à des matériaux modèles. Ce dernier devra donc être confirmé.

En tout premier lieu, il est nécessaire de démontrer de manière irrévocable que le relâchement de gaz de fission à 600-800°C provient bien de la zone centrale du combustible. Une manière de faire serait de réaliser sur un combustible irradié un traitement thermique dans MERARG jusqu'à 800°C, associé à un inventaire des gaz de fission présents dans la céramique combustible avant et après le traitement thermique. En outre, il serait intéressant de valider la remise en solution et donc la modification des populations de bulles induites par l'irradiation iode 16 MeV dans les échantillons modèles par des analyses au microscope électronique à transmission (MET). Aujourd'hui, l'effet du temps d'entreposage sur le niveau de relâchement a été clairement établi. Il serait intéressant d'aller plus loin et de confronter ce mécanisme aux quatorze traitements thermiques sur combustible irradié présentés dans le chapitre 2, en évaluant, par le calcul, la création de défauts par auto-irradiation α induite dans ces échantillons pendant l'entreposage et donc de mieux appréhender la corrélation entre le niveau de relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C et le temps d'entreposage. Enfin, une étude de l'évolution des populations de bulles de gaz de fission proches des joints de grain sur combustible irradiés avec le temps d'entreposage et cela sur une longue période (plusieurs années) permettrait peut-être de mieux appréhender l'effet de l'auto-irradiation α sur le relâchement de gaz de fission.

Conclusion

Les travaux menés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le cadre général de l'évaluation du terme source (relâchement de gaz de fission) en situation incidentelle de type APRP (Accident de Perte de Réfrigérant Primaire). Afin de mieux comprendre le comportement du combustible lorsqu'il est soumis à des transitoires thermiques, l'installation MERARG implantée en cellule 7 de l'INB 55 (LECA-STAR) du CEA Cadarache permet de simuler la thermique vue par le combustible pendant un APRP et d'analyser et quantifier la cinétique du relâchement des gaz de fission hors de la céramique nucléaire. Lors de tels transitoires thermiques, le relâchement de gaz de fission se fait par bouffées successives : Une première entre 600°C et 800°C et la seconde à environ 1100°C.

Le relâchement à haute température (1100°C) a été très largement étudié car il constitue le terme source principal en cas d'accident de type APRP. D'après certains travaux, cette bouffée proviendrait principalement du RIM. Les études présentées dans le chapitre 1 semblent indiquer que la bouffée de gaz de fission relâchée entre 600°C et 800°C proviendrait de la zone centrale du combustible et sans fragmentation significative de celui-ci à ce niveau de température. Toutefois, de récents essais menés par Flanagan à Studsvik, sur une installation expérimentale différente, ont montré un comportement bien différent avec une pulvérisation du combustible dans cette gamme de température. Ces conclusions très différentes l'une de l'autre nous ont poussés à nous interroger, d'une part, sur la dépendance des résultats expérimentaux aux conditions et aux protocoles mis en place lors de ces essais et, d'autre part, aux mécanismes à l'origine du relâchement de gaz de fission observé entre 600°C et 800°C.

L'analyse de l'ensemble des essais réalisés sur MERARG a montré une corrélation entre le niveau de relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C et le temps d'entreposage de l'échantillon combustible. Par ailleurs, les phénomènes prépondérants ayant lieu pendant l'entreposage sont liés à l'auto-irradiation α . En outre, l'analyse bibliographique apporte des précisions concernant les phénomènes mis en jeu pendant l'entreposage et leur impact sur le relâchement de gaz de fission dans la gamme de température d'intérêt :

- Les sites d'insertion des gaz de fission dans la matrice UO_2 correspondent aux types de défauts créés par auto-irradiation α .
- Les mécanismes rendant mobiles les gaz de fission font intervenir ces mêmes types de défauts.
- Ces défauts sont recuits entre 600° et 800°C, gamme de température où le relâchement est observé expérimentalement.

Ceci suggère qu'un mécanisme de recuit des défauts créés par auto-irradiation α pendant l'entreposage peut-être à l'origine du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C.

Afin d'asseoir ce raisonnement, il a été démontré que la cinétique de ce relâchement de gaz de fission est concomitante avec la cinétique de recuit de défauts d'auto-irradiation α dans cette même gamme de température. De plus, un modèle cinétique auto-catalytique de germination-croissance de nano-clusters de gaz a été développé et confronté aux résultats expérimentaux. Le modèle est en accord avec les données expérimentales. Ce modèle cinétique permet de mieux appréhender les phénomènes physiques à l'origine du relâchement. En particulier, nous avons ainsi démontré une forte corrélation entre la durée de l'entreposage du combustible et la quantité de gaz de fission initialement présente dans les réservoirs disponibles pour le relâchement à 600-800°C.

L'auto-irradiation α a pour effet principal la création de défauts et l'accumulation de contraintes. Cet effet d'auto-irradiation est cependant radialement inhomogène et susceptible de donner lieu à des effets spécifiques en fonction de la microstructure locale de la pastille de combustible. En effet, l'extrême périphérie du combustible présente une microstructure particulière avec des grains de taille nanométrique et une forte porosité. De plus, cette zone est plus concentrée en émetteur α que le reste de la pastille combustible. Ainsi, l'auto-irradiation α est d'autant plus importante dans cette zone. Une question se pose : si l'auto-irradiation est responsable du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C, pourquoi le RIM n'intervient pas dans celui-ci ?

Afin de comprendre ces spécificités, nous avons travaillé sur des échantillons modèles. Il a été étudié l'influence des différentes microstructures présentes dans la pastille du combustible sur les phénomènes d'irradiation, et plus spécifiquement pour chaque type d'irradiation simulant l'effet des fissions et de l'auto-irradiation. Pour cela, des échantillons aux caractéristiques de porosité, granularité et état de contraintes variées, soumis à l'irradiation avec des faisceaux de particules α , mais aussi implantés avec des gaz rares (Xe) et d'autres éléments simulant les produits de fission (e.g. des ions I) ont été utilisés. De plus, une méthodologie pour séparer les effets avec des matériaux modèles a été développée. Pour bien mener ces types d'analyses, nous avons été conduits à étudier un nombre assez conséquent d'échantillons aux caractéristiques chimiques et microstructurales variées et dans des conditions d'irradiation multiples en mesure de simuler la présence du gaz de fission et les défauts induits par l'auto irradiation α . Finalement, des couches minces mésoporeuses ont été utilisées afin d'étudier le comportement d'une microstructure à forte porosité lorsque celle-ci est soumise à une irradiation α . Due à la réactivité d'un échantillon UO_2 mésoporeux vis-à-vis de l'oxydation, il est impossible d'étudier simplement ce genre d'échantillon en condition stœchiométrique. C'est pourquoi, des échantillons en CeO_2 ont été utilisés (CeO_2 ne pouvant pas être oxydé ultérieurement). A titre de comparaison, des

couches minces nanocristallines denses et des pastilles frittées microcristallines en CeO_2 ont également été étudiées.

Spécifiquement, l'étude couplée par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X sur des couches minces nanocristallines de CeO_2 denses ou mésoporeuses nous permettent de supposer que le RIM des céramiques nucléaires peut avoir des propriétés mécaniques différentes du cœur des pastilles de combustible et que l'auto-irradiation α a davantage d'effets dans cette région. En effet, les effets de confinement liés à la taille finie se somment aux contraintes intergranulaires et aux effets d'accumulation des défauts. Ceci donne lieu à un système où la propagation des phonons est très amortie et ramollie. Finalement, la région du RIM (région où l'auto-irradiation α est la plus importante) semble être également sensible aux effets de cette irradiation. Toutefois, l'ensemble des gaz de fission présent dans cette région est piégé dans les bulles sur-pressurisées. Ainsi, même si les phénomènes à l'origine du relâchement de gaz de fission en zone centrale à 600-800°C sont opérants dans le RIM, les réservoirs impactés par ces phénomènes semblent être vides, ce qui expliquerait pourquoi le RIM ne participe pas au relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C.

Une seconde partie du travail s'est concentrée sur l'effet de l'auto-irradiation α sur le relâchement de gaz de fission à ce niveau de température. Cette étude a été réalisée sur des disques frittés UO_2 représentatifs de la morphologie de la zone centrale. Afin de simuler la situation de la céramique de combustible irradié en réacteur, la céramique modèle est implanté en Xe, puis elle subit une irradiation iode à haute énergie (régime de freinage électronique) simulant l'auto-irradiation. Ces échantillons ont ensuite été caractérisés par diffraction de rayons X et été analysés par deux techniques complémentaires. La première a consisté à recuire à trois niveaux de température les échantillons modèles dans une installation similaire à MERARG et dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les traitements thermiques sur les combustibles irradiés. L'évolution du profil d'implantation a été mesurée par SIMS au LECA-STAR (INB du CEA Cadarache). La seconde technique est une mesure *in-situ* du relâchement de xénon pendant un recuit par thermo-désorption au CENBG à Bordeaux. Ces deux expériences corroborent le même résultat : elles démontrent qu'une irradiation en régime électronique a pour effet d'accroître le relâchement entre 600°C et 800°C.

Toutes ces observations, associées à l'étude de la littérature existante, ont permis de proposer un mécanisme de relâchement transposé au combustible irradié. A l'issue de l'irradiation en réacteur, une partie des gaz de fission est au sein même des grains sous forme de bulles. Ces bulles piègent le xénon, empêchant son relâchement à 600-800°C lors d'un traitement thermique. Lors de l'entreposage du combustible, l'auto-irradiation α a pour effet de remettre en solution ces bulles de gaz dans les défauts de la structure cristalline, défauts également créés par l'auto-irradiation. Cet effet est particulièrement important en sub-surface des joints de grain, là où la concentration de défauts est la plus grande. Ceci a pour effet d'augmenter la fraction de gaz de fission disponible pour le relâchement, au détriment de la

fraction de gaz piégé dans les bulles. Lors d'un traitement thermique, le recuit des défauts (engendré par leurs mobilités jusqu'à un puis de défauts tel qu'une porosité ouverte ou un joint de grain) entraîne la mobilité des atomes de gaz de fission insérés dans ces mêmes défauts. Par germination-croissance, les paires gaz/défauts rejoignent un chemin de sortie, les gaz de fission sont donc relâchés.

Ce travail de thèse a permis de mettre en lumière des mécanismes particuliers et une influence des différentes microstructures présentes au sein de la céramique de combustible par rapport au problème du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C. Afin de consolider cette proposition de mécanisme, il est nécessaire de démontrer de manière irrévocable que le relâchement de gaz de fission à 600-800°C provient bien de la zone centrale du combustible. Une manière de faire serait de réaliser sur un combustible irradié un traitement thermique dans MERARG jusqu'à 800°C, associé à un inventaire des gaz de fission présents dans la céramique combustible avant et après le traitement thermique. Une seconde manière complémentaire serait de prélever à l'aide d'une micro-carotteuse un fragment de zone centrale et de lui faire subir le même traitement thermique. La première solution a l'avantage de ne pas modifier les états de contraintes au sein de l'échantillon. En outre, il est nécessaire d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux tels que la pression partielle d'oxygène pendant le traitement thermique dans MERARG, l'effet de la concentration de défauts créés ou encore l'effet de l'énergie déposée en régime électronique dans l'échantillon. De plus, afin de valider l'augmentation de la fraction de gaz disponible pour le relâchement à 600-800°C et le mécanisme proposé ci-dessus, il serait intéressant d'étudier le changement de population de bulles induit par l'irradiation dans les échantillons modèles, par microscopie électronique en transmission, en fonction de la distance aux joints de grain. Cette étude pourrait également permettre d'identifier les réservoirs de gaz mis en jeu dans ce relâchement. Enfin, Il serait également intéressant d'implémenter un modèle atomistique qui permettrait de combiner l'effet des défauts d'auto-irradiation α et la cinétique de recuit de ces défauts, afin de le confronter à la cinétique de relâchement de gaz de fission observée expérimentalement. Une question primordiale reste encore à étudier : à ce jour, aucune démonstration univoque n'a pu déterminer les chemins de sortie des gaz de fission. Toutes ces perspectives ouvrent de nouveaux champs d'observation pour de nombreuses recherches à venir.

Références

- [1] “PRIS - Home.” [Online]. Available: <https://www.iaea.org/pris/>. [Accessed: 04-Feb-2017].
- [2] “Energy balances - Eurostat.” [Online]. Available: <http://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/data/energy-balances>. [Accessed: 04-Feb-2017].
- [3] *Site internet IRIS (Power Reactor Information System) de l’AIEA.* .
- [4] G. Naudet and P. Reuss, “Energie, électricité et nucléaire,” *EDP Science*, 2008.
- [5] “Rapport préliminaire de sûreté de Flamantville 3’ <http://edf.com/html/epr/rps/index.pdf>.” .
- [6] J.-P. Massoud, “Suivi et maîtrise du vieillissement des matériaux des installations nucléaires. Présentation aux journées technique AFIAP.” 13-Oct-2009.
- [7] “article réacteur à eau pressurisée, Wikipedia.” .
- [8] “Site internet d’AREVA présentant le combustible nucléaire : <http://www.aveva.com/FR/activites-807/la-fabrication-des-assemblages-de-combustible.html>.” .
- [9] P. Blair, “Modelling of fission gas behaviour in high burnup nuclear fuel,” 2008. [10] *Le combustible nucléaire*, Monographie de la DEN. 2008.
- [11] “La conversion : la fluoration de l’uranium en deux étapes - AREVA.” [Online]. Available: <http://www.new.aveva.com/FR/activites-757/la-conversion-la-fluoration-de-l-uranium-en-deuxetapes.html>. [Accessed: 18-Sep-2017].
- [12] H. Bailly, D. Ménessier, and C. Prunier, *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, conception et comportement*, CEA. Eyrolles, 1996.
- [13] G. Ducros, *Les réacteurs nucléaires expérimentaux: etudier les situations accidentelles*, Monographie de la DEN. 2012.
- [14] P. M. Khot *et al.*, “Development of recycling processes for clean rejected MOX fuel pellets,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 270, no. Supplement C, pp. 227–237, Apr. 2014.
- [15] A. Bouloré, L. Aufore, E. Federici, P. Blanpain, and R. Blachier, “Advanced characterization of MIMAS MOX fuel microstructure to quantify the HBS formation,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 281, pp. 79–87, Jan. 2015.
- [16] R. F. Bryan, “International tables for crystallography. Vol. C. Mathematical, physical and chemical tables edited by A. J. C. Wilson,” *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.*, vol. 49, no. 4, pp. 428–428, Jul. 1993.
- [17] P. Beaten, “Physique des réacteurs nucléaires, cours données à l’école Joliot Curie,” 2006.
- [18] J. L. Fowler and L. Rosen, “Energy Distribution of the Fragments Resulting from the Fission of U 235 and Th 232 by Slow and by Fast Neutrons,” *Phys. Rev.*, vol. 72, no. 10, pp. 926–930, Nov. 1947.
- [19] E. A. C. Crouch, “Fission-product yields from neutron-induced fission,” *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 19, no. 5, pp. 417–532, May 1977.
- [20] S. Valin, “Etude des mécanismes microstructuraux liés aux relâchement des gaz de fission du dioxyde d’uranium irradié,” INP Grenoble, 1999.
- [21] I. Zacharie, “Traitements thermiques de l’oxyde d’uranium irradié en réacteur à eau pressurisée: gonflement et relâchement de gaz de fission,” 1997.
- [22] H. Stehle, “Performance of Oxide Nuclear-Fuel in Water-Cooled Power-Reactors,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 153, pp. 3–15, Apr. 1988.
- [23] H. Matzke *et al.*, “Oxide fuel transients,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 166, pp. 165–178, Jul. 1989.
- [24] H. Matzke and J. Spino, “Formation of the rim structure in high burnup fuel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 248, pp. 170–179, Sep. 1997.
- [25] M. Marcet, “Contribution to High Burn up Structure the Fission Gas Release under Transient Conditions,” WRFPM/ Top Fuel, Sep-2009.

- [26] K. Hanifi, “Examens métallographique microsonde et SIMS du crayon ALIX - D13 de l’assemblage FW0GA1,” CEA, NT SA3C/L2EC 08-002, 2008.
- [27] H. Kleykamp, “The chemical state of the fission products in oxide fuels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 131, no. 2–3, pp. 221–246, Apr. 1985.
- [28] H. Kleykamp, “Post-irradiation examinations and composition of the residues from nitric acid dissolution experiments of high-burnup lwr fuel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 171, no. 2–3, pp. 181–188, May 1990.
- [29] C. Jégou *et al.*, “Raman micro-spectroscopy of UOX and MOX spent nuclear fuel characterization and oxidation resistance of the high burn-up structure,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 458, Mar. 2015.
- [30] J. Spino, K. Vennix, and M. Coquerelle, “Detailed characterisation of the rim microstructure in PWR fuels in the burn-up range 40 67 GWd/tM,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 231, pp. 179–190, Aug. 1996.
- [31] J. Rest and G. L. Hofman, “Dynamics of irradiation-induced grain subdivision and swelling in U 3Si 2 and UO 2 fuels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 210, pp. 187–202, Jun. 1994.
- [32] L. E. Thomas, C. E. Beyer, and L. A. Chariot, “Microstructural analysis of LWR spent fuels at high burnup,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 188, pp. 80–89, Jun. 1992.
- [33] T. Sonoda *et al.*, “Transmission electron microscopy observation on irradiation-induced microstructural evolution in high burn-up UO₂ disk fuel,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. At.*, vol. 191, pp. 622–628, May 2002.
- [34] J. Spino, A. D. Stalios, H. Santa Cruz, and D. Baron, “Stereological evolution of the rim structure in PWR-fuels at prolonged irradiation: Dependencies with burn-up and temperature,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 354, pp. 66–84, Aug. 2006.
- [35] J. Noirot, L. Desgranges, and J. Lamontagne, “Detailed characterisations of high burn-up structures in oxide fuels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 372, no. 2–3, pp. 318–339, Jan. 2008.
- [36] Y.-H. Koo, B.-H. Lee, J.-S. Cheon, and D.-S. Sohn, “Pore pressure and swelling in the rim region of LWR high burnup UO₂ fuel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 295, pp. 213–220, Jun. 2001.
- [37] J. Spino and D. Papaioannou, “Lattice parameter changes associated with the rim-structure formation in high burn-up UO₂ fuels by micro X-ray diffraction,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 281, no. 2–3, pp. 146–162, Oct. 2000.
- [38] M. Amaya, J. Nakamura, and T. Fuketa, “Measurements of crystal lattice strain and crystallite size in irradiated UO₂ pellet by X-ray diffractometry,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 3, pp. 244–250, Mar. 2008.
- [39] M. E. Cunningham, M. D. Freshley, and D. D. Lanning, “Development and characteristics of the rim region in high burnup UO₂ fuel pellets,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 188, pp. 19–27, Jun. 1992.
- [40] V. V. Rondinella and T. Wiss, “The high burn-up structure in nuclear fuel,” *Mater. Today*, vol. 13, no. 12, pp. 24–32, Dec. 2010.
- [41] *Les combustibles nucléaires*, Le Moniteur. 2009.
- [42] N. Capron, “Chimie des solides : du cristal parfait au cristal réel,” 2012.
- [43] C. Onofri, C. Sabathier, C. Baumier, C. Bachelet, H. Palancher, and M. Legros, “Evolution of extended defects in polycrystalline Au-irradiated UO₂ using in situ TEM: Temperature and fluence effects,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 482, pp. 105–113, Dec. 2016.
- [44] C. Onofri *et al.*, “Full characterization of dislocations in ion-irradiated polycrystalline UO₂,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 494, pp. 252–259, Oct. 2017.
- [45] M. Freyss, T. Petit, and J.-P. Crocombette, “Point defects in uranium dioxide: Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 347, no. 1, pp. 44–51, 2005.
- [46] F. Devynck, M. Iannuzzi, and M. Krack, “Frenkel pair recombinations in UO₂: Importance of explicit description of polarizability in core-shell molecular dynamics simulations,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 18, p. 184103, May 2012.

- [47] E. Vathonne, J. Wiktor, M. Freyss, G. Jomard, and M. Bertolus, "DFT plus U investigation of charged point defects and clusters in UO₂," *J. Phys.-Condens. Matter*, vol. 26, no. 32, p. 325501, Aug. 2014.
- [48] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, EDP Sciences. 2004. [49] P. Lours, *Les défauts dans les solides*, EMAC. 2005.
- [50] E. H. Karb, M. Pruessmann, L. Sepold, P. Hofmann, and G. Schanz, "LWR fuel rod behavior in the FR2 in-pile tests simulating the heatup phase of a LOCA. Final report," 1983.
- [51] "PBF LOCA test LOC-6 fuel-behavior report. [PWR]." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/255245176_PBF_LOCA_test_LOC-6_fuelbehavior_report_PWR. [Accessed: 23-Aug-2017].
- [52] M. Schwarz, G. Hache, and P. von der Hardt, "PHEBUS FP: a severe accident research programme for current and advanced light water reactors," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 187, no. 1, pp. 47–69, Jan. 1999.
- [53] P. Von der Hardt and A. Tattegrain, "The Phebus fission product project," *J. Nucl. Mater.*, vol. 188, pp. 115–130, 1992.
- [54] K. Svanholm, M. P. Bregghi, F. D'Auria, and R. Ianiri, "Halden reactors IFA-511.2 and IFA-54x: Experimental series under adverse core cooling conditions," *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 77–100, Jul. 1995.
- [55] "Post-test analysis of the Halden LOCA experiment IFA-650.7 using the FALCON code (PDF Download Available)." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/272175575_Posttest_analysis_of_the_Halden_LOCA_experiment_IFA-6507_using_the_FALCON_code. [Accessed: 23-Aug-2017].
- [56] A. F. Williams, "The ELOCA fuel modelling code: past, present and future."
- [57] P. B. Middleton, R. C. K. Rock, and S. L. Wadsworth, "FACTAR 2.0 code validation." [58] D. H. Barber, Y. Parlattan, and L. W. Dickson, "Source IST 2.0: fission product release code."
- [59] L. W. Dickson, R. S. Dickson, R. J. Lemire, and S. Sunder, "SOPHAEROS-IST 2.0 validation: an update on the current status."
- [60] F. J. Erbacher, "LWR fuel cladding deformation in a LOCA and its interaction with the emergency core cooling," 1982.
- [61] A. W. Longest, "Multirod Burst Test Program. Progress Report, January-June 1981. Volume 1," Oak Ridge National Lab., TN (USA), NUREG/CR-2366-Vol.1; ORNL/TM-8058, Dec. 1981.
- [62] R. H. Chapman, "Multirod Burst Test Program. Progress Report, January-June 1980," Oak Ridge National Lab., TN (USA), NUREG/CR-1883; ORNL/NUREG/TM-426, Mar. 1981.
- [63] Y. K. Bibilashvili, N. B. Sokolov, and A. V. Salatov, "WWER-1000 type fuel assembly tests on electro heated facilities in LOCA simulating conditions," 2002.
- [64] M. Flanagan and P. Askeljung, "Observations of fuel fragmentation, mobility and release in integral, high-burnup, fueled LOCA tests," in *Enlarged Halden Program Group Meeting, Sandefjord, Norway*, 2011, pp. 2–7.
- [65] K. Shiba, "Fission Iodine and Xenon Release from UO₂-U₃O₈ System with Emphasis on Radiation-Damage," *J. Nucl. Mater.*, vol. 57, no. 3, pp. 271–279, 1975.
- [66] J.-Y. Colle *et al.*, "Fission product release and microstructure changes of irradiated MOX fuel at high temperatures," *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. 330–340, Nov. 2013.
- [67] L. Desgranges, "Localisation des zones ayant relâché des gaz de fission lors d'un traitement thermique dans les crayons PXP2C5 - C13 et PXP2C5 - P13," no. NT SA3C/L2EC 08/004, 2008.
- [68] J. Noirot, Y. Pontillon, S. Yagnik, J. A. Turnbull, and T. Tverberg, "Fission gas release behaviour of a 103 GWd/t(HM) fuel disc during a 1200 degrees C annealing test," *J. Nucl. Mater.*, vol. 446, no. 1–3, pp. 163–171, Mar. 2014.
- [69] C. Valot, J. Noirot, and Y. Pontillon, "Post-Irradiation Analysis of Fission Gases in Nuclear Fuels," *EPJ Web Conf.*, vol. 51, p. 3002, 2013.

- [70] J. Noirot, Y. Pontillon, S. Yagnik, and J. A. Turnbull, "Post-irradiation examinations and hightemperature tests on undoped large-grain UO₂ discs," *J. Nucl. Mater.*, vol. 462, pp. 77–84, Jul. 2015.
- [71] J. Noirot *et al.*, "High Burn-up Structure in Nuclear Fuel: Impact on Fuel Behavior," *EPJ Web Conf.*, vol. 115, p. 4005, 2016.
- [72] Y. Pontillon, L. Desgranges, and A. Poulesquen, "ADAGIO technique: From UO₂ fuels to MOX fuels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 385, no. 1, pp. 137–141, Mar. 2009.
- [73] Y. Pontillon, M. P. Ferroud-Plattet, and S. Ravel, "Projet FLASHMOX : programme d'essais analytique 'GASPARD' compte rendu d'essais et d'interprétation de la Campagne GASPARD A8 (UO₂ ALIX 6 cycles)," Mar. 2003.
- [74] A. Puranen, M. Granfors, P. Askeljung, D. Jädernäs, and M. Flanagan, "Burnup effects on fine fuel fragmentation in simulated loca testing," *LWR Fuel Perform. Meet. Top Fuel 2013*, vol. 2, pp. 669–674, Jan. 2013.
- [75] International Atomic Energy Agency, *Fuel behaviour and modelling under severe transient and loss of coolant accident (LOCA) conditions: proceedings of a technical meeting held in Mito, Japan, 18-21 October 2011*. 2013.
- [76] E. Kolstad, "High burn-up fuel behaviour under LOCA conditions as observed in Halden experiments," presented at the IAEA Technical meetin on fuel behaviour and modelling under severe transient and LOCA conditions, Mito, Japan, 18-Oct-2011.
- [77] Y. Guérin and J. Noirot, "Observations expérimentales et comportement des gaz de fission," SESC/LIPA 03-012, Oct. 2003.
- [78] C. Ferry, J. P. Piron, and C. Poinssot, "Evolution of the spent nuclear fuel during the confinement phase in repository conditions: Major outcomes of the French research," *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 932, Jan. 2006.
- [79] D. Prieur *et al.*, "Alpha self-irradiation effect on the local structure of the U_{0.85}Am_{0.15}O_{2±x} solid solution," *J. Solid State Chem.*, vol. 194, no. Supplement C, pp. 206–211, Oct. 2012.
- [80] T. Wiss *et al.*, "Evolution of spent nuclear fuel in dry storage conditions for millennia and beyond," *J. Nucl. Mater.*, vol. 451, no. 1–3, pp. 198–206, Aug. 2014.
- [81] E. Maugeri *et al.*, "Helium solubility and behaviour in uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 385, no. 2, pp. 461–466, Mar. 2009.
- [82] D. Staicu, T. Wiss, V. V. Rondinella, J. P. Hiernaut, R. J. M. Konings, and C. Ronchi, "Impact of auto-irradiation on the thermophysical properties of oxide nuclear reactor fuels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 397, no. 1–3, pp. 8–18, Feb. 2010.
- [83] H. Matzke, "Range, energy loss, energy stragglng and damage production for alpha-particles in uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 270, no. 1–2, pp. 49–54, Apr. 1999.
- [84] H. Matzke, O. Meyer, and A. Turos, "Damage Recovery in the U-Sublattice of Ion-Implanted Uo₂ Between 5-K and 2000-K," *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 119, pp. 885–890, 1991.
- [85] Y. Eyal, "A radiation annealinf model for maintenance of crystallinity in Self-damage actinide dioxides," New-York, 1997.
- [86] H. Palancher *et al.*, "Strain relaxation in He implanted UO₂ polycrystals under thermal treatment: An in situ XRD study," *J. Nucl. Mater.*, vol. 476, pp. 63–76, Aug. 2016.
- [87] W. Weber, "Thermal Recovery of Lattice-Defects in Alpha-Irradiated Uo₂ Crystals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 114, no. 2–3, pp. 213–221, 1983.
- [88] A. E. Thompson and C. Wolverton, "First-principles study of noble gas impurities and defects in UO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 13, p. 134111, Oct. 2011.
- [89] G. Brillant, F. Gupta, and A. Pasturel, "Fission products stability in uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 412, no. 1, pp. 170–176, May 2011.
- [90] C. Catlow, "Fission-Gas Diffusion in Uranium-Dioxide," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. -Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 364, no. 1719, pp. 473–497, 1978.
- [91] R. Jackson and C. Catlow, "Trapping and Solution of Fission Xe in Uo₂ .1. Single Gas Atoms and Solution from Underpressurized Bubbles," *J. Nucl. Mater.*, vol. 127, no. 2–3, pp. 161–166, 1985.

- [92] Y. Yun, H. Kim, H. Kim, and K. Park, "Atomic diffusion mechanism of Xe in UO₂," *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, no. 1, pp. 40–44, Aug. 2008.
- [93] K. Govers, S. E. Lemehov, and M. Verwerft, "On the solution and migration of single Xe atoms in uranium dioxide - An interatomic potentials study," *J. Nucl. Mater.*, vol. 405, no. 3, pp. 252–260, Oct. 2010.
- [94] K. Forsberg and A. R. Massih, "Diffusion theory of fission gas migration in irradiated nuclear fuel UO₂," *J. Nucl. Mater.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 140–148, 1985.
- [95] J. A. Turnbull, C. A. Friskney, J. R. Findlay, F. A. Johnson, and A. J. Walter, "The diffusion coefficients of gaseous and volatile species during the irradiation of uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 107, no. 2–3, pp. 168–184, 1982.
- [96] A. Michel, "Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium: mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles," 2011.
- [97] H. Matzke, "Radiation-Damage in Nuclear-Materials," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. At.*, vol. 65, no. 1–4, pp. 30–39, Mar. 1992.
- [98] H. Labrim *et al.*, "Thermal evolution of the vacancy defects distribution in 1 MeV helium implanted sintered UO₂," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. At.*, vol. 261, no. 1–2, pp. 883–887, Aug. 2007.
- [99] A. Turos, H. Matzke, and S. Kwiatkowski, "Recovery Stages in Uo₂ at Low-Temperatures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, no. 10, pp. 1215–1218, Sep. 1990.
- [100] A. Turos, H. Matzke, M. Wielunski, and L. Nowicki, "Radiation Defects in the Oxygen Sublattice of Uo₂ Single-Crystals," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. At.*, vol. 80–1, pp. 1259–1263, Jun. 1993.
- [101] B. Marchand, "Effets de la température et de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO₂: étude profilométrique et microstructurale," 2012.
- [102] D. Staicu, T. Wiss, V. V. Rondinella, J. P. Hiernaut, R. J. M. Konings, and C. Ronchi, "Impact of auto-irradiation on the thermophysical properties of oxide nuclear reactor fuels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 397, no. 1–3, pp. 8–18, Feb. 2010.
- [103] M. A. Watzky and R. G. Finke, "Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 43, pp. 10382–10400, Oct. 1997.
- [104] M. J. M. Abadie, N. K. Chia, and F. Boey, "Cure kinetics for the ultraviolet cationic polymerization of cycloaliphatic and diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy systems with sulfonium salt using an auto catalytic model," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, no. 7, pp. 1587–1591, Nov. 2002.
- [105] J. A. Widegren, M. A. Bennett, and R. G. Finke, "Is It Homogeneous or Heterogeneous Catalysis? Identification of Bulk Ruthenium Metal as the True Catalyst in Benzene Hydrogenations Starting with the Monometallic Precursor, Ru(II)(η⁶-C₆Me₆)(OAc)₂, Plus Kinetic Characterization of the Heterogeneous Nucleation, Then Autocatalytic Surface-Growth Mechanism of Metal Film Formation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 34, pp. 10301–10310, Aug. 2003.
- [106] M. A. Watzky, E. E. Finney, and R. G. Finke, "Transition-Metal Nanocluster Size vs Formation Time and the Catalytically Effective Nucleus Number: A Mechanism-Based Treatment," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 36, pp. 11959–11969, Sep. 2008.
- [107] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, and H. Weller, "Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 49, pp. 12278–12285, Dec. 2001.
- [108] P. Garcia *et al.*, "Nucleation and growth of intragranular defect and insoluble atom clusters in nuclear oxide fuels," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 277, pp. 98–108, Apr. 2012.

- [109] W. Nixon and D. A. MacInnes, "A model for bubble diffusion in uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 101, no. 1–2, pp. 192–199, Oct. 1981.
- [110] J. Roleček, Š. Foral, K. Katovský, and D. Salamon, "A feasibility study of using CeO₂ as a surrogate material during the investigation of UO₂ thermal conductivity enhancement," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 116, no. 3, pp. 123–131, Apr. 2017.
- [111] B. Ye *et al.*, "Irradiation effects in UO₂ and CeO₂," *J. Nucl. Mater.*, vol. 441, no. 1–3, pp. 525–529, Oct. 2013.
- [112] H. S. Kim, C. Y. Joung, B. H. Lee, J. Y. Oh, Y. H. Koo, and P. Heimgartner, "Applicability of CeO₂ as a surrogate for PuO₂ in a MOX fuel development," *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, no. 1, pp. 98–104, Aug. 2008.
- [113] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, "SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010)," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 268, pp. 1818–1823, Jun. 2010.
- [114] Y. Guerin and J. Henckes, "Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium," *Tech. Ing. Génie Nucl.*, vol. BN2, no. BN3620, 2008.
- [115] Y. C. Zhou and M. N. Rahaman, "Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO₂ powders," *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 7, pp. 1680–1686, Jul. 1993.
- [116] R. Podor, N. Clavier, J. Ravaux, L. Claparede, and N. Dacheux, "In Situ HT-ESEM Observation of CeO₂ Grain Growth During Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 11, pp. 3683–3690, Nov. 2012.
- [117] R. Springell *et al.*, "Water corrosion of spent nuclear fuel: radiolysis driven dissolution at the UO₂/water interface," *Faraday Discuss.*, vol. 180, pp. 301–311, 2015.
- [118] J. Hierso *et al.*, "Design, Synthesis, Structural and Textural Characterization, and Electrical Properties of Mesoporous Thin Films Made of Rare Earth Oxide Binaries," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 11, pp. 2184–2192, Jun. 2009.
- [119] F. Zhang *et al.*, "Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 1, pp. 127–129, Jan. 2002.
- [120] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, G. Zalczer, and J.-F. Berar, "Rietveld refinements performed on mesoporous ceria layers at grazing incidence," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, pp. 1205–1210, Dec. 2011.
- [121] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau, and C. Sanchez, "Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry," *Langmuir*, vol. 21, no. 26, pp. 12362–12371, Dec. 2005.
- [122] M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsev, "Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 18, no. 3, pp. 1385–1391, Jun. 2000.
- [123] H. Matzke, A. Turos, and G. Linker, "Polygonization of Single-Crystals of the Fluorite-Type Oxide UO₂ Due to High-Dose Ion-Implantation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 91, no. 1–4, pp. 294–300, Jun. 1994.
- [124] B. Ban-d'Etat *et al.*, "Potential and kinetic sputtering of UO₂ by slow highly charged ions," *Phys. Scr.*, vol. T110, pp. 389–393, 2004.
- [125] C. Cabet, "Information aux utilisateurs de la plateforme JANNuS-Saclay (suite) / to users of JANNuS-Saclay (cont'd)," 14-Mar-2017.
- [126] V. G. Keramidis and W. B. White, "Raman spectra of oxides with the fluorite structure," *J. Chem. Phys.*, vol. 59, no. 3, pp. 1561–1562, Aug. 1973.
- [127] D. J. M. Bevan, "Ordered intermediate phases in the system CeO₂–Ce₂O₃," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 49–59, Mar. 1955.
- [128] J. H. Denning and S. D. Ross, "The vibrational spectra and structures of rare earth oxides in the A modification," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 5, no. 11, pp. 1123–1133, Jun. 1972.
- [129] J. Cui and G. A. Hope, "Raman and Fluorescence Spectroscopy of CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, La₂O₃, and Tb₄O₇," *Journal of Spectroscopy*, 2015. [Online]. Available: <https://www.hindawi.com/journals/jspec/2015/940172/>. [Accessed: 28-Aug-2017].

- [130] M. Ashkin, J. H. Parker, and D. W. Feldman, "Temperature dependence of the Raman lines of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$," *Solid State Commun.*, vol. 6, no. 6, pp. 343–346, Jun. 1968.
- [131] M. Kadleiková, J. Breza, and M. Veselý, "Raman spectra of synthetic sapphire," *Microelectron. J.*, vol. 32, no. 12, pp. 955–958, Dec. 2001.
- [132] G. W. Graham, W. H. Weber, C. R. Peters, and R. Usmen, "Empirical method for determining CeO_2 -particle size in catalysts by raman spectroscopy," *J. Catal.*, vol. 130, no. 1, pp. 310–313, Jul. 1991.
- [133] null Weber, null Hass, and null McBride, "Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects," *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 48, no. 1, pp. 178–185, Jul. 1993.
- [134] S. Wang, W. Wang, J. Zuo, and Y. Qian, "Study of the Raman spectrum of CeO_2 nanometer thin films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 1, pp. 246–248, Feb. 2001.
- [135] J. H. Parker, D. W. Feldman, and M. Ashkin, "Raman Scattering by Silicon and Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 155, no. 3, pp. 712–714, Mar. 1967.
- [136] H. Yasuda and I. Kobayashi, "Optically Stimulated Luminescence from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ Irradiated with Relativistic Heavy Ions," *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 95, no. 4, pp. 339–343, Jun. 2001.
- [137] T. Gürel and R. Eryiğit, "Ab initio pressure-dependent vibrational and dielectric properties of CeO_2 ," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 1, Jul. 2006.
- [138] T. Yamamoto, H. Momida, T. Hamada, T. Uda, and T. Ohno, "First-principles study of dielectric properties of cerium oxide," *Thin Solid Films*, vol. 486, no. 1, pp. 136–140, Aug. 2005.
- [139] W. H. Weber, K. C. Hass, and J. R. McBride, "Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 1, pp. 178–185, Jul. 1993.
- [140] S. Stepanov, http://xserver.gmca.aps.anl.gov/cgi/www_form.exe?template=GID_sl_multilay_simplified.htm&method=post.
- [141] A. Michel *et al.*, "An in situ TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO_2 ," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. At.*, vol. 272, pp. 218–221, Feb. 2012.
- [142] V. A. Alekseyev, L. A. Anan'yeva, and R. P. Rafal'skiy, "Effects of Composition on Lattice Parameter of UO_{2+x} ," *Int. Geol. Rev.*, vol. 23, no. 10, pp. 1229–1236, Oct. 1981.
- [143] J. A. Turnbull and R. M. Cornell, "The re-resolution of gas atoms from bubbles during the irradiation of UO_2 ," *J. Nucl. Mater.*, vol. 36, no. 2, pp. 161–168, Aug. 1970.
- [144] J. A. Turnbull and R. M. Cornell, "The re-resolution of fission-gas atoms from bubbles during the irradiation of UO_2 at an elevated temperature," *J. Nucl. Mater.*, vol. 41, no. 2, pp. 156–160, Nov. 1971.
- [145] D. R. Olander and D. Wongsawaeng, "Re-resolution of fission gas – A review: Part I. Intragranular bubbles," *J. Nucl. Mater.*, vol. 354, no. 1, pp. 94–109, Aug. 2006.
- [146] J. H. Evans, "Bubble diffusion to grain boundaries in UO_2 and metals during annealing: a new approach," *J. Nucl. Mater.*, vol. 210, no. 1–2, pp. 21–29, Jun. 1994.
- [147] K. Une, S. Kashibe, and K. Ito, "Fission-Gas Behavior During Postirradiation Annealing of Large Grained UO_2 Fuels Irradiated to 23-Gwd/T," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 3, pp. 221–231, Mar. 1993.
- [148] P. Losonen, "Calculation method for diffusional gas release with grain boundary resolution," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 201, no. 2–3, pp. 139–153, Oct. 2000.
- [149] D. M. Dowling, R. J. White, and M. O. Tucker, "The effect of irradiation-induced re-resolution on fission gas release," *J. Nucl. Mater.*, vol. 110, no. 1, pp. 37–46, Sep. 1982.
- [150] D. R. Olander, *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements: prepared for the Division of Reactor Development and Demonstration, Energy Research and Development Administration*. Oak Ridge, Tenn. : Springfield, Va: Technical Information Center, Office of Public Affairs, Energy Research and Development Administration ; available [from] National Technical Information Service, U.S. Dept. of Commerce, 1976.
- [151] N. Khalfaoui, "Etude des défauts surfaciques et volumiques induits par les ions lourds dans les isolants," phdthesis, Université de Caen, 2003.

- [152] K. Nogita, K. Hayashi, K. Une, and K. Fukuda, "Depth profiles of damage accumulation in UO₂ and (U,Gd)O₂ pellets irradiated with 100 MeV iodine ions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 273, no. 3, pp. 302–309, Aug. 1999.
- [153] T. Sonoda, M. Kinoshita, N. Ishikawa, M. Sataka, A. Iwase, and K. Yasunaga, "Clarification of high density electronic excitation effects on the microstructural evolution in UO₂," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 268, no. 19, pp. 3277–3281, Oct. 2010.
- [154] H. Matzke, P. G. Lucuta, and T. Wiss, "Swift heavy ion and fission damage effects in UO₂," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 166, pp. 920–926, May 2000.
- [155] R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications*. University of California Press, 1975.
- [156] C. Rotaru, "SiO₂ sur silicium : comportement sous irradiation avec des ions lourds," phdthesis, Université de Caen, 2004.
- [157] F. Seitz and D. Turnbull, *Solid state physics*. New York, Academic Press, 1955.
- [158] M. Toulemonde, E. Paumier, and C. Dufour, "Thermal spike model in the electronic stopping power regime," *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 126, no. 1, pp. 201–206, Mar. 1993.
- [159] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, and C. Trautmann, "Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation: Experimental data versus inelastic thermal spike model," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 277, pp. 28–39, Apr. 2012.
- [160] T. Wiss, H. Matzke, C. Trautmann, M. Toulemonde, and S. Klaumünzer, "Radiation damage in UO₂ by swift heavy ions," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 122, no. 3, pp. 583–588, Feb. 1997.
- [161] T. Hirose and I. Sato, "Burnup dependence of melting temperature of FBR mixed oxide fuels irradiated to high burnup," *J. Nucl. Mater.*, vol. 418, no. 1, pp. 207–214, Nov. 2011.
- [162] L. Desgranges, G. Baldinozzi, P. Ruello, and C. Petot, "Is UO₂ irradiation resistance due to its unusual high temperature behaviour?," *J. Nucl. Mater.*, vol. 420, no. 1, pp. 334–337, Jan. 2012.
- [163] F. Garrido, C. Choffel, J.-C. Dran, L. Thome, L. Nowicki, and A. Turos, "Structural modifications in uranium dioxide irradiated with swift heavy ions," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 127, pp. 634–638, May 1997.
- [164] L. Desgranges, B. Pasquet, and I. Roure, "First experimental evidence by SIMS of different surface binding energies for uranium according to its oxidation state," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 14, pp. 6208–6211, May 2011.
- [165] C. R. Stanek, *Atomic Scale Disorder in Fluorite and Fluorite Related Oxides*. University of London, 2003.
- [166] B. J. Lewis, "Fission product release from nuclear fuel by recoil and knockout," *J. Nucl. Mater.*, vol. 148, no. 1, pp. 28–42, Mar. 1987.
- [167] L. Van Brutzel, M. Rarivomanantsoa, and D. Ghaleb, "Displacement cascade initiated with the realistic energy of the recoil nucleus in UO₂ matrix by molecular dynamics simulation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 354, no. 1–3, pp. 28–35, Aug. 2006.
- [168] F. Garrido, L. Vincent, L. Nowicki, G. Sattonnay, and L. Thomé, "Radiation stability of fluoritetype nuclear oxides," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 266, no. 12, pp. 2842–2847, Jun. 2008.
- [169] D. Simeone, D. Gosset, and G. Baldinozzi, "A preferred orientation correction to describe a fiber texture under glancing incidence," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 46, pp. 93–98, 2013.
- [170] "XND code: From X-ray laboratory data to incommensurately modulated phases. Rietveld modelling of complex materials (PDF Download Available)." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/281861385_XND_code_From_Xray_laboratory_data_to_incommensurately_modulated_phases_Rietveld_modelling_of_complex_materials. [Accessed: 08-Sep-2017].
- [171] "Wiley: International Tables for Crystallography, 3rd Edition, Volume C, Mathematical, Physical and Chemical Tables - E. Prince." [Online]. Available:

- <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470710292.html>. [Accessed: 08-Sep2017].
- [172] R. W. James, "The Dynamical Theory of X-Ray Diffraction," *Solid State Phys.*, vol. 15, pp. 53–220, Jan. 1963.
- [173] M. Hart, W. Parrish, M. Bellotto, and G. S. Lim, "The refractive-index correction in powder diffraction," *Acta Crystallogr. A*, vol. 44, no. 2, pp. 193–197, Mar. 1988. [174] Max Born & Emil Wolf, *Principles of Optics*. .
- [175] "Scherrer, P. (1918) Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse, 2, 98-100 - References - Scientific Research Publish." [Online]. Available: [http://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkpozje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?Referenc eID=1471734](http://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkpozje))/reference/ReferencesPapers.aspx?Referenc eID=1471734). [Accessed: 08-Sep-2017].
- [176] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, "The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 56, no. 3, pp. 174–181, May 1944.
- [177] W. H. Hall, "X-Ray Line Broadening in Metals," *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, vol. 62, no. 11, p. 741, 1949.
- [178] B. E. Warren and B. L. Averbach, "The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 6, pp. 595–599, Jun. 1950.
- [179] T. Ida and H. Hibino, "Symmetrization of diffraction peak profiles measured with a high-resolution synchrotron X-ray powder diffractometer," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 39, no. 1, pp. 90–100, Feb. 2006.
- [180] P. W. Stephens, *Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction*, vol. 32. 1999.

Annexes

Annexe A : Modélisation des 14 traitements thermiques sur UO₂

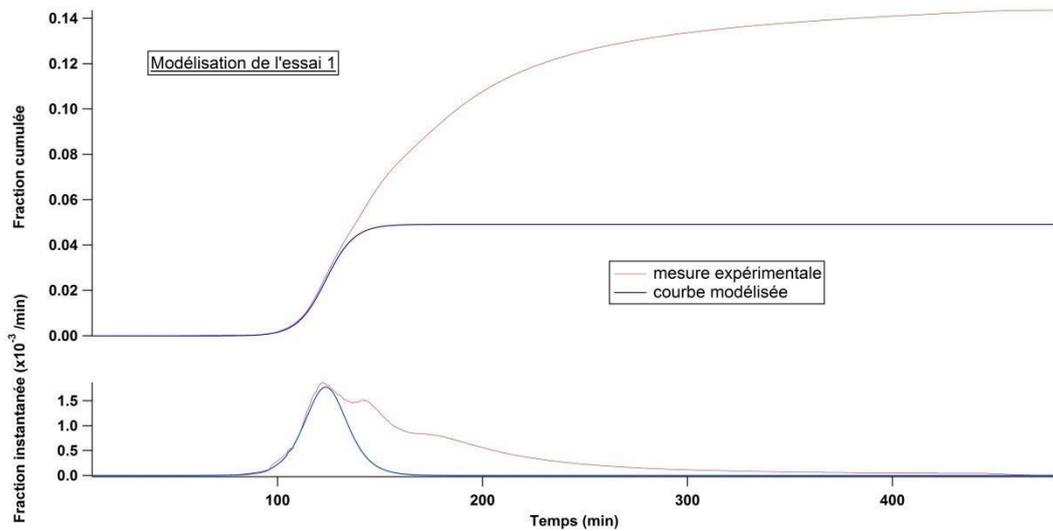


Figure 95 : Modélisation de l'essai 1

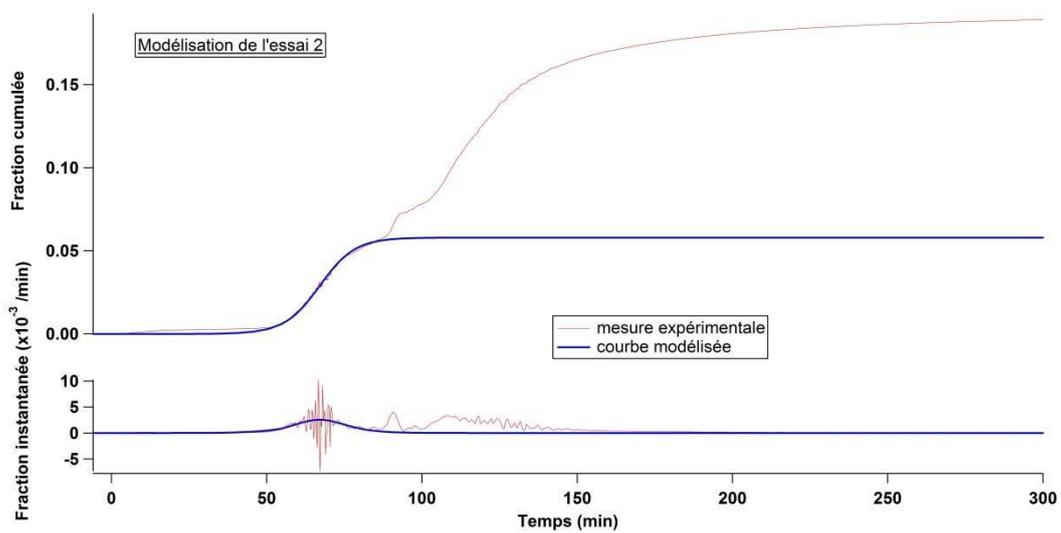


Figure 96 : Modélisation de l'essai 2

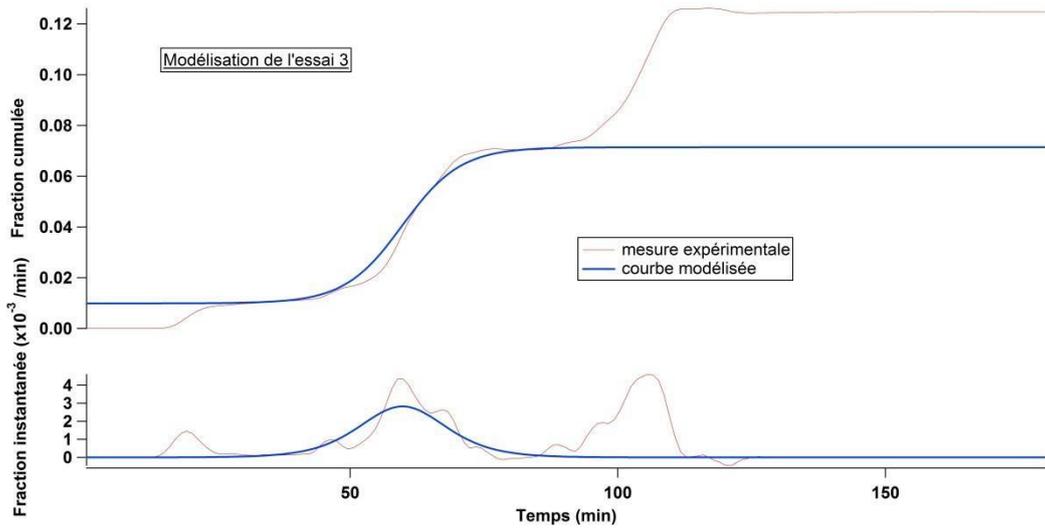


Figure 97 : Modélisation de l'essai 3

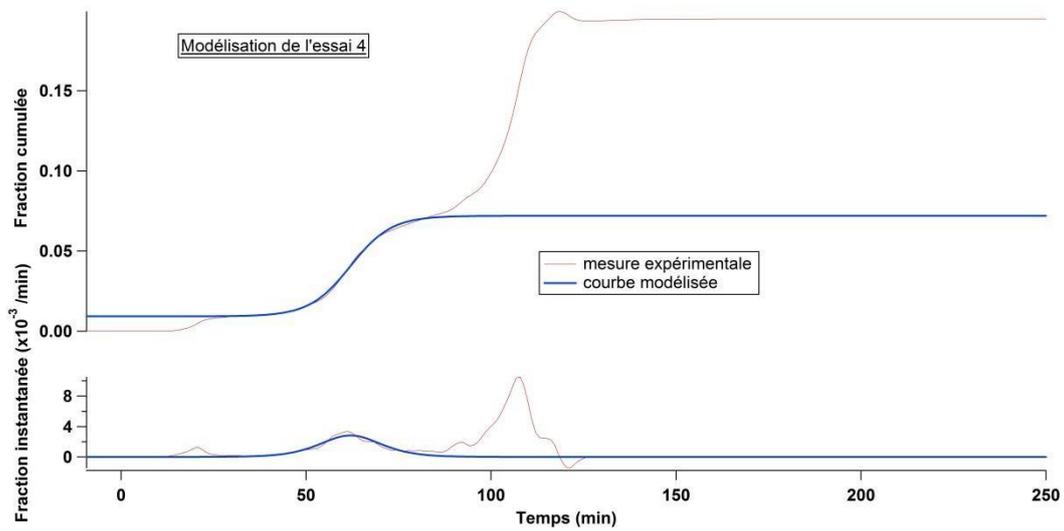


Figure 98 : Modélisation de l'essai 4

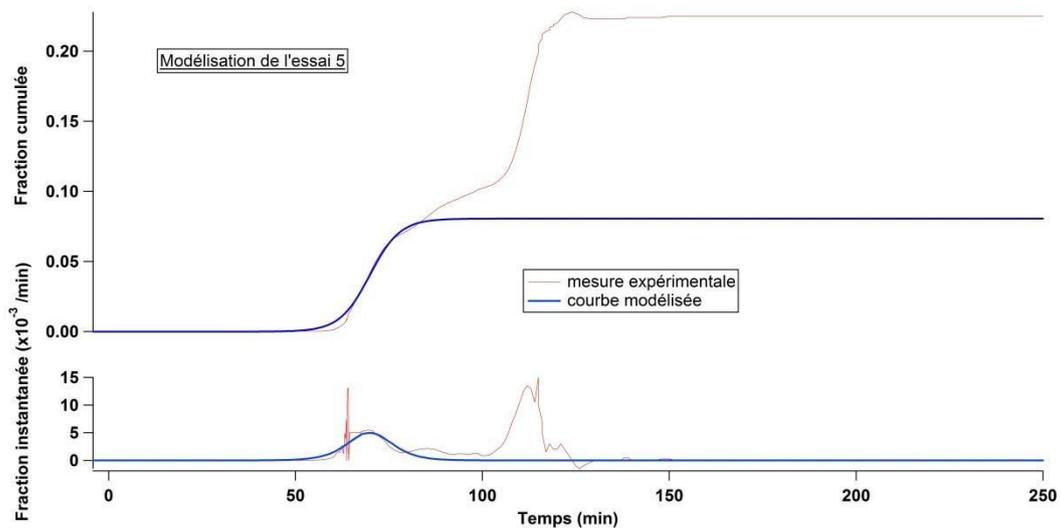


Figure 99 : Modélisation de l'essai 5

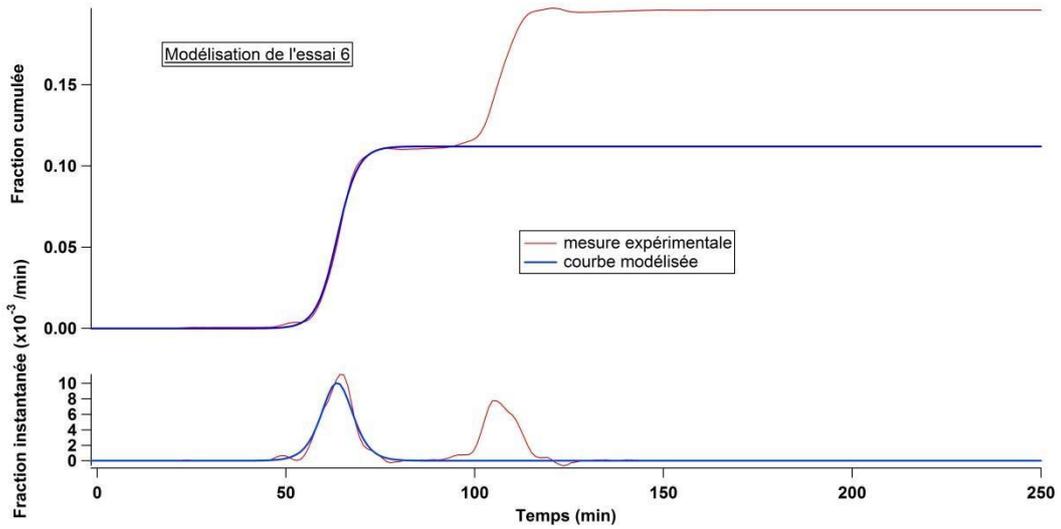


Figure 100 : Modélisation de l'essai 6

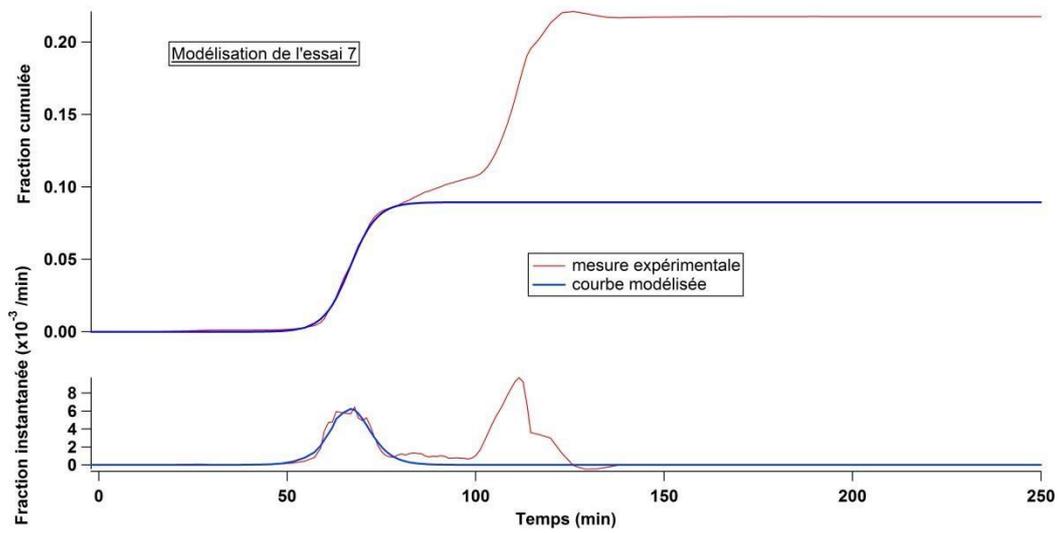


Figure 101 : Modélisation de l'essai 7

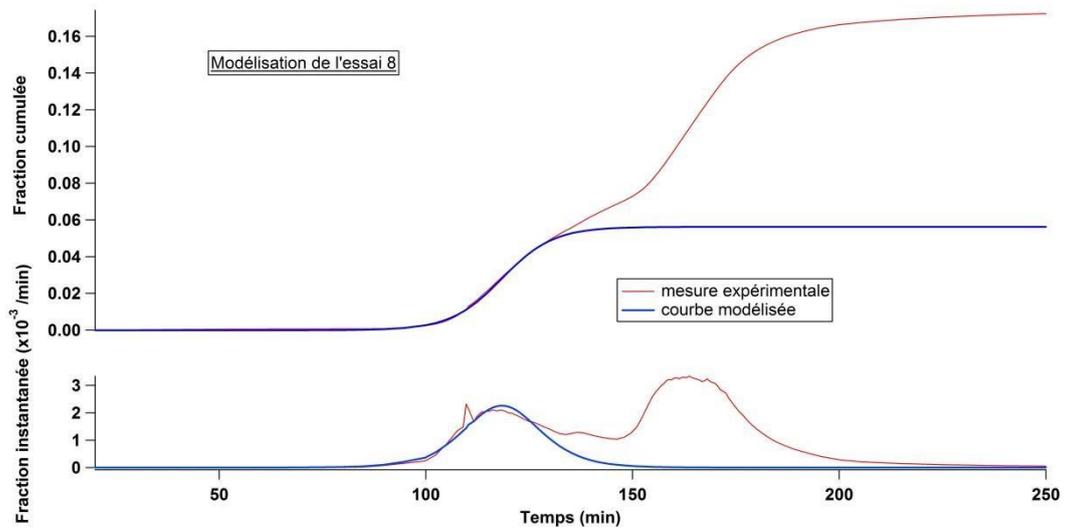


Figure 102 : Modélisation de l'essai 8

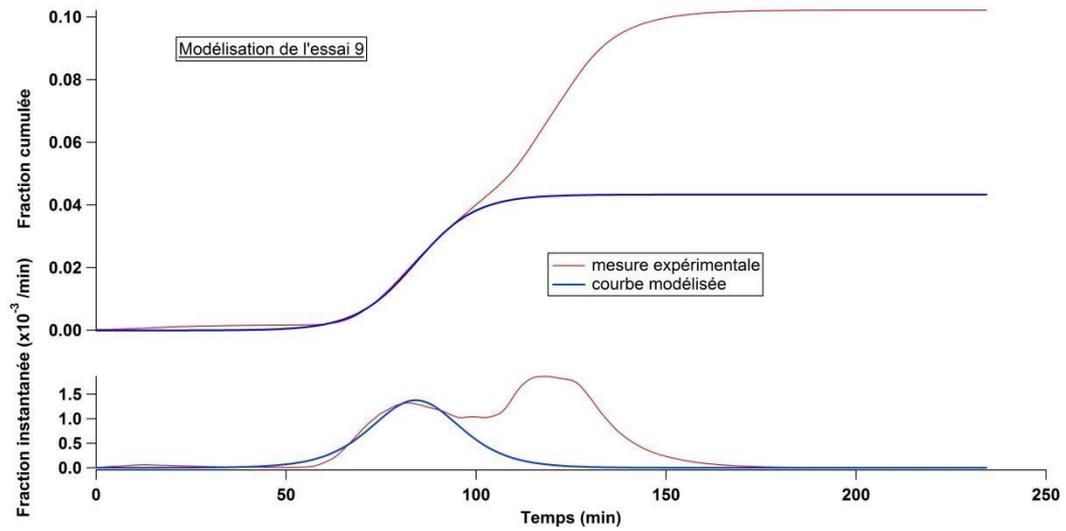


Figure 103 : Modélisation de l'essai 9

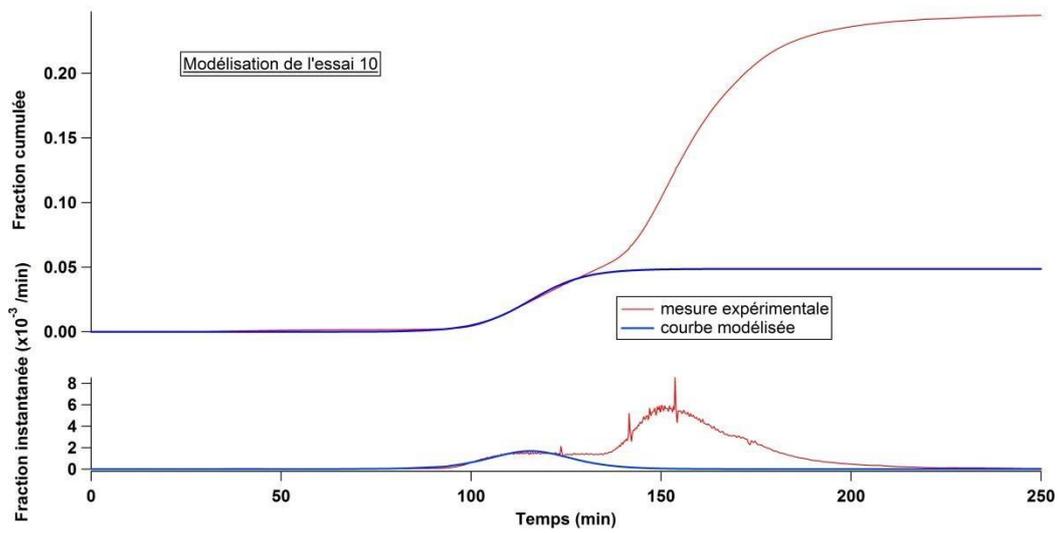


Figure 104 : Modélisation de l'essai 10

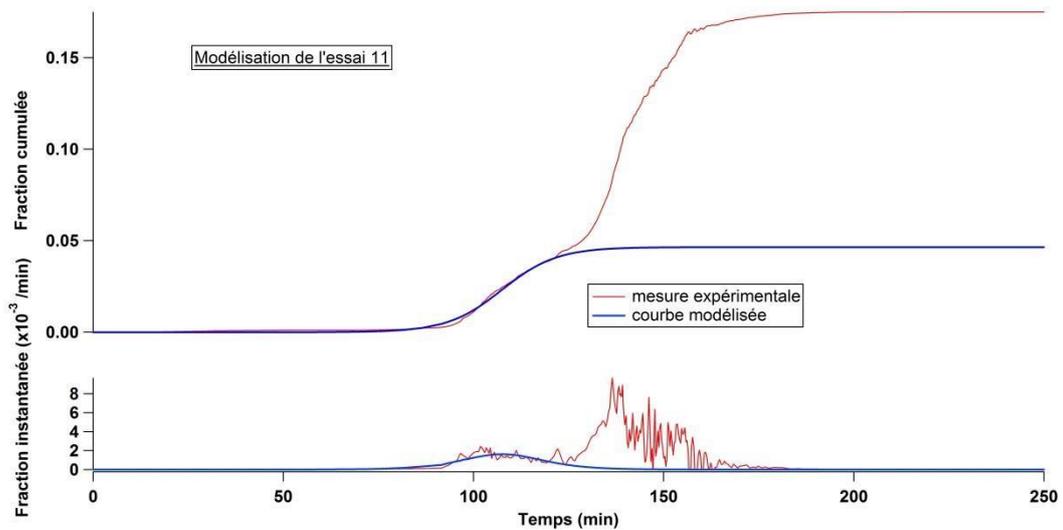


Figure 105 : Modélisation de l'essai 11

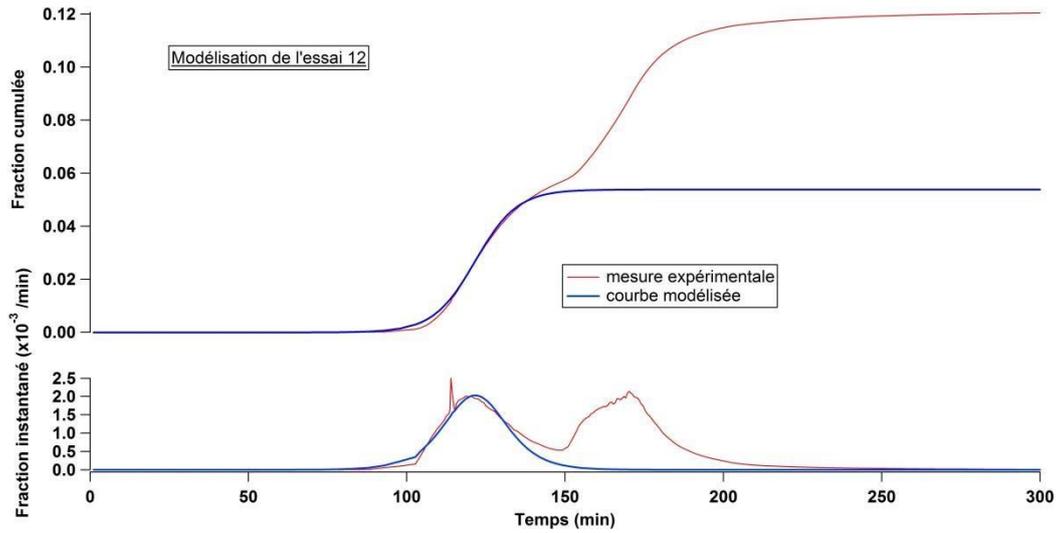


Figure 106 : Modélisation de l'essai 12

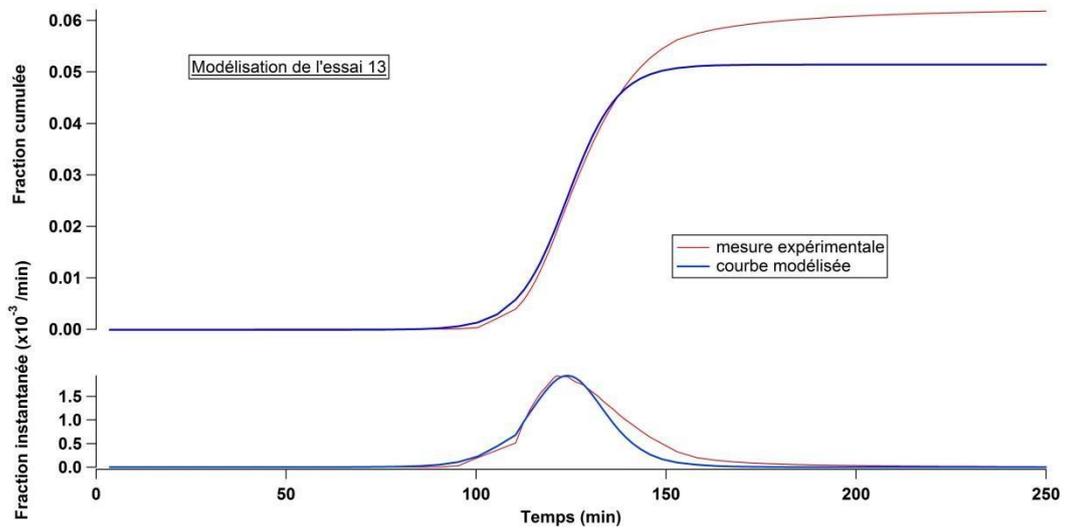


Figure 107 : Modélisation de l'essai 13

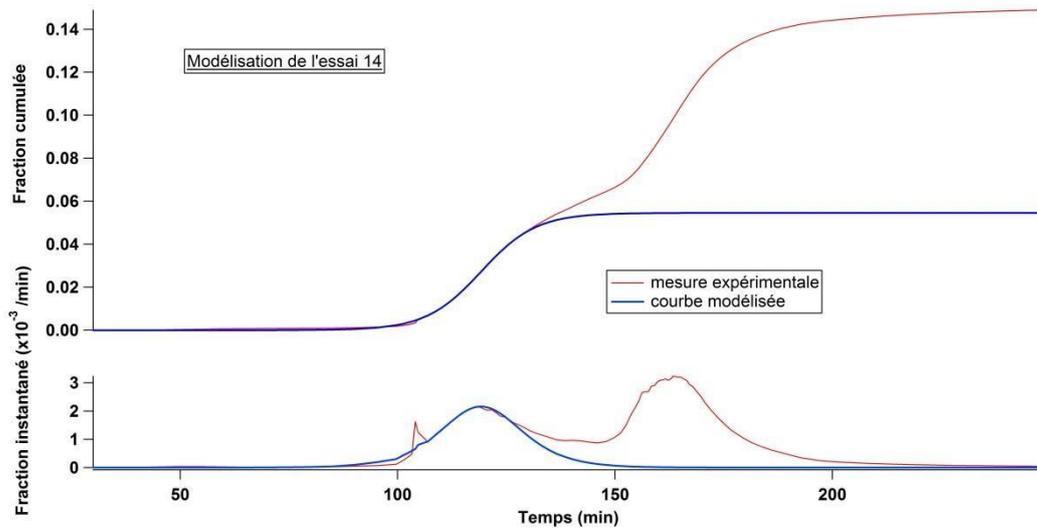


Figure 108 : Modélisation de l'essai 14

Annexe B : Implantation à Jannus Saclay

Cette partie décrit l'installation de Jannus Saclay. Il s'agit d'une installation à trois faisceaux d'ions permettant leur utilisation simultanée. Trois accélérateurs sont donc utilisés : Pandore, Épiméthée et Japet. La Figure 109 montre un schéma de l'installation Jannus Saclay.

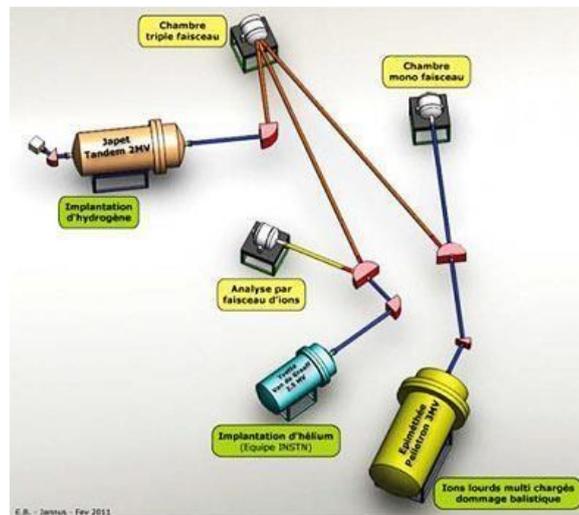


Figure 109 : Schéma de l'installation Jannus Saclay

Dans le cadre de cette session expérimentale, seuls Épiméthée et Japet sont utilisés. Les échantillons sont placés dans la chambre triple faisceau.

Épiméthée est consacré à la réalisation de faisceaux hautement dommageables, pour la simulation des dégâts d'irradiation. La source d'ions est obtenue par résonance cyclotron électronique, capable de fournir des états de charge élevés. Cette source (Pantechnik, type Nanogan) est adaptée dans un accélérateur électrostatique de 3 MegaVolt (3-UH-2 Pelletron, National Electrostatics Corp.) avec réservoir agrandi. Quatre gaz et deux métaux seront disponibles simultanément dans la source. La sélection préliminaire des ions à la sortie de la source est réalisée par un filtre de Wien et une déviation électrostatique. Cet accélérateur fourni ici le faisceau Xe.

Japet est un tandem 2 MV (accélérateur Pelletron 6SDH-2 de la société National Electrostatics) équipé d'un décolleur à gaz argon et d'une source d'ions SNICS II. Cet accélérateur fourni le faisceau I.

Le Tableau 31 rassemble toutes les séquences d'implantation irradiation dans Jannus.

Tableau 31 : Séquences d'implantation/irradiation dans Jannus

Séquence	Echantillons	Description	Irradiation
010916E-3	SN901	CM UO ₂ poly 200nm	Xe seul
	SN904	CM UO ₂ poly 40nm	
	SN907	CM CeO ₂ poly 200nm	
	SN913	CM CeO ₂ poly 40nm	
020916EJ-2	SN902	CM UO ₂ poly 200nm	Xe puis I
	SN905	CM UO ₂ poly 40nm	
	SN908	CM CeO ₂ poly 200nm	
	SN914	CM CeO ₂ poly 40nm	
020916EJ-4	SN903	CM UO ₂ poly 200nm	Xe et I
	SN906	CM UO ₂ poly 40nm	
	SN909	CM CeO ₂ poly 200nm	
	SN915	CM CeO ₂ poly 40nm	
010916E-2	UO2_24	disque UO ₂	Xe seul
	UO2_2	disque UO ₂	
	UO2_3	disque UO ₂	
	CeO2_e	disque CeO ₂	
020916EJ-1	UO2_4	disque UO ₂	Xe puis I
	UO2_5	disque UO ₂	
	UO2_6	disque UO ₂	
	CeO2_f	disque CeO ₂	
020916EJ-3	UO2_7	disque UO ₂	Xe et I
	UO2_8	disque UO ₂	
	UO2_9	disque UO ₂	
	CeO2_g	disque CeO ₂	
010916E-5	Meso_4	CM CeO ₂ mesoporeux	Xe seul
050916EJ-1	Meso_5	CM CeO ₂ mesoporeux	Xe puis I
10	Meso_6	CM CeO ₂ mesoporeux	Xe et I

La séquence 10 n'a pas pu être réalisée suite à une panne survenue sur l'un des accélérateurs. La Figure 110 montre les 4 couches minces de la séquence 010916E-3, montées sur le porte-échantillon avant implantation. Les quarts de disques noirs sont les scotchs carbonés utilisés pour fixer les échantillons au porte-échantillon.



Figure 110 : 4 couches minces montées sur le porte-échantillon avant implantation

3 séquences d'irradiation ont également été réalisées à plus faibles fluences : 5.10^{13} at/cm². Ces échantillons sont dédiés à une mesure de thermo-désorption, présentée dans le chapitre 5. Des échantillons « témoins » en nickel sont implantés en même temps. Ils permettent, par extraction totale du xénon implanté, de contrôler la fluence réellement reçue par les échantillons. La Figure 111 montre les 4 disques UO₂ de la séquence 010916E-4, ainsi que les 2 échantillons témoins en nickel, montés sur le porte-échantillon avant implantation.



Figure 111 : 4 disques UO₂ et 2 échantillons témoins montés sur le porte-échantillon avant implantation

Le Tableau 32 rassemble les séquences d'implantation/irradiation dédiées à la mesure par thermodésorption.

Tableau 32 : Séquences d'implantation/irradiation dans Jannus dédiées à la thermo-désorption

Set	Echantillons	Description	Irradiation
010916E-4	UO ₂ _10	disque UO ₂	Xe seul 5.10^{13}
	UO ₂ _11	disque UO ₂	
	UO ₂ _12	disque UO ₂	
	UO ₂ _13	disque UO ₂	
050916EJ-2	UO ₂ _14	disque UO ₂	Xe puis I 5.10^{13}
	UO ₂ _15	disque UO ₂	
	UO ₂ _16	disque UO ₂	

	UO ₂ _17	disque UO ₂	
13	UO ₂ _18	disque UO ₂	Xe et I 5.10 ¹³
	UO ₂ _19	disque UO ₂	
	UO ₂ _20	disque UO ₂	
	UO ₂ _21	disque UO ₂	

La séquence 13 n'a pas pu être réalisée suite à une panne survenue sur l'un des accélérateurs.

Annexe C : Fabrication et caractérisation des pastilles UO₂

La fabrication des pastilles d'UO₂ frittées a eu lieu au laboratoire du Combustible Uranium (LCU) au CEA Cadarache. Le protocole de fabrication est standard. Il est identique à celui utilisé dans l'industrie pour la fabrication du combustible nucléaire électrogène [114].

Elle consiste en une phase de granulage, de pastillage puis de frittage de poudre d'uranium appauvri.

L'étape de granulage permet d'avoir une poudre d'uranium appauvri à granulométrie contrôlée. Le granulage suit le protocole suivant :

- 1499,94 g de poudre UO₂ est mélangé avec 0,75 g de stéarate de zinc dans un turbula à 49 tr.min⁻¹ pendant 20 min (mélange à 0,05%). Le stéarate de zinc permet la lubrification de la poudre UO₂ et ainsi facilite l'étape de pressage.
- Le mélange ainsi formé est pressé à la presse isostatique à 80 MPa puis concasser et forcer au travers d'un tamis de 450 µm pour former des granulés.
- Les granulés sont mélangés avec 3,75 g de stéarate de zinc dans un turbula à 49 tr.min⁻¹ pendant 20 min (mélange à 0,25%).

Une fois le granulage effectué, il est nécessaire de mettre en forme les pastilles. Le pastillage consiste, à l'aide d'un poinçon cylindrique de 9,8 mm de diamètre, à presser des pastilles de 12 ± 0,5 mm de hauteur. La pression utilisée est 500 MPa. Avec la quantité de poudre d'uranium granulée, 228 pastilles ont été pressées. Parmi ces 228 pastilles, 10 pastilles sont dédiées à cette thèse. Une première métrologie a été réalisée (Tableau 33).

Tableau 33 : Caractérisation des pastilles après mise en forme

n° pastille	diamètre (mm)	hauteur (mm)	masse (g)	Mv (g.cm-3)	Mv (% MV.th)
1	9,945	12,308	6,0756	6,35	57,98
2	9,950	12,240	6,0623	6,37	58,12
3	9,949	12,341	6,1133	6,37	58,14
4	9,955	12,147	6,0194	6,37	58,09
5	9,950	12,284	6,0806	6,37	58,08
6	9,958	12,398	6,1214	6,34	57,84
7	9,957	12,262	6,0526	6,34	57,84
8	9,962	12,170	6,0203	6,35	57,91
9	9,962	12,343	6,0944	6,33	57,80
10	9,959	12,300	6,0626	6,33	57,73

Moyenne	9,95	12,25	6,05	6,35	57,98
Ecart type	0,01	0,10	0,05	0,02	0,16

Les pastilles sont ensuite frittées sous argon hydrogéné à 5% à 1700°C pendant 10h. Une fois les pastilles frittées, une seconde métrologie est réalisée. Les pastilles n'étant plus parfaitement cylindrique, Le diamètre est mesuré à 3 hauteurs différentes. Seul le diamètre moyen est présenté dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Caractérisation des pastilles après frittage

n° pastille	D. moy (mm)	hauteur (mm)	masse (g)	Mv (g.cm-3)	Mv (% MV.th)
1	8,262	10,371	5,9923	10,777	98,33
2	8,269	10,322	5,9800	10,788	98,43
3	8,268	10,415	6,0300	10,784	98,39
4	8,272	10,255	5,9365	10,772	98,28
5	8,271	10,359	5,9971	10,775	98,31
6	8,260	10,445	6,0384	10,789	98,44
7	8,258	10,327	5,9706	10,795	98,49
8	8,267	10,258	5,9377	10,784	98,39
9	8,262	10,393	6,0112	10,788	98,43
10	8,261	10,364	5,9803	10,766	98,23
Moyenne	8,265	10,351	5,9874	10,782	98,37
Ecart type	0,005	0,062	0,0342	0,009	0,08

Une bonne densification pendant le frittage est observée. Afin de mieux quantifier la porosité, une mesure hydrostatique est également réalisée (Tableau 35).

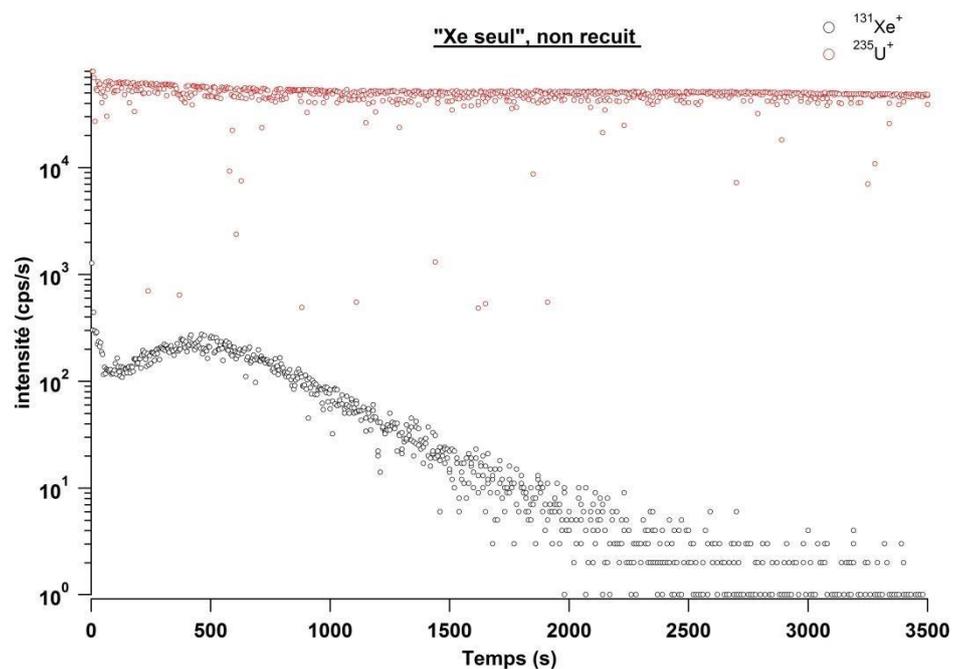
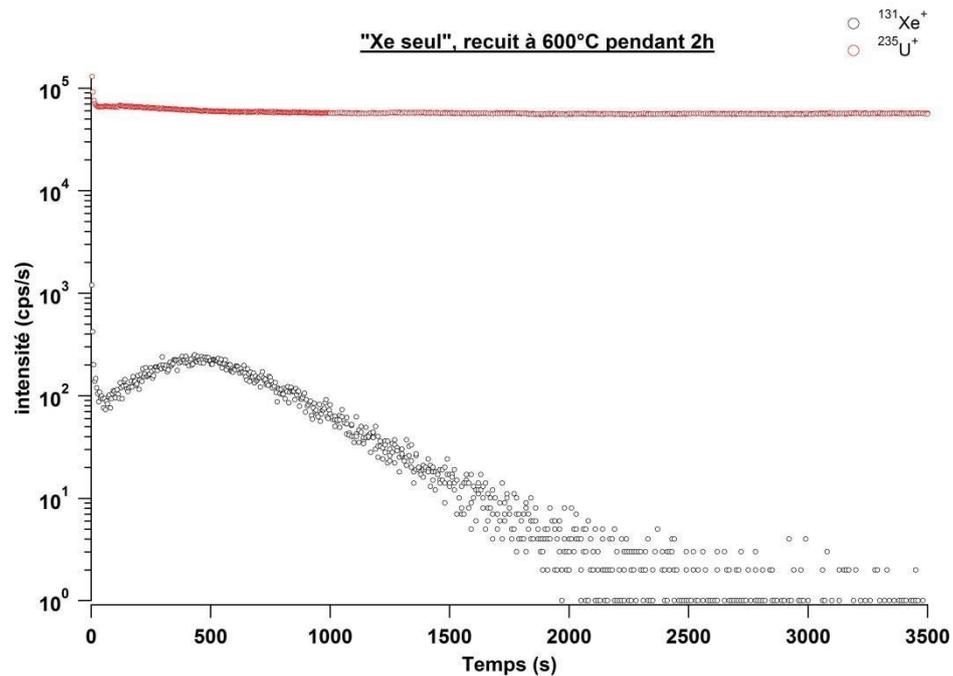
Tableau 35 : Mesure hydrostatique sur 10 pastilles

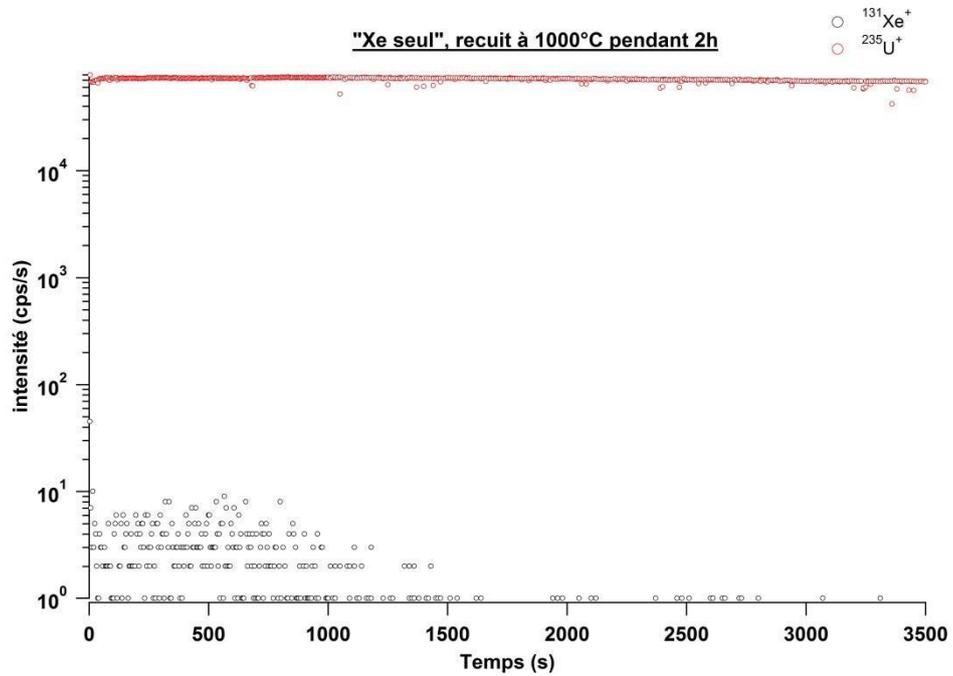
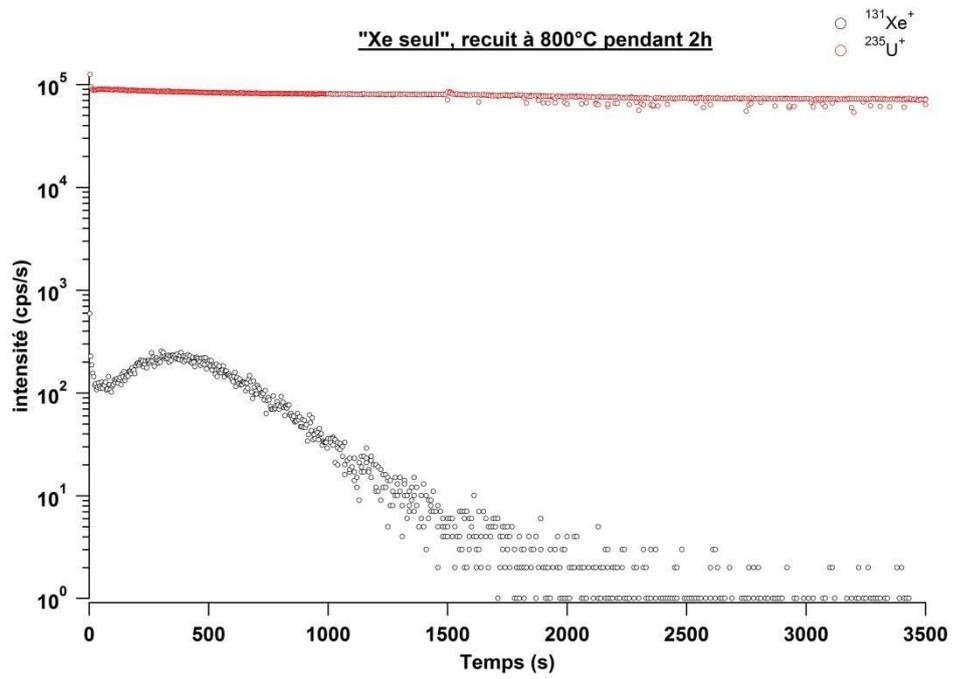
n° pastille	Mv alcool (g.cm-3)	Ms (g)	Mi (g)	Mh (g)	Mv.app. (g.cm-3)	Mv.app. (% MV.th)	Por.ouverte (%vol.)	Por.fermée (%vol.)
1	0,8106	5,9923	5,5433	5,9936	10,787	98,42	0,29	1,29
2	0,8106	5,9800	5,5320	5,9808	10,801	98,55	0,18	1,27
3	0,8106	6,0300	5,5786	6,0305	10,817	98,70	0,11	1,19
4	0,8106	5,9365	5,4920	5,9378	10,795	98,49	0,29	1,22
5	0,8106	5,9971	5,5477	5,9974	10,810	98,63	0,07	1,30
6	0,8106	6,0384	5,5858	6,0390	10,801	98,55	0,13	1,32
7	0,8106	5,9706	5,5234	5,9714	10,803	98,57	0,18	1,25
8	0,8106	5,9377	5,4931	5,9388	10,799	98,53	0,25	1,22
9	0,8106	6,0112	5,5614	6,0122	10,809	98,62	0,22	1,16
10	0,8106	5,9803	5,5328	5,9812	10,811	98,64	0,20	1,16
Moyenne	0,8106	5,9874	5,5390	5,9883	10,803	98,57	0,19	1,24
Ecart type	0,0000	0,0342	0,0316	0,0340	0,009	0,08	0,07	0,06

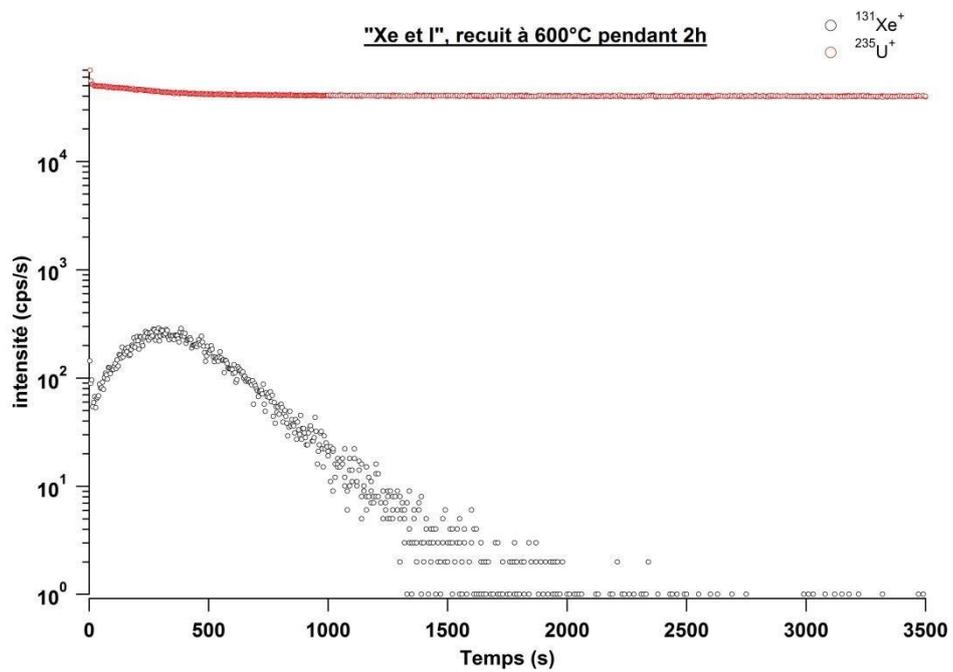
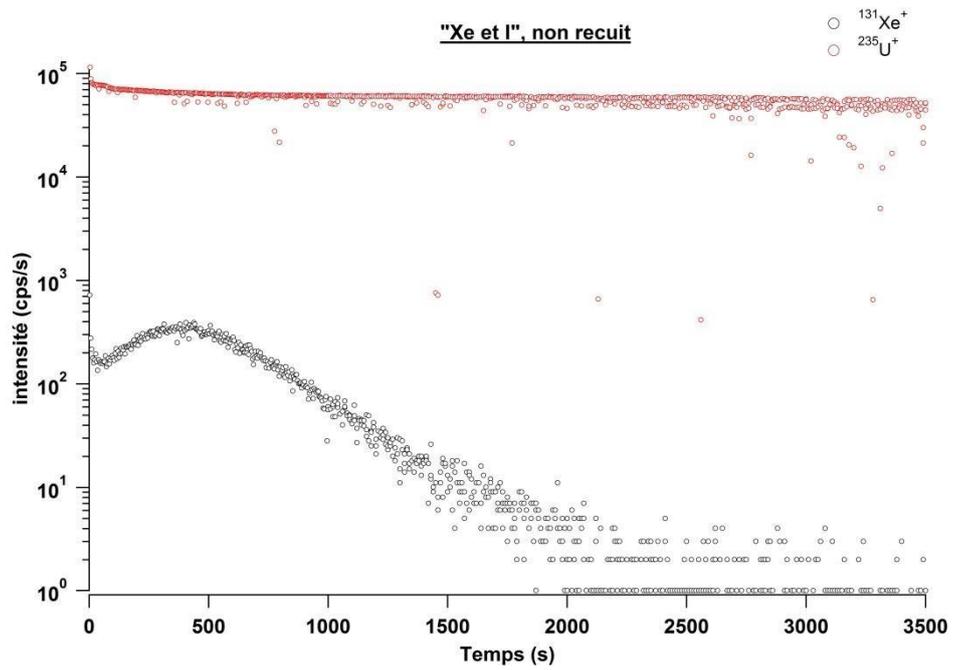
La mesure hydrostatique nous révèle une porosité ouverte d'environ 0,19% du volume et une porosité fermée d'environ 1,24%.

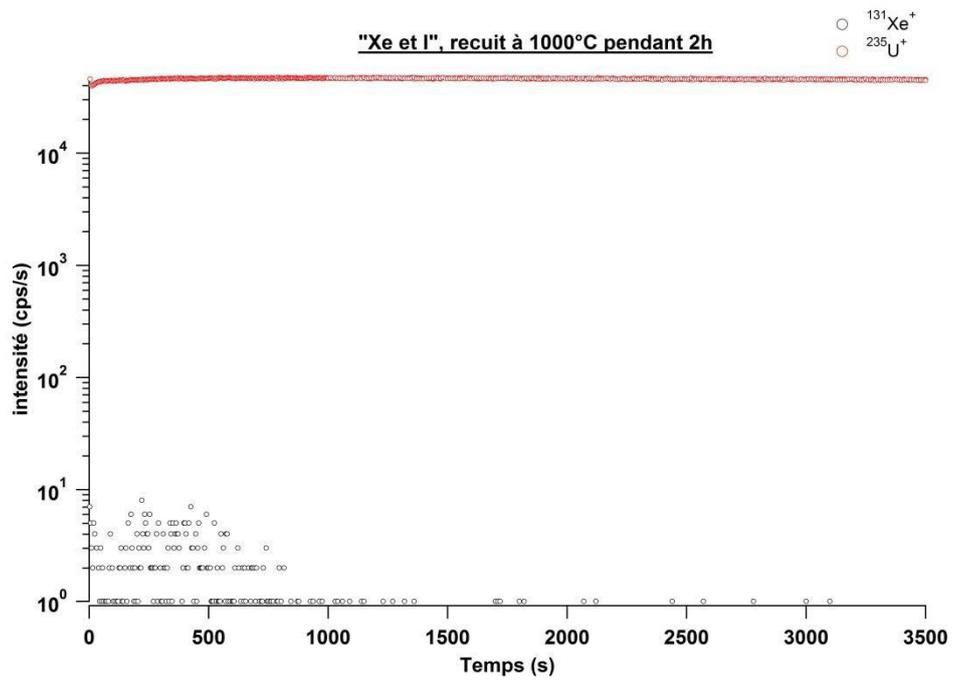
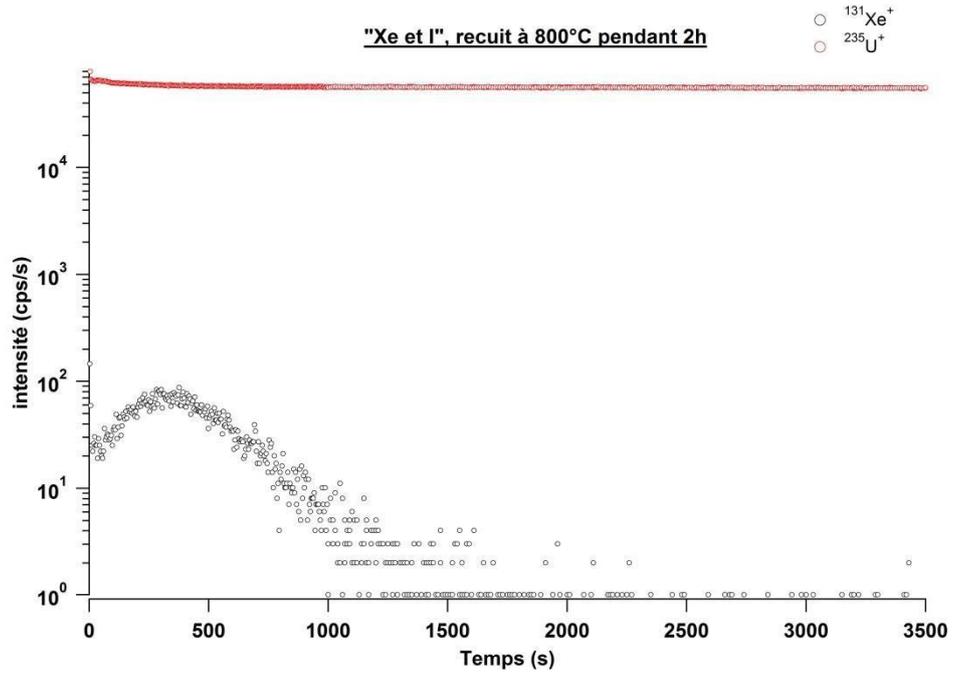
Annexe D : Chronogramme des profils d'implantation xénon mesuré par SIMS

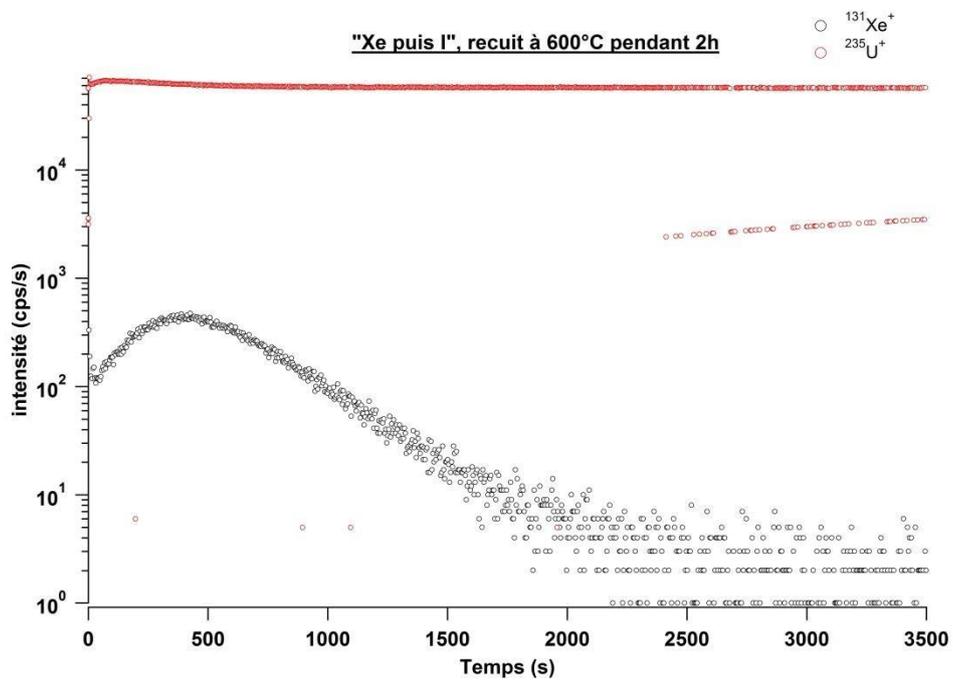
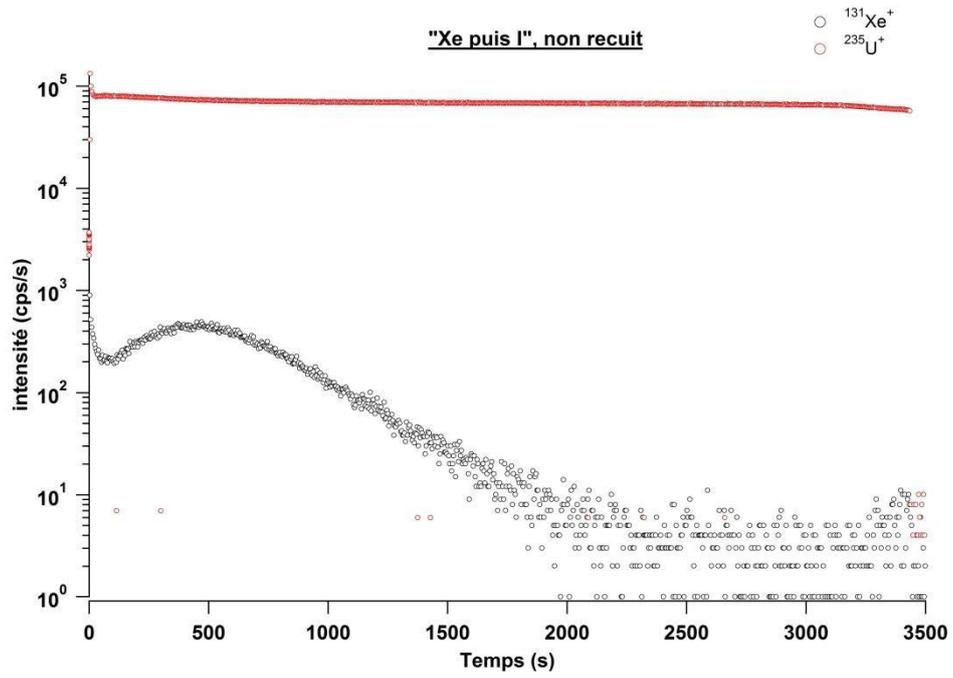
Cette annexe présente les chronogrammes des mesures réalisées par SIMS sur des quarts de disques d' UO_2 . L'analyse de ces chronogrammes est présentée dans le chapitre 4.

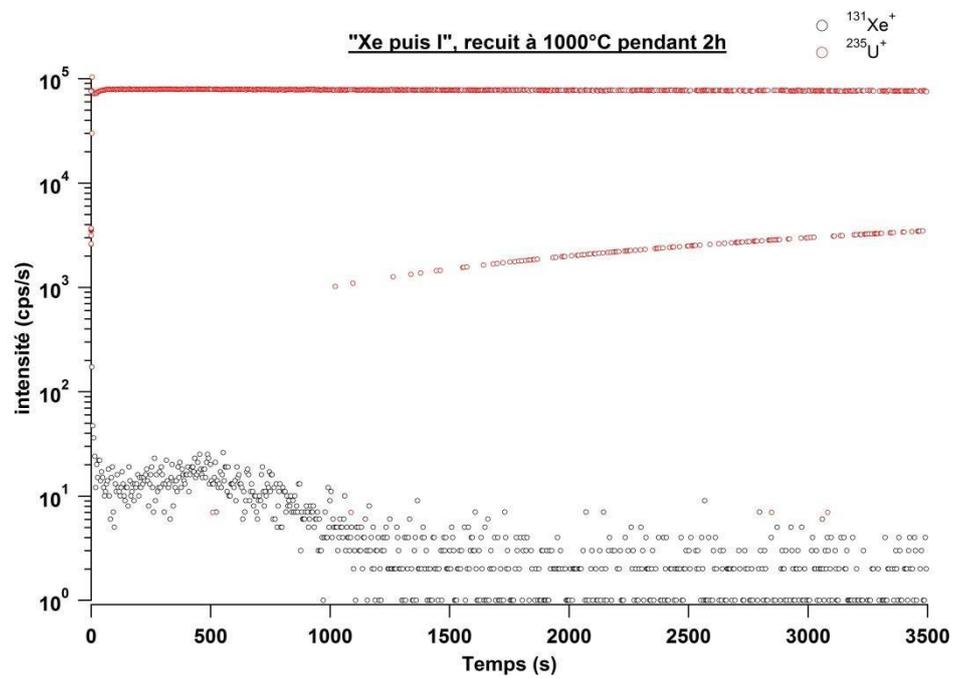
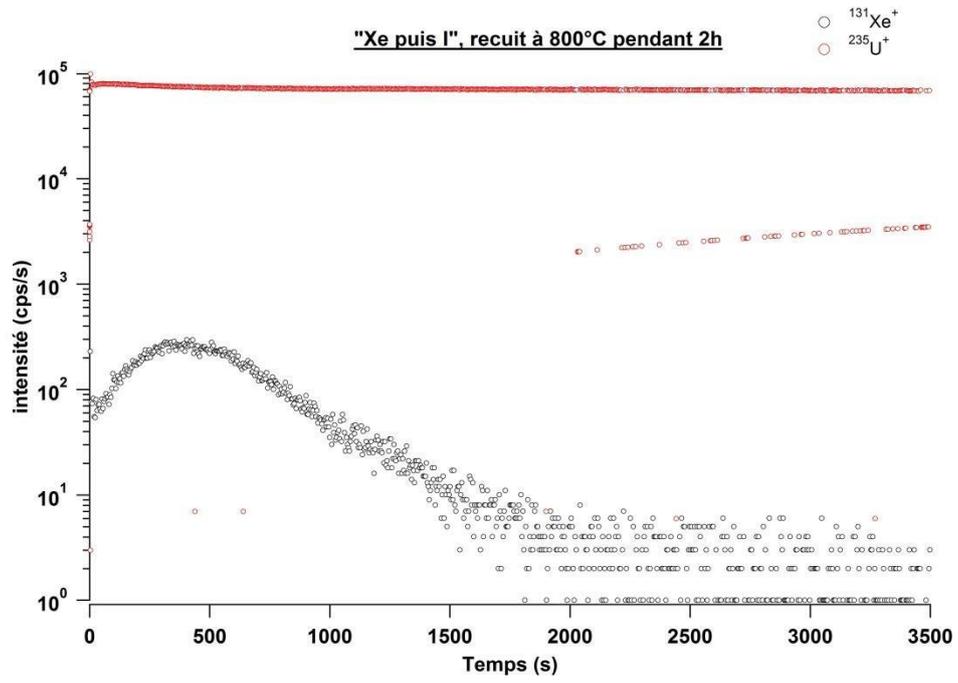












Annexe E : Profilométrie des cratères des analyses SIMS

Cette annexe présente les mesures profilométrique effectuée sur les cratères des analyses SIMS. Sur chaque figure, le cratère encerclé de noir est le cratère utilisé pour l'analyse du chapitre 4 (premier cratère).

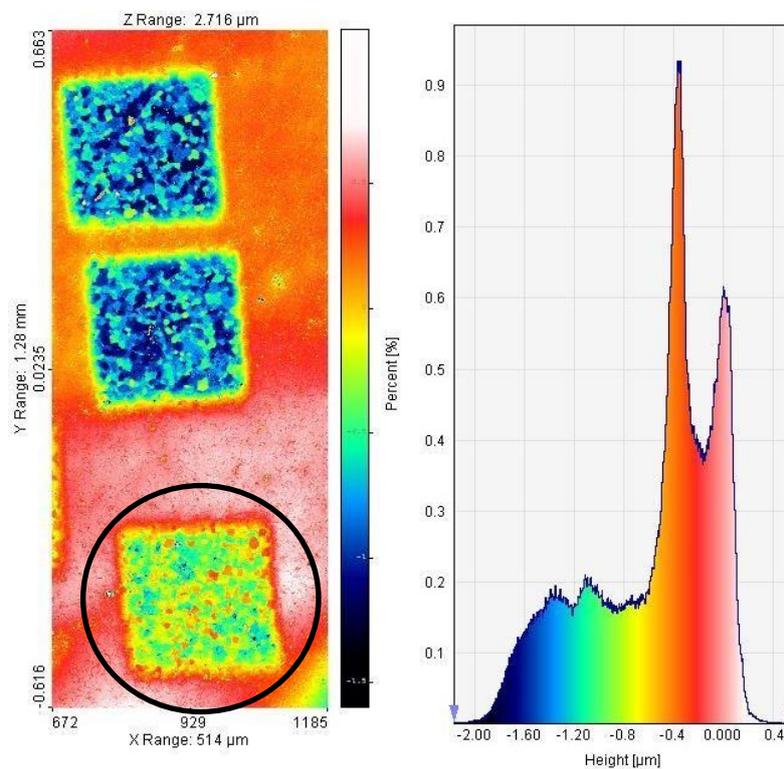


Figure 112 : Profilométrie de l'échantillon "Xe seul" non recuit et histogramme des profondeurs

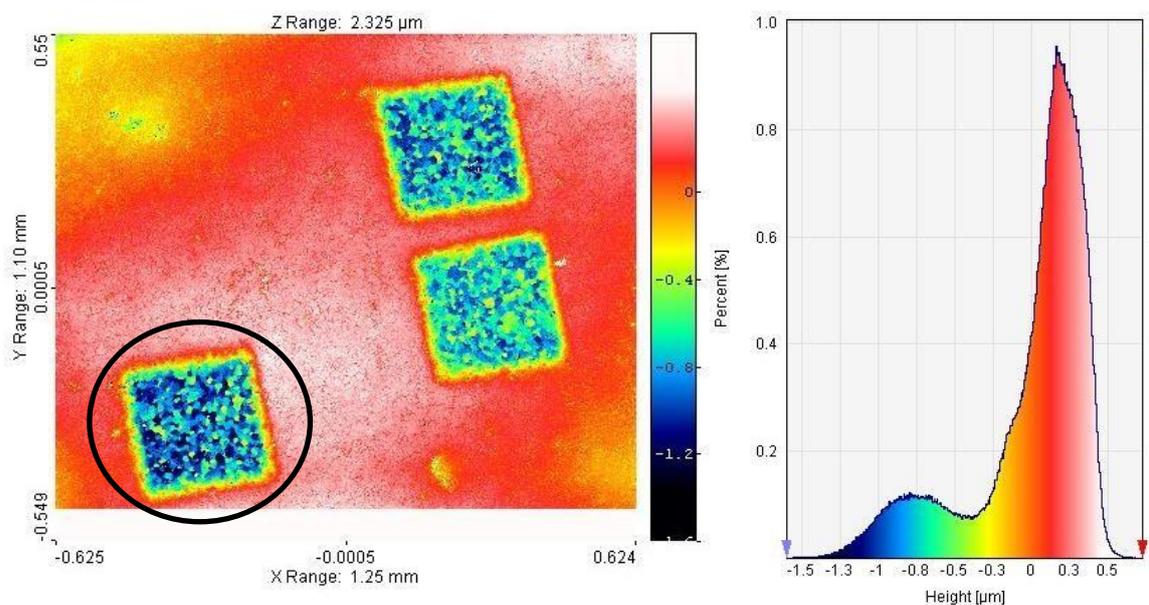


Figure 113 : Profilométrie de l'échantillon "Xe seul" recuit à 600°C pendant 2h et histogramme des profondeurs

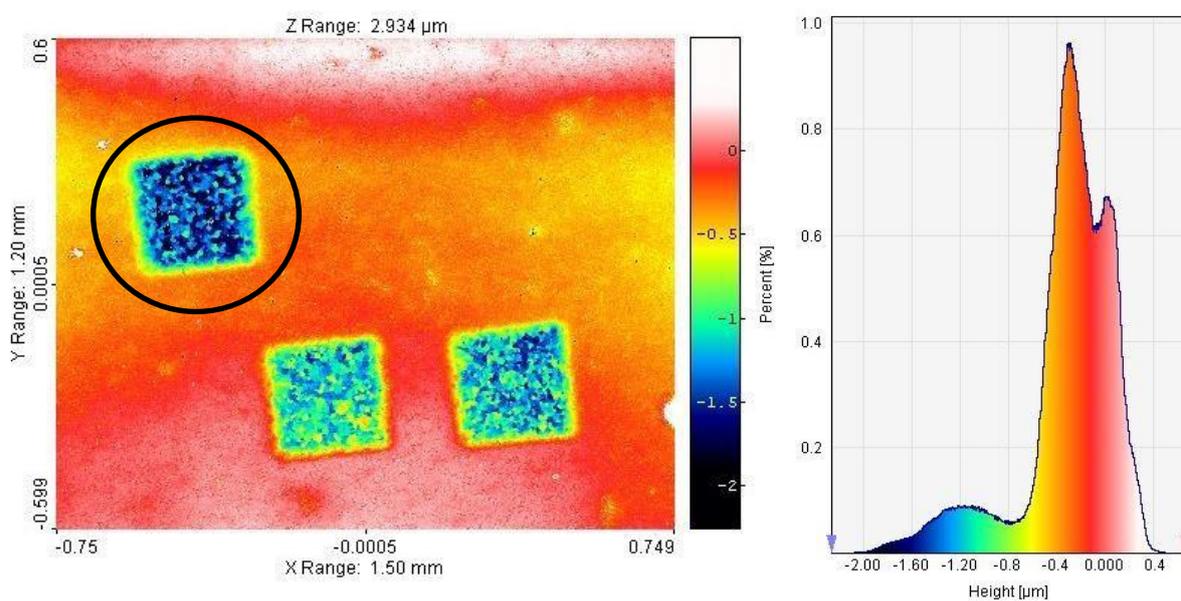


Figure 114 : Profilométrie de l'échantillon "Xe seul" recuit à 800°C pendant 2h et histogramme des profondeurs

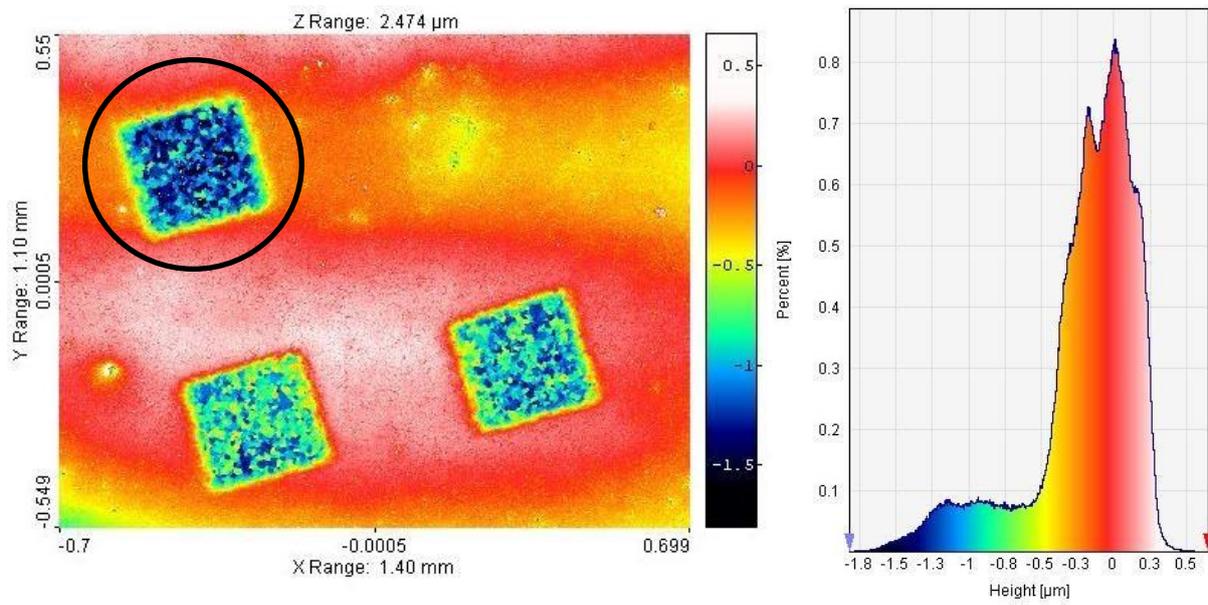


Figure 115 : Profilométrie de l'échantillon "Xe seul" recuit à 1000°C pendant 2h et histogramme des profondeurs

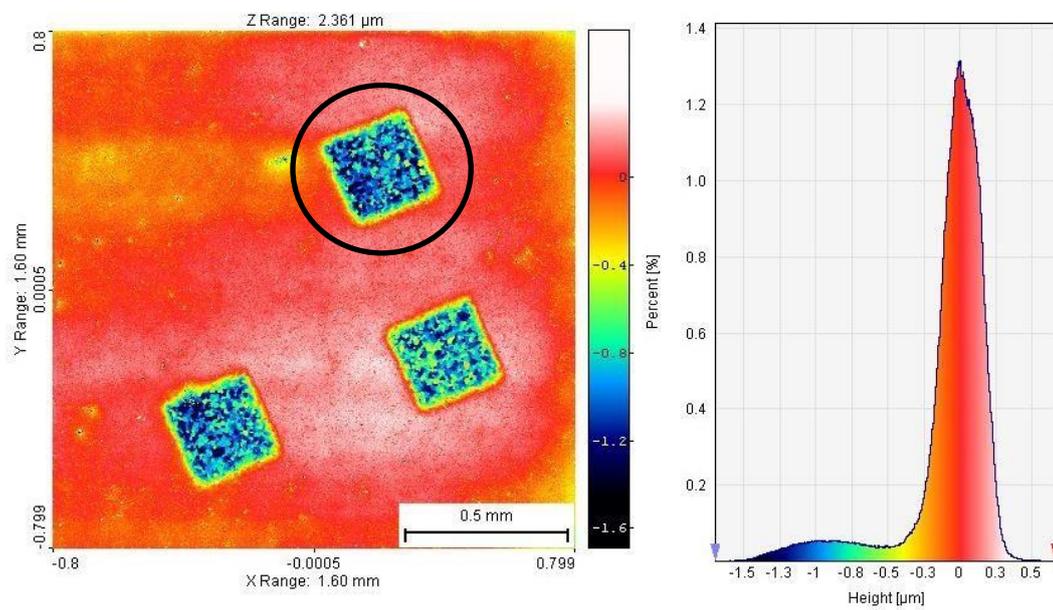


Figure 116 : Profilométrie de l'échantillon "Xe et I" non recuit et histogramme des profondeurs

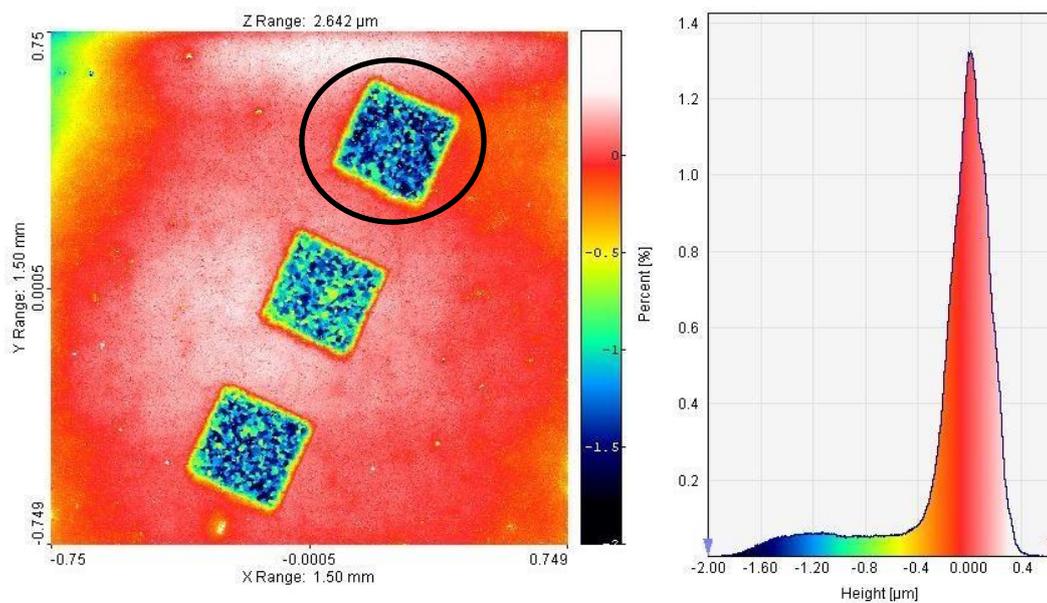


Figure 117 : Profilométrie de l'échantillon "Xe et I" recuit à 600°C pendant 2h et histogramme des profondeurs

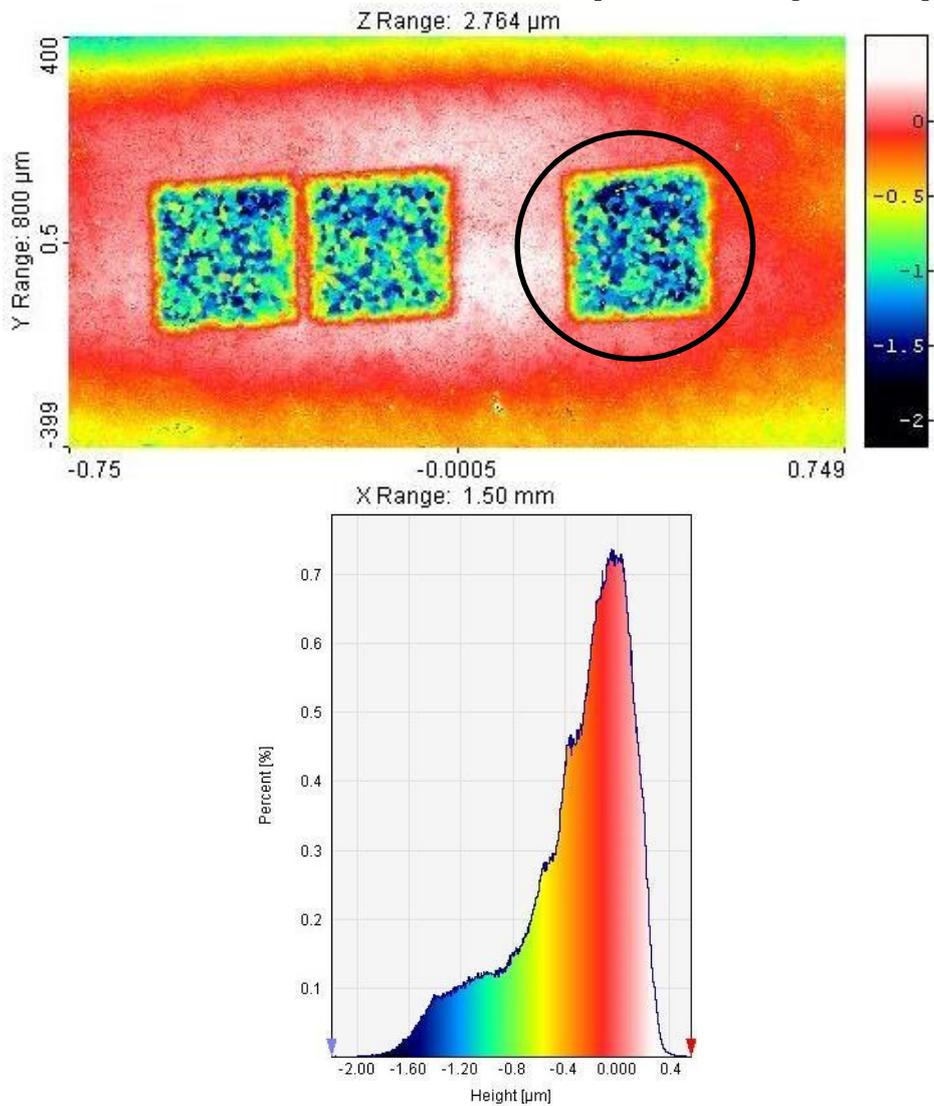


Figure 118 : Profilométrie de l'échantillon "Xe et I" recuit à 800°C pendant 2h et histogramme des profondeurs

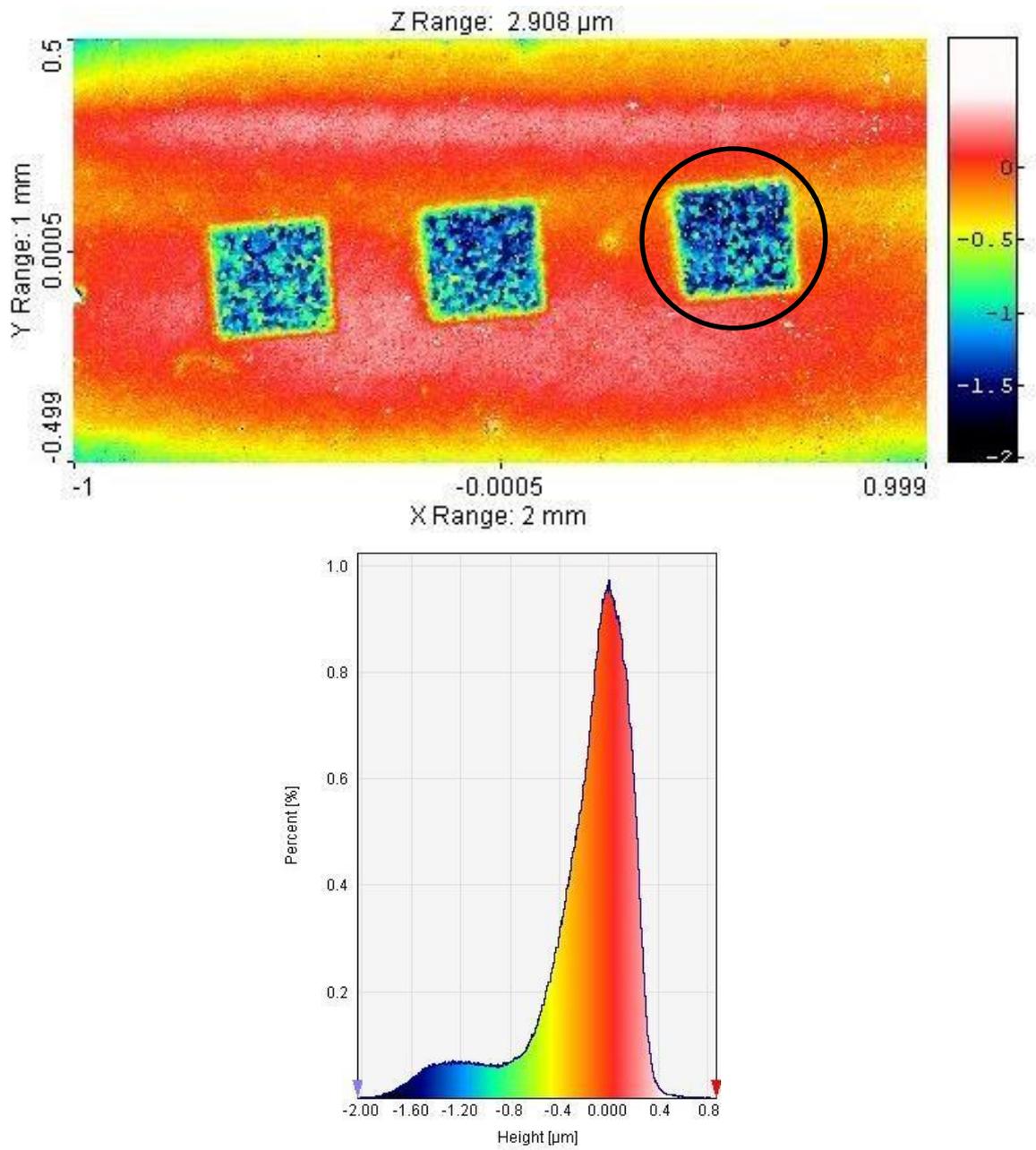


Figure 119 : Profilométrie de l'échantillon "Xe et I" recuit à 1000°C pendant 2h et histogramme des profondeurs

Annexe F : Implantation He au CEMHTI

La campagne CEMHTI a été réalisée sur l'accélérateur électrostatique Pelletron 3U-2 (National Electrostatics Corporation) du CEMHTI a été utilisé. Cette machine permet de délivrer des faisceaux d'ions légers ($^1\text{H}^+$, $^2\text{H}^+$, $^3\text{He}^+$ et $^4\text{He}^+$) à une énergie comprise entre 0,4 MeV et 3 MeV. Par balayage, le faisceau d'ions peut mesurer de 0,03 mm à 10 mm.

Cela permet, par implantation ionique, l'étude du comportement des éléments hélium et hydrogène dans les matériaux mais aussi de créer de l'endommagement. C'est dans le cadre de cette seconde application que cet accélérateur est utilisé ici. Trois types d'échantillons ont été irradiés :

- pastille frittée CeO_2 ,
- couche mince CeO_2 poly-cristalline d'épaisseur 200 nm, - couche mince CeO_2 mésoporeuse d'épaisseur 190 nm.

Les échantillons ont été irradiés à l'aide d'un faisceau $^4\text{He}^+$ à 800 keV à température ambiante et à trois fluences : 10^{14} at/cm², 10^{15} at/cm², $3 \cdot 10^{15}$ at/cm². Le Tableau 36 rassemble l'ensemble des conditions expérimentales des implantations ioniques réalisées au CEMHTI.

Tableau 36 : conditions expérimentales des implantations ioniques au CEMHTI

Séquence	1	2	3	4
Echantillons	Meso_1 CeO ₂ _a SN910	Meso_2 CeO ₂ _b SN911	Meso_3 CeO ₂ _c SN912	Meso_3 CeO ₂ _c SN912
Particule	$^4\text{He}^+$	$^4\text{He}^+$	$^4\text{He}^+$	$^4\text{He}^+$
Energie (keV)	800	800	800	800
Collimateur (mm²)	60x60	60x60	60x60	60x60
Refroidissement	eau	eau	eau	eau
Surface du faisceau non balayé (cm²)	0,54	0,54	0,54	0,54
Courant faisceau non balayé (μA)	2	0	0	0
Densité de courant du faisceau non balayé (μA/cm²)	3,3	0,0	0,0	0,0
Surface d'implantation (cm²)	32,49	32,49	32,49	32,49
Flux moyen (at/cm²/s) avant implantation	$2,3 \cdot 10^{11}$			
Flux moyen (at/cm²/s) après implantation	$2,7 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{11}$
Temps d'irradiation (h)	0,1	1,5	3,0	1,5
Commentaire	RAS	RAS	Arrêt de l'accélérateur	Complément de fluence
Fluence atteinte (at/cm²)	$1,00 \cdot 10^{14}$	$1,00 \cdot 10^{15}$	$2,29 \cdot 10^{15}$	$3,00 \cdot 10^{15}$

Durant la séquence 3, l'accélérateur s'est coupé suite à un dépassement du comptage de la hautetension supérieur à 1 MV. Le complément de fluence a été réalisé après redémarrage de l'accélérateur. Ce complément est noté « séquence 4 ».

Annexe G : irradiation en régime balistique et en régime de freinage électronique

I) Calcul du pouvoir d'arrêt des produits de fission gazeux dans UO₂

Lorsque l'énergie des produits de fissions est élevée (supérieure à 100 keV.u⁻¹ [151]), les produits de fission sont totalement ionisés. Ils interagissent alors majoritairement avec les électrons contenus dans l'échantillon par interaction coulombienne, transférant ainsi leur énergie aux atomes de la maille UO₂.

Afin de quantifier cette perte, on utilisera le pouvoir d'arrêt électronique, noté $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$, représentant l'énergie cinétique perdue suite à des interactions électroniques par unité de longueur d'UO₂ traversée.

A faible énergie, les produits de fission capturent des électrons et ne perdent plus d'énergie au travers d'interaction coulombienne. Des chocs balistiques ont alors lieu entre les produits de fission et les atomes de la matrice. On parlera alors de pouvoir d'arrêt nucléaire, noté $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$.

La Figure 120 présente les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire d'UO₂ pour le xénon et le krypton (produits de fission gazeux), calculés à l'aide du logiciel SRIM [113] en fonction de la distance parcourue dans le combustible.

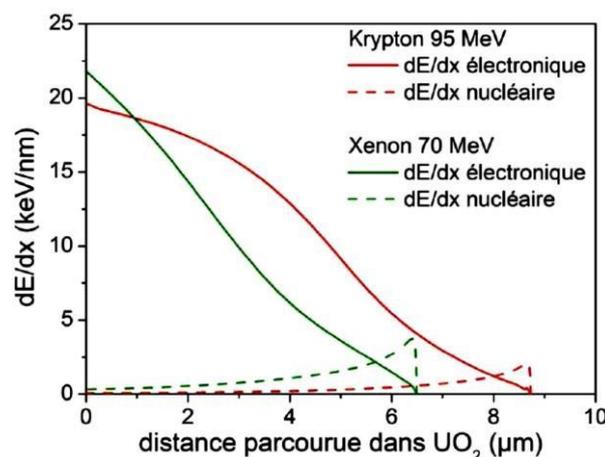


Figure 120 : Pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique d'UO₂ pour des produits de fission gazeux en fonction de la distance parcourue calculée par le logiciel SRIM.

Les produits de fission xénon et krypton sont émis, lors de la fission avec une énergie d'environ 70 MeV et 95 MeV respectivement. Les calculs SRIM montrent que cela correspond en surface à un pouvoir d'arrêt de 24 keV.nm⁻¹ pour le xénon et 19 keV.nm⁻¹ pour le krypton. Cette valeur diminue tout le long

du parcours du produit de fission. A l'inverse, le pouvoir d'arrêt nucléaire est initialement quasiment nul mais augmente tout le long du parcours jusqu'à atteindre un maximum de dépôt d'énergie quelques nanomètres avant l'arrêt du produit de fission dans la matrice.

II) Effet de l'excitation électronique sur la microstructure d'UO₂

Nogita et al. [152] ont étudié l'impact de l'irradiation avec des ions iode de 100 MeV à la fluence de 2.10^{15} I.cm⁻² sur des échantillons de UO₂ poly-cristallins. En surface, le pouvoir d'arrêt de ces ions est de 23 keV.nm⁻¹. Ils ont caractérisé l'évolution de la microstructure à la surface d'un échantillon par MEB. Les modifications engendrées par l'irradiation sont observables sur les clichés de microscopie présentés sur la Figure 121. On observe de fortes différences entre la zone non irradiée et la zone irradiée se traduisant par la formation de cratères et de protubérances à la surface de la partie irradiée de l'échantillon.

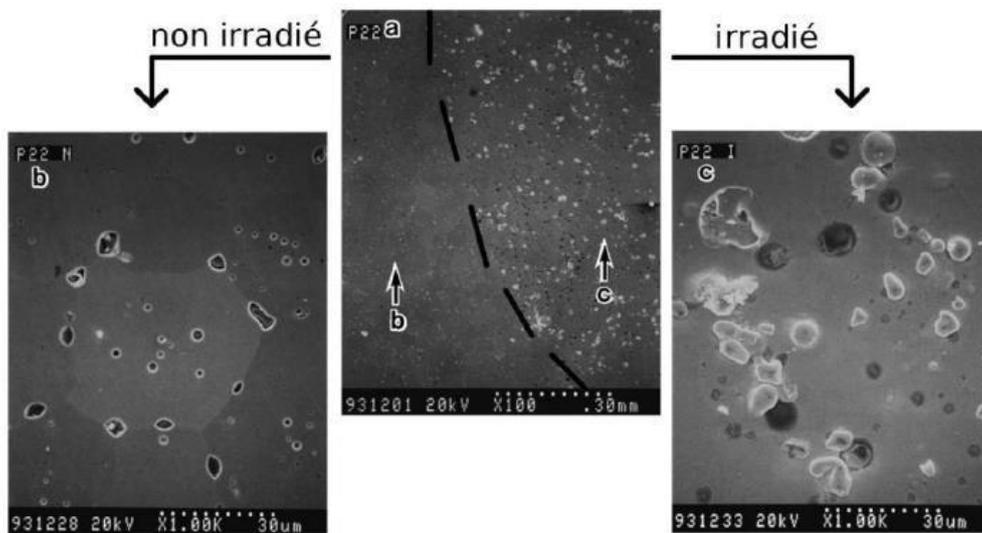


Figure 121 : Clichés MEB réalisés sur des échantillons d'UO₂. Sur le cliché (a) on observe deux zones distinctes, une zone non irradiée (présentée en b) et une zone irradiée avec des ions iode de 100 MeV à la fluence de 2.10^{15} I.cm⁻² (présentée en c) [152].

Sonoda et al. [153] ont irradié des échantillons d'UO₂ avec des ions xénon de 210 MeV à la fluence de 2.10^{11} Xe.cm⁻². A la surface, le pouvoir d'arrêt électronique est d'environ 32 keV.nm⁻¹. La Figure 122 présente un cliché MET obtenu au cours de cette étude.

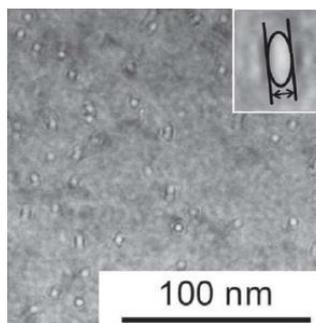


Figure 122 : Cliché MET d'un échantillon d' UO_2 irradié avec des ions xénon de 210 MeV à la fluence de $2.10^{11} \text{Xe.cm}^{-2}$ laissant apparaître la formation de traces de fission [153]

Sur cette figure, on observe la formation de traces de fission à la surface de l'échantillon induites par le passage des ions xénon de haute énergie. Matzke et al. [154] ont irradié des échantillons de UO_2 avec des ions de nature et d'énergie différentes ce qui a permis de mettre en évidence l'apparition de traces induites par le passage des produits de fission. Ces traces apparaissent seulement au-delà d'une valeur seuil du pouvoir d'arrêt qui est comprise entre 22 keV.nm^{-1} et 29 keV.nm^{-1} .

Plusieurs modèles sont proposés pour expliquer les modifications induites par l'irradiation avec des ions de haute énergie :

- L'explosion coulombienne, a été proposée par Fleischer *et al.* [155].

Ce modèle suppose que l'interaction électronique entraîne une ionisation des atomes se trouvant dans le sillage du produit de fission. Si le temps nécessaire pour que les électrons reviennent vers leurs atomes d'origine est supérieur au temps d'interaction entre les ions créés, les ions créés se repoussent mutuellement par interaction coulombienne et peuvent ainsi être éjectés hors de leurs sites. Après le passage de l'ion, une zone désordonnée moins dense que le matériau initial subsiste [156].

- Le modèle de la pointe thermique a été initialement proposé par Seith et Koehler [157] et révisé par Toulemonde et al. ([158], [159]).

Dans ce modèle, l'échantillon peut être décomposé en deux sous-réseaux distincts, le sous-réseau électronique et le sous-réseau atomique constitué des noyaux et des électrons de valences. L'énergie de l'ion incident est tout d'abord transmise au réseau électronique et entraîne l'augmentation de la température dans ce réseau. Un couplage électron-phonon permet un transfert de l'énergie du réseau électronique vers le réseau atomique. Si l'énergie déposée et le couplage des sous réseaux électronique et nucléaire sont suffisamment élevés pour permettre à la température du réseau ionique d'atteindre la

température de fusion du matériau de l'échantillon, des traces de fission sont formées. Le rayon de ces traces dépend du volume entré en fusion.

Des simulations de la pointe thermique ont été réalisées dans le dioxyde d'uranium par Wiss et al. [160] pour une irradiation avec des ions uranium de 2713 MeV (correspondant à un $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ de $60 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$ en surface). La Figure 123, issue de cette étude, présente l'évolution de la température dans le sillage de l'ion uranium en fonction du temps après le passage de l'ion et de la distance radiale par rapport à la trace de l'ion.

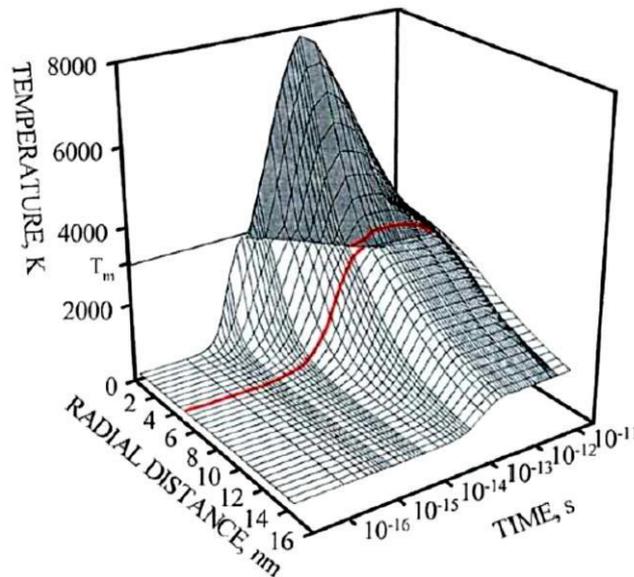


Figure 123 : Evolution de la température d'UO₂ dans le sillage d'un ion U de 2713 MeV en fonction de la distance radiale par rapport à la trace et du temps [160]. La température T_m de fusion d'UO₂ est indiquée sur l'axe des températures.

Sur cette figure, on peut observer une augmentation de la température très brutale entre 10^{-15} et 10^{-13} seconde après le passage de l'ion. Une phase de décroissance de la température peut ensuite être observée jusqu'à 10^{-11} seconde, liée à la diffusion de la chaleur dans le combustible. On notera que la température maximum atteinte est supérieure à la température de fusion de UO₂ ($T_f = 2850^\circ\text{C}$ [161]) dans un rayon d'environ 4 nm autour du passage de l'ion. La similitude entre le diamètre des traces observées expérimentalement et le diamètre de la zone en fusion démontre que les traces sont induites par une fusion localisée et brutale du combustible autour du passage des ions. Ces auteurs ont aussi simulé la pointe thermique créée par une irradiation avec des ions xénon de 170 MeV. Suivant cette simulation, l'irradiation entraînerait l'apparition de traces ayant un rayon d'environ 1 nm.

Desgranges et al. [162] ont montré qu'à haute température, la création de polarons a un impact sur l'élévation de la température dans UO₂. Ce sont des quasi-particules constituées d'un électron et de la

polarisation qu'il induit dans le matériau dont l'enthalpie de formation est de 2 eV. Selon ces auteurs, l'absence de prise en compte de ces polarons dans le modèle de la pointe thermique entraîne donc une surestimation de la température atteinte dans le sillage des ions.

Afin d'étudier la création du désordre dans UO_2 sous irradiation avec des ions lourds, Garrido et al. [163] ont irradié des monocristaux d' UO_2 avec des ions xénon de 340 MeV (énergie suffisante pour former des traces de fissions). Ils ont observé par RBS-C une déstructuration d'un ordre de grandeur inférieur aux prévisions théoriques, montrant ainsi la stabilité de la structure cristalline du combustible sous irradiation. Afin d'expliquer cette résistance de UO_2 à l'irradiation, Desgranges et al. [164] font l'hypothèse que les polarons permettent l'annihilation des défauts créés par l'irradiation. Selon eux, la relaxation de l'énergie contenue dans les polarons (1 % après le passage de l'ion) se produit après la formation des défauts (100 ns après le passage de l'ion). Cet apport d'énergie permettrait la recombinaison d'une partie des défauts.

III) Effet des dégâts balistiques sur la microstructure d' UO_2

Au cours de ces interactions, les ions incidents peuvent éjecter des atomes de leur position initiale. C'est l'éjection primaire (Primary Knock-on Atoms, PKA). Les atomes éjectés interagissent à leur tour avec les atomes proches et, si leur énergie est suffisante, ils peuvent déplacer d'autres atomes [165][166] constituant ainsi des cascades de collisions. Van Brutzel et al. [167] ont étudié ce mécanisme par dynamique moléculaire en simulant l'irradiation d'une structure UO_2 par des ions U de 80 keV. Les résultats sont présentés sur la Figure 124.

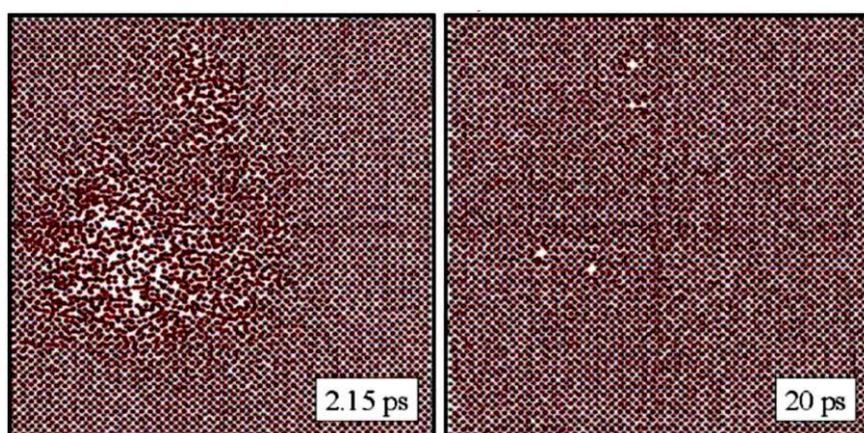


Figure 124 : Simulation par dynamique moléculaire d'une cascade de collisions induite par un atome d'uranium de 80 keV dans UO_2 , à gauche : 2,15 picosecondes après l'interaction ; à droite : après le retour à l'équilibre de la matrice 20 picosecondes après l'interaction [167]

On observe, 2,15 picosecondes après la collision initiale, un grand nombre d'atomes déplacés. Après le retour à l'équilibre, 20 picosecondes après l'éjection primaire, on constate une restructuration de la matrice cristalline avec la subsistance de quelques paires de Frenkel.

Garrido et al. [168] ont étudié l'impact de dégâts balistiques induits par l'irradiation avec des ions xénon de 470 keV. Dans cette étude, des monocristaux d' UO_2 ont été irradiés à différentes fluences puis ont été analysés par RBS-C. Ils ont observé la création d'une couche de défauts dont l'épaisseur et le nombre d'atomes d'uranium déplacés dépend de la fluence d'implantation. La Figure 125 présente l'évolution de la fraction maximale d'atomes d'uranium déplacés en fonction du nombre de dpa et de la concentration de xénon.

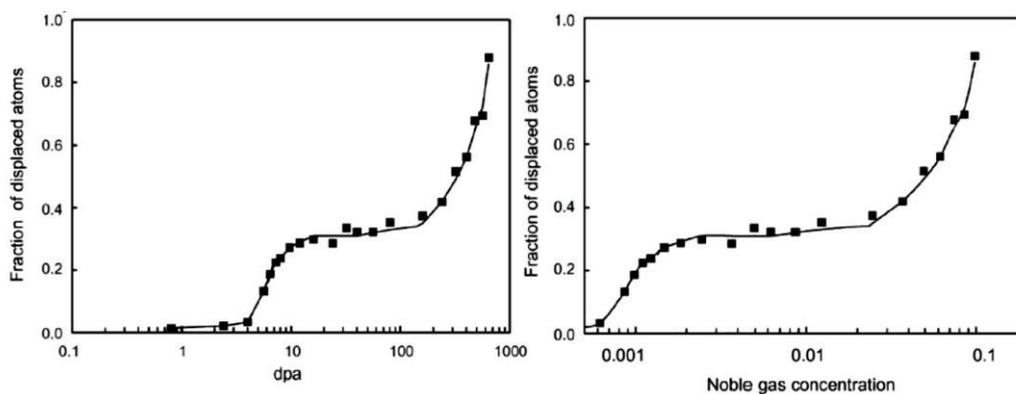


Figure 125 : Fraction maximum des atomes d'uranium déplacés lors de l'implantation de monocristaux d' UO_2 avec des ions xénon de 470 keV en fonction des dpa créés (à gauche) et de la concentration de xénon en fraction atomique (à droite) [168].

Entre 4 dpa et 10 dpa (0,06 - 0,1 % at. de xénon), on observe une augmentation rapide de la fraction d'atomes d'uranium déplacés attribuée à la formation de défauts étendus. Entre 10 dpa et 100 dpa (0,1 - 3 % at. De xénon), on observe une augmentation lente de la fraction d'atomes d'uranium déplacés. Cependant, les auteurs montrent une augmentation de l'épaisseur de la couche endommagée. Au-delà de 100 dpa (3 % at. de xénon) l'augmentation brutale de la fraction d'atomes d'uranium déplacés est attribuée à la formation de bulles de gaz qui induisent des contraintes mécaniques fortes sur la matrice.

Finalement, deux types de modifications structurales peuvent être créés par les produits de fission. La première est induite par l'accumulation de défauts engendrés par les cascades de collision, la seconde est causée par l'accumulation d'éléments étrangers, tel que le xénon dans l'échantillon.

Annexe H : Diffraction des rayons X à incidence rasante

I) Introduction

La diffraction des rayons X est une technique capable de sonder plusieurs échelles caractéristiques, allant de la fraction d'Å jusqu'à la fraction de μm . Il s'agit donc d'un outil de choix pour les études qui essaient d'intégrer les informations sur la structure, la microstructure et les propriétés caractéristiques des matériaux aux différentes échelles. Les rayons X ont été découverts par Wilhelm Conrad Röntgen en novembre 1895 dans son laboratoire de l'université de Würzburg. Il étudiait la lumière et les rayonnements émis par des électrodes dans un tube sous vide.

Environ vingt ans plus tard, en 1912, Max Von Laue et ses collaborateurs donnent une preuve claire de la façon comment la matière est organisée en mesurant le diagramme de diffraction du sulfate de cuivre. C'est la preuve expérimentale que l'arrangement des atomes est périodique. L'année suivante, William Henry Bragg et son fils, William Lawrence, fondent les bases de la cristallographie après examen d'un plus grand nombre de composés cristallins. C'est à Bragg qu'on doit l'interprétation des diagrammes de diffraction et la preuve que les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de courte longueur d'onde. Depuis ils sont devenus un outil indispensable pour caractériser la structure de la matière.

L'analyse des structures et des microstructures de couches minces nano-structurées peut être effectuée par la technique de diffraction en incidence rasante (GID) avec des appareils de laboratoire. Pour bien extraire les paramètres pertinents, il est indispensable de bien corriger les effets instrumentaux qui, pour des angles d'incidence proches de l'angle critique, produisent des effets importants sur les élargissements des fonctions du profil des réflexions et sur les intensités diffractées. Au cours des dernières années, ces corrections ont été modifiées et améliorées [120], [169] pour être implémentées au sein d'un programme d'affinement Rietveld : Xnd [170].

II) DRX à incidence rasante

A l'aide de ce programme, nous pouvons déterminer simultanément la structure, la taille des cristallites et les effets de micro-contrainte à partir de l'analyse d'un diagramme de diffraction d'une couche mince polycristalline. Au-delà de l'intérêt fondamental de connaître la structure et la microstructure de ces

couches, ce type d'étude a également un intérêt appliqué, car à travers ces études nous pouvons suivre le comportement de ces systèmes dans des champs de température ou dans des environnements contrôlés, capables de reproduire les conditions d'usage de ces dispositifs.

Il est aussi important de faire la distinction entre taille des particules et taille des cristallites car ces deux concepts ne sont pas interchangeables au vu des propriétés physiques des matériaux. Les particules qui constituent un matériau sont généralement composées de plusieurs cristallites. La taille des cristallites est une propriété fondamentale des matériaux et plusieurs propriétés des systèmes nanocristallins dépendent cette taille. C'est pourquoi des techniques comme la microscopie à force atomique, la microscopie électronique à balayage et d'autres techniques d'imagerie ne sont pas suffisantes pour caractériser la taille des cristallites. La technique de diffraction en incidence rasante est non destructive et extrêmement compétitive pour mesurer les paramètres du réseau, les positions atomiques, la tailles des cristallites et la micro-contrainte dans des couches nano-structurées.

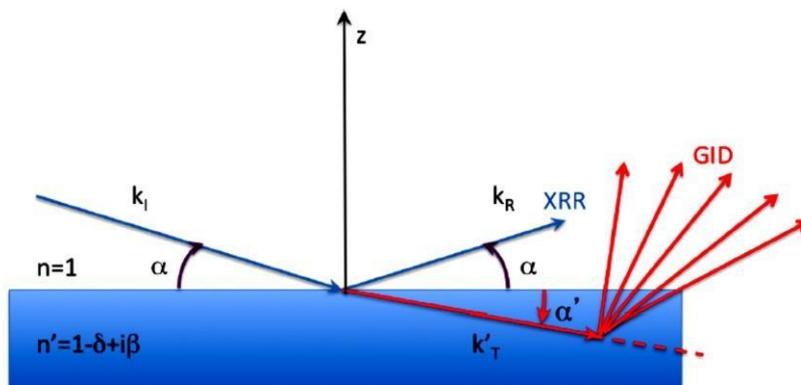


Figure 126 : Géométrie de l'expérience de diffraction en incidence rasante (GID). Cette géométrie coplanaire est très proche de celle utilisée dans les expériences de réflectométrie (XRR), mais, en incidence rasante, les faisceaux incidents (fixe) et diffractés sont asymétriques

II.1) Indice de réfraction et absorption

L'indice de réfraction du milieu est lié au facteur de diffusion atomique [171] par les relations ci-dessous (Figure 126) :

$$n(\omega) \equiv 1 - \delta(\omega) + i\beta(\omega) = 1 - \frac{\alpha_c^2}{2} + i\frac{\mu}{2k} = 1 - \frac{2\pi\rho r_0}{k^2} [f^0(0) + f'(\omega) + if''(\omega)]$$

Où ω est la pulsation de l'onde électromagnétique X, α_c est l'angle critique, ρ la densité électronique dans le milieu, μ le coefficient d'absorption linéaire, r_0 l'amplitude de diffusion d'un électron et $f(q, \omega) = [f_0(q) + f'(\omega) + if''(\omega)]$ le facteur de diffusion atomique. Avec ces conventions, f'' est toujours négatif.

II.2) Principe et stratégie de collecte

Pour bien comprendre les avantages spécifiques de la technique GID, il faut analyser les phénomènes de réflexion et de réfraction d'une onde monochromatique à une interface plane entre deux milieux de permittivité différente, 1 pour le vide et n pour l'échantillon. Le principe de la technique expérimentale du GID est illustré dans la Figure 126. Le choix d'un montage en incidence fixe implique l'abandon de la géométrie focalisante de Bragg Brentano en faveur d'une géométrie défocalisante (de type Seemann–Bohlin) et avec un faisceau pseudo parallèle (miroir parabolique). La modélisation de la diffraction dans cette géométrie est décrite par un système de 3 ondes :

$$\Psi_j = a_j e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}}$$

Avec $j = I, T, R$ pour les composantes incidente, transmise et réfléchie respectivement, et

$$k = |\mathbf{k}_I| = |\mathbf{k}_R| = \frac{1}{n} |\mathbf{k}_T| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Les amplitudes des trois ondes sont fixées par la continuité C^1 des fonctions à travers de l'interface :

$$\begin{cases} a_T = a_I + a_R \\ a_T k_T = a_I k_I + a_R k_R \end{cases}$$

Les composantes de ce vecteur peuvent être écrites de façon explicite dans le plan de diffraction.

Ainsi, nous pouvons dériver la loi de Snell et la loi de Fresnel :

$$\begin{cases} n \cos \alpha' = \cos \alpha \\ (a_I + a_R) n \sin \alpha' = (a_I - a_R) \sin \alpha \end{cases}$$

Puisque l'indice du matériau, n , est toujours proche de 1 (< 1), le phénomène de réfraction a lieu pour des angles très petits. Dans le GID, un développement de McLaurin peut remplacer les fonctions trigonométriques. Nous pouvons réécrire le système d'équations et obtenir les lois de Snell et Fresnel pour les rayons X :

$$\begin{cases} \left(1 - \frac{\alpha_c^2}{2} + i\beta\right) \left(1 - \frac{\alpha'^2}{2}\right) = \left(1 - \frac{\alpha^2}{2}\right) \\ \left(1 + \frac{a_R}{a_I}\right) \alpha' = \left(1 - \frac{a_R}{a_I}\right) \alpha \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} \alpha'^2 = \alpha^2 - \alpha_c^2 + 2i\beta \\ R \equiv \frac{a_R}{a_I} = \frac{\alpha - \alpha'}{\alpha + \alpha'} \end{cases}$$

Lorsqu'on néglige l'absorption, la réflectivité de Fresnel $|R|^2$ est proche de 1 pour $\alpha < \alpha_c$ et décroît comme $(2\alpha_c/\alpha)^4$ pour $\alpha > \alpha_c$. Ce comportement est bien connu dans les expériences de réflectométrie et SAXS. Toutefois, ici nous sommes concernés par la diffraction, c'est pourquoi nous nous focalisons davantage sur la loi de Snell. Ainsi, si à nouveau nous négligeons l'absorption ($\beta = 0$), pour $\alpha \ll \alpha_c$, l'angle α' est une quantité imaginaire ($\alpha' \approx i\alpha_c$). En conséquence, l'onde plane à l'intérieur du matériau subit un amortissement exponentiel de son amplitude dans la direction normale à la surface, avec une longueur d'atténuation $(k\alpha_c)^{-1}$ indépendante de α . En revanche, pour $\alpha \gg \alpha_c$, l'atténuation dans la direction normale à la surface est α_c/μ , donc liée au terme β . Dans la région intermédiaire, la longueur d'atténuation Λ doit être dérivée de la loi de Snell. En particulier, pour $\alpha = \alpha_c$

$$\alpha' = \sqrt{\frac{\mu}{2k}}(1 + i) \quad \Lambda_c^{-1} = 2k\Im(\alpha') \longrightarrow \Lambda_c = \frac{1}{\sqrt{2\mu k}}$$

A partir de la loi de Fresnel, nous pouvons aussi déterminer l'amplitude de l'onde évanescente, à proximité de la surface de l'échantillon, dans le milieu d'indice n . L'intensité de l'onde transmise est le carré de l'amplitude $T(\alpha, z = 0)$. L'amplitude $T(\alpha)$ peut être obtenue directement via la relation

$$1 + R(\alpha) = T(\alpha) = \frac{2\alpha}{\alpha + \alpha'}$$

Si on néglige l'absorption ($\beta = 0$),

$$\begin{cases} T(\alpha) = \frac{2\alpha}{\alpha_c} & \alpha \leq \alpha_c \\ T(\alpha) = \frac{2\alpha/\alpha_c}{\alpha/\alpha_c + \sqrt{\alpha^2/\alpha_c^2 - 1}} & \alpha \geq \alpha_c \end{cases}$$

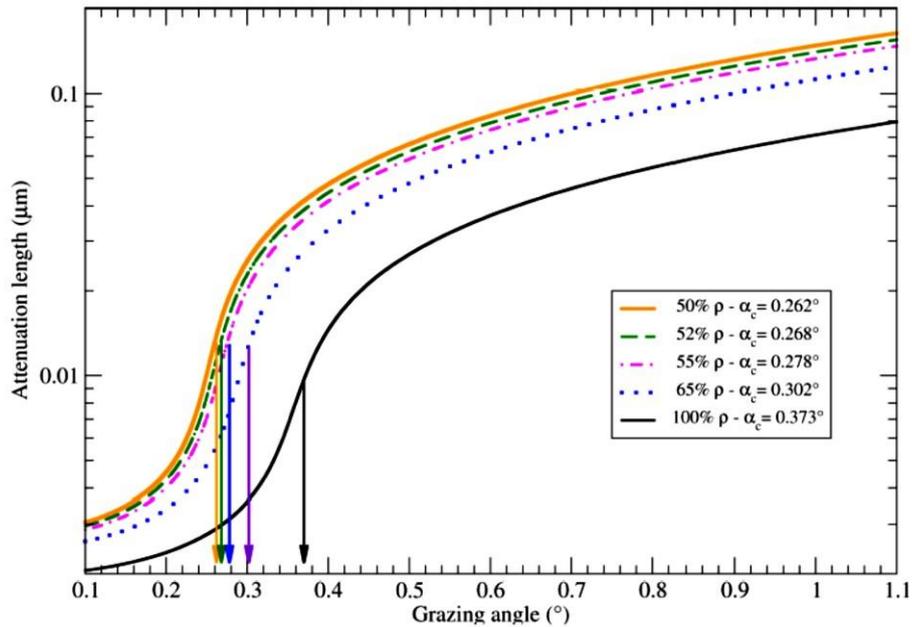


Figure 127 : Longueur d'atténuation dans une expérience de GID. Cette longueur dépend de l'angle d'incidence α et de la densité ρ du matériau. La figure montre ces dépendances pour des couches mésoporeuses de CeO_2 dopé Gd

Cette onde évanescente dans l'échantillon est le résultat de l'interférence entre l'onde incidente et l'onde réfléchie. Pour $\alpha = \alpha_c$ ces deux ondes sont en phase et l'onde évanescente a donc une amplitude double de celle de l'onde incidente et une intensité 4 fois celle de l'onde incidente. L'angle α_c est donc l'optimum pour la diffraction en incidence rasante car c'est l'onde évanescente qui est responsable de la diffraction dans l'échantillon. Lorsque $\alpha \ll \alpha_c$ l'onde incidente et l'onde réfléchie sont de plus en plus déphasées et l'onde évanescente disparaît. En revanche, pour $\alpha \gg \alpha_c$, l'onde réfléchie disparaît et l'intensité de l'onde évanescente transmise dans l'échantillon est égale à l'intensité de l'onde incidente.

II.3) Effet de la réfraction

Les effets de réfraction sur la position des pics peuvent être substantiels à faible incidence. Cette question a été abordée par plusieurs auteurs et, bien que les domaines des approximations dans les travaux originaux est très clair, ces travaux sont souvent cités dans un contexte différent où l'approche n'est plus valide. Il n'est donc pas inutile de rappeler ces résultats et le replacer dans leur contexte.

Dans le cas d'une couche mince monocristalline, il faut adopter l'approche de la théorie dynamique de la diffraction. La monographie de James sur ce sujet [172] traite précisément le phénomène de déviation de l'angle de diffraction par rapport à l'angle de Bragg théorique lorsque l'angle formé par le faisceau incident et la surface de l'échantillon est proche de l'angle critique. Si on appelle θ_0 l'angle de

Bragg théorique pour une réflexion (géométrie en transmission symétrique), et χ l'angle entre les plans diffractant et la surface du cristal, la correction due à la réfraction ($n = 1 - \delta + i\delta$) est

$$\Delta(2\theta_0, \chi) = 2\theta_{obs} - 2\theta_0 = \frac{\delta \cos \chi}{\cos \theta_0} [\operatorname{cosec}(\theta_0 + \chi) + \operatorname{cosec}(\theta_0 - \chi)]$$

Le premier terme entre parenthèses est grand si le cristal est coupé de façon que le faisceau incident soit presque rasant la surface du cristal, le deuxième terme est important si le faisceau diffracté sort presque rasant par rapport à la surface du cristal. Pour des échantillons poly-cristallins, cette correction ne s'applique pas de façon triviale [173]. Un échantillon polycristallin est composé de cristallites qui n'ont pas le comportement d'un milieu optique homogène. En principe, il n'y aurait pas de correction si chaque cristallite de l'échantillon diffracte dans une géométrie de Laue (transmission symétrique). Dans un échantillon polycristallin, cette correction serait donc une fonction complexe de la géométrie des cristallites et des cristallites de forme sphérique agissent comme des lentilles divergentes pour le faisceau incident (cet effet est faible, typiquement de l'ordre de 10^{-3}°). D'autre part, pour expliquer des résultats expérimentaux sur du Si microcristallin, Hart suggère qu'un effet plus subtil aurait de l'importance pour des cristallites de petite taille. Cet effet serait lié au phénomène d'extinction sous-jacent à la réfraction. L'extinction peut se produire si le changement de phase de l'onde est de l'ordre de $\pi/2$ [174]. Si on appelle Δ_0 la longueur d'extinction, il n'y a pas de correction pour des particules de diamètre $2r < \Delta_0/4$. A titre d'exemple, pour un rayonnement polarisé linéairement $\lambda = 1,75 \text{ \AA}$, une cristallite de Si avec $2r \leq 4\mu\text{m}$ n'a pas de correction de réfraction.

II.4) L'étude des couches minces

II.4.A) Etude du paramètre de maille

Les expériences GID sont très utiles pour analyser les propriétés des couches et des interfaces. En particulier, deux types d'études tirent profit de la très grande sensibilité de la technique aux modifications qui ont lieu à proximité des surfaces. Le premier type d'étude concerne les études cinétiques liées par exemple à une étude de la cristallisation d'un dépôt initialement amorphe ou à l'investigation des changements associés à une transition de phase structurale. La position des pics de diffraction peut être obtenue avec des précisions de l'ordre de 10^{-3} \AA , suffisante pour mettre en évidence des distorsions de la métrique cristalline ou l'apparition ou la modification des champs de contrainte. Le deuxième type d'analyses concerne l'étude de l'évolution de la contrainte bi-axiale au sein de la couche, en fonction de la distance à la surface. Ce type d'information peut être obtenu en variant l'angle d'incidence de façon à sonder sélectivement la couche jusqu'à une profondeur voulue.

II.4.B) Etude des profils des pics

Le profil des pics de diffraction est donné par la convolution de la fonction réponse du diffractomètre, de la distribution de tailles des cristallites et des microdéformations du réseau cristallin dans la direction du vecteur de diffraction. Dans la géométrie GID, la contribution de l'élargissement instrumental est un terme toujours significatif et qu'il faut modéliser précisément si nous voulons extraire les informations sur les microdéformations et sur les effets de taille finie des cristallites.

Pour notre diffractomètre (Figure 128), cette fonction d'élargissement instrumental est particulièrement simple (la dépendance angulaire est du type $(h/l) \sin(2\theta - \alpha)$, avec h la hauteur du faisceau incident et l la distance entre l'échantillon et le détecteur).

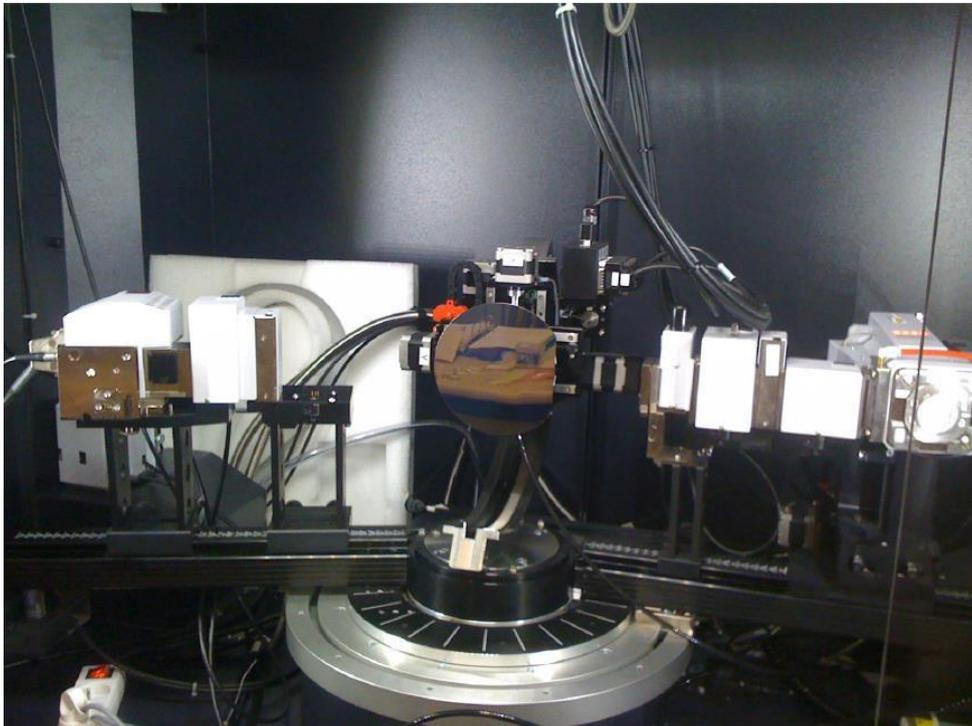


Figure 128 : Diffractomètre Bruker D8 Advance pour la mesure de diagrammes de diffraction en incidence rasante. L'optique primaire est modulable avec un tube RX avec foyer linéaire, un miroir parabolique, un monochromateur « channel cut » à deux réflexions Ge(004), deux systèmes de fentes pour la collimation horizontale et verticale et un absorbeur automatique. L'échantillon est orienté à l'aide d'un quart de berceau d'Euler. L'optique secondaire comporte des systèmes modulables de fentes horizontales fixes et pilotées, des fentes de Soller axiales, la possibilité de monter un multi-détecteur linéaire de type LynxEye ou bien un détecteur ponctuel.

La taille des cristallites peut être déterminée à partir de la formule de Scherrer [175] bien qu'il faut souligner que Stokes et Wilson [176] ont formulé une approche plus rigoureuse par la suite avec la prise en compte des micro-contraintes. Les effets d'élargissement liés à la taille finie et à la microcontrainte peuvent être séparés par une analyse de type Williamson and Hall [177]. Cette méthode permet de

séparer les deux effets à partir de leur dépendance angulaire si les effets d'anisotropie ne sont pas trop prononcés. D'autres méthodes sont possibles, basées sur l'analyse de Fourier de la forme des pics (Warren-Averbach [178]) ou sur des modèles plus sophistiqués basés sur des hypothèses sur la forme de la distribution de tailles des cristallites [179]. Concernant la micro-contrainte, les élargissements anisotropes peuvent être analysés par différentes méthodes, mais pour la plupart des problèmes l'approche de Stephens [180] fournit des résultats robustes et elle est facile à implémenter dans un code d'affinement Rietveld.

Titre : Etude du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C lors de transitoire thermique sur combustible irradié

Mots clés : APRP, relâchement de gaz de fission, auto-irradiation α

Résumé : Les travaux menés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le cadre général de l'évaluation du terme source (relâchement de gaz de fission) en situation accidentelle de type APRP (Accident de Perte de Réfrigérant Primaire). Lors de tels transitoires thermiques, le relâchement de gaz de fission se fait par bouffées successives : une première entre 600°C et 800°C et la seconde à environ 1100°C. Ces travaux de thèse s'intéressent à cette première. Il semblerait que la bouffée à 600-800°C proviendrait du centre de la pastille combustible. L'objectif de cette thèse est d'étudier les mécanismes à l'origine de cette bouffée.

Afin de mieux comprendre ces mécanismes, une étude a été menée sur l'ensemble des traitements thermiques réalisés dans la plateforme expérimentale MERARG. L'analyse de cette base de données a révélé 2 points importants : 1) Dans les conditions expérimentales de MERARG, aucune fragmentation significative du combustible n'est observée à des températures inférieures à 1000°C. 2) Le niveau de relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C semble augmenter avec le temps d'entreposage du combustible.

Le premier point indique que la fragmentation du combustible n'est pas une condition nécessaire au relâchement de gaz de fission dans cette gamme de température : d'autres mécanismes peuvent être à l'origine

de ce relâchement. Durant l'entreposage, le combustible est soumis principalement à l'auto-irradiation α . Celle-ci a pour effet de créer des défauts dans une zone qui n'en contenait initialement pas. Nous avons démontré que la cinétique du relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C est concomitante avec la cinétique de recuit de défauts d'auto-irradiation α . De plus, une cinétique auto-catalytique de germination-croissance de nano-clusters de gaz a été développée et confrontée aux résultats expérimentaux.

En outre, une étude sur matériaux simulants démontre que, sur des pastilles d'UO₂ frittées et implantées en xénon, une irradiation en régime électronique a pour effet d'accroître le relâchement entre 600°C et 800°C. La littérature décrit la remise en solution des bulles de gaz de fission sous l'effet d'une irradiation de ce type. De plus, lors de leur remise en solution, les gaz de fission s'insèrent dans les défauts de la structure cristalline. Lors d'un traitement thermique, le recuit des défauts entraîne la mobilité des atomes de gaz de fission insérés de ces mêmes défauts. Par germination-croissance, les paires gaz/défauts rejoignent un chemin de sortie, les gaz de fission sont donc relâchés.

Ce travail a donc permis de retenir l'hypothèse d'un mécanisme de relâchement de gaz de fission entre 600°C et 800°C par recuit de défauts sans fragmentation significative du combustible.

Title : Fission gas release mechanism between 600°C and 800°C during thermal transient on irradiated fuel

Keywords : LOCA, fission gas release, α self irradiation

Abstract : The subject of this thesis concerns the evaluation of the source term (fission gas release) in incidental situations of type LOCA (Loss of Coolant Accident) of nuclear fuels. During such thermal transients, the fission gas release is characterized by successive bursts : the first one occurring between 600 and 800°C, and a second one at about 1100°C. This work is about the first burst release. It appears that this one comes from the centre of the fuel pellet. The aim of this thesis is to study the mechanisms responsible for the fission gas release between 600°C and 800°C.

To this purpose, we collected more than 200 results of thermal treatments carried out using the experimental platform MERARG. The analysis of this database reveals two important results : under the experimental conditions of MERARG, no significant fragmentation of the fuel was observed at temperatures below 1000°C ; the amount of fission gas release between 600°C and 800°C appears to increase with fuel storage time.

The first result suggests the fragmentation of the fuel is not a necessary condition for the release of fission gas in this temperature range. Other mechanisms may then be responsible for this gas release. During its storage, the fuel undergoes α particle self-irradiation. We demonstrate that the kinetics of fission gas release between 600°C and 800°C is simultaneous with the kinetics of the annealing of self-irradiation defects at this same temperature. The mechanism involves an autocatalytic process leading to a

kinetic of fast germination-growth of gas nano-clusters. This model perfectly explains the experimental results in the database. To confirm this mechanism, a study on surrogate materials demonstrates that, in UO₂ pellets sintered and implanted by Xe, irradiations in the electronic regime actually promote the release of implanted Xe at those temperatures. The re-dissolution of the fission gas bubbles by this kind of irradiation is consistent with observations in other contexts. Those conclusions allow to extend the mechanism for release to irradiated fuel.

During the storage of the fuel, α self-irradiation promotes the re-dissolution of the trapped gas. The consequences of this effect are particularly important in the region close to the grain boundaries, where the concentration of defects is also larger. The irradiation mechanism increases the fraction of fission gas available for release, depleting the amount of gas initially trapped in bubbles. The gas in solution can effectively be carried by crystal defects, largely available in the irradiated fuel and whose migration at 600-800°C induces the mobility of the fission gas. When they reach an outlet path, the gas can be released from the pellet in a way consistent with the model of autocatalytic germination-growth we developed to explain the macroscopic results of the database.

In conclusion, this work supports the hypothesis of a mechanism of fission gas release in the range 600-800°C via a mechanism involving the migration and annealing of defects without significant fragmentation of the fuel.