Etude de l'accrochage pastille/gaine des crayons combustibles des réacteurs à eau pressurisée

Clément Ciszak

▶ **To cite this version:**

Clément Ciszak. Etude de l'accrochage pastille/gaine des crayons combustibles des réacteurs à eau pressurisée. Chimie théorique et/ou physique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCK045 . tel-01814736

HAL Id: tel-01814736
https://theses.hal.science/tel-01814736

Submitted on 13 Jun 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.

Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne-Franche-Comté

Ecole doctorale n°553 Carnot Pasteur

Doctorat de Chimie-Physique

Spécialité : Physico-Chimie des Matériaux

Par

Clément CISZAK

ETUDE DE L'ACCROCHAGE PASTILLE/GAINE DES CRAYONS COMBUSTIBLES DES REACTEURS A EAU PRESSURISEE

Préparée au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) de l'Université de Bourgogne-Franche-Comté & du Laboratoire d'Etude de la Microstructure des Combustibles Irradiés (DEN/DEC/SA3C/LEMCI) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) du Centre de Cadarache

Thèse présentée et soutenue à Cadarache, le 28 Septembre 2017

Composition du Jury :

Mr.	MONCEAU	Daniel	Directeur de Recherche	CIRIMAT-ENSIACET	Président
Mr.	WOUTERS	Yves	Professeur des Universités	Université Grenoble-Alpes	Rapporteur
Mr.	BECHADE	Jean-Luc	Ingénieur de Recherche	CEA Saclay	Rapporteur
Mme.	PERES	Véronique	Maitre de Conférences	Ecole des Mines de Saint-Etienne	Examinatrice
Mr.	LARGENTON	Rodrigue	Ingénieur de Recherche	EDF R&D	Invité
Mr.	JONNET	Jérôme	Ingénieur de Recherche	AREVA NP	Invité
Mr.	CHEVALIER	Sébastien	Professeur des Universités	Université de Bourgogne-Franche-Comté	Directeur de thèse
Mr.	FAYETTE	Laurent	Ingénieur de Recherche	CEA Cadarache	Co-encadrant de thèse

Remerciements

J'adresse tout d'abord ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Sébastien CHEVALIER, ainsi qu'à mon co-encadrant de thèse Laurent FAYETTE, pour leur soutien sans faille et leurs grandes qualités humaines, qui ont été déterminant dans la réalisation et la réussite de ce projet.

Je souhaite également remercier Daniel MONCEAU, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider mon jury, ainsi que Jean-Luc BECHADE et Yves WOUTERS pour avoir accepté de rapporter le présent manuscrit. Je remercie en outre Véronique PERES, Jérôme JONNET et Rodrigue LARGENTON pour leur participation à ce jury de thèse. Enfin, j'aimerais plus globalement saluer la qualité des discussions auxquelles j'ai pris un grand plaisir à participer avec chacun des membres du jury.

Ces travaux de thèse ont essentiellement été réalisés au sein du CEA Cadarache, et plus particulièrement au sein du Laboratoire d'Etude de la Microstructure des Combustibles Irradiés (LEMCI), dirigé par Virginie BASINI et rattaché au Service d'Analyse et de Caractérisation du Comportement des Combustibles (SA3C) dirigé successivement par Olivier DUGNE, Chrystelle NONON-SOLARO et Béatrice TESSEIRE, ainsi qu'au sein du Laboratoire UO_2 dirigé par Jérôme LAMONTAGNE. A ce titre, j'aimerais remercier chacun d'entre eux pour l'intérêt qu'ils ont pu porter à ces travaux, ainsi que leur soutien à la bonne réalisation de ces derniers.

Ma gratitude va également aux très nombreuses personnes, encore en poste ou retraitées, qui ont de près ou de loin contribué à la réussite de ces travaux. Je pense en tout premier lieu à Michel MERMOUX et Ioana POPA, ainsi que mes collègues de Cadarache et plus particulièrement ceux du LEMCI, mais également ceux du Labo UO_2, du LAMIR, du LLCC, du LIEN et de l'IRSN. Ces remerciements sont également adressés aux personnes du CEA Saclay, du CEA Marcoule, du CEA Pierrelatte, du LEPMI, du CEMHTI, du CP2M, du SIMaP et de l'ICB.

Enfin, un grand merci à mes amis, ma famille, mes parents et ma compagne pour m'avoir soutenu tout au long de ces trois années et sans lesquels ce travail ne serait pas ce qu'il est.

SOMMAIRE

Chapitre I : Introduction 7

Chapitre II : Revue bibliographique 11

II.1 DESCRIPTION SOMMAIRE DU REACTEUR A EAU PRESSURISEE 13
II.1.1 L'assemblage combustible 13
II.1.2 Le crayon combustible 13
II.1.2.1 La gaine 14
II.1.2.2 Le combustible 15

II.2 INTERFACE COMBUSTIBLE|GAINE ET PROBLEMATIQUES ASSOCIEES 17
II.2.1 Quelques définitions 17
II.2.2 Problématique de l'accrochage combustible|gaine 18

II.3 CARACTERISTIQUE ET REACTIVITE DES MATERIAUX HORS IRRADIATION 20
II.3.1 Caractéristique et réactivité du gainage métallique 20
II.3.1.1 Le système O-Zr 20
II.3.1.2 Solution solide d'insertion 20
II.3.1.3 Composés de transition 21
II.3.1.4 Dioxyde de zirconium ZrO_2 21
II.3.1.5 Cinétiques d'oxydation du Zr et de ses alliages 21
II.3.2 Réactivité du couple métal-céramique 23
II.3.2.1 Caractéristiques et réactivité du gainage métallique 24
II.3.2.2 Réactivité de couples UO_2-Zr (ou alliages) hors irradiation 25

II.4 CONDITIONS DE SOLLICITATION DES MATERIAUX EN REACTEUR 28
II.4.1 Couplage de plusieurs phénomènes 28
II.4.1.1 Phénomène d'irradiation 28
II.4.1.2 La fission 28
II.4.1.3 Emission de rayonnements secondaires 28
II.4.2 Evolutions thermiques induites 30
II.4.2.1 Profil thermique radial 30
II.4.2.2 Profil thermique axial 31
II.4.2.3 Effet du gradient thermique sur la réactivité du gainage métallique 31
II.4.3 Evolution mécanique du système 31
II.4.3.1 Cas du combustible 31
II.4.3.2 Cas du gainage 32
II.4.3.3 Comportement à jeu ouvert 32
II.4.3.4 Comportement au cours de la fermeture progressive du jeu 32
II.4.3.5 Comportement à fermeture uniforme du jeu 33
II.4.4 Evolution chimique du système avec le temps 33
II.4.4.1 Création de nouveaux éléments 33
II.4.4.2 Evolution locale de la stœchiométrie du combustible 34
II.4.4.3 Comportement des produits de fission et impact potentiel 35

II.5 INTERACTION RAYONNEMENTS-MATIERE : CREATION DE DEFAUTS MICROSCOPIQUES ET CONSEQUENCES ASSOCIEES 37
II.5.1 Des interactions fonction du type de rayonnement 37
II.5.1.1 Les photons γ 37
II.5.1.2 Les électrons 37
II.5.1.3 Les neutrons 37
II.5.1.4 Les ions 37
II.5.2 Réactivité des matériaux sous irradiation 38
II.5.2.1 Neutrons 38
II.5.2.2 Rayonnement gamma 39
II.5.2.3 Electrons 39
II.5.2.4 Ions 39

II.6 REACTIVITE DES MATERIAUX EN CONDITIONS REACTEUR : CARACTERISATION *POST*-IRRADIATOIRE DE L'INTERFACE COMBUSTIBLE-GAINE 43
II.6.1 La zircone interne 44
II.6.1.1 Formation de la zircone interne 44
II.6.1.2 Croissance et accrochage progressif avec le combustible 46

II.7 EXISTENCE D'UNE STRATE INTERMEDIAIRE ENTRE ZIRCONE INTERNE ET COMBUSTIBLE ? 49

II.8 ORIGINE(S) DE L'ACCROCHAGE COMBUSTIBLE-GAINE : LES DIFFERENTES THEORIES DE L'ADHESION 52
II.8.1 Terminologie 52
II.8.2 Théories physiques 52
II.8.3 Théories chimiques 52
II.8.4 Théorie mécanique 53
II.8.5 Cas de l'interface Zr|ZrO_2 53

II.9 CONCLUSIONS 54

Chapitre III : Moyens expérimentaux 57

III.1 CAS DES ESSAIS SUR MATERIAUX MODELES 59
III.1.1 Préparation d'essais d'inter-diffusion sur matériaux modèles 59
III.1.1.1 Conception et développement d'un dispositif dédié 59
III.1.1.2 Caractéristiques des échantillons composant les charges expérimentales 61
III.1.1.3 Conditions de recuit des charges expérimentales 63
III.1.1.4 Préparation métallographique des échantillons 64
III.1.2 Moyens d'analyses 64
III.1.2.1 Techniques conventionnelles 64
III.1.2.2 Techniques spécifiques 65

III.2 CAS DES EXAMENS SUR ECHANTILLONS ACTIFS 69
III.2.1 Présentation de l'environnement en Laboratoire de haute activité 69
III.2.2 Examens réalisés au LECA-STAR (site de Cadarache) 69
III.2.2.1 Préparation métallographique des échantillons 69
III.2.2.2 Microscopie optique 71
III.2.2.3 MEB 71

III.2.2.4 Microsonde électronique 72
III.2.2.5 DRX 72
III.2.3 Examens réalisés à ATALANTE (site de Marcoule) 73
III.2.3.1 Transport des échantillons 73
III.2.3.2 Spectroscopie Raman 73

Chapitre IV : Approche physico-chimique sur matériaux modèles 75

IV.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES 77

IV.2 ETUDE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES INFLUENÇANT LA REACTIVITE DES MATERIAUX HORS IRRADIATION 78
IV.2.1 Résultats 78
IV.2.1.1 Interfaces M5/Zy-4|$UO_{2,00}$ 78
IV.2.1.2 Interfaces M5/Zy-4|UO_{2+x} 80
IV.2.2 Discussion 88
IV.2.3 Conclusion 92

IV.3 INVESTIGATION SUR UNE POTENTIELLE LIAISON UO_2-ZrO_2 93
IV.3.1 Résultats 93
IV.3.2 Discussion 96
IV.3.3 Conclusion 100

IV.4 CONCLUSION DU CHAPITRE 101

Chapitre V : Réactivité des matériaux modèles sous irradiations ioniques 103

V.1 ESSAIS D'INTER-DIFFUSION SOUS IRRADIATION IONIQUE IN SITU 105
V.1.1 Développement d'un porte échantillon spécifique 105
V.1.1.1 Exploitation de la portée limitée des ions dans la matière 106
V.1.1.2 Développement d'un outillage spécifique pour la préparation des échantillons d'UO_2 108
V.1.2 Conditions expérimentales 110
V.1.2.1 Ligne d'irradiation 110
V.1.2.2 Conditions d'irradiations 110
V.1.3 Résultats 110
V.1.4 Discussion 113
V.1.5 Conclusion 114

V.2 EVOLUTION DE LA ZIRCONE SOUS IRRADIATION IONIQUE : SUIVI PAR SPECTROSCOPIE RAMAN IN SITU 115
V.2.1 Moyens expérimentaux 115
V.2.1.1 Conditions d'irradiation 115
V.2.1.2 Suivi Raman in situ 116
V.2.2 Résultats 116
V.2.2.1 Suivi Raman in situ 116
V.2.2.2 Analyse DRX complémentaire 118
V.2.2.3 Analyse Raman approfondie 119
V.2.3 Discussion 122
V.2.4 Conclusion 128

V.3 CONCLUSION DU CHAPITRE 128

Chapitre VI : Caractérisation détaillée de l'interface combustible|gaine d'échantillons de combustibles REP irradiés 129

VI.1 CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS SELECTIONNES 131

VI.2 EXAMENS DE CES ECHANTILLONS ACTIFS PAR ANALYSES MORPHOLOGIQUES, ELEMENTAIRE ET STRUCTURALES 131

VI.2.1 Caractérisation de surface 131

VI.2.1.1 Préparation de l'échantillon 131

VI.2.1.2 Imagerie de surface par microscopie optique 132

VI.2.1.3 Imagerie de surface par MEB 133

VI.2.1.4 Analyse structurale par DRX 134

VI.2.2 Caractérisation en coupe transverse 134

VI.2.2.1 Observations par microscopie optique 135

VI.2.2.2 Analyse microstructurale par imagerie MEB 138

VI.2.2.3 Evolution des profils élémentaires par mesures à la microsonde électronique 140

VI.2.2.4 Analyse structurale par spectroscopie Raman 142

VI.2.3 Discussion 145

VI.2.3.1 Répartition des PF à l'interface combustible|gaine et impact sur la croissance de la zircone interne 145

VI.2.3.2 Structure cristalline de la couche de zircone interne 146

VI.2.3.3 Origines de l'accrochage combustible-gaine 150

VI.2.4 Conclusion 152

VI.3 PROPOSITION D'EVOLUTION DE LA MODELISATION ACTUELLE DE L'INTERACTION PASTILLE-GAINE 153

VI.4 CONCLUSION DU CHAPITRE 155

Chapitre VII : Conclusion générale & Perspectives 157

VII.1 CONCLUSION GENERALE 159

VII.2 PERSPECTIVES 161

Chapitre VIII : Références 163

Chapitre I : Introduction

Le nucléaire civil, exploité depuis de nombreuses années pour la production d'électricité, constitue l'un des piliers majeurs du secteur énergétique français. Dans un contexte d'amélioration croissante de la sûreté et de la sécurité des installations, les exploitants de centrales électronucléaires s'efforcent de prévoir et d'assurer de manière optimale, la durabilité et l'intégrité des matériaux employés. Ainsi, de nombreux programmes de recherches sont dédiés à l'étude comportementale de ces matériaux, que ce soient des matériaux structurels (le gainage métallique par exemple, constituant la première barrière de confinement) ou ceux directement exploités pour la production d'énergie (les différents types de combustible).

Ce travail de thèse, inscrit dans une collaboration CEA, EDF, AREVA, CNRS et Université de Bourgogne Franche-Comté, a pour but d'améliorer les connaissances sur l'interaction combustible-gaine, notamment du point de vue physico-chimique. Cette meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans l'évolution de cette interface combustible-gaine, permettrait d'améliorer les approches actuelles de simulation du comportement des crayons combustible.

En effet, lors de l'exploitation du combustible nucléaire dans des réacteurs à eau pressurisée (REP), l'ensemble combustible-gaine est sujet à de nombreuses modifications induites par l'irradiation, d'ordres thermique, mécanique et physico-chimique. Plus spécifiquement, la dilatation des éléments combustibles, concomitante au fluage en compression du gainage, conduit à la réduction progressive du jeu initialement présent entre ces deux éléments. La mise en contact de ces matériaux engendre un phénomène d'oxydation de la surface interne de la gaine, d'abord de manière ponctuelle, tendant à affecter la quasi-totalité de la surface interne avec le temps. A fort taux de combustion, le jeu initialement présent est totalement comblé, même après le retour à froid du crayon. On constate alors une liaison de la périphérie du combustible avec le gainage métallique, constituant le phénomène d' « accrochage » combustible-gaine.

L'accrochage combustible-gaine conditionnant les transferts thermiques et le comportement mécanique des crayons combustible, il apparait essentiel de disposer d'une connaissance détaillée de son évolution au cours du fonctionnement en REP.

L'objectif principal de ce travail de thèse est ainsi d'identifier l'origine de l'accrochage combustible-gaine et son évolution en fonction du taux de combustion. La démarche d'investigation adoptée pour répondre à cette problématique se décline en cinq points.

Le premier point constitue l'analyse bibliographique du sujet, ayant pour but d'évaluer les facteurs potentiellement influents sur la réactivité observée entre le combustible et la gaine. Après une description sommaire du fonctionnement d'un REP et des matériaux constituant les crayons combustibles, nous nous sommes intéressés à la réactivité hors irradiation des matériaux représentatifs. Les conditions de sollicitations des matériaux en réacteur et leurs impacts sur l'évolution du couple combustible-gaine sont ensuite présentés. Enfin, une dernière partie est consacrée aux interactions rayonnements-matière et leurs répercussions sur la réactivité des matériaux, allant du comportement de matériaux représentatifs sous irradiation simulée, jusqu'à la caractérisation d'échantillons irradiés en réacteur.

Le second point recense les différents moyens expérimentaux développés et exploités au cours de ce travail.

Le troisième point est dédié à l'étude de la réactivité de couples d'inter-diffusion UO_2|Zr hors irradiation, en fonction de la nature du type d'alliage métallique employé, du niveau de contrainte imposé et de la stœchiométrie de l'UO_2.

Le quatrième point concerne l'étude de la réactivité de couples d'inter-diffusion UO_2|Zr ainsi que celle de l'évolution structurale de la zircone sous irradiation ionique.

Dans le cinquième et dernier point, nous nous intéressons à la caractérisation d'interfaces combustible|gaine d'échantillons irradiés en REP, afin de compléter les connaissances actuellement disponibles sur l'évolution physico-chimique de cette interface avec le taux de combustion et finalement d'améliorer l'approche actuelle de modélisation de l'interaction combustible-gaine.

Chapitre II : Revue bibliographique

Les réacteurs à eau pressurisée sont issus de la famille des réacteurs nucléaires exploitant de l'eau « légère » comme réfrigérant du circuit primaire. Contrairement aux réacteurs à eau bouillante de la même famille (mais possédant une température plus basse d'environ 30 °C à 40 °C), les REP utilisent de l'eau entièrement maintenue à l'état liquide, par pressurisation à approximativement 15,5 MPa. Cette eau joue le rôle principal de fluide caloporteur, permettant de transférer l'énergie thermique du combustible au circuit secondaire, par passage à travers les assemblages combustibles. L'eau entre alors dans le circuit primaire à 285 °C et ressort à 330 °C, après avoir traversé l'assemblage de bas en haut [1,2]. Elle possède en outre le rôle de modérateur du flux neutronique. L'adjonction de poisons neutroniques sous forme solubles, comme H_3BO_3 par exemple, permettent de contrôler la réactivité du cœur. Le caloporteur transfère alors son énergie thermique à son homologue du circuit secondaire via un échangeur thermique dans le générateur de vapeur. C'est cette vapeur qui, par l'intermédiaire d'une turbine reliée à un alternateur, sert à produire un courant électrique.

II.1.1 L'assemblage combustible

Un assemblage combustible REP est formé de l'arrangement géométrique de 17x17 crayons combustibles. Le maintien des crayons est assuré par des embouts à chaque extrémité de l'assemblage, complétés par des grilles disposées régulièrement sur la longueur de l'assemblage [1] (Figure II.1).

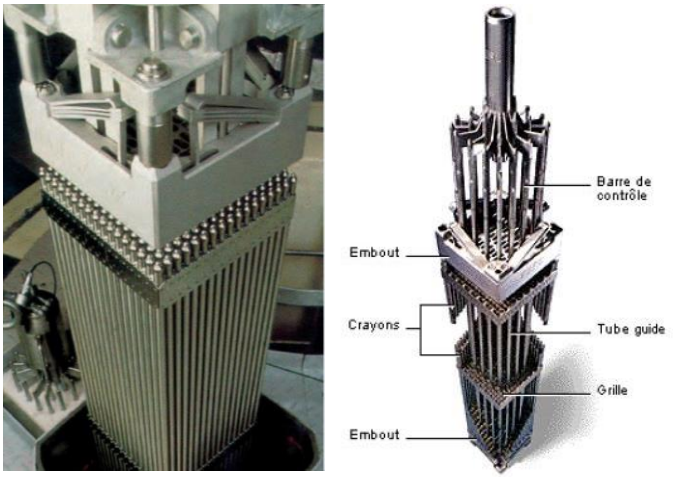


Figure II.1 : Photographie et schéma [1] d'un assemblage combustible REP.

II.1.2 Le crayon combustible

Un crayon combustible se présente sous la forme de pastilles cylindriques de combustible (environ 256 et variant suivant le type de réacteur), empilées dans un tube en alliage de zirconium constituant le gainage. Ces pastilles sont maintenues par des bouchons également en alliage de zirconium, situés aux extrémités du tube, ainsi que par un ressort en acier inoxydable, formant un volume libre appelé « plenum » en haut de crayon [2]. Ce volume libre constitue une chambre d'expansion pour les gaz de fission relâchés lors de l'exploitation du combustible. L'ensemble est scellé hermétiquement par soudage, et pressurisé avec un mélange hélium/air (à hauteur de 15 à 31 bars pour le premier, et de 1 bar pour le second) dans le but de compenser partiellement la pression externe imposée par l'eau du circuit primaire mais également d'augmenter la conductivité thermique du jeu initial entre combustible et gaine [3]. L'ensemble mesure globalement 1 cm de diamètre pour 4 m de longueur (Figure II.2).

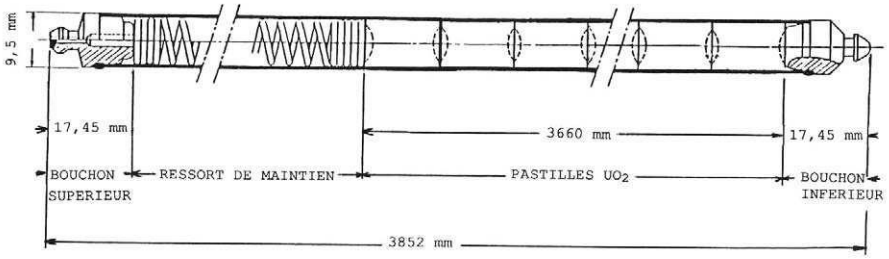


Figure II.2 : Schéma d'un crayon combustible REP.

II.1.2.1 La gaine

Le gainage des crayons REP est réalisé en alliage de zirconium. Ce matériau a été choisi pour trois atouts majeurs en termes de propriétés [4,5] :

- sa faible section efficace d'absorption des neutrons thermique,
- sa forte ductilité et sa bonne résistance au fluage,
- sa bonne tenue à la corrosion humide (oxydation et hydruration au contact du caloporteur).

• *Le zirconium pur (Zr)*

Le zirconium, métal de la deuxième série de transition du tableau périodique, se présente sous trois variétés allotropiques plus une amorphe, selon les conditions de température et de pression, comme en atteste le diagramme d'état du zirconium de la Figure II.3 [6]. Les deux phases stables à basse pression sont les phases α et β de structures respectives hexagonale compacte et cubique centrée. La phase stable à haute pression ω, plus rarement rencontrée, possède quant à elle une structure hexagonale.

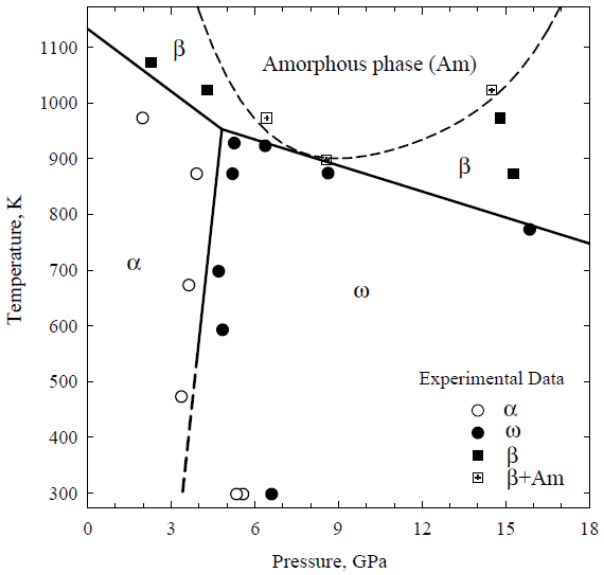


Figure II.3 : Diagramme d'état expérimental du Zr d'après [6].

• *Les alliages de Zr comme matériaux de gainage*

Tout au long du développement des alliages de Zr destinés aux matériaux de gainage, de nombreux éléments d'addition furent introduits pour améliorer les performances de ces nuances (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Domaines de compositions des principaux alliages de Zr utilisés comme gainage dans les REP, d'après [3,5].

Dénomination	Zircaloy-2	Zircaloy-4	ZIRLO®	M5®
Eléments d'alliage (% massique)				
Zr	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
Sn	1,2 – 1,7	1,2 – 1,7	0,96	-
Fe	0,07 – 0,2	0,18 – 0,24	0,1	0,0003 – 0,0005
Cr	0,05 – 0,15	0,07 – 0,13	-	-
Ni	0,03 – 0,08	-	-	-
Nb	-	-	0,99	1,0
O	-	-	1430 ppm	1250 ppm
Impuretés à impact nucléaire (max. ppm massique)				
Co	20	20	-	-
Hf	100	100	-	-
U	3,5	3,5	-	-

La première série d'alliages de Zr utilisés pour le gainage fut celle des Zircaloy, notamment avec le Zircaloy-2 (Zy-2) et le Zircaloy-4 (Zy-4), où le zirconium était allié à l'étain (Sn) majoritairement, au fer (Fe) et au chrome (Cr) ainsi qu'au nickel (Ni) dans le cas du Zy-2.

L'étain, présent après addition en solution solide dans la matrice de Zr ainsi que sous forme de précipités intermétalliques de types Zr_4Sn et Zr_3Sn, avait pour but premier d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage d'une part, et de réduire l'effet néfaste de l'azote sur la corrosion d'autre part. Ces gains de propriétés furent cependant acquis au détriment de la tenue générale à la corrosion.

Le fer et le chrome, additionnés en faibles quantités, étaient quant à eux, présents sous forme de précipités intermétalliques de taille nanométrique (150 nm environ). On retrouve notamment des précipités de type $Zr(Fe,Cr)_2$ (phase de Laves) ou plus rarement Zr_3Fe. Ces inclusions nanométriques, réparties de manière homogène (intra- et inter-granulaires), améliorent la résistance à la corrosion de l'alliage.

Le nickel, présent dans le Zy-2, était également destiné à améliorer la tenue à la corrosion de l'alliage. Il favorisait, cependant, la prise d'hydrogène par le métal, élément connu comme étant très fragilisant vis-à-vis des matériaux métalliques. L'adjonction de Ni fut de ce fait abandonnée lors du développement du Zy-4 pour pallier cet effet indésirable.

Enfin, une certaine quantité résiduelle d'oxygène (O) est introduite dans la matrice métallique (solution solide d'insertion), pour améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage.

Les alliages ayant progressivement remplacés le Zy-4 jusqu'à aujourd'hui restent des nuances base-Zr, mais cette fois-ci alliées à d'autres éléments comme le niobium (Nb) pour le M5® ou encore le Sn, le Fe et le Nb pour le ZIRLO®. Le Nb se trouve alors sous forme de solution solide dans la matrice de Zr, ainsi que sous forme de précipités β-Nb de quelques dizaines de nanomètres, ou au sein d'inclusions de types $Zr(Nb,Fe)_2$ et $(Zr,Nb)_4Fe_2$ [7]. Ces alliages relativement récents, ont la particularité de présenter de meilleures résistances à la corrosion aqueuse et à l'hydruration par rapport à leurs prédécesseurs.

Une autre voie d'optimisation des performances de gaines, surtout en termes de tenue à la corrosion aqueuse, consiste en l'ajout en face externe et/ou interne d'un matériau tiers appelé « liner ».

II.1.2.2 Le combustible

Il existe deux types de combustibles pour les réacteurs à eau légère.

Le premier est le dioxyde d'uranium (UO_2), composé principalement de deux isotopes qui sont l'^{238}U et le ^{235}U. La teneur en isotope fissile ^{235}U (présent naturellement à hauteur de 0,7 % massique dans l'uranium naturel) y est enrichie jusqu'à 3 à 5 % massique.

Le second type de combustible est un mélange d'oxyde d'uranium et de plutonium $(U,Pu)O_2$, couramment appelé MOX pour « Mixed OXide », le plutonium étant issu du retraitement de combustibles UO_2 usés. Sa teneur en $\frac{Pu}{U+Pu}$ est classiquement comprise entre 5 et 10 % massique.

Dans les deux cas, le combustible se présente sous la forme d'un matériau poly-cristallin, de structure cristallographique cubique (type fluorite CaF_2) [8], où les cations U^{4+} sont arrangés selon un réseau cubique faces centrées dans lequel les anions O^{2-} occupent les sites tétraédriques (Figure II.4). Il a également la particularité d'être chimiquement stable, compatible avec l'eau et résistant à l'irradiation. Les « pastilles » de combustible sont élaborées par frittage de poudres UO_2 ou UO_2/PuO_2, présentant au final une porosité résiduelle d'environ 5%.

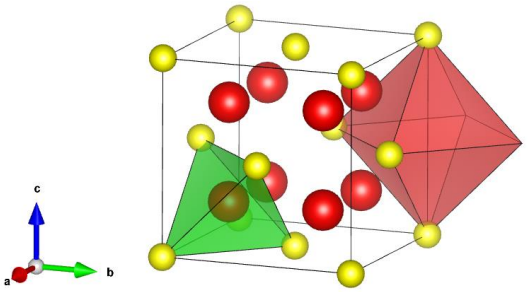


Figure II.4 : Représentation de la maille cubique faces centrées de l'UO_2. Les sphères jaunes représentent les ions U^{4+}, les sphères rouges les ions O^{2-}, le polyèdre vert un site interstitiel tétraédrique et le polyèdre rouge un site interstitiel octaédrique.

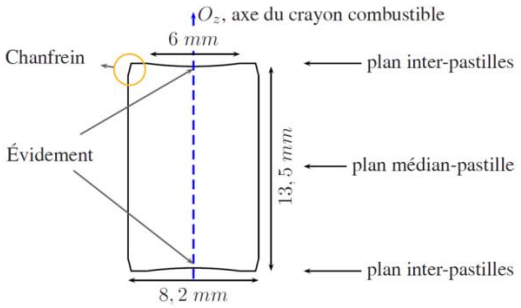


Figure II.5 : Schéma d'une pastille combustible après rectification d'après [3].

Sous la forme UO_2, le combustible possède une microstructure relativement homogène, avec des grains équiaxes de taille proche de 10 µm. La microstructure peut être cependant plus complexe dans le cas du MOX, où le Pu est réparti de manière inhomogène. On retrouve ainsi des amas riches en Pu, des amas riches en U et une phase à teneurs intermédiaires acceptant en pratique un continuum de teneurs en Pu [2].

Les pastilles combustible possèdent également une géométrie particulière, optimisée tant pour la fabrication des crayons combustible, que pour leur comportement et leur impact sur la gaine en fonctionnement dans le réacteur. Plus précisément, les éléments combustibles sont mis en forme et frittés de telle sorte à présenter un évidement hémisphérique à chaque extrémité afin d'accommoder les déformations des pastilles en réacteur. Elles

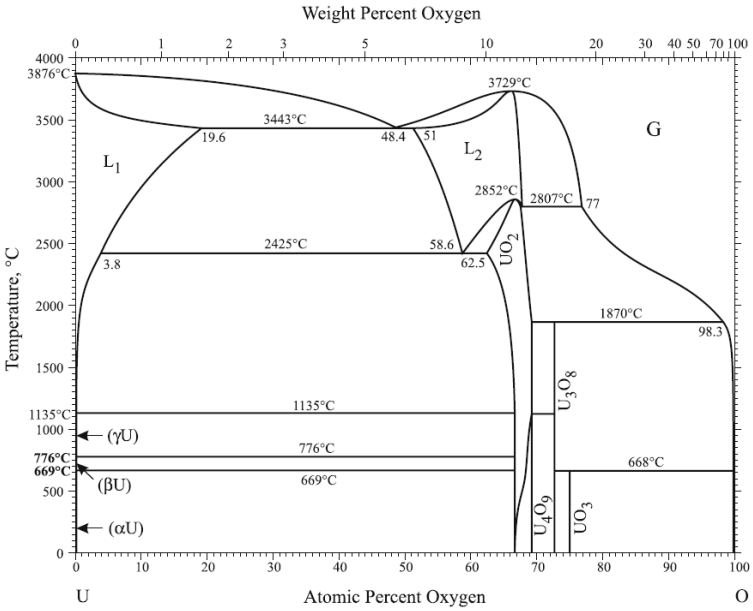


Figure II.6 : Diagramme de phase isobare du système U-O d'après [11].

sont également chanfreinées pour faciliter leur introduction dans la gaine et limiter les contraintes induites localement dans la gaine. Une représentation schématique d'une pastille combustible est présentée en Figure II.5. Les assemblages combustibles sont soumis à des altérations au cours de leur exploitation. En effet, avec le temps et les conditions de sollicitations, les différents composants entrent en interactions chimique, physique et mécanique, conduisant à une modification des propriétés des crayons combustible au cours du temps.

C'est particulièrement le cas de la conduction thermique et de la tenue mécanique des crayons, qui évoluent sensiblement lorsque le gainage métallique entre en interaction avec les pastilles combustibles.

Le système binaire U-O est considéré comme l'un des systèmes métal-oxyde les plus complexes. Cette complexité provient notamment des trois états d'oxydation différents recensés pour l'uranium (+IV, +V et +VI). Ces différents états d'oxydations sont identifiables à travers l'existence de plusieurs stœchiométries d'oxydes, telles qu'UO_2, U_4O_9, U_3O_8 et UO_3 [9]. A la température de périphérie du combustible, la thermodynamique prévoit la formation de deux types de composés entre U et O. Outre les composés définis tels qu'U_4O_9, U_3O_8 et UO_3, on recense notamment l'existence de deux solutions solides. La première est représentée par une solution solide d'insertion de l'oxygène dans la matrice d'α-U en très faibles proportions. Katz et Rabinovitch [10] estiment cette teneur à 0,025 % at. à 400 °C. La deuxième solution solide est issue d'un composé a priori défini, l'UO_2, qui possède en réalité une certaine aptitude à dévier de l'état stœchiométrique en devenant sous- ou sur-stœchiométrique. Il est alors noté $UO_{2\pm x}$, où x représente l'excédent ou le déficit en oxygène. En condition de sous-stœchiométrie, le déficit en oxygène se traduit par l'apparition de lacunes d'oxygène, tandis qu'en condition de sur-stœchiométrie, l'excédent d'oxygène est assimilé par l'apparition d'oxygènes interstitiels en positions octaédriques. Ces oxygènes interstitiels tendent en outre à s'organiser avec l'augmentation de la sur-stœchiométrie, formant tout d'abord des clusters de di-interstitiels, puis de tétra-interstitiels pour finalement former des cuboctaèdres avant la transition de phase vers U_4O_9 dans lequel ils adoptent un arrangement à longue distance. Cette possibilité de déviation de l'état stœchiométrique est en outre favorisée par une importante facilité de l'oxygène à diffuser dans le cristal, et ce même à relativement basse température (la diffusion des cations pouvant être négligée dans ces conditions). Par ailleurs, cet écart à la stœchiométrie clairement identifiable sur le diagramme isobare présenté en Figure II.6 [11], et dont un agrandissement est présenté en Figure II.7 [12], n'est pas sans conséquence sur les propriétés de la céramique nucléaire, qu'elles soient mécaniques, physiques ou chimiques. Ainsi, hormis une évolution du paramètre de maille du réseau cristallin, l'écart à la stœchiométrie engendre également des évolutions des

propriétés mécaniques, des conductivités thermiques et électriques ainsi que des propriétés de diffusion ionique du dioxyde d'uranium [8].

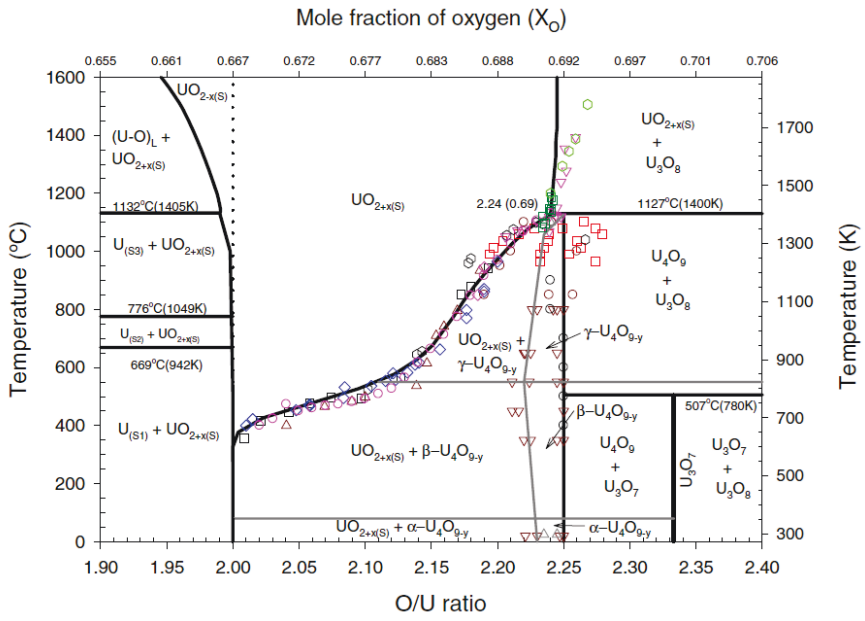


Figure II.7 : Détail du diagramme de phase isobare du système binaire U-O d'après [12].

II.2 INTERFACE COMBUSTIBLE | GAINE ET PROBLEMATIQUES ASSOCIEES

II.2.1 Quelques définitions

- Le **taux de combustion** (ou taux d'épuisement ou taux d'irradiation du combustible) est également connu sous le terme anglophone « **burnup** » (BU). Cette grandeur permet de quantifier la fraction de combustible consommée par la fission. Deux unités sont classiquement utilisées :
  - Le FIMA (pour Fission per Initial Metal Atom) qui correspond au pourcentage d'atomes d'U et de Pu initiaux fissionnés. Il s'exprime en pourcentage atomique (% at.).
  - Le Giga (ou Méga) Watt-Jour fourni par tonne de métal lourd initial qui représente l'énergie délivrée par une tonne métal lourd initial. Cette énergie est habituellement notée GWj/tM ou MWj/tM. On retiendra par ailleurs que 10 GWj/tM est proche de 1 % at..
- La **puissance linéique** ($W.cm^{-1}$), qui correspond à la puissance thermique générée par unité de longueur axiale du crayon. En situation d'exploitation normale, cette puissance est comprise entre 150 et 250 $W.cm^{-1}$, on parle alors de puissance nominale.
- Le **fonctionnement normal** (ou en base) est caractérisé par une puissance générée variant peu au cours du temps. Cette phase de fonctionnement est divisée en cycles d'irradiation dont la durée est de 12 à 18 mois, ce qui équivaut respectivement à environ 10 et 15 GWj/tM. Les variations de puissance qui peuvent survenir, appelées transitoires de puissance de classe I, sont liées aux opérations normales dans le réacteur comme le suivi de charge et n'affectent pas l'intégrité du crayon.
- Le **fonctionnement incidentel**, envisagé dans les études de sûreté, correspond à une variation brusque de puissance d'amplitude plus importante, appelée transitoire de puissance de classe II. Cette variation présente un risque de rupture de gaine par interaction mécanique pastille-gaine, par corrosion sous contrainte amorcée en peau interne de gaine.

II.2.2 Problématique de l'accrochage combustible|gaine

Au cours de l'exploitation des assemblages combustible, les évolutions chimique, physique et mécanique des matériaux dans le réacteur aboutissent à la mise en contact progressive de la pastille combustible avec la gaine. Ce contact entre les deux matériaux engendre la formation progressive d'un accrochage interfacial entre combustible et gaine (Figure II.8). Les connaissances actuelles sur cet accrochage, consistent en une description phénoménologique, qui peut se résumer à trois stades d'avancement.

Le premier stade d'accrochage s'effectue suite à la mise en contact progressive du combustible avec la face interne de la gaine (après 3 cycles d'utilisation environ). On observe la formation localisée d'ilots de zircone aux points de contacts correspondants. Cependant, au refroidissement, les deux matériaux se séparent, conduisant à la réouverture du jeu entre la pastille combustible et la gaine.

La deuxième phase de l'accrochage consiste en la croissance des ilots précédemment formés, favorisant leur développement circonférentiel et conduisant à terme, à une couche continue d'oxyde et à un accrochage partiel des deux composés. A ce stade, l'accrochage est qualifié de partiel car au retour à froid de l'ensemble, le jeu se ré-ouvre, ne laissant que quelques fragments de combustible fixés à la gaine.

Enfin, dans un dernier temps, on observe la formation d'une zone interfaciale continue entre les deux oxydes, présentant un faciès très perturbé côté combustible que l'on appellera par la suite circonvolutions. A ce stade final, l'accrochage « mécano-chimique » fort entre le combustible et la gaine ne permet plus la réouverture du jeu initial. L'énergie d'adhérence entre les différents éléments apparait même plus importante que l'énergie de cohésion du combustible restructuré, qui se fracture en périphérie de pastille au retour à froid et reste très largement accroché à la gaine.

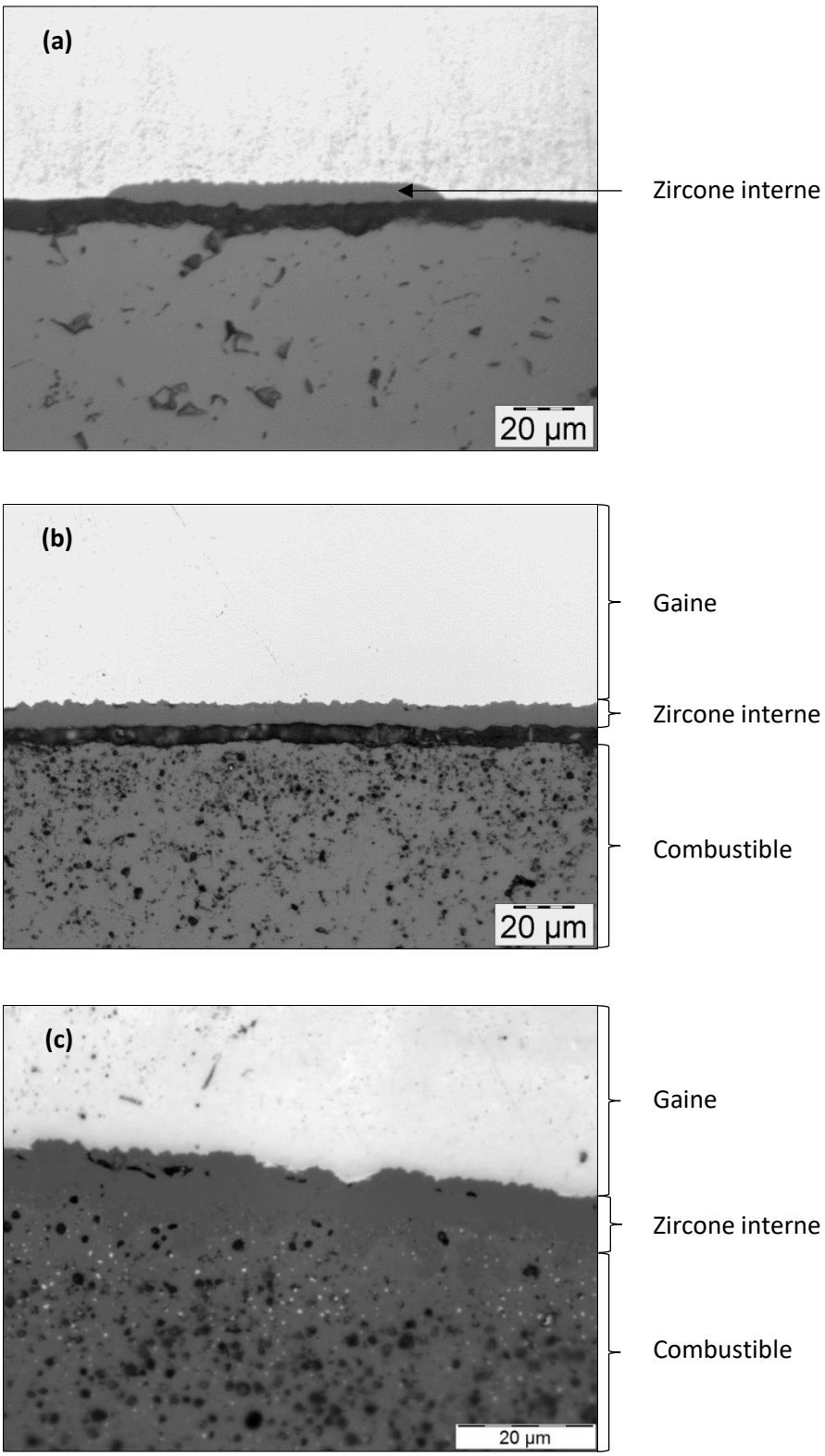


Figure II.8 : Micrographies optiques de l'interface combustible|gaine d'un crayon combustible exploité jusqu'à un BU moyen de 35 (a), 45 (b) et 60 GWd.tM^{-1} (c) (zone supérieure : gainage métallique, zone inférieure : combustible restructuré, zone intermédiaire : zircone interne).

II.3.1 Caractéristique et réactivité du gainage métallique

Cette section est destinée à dresser un état des connaissances sur les propriétés des céramiques combustibles et matériaux de gainage exploités dans les REP, sans considérer les effets induits par l'irradiation sur ces matériaux.

II.3.1.1 Le système O-Zr

La thermodynamique prévoit qu'en présence d'oxygène, le zirconium ou la plupart de ses alliages, sont affectés chimiquement, comme le montre le diagramme de phase Zr-O de la Figure II.9 [13]. La réaction entre ces deux éléments peut se traduire sous deux formes différentes, selon leur teneur relative respective.

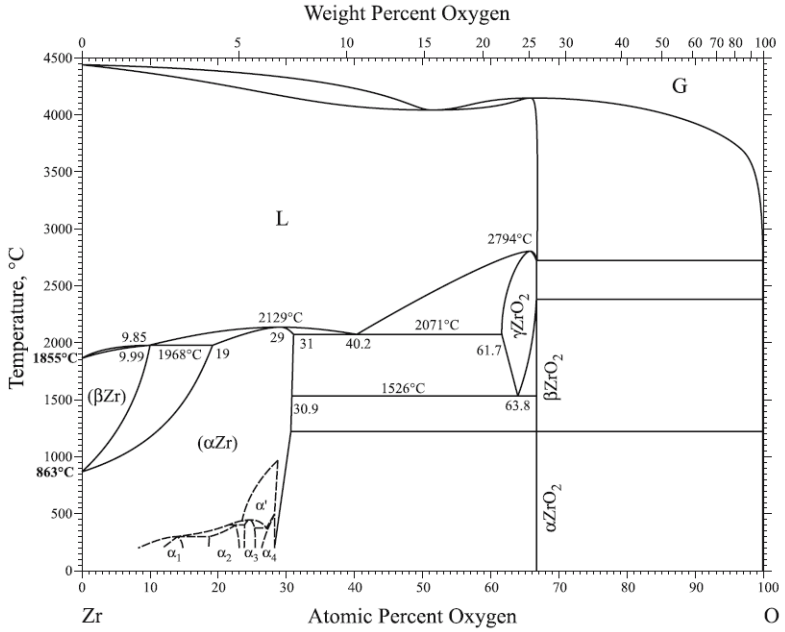


Figure II.9 : Diagramme de phase isobare du système Zr-O d'après [13].

II.3.1.2 Solution solide d'insertion

Pour des teneurs en oxygène relativement faibles (jusqu'à 33 % at.), les deux éléments forment une solution solide d'insertion de l'O dans la matrice métallique du Zr, que l'on note couramment α-Zr(O) et β-Zr(O). Dans le cas de l'α-Zr(O), les atomes d'oxygène s'insèrent préférentiellement dans les sites octaédriques de la maille hexagonale (comme présenté en Figure II.10) compacte en tendant à s'éloigner mutuellement les uns des autres. A teneur croissante en O, ces interstitiels tendent, comme dans le cas de l'UO_{2+x}, à s'organiser spatialement, conduisant à la formation des différentes variétés allotropiques supplémentaires d'α-Zr(O), notés α_1, α_2, α_3, α_4, et α' dans le diagramme de phases (Figure II.9) (pour des températures inférieures à 860 °C environ).

Pour des teneurs en oxygène excédant la limite de solubilité dans la matrice métallique, le diagramme de phase prévoit une transition directe de l'α-Zr(O) vers le dioxyde de zirconium ZrO_2.

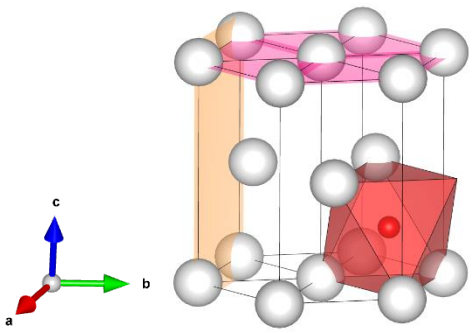


Figure II.10 : Représentation de la maille hexagonale compacte de l'α Zr(O). Les sphères grises représentent les atomes de Zr, les sphères rouges les atomes d'O, le polyèdre rouge un site interstitiel octaédrique, le plan rose un plan basal et le plan orange un plan prismatique.

II.3.1.3 Composés de transition

Cependant, un nombre non négligeable d'études expérimentales de l'interface métal|oxyde d'échantillons de zirconium [14] et Zy-4 [15–22] oxydés, font état de la présence d'une zone cristallisée anormalement riche en oxygène (environ 40 % at., soit au-delà de la limite de solubilité de l'O prévue par le diagramme de phases), située à l'interface métal|oxyde et s'étendant sur quelques centaines de nanomètres. Dong *et al.* nuancent leur propos en avançant la présence de deux phases de types ZrO_{1+x} et ZrO_{1-x}, mises en évidence par sonde atomique tomographique. Certaines de ces études ont démontré que la nature cristallographique de cette phase était de type ω-Zr [14,16,18,20,22], consistant donc en une solution solide d'insertion de l'O dans la matrice d'ω-Zr. De récents calculs *ab initio* réalisés par DFT, mettent en évidence la présence d'un composé ZrO, intermédiaire entre α-Zr(O) et ZrO_2 [23].

II.3.1.4 Dioxyde de zirconium ZrO_2

Au-delà de la limite de solubilité de l'oxygène dans la matrice métallique (qu'elle soit α, β ou ω), le Zr s'oxyde pour former le dioxyde de zirconium ZrO_2 plus couramment appelé zircone. Cet oxyde se présente sous la forme d'au moins quatre variétés allotropiques différentes, notées α, β, γ et δ, dont la nature dépend classiquement des conditions de température et de pression (deux d'entre elles n'étant pas représentées dans le diagramme isobare), mais également d'autres facteurs qui seront présentés plus loin. La Figure II.11 présente le diagramme pression-température de ZrO_2 [24,25], dans lequel figure les quatre variétés évoquées. Les plus couramment rencontrées sont les variétés α, β et γ, dont les structures respectives sont présentées en Figure II.12 [26]. Chacune peut être considérée comme un réseau faces centrées de cations Zr^{4+} dans lequel les anions O^{2-} occupent les sites tétraédriques. Plus récemment, Ohtaka *et al*. [27] ont mis en évidence l'existence d'une cinquième variété allotropique de ZrO_2 (de structure orthorhombique) apparaissant sous de fortes pressions, au-delà de 13 GPa environ.

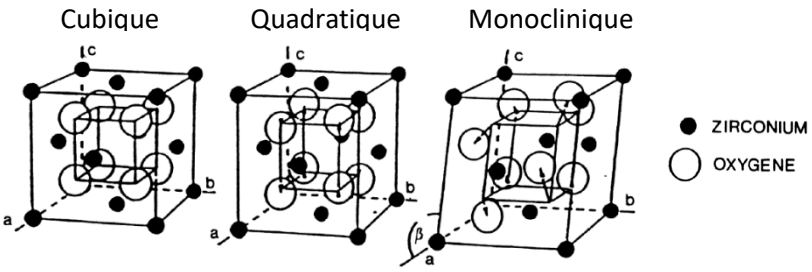


Figure II.12 : Représentation des variétés α, β et γ de la zircone couramment rencontrées, d'après [26].

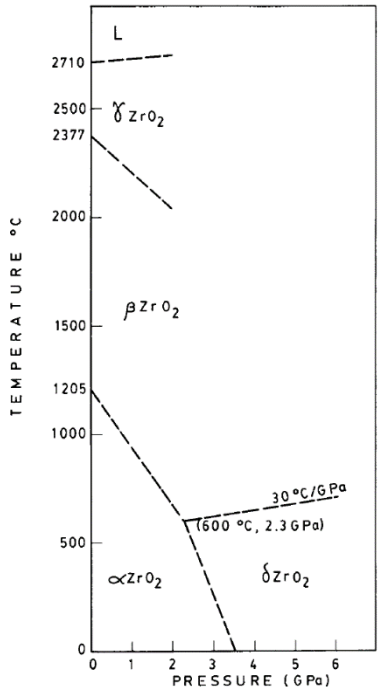


Figure II.11 : Diagramme P-T de la zircone d'après [25].

II.3.1.5 Cinétiques d'oxydation du Zr et de ses alliages

Sans considérer les phénomènes d'irradiations ainsi que leurs conséquences associées, nous décrirons ici les données relatives aux phénomènes d'oxydation auxquels le gainage métallique est soumis en réacteur. On recense deux sources distinctes d'oxygène pouvant interagir avec le gainage métallique au sein du crayon combustible : celui issu de l'eau du milieu primaire et celui issu de la céramique combustible. L'oxydation du gainage métallique par l'eau (en milieu aqueux ou atmosphère humide), thématique exhaustivement investiguée au cours de ces dernières années, est présentée succinctement ici, à titre de base de comparaison avec le phénomène d'oxydation du gainage par la céramique nucléaire, second phénomène plus minoritairement considéré.

• *L'oxydation en face externe de gaine*

L'oxydation d'alliages de zirconium en milieu aqueux ou humide a été largement étudiée depuis leur introduction comme matériau de gainage nucléaire. Les études cinétiques menées à des températures voisines de celle du gainage en fonctionnement nominal (environ 350 °C), mettent en évidence une succession de cycles d'oxydation. Un exemple de transition cinétique est donné en Figure II.13 [2]. La cinétique peut être décrite par deux régimes cinétiques successifs, l'un dit de « pré-transition » et l'autre dit de « post-transition », les deux étant séparés par un phénomène dit de « breakaway ».

$$Zr_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow ZrO_{2\,(s)} + H_{2\,(g)}$$

Dans le cas de l'alliage M5®, les études ont montré que l'oxydation en régime de pré-transition suivait une loi parabolique, tandis que le Zircaloy-4 avait tendance à s'oxyder suivant une loi cubique. Dans les deux cas, ces lois décrivent le caractère protecteur de la couche d'oxyde en formation (oxydation limitée par la diffusion à l'état solide des espèces). La transition cinétique correspond à une perte soudaine de ce caractère protecteur, engendrant un phénomène de *breakaway* qui définit le régime de post-transition. Ce nouveau régime cinétique d'oxydation suit alors une loi linéaire, avant de repasser progressivement dans un régime parabolique ou cubique selon les alliages. La succession de ces deux régimes est responsable de l'allure des cycles d'oxydation des alliages de zirconium dans ces conditions expérimentales (Figure II.13). La Figure II.14 indique par ailleurs que la vitesse d'oxydation du Zircaloy-4 est plus importante en réacteur (sous flux) qu'en autoclave et qu'en boucle expérimentale sous gradient thermique (boucle CIRENE[1]) en conditions similaires, suggérant une activation de la cinétique d'oxydation sous gradient thermique, amplifiée par l'irradiation neutronique.

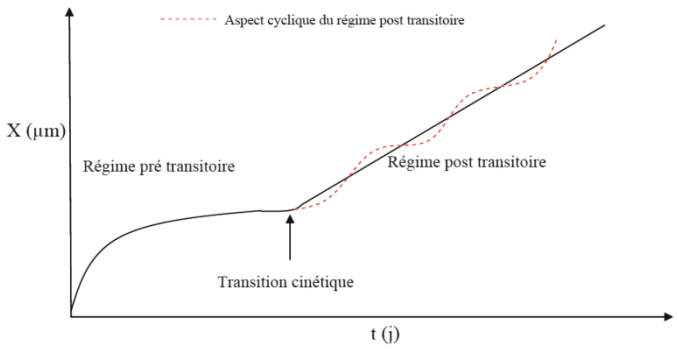


Figure II.13 : Cinétique de corrosion du Zircaloy dans l'eau à 350 °C.

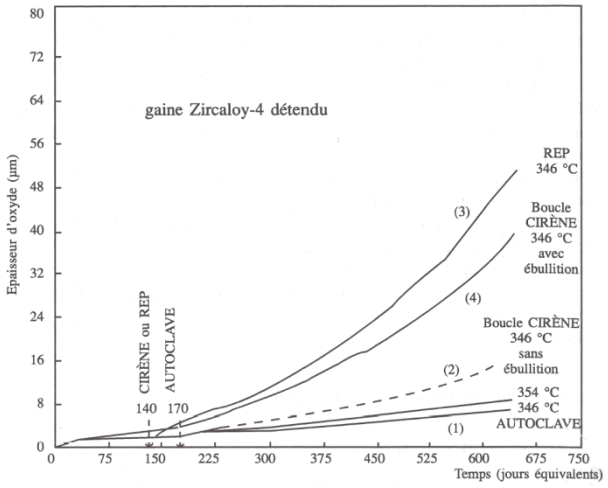


Figure II.14 : Comparaison des cinétiques de corrosion du Zy-4 en isotherme (autoclave), sous gradient thermique (boucle CIRENE[1]) et sous flux neutronique (REP), d'après [2].

[1] La boucle CIRENE était une boucle expérimentale destinée à étudier les mouvements des produits de corrosion dans le circuit primaire d'un REP. Cette boucle permettait entre autre de suivre l'évolution des dépôts sur la face externe du gainage des crayons combustibles, essentiellement représentés par des produits de corrosion. Ayant été dimensionnée pour imposer aux éléments combustible, des conditions représentatives de celles considérées en réacteur, les crayons étaient à la fois exposés à un environnement représentatif du milieu primaire (température, pression, composition et débit) et à la fois soumis à un gradient thermique radial par le biais d'un élément chauffant interne [28].

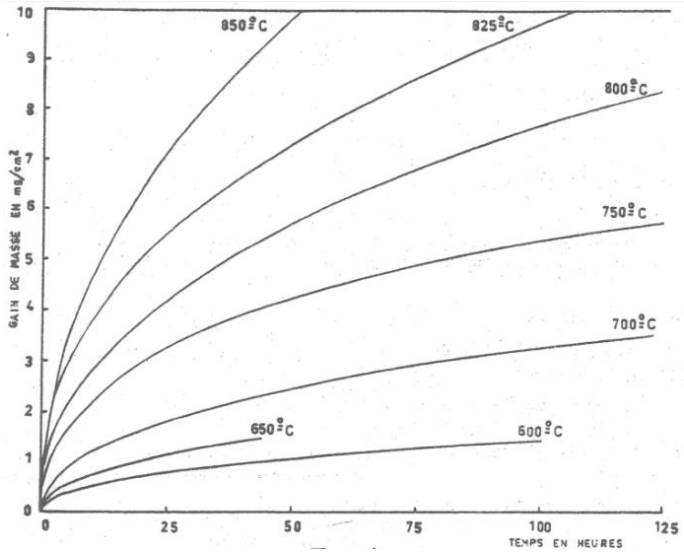
• *L'oxydation en face interne de gaine*

Si la littérature sur la corrosion de la face externe du gainage en Zircaloy est relativement riche, celle disponible sur la corrosion de la face interne s'avère cependant être beaucoup plus limitée. La source d'oxygène provenant dans ce dernier cas de la céramique combustible UO_2, les cinétiques d'oxydation pourraient de ce fait être très différentes de celles observées en face externe. Il apparait ainsi légitime d'assimiler préférentiellement l'oxydation de la face interne de la gaine à un phénomène d'oxydation sous oxygène pur.

$$Zr_{(s)} + O_{2\,(g)} \rightarrow ZrO_{2\,(s)}$$

En cinétique hétérogène, l'oxydation d'un matériau, à une température donné, est classiquement étudiée par le biais de sa prise de masse en fonction du temps. Ces deux grandeurs sont reliées mathématiquement par la relation suivante :

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



Température d'essai (°C)	Durée de l'essai (heures)	Exposant « n »	Constante de vitesse k en $(mg/cm^2)^n\ h^{-1}$	Expression mathématique $m^n = Kt$ *
600	100	2,3	0,023	$m^{2,3} = 0,023\ t$
650	40	2,2	0,022	$m^{2,2} = 0,022\ t$
700	447	2,2	0,15	$m^{2,23} = 0,15\ t$
750	207	2,3	0,60	$m^{2,3} = 0,60\ t$
800	79	2,3	1,12	$m^{2,3} = 1,12\ t$
823	120	2,5	2,98	$m^{2,5} = 2,98\ t$
850	161	2,15	2,75	$m^{2,15} = 2,75\ t$

Figure II.15 : Cinétique d'oxydation du Zr pur entre 600 °C et 850 °C d'après [29].

où Δm est la différence de masse de l'échantillon à un instant donné en mg, S la surface de l'échantillon en cm^2, n l'ordre de la cinétique réactionnelle, k la constante d'oxydation exprimée en $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ et t le temps en heure.

Debuigne [29] relève des valeurs moyennes de n proches de 2,3 pour des températures comprises entre 600 °C et 850 °C (Figure II.15).

Ces valeurs indiquent que la cinétique d'oxydation du zirconium sous oxygène pur, se rapproche d'une loi parabolique (n = 2). Dans le cas d'une cinétique d'oxydation parabolique, la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde constitue l'étape limitante [30,31]. L'écart d'indice observé peut être qualitativement attribué à la concomitance d'un autre phénomène : la dissolution de l'oxygène au sein de la matrice métallique, qui entre alors en compétition avec le phénomène d'oxydation.

Les caractéristiques chimiques et les réactivités respectives de la céramique combustible et du zirconium ayant été étudiées, nous pouvons à présent nous intéresser à la réactivité entre ces deux composants, afin de rendre compte de l'interaction pouvant subvenir entre ces deux matériaux lorsqu'ils sont mis en contact, hors irradiation, dans des conditions représentatives de celles existantes en réacteurs.

II.3.2 Réactivité du couple métal-céramique

Dans le but d'évaluer la réactivité à l'interface combustible-gaine, nous pouvons dans un premier temps considérer un système simplifié de la configuration réelle présente en réacteur. Il apparait donc légitime de s'intéresser à des composés majoritairement présents et représentatifs des matériaux réels. Nous assimilerons donc le combustible à son composant initial et majoritaire : l'UO_2. Quant au gainage métallique, le zirconium sera considéré comme l'équivalent le plus simple des alliages employés actuellement.

La première étape consiste à déterminer si une interaction chimique est théoriquement possible entre ces deux composés. Nous utilisons pour cela, en première approche, des diagrammes de phases ternaires ou pseudo-binaires pour vérifier l'existence de composés mixtes entre les trois éléments considérés : U, O et Zr.

II.3.2.1 Caractéristiques et réactivité du gainage métallique

Le système U-O-Zr a été largement étudié par le passé, successivement pour deux objectifs distincts.

Les premiers travaux menés sur ce système étaient destinés à optimiser des compositions de combustibles métalliques, basés sur des alliages U-Zr. Les travaux postérieurs furent quant à eux focalisés sur l'évolution du système U-O-Zr à très haute température, dans le but de prédire l'évolution du comportement des matériaux constitutifs des assemblages combustibles en situations incidentelle (…) et accidentelle (…), (forte élévation de la température permettant une réactivité favorisée et accrue des matériaux, pouvant dans les cas les plus extrêmes, aller jusqu'à la fusion de ces matériaux). A ces fins, la majorité de ces études furent menées à des températures bien supérieures aux 400 °C prévus à l'interface combustible-gaine des REP actuels. Certaines d'entre elles font néanmoins état de résultats pour des températures relativement proches de 400 °C, compte tenu de leur gamme de température d'étude initiale.

Ainsi, Bauer [32] propose en 1959, une section isotherme du diagramme de phase ternaire du système U-O-Zr à 560 °C (Figure II.16).

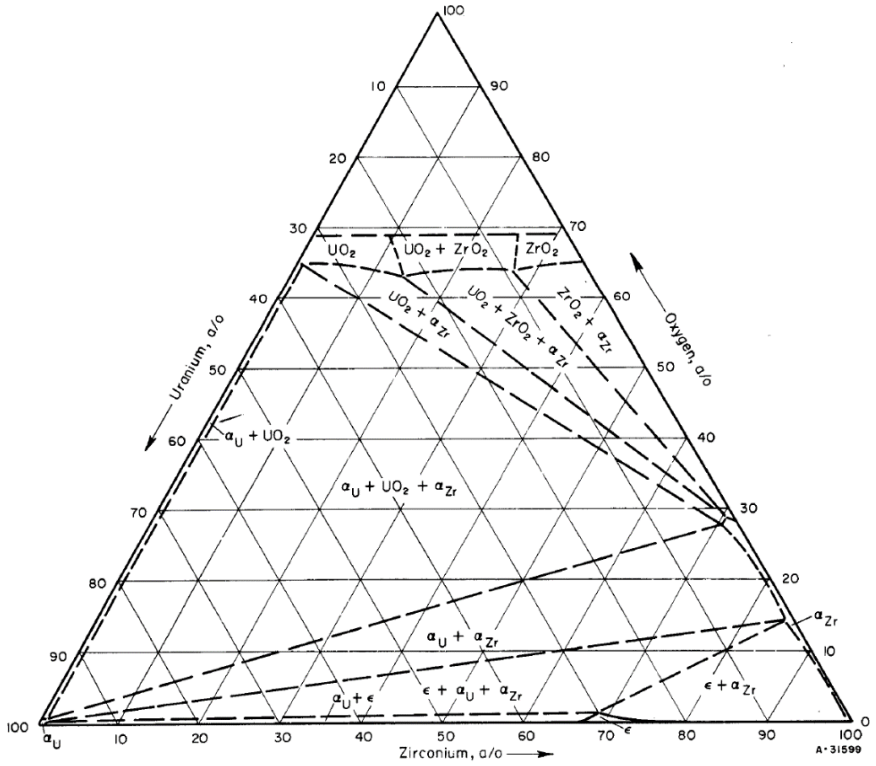


Figure II.16 : Section du diagramme de phases ternaire du système U, Zr, O, établie à 560 °C, d'après [32].

De même, Romberger *et al.* [33] propose en 1967, un diagramme de phase isobare pseudo-binaire du système UO_2-ZrO_2, sur la base des travaux d'Evans [34] et de Cohen *et al.* [35] (Figure II.17).

Dans les deux cas, ces diagrammes mettent clairement en évidence la non-miscibilité du dioxyde d'uranium et de la zircone à basse température. On notera toutefois la tendance de ces deux composés à accepter respectivement une faible quantité (proche de 10 % at.) de Zr et d'U dans leur réseau cristallin.

Dans une optique similaire, des études expérimentales furent menées sur des couples de diffusion de type métal/céramique, faisant intervenir du Zr ou l'un de ses alliages de l'époque, avec de l'UO_2. Comme précédemment,

peu de résultats sont disponibles à basse température. La section qui suit recense les résultats obtenus à basse température sur des couples de diffusion de type Zr/UO_2 et Zircaloy-2/UO_2.

II.3.2.2 Réactivité de couples UO_2-Zr (ou alliages) hors irradiation

Peu d'études ont été menées sur l'oxydation en phase solide du Zr par l'UO_2. Les auteurs explorèrent pour cela trois types de configuration expérimentale.

Ils ont dans un premier temps, utilisé des cylindres de Zr ensevelis dans de la poudre d'UO_2, le tout recuit sous vide ou sous argon [36].

Cette configuration fut par la suite remplacée par des échantillons de poudres de Zr et d'UO_2 compactées, puis recuit sous vide [36].

Finalement, ces deux types d'échantillons furent abandonnés (pour des raisons de mauvais contact entre les différents constituants, ainsi que des difficultés d'exploitation des échantillons), au profit d'empilements de type « sandwich » des matériaux [36–38]. Dans ce cas, les surfaces des différents éléments constituant l'empilement étaient préalablement polies pour optimiser l'état de contact entre les différents éléments. Dans le cas des travaux menés dans les références [36] et [37], les éléments en UO_2 ont été encapsulés dans des conteneurs en Zr scellés sous He (à pression atmosphérique). Grossman *et al.* [38], ont empilés les éléments dans un tube en tungstène et placés sous vide. La Figure II.18 présente un schéma du montage expérimental de l'époque. Le contact entre les différents matériaux était alors établi et maintenu soit en appliquant une forte pression isostatique d'hélium (2000 [36] et 5000 psi [37] soit environ 140 et 350 bar respectivement) sur le conteneur (nécessitant pour cela un autoclave), soit par le biais d'un ressort de compression directement intégré au conteneur [38].

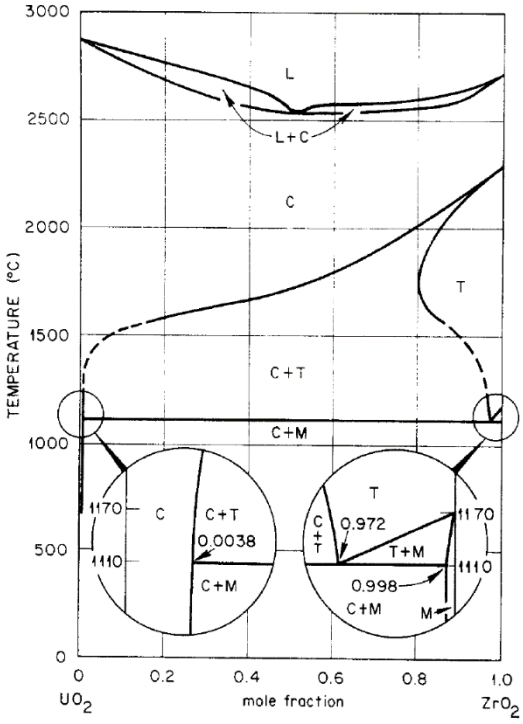


Figure II.17 : Diagramme pseudo-binaire isobare du système UO_2-ZrO_2 révisé par Romberger *et al.* [33]. Correspondance des phases : L, liquide ; C, cubique face-centré ; T, quadratique face-centré et M, monoclinique.

Dans ce cas particulier, l'échantillon était chauffé par son extrémité inférieure, permettant à la fois de porter chaque interface Zircaloy-2|UO_2 à des températures différentes, mais également de maintenir le ressort dans une zone relativement froide pour éviter la dégradation de ses propriétés mécaniques.

A l'issue des traitements de recuits, chaque échantillon fit l'objet d'une préparation métallographique en coupe transverse, de manière à permettre la caractérisation des différentes interfaces réactionnelles. Les conclusions des différentes études citées ici sont recensées dans le Tableau II.2.

L'examen de ces différents résultats indique que pour des températures de recuit proches de 400 °C, quels que soient l'atmosphère de recuit ou le type de configuration expérimentale, seule une dissolution d'oxygène est constatée dans le substrat métallique adjacent à la céramique. Cette dissolution d'oxygène traduit la réduction de l'UO_2 par le Zr, conduisant à la formation théorique d'α-Zr(O) (dans les premiers instants du processus d'oxydation), de δ-UZr_2 et d'α-U. Les cinétiques de réaction et de diffusions cationniques étant cependant relativement lentes à cette température, seule la phase α-Zr(O), précurseur de l'oxyde ZrO_2, apparait observable en très faible quantité (épaisseur inférieure à 1 µm), contrairement à l'α-U.

Il apparait finalement, comme le montre notamment la Figure II.19, qu'aucune formation d'oxyde ZrO_2 n'est constatée, quels que soient la température, l'atmosphère, la nature du substrat métallique ou le temps de maintien en contact des éléments.

Le seul cas de formation de zircone relevé par les auteurs fut celui présenté en Figure II.20. Les auteurs assimilèrent hypothétiquement l'oxydation du zirconium à l'état sur-stœchiométrique de l'UO_2 utilisé pour cette expérience. Suite au constat de ce phénomène d'oxydation dans le cas d'$UO_{2,10}$, les auteurs réitérèrent l'expérience avec de l'$UO_{2,00}$ stœchiométrique. Ils ne constatèrent, dans ce second cas, aucune formation de ZrO_2 comme le montre la Figure II.20, démontrant ainsi la validité de leur hypothèse.

Cette hypothèse de réactivité prononcée, dans le cas de l'UO_2 sur-stœchiométrique, semble cohérente vis-à-vis de l'évolution chimique du combustible en REP (« libération » partielle d'ions O^{2-} suite à la fission des atomes d'U et de Pu) et de sa réactivité avec le gainage métallique, telle qu'elle peut être observée (formation de zircone sur la face interne du gainage en Zircaloy).

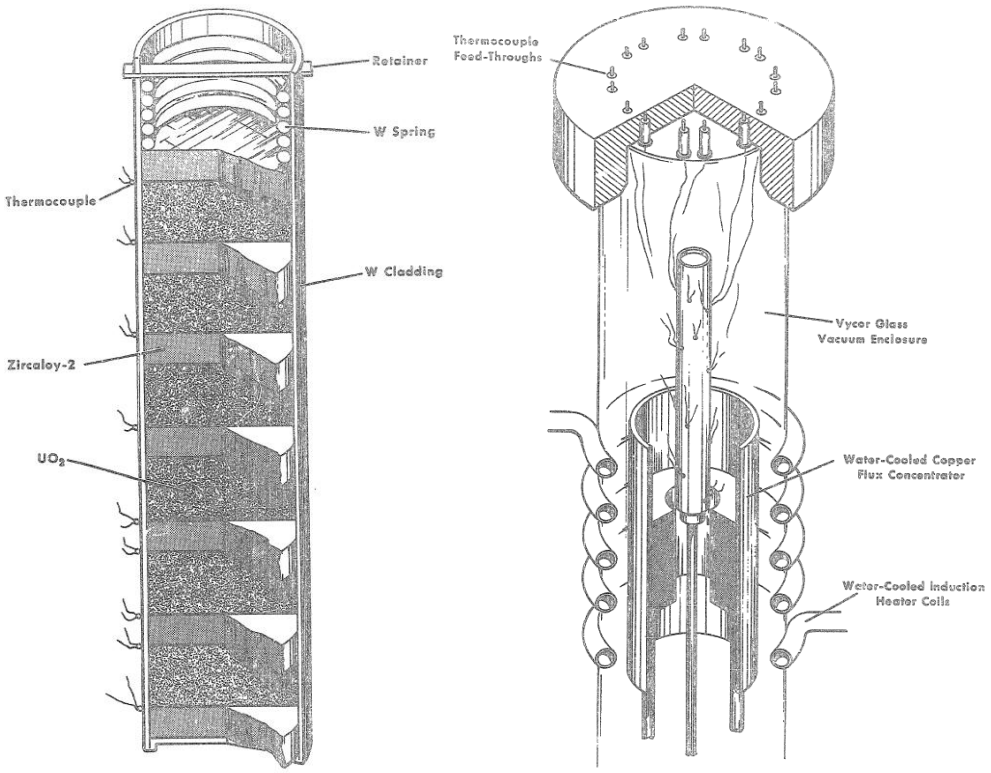


Figure II.18 : Schéma du porte-échantillons (a), et du dispositif global utilisé (b) par Grossman & Rooney [38].

Tableau II.2 : Synthèse des différentes conditions expérimentales et résultats expérimentaux associés, relevés dans les références [36-38].

Echantillon	Référence	Configuration	Elément métallique	Elément céramique	Temps (h)	Température (°C)	Compression (MPa)	Atmosphère (si vide : MPa)	Nombre de couches réactionnelles observées	Natures des composés formés	N° figure
A	[37]	Empilement	Zr	$UO_{2.004}$	13872	399	34,5	He	0	-	II.19
B	[38]	Empilement	Zy-2 pré-oxydé	$UO_{2.003\pm0.005}$	24	460	?	Vide ($1{,}33\ 10^{-10}$)	0	-	-
C	[38]	Empilement	Zy-2 pré-oxydé	$UO_{2.003\pm0.005}$	24	475	?	Vide ($1{,}33\ 10^{-10}$)	0	-	-
D	[36]	Cylindre dans poudre	Zr	$UO_{2.004}$	18	825	0	Vide ($1{,}33\ 10^{-10}$)	0	-	II.20
E	[36]	Cylindre dans poudre	Zr	$UO_{2.100}$	17,5	825	0	Ar	1	ZrO_2	II.20

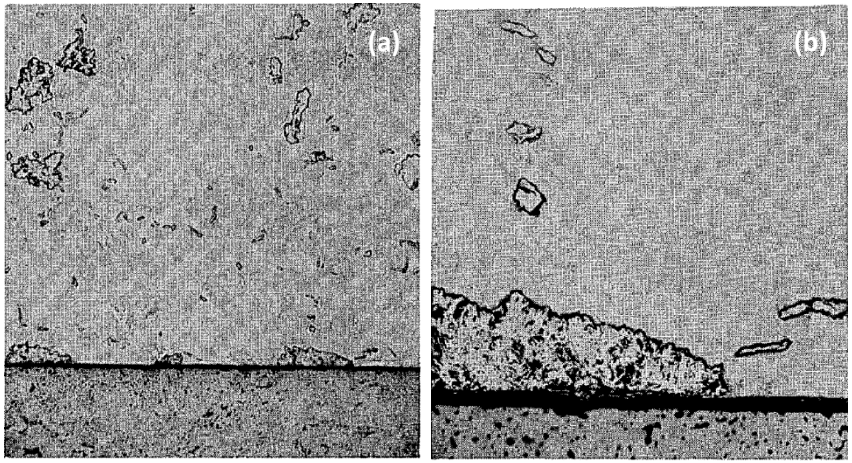


Figure II.19 : Micrographies optiques à x50 (a), et x250 (b) de l'interface réactionnelle d'un couple de diffusion UO_2/Zr, recuit sous 345 bars d'He, à 399 °C, pendant 13872 h.

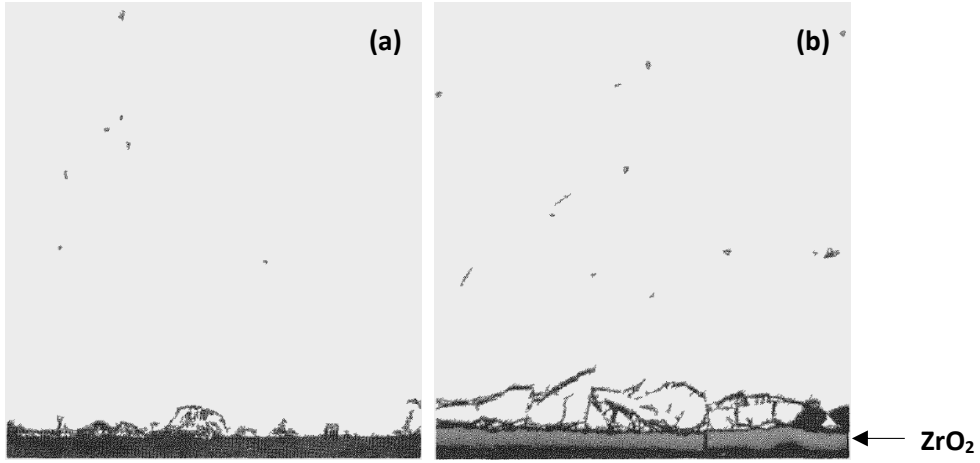


Figure II.20 : Micrographies optiques à x250 de l'interface réactionnelle d'un couple de diffusion UO_2/Zr, recuit sous Ar, à 825 °C, pendant 17,5 h (a) et de l'interface d'un couple de diffusion recuit dans des conditions identiques, mais comportant un UO_2 non réduit.

II.4.1 Couplage de plusieurs phénomènes

L'évolution des matériaux en conditions réacteur est dictée par le couplage des phénomènes induits par l'irradiation et ceux induits par les évolutions thermique et mécanique des crayons combustibles.

II.4.1.1 Phénomène d'irradiation

Les différents phénomènes découlant de l'irradiation et impactant directement l'ensemble du crayon combustible, sont schématisés sur la Figure II.21. Pour un crayon donné, la face externe du gainage n'est exposée qu'aux rayonnements neutronique et gamma issus de son auto-irradiation ainsi que celles des autres crayons alentours. En raison de la faible épaisseur des tubes de gaine en Zr (environ 500 µm), ces mêmes rayonnements vont traverser le matériau et affecter la face interne du gainage. Cette face interne du gainage est également affectée par un autre type de rayonnement, de nature ionique, issu des phénomènes de fissions et décroissances ayant notamment lieu en périphérie de combustible et représenté respectivement sur la Figure II.21 par les rayonnements FF (pour « Fragment de Fission » en vert) et α (en violet).

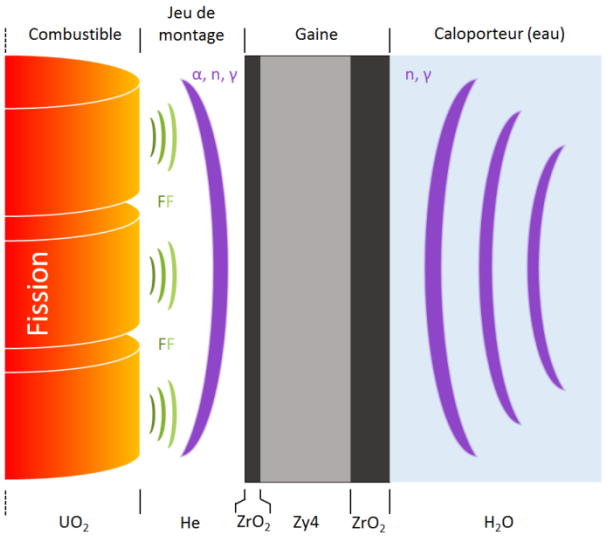


Figure II.21 : Coupe longitudinale schématique d'un crayon combustible dans un REP.

II.4.1.2 La fission

L'utilisation du combustible nucléaire pour la production d'énergie est basée sur l'exploitation contrôlée du phénomène de fission nucléaire. La fission est définie comme la scission d'un noyau atomique en deux fragments. Elle est en fait un cas particulier de désintégration radioactive de certains noyaux lourds. Cette transformation dégage une quantité importante d'énergie, accompagnée par l'émission de neutrons et de rayonnement gamma. La scission de noyaux lourds, prédisposés à la fission comme l'^{235}U, peut être induite par la collision de ce dernier avec un neutron.

En conditions réacteur, les éléments combustibles, et plus généralement tout l'assemblage, subissent le bombardement d'un flux neutronique. Ce dernier est composé de neutrons thermiques. L'interaction des neutrons thermiques avec les noyaux fissiles engendre l'émission de plusieurs rayonnements secondaires.

II.4.1.3 Emission de rayonnements secondaires

La réaction de fission donne classiquement naissance à plusieurs entités différentes (Figure II.23). Ce point est illustré dans l'équation suivante :

$$\mathbf{{}^{1}_{0}n} + {}^{235}_{92}\boldsymbol{U} \rightarrow {}^{A_1}_{Z_1}\boldsymbol{X_1} + {}^{A_2}_{Z_2}\boldsymbol{X_2} + \bar{x}\,{}^{1}_{0}\boldsymbol{n} + \boldsymbol{\gamma}$$

où *n* représente un neutron, $\bar{x}$ est le nombre moyen de neutrons émis au cours de la réaction (2,45 pour U et 2,91 pour Pu) [39], *X* représente un fragment de fission et γ correspond à l'émission d'un photon gamma.

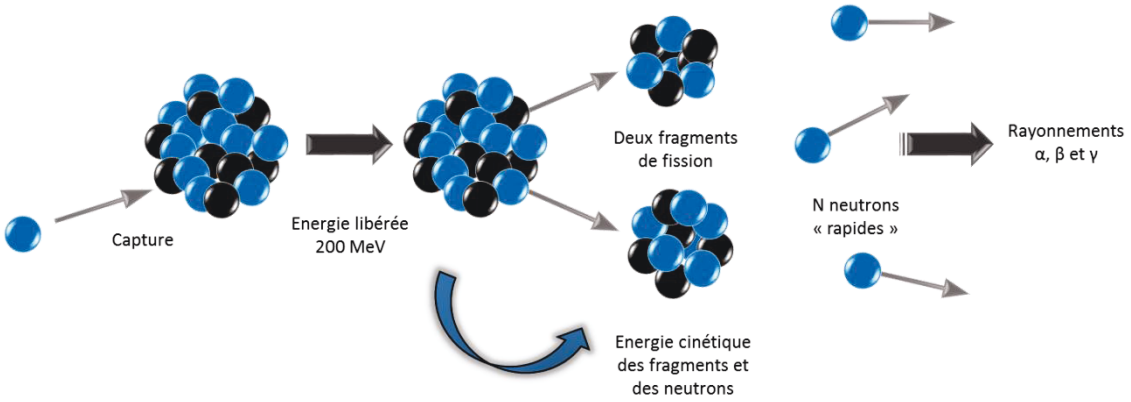


Figure II.23 : Représentation schématique d'une réaction de fission par capture neutronique.

Dans le cas de l'interaction d'un neutron avec un noyau fissile, il y a production de deux noyaux plus légers, accompagnés de plusieurs neutrons, ainsi que d'un rayonnement gamma.

Les neutrons produits, d'énergie cinétique totale voisine de 5 MeV [39,40], permettent suite à leur thermalisation par l'eau du milieu primaire, d'entretenir la réaction de fission par réactions en chaine.

Le photon gamma émis est quant à lui légèrement plus énergétique, avec une énergie proche de 12 MeV [39,40].

Concernant les noyaux créés suite à la scission du noyau initial (plus couramment appelés fragments de fission), ces derniers possèdent une énergie cinétique très largement supérieure aux deux rayonnements cités précédemment. En effet, l'énergie moyenne des fragments de fission libérés est de 165 MeV [39] (un fragment d'énergie 65 MeV et un autre d'énergie 100 MeV). En outre, ils possèdent une distribution en masse atomique bimodale centrée sur 95 et 140 unités de masse atomique (uma), présentant un certain étalement comme illustré en Figure II.22 [5,39].

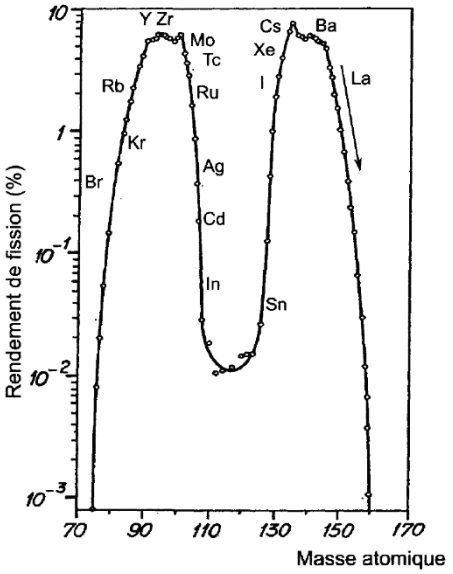


Figure II.22 : Espèces chimiques majoritairement créées et leur rendement de fission en $^{235}U_{th}$, d'après [5].

Cependant, lors de la fission, les fragments de fission émis se trouvent généralement dans un état instable. Les deux principaux modes de désexcitation sont présentés dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Principaux modes de désexcitation des fragments de fission.

Transition	Equation	Rayonnement(s) émis	Energie moyenne
α	$^{A}_{Z}X \rightarrow ^{A-4}_{Z-2}Y + ^{4}_{2}He$	$^{4}_{2}He$	5 MeV [40]
β^-	$^{A}_{Z}X \rightarrow ^{A}_{Z+1}Y + e^- + \bar{\nu}$	e^-	8 MeV [40]
		$\bar{\nu}$	12 MeV [40]

Il est possible à partir de ces considérations, de dresser un récapitulatif de l'énergie moyenne déposée par réaction de fission [39,40]. Ce bilan est présenté dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Répartition de l'énergie libérée lors de la fission d'un noyau d'^{235}U [40].

Energie cinétique des fragments de fission	166,2 MeV
Energie cinétique des neutrons émis	4,8 MeV
Rayonnement γ	7,2 – 8,0 MeV
Rayonnement β	7,0 MeV
Energie des neutrinos/antineutrinos	9,6 MeV
Energie moyenne totale libérée	**202,7 MeV**

Cette énergie, amputée de l'énergie véhiculée par les antineutrinos, est dégradée sous forme de chaleur et transmise au fluide caloporteur. Ce phénomène de dégradation est essentiellement issu de l'interaction de ces différents rayonnements avec la matière qui n'est pas sans conséquences.

II.4.2 Evolutions thermiques induites

Compte tenu de l'hétérogénéité des matériaux constituant le crayon combustible (métal et céramique), de leur géométrie, de leurs propriétés physiques ainsi que de leurs évolutions, l'énergie thermique n'est pas répartie de manière homogène au sein d'un crayon combustible. En effet, on observe classiquement deux profils de température distincts : l'un radial et l'autre axial.

II.4.2.1 Profil thermique radial

Un exemple de profil radial s'établissant pour différentes puissances linéiques est présenté en Figure II.24.

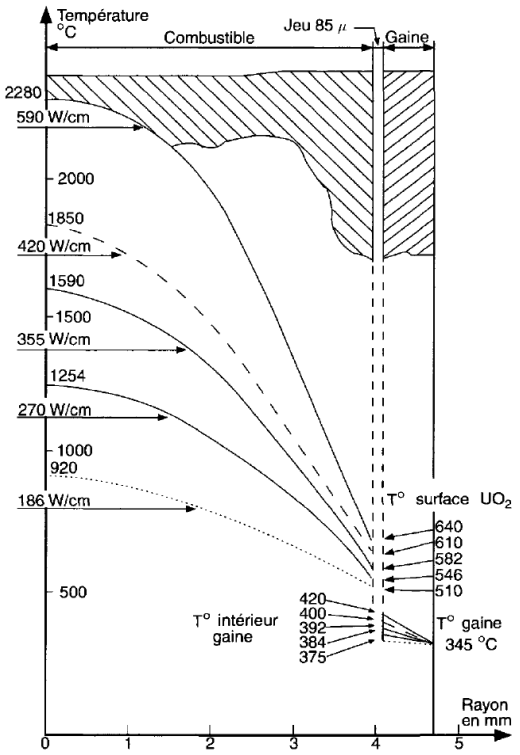


Figure II.24 : Profil thermique radial d'un crayon combustible REP en fonction de la puissance linéique d'après [5].

Ce profil découle de plusieurs phénomènes :

- **La géométrie et l'agencement particuliers de l'assemblage combustible**, notamment par la présence d'un jeu initial entre céramique nucléaire et gainage métallique, induisent une discontinuité de la conduction thermique au sein du crayon combustible. A faible BU, cette perte de conduction est compensée par la pressurisation initiale des crayons avec un mélange gazeux à base d'He.
- **Les propriétés physiques** des matériaux employés jouent également un rôle dans l'établissement de ce profil particulier. On peut notamment citer la différence de conductivité thermique entre UO_2/MOX, ou encore leur différence de coefficient d'expansion thermique (CET), qui joue un rôle important à fort taux de combustion.
- **L'évolution structurale des matériaux** tend à modifier l'allure du profil thermique. Cette évolution, principalement structurale (dont les principales caractéristiques seront décrites plus loin), couplée à la dilatation thermique des matériaux, ainsi qu'à la pression exercée par le caloporteur sur la gaine, conduit à la fermeture progressive du jeu à BU croissants.

- **L'évolution chimique** tend elle aussi à modifier l'allure du profil thermique. Hormis l'apparition de nombreux composés au sein du combustible pouvant potentiellement affecter sa conduction thermique, la réactivité du gainage métallique impacte le profil thermique de manière non-négligeable. En effet, l'oxydation de la face externe de la gaine par le caloporteur, engendre la formation d'une couche de ZrO_2 qui dégrade fortement la conductivité thermique de la gaine à mesure que son épaisseur augmente.

II.4.2.2 Profil thermique axial

De manière identique au cas du profil radial, un profil axial de température s'établit au sein de la gaine combustible. En effet, la partie supérieure de ce dernier, se trouve à plus haute température que la partie inférieure. Ceci est essentiellement dû au sens ainsi qu'à la vitesse de circulation du caloporteur, qui traverse l'assemblage combustible de bas en haut.

II.4.2.3 Effet du gradient thermique sur la réactivité du gainage métallique

Outre leurs effets sur le comportement mécanique des assemblages combustible, ces gradients thermiques ne sont pas sans conséquence sur le comportement physico-chimique des matériaux. C'est particulièrement vrai dans le cas de l'oxydation externe du gainage métallique. En effet, des mesures d'épaisseurs d'oxyde effectuées lors d'essais dans la boucle CIRENE avec gradient thermique, mettent en évidence une oxydation plus prononcée des éléments métalliques, par rapport à celle observée sur des échantillons analogues traités en autoclave (Figure II.14). Cette augmentation de la cinétique d'oxydation sous gradient thermique est attribuée à l'augmentation régulière de la température de la zircone et notamment de sa partie « protectrice » à mesure que l'oxyde croît [2]. Finalement, il semble que cette modification du comportement à l'oxydation constatée en face externe de gaine, puisse être étendue à la réactivité analogue affectant la face interne du gainage métallique. La présence du gradient thermique pourrait ainsi potentiellement expliquer en partie, la différence de réactivité observée entre les couples de diffusions en isotherme [36–38,41] et les échantillons de combustibles irradiés.

II.4.3 Evolution mécanique du système

Au cours de l'exploitation des crayons combustibles, céramique nucléaire et gaine sont communément soumises aux déformations usuelles (élastiques, thermiques et visco-plastiques), qui dépendent de la température et de l'irradiation. Ils sont néanmoins individuellement sujets à d'autres phénomènes qui leurs sont propres et qui induisent également des déformations. Ces phénomènes, dont l'origine sera décrite plus loin, sont référencés ci-après, d'un point de vue des matériaux pour les deux premières parties, suivies d'une description chronologique de leurs impacts sur le crayon [2,4,5].

II.4.3.1 Cas du combustible

Le combustible est sujet à plusieurs phénomènes induits par l'irradiation :

- Un fluage d'irradiation activé par diffusion accélérée sous irradiation.
- Une expansion volumique due à la dilatation de la maille cristalline par les produits de fission gazeux, à l'augmentation du nombre d'atomes et à la formation de cavités suite à la création de PF gazeux (Xe et Kr essentiellement).

II.4.3.2 Cas du gainage

De manière analogue au combustible, la gaine est également sujette à plusieurs phénomènes induits par l'irradiation :

- Un durcissement et une perte de ductilité associés à une augmentation de la concentration en boucles de dislocation.
- Un fluage d'irradiation activé par la diffusion des atomes induite par les neutrons sous irradiation.
- Une « croissance » axiale (modifications dimensionnelles) résultant de la création de clusters de lacunes et d'interstitiels.

L'équilibre mécanique du crayon est alors conditionné par l'évolution géométrique du jeu pastille-gaine, qui peut être décomposée en trois étapes, représentées dans la Figure II.25 [1].

(a) **(b)** **(c)**

Figure II.25 : Evolution chronologique du crayon, (a) état initial, (b) fracturation et mise en "diabolo" et (c) comblement du jeu pastille-gaine d'après [1].

II.4.3.3 Comportement à jeu ouvert

Initialement (à faible BU), les évolutions géométriques du combustible et du gainage sont indépendantes. Dès la première montée en puissance du réacteur, la pastille se fracture et adopte une forme de « diabolo », induite par les dilatations différentielles. Cette modification géométrique engendre une augmentation du rayon apparent de l'élément combustible au niveau des plans inter-pastilles. Durant les premiers instants de la combustion, le combustible se densifie puis gonfle dans un second temps. De manière concomitante, la gaine, sous l'action de la pression du réfrigérant, est sollicitée en compression et flue vers l'intérieur du crayon. On observe alors une diminution du rayon extérieur de la gaine. Le jeu pastille-gaine, initialement d'environ 80 µm, se ferme alors progressivement.

II.4.3.4 Comportement au cours de la fermeture progressive du jeu

La fermeture du jeu s'effectue progressivement durant l'exploitation du combustible. Les fragments de céramique sont rassemblés par la gaine et s'opposent à son fluage. Les conditions de contact entre le combustible et la gaine évoluent progressivement entre la fin du premier cycle et le troisième cycle d'exploitation en réacteur. Durant les premières phases de fermeture du jeu, les fragments de combustible qui avaient été délocalisés dans le volume libre, sont peu-à-peu repoussés vers l'intérieur. Dès l'instant où ces fragments commencent à interagir mécaniquement entre eux ainsi qu'avec la gaine, il apparait des forces de contact entre ces différents éléments. Cette phase de contact prend naissance au niveau des plans inter-pastilles, à cause de la géométrie en « diabolo » adoptée par ces dernières. Dans les MOX hétérogènes, le contact peut également s'établir au niveau d'amas Pu superficiels (qui gonflent plus rapidement que le reste du combustible), sans pour autant être omniprésent sur

toute la circonférence de la pastille. On parle dans ce cas de contact « faible » pour caractériser cette pseudo-adhérence hétérogène. Progressivement, la gaine va alors venir entièrement épouser la forme des fragments du combustible plus ou moins reconstitué, développant à long terme une géométrie en forme de bambou, liée aux plis formés aux plans inter-pastilles.

II.4.3.5 Comportement à fermeture uniforme du jeu

Lorsque le jeu est uniformément fermé, les fragments de combustible ont pratiquement repris leur place initiale. Ils prennent alors appuis les uns sur les autres pour résister à la poussée de la gaine. On parle alors de contact fort entre pastille et gaine. A ce stade, les vitesses de dilatation du combustible et de fluage de la gaine s'équilibrent. Par la suite, la dilation de la pastille impose ses déformations à la gaine qui voit son diamètre ré-augmenter.

II.4.4 Evolution chimique du système avec le temps

Comme énoncé précédemment, une réaction nucléaire peut, dans certaines configurations, conduire à la création d'éléments non-initialement présents dans le combustible. Ce dernier se voit alors, en fonction de l'avancement de son exploitation, évoluer chimiquement de manière qualitative et quantitative.

II.4.4.1 Création de nouveaux éléments

Certaines réactions nucléaires engendrent la création d'éléments chimiques non-initialement présents dans la céramique nucléaire : les produits de captures et les produits de fissions (PF). On considère majoritairement les éléments issus de la fission des noyaux lourds présents tels que l'^{235}U et le ^{239}Pu (dans le cas du MOX).

Connaissant les réactions nucléaires engendrant les différents éléments retrouvés post-irradiation, il est possible, après avoir défini qualitativement et quantitativement la composition initiale du système, d'utiliser des modèles prédictifs pour évaluer les proportions d'éléments créés en fonction du taux de combustion.

De tels calculs réalisés grâce au code CESAR 5.3 [42], permettent d'évaluer quantitativement les proportions des différents produits de fission présentes pour un BU donné. Ils prennent également en compte, à l'inverse des données présentées en Figure II.22, l'évolution des PF en fonction de leurs stabilités et décroissances respectives. Des calculs récents ont permis d'obtenir les valeurs présentées en Figure II.26. Ces résultats sont en accord avec de précédents résultats obtenus par Kohli en 1978 [43]. Sept éléments sont prépondérants, quelque-soit le BU : Zr, Mo, Ru, Xe, Cs, Ce et Nd. La réactivité de ces différents éléments fera l'objet d'une attention particulière pour tenter d'identifier un effet potentiel de ces derniers sur le phénomène d'accrochage pastille-gaine.

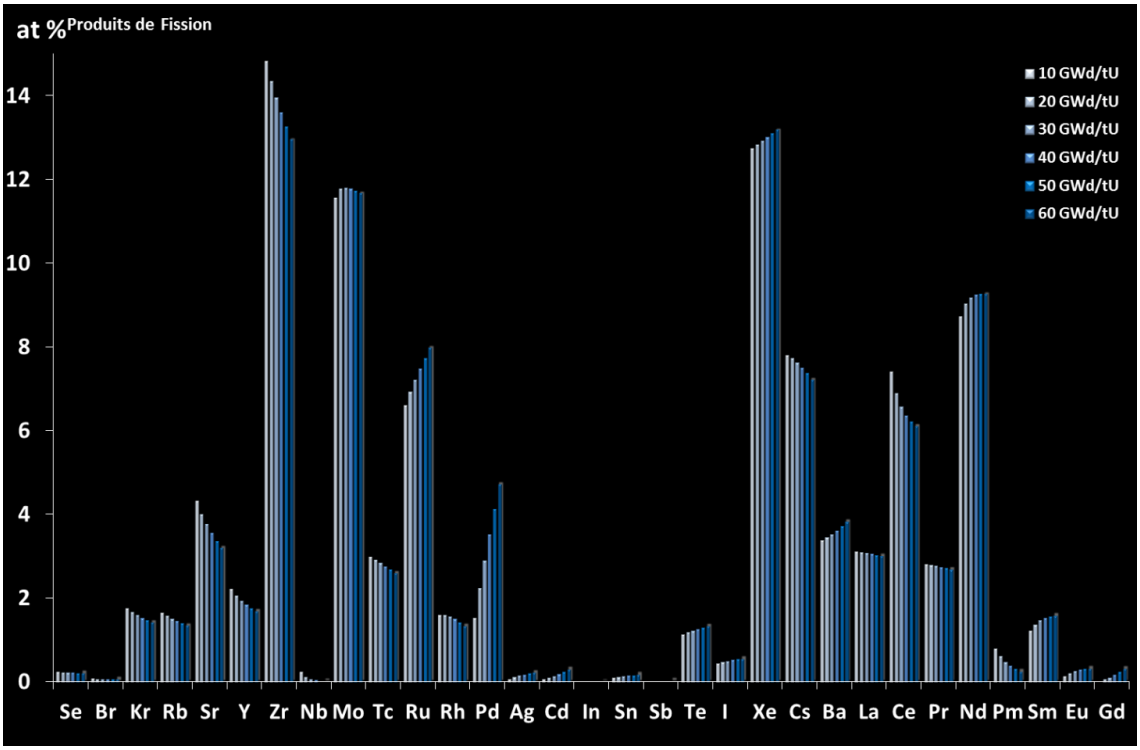


Figure II.26 : Evaluation de l'évolution de la teneur relative des différents PF créés par exploitation d'un combustible UO_2 enrichi à 4,5 % en ^{235}U, en fonction du BU.

II.4.4.2 Evolution locale de la stœchiométrie du combustible

L'augmentation continue de la quantité globale de PF au cours de l'irradiation vient modifier progressivement et localement la stœchiométrie du combustible, engendrant des modifications locales du rapport $\frac{O}{M}$ ainsi que du potentiel d'oxygène. Le rapport $\frac{O}{M}$ est alors défini par l'expression suivante :

$$\frac{O}{M} = \frac{O_{U+Pu} + O_{\sum PF\ oxydes\ (dissouts\ et\ non-dissouts)}}{U + Pu + \sum PF\ \ oxydes\ (dissouts\ et\ non - dissouts)}$$

Une connaissance précise des rendements de fission des différents PF, ainsi que leur état chimique est essentielle à la détermination de ce rapport $\frac{O}{M}$ qui permet ainsi d'accéder aux valeurs du potentiel d'oxygène du combustible pour un BU donné.

La Figure II.27 présente les résultats de Cordfunke et Konings [44] montrant l'évolution du potentiel d'oxygène en fonction du rapport $\frac{O}{M}$, connu pour évoluer en fonction du BU et de la position dans la pastille.

Un écart à la stœchiométrie ne peut être négligé car il impacte notablement plusieurs propriétés de la céramique nucléaire, à savoir : sa conductivité thermique, la redistribution des éléments au sein de ce dernier, ses propriétés mécaniques ainsi que le relâchement des gaz de fission.

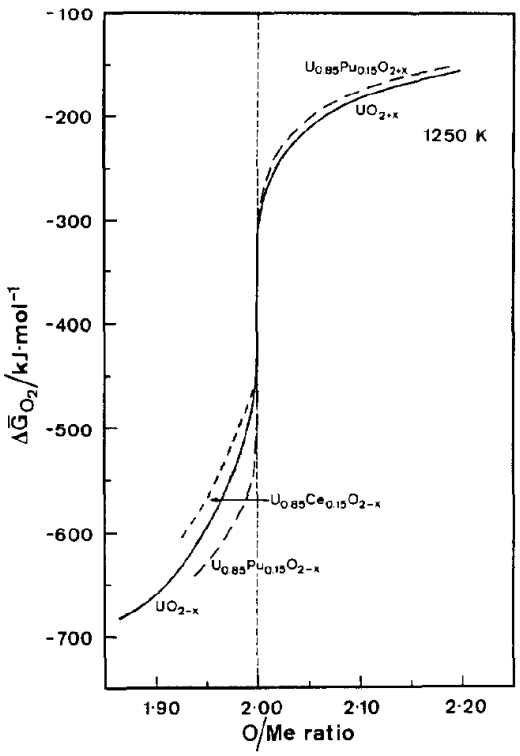


Figure II.27 : Evolution du potentiel d'oxygène d'$UO_{2\pm x}$ à 1250 K en fonction du rapport O/U, d'après [44].

Il joue également un rôle déterminant dans le phénomène d'oxydation de la face interne de la gaine.

On peut alors, en considérant les données prédictives présentées dans le point précédent, avoir une idée relativement précise du bilan oxygène en conditions réacteur. Deux effets antagonistes entrent alors en jeu :

- L'oxydation de la face interne de la gaine fait diminuer la quantité d'O présent dans la pastille et par extension, le potentiel oxygène. Concrètement, un écart à la stœchiométrie de 0,01 (de $UO_{2,01}$ à $UO_{2,00}$ par exemple), équivaut dans ce cas, à la formation d'une couche de zircone dense et homogène de 8 µm d'épaisseur. Une diminution de la stœchiométrie d'UO_2 à 400°C, le conduisant jusque dans le domaine de sous-stœchiométrie extrêmement restreint à cette température, engendrerait très vite une diminution du potentiel d'oxygène du combustible, qui se trouverait alors inférieur à celui du couple Zr/ZrO_2 (-970 $kJ.mol^{-1}$), stoppant ainsi thermodynamiquement la réaction d'oxydation.

- Parallèlement, la fission subie par les actinides engendre une augmentation évidente du nombre de produits de fission présents dans le combustible. La majorité d'entre eux présentent une valence moyenne inférieure à celle de l'U ou du Pu. Ils possèdent par ailleurs une enthalpie libre d'oxydation généralement supérieure à celle des couples U/UO_2 et Pu/PuO_2, conduisant une quantité non négligeable de ces produits de fission à demeurer sous forme métallique. Ceci conduit globalement à une augmentation du rapport O/M et par extension, du potentiel d'oxygène dans le combustible.

En outre, il s'opère en réacteur sous l'influence du gradient thermique radial, une redistribution de l'oxygène dans le combustible par thermo-diffusion (ou effet Soret). Cette redistribution s'effectue dans le sens opposé à celui du gradient thermique [45]. Elle permet ainsi d'alimenter la périphérie du combustible en oxygène, contribuant par conséquent à l'augmentation du potentiel d'oxygène en périphérie de combustible.

Lorsque la valeur de ce potentiel atteint celle de l'oxydation du molybdène, ce dernier commence à s'oxyder et joue le rôle de tampon, maintenant ainsi théoriquement le combustible dans un état proche de la stœchiométrie.

Ces deux effets simultanés ont tendance à se compenser. Ceci a été démontré expérimentalement par mesure du rapport O/M dans des combustibles UO_2 présentant de forts taux de combustion. Les auteurs ont ainsi montré que la pastille reste légèrement sous-stœchiométrique, en particulier dans la zone HBS qui possède un taux de combustion local beaucoup plus important que le reste de la pastille, et dont le potentiel d'oxygène demeure quasi-constant (valeur proche de -450 $kJ.mol^{-1}$ à 750 °C) [46].

II.4.4.3 Comportement des produits de fission et impact potentiel

De la même manière que tous les autres composés, les différents atomes créés durant l'irradiation du combustible (que ce soit par fission ou capture neutronique) possèdent un comportement qui leur est propre, largement influencé par leurs environnements physico-chimiques.

On pourra par exemple retrouver les trois états physiques de la matière selon les éléments, de même que divers états chimiques propres aux conditions de température et de pression auxquelles ils sont soumis. La Figure II.28 recense les différents états physiques et/ou chimiques possibles des produits de fission majoritairement présents au sein du combustible [47].

Outre les possibles états physiques et/ou chimiques de ces éléments, ces derniers obéissent aux mêmes lois comportementales que leurs homologues naturels, c'est-à-dire qu'ils peuvent, par exemple, migrer sous l'action de gradients de potentiels chimiques ou thermiques notamment. Il apparait alors légitime de s'intéresser à l'influence potentielle des produits de fission majoritaires présents à l'interface pastille-gaine.

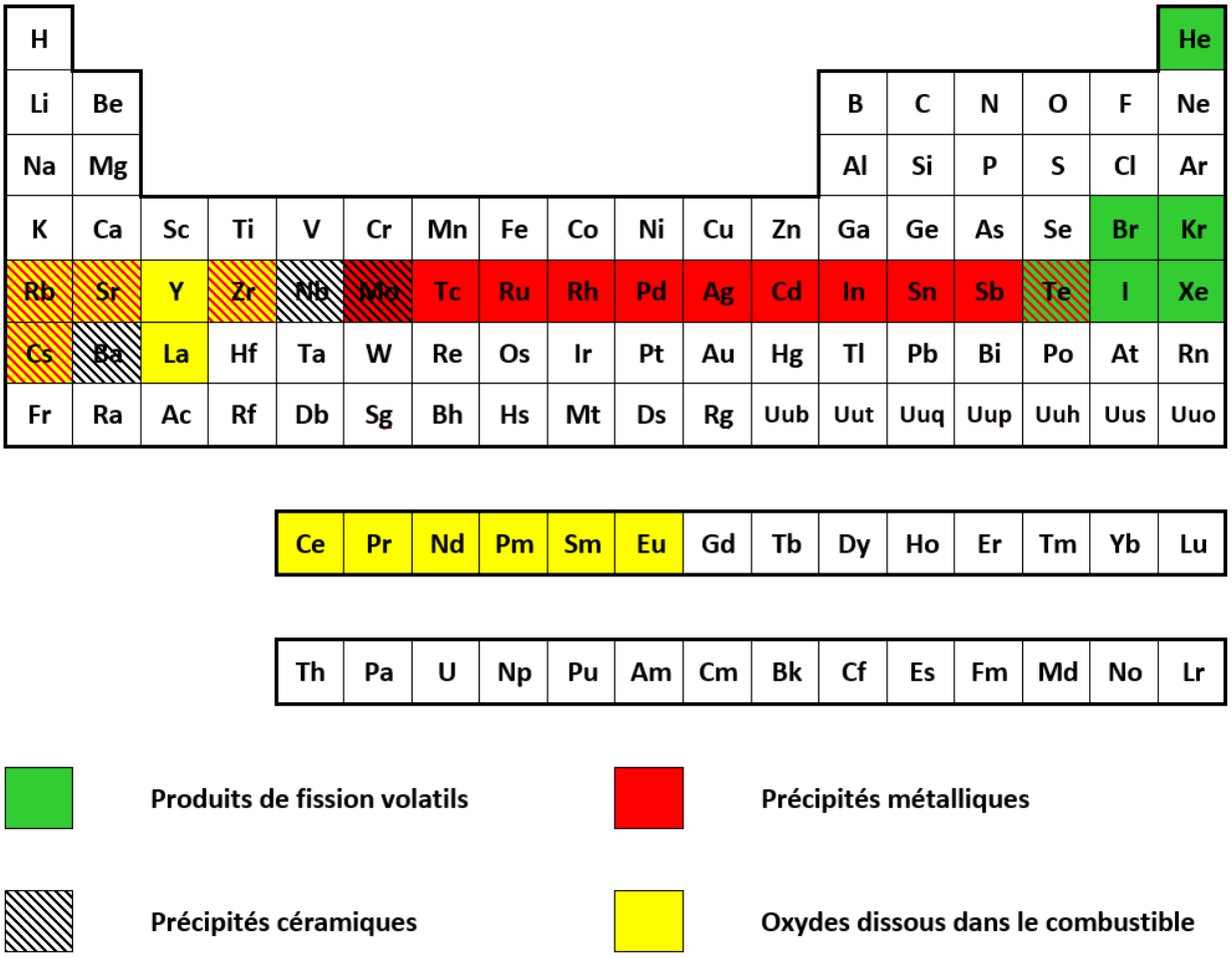


Figure II.28 : Etat(s) chimique(s) des produits de fission majoritairement présents dans le combustible, d'après [45].

Un petit nombre d'études se sont notamment intéressées à l'influence du Cs présent à cette interface. Ce dernier possède une mobilité non négligeable au sein du combustible. En effet, ce dernier va préférentiellement migrer vers les zones froides, en périphérie du combustible par exemple, essentiellement sous forme liquide ou gazeuse (par association avec l'iode sous forme de CsI dans ce dernier cas). Dans son étude sur la réactivité entre le Zy-2 et les produits de fission simulés, Kohli [48] a par exemple observé la formation d'une couche très adhérente à la surface d'échantillons de Zy-2 en présence de Cs_2O, constituée d'un mélange de ZrO_2 et d'un composé ternaire Cs-Zr-O. Il qualifie également cette couche de protectrice vis-à-vis d'autres composés pouvant affecter le métal. Cette observation fut également réalisée par Romeo et Wolff [49], suite à la mise en contact d'un échantillon de Zy-2 pré-oxydé (pré-oxydation de 72 h à 400 °C et 100 bar) avec une pastille d'UO_2 additionnée, soit de Cs_2O, soit d'uranate de césium. Bazin *et al.* [50] font également le même constat après observation de crayons irradiés en réacteur. L'interface réactionnelle est cependant constituée dans leur cas, d'un mélange U-Zr-Cs-O. Romeo et Wolff [49] écartèrent dans leur cas, après caractérisation, la présence de Cs au sein de la couche réactionnelle (contrairement à ce qui fut observé sur échantillons irradiés en réacteur). Ils émirent l'hypothèse d'une diffusion externe du Zr comme cause principale d'accrochage dans leur configuration de simulation expérimentale. Devant ces différentes observations, il apparait que le Cs pourrait potentiellement jouer un rôle dans l'accrochage combustible-gaine. Quelques compléments d'information permettant de préciser l'origine de la présence du Cs en réacteur sont présentés en point II.7.

En réacteur, la présence de rayonnements induit un certain nombre de transformations au sein des matériaux (ionisation, transmutation, déplacement d'atomes, fission, …). Elles ont pour conséquences des modifications notables de la microstructure et de la composition, conduisant à une modification ainsi qu'à l'évolution de leurs propriétés.

II.5.1 Des interactions fonction du type de rayonnement

II.5.1.1 Les photons γ

L'interaction photon – matière conduit à des résultats relativement variés, essentiellement fonction de l'énergie du photon ainsi que de la densité électronique du matériau impacté. La majeure partie de ce type d'interaction peut être résumée à une ionisation de l'élément cible, avec éjection d'un ou plusieurs photoélectron(s).

II.5.1.2 Les électrons

Les électrons interagissent de deux manières différentes avec la matière. Dans le cas général, ils réagiront avec les électrons du cortège électronique de chaque atome rencontré, induisant de ce fait des phénomènes d'ionisations.

Ils peuvent également entrer en interaction avec des ions ou des noyaux atomiques en leur transférant de l'énergie. Dans le cas où la quantité d'énergie transmise est supérieure à une valeur seuil (généralement quelques centaines de keV pour une énergie seuil de l'ordre de la dizaine de keV), il y a possibilité de déplacer l'atome ou l'ion, hors de son site cristallin. On induit ainsi un dommage d'irradiation.

II.5.1.3 Les neutrons

On distingue deux types de réactions pouvant être induites par interactions des neutrons avec la matière.

Le premier est celui des réactions nucléaires. On y trouve notamment la réaction de fission : scission d'un noyau atomique suite à la capture d'un neutron l'ayant rendu instable. D'autres réactions nucléaires plus exotiques peuvent également survenir. La réaction de type (n,α) par exemple, conduit à la formation d'un atome d'He suite à la capture neutronique par un noyau. La capture d'un neutron peut également conduire à la réaction de transmutation suite à une désexcitation β de l'atome concerné.

Les interactions élastiques constituent le second type de réaction neutron – matière. Dans ce cas, il y a transmission d'énergie entre le neutron et l'atome impacté qui, comme dans le cas des électrons, peut induire un déplacement atomique au-delà d'un certain seuil énergétique. Les neutrons apparaissent dans ce cas, eux aussi capables d'induire un dommage d'irradiation.

II.5.1.4 Les ions

Le phénomène d'interaction ion – matière est relativement complexe et fortement dépendant de leur énergie, de leur masse, de leur degré d'ionisation ainsi que des atomes avec lesquels il interagit. On distingue ainsi globalement deux types de configurations particulières (Figure II.29) [51].

• *Freinage électronique*

En tout début de parcours, la section efficace d'interaction d'un ion fortement énergétique avec les autres *nuclei* se trouve très faible. L'ion est ainsi capable de parcourir une distance relativement importante dans le matériau. Il engendre néanmoins sur son parcours une quantité massive de collisions provoquant la création d'un endommagement et d'une élévation de température localement très importants (mais difficilement quantifiables) (Figure II.29.d). Dans le cas d'ions lourds fortement énergétiques, ce régime spécifique de freinage électronique est appelé « pointe thermique ».

A l'issue de la pointe thermique, l'énergie de l'ion est toujours considérée comme relativement élevée. Sa vitesse est, à ce stade, comparable à celle des électrons des cortèges électroniques. L'interaction aura par conséquent préférentiellement lieu entre les électrons et l'ion, conduisant à de très fortes ionisations sur le parcours de ce dernier. On parle alors de freinage électronique (Figure II.29.e). Ce type d'interaction n'engendre que très peu de dommages observables dans les métaux, à l'inverse des céramiques.

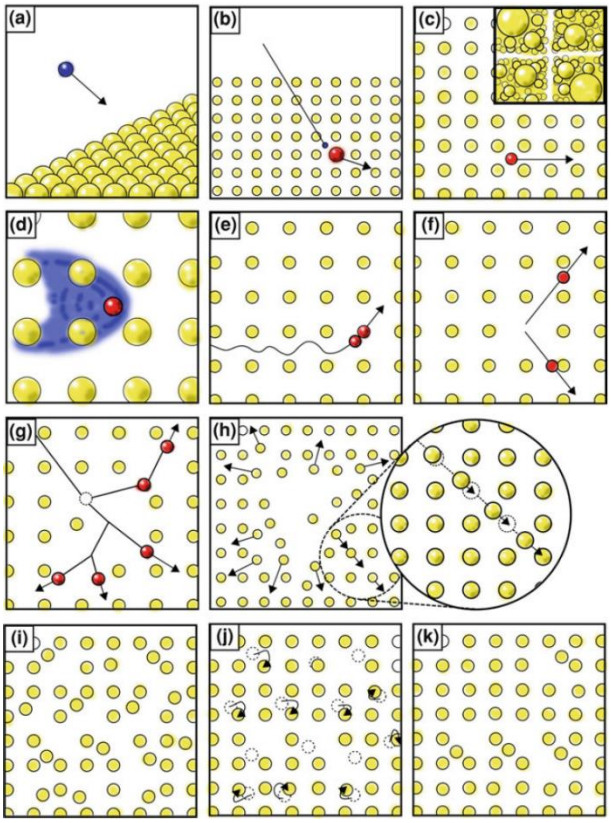


Figure II.29 : Représentation schématique des différents stades d'évolution d'une cascade de collisions, d'après [51].

• *Freinage balistique*

En fin de parcours, l'ion incident interagit de manière élastique avec les atomes cibles. Le système est alors dans une configuration de chocs internucléaires dénommé freinage balistique. Lors de cette interaction nucléaire, l'ion incident transmet une partie de son énergie à l'atome choqué (Figure II.29.e) qui pourra lui-même transmettre une certaine quantité d'énergie à un atome adjacent (Figure II.29.f,g). On parle alors de cascade de collision (Figure II.29.g,h).

II.5.2 Réactivité des matériaux sous irradiation

II.5.2.1 Neutrons

Le premier effet observé de l'irradiation neutronique sur le Zr et ses alliages fut la création de boucles de dislocation interstitielles et lacunaires. Riley et Grundy [52] ont notamment mis en évidence l'apparition de boucles de dislocation dans du Zr et du Zy-2 après une irradiation neutronique à 400 °C, caractérisée par un flux moyen d'environ $3{,}5.10^{13}$ neutron.cm^{-2}.s^{-1} et une fluence de 10^{20} neutron.cm^{-2}. On estime à l'heure actuelle, que ces boucles se définissent par un diamètre moyen compris entre 10 et 50 nm et une densité de répartition de 10^{21} à 10^{23} boucles.m^{-3} environ [5]. La texture cristalline du gainage combustible (provenant de sa structure cristallographique et de sa mise en forme), induit une anisotropie de montée des dislocations qui engendre à terme, un allongement longitudinal préférentiel du gainage appelé « croissance » [5]. Outre la texture initiale du matériau, les sollicitations mécaniques sont également sources d'apparition de directions préférentielles de montées de dislocations. La déformation engendrée dans ce cas est appelée « fluage d'irradiation » [5].

Griffiths *et al.* [53,54] ont, quant à eux, mis en évidence un phénomène de dissolution et redistribution des précipités intermétalliques $Zr_2(Ni,Fe)$ et $Zr(Cr,Fe)_2$ initialement présents dans les matrices métalliques du Zy-2 et du Zy-4 sous l'effet d'une irradiation neutronique de fluence comprise entre 10^{21} et 10^{22} neutrons.cm^{-2} à des températures proches de 400 °C. Ce phénomène participe partiellement à la dégradation de la tenue à la corrosion

de ces alliages [5]. Ils ont également noté l'apparition de précipités à base de Sn, qu'ils attribuent à une diffusion facilitée sous irradiation.

Lunde et Videm [55] notent avec étonnement, un accroissement de la vitesse de corrosion du Zy-2 sous irradiation neutronique en milieu aqueux à 240 °C. En se basant sur les conclusions de Le Surf et Bryant [56], ils attribuent cette accélération de la cinétique de corrosion à la présence d'oxygène dissout dans le milieu aqueux (aucune accélération n'ayant été observée en milieu anaérobie). Burns [57] aboutit également à la même conclusion en observant une accélération de la corrosion avec le taux d'oxygène pour un flux neutronique constant. Il semble donc que l'irradiation neutronique ait un effet important sur la résistance à la corrosion du Zy-2 sous atmosphère oxygénée.

II.5.2.2 Rayonnement gamma

Comme évoqué précédemment, les rayonnements gamma n'engendrent essentiellement que des ionisations dans les matériaux. Compte tenu de la capacité de relaxation extrêmement rapide de ce type de défaut, on peut considérer que les métaux ne sont pas impactés significativement par ce type de rayonnement [5].

Néanmoins, dans le cas de matériaux à liaisons ioniques comme les céramiques, l'effet est particulièrement notable. Il est ainsi possible d'observer une dégradation des propriétés isolantes d'une céramique soumise à un rayonnement gamma, notamment par effet de photo-électroconduction (éjection d'un électron de son orbitale ionique vers la bande de conduction) [5].

Dans leur étude sur le comportement de films d'oxydes de Zr et de Zy-2 sous irradiation gamma (dose de 2.10^9 rad à 100 °C), Harrop *et al.* [58] ont conclu à un effet négligeable des rayons gamma sur la tenue à la corrosion du Zr et du Zy-2.

II.5.2.3 Electrons

L'irradiation électronique produit sensiblement les mêmes effets que l'irradiation neutronique sans pour autant engendrer le même taux d'activation. Les électrons sont d'ailleurs à ce titre, utilisés quelquefois comme simulant des neutrons [59]. Contrairement à ces derniers, les électrons n'engendrent pas de cascades de collisions, mais seulement des pairs de Frenkel [59,60]. Cette création de défauts conduit alors à la formation de boucles de dislocations de natures interstitielles et lacunaires, l'existence de ces dernières étant néanmoins contestée [59,60]. Buckley et Manthorpe [61] ont notamment mis en évidence l'apparition de ces boucles de dislocations interstitielles dans du Zr-2,5Nb après une irradiation électronique de fluence $1{,}32.10^{20}$ e.m^{-2} à 500 °C. Hellio *et al.* [62] ont également observé l'apparition de telles boucles, notamment dans du Zy-4, après une irradiation électronique de fluence $4{,}5.10^{26}$ e.m^{-2} entre 400 °C et 700 °C.

Après avoir irradié des échantillons de Zy-2, aux électrons de 10 MeV pour une fluence de $3{,}8.10^{25}$ e.m^{-2}, Woo *et al.* [59] ont réalisé des essais de corrosion sous atmosphère humide à 300 °C sur ces mêmes échantillons. Ils ne notent toutefois pas de différences significatives entre les résistances à la corrosion des échantillons, qu'ils aient été irradiés ou non, constat qu'ils qualifient de similaire aux résultats observés sur des échantillons de Zy-4 post-irradiation neutronique.

II.5.2.4 Ions

Les ions peuvent être considérés comme les particules pouvant causer le plus de dégâts structuraux dans les matériaux. En effet, comme présenté précédemment, ils engendrent en fin de parcours, des cascades de collisions dans le matériau cible créant ainsi un nombre important d'interstitiels et de lacunes dans le réseau cristallin. Cette altération du matériau n'étant pas sans conséquences, de nombreuses études ont été menées sur l'impact de l'irradiation ionique vis-à-vis de la réactivité des matériaux.

• *Création de boucles de dislocation*

Plusieurs études exploitant des analyses en microscopie électronique en transmission (MET) sur des échantillons irradiés aux ions ont mis en évidence l'apparition de boucles de dislocations dans des conditions particulières. C'est notamment le cas de Lee et Koch [63], qui ont constaté l'apparition de boucles de dislocations dans une matrice de Zircaloy-2 irradiée aux ions Ni^{2+} à 5 MeV jusqu'à une fluence de 7.10^{16} ions.cm^{-2} entre 300 °C et 600 °C. Hengstler-Eger *et al.* [64] ont également fait le même constat sur des échantillons de M5, avec des ions Zr^{4+} de 40 MeV pour une fluence de 3.10^{15} ions.cm^{-2} à 300 °C. D'après ces premiers constats, les ions sont capables de produire qualitativement le même type de défaut que les électrons ou les neutrons.

• *Amorphisation*

La création de boucles de dislocations n'est pas le seul effet observé dans ces conditions expérimentales. En effet, Johnson *et al.* [65] ont notamment mis en évidence par MET, l'amorphisation d'échantillons de Fe, Ni et d'un acier inoxydable 316 bombardés aux ions Dy^{+} de 20 keV jusqu'à une fluence de 10^{17} ions.cm^{-2}. Ils notent cependant que les structures cristallines de certains échantillons peuvent basculer sur des structures métastables compactes intermédiaires, avant le stade de l'amorphisation.

Ce phénomène a notamment été mis en évidence dans du Zircaloy-4, lors de l'amorphisation des précipités intermétalliques $Zr(Fe,Cr)_2$ sous bombardement ionique. En effet, suite aux constats similaires faits après irradiations neutroniques, Lefebvre et Lemaignan [66,67] ont étudié l'amorphisation de ces mêmes précipités sous irradiation aux ions lourds. Ils ont alors mis en évidence ce phénomène d'amorphisation après deux irradiations ioniques distinctes. La première concernait une irradiation aux ions Kr^{8+} à 97,5 MeV pour une fluence de l'ordre de 10^{16} ions.cm^{-2} à 600 °C. La seconde a été réalisée avec des ions Ar^{8+} de 127 MeV, à des températures comprises entre 40 et 500 °C et pour une fluence équivalente à la précédente.

• *Diffusion accélérée*

On peut alors intuitivement supposer que cette déstructuration, dans certains cas partielle du matériau, n'est pas sans conséquence sur sa réactivité. En effet, Dienes et Damask [68] ont mis en évidence un phénomène de diffusion accélérée dans des échantillons irradiés de Cu_3Au. Ils attribuent cette accélération à la création de défauts ponctuels permettant l'augmentation de la mobilité des espèces [41,68]. On introduit alors le concept de mécanismes de diffusion athermiques pour rendre compte des propriétés de transport sous irradiation [69].

• *Oxydation accélérée*

La cinétique d'oxydation d'un matériau étant dans certains cas dictée par la capacité de l'oxygène à diffuser vers le cœur de celui-ci, il semble probable qu'un matériau déstructuré, par exemple amorphe, puisse s'oxyder plus rapidement que le même matériau pris dans son état standard. C'est notamment ce qu'ont observé Asami *et al.* [70] sur des échantillons amorphes et cristallisés d'un alliage $Zr_{33}Ni_{67}$ (Figure II.30).
Cependant, l'amorphisation complète du matériau est un cas extrême. En conditions réacteur, seuls les premiers microns de la face interne de la gaine se trouvent affectés par l'implantation des PF. En pratique, les dégâts engendrés par le bombardement ionique n'affectent que les 8 premiers microns environ.

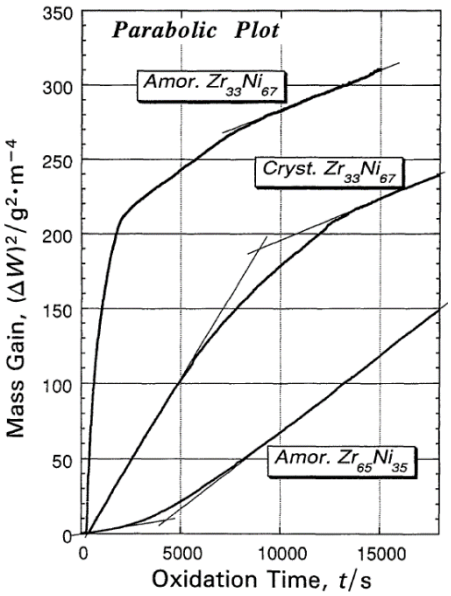


Figure II.30 : Evolution du carré de la prise de masse en fonction du temps d'échantillons amorphes de $Zr_{33}Ni_{67}$ et $Zr_{65}Ni_{35}$ et pré-cristallisé de $Zr_{33}Ni_{67}$ oxydés sous air à 800 K, d'après [70].

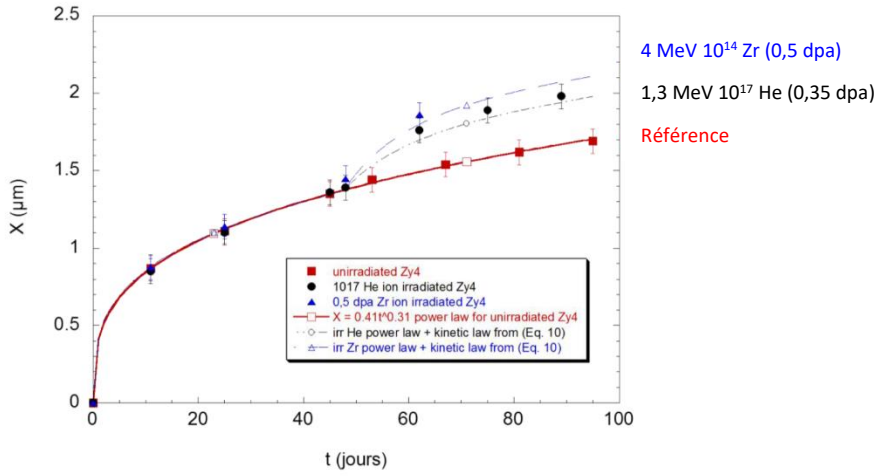


Figure II.31 : Cinétiques d'oxydation du Zy-4 irradié ou non aux ions Zr et He d'après [71].

Verlet [71] a notamment étudié l'effet d'une irradiation des premiers micromètres d'échantillons de Zy-4 sur leur cinétique d'oxydation. Il a pour cela irradié des échantillons métalliques pré-oxydés avec deux types d'ions différents (He et Zr), dans des conditions permettant d'aboutir à deux taux d'endommagements distincts. La Figure II.31 présente la comparaison des cinétiques d'oxydation de ces deux échantillons à celle de l'échantillon vierge. Il apparait que la cinétique d'oxydation des échantillons irradiés est plus rapide que celle de l'échantillon vierge et dépendante du taux d'endommagement.

Bérerd *et al.* se sont également intéressés à la modification de la cinétique d'oxydation du Zr dans des conditions proches des conditions présentes en face interne de gaine. Au cours de sa thèse, N. Bérerd a étudié l'oxydation du Zr sous irradiation aux PF. Les expériences réalisées à l'ILL, consistaient à mettre en contact une fine feuille de Zr (2 µm) avec une couche mince d'UO_2 (270 nm) déposée sur un substrat de Ti. L'ensemble était maintenu à 10^{-3} Pa d'O_2 et irradié aux neutrons thermiques (5.10^{14} neutrons.cm^{-2}.s^{-1}) pour provoquer la fission de l'uranium et l'irradiation du Zr par les PF ainsi générés, permettant à la température de l'échantillon de s'élever à 400 °C environ par dépôt d'énergie [39].

En comparaison avec des échantillons oxydés hors irradiation à 350 °C, 400 °C et 450 °C sous 5.10^{-3} Pa d'air sec qui possèdent une cinétique d'oxydation parabolique, la cinétique d'oxydation de l'échantillon sous irradiation apparait quasiment linéaire (Figure II.33). Cela signifie que la cinétique de croissance de l'oxyde à la surface du matériau n'est plus régie par la diffusion de l'oxygène au travers de cette dernière. Les auteurs attribuent cette différence de comportement à la présence de nombreux défauts créés par l'implantation des PF [72].

Du fait des altérations morphologiques et structurales de l'échantillon en feuille mince précédent, il fut impossible de réaliser des caractérisations *post-mortem*. Ainsi, afin de mettre en évidence l'influence des dégâts d'irradiation sur la cinétique d'oxydation du Zr, Bérerd *et al.* [39] ont simulé une irradiation aux PF par des ions Xe. L'expérience a été réalisée au GANIL dans des conditions relativement similaires aux précédentes (480 °C sous 5.10^{-3} Pa d'air sec). Une feuille de Zr de 6 µm a ainsi été bombardée aux ions Xe^{19+} de 50 MeV. Bien que les taux d'endommagements respectifs simulés par SRIM soient équivalents ($7{,}5.10^{-5}$ dpa.s^{-1} pour les ions Xe^{19+} et $8{,}7.10^{-5}$ dpa.s^{-1} pour les PF), et que la fluence soit inférieure (5.10^{15} ions.cm^{-2} pour le Xe^{19+} contre $3{,}7.10^{16}$ ions.cm^{-2} pour les PF), le gain en oxygène est plus important dans l'échantillon de 6 µm que dans l'échantillon de 2 µm (Figure II.34). Les auteurs [39,73] expliquent ce phénomène par le fait qu'à l'inverse des PF qui ont traversé la feuille de 2 µm, les ions Xe^{19+} se sont implantés dans la feuille de 6 µm, créant des cascades de collisions balistiques en fin de parcours qui ont favorisé l'oxydation.

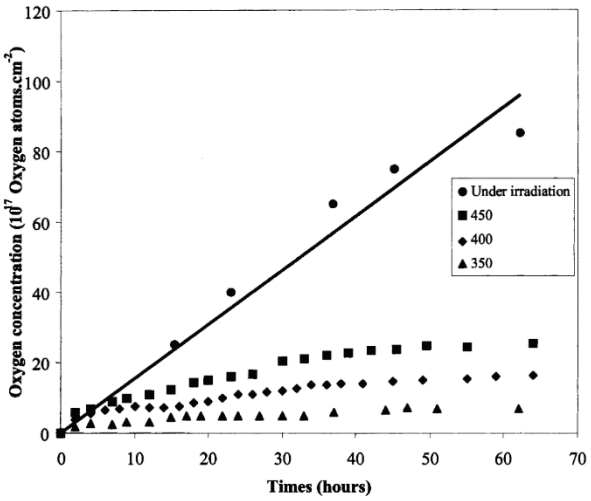


Figure II.33 : Cinétiques d'oxydation d'échantillons massifs de Zr recuits hors irradiation sous 5.10^{-3} Pa d'air sec à 350 °C, 400 °C et 450 °C ; et d'une feuille mince de 2 µm de Zr sous irradiation aux PF générés par fissions dans une couche mince d'UO_2 adjacente par bombardement neutronique en conditions similaires (environ 400 °C sous 5.10^{-3} Pa d'air sec), d'après [72].

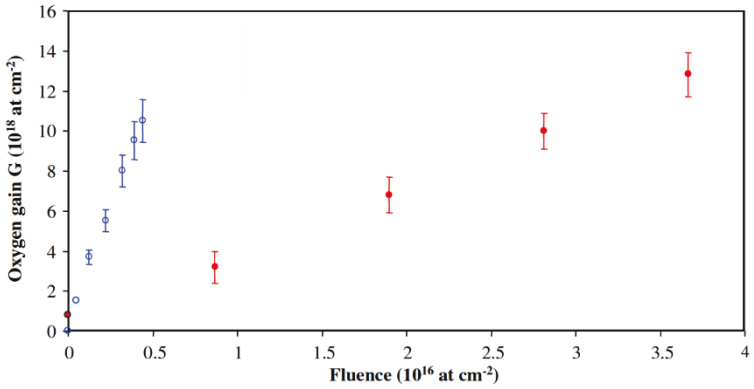


Figure II.34 : Cinétique d'oxydation du zirconium : (symbole o) en feuille mince de 6 µm irradiée aux ions Xe^{19+} de 50 MeV sous flux de 2,6.10^{10} ions.cm^{-2}.s^{-1} au GANIL (IRRSUD) [Bérerd 2005]; (symbole •) en feuille mince de 2 µm irradiée aux produits de fission sous flux de 1,5.10^{11} FF.cm^{-2}.s^{-1} à l'ILL [39] synthétisée par Do [73].

Bérerd *et al.* [39,74] confirment cette hypothèse grâce à une expérience réalisée à l'IPNL dans laquelle ils ont étudié l'oxydation de feuilles minces de Zr sous irradiation aux ions Ar. Les feuilles minces de 2 et 6 µm, portées à 480 °C sous 5.10^{-3} Pa d'air sec, sont irradiées aux ions Ar^{2+} et Ar^{3+} de 4 et 9 MeV. Comme le montre la Figure II.32, l'épaisseur d'oxyde déterminée par NBS (Nuclear Backscattering Spectroscopy) double lorsque les ions s'implantent dans le matériau.

Ces résultats attestent de la validité de l'hypothèse selon laquelle l'oxydation de la face interne de la gaine par le combustible, serait favorisée par l'irradiation aux PF.

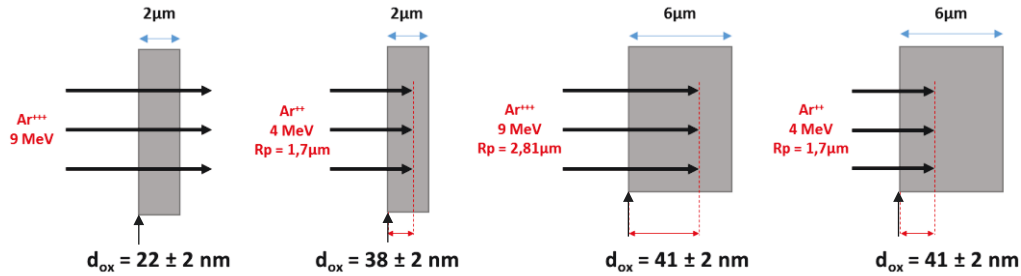


Figure II.32 : Schéma représentatif de l'expérience d'oxydation de feuilles de Zr sous irradiation aux ions Ar, montrant l'effet de l'implantation des ions dans la cible d'après [74].

• *Transition de phase*

Outre le fait que l'irradiation ionique est capable d'accélérer la cinétique d'oxydation du zirconium, elle modifie également la nature cristallographique de l'oxyde formé. Les travaux d'Adam et Cox [75,76] ainsi que ceux de Wittels et Sherrill [77,78] ont notamment permis de valider l'existence d'une transition de phase monoclinique vers quadratique ou cubique dans la zircone sous irradiation ionique, transition qui demeure inexistante sous irradiation neutronique seule. Dans des travaux postérieurs, Wittels *et al.* [78] confirment ces conclusions en ajoutant que la stabilisation de la phase quadratique/cubique, d'ordinaire stable à haute température, serait due à la présence des PF qui joueraient alors le rôle de dopant.

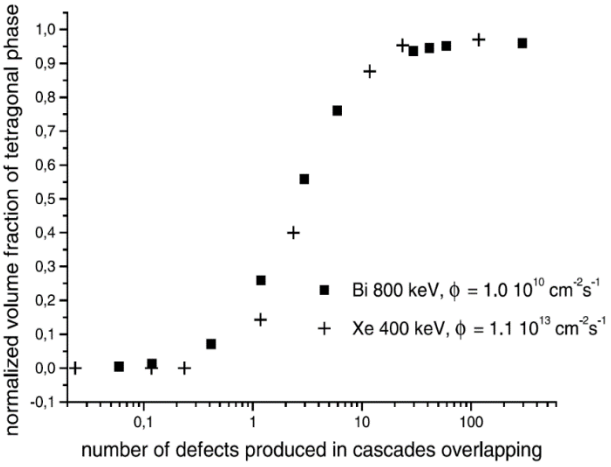


Figure II.35 : Evolution de la proportion de phase quadratique de la zircone en fonction du nombre défauts créés par le recouvrement de cascades de collision, pour des irradiation aux ions Bi et Xe, d'après [81].

Plus récemment, Sickafus *et al.* [79] ont confirmé l'existence d'une transition de phase monoclinique vers une structure de symétrie plus élevée (quadratique ou cubique) après une irradiation d'un échantillon de m-ZrO_2 aux ions Xe^{2+} de 340 keV pour des fluences allant jusqu'à 5.10^{14} ions.cm^{-2} à 120 K.

Appartenant à la famille des gaz rares, le Xe est couramment considéré comme chimiquement inerte. Ces derniers résultats supposent donc que la stabilisation de la phase quadratique/cubique, ne serait pas due à un effet dopant des ions implantés, mais plutôt à la quantité de défauts créée dans le matériau. Les résultats des travaux de Simeone *et al.* [80–83] sur la transition de phase m → t sous irradiation vont dans ce sens. Ils montrent que dans le cas de la zircone, les lacunes d'oxygène (principaux défauts créés par l'irradiation ionique), contrôlent la transformation. Cette dernière apparait alors dépendre de la température, du type d'ion, de son énergie d'incidence ainsi que de la fluence d'irradiation. Cependant, les auteurs mettent en évidence le fait que la fraction de t-ZrO_2 présente à un instant donné ne dépend pas directement de la fluence mais plutôt du nombre de défauts créés par le recouvrement des cascades de collisions, comme le montre la Figure II.35.

II.6 Reactivite des materiaux en conditions reacteur : caracterisation *post*-irradiatoire de l'interface combustible-gaine

La durée d'irradiation d'un crayon combustible étant classiquement de 12 ou 18 mois (selon la gestion mise en place), il n'apparait par conséquent possible d'examiner un crayon combustible qu'après son retrait du cœur et donc son retour à froid. Il est alors essentiel de garder à l'esprit que la configuration de ces échantillons caractérisés à froid, diffère sensiblement de leur configuration réelle à chaud en réacteur. Par ailleurs, chaque crayon étant prélevé au terme d'un ou de plusieurs cycles passés en réacteur, nous ne pouvons disposer que de résultats correspondant à ces différentes échéances, s'échelonnant d'un à six cycles.

Ainsi, les résultats de ces caractérisations seront présentés en deux parties : la première correspondant à la formation de la zircone interne et son évolution conduisant à son accrochage progressif avec le combustible.
La seconde est quant à elle centrée sur l'existence potentielle d'une strate à l'interface zircone interne-combustible pouvant favoriser ce phénomène d'accrochage.

II.6.1 La zircone interne

Nous recenserons dans cette section, les données disponibles sur la caractérisation de la zircone interne, de son stade de formation jusqu'à sa phase de croissance et d'accrochage progressifs avec le combustible.

II.6.1.1 Formation de la zircone interne

Sur la base d'observations métallographiques d'échantillons standards de crayons irradiés 1, 2 et 3 cycles en réacteur, il ressort que l'apparition de la zircone interne n'intervient généralement qu'à partir du deuxième, voire du troisième cycle passé en réacteur (correspondant à un taux de combustion compris entre 20 et 30 GWj.tM^{-1}). Ce constat n'est pas surprenant étant donné qu'il est nécessaire d'avoir un contact entre le combustible et la gaine pour permettre la diffusion de l'oxygène à l'état solide, et que ce contact n'intervient généralement qu'au cours du deuxième cycle en réacteur. La preuve expérimentale de ce contact est fournie par la mesure de la déformation de la gaine (appelé plis primaires) se produisant aux zones inter-pastilles. La couche de zircone observée se présente alors dans un premier temps sous la forme d'îlots de 5 à 8 µm d'épaisseur (à partir de 2 cycles) (Figure II.36), tendant à se développer latéralement jusqu'à couvrir la majeure partie de la surface interne du gainage (après 3 cycles en réacteur). Elle semble à ce stade dense, et présente des interfaces régulières côté combustible et côté gaine, malgré de légères ondulations observables côté gaine. La comparaison de métallographies réalisées sur des échantillons de crayons à combustible UO_2 ou MOX, gainés Zircaloy-4 ou M5®, ne montre pas de différences de faciès significatives de la zircone. Nous pouvons par conséquent considérer la réactivité comme similaire dans chaque cas, tout en notant une précocité d'apparition au droit des amas Pu dans le cas des MOX (taux de combustion local plus élevé, gonflement des amas Pu et contact combustible-gaine plus précoce).

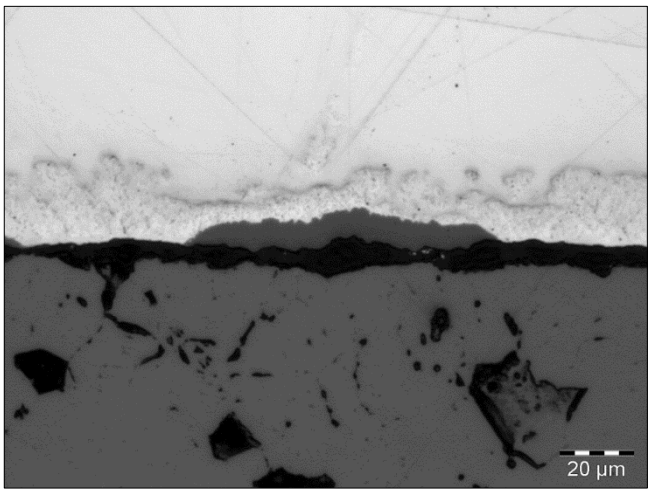


Figure II.36 : Micrographie optique d'un ilot de zircone interne formé à l'interface combustible-gaine d'un échantillon de crayon 3 cycles (37 GWj.tM^{-1}).

Une caractérisation par microsonde électronique, sur un échantillon combustible (UO_2 dopé Cr, gainage M5®) [4], valide en terme de composition chimique l'existence de la zircone. Cet examen met également en évidence la présence d'α-Zr(O) dans une portion du métal sous-jacent s'étendant sur environ 40 µm (Figure II.37).

Pour obtenir d'avantage d'informations sur cette zircone, Gibert [84] s'est intéressée à sa nature cristallographique. Elle a pour cela réalisé un examen de diffraction des rayons X sur un échantillon de crayon UO_2/Zy-4 irradié 3 cycles en réacteur. L'analyse a été réalisée sur une demi-coque de gaine, dont le combustible avait été retiré, qui a été écrasée dans un étau pour fournir une surface relativement plane. Les résultats révèlent que la zircone interne, d'épaisseur moyenne de 8 µm, est exclusivement quadratique (Figure II.38).

Les paramètres de maille correspondant apparaissent néanmoins plus petits que ceux d'une zircone quadratique « classique » stable à haute température (Tableau II.5). Ils demeurent cependant très proches de ceux d'une zircone quadratique formée par irradiation ionique [84].

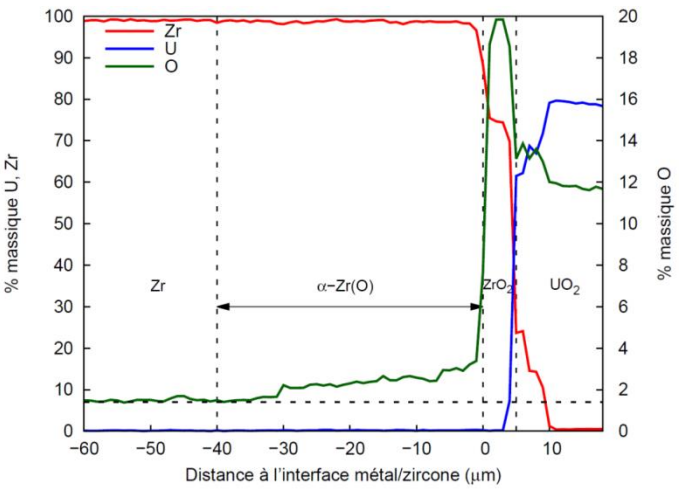


Figure II.37 : Distribution radiale de O, Zr et U à l'interface combustible-gaine d'un crayon UO_2-Cr/M5® irradié 3 cycles, obtenu par microsonde électronique, d'après [4].

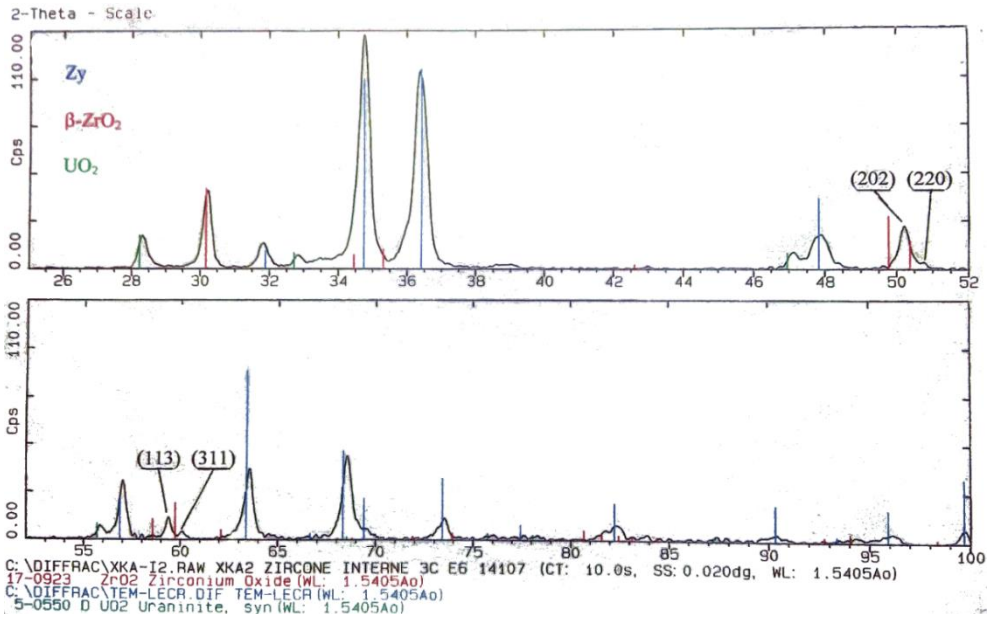


Figure II.38 : Analyse DRX de la couche de zircone interne formée sur une gaine REP 3 cycles, à l'étage 6, d'après [84].

Tableau II.5 : Comparaison des paramètres cristallins de la zircone quadratique d'après [84].

Référence	Paramètres			
Fiche ICDD 42-1164	a = 3,64 Å c = 5,27 Å	V = 69,83 Å^3	Z = 2	ρ = 5,861 g.cm^{-3}
Gibert [84]	a = 3,594 Å c = 5,169 Å	V = 66,8 Å^3	Z = 2	ρ = 6,128 g.cm^{-3}

La nécessité du contact combustible-gaine pour initier l'oxydation, suppose l'existence d'un mécanisme d'oxydation par diffusion de l'oxygène à l'état solide, du combustible vers la gaine [85]. La diffusion des espèces à l'état solide est un mécanisme relativement lent et essentiellement dépendant de la quantité de défauts présents dans le matériau. Compte tenu de l'absence supposée de réactivité observée sur couples de diffusion UO_2/Zr hors irradiation [36–38], il apparait légitime de penser que l'irradiation joue un rôle notable dans la modification de cette réactivité, que ce soit d'un point de vue thermodynamique et/ou cinétique. Sur la base des phénomènes décrits dans les sections précédentes (oxydation et diffusion accélérées sous irradiation ionique), tout porte à croire que les dégâts d'irradiation engendrés par le recul des produits de fission dans la gaine (créant de nombreux défauts ponctuels), favorisent et/ou accélèrent dans un premier temps l'oxydation de la face interne de la gaine.

Cette hypothèse est corroborée par deux constats expérimentaux. Premièrement, l'épaisseur de la zircone interne à ce stade, est équivalente à la profondeur d'implantations des produits de fission dans la gaine. Deuxièmement, des observations métallographiques d'échantillons après 3 cycles ne montrent aucun développement significatif de l'épaisseur de la zircone interne par rapport aux échantillons après 2 cycles ; cela suppose la réapparition d'une limitation thermodynamique et/ou cinétique du phénomène d'oxydation. Nous pensons que cette limitation provient de la réapparition du caractère protecteur de la zircone, suite au retour de la gaine à une cinétique d'oxydation classique, au-delà des premiers micromètres perturbés par les PF.

La structure quadratique métastable de la zircone interne suscite néanmoins l'interrogation. Plusieurs pistes sont proposées pour expliquer sa stabilisation à température ambiante :

- la présence de contraintes de compression,
- une faible taille de grains,
- le rôle de dopant potentiel de certains PF,
- la présence de nombreux dégâts d'irradiation.

II.6.1.2 Croissance et accrochage progressif avec le combustible

A partir du troisième cycle passé en réacteur, la zircone s'épaissit progressivement jusqu'à environ 8-9 µm et tend à couvrir la majorité de la surface interne de la gaine. De manière concomitante, on constate ponctuellement un début d'accrochage entre zircone interne et combustible, malgré la réouverture du jeu (liée à la dilatation différentielle des deux matériaux). On observe alors à froid des ponts de matière entre zircone et combustible. A mesure que la surface de contact entre combustible et zircone augmente, il apparait que la cohésion des deux matériaux est suffisante pour engendrer des déchaussements de grains de combustible (Figure II.39).

Aucun résultat de caractérisation structurale n'est disponible pour des échantillons de crayons REP. Néanmoins, Nogita *et al.* [86,87] ont pu réaliser ce type d'examens sur des échantillons de crayons issus de réacteur à eau bouillante (REB). La conception de ces crayons ainsi que leurs conditions de fonctionnement sont relativement proches des REP.

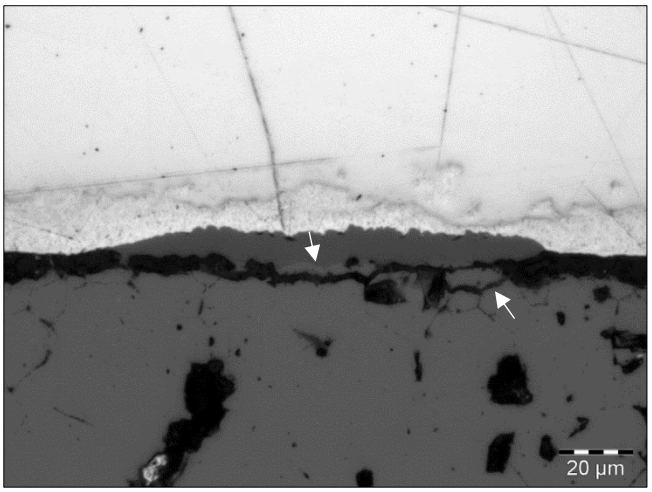


Figure II.39 : Micrographie optique d'un ilot de zircone interne formé à l'interface combustible-gaine d'un échantillon de crayon 3 cycles (37 GWj.tM^{-1}), présentant un cas d'accrochage précoce avec le combustible.

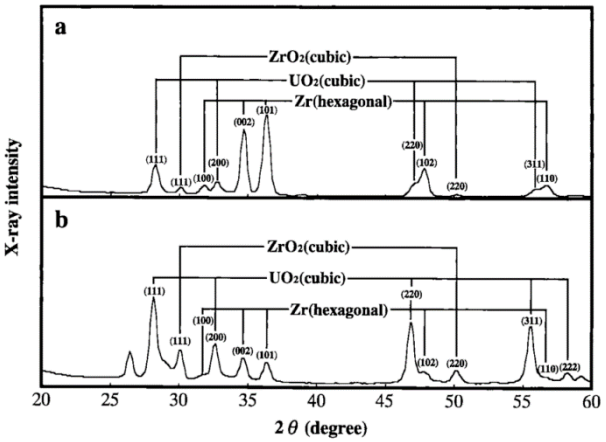


Figure II.40 : Diagrammes de diffraction X de la surface interne d'une gaine, d'échantillons présentant des taux de combustion respectifs de 15 GWj.tM^{-1} (a) et 27 GWj.tM^{-1} (b), d'après [86].

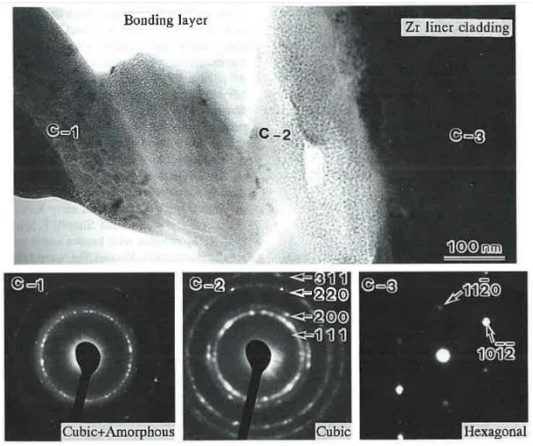


Figure II.41 : Image TEM en champs clair et clichés de diffraction électronique associés de l'interface combustible-gaine, d'un échantillon de crayon REB 49 GWj.tM^{-1}, d'après [87].

On notera toutefois une température d'ensemble légèrement plus basse en sortie (285 °C) que dans le cas des REP (320 °C) [2]. Ainsi, les auteurs ont pu réaliser des examens de diffraction des rayons X (Figure II.40) et de la diffraction électronique par microscopie électronique en transmission (Figure II.41) sur des interfaces combustible-gaine. Dans les deux cas, ils observent que la zircone interne est de structure cubique monophasée. Cette conclusion est à comparer avec celle de Gibert [84] qui avait constaté la présence exclusive de zircone quadratique. Cependant, il est admis que ces deux phases (quadratique et cubique), sont relativement difficiles à distinguer sans une bonne résolution angulaire. La précision des résultats de Gibert [84] porte toutefois à croire que la zircone interne serait de type quadratique.

Un moyen de s'affranchir de ces difficultés d'identification de phases, serait par exemple de caractériser cette interface par spectroscopie Raman, qui permet de mieux distinguer les deux formes cristallographiques en question.

A fort taux de combustion, la morphologie de l'interface combustible-gaine apparait fortement perturbée. On constate alors une interpénétration de la zircone et du combustible, qui se présente en coupe transverse sous la forme de circonvolutions. Ces circonvolutions sont particulièrement observées lorsque le combustible est accroché à la zircone [88] (Figure II.42). En outre, on constate qu'elles sont beaucoup plus marquées au droit d'un amas Pu (dans le cas d'un combustible MOX), ce qui tend à supposer une dépendance directe ou indirecte de cette évolution morphologique avec le taux de combustion et/ou le flux de PF, dont on sait qu'ils sont plus importants au voisinage des amas Pu que dans la matrice UO_2 (Figure II.43).

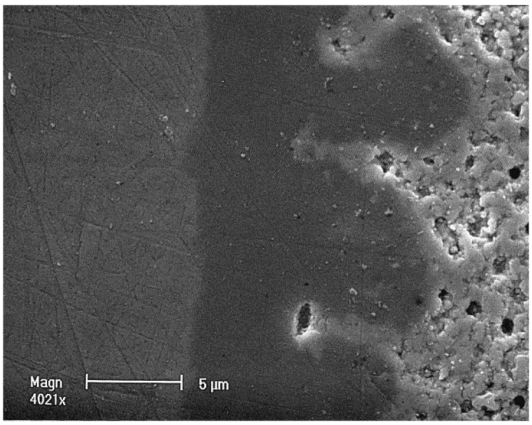


Figure II.42 : Micrographie électronique de l'interface combustible-gaine d'un échantillon de crayon UO_2/Zy-4 irradié 5 cycles, mettant en évidence l'interpénétration de la zircone interne avec le combustible, d'après [88].

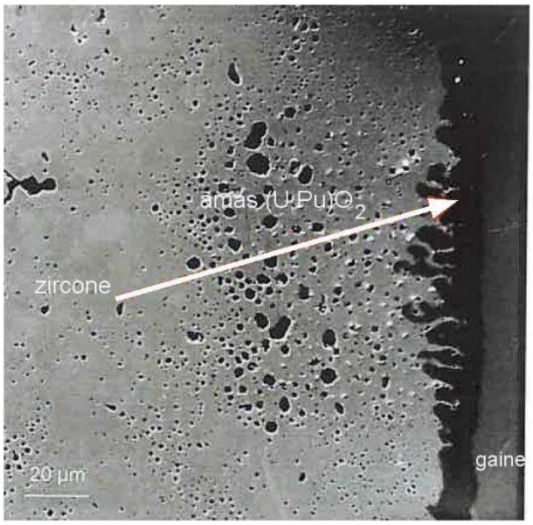


Figure II.43 : Micrographie électronique de l'interface combustible-gaine d'un échantillon de crayon MOX/Zy-4 irradié 4 cycles, mettant en évidence la présence des circonvolutions de la zircone interne en face d'un amas Pu.

Cependant, elles sont aussi observables, dans une moindre mesure, au droit de pores de fabrication [89] (Figure II.44) ou de jeu résiduel ponctuel.

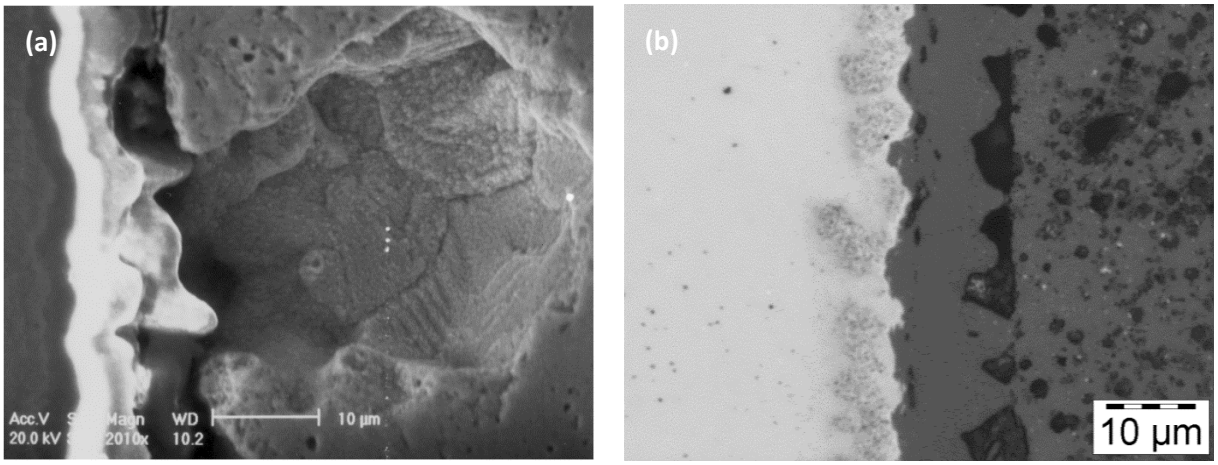


Figure II.44 : Micrographie électronique (a) et optique (b) de l'interface combustible-gaine d'échantillons de crayon UO_2/Zy-4 irradié 5 cycles, mettant en évidence la présence des circonvolutions de la zircone interne en face d'un pore de fabrication (a) et d'un jeu résiduel (b), d'après [89].

A fort taux de combustion, le combustible se restructure sous l'action de l'irradiation pour atteindre l'état dit HBS (High Burnup Structure).

Cette zone se caractérise notamment par des propriétés mécaniques différentes du reste du combustible. Des essais de micro-dureté réalisés à température ambiante, montrent une augmentation locale de la ténacité (environ 3 $MPa.m^{1/2}$ [90] contre 1,5 $MPa.m^{1/2}$ dans le reste du combustible) et une augmentation de la ductilité du matériau. Ces différences peuvent potentiellement être issues de plusieurs contributions :

- la présence d'une forte densité de pores micrométriques,
- une taille nanométrique de grains,
- la présence éventuelle de composés visqueux (lesquels n'ont encore jamais été mis en évidence).

Ainsi, la zone HBS parait susceptible d'accepter une déformation importante. Considérant que l'évolution de ces propriétés est liée à l'irradiation, on peut supposer que les premiers micromètres de la zircone interne, affectés par l'irradiation provenant du combustible, sont sujets aux mêmes types de modifications. La morphologie de l'interface combustible-gaine à fort taux de combustion, pourrait par conséquent découler directement de l'interaction mécanique de ces deux zones, dont l'irradiation aurait induit des modifications notables de leurs propriétés mécaniques.

Néanmoins, des observations métallographiques de l'interface combustible-gaine d'échantillons à taux de combustion moyen, mettent en évidence un accrochage sans présence de circonvolutions. Ce constat suppose par conséquent que cette morphologie interfaciale atypique n'est pas nécessaire à l'accrochage. Nous sommes alors en droit de nous interroger sur la présence éventuelle d'un composé tiers à l'interface, qui pourrait induire cette liaison combustible-gaine.

II.7 Existence d'une strate intermediaire entre zircone interne et combustible ?

Hormis l'apparition de zircone à la surface interne du gainage, des observations expérimentales font état de la présence d'une couche intermédiaire située entre zircone et combustible [91]. Dans les cas où cette couche est constatée, la zircone est systématiquement déjà formée. Cette strate intermédiaire participerait à l'adhérence combustible-gaine en jouant de rôle d'adhésif.

Bazin *et al.* [50,92] font état de la présence de cette couche intermédiaire qu'ils identifient sous deux formes :

- une couche unique poreuse, essentiellement composée d'U et de Zr ainsi que d'une faible quantité de Ba et de Cs [50],
- une couche dense constituée de composés à base d'U, de Zr, d'O et de Cs, côté zircone ; associée à une autre couche plus poreuse, contenant en plus de ces éléments de base, du Pd, du Ba et du Te [50,92].

Cubicciotti *et al.* [93] font un constat relativement similaire suite à la caractérisation de deux types de crayons UO_2/Zy-4. L'un présente un taux de combustion moyen de 13 GWj.tM^{-1} irradié à une puissance linéique n'excédant pas 300 W.cm^{-1}, alors que le deuxième présente un taux de combustion moyen de 28 GWj.tM^{-1}, pour une irradiation à puissance linéique moyenne de 230 W.cm^{-1}. Ils observent alors deux types d'interface combustible-gaine selon l'échantillon observé :

- sur le premier, ils constatent la présence d'une phase (U-O-Cs-Zr-Te) qui jouerait selon eux, le rôle de « ciment » entre la zircone et le combustible,
- sur le second, le combustible apparait directement lié à la zircone.

Les auteurs attribuent dans le premier cas, l'existence de cette phase (U-O-Cs-Zr-Te), au relâchement activé thermiquement de certaines espèces gazeuse comme Cs_2O par exemple. Ils émettent alors l'hypothèse que ce composé pourrait réagir avec UO_2 pour former l'uranate de césium Cs_2UO_4. Adamson *et al.* [94] émettent la même hypothèse en considérant la migration du Cs en périphérie du combustible. Ce constat se rapproche des considérations de réactivité entre ces deux composés hors irradiation [95–98].

De manière similaire, après caractérisation d'un échantillon présentant un taux de combustion de 41 GWj.tM^{-1}, irradié à une puissance linéique de 400 W.cm^{-1}, Kleykamp [99] observe la présence d'une phase (Cs-Zr-O) à l'interface combustible-gaine (Figure II.45). Il suppose alors l'existence de zirconates de césium qui ne peuvent qu'être très difficilement observés du fait de leur forte instabilité chimique.

A nouveau, le programme HBEP [100], qui a analysé des échantillons issus de 82 crayons présentant des taux de combustion moyens compris entre 20 et 80 GWj.tM^{-1}, met en évidence dans certains cas, la présence d'une phase (U-Cs-Zr-O) à l'interface combustible-gaine.

Van den Berghe [101] fait également le même type de constat sur un échantillon de crayon irradié à des puissances linéiques élevées (220 – 320 W.cm^{-1}), présentant un taux de combustion moyen de 23 GWj.tM^{-1}. Il observe une bicouche réactionnelle de type U-Cs-O/Zr-Cs-O à l'interface combustible-gaine (Figure II.46 et Figure II.47). Il relève toutefois une concentration élevée en Cs dans la couche attenante au combustible. Il attribut sa présence à la migration axiale et radiale du Cs due au gradient thermique présent au sein du crayon combustible. Il émet alors l'hypothèse d'une réaction entre le césium et la zircone interne, conduisant à la formation de zirconate de césium Cs_2ZrO_3, considéré comme plus stable thermodynamiquement que ses homologues uranates et molybdates. Le possible état liquide du Cs en périphérie de combustible expliquerait alors la nature ductile de la couche de réaction observée.

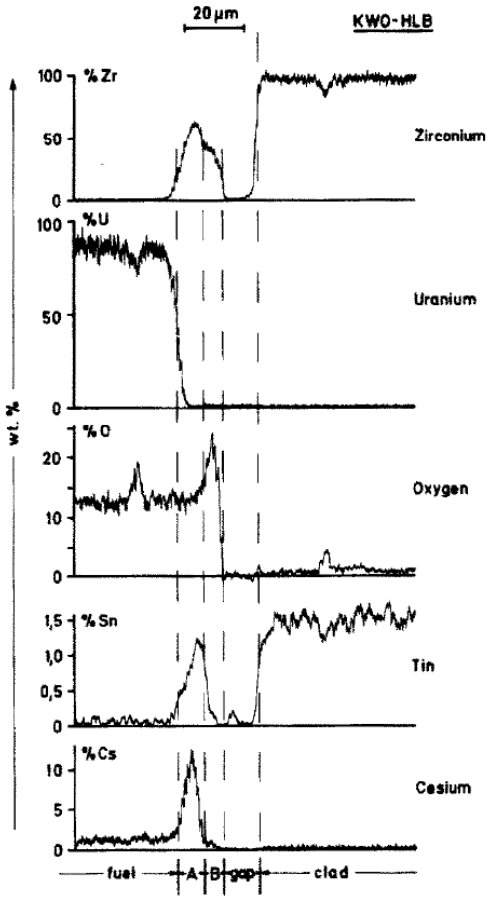


Figure II.45 : Profils radial de concentration de Zr, U, O, Sn et Cs à l'interface, d'après [99].

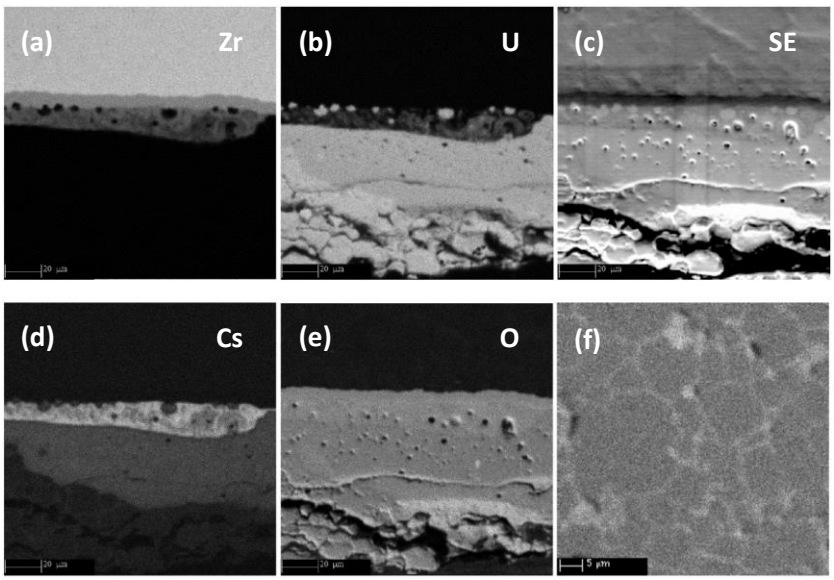


Figure II.46 : Cartographies X de l'interface combustible-gaine, montrant la répartition de Zr (a), U (b), Cs (d) and O (e), issue de la zone du cliché pris en contraste d'électrons secondaire (c). En (f) figure l'enrichissement en Cs des joints de grains observés dans le combustible, d'après [101].

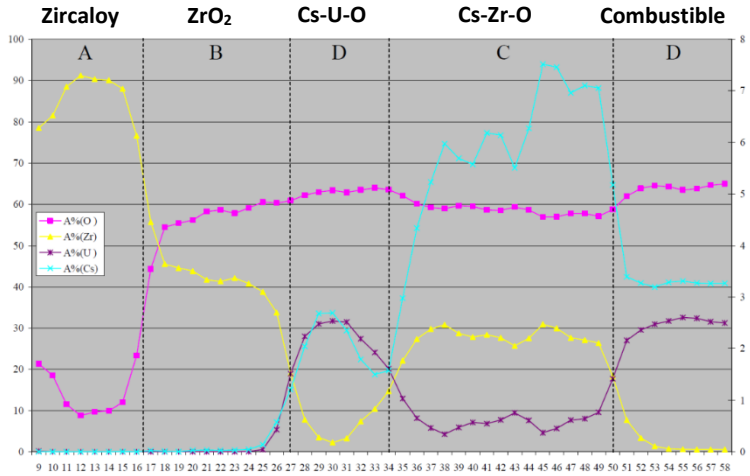


Figure II.47 : Profil radial de concentration de Zr, U, Cs et O mesurés à l'interface combustible-gaine correspondante à la figure 33 d'après [101].

Récemment, après caractérisation d'échantillons de crayons irradiés à 180 $W.cm^{-1}$, pour un burnup compris entre 35 et 53 $GWj.tM^{-1}$, Kim [102] conclut à l'absence de césium dans la couche interfaciale (Figure II.48). Il analyse cette couche comme étant un composé $(U,Zr)O_{2-x}$, sur la base du diagramme de phase ternaire U-Zr-O établi à 1000 °C. Il fait alors l'hypothèse d'une diffusion de l'uranium dans la zircone interne. Un examen approfondi de cette interface apparait alors nécessaire pour permettre de discriminer la présence ou non, de tels composés à l'interface combustible-gaine.

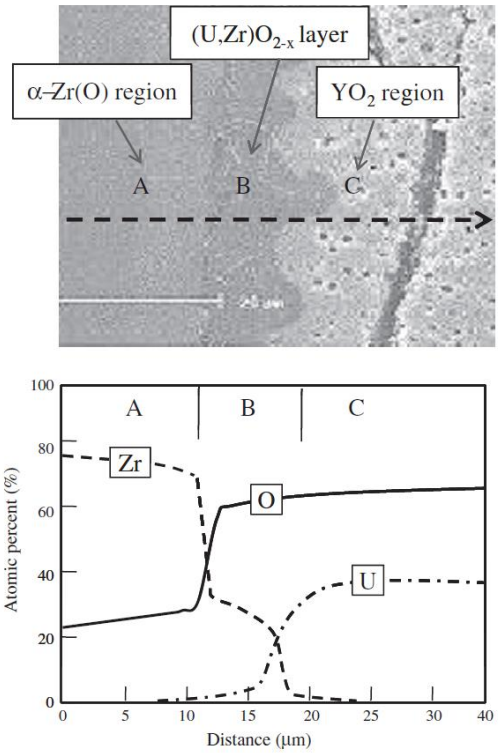


Figure II.48 : Profils radial de concentration de Zr, U et O à l'interface, d'après [102].

Qu'il y ait ou non présence d'une interphase à l'interface zircone|combustible, l'assemblage de deux matériaux, comme la zircone et le combustible dans le cas présent, résulte généralement d'un ou plusieurs phénomènes assez bien définis et théorisés dans la littérature. Afin de poser les bases d'une future réflexion sur les origines de l'accrochage combustible-gaine, nous nous proposons, après une brève description de la terminologie qui sera employée dans ce dernier point, de présenter chacune de ces différentes théories.

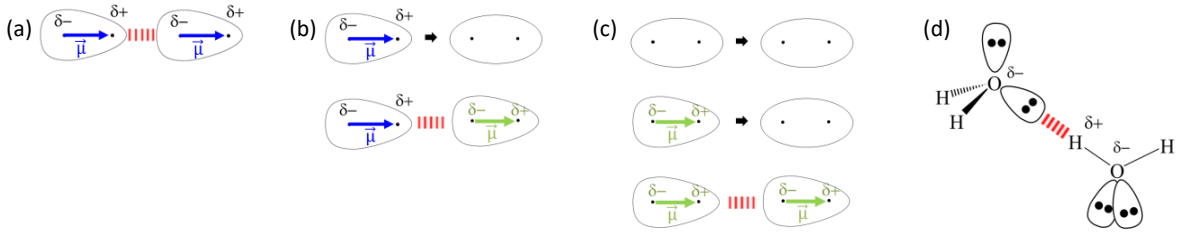
II.8.1 Terminologie

La science de l'assemblage de matériaux emploie deux termes différents selon que l'on parle de l'état *ante*- ou *post*-assemblage [103,104]. Le terme « adhésion » est ainsi utilisé pour qualifier les phénomènes responsables de l'assemblage de deux matériaux. On parlera de ce fait d'énergie et de mécanisme d'adhésion. On emploiera *a contrario* les termes d'adhérence et de force d'adhérence pour qualifier respectivement l'assemblage effectif des deux matériaux et sa résistance à rupture.

Ne nous intéressant essentiellement ici qu'aux mécanismes responsables de l'adhésion combustible-gaine, **seules les théories relatives à l'adhésion des matériaux seront présentées par la suite.** Parmi elles, nous retrouvons trois grandes familles de phénomènes que l'on qualifiera d'ordres physiques, chimiques et mécanique. Les théories associées à ces différents mécanismes sont présentés ci-dessous.

II.8.2 Théories physiques

Les théories physiques rassemblent les mécanismes d'adhésion conduisant à l'établissement de liaisons intermoléculaires entre deux matériaux [104,105]. Elles sont notamment représentées par les liaisons hydrogène et les liaisons de Van der Waals (Keesom, Debye et London) (Figure II.49). Les distances d'interactions associées à ces liaisons étant relativement importantes, ces dernières sont par conséquent qualifiées de faibles énergies (d'un à quelques dizaines de kJ.mol^{-1}).



Keesom
dipôle-dipôle

Debye
dipôle-dipôle induit

London
dipôle induit-dipôle induit

Liaison hydrogène

Figure II.49 : Représentations schématiques des différentes liaisons de faibles énergies existant entre les molécules.
(a) liaison de Keesom, (b) liaison de Debye, (c) liaison de London et (d) liaison hydrogène.

II.8.3 Théories chimiques

Les théories chimiques sont quant à elles relatives aux mécanismes d'adhésion conduisant à l'établissement de liaisons interatomiques entre deux matériaux [104,105]. Elles sont représentées par les liaisons ionique, covalente et métallique (Figure II.50). Les liaisons n'étant que très rarement purement ioniques ou covalentes en possédant un caractère mixte dans la plupart des céramiques, nous emploierons dans ce cas le terme de liaison iono-covalente. Contrairement aux liaisons intermoléculaires, les liaisons interatomiques sont effectives à plus

courte distance. Elles sont par conséquent qualifiées de liaisons fortes (de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de kJ.mol^{-1}) (Figure II.51) [106].

Figure II.50 : Représentations schématiques des différentes liaisons de fortes énergies existant entre les atomes. (a) liaison covalente apolaire, (b) liaison covalente polaire, (c) liaison ionique et (d) liaison métallique.

II.8.4 Théorie mécanique

La théorie mécanique de l'adhésion concerne essentiellement une configuration spécifique des matériaux. Dans ce cas, ces derniers peuvent en effet se trouver assemblés par ancrage physique [104,105,107], dû à une rugosité de surface (initiale ou développée) des deux matériaux (Figure II.52).

II.8.5 Cas de l'interface Zr|ZrO_2

Selon les données disponibles dans la littérature, l'interface Zr|ZrO_2 est composée par la succession d'au moins trois composés différents : Zr, ZrO et ZrO_2 ; l'α-Zr(O) et ses différentes variantes étant rattachées au Zr, puisque issues de la dissolution de l'oxygène dans la maille de Zr initiale sans engendrer de transition de structure majeure. Le mode d'oxydation du Zr étant par ailleurs anionique (diffusion des anions O^{2-} vers le cœur du substrat métallique), un même grain de métal donnera successivement naissance à α-Zr(O), ZrO puis ZrO_2, à mesure que la concentration en O augmentera, comme le montre la Figure II.53 [108]. Cette succession de transitions de phases, au niveau du front d'oxydation, peut ainsi être considérée comme une suite de réactions topotactiques[2], permettant par nature de conserver un certain degré de cohérence entre ces différents réseaux cristallins successifs. Le maintien de la cohésion entre ces différents réseaux cristallins et donc leur adhésion, est alors assuré par un raccordement chimique (liaisons de forte énergie) direct de ces derniers. La nature des composés (métallique et céramique) étant néanmoins très différente, il demeure par conséquent à ce stade difficile de déterminer la nature exacte des liaisons assurant la cohésion de ces différentes interfaces.

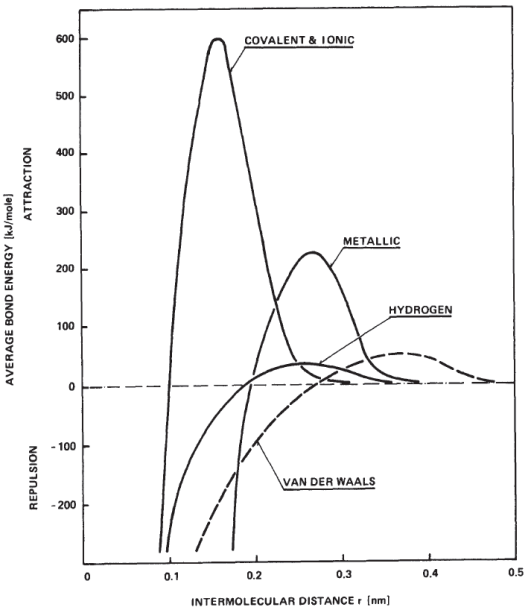


Figure II.51 : Energie et portée des forces intermoléculaires et interatomiques classiques, d'après [106].

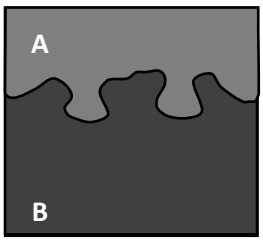


Figure II.52 : Représentation schématique d'une adhésion de deux matériaux (A et B) par ancrage physique.

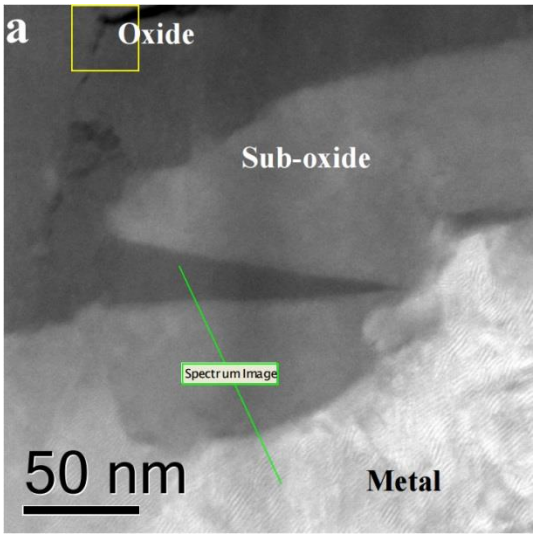


Figure II.53 : Cliché HAADF de l'interface Zy-4|ZrO_2, d'après [108].

[2] Réaction topotactique : réaction à l'état solide conduisant à la formation d'un produit dont l'orientation cristalline est induite par celle du réactif à partir duquel il se forme [109].

L'objectif de cette revue bibliographique était de dresser un état des connaissances disponibles sur le comportement de l'interface combustible-gaine, tel qu'il peut être observé en REP.

Après une présentation sommaire du contexte de cette étude ainsi que des matériaux impliqués, une description phénoménologique complète de l'accrochage combustible-gaine constaté en REP a été proposée. Il en ressort un phasage en trois étapes. L'oxydation localisée de la gaine tout d'abord, conduisant à la formation d'ilots de zircone, par contact avec le combustible à chaud, constitue la première phase de l'accrochage. La seconde phase est définie par la croissance de ces différents ilots, conduisant au développement d'une couche continue de zircone. Finalement, l'interface zircone|combustible évolue morphologiquement, induisant l'interpénétration des deux composés et aboutissant à une adhésion chimique et/ou mécanique des deux entités.

La première étape de l'investigation a consisté à nous intéresser en premier lieu, à la réactivité hors irradiation des matériaux concernés. La présentation de l'oxydation du zirconium en phase gazeuse, sous oxygène pur, constituait ainsi une familiarisation avec les aspects généraux de l'oxydation du zirconium. Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'oxydation du zirconium en phase solide, plus représentative de la configuration REP, par le biais de couples de diffusion métal/céramique impliquant du zirconium (ou l'un de ses alliages) et de l'UO_2. Il en est globalement ressorti que, malgré une réaction d'oxydation du zirconium par l'$UO_{2,00}$ thermodynamiquement possible, cette réaction d'oxydation souffre d'une forte limitation cinétique à 400 °C, conduisant à un ralentissant drastique de la vitesse de formation de la zircone (inobservable dans ce cas à l'échelle micronique). Cette limitation cinétique s'avère néanmoins être levée dans le cas d'un UO_2 en état sur-stœchiométrique, c'est-à-dire UO_{2+x}. Il apparait en effet, à cette condition particulière de sur-stœchiométrie de l'UO_2, que l'oxydation du métal puisse être suffisamment avancée, même pour des durées relativement courtes, et permette cette fois-ci le développement d'une couche de zircone sur plusieurs microns. Malgré l'impact manifeste de la sur-stœchiométrie du combustible sur la réactivité combustible-gaine, il demeure néanmoins prudent de considérer, en complément, l'implication potentielle d'autres paramètres dans cette réactivité, notamment ceux présents spécifiquement en réacteur.

Nous nous sommes ainsi intéressés aux phénomènes d'irradiations effectifs en réacteurs et aux modifications qu'ils induisent. Ces modifications concernent essentiellement la thermique, la mécanique et la physico-chimie du crayon combustible. On constate ainsi, sous l'effet de l'irradiation, l'établissement d'un gradient thermique axial et radial au sein du crayon. Cette inhomogénéité thermique engendre elle-même une évolution mécanique et géométrique du combustible et de la gaine, amenant progressivement à l'établissement d'un contact entre les deux matériaux. Ces phénomènes thermique et mécanique couplés entre eux, sont également directement reliés à un troisième phénomène : l'évolution physico-chimique du système. Cette dernière contribution, représentée essentiellement par l'apparition de nouveaux éléments, leur spéciation, leur réactivité potentielle et l'évolution de la stœchiométrie du combustible, impacte notablement le comportement et la réactivité de l'ensemble combustible-gaine.

L'effet des rayonnements sur les matériaux et sur leur réactivité a ensuite été développé, afin de mieux apprécier la contribution directe de l'irradiation à la réactivité particulière de l'interface combustible|gaine. Ainsi, après avoir passé en revue les différents types d'irradiations présents en réacteur et leurs impacts directs sur la réactivité des matériaux, nous nous sommes intéressés au cas spécifique de l'irradiation ionique (représentative de l'irradiation au produits de fission) et ses effets sur la réactivité de matériaux représentatifs du gainage REP. En effet, l'irradiation ionique s'avère impacter notablement le comportement des matériaux, notamment du point de vue de la réactivité (oxydation), de la diffusion et de la stabilisation de phases.

Après avoir pris connaissance des modifications comportementales induites dans les matériaux par une irradiation simulée (ionique essentiellement), nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'établissement de l'accrochage combustible-gaine, allant de la phase préliminaire de formation de la zircone interne, au stade

d'accrochage effectif, en passant par l'évolution morphologique de l'interface zircone|combustible. Les données montrent alors que le contact combustible-gaine est nécessaire pour initier l'oxydation de la gaine, mais qu'il ne constitue pas une condition suffisante. Il semblerait ainsi qu'en plus de la sur-stœchiométrie du combustible, l'irradiation par les fragments de fission joue un rôle non négligeable dans cette réactivité. Les dégâts d'irradiation ainsi engendrés favoriseraient directement la réactivité entre le combustible et la gaine. Ces mêmes dégâts pourraient, par le biais de la modification locale des propriétés mécaniques de la gaine et du combustible au voisinage de l'interface, induire la formation de cette morphologie particulière de l'interface *post*-accrochage (formation de circonvolutions). Cette configuration particulière des matériaux (interpénétration), constituerait alors une contribution mécanique à l'accrochage combustible-gaine, telle qu'observée en réacteur. D'autres contributions pourraient néanmoins exister. En effet, l'observation dans certains cas, d'une strate intermédiaire au combustible et à la zircone pourrait notamment constituer une base d'accroche chimique pour ces deux composés. Deux types de composés en particuliers sont proposés comme constituants majeurs de cette strate : un uranate ou un zirconate de césium. La dispersion assez importante des résultats concernant la composition de cette strate, qui n'est en outre pas observée systématiquement, tendent cependant à infirmer cette hypothèse, suggérant ainsi l'existence d'une liaison directe ZrO_2-UO_2.

Cette revue bibliographique se conclue finalement sur la présentation des différentes théories d'adhésions applicables aux matériaux métalliques et céramiques. Après avoir détaillé les divers phénomènes associés aux théories physiques, chimiques et mécanique de l'adhésion, le cas de l'adhésion à l'interface Zr|ZrO_2 est abordé, sur la base des différents mécanismes évoqués. Ainsi, devant les nombreuses incertitudes concernant les origines physico-chimiques et/ou mécaniques du phénomène d'accrochage constaté entre le combustible et la gaine des crayons REP, il apparait nécessaire d'élargir, dans la mesure du possible, l'investigation au plan expérimental pour discriminer, des divers paramètres identifiés tout au long de cette revue bibliographique et présentés schématiquement dans la Figure II.54 ci-dessous, ceux contribuant au premier ordre à l'accrochage combustible-gaine.

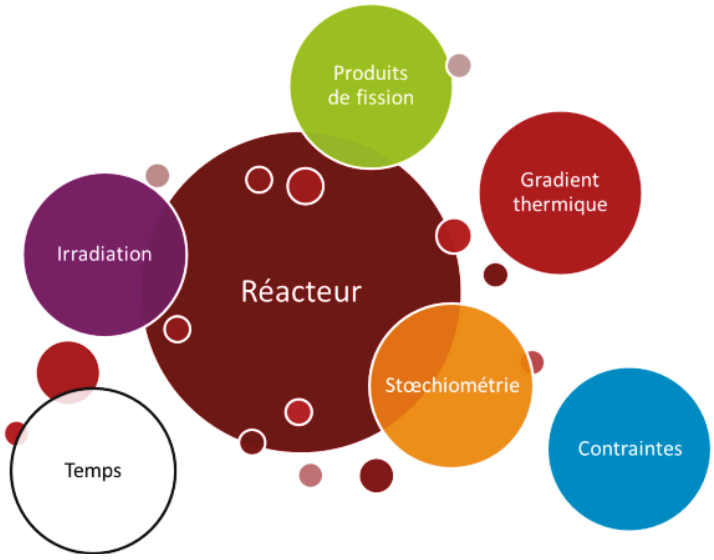


Figure II.54 : Représentation schématique des différents paramètres constituant les conditions expérimentales REP.

Chapitre III : Moyens expérimentaux

III.1.1 Préparation d'essais d'inter-diffusion sur matériaux modèles

Afin de rendre possible l'étude simultanée d'une partie des paramètres expérimentaux listés précédemment (stœchiométrie de l'UO_2 et contrainte de compression appliquée sur les éléments) en fonction de la température et du temps, un concept de porte-échantillons polyvalent a été développé et conçu.

III.1.1.1 Conception et développement d'un dispositif dédié

Ce concept de porte-échantillons dédié est présenté en Figure III.1.

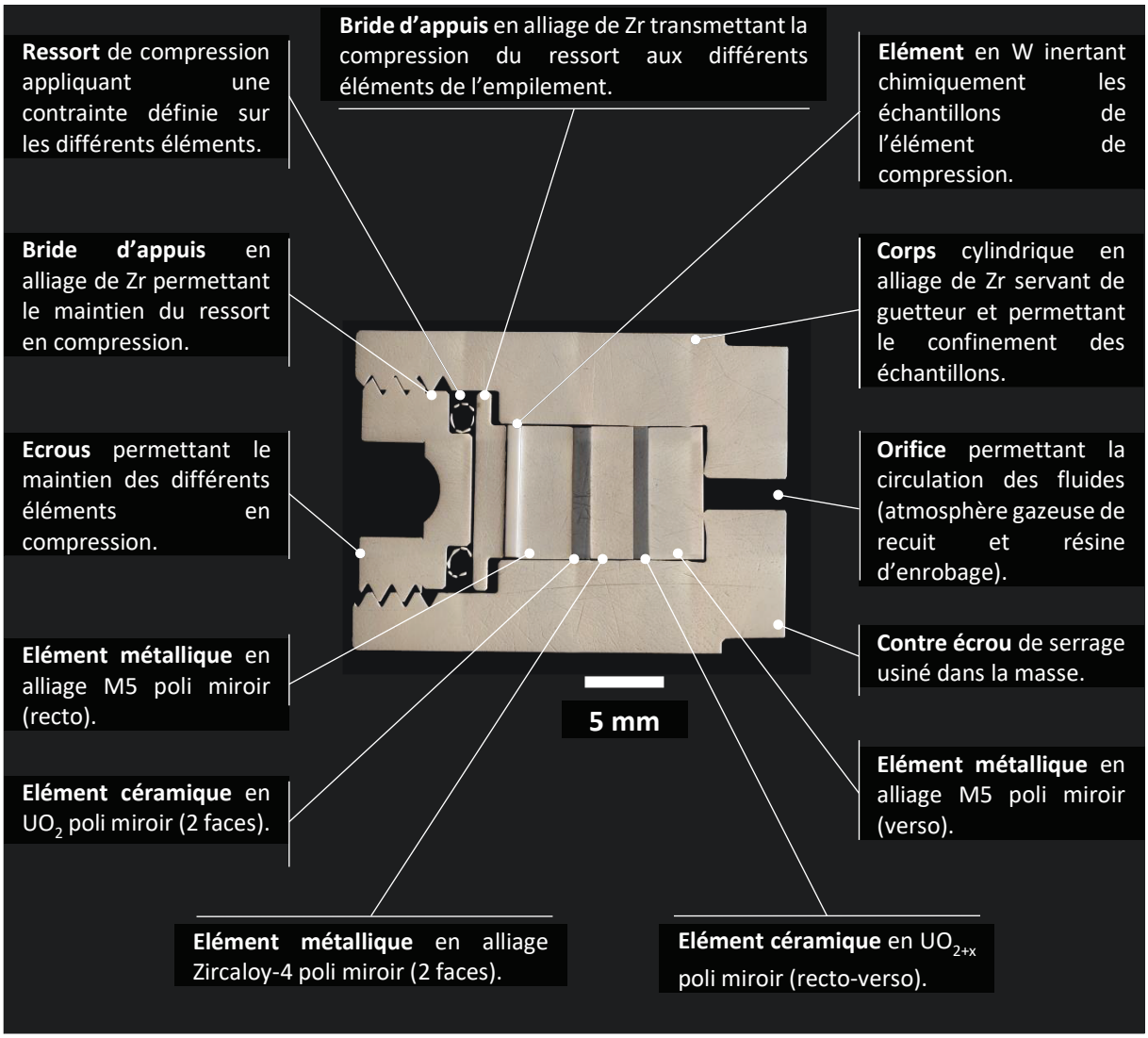
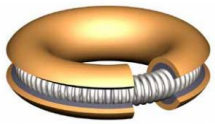


Figure III.1 : Micrographie optique en coupe transverse d'un des porte-échantillons utilisé pour les essais d'inter diffusion en isotherme hors irradiation.

Une fois tous les éléments disposés à l'intérieur du porte-échantillons, l'ensemble de ces éléments est mis en compression par un des ressorts présentés dans le Tableau III.1 (suivant la contrainte de compression visée), à l'aide d'une presse manuelle d'établi. Ces différents types de ressorts permettent d'appliquer des contraintes de compression d'environ 0,1 et 10 MPa. Le premier est destiné à simplement maintenir le contact physique entre les différents échantillons. Le second permet de reproduire l'état de contact du combustible avec la gaine en réacteur (proche de 10 MPa). Le chargement est contrôlé via un capteur de force hydraulique placé sous le

porte-échantillons. De par sa conception, le porte-échantillons permet de tester deux nuances différentes d'alliage de zirconium (Zy-4 et M5) au cours d'une seule expérience.

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques générales des ressorts employés pour les essais d'inter-diffusion.

	Aperçu	**Alliage**	A-286
Spirawave®		**$Ø_{ext}$ (mm)**	12
		$Ø_{int}$ (mm)	9
		h_{libre} (mm)	3
		$h_{travail}$ (mm)	1,5
		e_{fil} (mm)	0,25
		Raideur (N.mm^{-1})	≈ 7
		Contrainte appliquée (MPa)	≈ 0,1
	Aperçu	**Alliage**	Nimonic 90®
Helicoflex®		**$Ø_{ext}$ (mm)**	9,8
		$Ø_{int}$ (mm)	5,8
		h_{libre} (mm)	2
		$h_{travail}$ (mm)	1,5
		e_{fil} (mm)	0,25
		Raideur (N.mm^{-1})	≈ 1200
		Contrainte appliquée (MPa)	≈ 10

La contrainte de compression est alors transmise du piston de la presse à la première bride d'appuis (en partant de la gauche sur la micrographie optique), par l'intermédiaire d'un pion inséré dans le trou central de l'écrou. L'écrou est ensuite vissé progressivement jusqu'au contact avec cette bride d'appui pour bloquer le système dans l'état de contrainte imposé par le chargement. Ce procédé de mise en compression préalable, contrairement à un serrage direct de l'écrou sur l'empilement, permet d'éviter la torsion des ressorts et par conséquent leur perte d'efficacité. Par ailleurs, l'emploi de ressorts pour appliquer et maintenir la compression sur les différents éléments des couples de diffusion permet de compenser les effets des dilatations thermiques différentielles et de prise de jeu induite des éléments du porte-échantillons, qui posent notamment problème dans les dispositifs de compression à vis.

Les alliages sélectionnés, couplés aux traitements thermiques adéquats, permettent à chaque ressort de rester fonctionnel jusqu'à des températures légèrement supérieures à 600 °C, sous atmosphère inerte. Le contact entre les éléments des couples de diffusion peut ainsi être garanti tout au long de la montée et du maintien en température, mais également lors du retour à froid des échantillons.

III.1.1.2 Caractéristiques des échantillons composant les charges expérimentales

• *Préparation des échantillons de Zircaloy-4 et de M5®*

Les échantillons de Zircaloy-4 et de M5® sont tous issus de pièces tréfilées de 13 mm et 9,8 mm de diamètre respectivement. Le Zircaloy-4 est à l'état détendu tandis que le M5® est à l'état recristallisé. Les compositions des fils en question sont présentées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des compositions élémentaires moyennes des deux alliages employés pour les essais d'inter-diffusion, exprimés en % massiques et % atomiques.

		Zr	Sn	Fe	Cr	Nb	O
Zircaloy-4	% massique	Bal.	1,2 - 1,7	0,18 - 0,24	0,07 - 0,13	-	-
	% atomique	Bal.	0,9 - 1,3	0,29 - 0,39	0,12 - 0,23	-	-
M5®	% massique	Bal.	-	0,003 - 0,005	-	1	1250 ppm
	% atomique	Bal.	-	0,005 - 0,008	-	0,98	7130 ppm

Des éléments de 9,8 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur ont ensuite été usinés à partir de ces tronçons de fils. Chaque face de ces éléments a ensuite subi le protocole de préparation suivant :

- Polissage sur disques abrasifs SiC 400, 600, 800, 1200 et 2400,
- Polissage à la suspension diamantée de 6, 3 et finalement 1 µm,
- Dégraissage à l'acétone,
- Et rinçage à l'éthanol

• *Préparation des échantillons d'UO_2 standards et sur-stœchiométriques*

La préparation des échantillons d'UO_2 est réalisée par découpe à la scie à fil de disques d'1 mm d'épaisseur, à partir de pastilles de combustible appauvri et vierge (non irradié) de 9,8 mm de diamètre et 10 mm de hauteur environ (légères variations selon les fabrications). Chaque disque est ensuite poli miroir sur ses deux faces, par abrasion au disque SiC 1200 et polissage à la suspension diamantée de 1 µm, puis dégraissé dans l'acétone et finalement rincé à l'éthanol.

Les protocoles d'élaboration conventionnels d'UO_2 par frittage sous atmosphère réductrice de poudres compactées ne permettent pas d'obtenir d'UO_2 à l'état sur-stœchiométrique. La préparation d'UO_2 dans un état de sur-stœchiométrie contrôlée nécessite l'utilisation d'installations spécifiques permettant d'imposer cet écart à la stœchiométrie à la céramique : c'est notamment le cas de l'équipement ADELAIDE (Annealing Device for the ELectrical and Atomic transport property measurements of uranium based oxIDEs) du Laboratoire UO_2 (Figure III.2) [110].

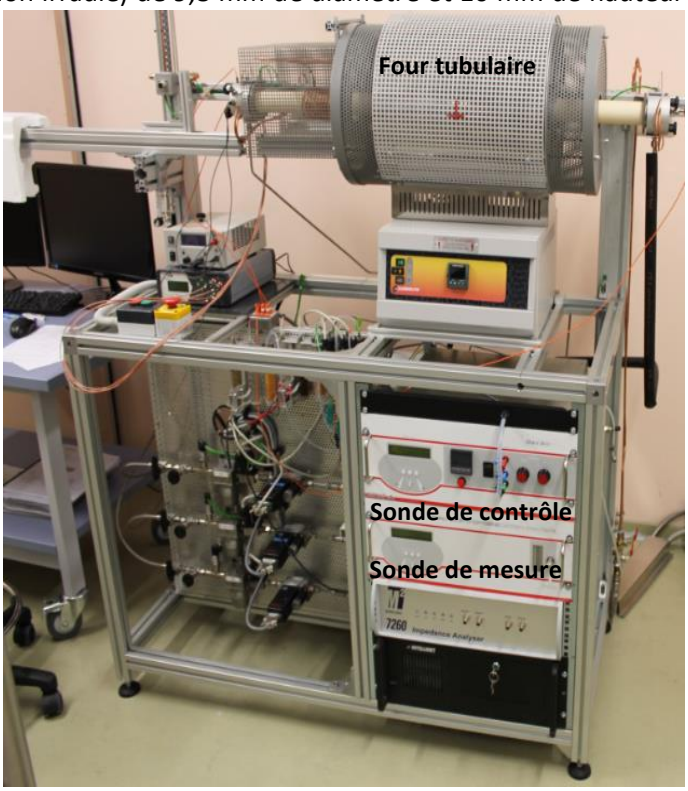


Figure III.2 : Photographie du dispositif expérimental ADELAIDE.

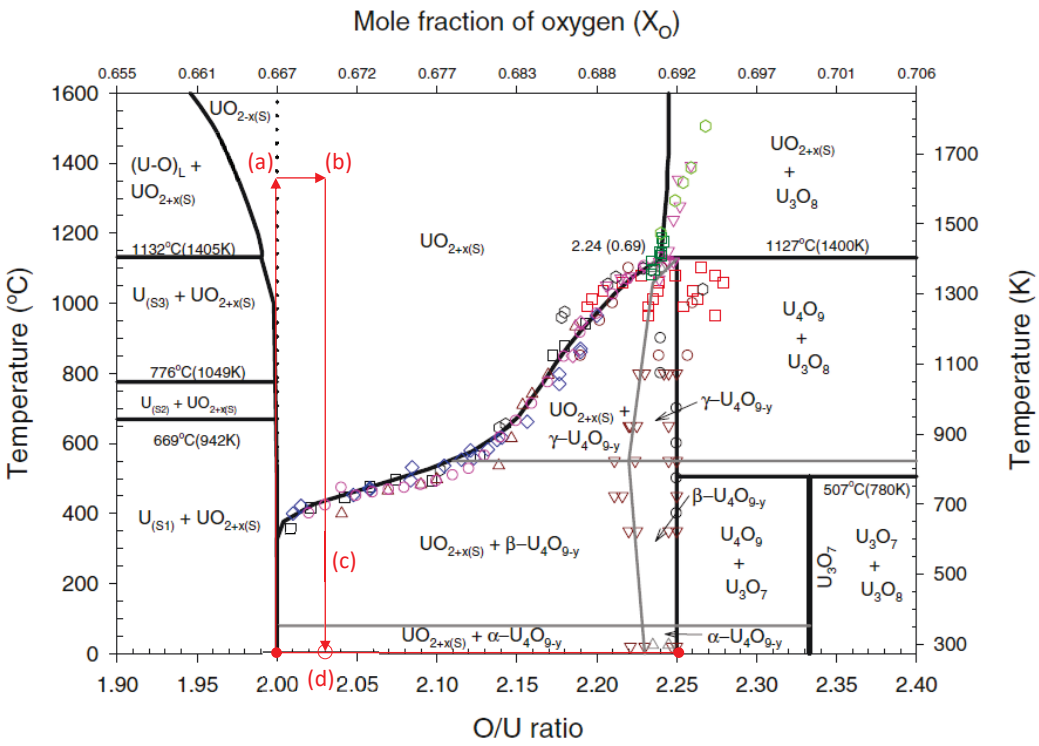


Figure III.3 : Détail du diagramme de phase isobare du système binaire U-O présentant un exemple de cheminement suivi pour la préparation d'$UO_{2,03}$. (a) Mise en température de l'échantillon, (b) mise à l'équilibre avec l'atmosphère gazeuse à P_{O_2} contrôlée, (c) trempe de l'échantillon et (d) composition finale de l'échantillon à température ambiante définie par la règle des segments inverses.

Le principe du dispositif ADELAIDE consiste à mettre à l'équilibre à haute température, un échantillon solide d'UO_2 avec une atmosphère gazeuse à P_{O_2} contrôlée, afin d'imposer un écart à la stœchiométrie à cet échantillon, puis de réaliser une trempe permettant de maintenir cet écart à température ambiante.

Chaque échantillon destiné au traitement thermique de sur-stœchiométrie a ainsi été placé dans une nacelle en alumine, portée à environ 1350 °C dans un four tubulaire muni d'un tube en alumine à passages étanches. Ces passages étanches permettent la circulation du gaz vecteur de P_{O_2} contrôlée, le contrôle de la P_{O_2} étant assuré par le biais de sondes électrochimiques.

La Figure III.3 [12] présente un exemple de traitement thermique permettant l'obtention d'UO_2 sur-stœchiométrique $UO_{2,03}$.

Le fonctionnement des sondes de contrôle et de mesure (élaborées et commercialisées par la société SETNAG), basé sur les principes d'électrochimie des solides, repose sur l'exploitation des propriétés de conduction ionique que possède notamment la zircone yttriée à haute température. En effet, à partir de 650 °C environ, la zircone a la particularité de se comporter comme un électrolyte solide. L'une des faces de l'électrolyte est mise en contact avec une électrode de référence Pd/PdO, de telle sorte que l'activité de l'oxygène soit parfaitement connue. L'autre face de l'électrolyte est alors exposée à l'atmosphère gazeuse dont on veut mesurer l'activité de l'oxygène. D'après la loi de Nernst, il apparait dans ces conditions une différence de potentiel (ddp) E aux bornes de l'électrolyte solide :

$$E = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0_{O_2}}\right)$$

avec E la ddp en V, R la constante des gaz parfaits en $J.K^{-1}.mol^{-1}$, T la température en K, z la charge de l'ion perméant (+4 dans le cas du Zr dans ZrO_2), F la constante de Faraday, P_{O_2} la pression partielle d'oxygène mesurée en atm et $P^0_{O_2}$ la pression partielle d'oxygène de référence en atm.

De manière réciproque, ce principe de fonctionnement permet également de piloter la pression partielle du gaz circulant, en imposant cette fois-ci la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyte. Ce système permet ainsi aisément d'imposer au système des pressions partielles en oxygène allant jusqu'à 10^{-25} atm.

III.1.1.3 Conditions de recuit des charges expérimentales

Les recuits d'échantillons sont réalisés dans un four tubulaire, muni d'une capsule étanche (à l'atmosphère extérieure) en acier inoxydable. Cette capsule comporte deux sorties permettant le raccordement étanche d'une entrée et d'une sortie de gaz.

L'objectif étant d'évaluer la propension des éléments métalliques à être oxydés par les éléments céramiques adjacents, chaque recuit est réalisé sous balayage gazeux (flux de 8 $l.h^{-1}$) d'argon UHP (Ultra Haute Pureté), dans le but de limiter l'occurrence de potentiels phénomènes « parasites » d'oxydation, qui seraient induits par l'atmosphère résiduelle présente dans la capsule. Cette configuration expérimentale permet de se rapprocher des conditions présentes au sein d'un crayon REP. En effet, ces derniers étant initialement pressurisés à l'He (à hauteur d'environ 35 bars) puis scellés hermétiquement, la pression partielle d'oxygène présente dans le jeu initial de montage va rapidement diminuer (suite à l'oxydation des matériaux) jusqu'à théoriquement atteindre une valeur d'équilibre. Cette valeur d'équilibre est alors définie, pour une température donnée, par la pression partielle d'équilibre du couple oxydant/réducteur le plus stable du système (ici le couple ZrO_2/Zr pour l'interface combustible/gaine). A 400 °C, cette valeur atteint approximativement 10^{-75} atm. Cependant, le taux résiduel d'oxygène présent dans l'argon UHP (pression partielle d'environ 10^{-6} atm) utilisé comme atmosphère de recuit des échantillons, couplé au renouvellement gazeux, constitue malgré tout une source d'oxygène suffisante pour induire l'oxydation des échantillons par cette phase gazeuse.

Ainsi, afin de limiter la présence résiduelle d'oxygène dans l'atmosphère de la capsule étanche et se rapprocher des conditions réacteur, l'argon UHP injecté dans le système est préalablement « filtré » grâce à une sonde électrochimique à ZrO_2, passant d'une pression partielle en oxygène de 10^{-4} atm environ à 10^{-20} atm. Une seconde sonde, placée en aval du four, permet également de vérifier la conformité de la qualité de l'atmosphère gazeuse désirée.

La Figure III.4 décrit schématiquement l'ensemble du dispositif expérimental de contrôle de l'atmosphère gazeuse des recuits en condition isotherme.

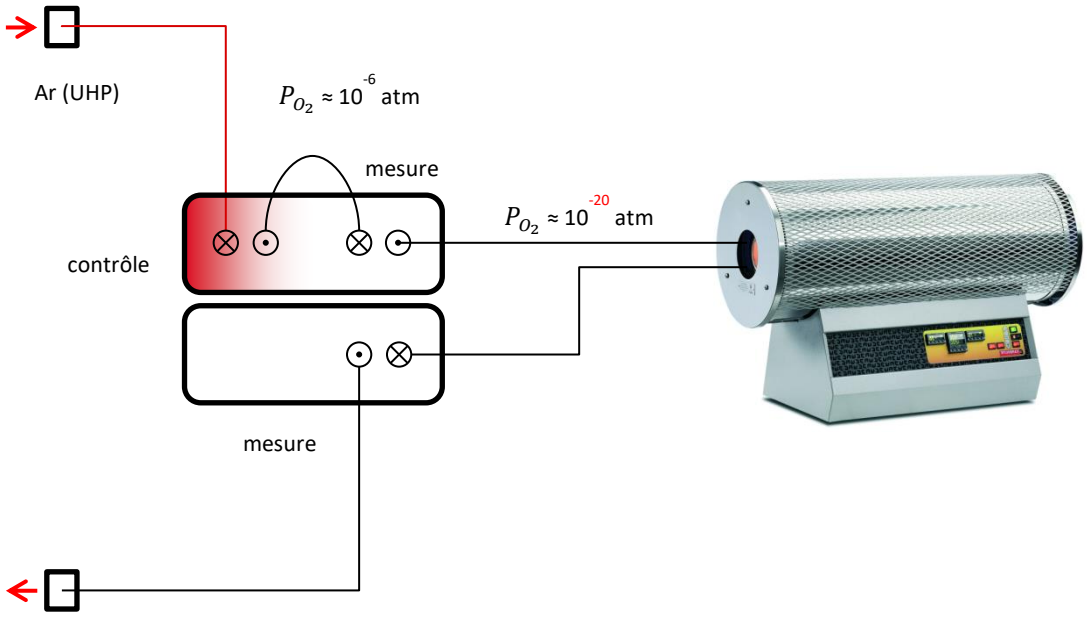


Figure III.4 : Description schématique du dispositif expérimental de contrôle de l'atmosphère gazeuse de recuit des échantillons en condition isotherme.

III.1.1.4 Préparation métallographique des échantillons

L'ensemble des préparations métallographiques des échantillons non irradiés a été réalisé au Laboratoire UO_2 (Installation Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE)). Cet environnement de travail, dédié à la recherche sur les combustibles UOX, nécessite une manipulation très encadrée de l'UO_2. En plus des équipements de protection individuels (tenue dédiée et gants) requis pour sa manipulation, la préparation de tout échantillon contenant de l'UO_2 nécessite également une manipulation sous sorbonne et une gestion règlementaire des déchets engendrés. Enfin, l'UO_2 fait également l'objet d'un suivi très strict des quantités de matière, avec une comptabilité au centième de gramme.

A l'issu des différents recuits effectués, chaque échantillon est préparé suivant ces conditions spécifiques de manipulation. Chaque capsule cylindrique contenant les échantillons est entièrement enrobée en l'état dans une résine époxy à froid à très faible retrait, de manière à figer le système dans son état maintenu par le ressort. La phase d'imprégnation est réalisée sous cloche à vide pour permettre à la résine de combler tous les interstices présents entre les différents éléments.

L'échantillon est ensuite abrasé mécaniquement sur l'équivalent d'un rayon (environ 10 mm), puis poli jusqu'à l'état miroir suivant une gamme identique à celle adoptée pour la préparation des échantillons de Zircaloy-4.

L'avantage de ce mode de préparation, sans démontage des différents éléments du porte-échantillons, est de pouvoir, après polissage, observer directement les interfaces originelles de contact entre les différents éléments.

III.1.2 Moyens d'analyses

Les échantillons ainsi préparés ont ensuite été caractérisés après essais par différentes techniques d'analyses locales, en coupe transverse et sur prélèvement de microéchantillons.

III.1.2.1 Techniques conventionnelles

La présente section détaille les moyens conventionnels d'analyse de tels échantillons.

- *Microscopie optique*

Chaque macrographie et micrographie optique obtenues sur les échantillons inactifs ont été réalisées à l'aide d'un microscope opto-numérique Olympus DSX100, disponible au Laboratoire UO_2.

- *MEB/FEG, EDS et EBSD*

Les examens par MEB/FEG ont été réalisés sur un appareil FEI Nova NanoSEM 450, muni d'une diode Oxford SDD X-Max de 20 mm^2 et d'une camera EBSD Nordlys Nano, également disponible au Laboratoire UO_2. L'acquisition des résultats EDS et EBSD a été effectuée par le biais du logiciel AStec d'Oxford. Le traitement des données EBSD a ensuite été réalisé grâce au logiciel Channel 5 d'Oxford.

- *MEB/FIB*

Le prélèvement de microéchantillons a été réalisé sur un FEI Helios 600 NanoLab, disponible au CP2M (Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse) de l'Université d'Aix-Marseille, par usinage FIB local (au faisceau d'ions Ga) de coupes transverses d'échantillons obtenues à l'issue des préparations métallographiques.

•*MET*

L'examen des microéchantillons ainsi obtenus a été effectué sur un FEI Tecnaï G2, également disponible au CP2M, possédant une résolution de 0,27 nm et muni d'une caméra CCD TVIPS 1k x 1k, d'une diode EDS SDD X-Max de 80 mm^2 de chez Oxford ainsi que d'un module STEM avec détecteur BF-DF.

• *DRX*

Les examens par DRX ont été réalisés sur un diffractomètre D8 Advance de chez Bruker disponible au Laboratoire ICB (Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne) de l'Université de Bourgogne-Franche-Comté. Ce diffractomètre exploite le rayonnement $K_{\alpha,1}$ (λ = 0,154 nm) d'une cathode de cuivre et est muni d'un détecteur LYNXEYE XE.

III.1.2.2 Techniques spécifiques

• *HRTEM*

La microscopie électronique en transmission à haute résolution ou « High Resolution Transmission Electron Microscopy » (HRTEM) exploite à la fois les faisceaux d'électrons transmis et diffusés pour former une image d'interférences. Cette technique permet l'observation des matériaux à l'échelle atomique (Figure III.5).

Les examens réalisés par HRTEM ont été menés sur un FEI Titan, d'une résolution de 0,1 nm disponible au CP2M de l'Université d'Aix-Marseille. Cet appareil est notamment équipé d'un module STEM (BF, DF et HAADF), ainsi que d'un détecteur EELS.

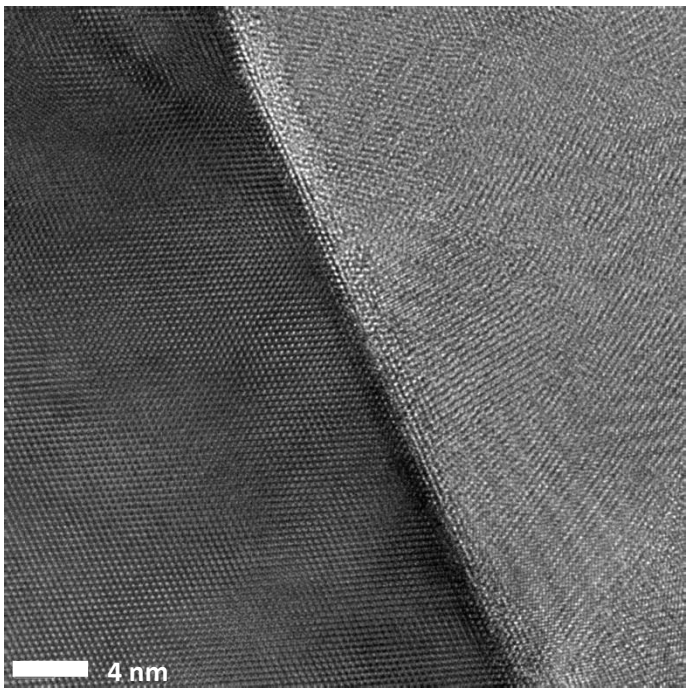


Figure III.5 : Exemple de cliché d'interférence obtenu par HRTEM montrant les colonnes atomiques de deux matériaux adjacents

• *Spectroscopie Raman (principe général, CEMHTI, Grenoble et JANNuS)*

Un nombre important de résultats présentés par la suite étant issus de mesures par spectroscopie Raman, il a été choisi de présenter en détail le principe de cette technique déterminante dans ces travaux.

Quatre phénomènes sont susceptibles d'intervenir lorsqu'une molécule ou un cristal est illuminé par un faisceau de lumière monochromatique :

- une transmission,
- une réflexion,
- une absorption,
- et une diffusion.

Dans ce dernier cas, deux processus interviennent (Figure III.6) [111]:

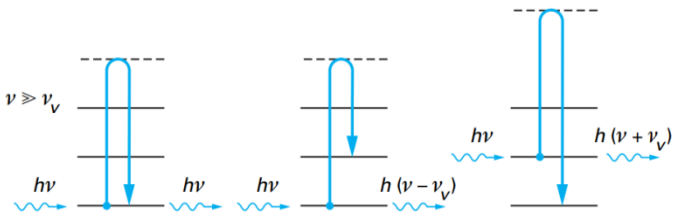


Figure III.6 : Illustration schématiques des processus de diffusions élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman) de la lumière, d'après [111].

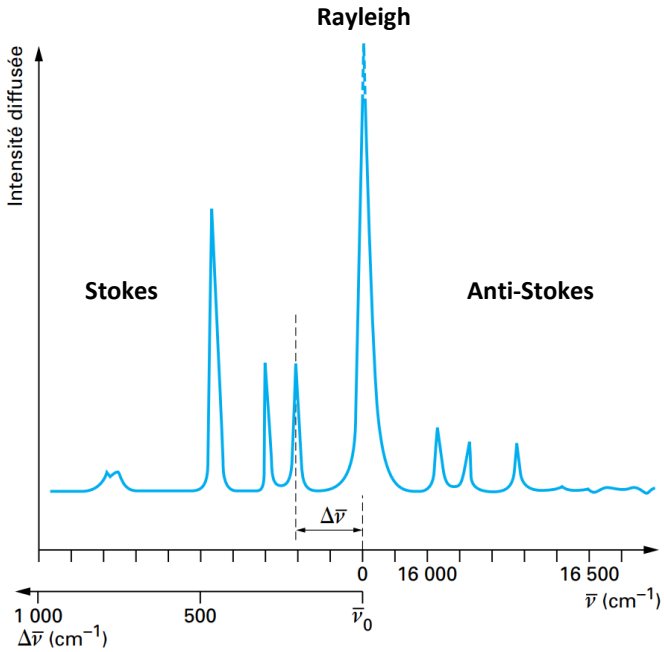


Figure III.7 : Illustration schématique des spectres générés par diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman Stokes et anti-Stokes) de la lumière par un cristal, d'après [111].

- la diffusion élastique (diffusion Rayleigh), majoritaire, pour laquelle la fréquence du rayonnement diffusé est identique à celle du rayonnement incident,
- la diffusion inélastique (diffusion Raman), beaucoup plus minoritaire, pour laquelle il s'opère un transfert d'énergie entre le rayonnement incident et le matériau.

Dans le cas de ce dernier processus, deux types de signaux sont générés (Figure III.7) [111]:

- l'un de fréquence diffusée plus faible que celle du rayonnement incident (Stokes)
- l'autre de fréquence diffusée plus importante que celle du rayonnement incident (anti-Stokes)

L'origine de ces signaux peut être rigoureusement décrite par la physique quantique. Une approche classique permet néanmoins de décrire les lois de conservation régissant la diffusion Raman au premier ordre dans un cristal.

En effet, lorsqu'un cristal est soumis à l'excitation d'un champ électrique (rayonnement incident), les électrons des différents atomes se déplacent par rapport à leur noyau, créant un moment dipolaire électrique. Dans le cas des faibles champs, la polarisation $\boldsymbol{P}$ du nuage électronique est proportionnelle au champ électrique $\boldsymbol{E}$:

$$\boldsymbol{P} = \varepsilon_0 \chi \boldsymbol{E}$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide et χ le tenseur de susceptibilité diélectrique du matériau.

La polarisation représente la capacité du nuage électronique à se déformer. Les vibrations du réseau atomique, correspondant à l'agitation des atomes autour de leur position d'équilibre dans le cristal, module la susceptibilité électronique. Pour de faibles amplitudes U de vibrations de fréquence Ω, cette dépendance peut s'exprimer au premier ordre par la relation suivante :

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial U}\right) U$$

$$\text{avec } U = U_0 \cos\left(q.r - \Omega.t\right)$$

Le champ électrique incident peut ainsi s'écrire :

$$E = E_0 \cos\ (k_i.r - \omega_i.t)$$

où k_i est le vecteur d'onde et ω_i la pulsation de l'onde incidente. La combinaison des deux équations précédentes permet alors d'exprimer le moment dipolaire induit sous la forme :

$$P = \varepsilon_0 \chi_0 E_0 \cos\ (k_i.r - \omega_i.t) + \frac{\varepsilon_0 \chi_0 E_0}{2}\left(\frac{\partial \chi}{\partial U}\right)(\cos\ \left((k_i + q)r - (\omega_i + \Omega)t\right) + \cos\ ((k_i - q)r - (\omega_i - \Omega)t))$$

Cette dernière relation indique que le premier terme est fonction d'une radiation de fréquence ω_i. Cette radiation correspond à celle de la diffusion Rayleigh. Le second terme traduit l'émission de deux rayonnements de fréquences $\omega_i - \Omega$ et $\omega_i + \Omega$, correspondant respectivement aux rayonnements Stokes et anti-Stokes. Cette relation met finalement en évidence les lois de conservation qui régissent les processus de diffusion Raman au premier ordre dans un cristal :

$$\omega_i = \omega_d \pm \Omega \qquad \text{et} \qquad k_i = k_d \pm q$$

où ω_i et k_i sont caractéristiques du rayonnement incident, ω_d et k_d sont caractéristiques du rayonnement diffusé, et Ω et q caractéristiques des vibrations du réseau.

Dans le cas d'un cristal parfait, les règles de sélection des processus de diffusion Raman en phases imposent la condition $q = 0$.

En résumé, la diffusion Raman est due à une modulation de la polarisabilité des liaisons interatomiques par les vibrations du réseau cristallin, sous l'excitation d'un rayonnement monochromatique. Si l'échange énergétique avec le photon incident engendre un gain d'énergie vibrationnelle pour le cristal, il y a émission d'un rayonnement de type Stokes. A l'inverse, si le cristal cède une partie de son énergie vibrationnelle, il y a émission d'un rayonnement anti-Stokes. A température ambiante, l'intensité de la diffusion anti-Stokes est faible devant celle de la diffusion Stokes (à cause de la diminution de la population du niveau excité décrite par la loi de Boltzmann). Sauf besoin spécifique, seuls les signaux issus de la diffusion Stokes, plus intense, seront par conséquent considérés. Le spectre Raman obtenu décrit l'évolution de l'intensité du signal diffusé en fonction de la différence de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé. Dans le cas des raies Stokes, cette différence est positive.

Elle s'exprime cependant en nombre d'onde $\bar{\upsilon}$ exprimé en cm^{-1}. Les différentes conversions sont accessibles via la relation :

$$E = hc\bar{\upsilon} = \frac{hc}{\lambda}$$

où E est l'énergie du photon en J, h est la constante de Planck $6{,}62.10^{-34}$ $m^2.kg.s^{-1}$, c la vitesse de la lumière dans le vide $3{,}0.10^8$ $m.s^{-1}$ et λ la longueur d'onde du photon en m.

Les différentes acquisitions Raman obtenues sur les échantillons non irradiés en réacteur ont été réalisées sur trois équipements différents : l'un sur le site du CEMHTI d'Orléans, l'autre sur celui du LEMPI à Grenoble et le dernier sur le site de JANNuS à Saclay, dont les caractéristiques principales sont recensées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Récapitulatif des différents équipements utilisés pour les analyses par spectroscopie Raman.

Structure	Site	Source laser	Longueur d'onde	Spectromètre	Microscope	Grandissement
CEMHTI	CNRS Orléans	He-Ne	633 nm	Renishaw InVia Reflex	LEICA DM 2500	X100
LEPMI	CNRS Grenoble-Alpes	Nd : YAG	532 nm	Renishaw InVia Reflex	LEICA DM 2500	X50
			785 nm			X100
		Ar^+	514 nm	Horiba T64000	Olympus BX41	X50
			488 nm			X50
		He-Cd	325 nm			X40
JANNuS	CEA Saclay	Nd : YAG	532 nm	Renishaw InVia Reflex	LEICA DM 2500	X100

• *ASTAR*

L'ASTAR est une technique d'analyse structurale permettant d'obtenir l'orientation des structures cristallines à l'échelle de la microscopie électronique en transmission. Cette technique est considérée comme analogue de l'EBSD, à la différence près qu'elle est réalisée en MET. Son principe de fonctionnement est basé sur l'acquisition de clichés de diffraction électronique successifs, par précession du faisceau d'électrons (Figure III.8). Les clichés obtenus sont ensuite comparés par le logiciel ASTAR, à une banque de clichés de diffraction simulés par le logiciel, afin d'identifier l'orientation correspondant à chaque cliché. Cette méthode permet une reconstruction pixel par pixel, de la cartographie d'orientation de l'échantillon, avec une résolution latérale d'environ 2 nm. Les examens ASTAR ont été réalisés sur l'équipement du Laboratoire SiMaP de l'Université Grenoble-Alpes.

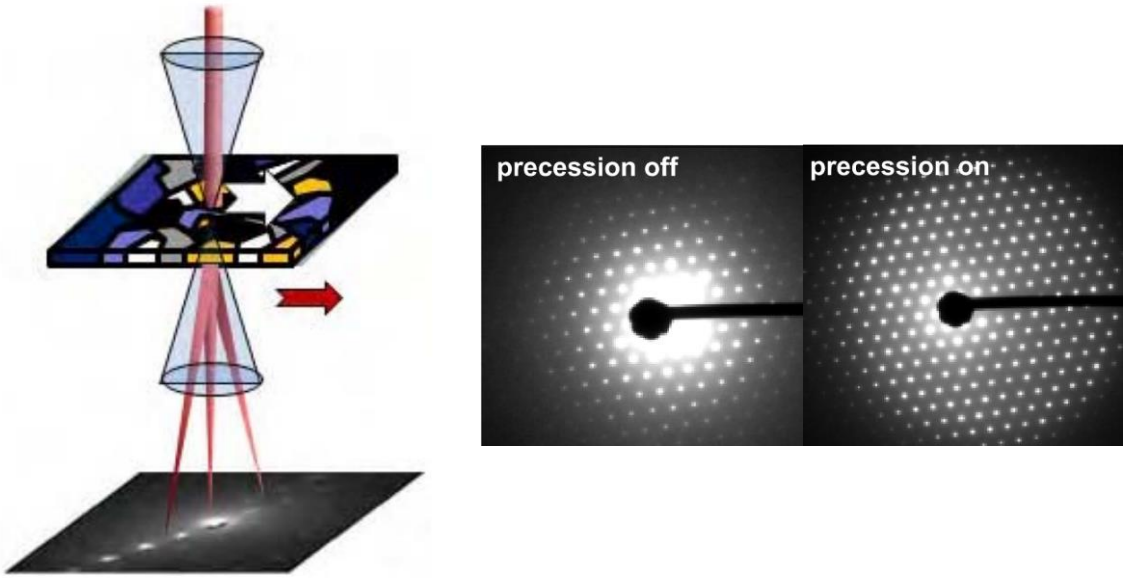


Figure III.8 : Schéma de principe de précession du faisceau électronique et effet sur le cliché de diffraction obtenu.

III.2.1 Présentation de l'environnement en Laboratoire de haute activité

Les laboratoires de haute activité sont des Installations Nucléaires de Base (INB), permettant la manipulation et l'examen de matières fortement radioactives. Cette manipulation est réalisée dans des cellules blindées (le blindage assurant la protection du personnel contre les rayonnements et la contamination) placées sous dépression, permettant le confinement de la matière. Ces cellules sont constituées d'une enceinte en béton avec des murs d'environ 1 m d'épaisseur et d'un hublot de verre au plomb d'environ 1,2 m d'épaisseur permettant l'observation directe de l'intérieur de la cellule. Des caméras de contrôle amovibles sont également disponibles pour des observations détaillées. Toute manutention et manipulation à l'intérieur de la cellule s'effectuent à l'aide de télémanipulateurs (Figure III.9). Il en est de même pour la préparation métallographique et la caractérisation des échantillons actifs. Les échantillons préparés proviennent de tronçons de crayons combustibles issus de centrales nucléaires et prélevés par découpe, enrobés puis polis en cellule. D'autres cellules, avec des protections combinant boite à gants (pour le confinement) et plomb (pour la protection contre les rayonnements), accueillent les équipements de micro-analyse.

Figure III.9 : Photo graphie d'aperçu des conditions de travail en laboratoire de haute activité.

III.2.2 Examens réalisés au LECA-STAR (site de Cadarache)

La préparation et la majeure partie des examens réalisés sur les échantillons actifs ont été effectuées au LECA-STAR (Laboratoire d'Etude des Combustibles Actifs – Station de Traitement, d'Assainissement et de Reconditionnement).

III.2.2.1 Préparation métallographique des échantillons

Après découpe, chaque échantillon a été enrobé sous vide dans une résine époxy à très faible retrait permettant d'optimiser les conditions de préparation métallographique de ces échantillons complexes (dû à la présence de plusieurs matériaux différents) et délicats (dû à la fracturation du combustible). La Figure III.10 (a) présente le banc de découpe utilisé pour le prélèvement d'échantillons.

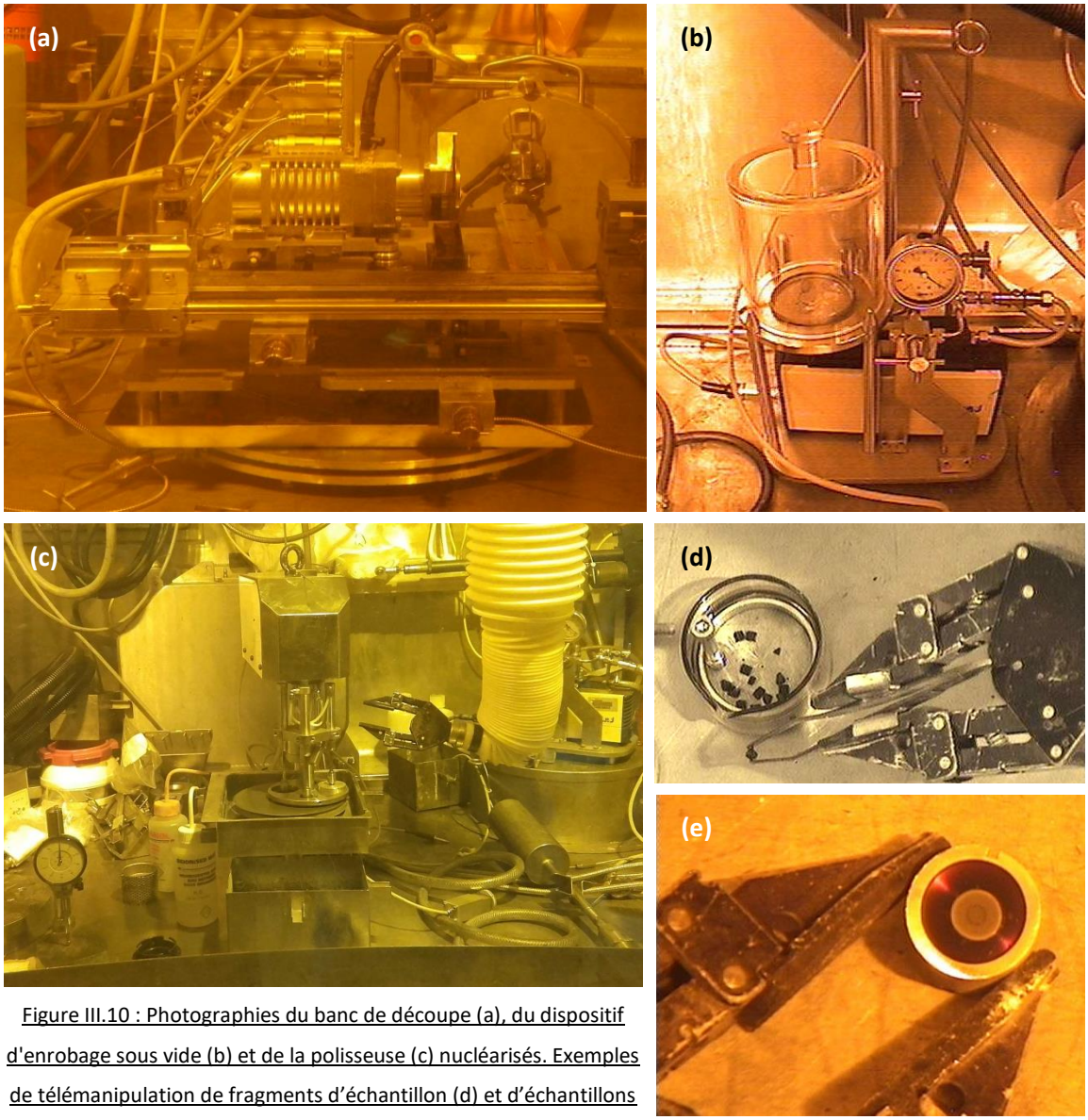


Figure III.10 : Photographies du banc de découpe (a), du dispositif d'enrobage sous vide (b) et de la polisseuse (c) nucléarisés. Exemples de télémanipulation de fragments d'échantillon (d) et d'échantillons enrobés-polis (e).

La Figure III.10 (b) présente le dispositif d'enrobage utilisé. La Figure III.10 (c) présente la polisseuse automatique utilisée pour la préparation métallographique des échantillons. La gamme de polissage utilisée pour la préparation métallographique des échantillons est identique à celle présentée en III.1.1.2 pour la préparation des échantillons de Zy-4. Comme cela peut être constaté pour les équipements de découpe, d'enrobage et de polissage, tout équipement destiné à fonctionner en cellule subi préalablement une étape de nucléarisation (simplification, adaptation à la manipulation/maintenance en télé-opération, déportation de la majeure partie des composants électroniques et blindage des composants non-déportables, destinés à renforcer sa protection vis-à-vis des rayonnements, afin d'accroitre leur durée de vie). La Figure III.10 (d) et (e) présente finalement des exemples de manipulation d'échantillons, enrobés-polis ou non, par télémanipulation.

Les zones de préparation métallographique et de micro-analyse (hors microscopie optique) étant dissociées (la première au rez-de-chaussée, la seconde localisée au sous-sol de l'INB), les échantillons sont transférés de l'une à l'autre par un système de transfert pneumatique (conditionnement dans un étui de protection, lui-même inséré dans une navette de transfert).

III.2.2.2 Microscopie optique

Les examens préliminaires par microscopie optique ont été réalisés à l'aide d'un microscope optique à platine inversée nucléarisé (Figure III.11).

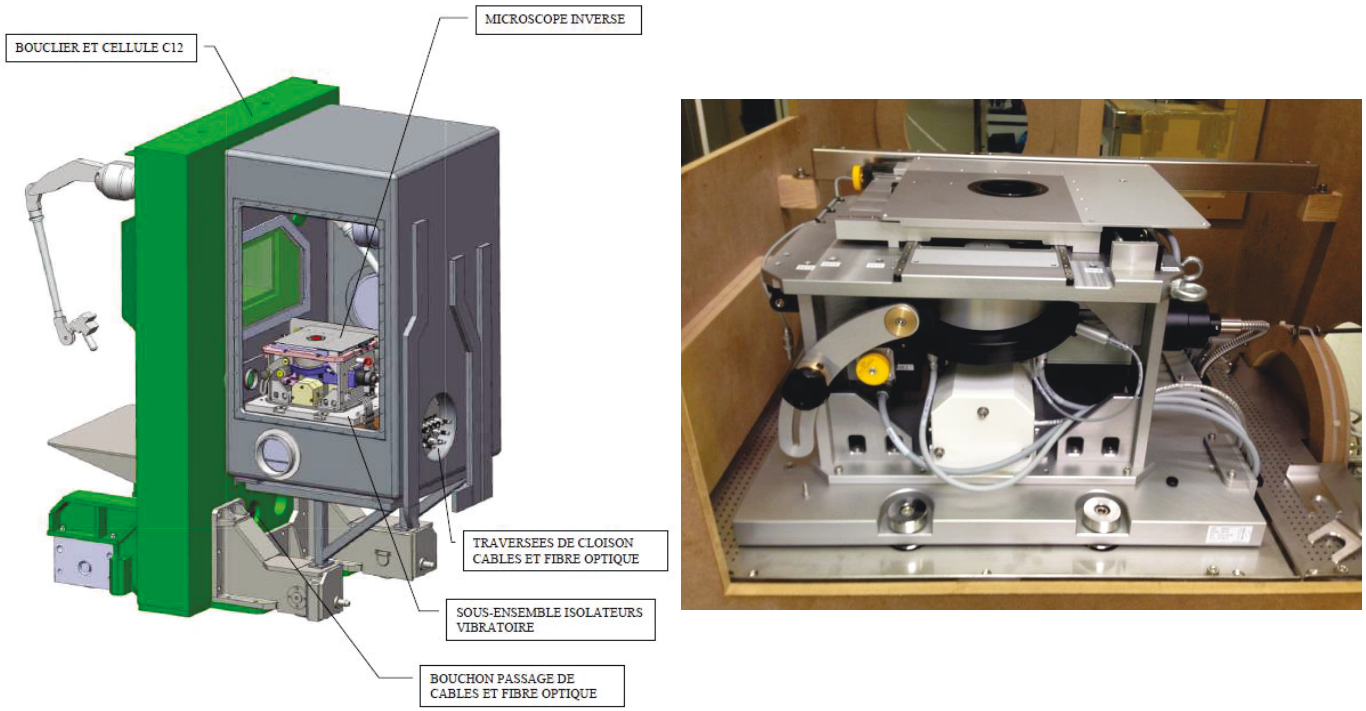
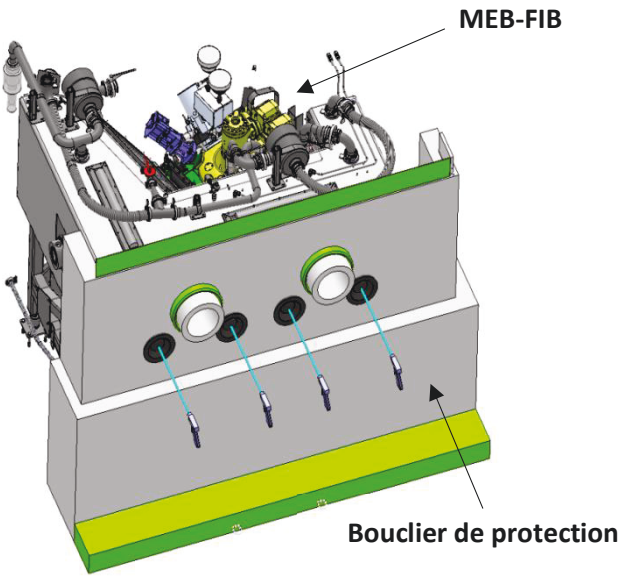


Figure III.11 : Représentation 3D d'implantation en boite à gants blindée et photographie du microscope optique à platine inversée nucléarisé.

III.2.2.3 MEB

Les observations effectuées par MEB ont été effectuées à l'aide d'un MEB-FIB Auriga Zeiss nucléarisé (Figure III.12). La source FEG de cet appareil permet notamment l'observation d'échantillons à basse tension (de l'ordre du kV).



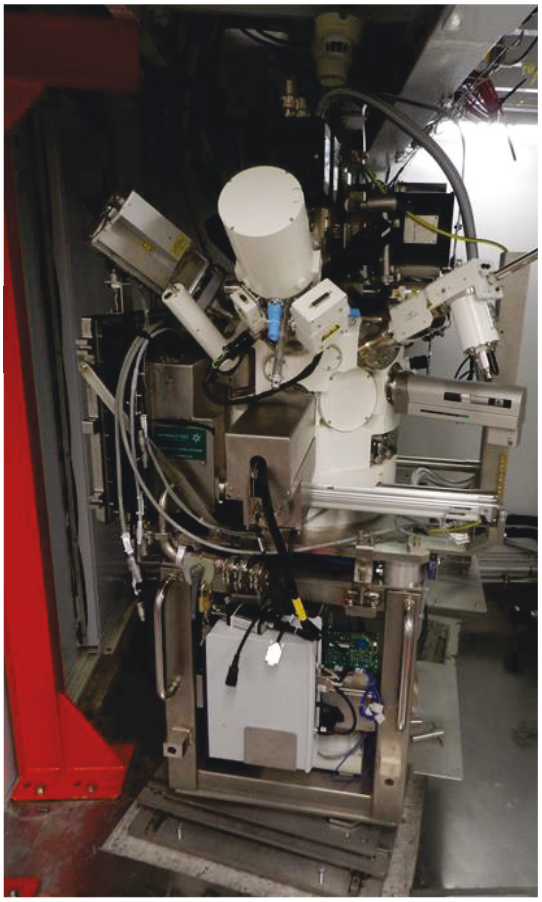


Figure III.12 : Représentation 3D d'implantation en boite à gants blindée et photographie du MEB-FIB nucléarisé.

III.2.2.4 Microsonde électronique

Les mesures par microsonde électronique ont été réalisées sur un SX100-R de CAMECA nucléarisé (Figure III.13). Les analyses ont été réalisées à 20 kV, avec un temps de comptage de 10 ms par élément et par point.

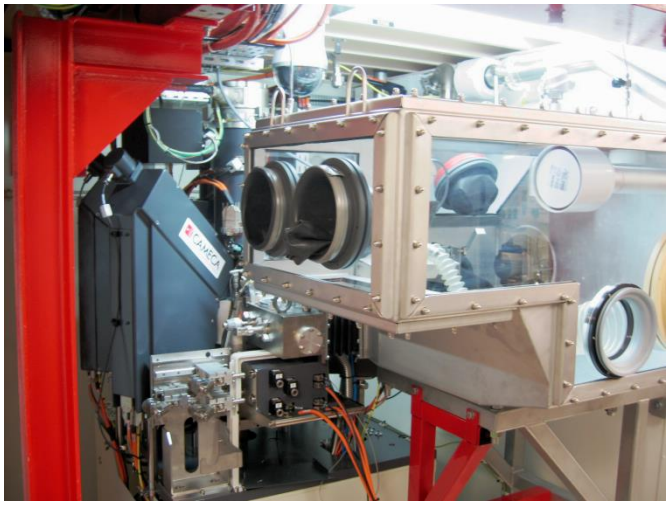


Figure III.13 : Photographie d'implantation de l'EPMA nucléarisé en boite à gants blindée.

III.2.2.5 DRX

Les analyses par DRX ont été effectuées sur un diffractomètre Seifert XRD 3003 de General Electric nucléarisé (Figure III.14). L'anticathode associée est une anticathode Cu (λ = 0,154 nm, U = 40 kV et I = 40 mA).

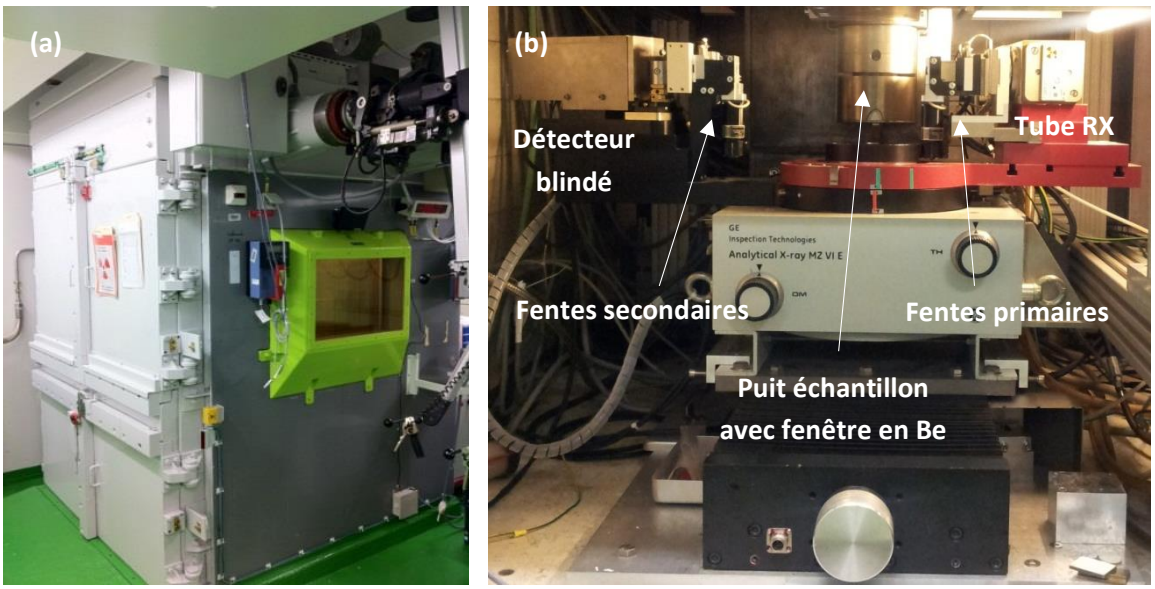


Figure III.14 : Photographies de la cellule blindée DRX (a) et du diffractomètre nucléarisé (b).

III.2.3 Examens réalisés à ATALANTE (site de Marcoule)

Dans le but de compléter les analyses structurales réalisées au LECA-STAR, deux échantillons ont été envoyés à l'INB ATALANTE (site de Marcoule) afin d'y subir des examens par spectroscopie Raman.

III.2.3.1 Transport des échantillons

Le transport des échantillons a nécessité la constitution et l'instruction d'un dossier administratif conséquent, essentiel aux vérifications de conformités, ainsi qu'à la gestion et au suivi de la matière nucléaire. Les échantillons ont ensuite été chargés dans un emballage dédié aux transports de matières nucléaires, dont un exemple est présenté en Figure III.15, et acheminés jusqu'au site de Marcoule par convoi spécifique.

Figure III.15 : Photographie d'un convoi d'emballage de transport pour l'acheminement d'échantillons.

III.2.3.2 Spectroscopie Raman

Les analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre LabRam HR800 de Horiba, équipé d'une source laser Nd : YAG à 532 nm et couplé à un microscope optique nucléarisé (Figure III.16). La liaison entre le microscope optique (dans la cellule) et le spectromètre (hors de la cellule), est assuré par fibre optique. Toutes les analyses ont été réalisées avec un objectif x100.

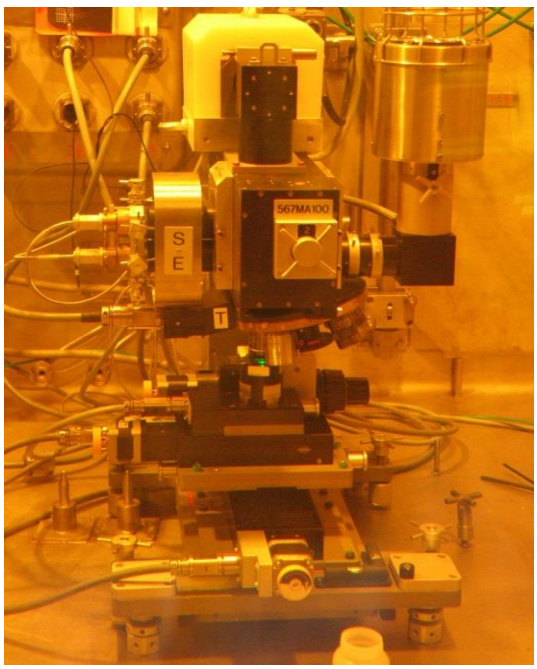


Figure III.16 : Photographie du microscope optique nucléarisé utilisé pour l'acquisition des données Raman sur échantillons actifs.

Chapitre IV : Approche physico-chimique sur matériaux modèles

Devant les nombreuses incertitudes identifiées tout au long du Chapitre II concernant les origines physico-chimiques et/ou mécaniques du phénomène d'accrochage constaté entre le combustible et la gaine des crayons REP, il apparait nécessaire d'élargir, dans la mesure du possible, l'investigation au plan expérimental pour discriminer, des divers paramètres identifiés (et résumés schématiquement par la Figure II.54), ceux contribuant au premier ordre à l'accrochage combustible-gaine. Nous nous proposons dans ce chapitre, d'évaluer l'influence de la majeure partie de ces paramètres, par le biais d'une série d'essais d'inter-diffusion dédiés.

IV.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Cette série d'essais d'inter-diffusion est destinée à évaluer la réactivité de couples de diffusion métal|céramique dans des conditions expérimentales proches de celles présentes en réacteur. Afin d'optimiser les conditions de réalisation de ces essais d'inter-diffusion, plusieurs outils spécifiques, présentés dans le Chapitre 3, ont été développés et exploités. Grâce à ces derniers, il a été possible d'évaluer simultanément l'influence de plusieurs paramètres sur la réactivité de couples métal/céramique.

Sur la base des conclusions formulées dans le Chapitre II, nous avons pu définir une matrice expérimentale permettant d'évaluer l'influence des différents paramètres sur la réactivité interfaciale de couples métal|céramique :

- type d'alliage métallique (M5® et Zircaloy-4, dont les compositions moyennes sont présentées dans le Tableau III.2),
- niveau de contrainte de compression appliqué (0,1 et 10 MPa, accessibles à partir des géométries des éléments de compression conditionnées par les dimensions des porte-échantillons présentés en III.1.1.1),
- stœchiométrie de l'UO_2 ($UO_{2,00}$ et UO_{2+x}).

La matrice expérimentale associée est présentée en Figure IV.1.

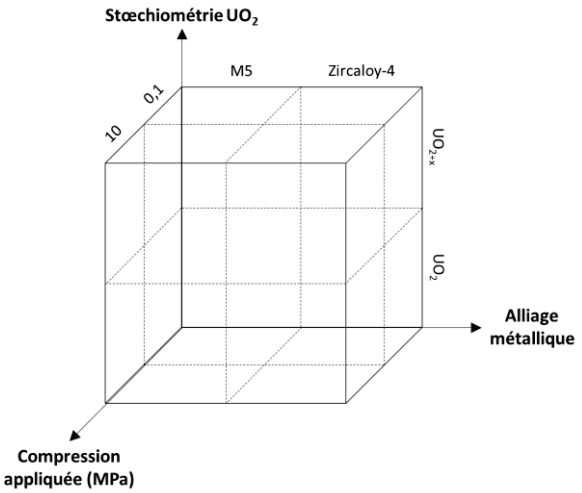


Figure IV.1 : Matrice expérimentale adoptée pour les essais d'inter-diffusion.

IV.2.1 Résultats

Cette section détaille les résultats expérimentaux obtenus à partir de recuits d'inter-diffusion suivant la matrice expérimentale exposée en Figure IV.1. Ces recuits d'inter-diffusion ont été réalisés à 400 °C, pour des durées respectives de 6 h, 100 h, 250 h. La température de 400 °C a été retenue pour sa représentativité de la température de la face interne du gainage en REP, comme le montre la Figure II.24.

IV.2.1.1 Interfaces M5/Zy-4|$UO_{2,00}$

D'après les observations préliminaires réalisées par microscopie optique (Figure IV.2), la réactivité des matériaux après 6 h de recuit semble similaire pour les deux types d'alliages métalliques employés, ainsi que pour les deux contraintes appliquées. On remarquera l'absence de réactivité prononcée entre métal et céramique, sous-entendu d'oxydation du métal par la céramique conduisant à la formation de ZrO_2.

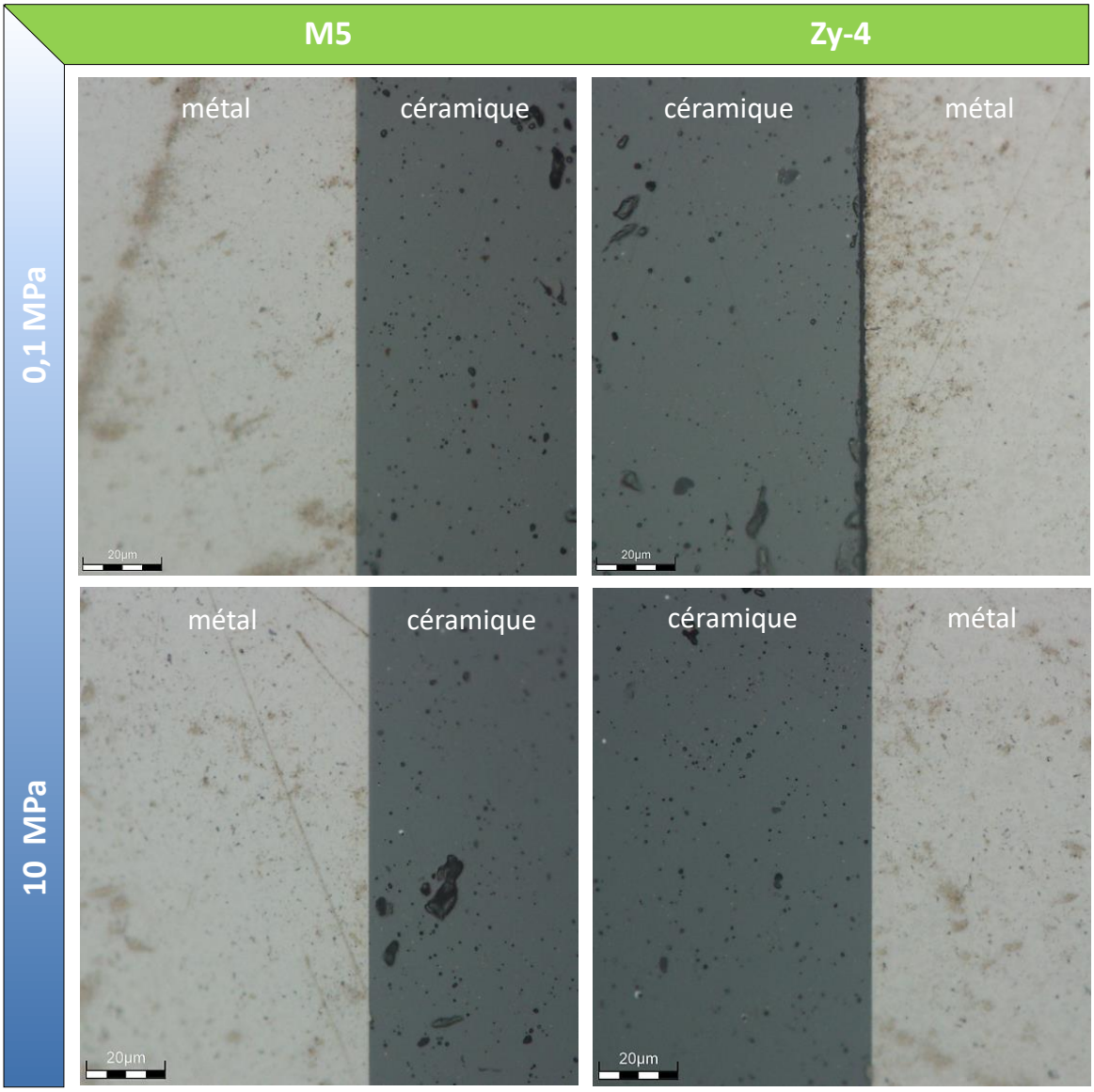


Figure IV.2 : Micrographies optiques des interfaces réactionnelles M5|UO_2 (gauche) et Zy-4|UO_2 (droite), d'échantillons recuit 6 h à 400 °C, à 0,1 MPa (haut) et 10 MPa (bas).

On notera cependant, en accord avec les résultats de Mallett *et al.* et Lemmon *et al.* [36,37], la présence d'une très fine couche d'α-Zr(O) aux interfaces M5/Zy-4|$UO_{2,00}$ (évaluée à quelques dizaines de nm). L'examen de l'interface Zy-4|$UO_{2,00}$ par microscopie électronique à balayage confirme ces observations (Figure IV.3).

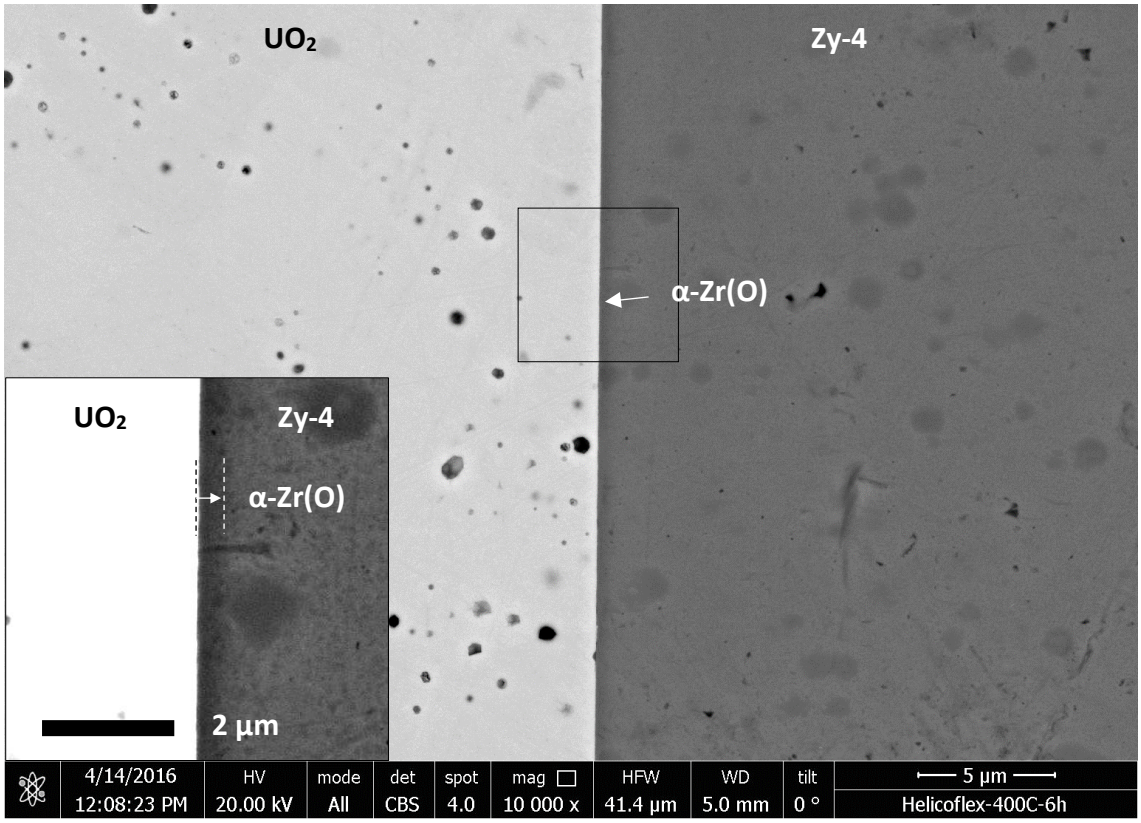


Figure IV.3 : Micrographie électronique en contraste BSE de l'interface réactionnelle UO_2|Zy-4, d'un échantillon traité 6 h à 400 °C sous 10 MPa et agrandissement saturé de la zone interfaciale.

Afin d'apprécier plus aisément la réactivité entre les différents composés, une seconde observation a été réalisée sur un échantillon similaire traité 250 h. Les résultats sont présentés en Figure IV.4. A nouveau, même au bout de 250 h de traitement, aucune trace de réactivité marquée ne peut être décelée. Ces observations sont en accord avec celles réalisées par Lemmon *et al.* [37] sur un échantillon recuit pendant une durée plus conséquente (près d'un an et demi) (Figure II.19).

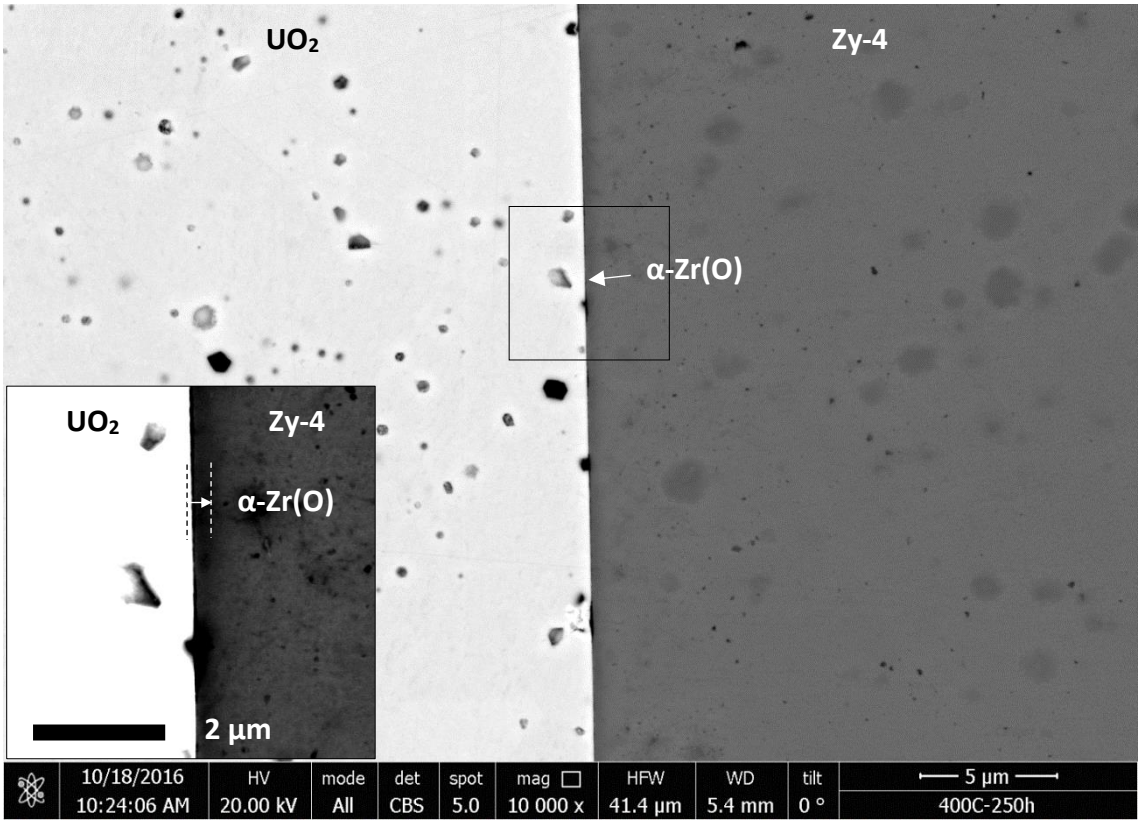


Figure IV.4 : Micrographie électronique en contraste BSE de l'interface réactionnelle UO_2|Zy-4, d'un échantillon traité 250 h à 400 °C sous 10 MPa et agrandissement saturé de la zone interfaciale.

IV.2.1.2 Interfaces M5/Zy-4|UO_{2+x}

Comme dans le cas des interfaces M5/Zy-4|$UO_{2,00}$, l'examen optique préliminaire des échantillons traités 6h à 400 °C indique que la réactivité des matériaux après 6 h de recuit semble similaire pour les deux types d'alliages métalliques employés, ainsi que pour les deux contraintes appliquées. A nouveau, cet examen préliminaire ne permet pas, à première vue, de déceler quelconques traces d'oxydation marquée aux interfaces M5/Zy-4|$UO_{2,03}$ (Figure IV.5). Toutefois, l'examen détaillé de micrographies réalisées à fort grandissement semble révéler la présence de très petits nodules sombres aux interfaces M5/Zy-4|$UO_{2,03}$, qui pourraient correspondre à des îlots de ZrO_2 (Figure IV.6).

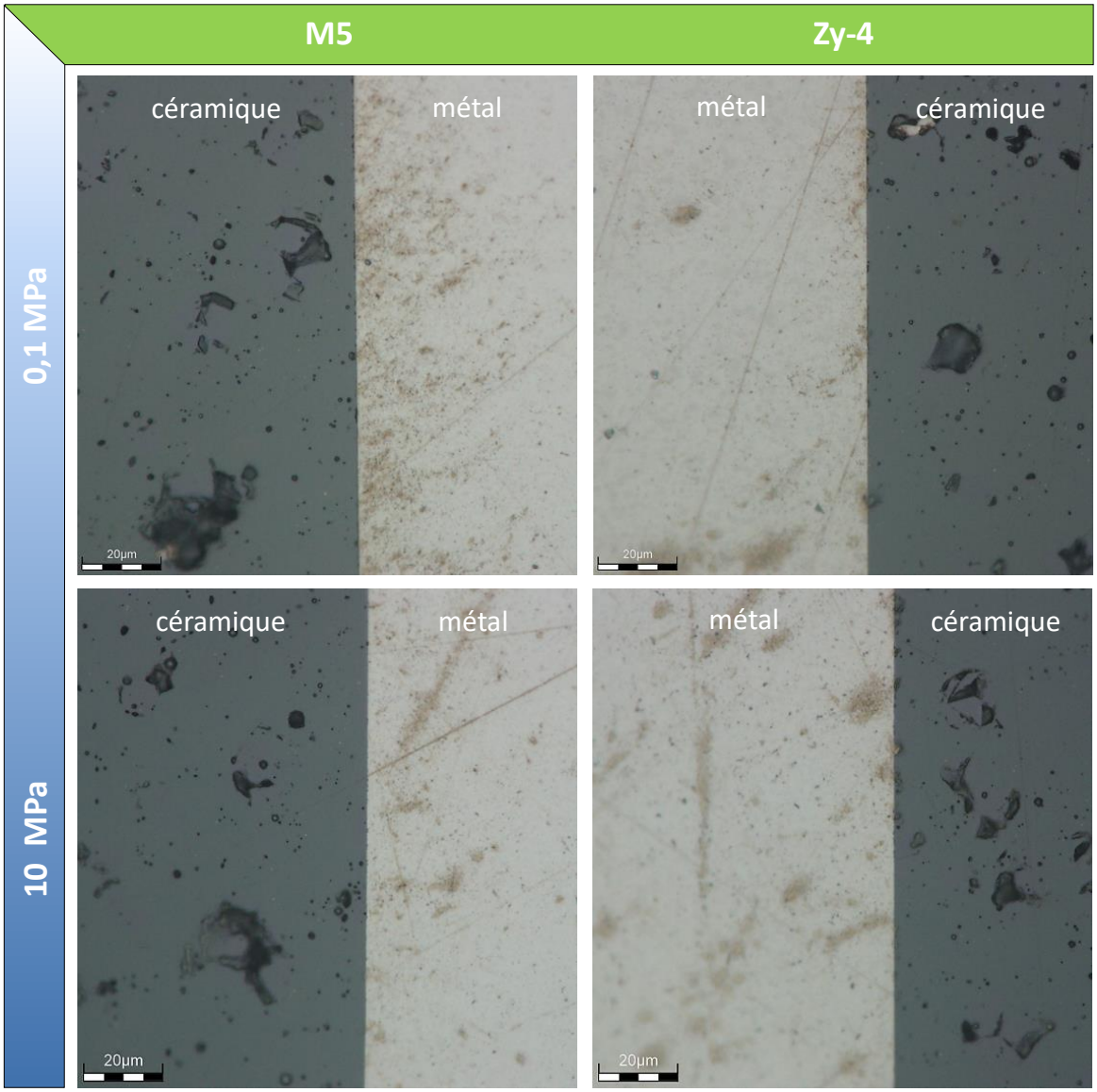


Figure IV.5 : Micrographies optiques des interfaces réactionnelles M5|$UO_{2,03}$ (gauche) et Zy-4|$UO_{2,03}$ (droite), d'échantillons recuit 6 h à 400 °C, à 0,1 MPa (haut) et 10 MPa (bas).

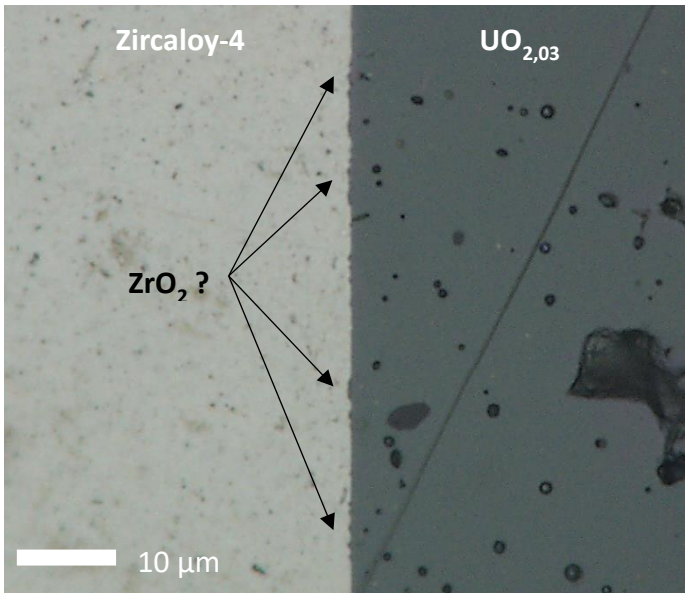


Figure IV.6 : Micrographie optique de l'interface réactionnelle Zy-4|$UO_{2,03}$ d'un échantillon recuit 6 h à 400 °C sous 10 MPa.

Comme précédemment, un examen complémentaire de l'interface Zy-4|UO_2 par microscopie électronique à balayage a été réalisé, afin de confirmer ou infirmer ces premières observations.

Ces observations par microscopie électronique confortent les observations optiques à fort grandissement, en mettant clairement en évidence la présence de nodules d'environ 500 nm d'épaisseur dans le métal à l'interface Zy-4|$UO_{2,03}$ (Figure IV.7), qui pourraient correspondre à des îlots d'oxyde. Ces observations révèlent en outre la présence d'une très fine couche d'α-Zr(O) (< 1 µm) entourant ces îlots d'oxyde, en accord avec les résultats de Mallett *et al.* et Lemmon *et al.* [36,37]. Cette même micrographie électronique en électrons rétrodiffusés semble également révéler la présence d'hétérogénéités au sein de l'UO_2, visibles sous la forme d'une microstructure aciculaire.

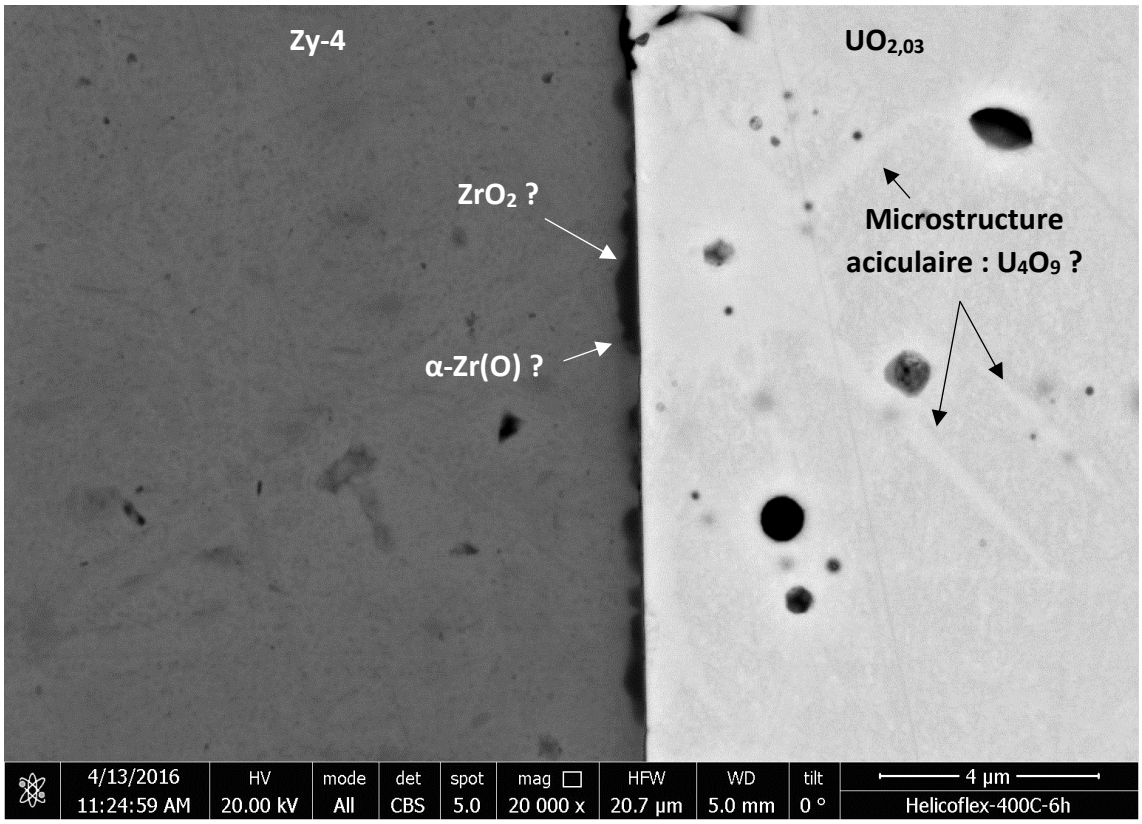


Figure IV.7 : Micrographie électronique en contraste BSE de l'interface réactionnelle $UO_{2,03}$|Zy-4, d'un échantillon traité 6 h à 400 °C sous 10 MPa.

Une seconde observation réalisée sur un échantillon traité 250 h, confirme ces premiers résultats. La Figure IV.9 présente en détail l'un des îlots formés à l'interface Zy-4|$UO_{2,07}$. A nouveau, des hétérogénéités sont clairement identifiables dans l'UO_2 sous la forme d'une microstructure, cette fois-ci non plus aciculaire mais équiaxe, révélée une nouvelle fois par une différence de contraste élémentaire. On notera également la présence de ce qui correspondrait à une déformation d'une partie de la céramique (constatée après refroidissement), semblant être reliée à la formation d'une liaison entre l'UO_2 et la zircone (au droit du centre de l'îlot).

Afin d'investiguer davantage la nature des composés formés ainsi que sur les origines de ce mode de croissance particulier sous forme d'îlots, il a été choisi, par souci d'efficacité, de ne mener la campagne d'examens complémentaires que sur un seul type d'interface (parmi toutes celles disponibles dans la matrice expérimentale initiale présentée en Figure IV.1). Nous avons alors retenu la zone d'interface issue de la configuration Zy-4|$UO_{2,07}$ (Figure IV.8), considérée comme la plus représentative de l'état de l'interface combustible|gaine en REP : le champ retenu spécifiquement pour la poursuite des investigations est présenté en Figure IV.9.

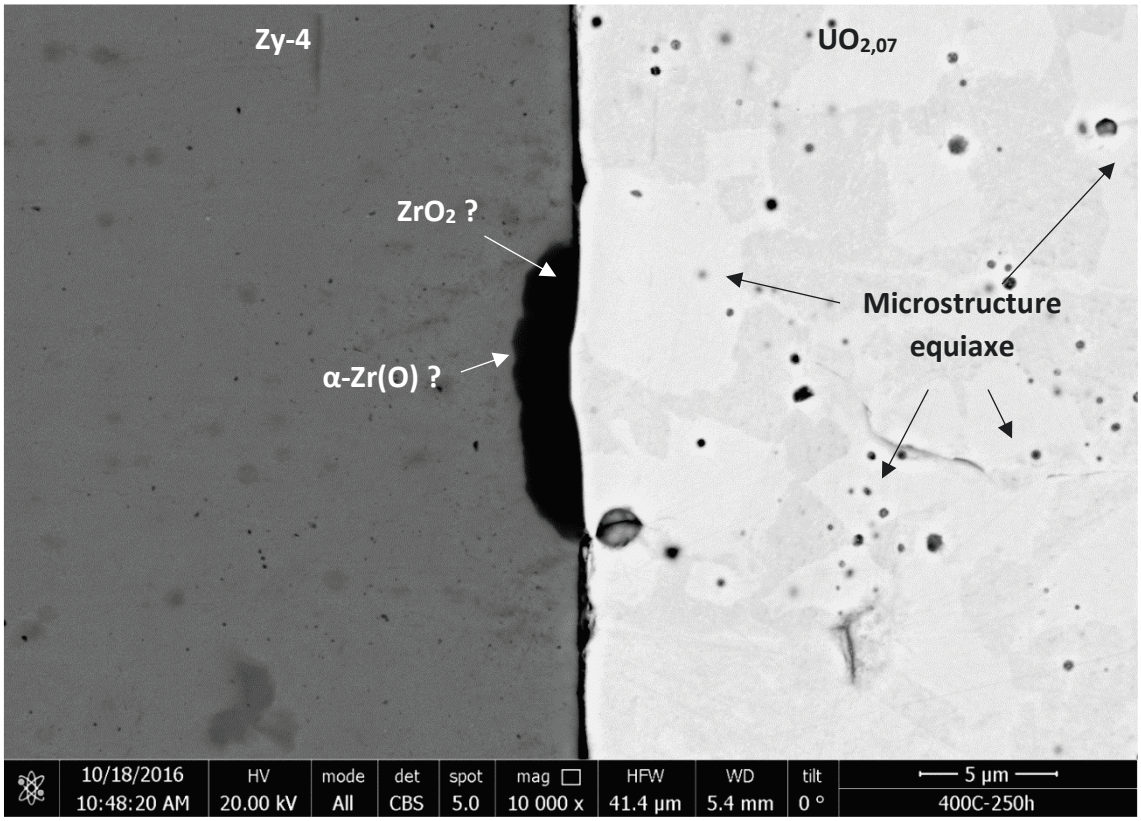


Figure IV.9 : Micrographie électronique en contraste BSE de l'interface réactionnelle $UO_{2,07}$|Zy-4, d'un échantillon traité 250 h à 400 °C sous 10 MPa.

L'identification précise d'un composé nécessite deux types d'analyses complémentaires : l'une élémentaire et l'autre structurale. Les résultats de l'analyse élémentaire, effectuée par EDS, sont présentés en Figure IV.10.

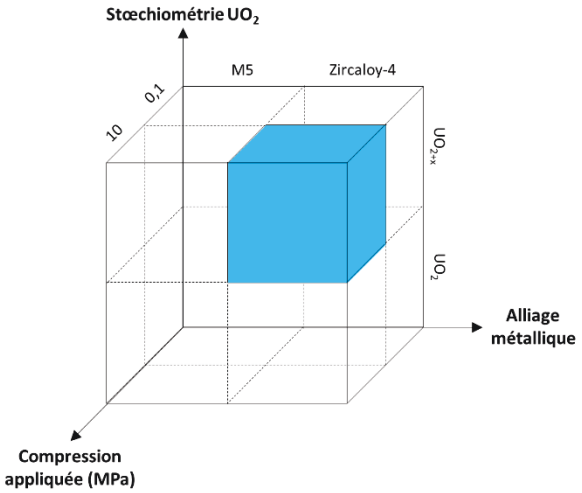


Figure IV.8 : Type d'interface retenue pour la réalisation d'examens complémentaires.

Les évolutions des profils élémentaires de chaque élément initialement présent dans le système confirment la répartition du Zircaloy-4 et de l'UO_2 de part et d'autre de l'interface considérée. Les 40 % at. de Zr et les 60 % at. d'O mesurés dans la zone médiane à l'interface entre ces deux composés sembleraient également corroborer la présence de zircone ZrO_2 (malgré un écart notable à la stœchiométrie théorique de 33 % at. pour Zr et 66 % at. pour O). L'analyse EDS ne permet cependant pas, à cette échelle, de mettre en évidence la présence d'α-Zr(O) ou de quelconques composés supplémentaires.

Concernant à présent la caractérisation structurale des îlots de ZrO_2 (identifiés par EDS (Figure IV.10)) et des différents composés présents dans UO_2 (identifiés par contraste élémentaire (Figure IV.7 et Figure IV.9)), la technique classiquement utilisée pour ce type d'analyse est la DRX. Cependant, compte tenu de la surface potentiellement sondée par cette technique (plusieurs centaines de μm^2 au minimum), cette dernière s'avère non-adaptée à la présente géométrie interfaciale. La spectroscopie Raman, technique plus locale (surface minimale sondée de 1 μm^2), permet notamment d'identifier la structure cristalline des matériaux. Elle permet en outre, de par sa faible résolution latérale, de réaliser des cartographies des zones analysées. Une cartographie d'un îlot de ZrO_2 (Figure IV.9) a ainsi été réalisée par spectroscopie Raman au CEMHTI à Orléans. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre InVia (Renishaw), à une longueur d'onde de 633 nm, une puissance laser d'environ 8 mW, un maillage de 0,3 µm, un temps d'acquisition par spectre de 15 s et un réseau de 1200 traits. Après élimination, sur chaque spectre acquis, des portions de signal dues au rayonnement cosmique, l'ensemble des données a été préliminairement traité par PCA (Primary Component Analysis), afin d'identifier mathématiquement et objectivement les différentes tendances se dégageant dans la zone analysée. A partir de ces résultats, un certain nombre de spectres caractéristiques (représentatifs des différentes zones mises en évidence par la PCA) ont été identifiés et isolés (Figure IV.11). Sept spectres caractéristiques ont alors pu être clairement identifiés. Parmi eux, ceux de l'UO_2 (rose), de l'U_4O_9 (bleu), de l'U_3O_8 (cyan) et de l'α-ZrO_2 (vert) notamment. Un quatrième spectre (orange), très proche de celui de l'UO_2, a également pu être isolé. Du fait de la nature exclusivement métallique des liaisons dans α-Zr « pur », ce dernier ne possède aucune signature Raman propre. Aucun signal caractéristique n'a par conséquent pu être isolé pour ce composé. Cependant, lors du processus d'oxydation, la re-dissolution de l'oxyde à l'interface ZrO_2|Zr favorise la dissolution d'oxygène à l'intérieur de la matrice métallique d'α-Zr adjacente (jusqu'aux 30 % at. permis), conduisant à la formation de la solution solide α-Zr(O). Cette dernière possède, contrairement au métal pur, une signature Raman particulière (rouge). Une dernière signature Raman, issue de la convolution de deux contributions, a pu être isolée. Le spectre (jaune) résulte en effet de la convolution du signal d'α-ZrO_2 (vert) avec celui de β-ZrO_2, présentant notamment une bande caractéristique à approximativement 280 cm^{-1} clairement identifiable ici. Dans le cas de la zircone quadratique présente à l'interface ZrO_2|Zr, les contraintes de compression imposées à la zircone quadratique conduisent à un décalage (représenté par la flèche blanche) vers les hautes fréquences de cette bande notamment (ici 280 cm^{-1} environ), habituellement centrée vers 260 cm^{-1}.

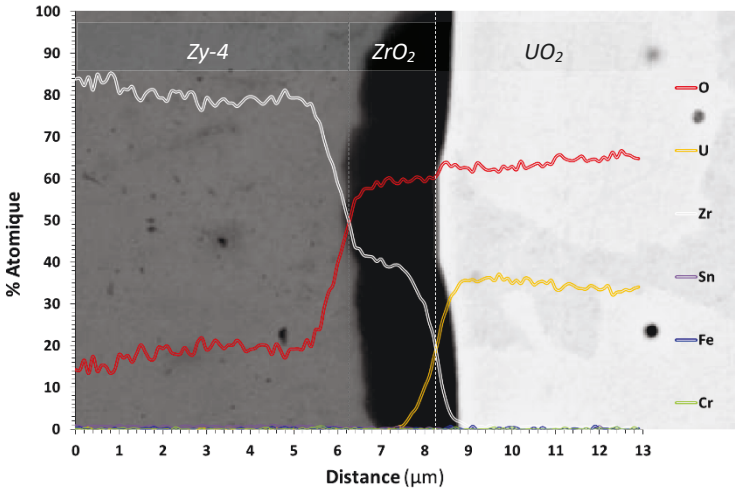


Figure IV.10 : Profils EDS (sur échantillon massif) de O, U, Zr, Sn, Fe et Cr, réalisés au droit d'un îlot d'oxyde formé à l'interface $UO_{2,07}$|Zy-4 d'un échantillon recuit 250 h à 400 °C sous 10 MPa.

Par la suite, la majeure partie de ces spectres (UO_2 (rose et orange), U_4O_9 (bleu), U_3O_8 (cyan), α-Zr(O) (rouge) et α-ZrO_2 (vert)) ont été utilisés pour un second type d'analyse nommé DCLS (Direct Least Squares Analysis), permettant de reconstruire la cartographie en fonction de ces spectres de référence (Figure IV.12). Afin de compléter ce jeu de données DCLS, nous avons également considéré le signal du second type de zircone identifié (β-ZrO_2) (jaune). Une cartographie complémentaire a été réalisée en se basant sur l'évolution de l'intensité du signal entre 260 et 300 cm^{-1} (correspondant à une des plages caractéristiques du signal de β-ZrO_2). Le regroupement de ces sept cartographies, superposées à l'image électronique de la même zone, est présenté en Figure IV.11.

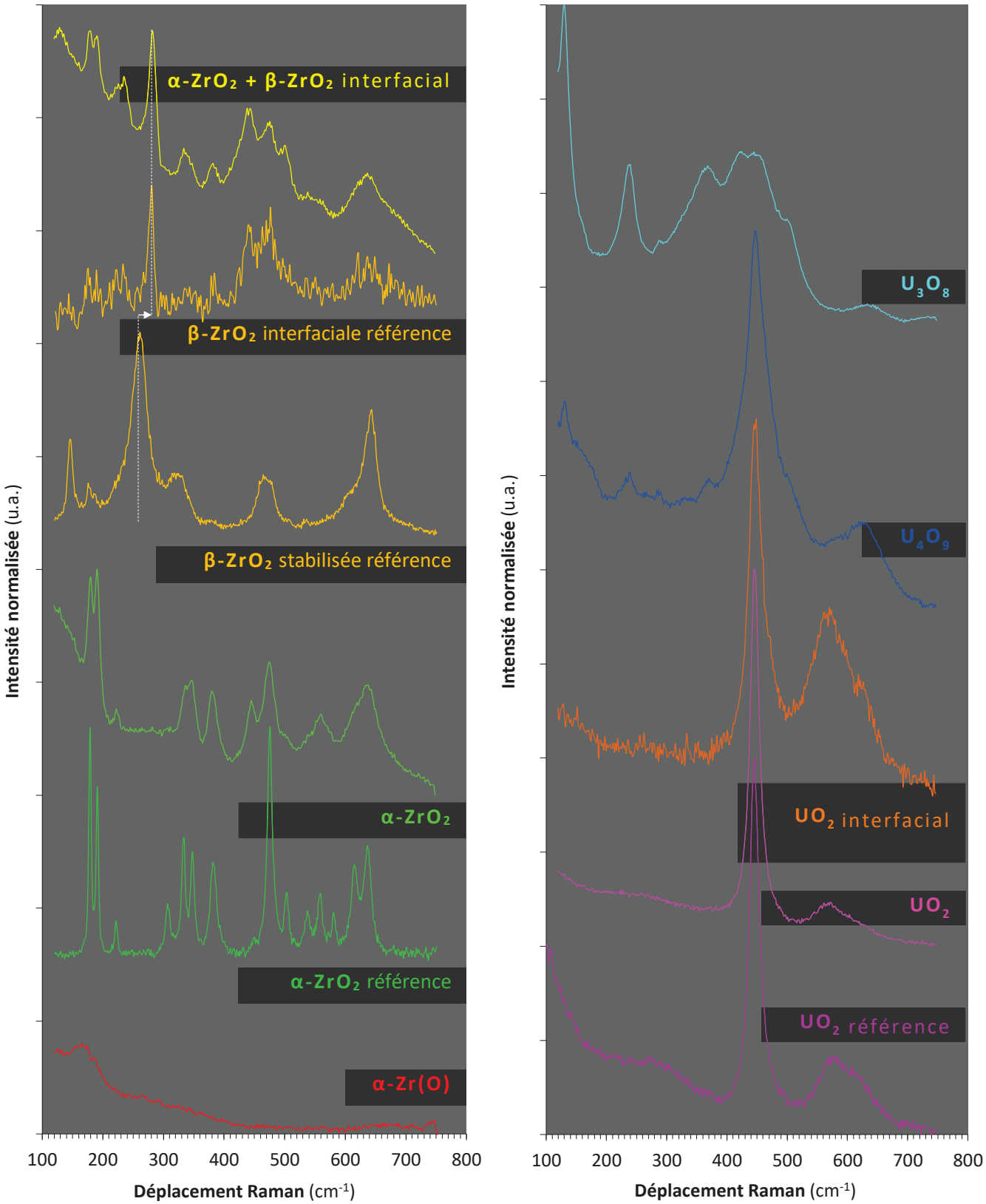


Figure IV.11 : Spectres Raman caractéristiques des différentes zones des parties céramique composant la cartographie Raman de la Figure IV.12 et spectres références associés.

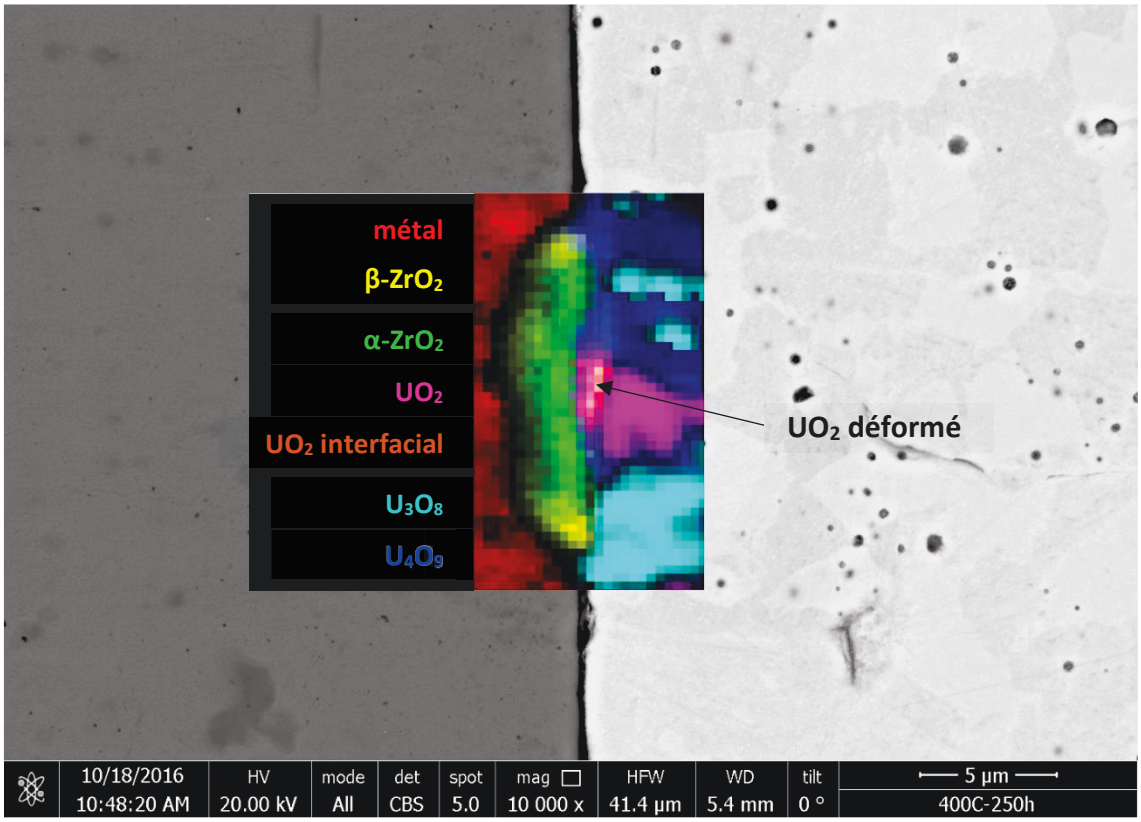


Figure IV.12 : Cartographie Raman de l'interface réactionnelle $UO_{2,07}$/Zy-4, d'un échantillon traité 250 h à 400 °C sous 10 MPa, superposée à la micrographie électronique en contraste BSE du même échantillon.

Cette cartographie permet de clairement mettre en évidence les hétérogénéités structurales présentes à la fois dans la zircone et dans l'UO_2. Ces résultats indiquent la présence de zircone quadratique (β-ZrO_2) à l'interface Zy-4|ZrO_2, comme observée classiquement à proximité de l'interface métal|ZrO_2 pour des configurations analogues [112,113]. Le reste de l'îlot de zircone apparait alors exclusivement monoclinique (α-ZrO_2), en accord avec les prédictions thermodynamiques (cf. Figure II.9). La portion d'échantillon de céramique se trouvant au droit de l'îlot formé apparait nettement plus hétérogène. On y retrouve en effet trois phases distinctes, représentées par UO_2, U_4O_9 et U_3O_8. Les zones de prédominances d'UO_2, U_4O_9 et U_3O_8 correspondent globalement aux différents grains identifiables par contraste d'électrons rétrodiffusés sur la Figure IV.9. La dernière signature, correspondant à l'UO_2 déformé, ne semble localisée qu'à proximité de l'interface avec la zircone.

Les résultats croisés de l'EDS et de la spectroscopie Raman confirment la formation effective de zircone à l'interface Zy-4|UO_{2+x}, qui se trouve être exclusivement monoclinique au contact de l'UO_2. Ils n'apportent cependant aucun élément à propos de l'origine de la germination localisée des îlots de zircone.

Afin d'investiguer sur ce point particulier, une analyse de l'interface réactionnelle a été réalisée par EBSD. Cette analyse a pour but de déterminer s'il pourrait exister un ou plusieurs couples d'orientations spécifiques entre les grains d'UO_2 et de Zy-4 adjacents, à l'interface desquels la germination de ZrO_2 est effective. L'existence de telles configurations favoriseraient potentiellement la création de court-circuits de diffusion, conduisant à des phénomènes d'oxydation localisés comme ceux constatés. La configuration particulière des échantillons (matériaux de duretés différentes) n'a malheureusement pas pu permettre la préparation optimale de l'échantillon en vue d'une analyse EBSD (essentiellement pour le Zircaloy-4). De nombreuses zones non-indexées sont de ce fait présentes dans la partie correspondant au Zircaloy-4. Néanmoins, l'extrapolation des données pour les pixels initialement non-indexés, à partir de six pixels voisins, a permis de compléter et reconstruire la cartographie globale présentée en Figure IV.13 et dont un agrandissement spécifique accompagné des figures de pôles inverses sont présentés en Figure IV.14.

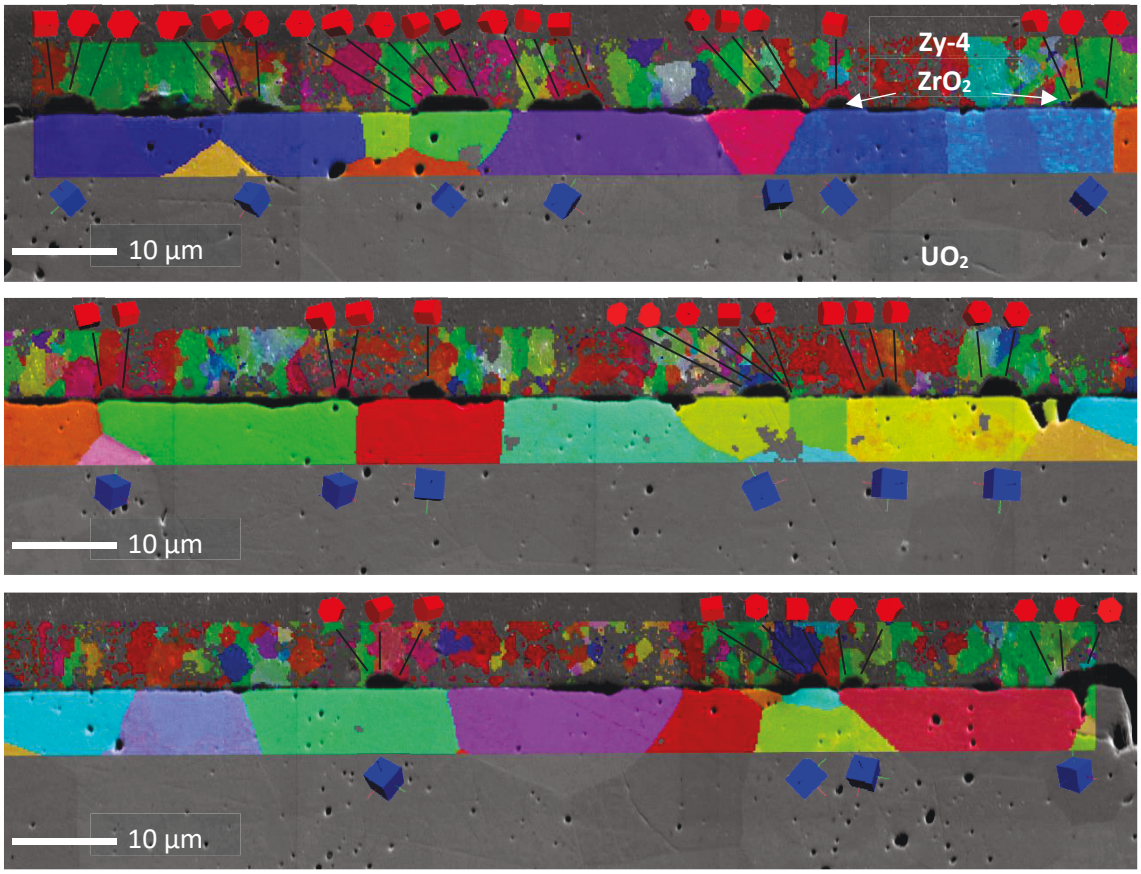


Figure IV.13 : Cartographie EBSD d'une portion de l'interface Zy-4|UO_2 de l'échantillon recuit 250 h à 400 °C sous 10 MPa et orientation des grains d'UO_2 (cubes bleus) et de Zy-4 (parallélépipèdes hexagonaux rouges) adjacents aux îlots de ZrO_2 formés.

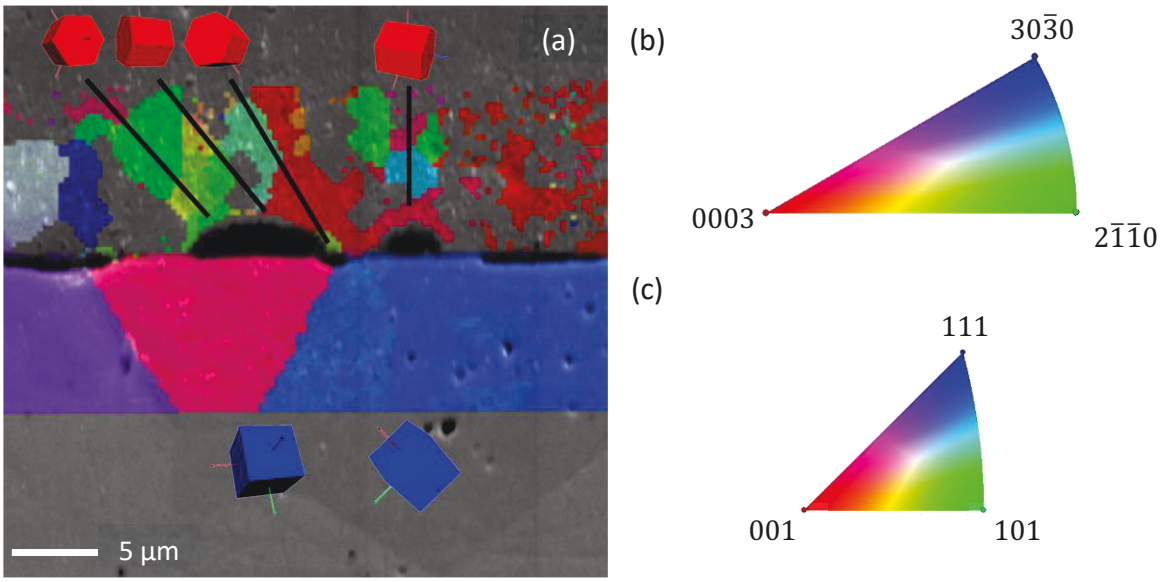


Figure IV.14 : Agrandissement d'une des zones interfaciales de la cartographie EBSD présentée en Figure IV.13 (a) et figures de pôles inverses du zirconium hexagonal compact (b) et de l'UO_2 (c).

Ces résultats indiquent que les tailles de grains respectives dans UO_2 et dans le Zircaloy-4 sont d'environ 10 et 2 µm ; et que le Zircaloy-4, contrairement à l'UO_2, possède une texturation parallèle à la direction d'observation (orientation spécifiques des mailles hexagonales de Zr).

Par ailleurs, aucun couple d'orientation Zy-4/UO_2 récurent ne peut, à première vue, être mis en évidence. En comparant néanmoins chaque orientation d'UO_2 avec l'orientation des grains de Zy-4 de part et d'autre d'un îlot d'oxyde formé, il s'avère que l'ensemble des couples d'orientations semblent relativement proches les uns des autres. On retrouve ainsi systématiquement la maille hexagonale compacte du Zr orientée horizontalement (avec le plan basal soit orthogonal (001), soit parallèle (110) à la direction d'observation) couplée à une orientation de la maille cubique d'UO_2 proche des diagonales des faces (110) ou du cube (111).

IV.2.2 Discussion

La similitude des résultats préliminaires obtenus pour les recuits effectués suivant chaque combinaison des différents paramètres de la matrice expérimentale initiale, suggère que ni le type de gainage (M5 ou Zy-4), ni la contrainte appliquée (entre 0,1 et 10 MPa) ne semblent avoir d'impact notable sur la réactivité interfaciale ; ce dernier point est en accord avec les résultats de J.-B. Minne [4]. **Cela tend à indiquer que ni les éléments d'addition, ni l'état microstructural des différentes matrices métalliques ne semblent agir au premier ordre sur la réactivité interfaciale.** A contrario, l'apparition manifeste d'îlots d'oxyde, observée uniquement aux interfaces impliquant de l'UO_{2+x}, **démontre que la stœchiométrie de l'UO_2 constitue quant à elle un paramètre impactant au premier ordre la réactivité interfaciale.** Cette conclusion confirme l'hypothèse émise par Mallett *et al.* [36] (dont les résultats sont présentés en Figure II.20), selon laquelle la formation d'une couche de zircone à la surface de leur échantillon proviendrait de l'état sur-stœchiométrique de l'UO_2 employé lors de leurs essais.

Le couplage des analyses élémentaire et structurale (réalisées respectivement par EDS et spectroscopie Raman), indique que ces îlots d'oxyde sont uniquement constitués de zircone ZrO_2, puisqu'aucune trace d'autres types d'oxydes n'a pu être détectée. La cartographie Raman réalisée sur l'échantillon recuit 250h met cependant en évidence la présence de deux types de zircone. De la zircone monoclinique (α-ZrO_2), localisée dans la majeure partie de l'îlot au voisinage de l'UO_{2+x}, ainsi que de la zircone quadratique (β-ZrO_2), préférentiellement localisée à l'interface ZrO_2|Zr. Ces résultats sont similaires et en accord avec les résultats disponibles dans la littérature [114]. En effet, il a été démontré que la zircone formée à l'interface ZrO_2/Zr, possède une structure quadratique, stabilisée par une faible taille de grain, un état légèrement sous-stœchiométrique ainsi que des contraintes de compression imposées par la matrice métallique adjacente. Au-delà de la zone d'influence de la matrice métallique, l'augmentation de la taille de grain, couplée au retour à l'état stœchiométrique de l'oxyde, ainsi qu'à la diminution des contraintes de compression, favorisent la déstabilisation de la zircone quadratique en zircone monoclinique (seule structure stable dans un système à l'équilibre thermodynamique à 400°C (Figure IV.15)).

Cependant, en ce qui concerne les résultats de notre étude, il demeure à ce stade difficile de savoir s'il existe une réaction préférentielle d'U_4O_9 ou d'UO_{2+x} avec le Zr (les deux réactions étant thermodynamiquement permises, d'après le diagramme d'Ellingham présenté en Figure IV.16), conduisant à la formation de ces îlots de ZrO_2.

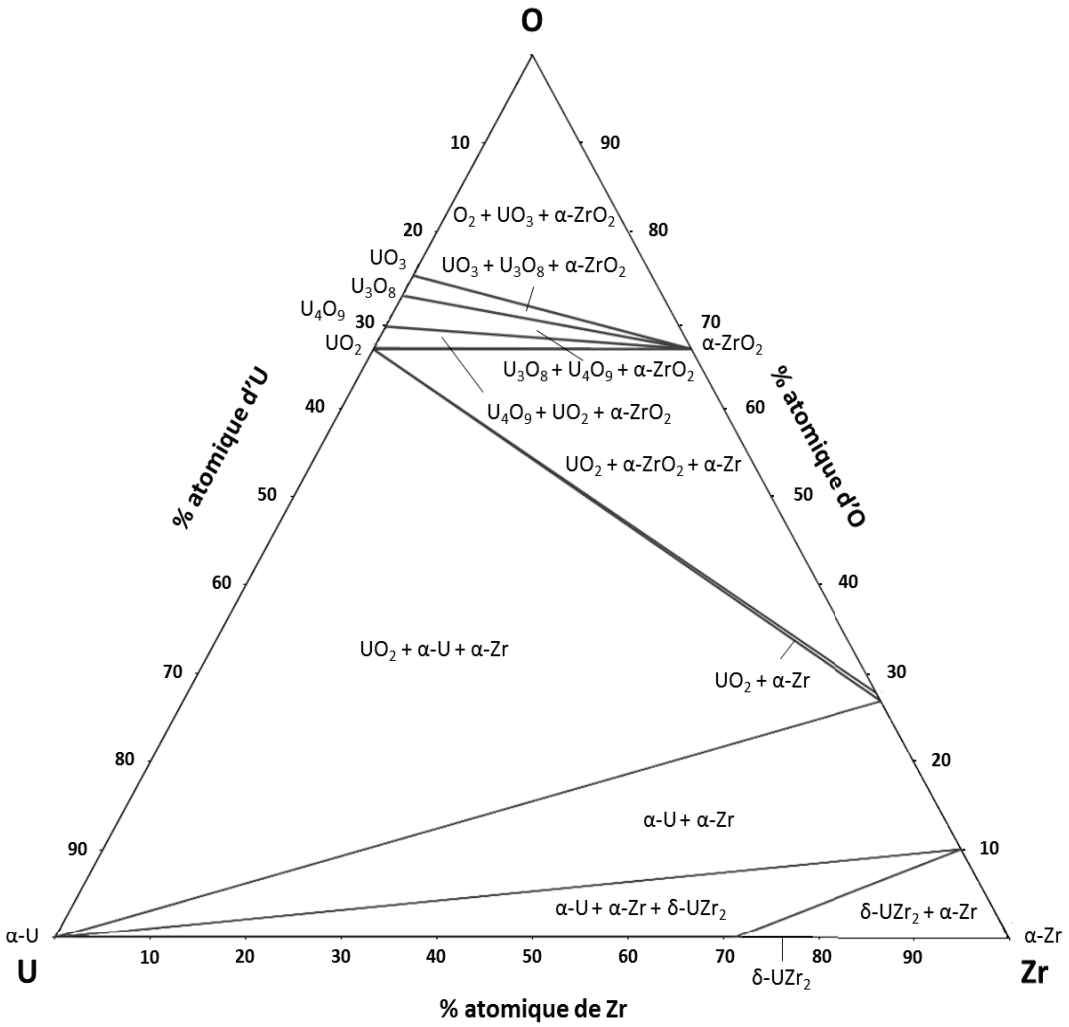


Figure IV.16 : Section isotherme du diagramme de phase ternaire U-O-Zr établi à 400 °C, obtenue à partir de la base de données TAF-ID (Thermodynamics of Advenced Fuels – International Database) du logiciel ThermoCalc.

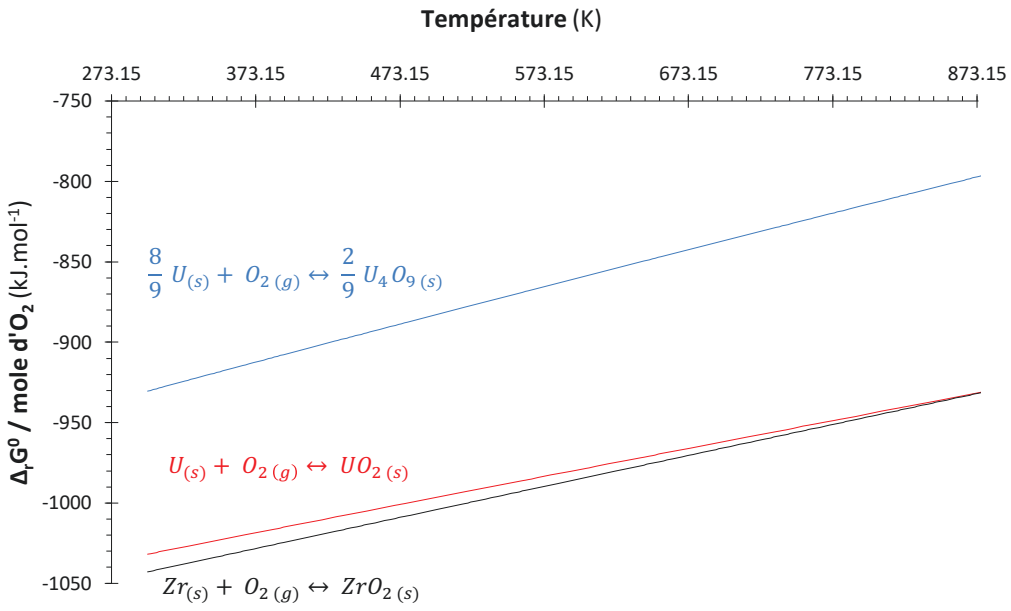


Figure IV.15 : Diagramme d'Ellingham établi pour les couples U/U_4O_9, U/UO_2 et Zr/ZrO_2.

La cartographie Raman réalisée sur l'échantillon traité 250 h permet d'apporter quelques éléments de réponse à cette question. Cette cartographie met en évidence la présence de 4 composés différents dans la partie céramique : de l'UO_2, de l'UO_2 « endommagé », de l'U_4O_9 et de l'U_3O_8. La présence d'U_3O_8 est attribuée à la suroxydation d'une partie de l'U_4O_9 (métastable dans les conditions normales de température et de pression), suite à l'exposition au faisceau laser. On peut alors considérer que les zones composées d'U_3O_8 étaient initialement composées d'U_4O_9. Sur la base de la comparaison de la cartographie Raman (Figure IV.12) et de la micrographie électronique en contraste BSE (Figure IV.9), on constate que les grains clairs correspondent à U_4O_9, tandis que les grains sombres correspondent à UO_2. Ainsi, d'après la micrographie électronique de la Figure IV.7, il apparait que des ilots de zircone sont présents au droit de petits grains clairs, donc d'U_4O_9. Il ne semblerait donc pas y avoir de réaction préférentielle d'UO_{2+x} ou d'U_4O_9 avec Zr.

Concernant à présent l'origine de la croissance de ZrO_2 sous forme d'îlots, les résultats EBSD semblent indiquer que ce phénomène de germination localisée pourrait être dû à l'existence d'un ou plusieurs couples d'orientations spécifiques des grains d'UO_2/U_4O_9 avec les grains du Zy-4. Les réseaux cristallins d'UO_2 et U_4O_9 étant très proches l'un de l'autre, nous ne considèrerons par la suite que l'UO_2, par soucis de clarté. On retrouve en effet au sein de cette cartographie EBSD, des couples d'orientations récurrentes entre grains de Zy-4 et d'UO_2 au droit des îlots de ZrO_2 formés. Dans ces cas précis, les grains de Zy-4, texturés dans des directions proches de (001) et (110) suite aux opérations de mise en forme du matériau, se retrouvent ainsi associés à des grains d'UO_2 orientés selon des directions proches de (110) et (111). Aucune configuration spécifique ne se dégage à priori de ces différentes orientations. Le résultat apparait cependant légèrement différent si l'on intègre au raisonnement la condition de diffusion de l'oxygène à l'état solide, essentielle au processus d'oxydation. Si l'on suppose que l'oxygène diffuse de site interstitiel en site interstitiel d'une maille à l'autre, on peut alors définir un couple d'orientations cristallines particulier pour lequel le site interstitiel le plus stable de l'UO_2 (le site tétraédrique en l'occurrence) partage une face commune avec le site interstitiel le plus stable de la maille hexagonale compacte (le site octaédrique), permettant une diffusion facilitée de l'oxygène. Ainsi, si l'on oriente ce couple de mailles obtenu de manière à faire coïncider les orientations des deux mailles hexagonales compactes (celles mesurées par EBSD et celles simulées), on obtient une orientation de la maille théorique d'UO_2 assez proche de l'orientation expérimentale Figure IV.17. Un tel agencement cristallin favoriserait la création de court-circuits de diffusion locaux, engendrant de ce fait une germination et une croissance localisées de la zircone. Les différents écarts d'orientations visibles entre les résultats expérimentaux et théoriques pourraient provenir de deux contributions. La première source d'erreur pourrait provenir de faibles écarts d'indexation des données EBSD (par rapport à l'orientation réelle des grains), induites par la moindre qualité des clichés de diffraction obtenus dans la partie métallique. La seconde source d'écart pourrait plus simplement être due à la configuration réelle des matériaux, initialement indépendant l'un de l'autre. Il n'y aurait de ce fait qu'une infime probabilité pour que deux mailles cristallines indépendantes se retrouvent dans une configuration identique à la configuration théorique.

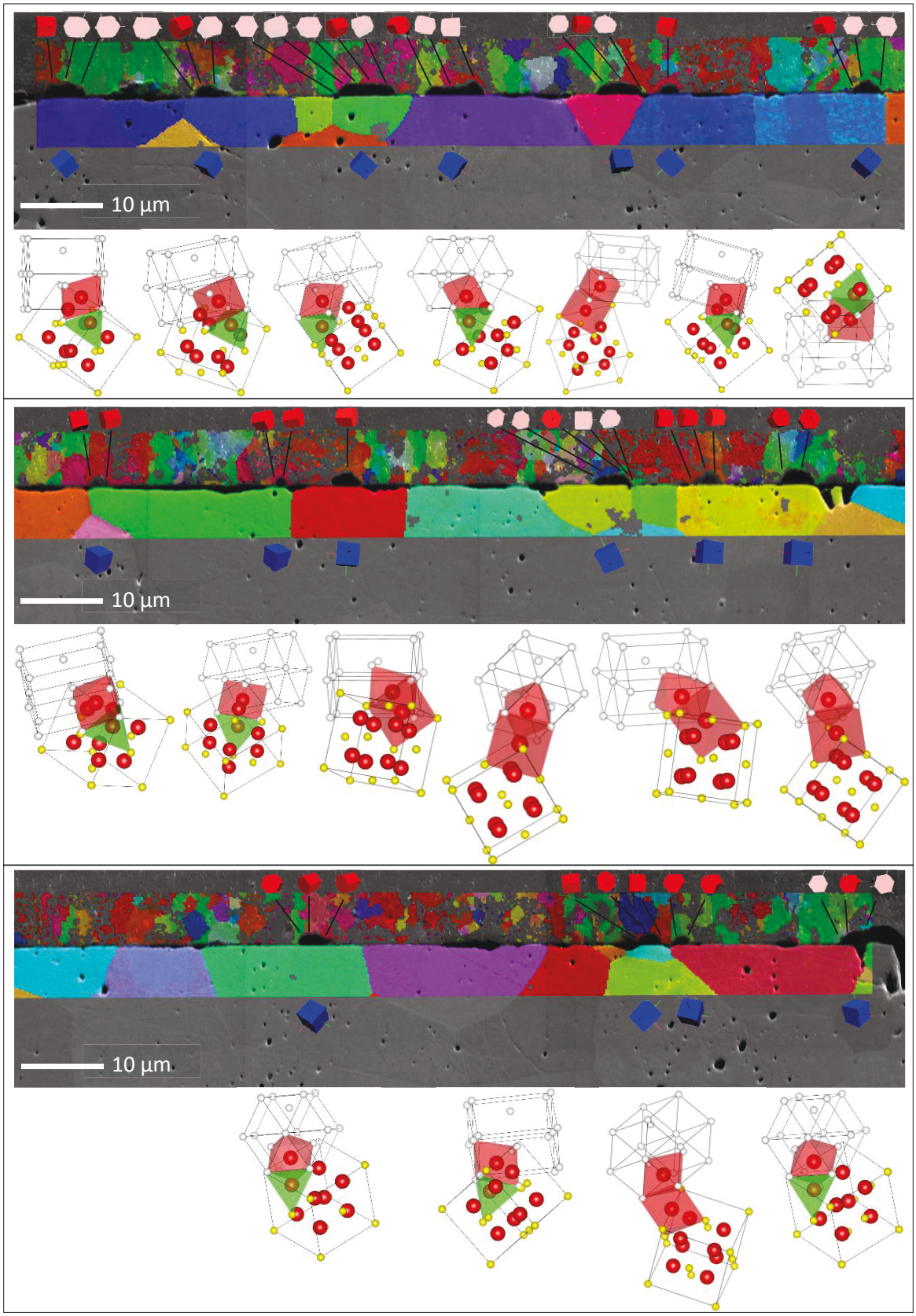


Figure IV.17 : Cartographie d'orientations EBSD d'une portion de l'interface Zy-4|UO_2 de l'échantillon recuit 250 h à 400 °C sous 10 MPa, orientation des grains d'UO_2 et de Zy-4 adjacents aux îlots de ZrO_2 formés et simulations de configurations cristallines entre sites octaédriques (rouge) de maille hexagonale compacte et sites tétraédriques (vert) de maille cubique à faces centrées. Les sphères grises, jaunes et rouges représentent respectivement les atomes de Zr, les ions U^{4+} et les ions O^{2-}.

Par ailleurs, un autre phénomène atypique peut être observé sur la Figure IV.9 : l'îlot de ZrO_2 formé semble être lié au grain d'UO_2 adjacent. La morphologie de l'îlot de zircone semblerait indiquer que ce pont de matière, vraisemblablement établi entre l'îlot de ZrO_2 et l'UO_2, pourrait correspondre au point d'initiation de l'oxydation du métal. La micrographie électronique révèle également une légère déformation de l'UO_2 à cet endroit précis, potentiellement apparue lors du retour à froid de l'échantillon. La cartographie Raman révèle par ailleurs que le signal attribué à l'UO_2 « endommagé » ne semble localisé que dans cette zone interfaciale spécifique. L'évolution des intensités relatives des bandes T_{2g} et 1LO (spectre orange), en comparaison des intensités relatives classiquement observées pour l'UO_2 (spectre rose), atteste d'une perturbation du matériau à l'échelle atomique. Cette évolution suggère une perte partielle de la symétrie centrale de la maille cristalline, engendrant l'activation de modes infrarouges initialement interdits [115,116], traduis par l'apparition d'un massif de signaux aux alentours de 580 cm^{-1}. L'apparition de ces modes est couramment observée dans des échantillons irradiés en laboratoire. Cette perte de symétrie pourrait, dans le cas présent, être due à la déformation de la partie de ce grain d'UO_2 lié à la zircone. Le champ de contrainte alors localement induit, affecterait la symétrie centrale de la maille d'UO_2, conduisant à l'activation de ces modes normalement interdits par les règles de sélection. L'origine de cette déformation manifeste du grain d'UO_2 pourrait provenir de l'existence d'une interaction avec la zircone de nature extrêmement forte.

IV.2.3 Conclusion

Plusieurs essais d'inter-diffusion ciblés ont été réalisés afin d'identifier qualitativement l'origine de la réactivité entre UO_2 et l'alliage de Zr (en excluant l'irradiation et ses conséquences directes).

A cet effet, plusieurs paramètres identifiés comme potentiellement responsables de cette différence de réactivité ont été testés. Ces différents paramètres sont représentés par le type de gainage, la contrainte appliquée, ainsi que la stœchiométrie de l'UO_2. La réalisation et l'exploitation de ces essais a nécessité des préparations d'échantillons, le développement de portes-échantillons ainsi que la mise en place d'un dispositif expérimental de recuit spécifique. Les différents recuits ont été réalisés à 400 °C, qui constitue la température représentative de la température de la face interne du gainage en REP.

Les échantillons ont ensuite été caractérisés par microscopie optique, microscopie électronique à balayage, spectroscopie Raman et EBSD.

Les résultats préliminaires des observations par microscopie optique ont montré que ni le type de gainage, ni la contrainte appliquée n'avait d'impact qualitatif sur la réactivité de l'UO_2 avec le Zr, dans la gamme de contrainte étudiée. Dans le cas présent, l'effet de la contrainte appliquée n'a vraisemblablement été que d'améliorer la qualité du contact entre les différents éléments des couples de diffusion. Les caractérisations suivantes menées sur les différentes interfaces M5/Zy-4|$UO_{2,00}$ (stœchiométrique) n'ont pu mettre en évidence aucune réactivité marquée entre les deux composés (pas de formation de zircone). L'apparition systématique d'α-Zr(O), en accord avec la littérature, suppose toutefois l'initiation du phénomène de réduction de l'UO_2 par le Zr, comme le prédit la thermodynamique. L'absence de formation de zircone aux interfaces métal/céramique serait probablement due, dans ce cas, à des limitations cinétiques.

Les résultats obtenus par la suite sur les couples de diffusion faisant intervenir des éléments céramique d'UO_{2+x} (sur-stœchiométrique), mettent quant à eux en évidence un phénomène de réactivité très marqué entre les deux composés. On constate dans ce cas, la formation d'îlots de ZrO_2 (confirmée par EDS et Raman) à l'interface métal|céramique, en accord avec l'unique résultat disponible dans la littérature [36].

L'investigation sur l'origine potentielle de ce mode de croissance sous forme d'îlots et non de couche continue, menée par EBSD, tend à indiquer qu'une orientation localement favorable de l'UO_2 avec le Zr pourrait

être à l'origine de ce phénomène. La proximité des couples d'orientations expérimentaux avec des couples d'orientations théoriques permettant la mise en commun de faces des sites interstitiels de chacun des réseaux cristallins (octaédriques pour α-Zr et UO_{2+x}, et tétraédrique pour UO_2 et UO_{2+x}) attesterait de l'existence de court-circuits de diffusions locaux, conduisant à une croissance localisée de ZrO_2.

L'observation détaillée par microscopie électronique à balayage d'une de ces zones à réactivité prononcée, montre que dans ces conditions, ZrO_2 et UO_2 pourraient établir un contact physique vraisemblablement permanent, conduisant à leur adhésion. La déformation, vraisemblablement lors du retour à froid de l'échantillon, d'une partie de la surface de l'UO_2 en contact avec l'îlot de zircone, identifiable visuellement et suggérée par réponse atypique de cette portion d'UO_2 en spectroscopie Raman, renforce l'hypothèse de cette adhésion.

IV.3 Investigation sur une potentielle liaison UO_2-ZrO_2

La présence d'une portion d'UO_2 déformée, à l'interface $ZrO_2|UO_2$, soulève tout particulièrement l'interrogation, d'autant qu'aucune discontinuité physique ne semble visible entre les deux matériaux. Ces observations conduisent à supposer l'existence d'une liaison entre ces derniers, demeurant effective même au retour à froid de l'échantillon. Nous nous proposons ici d'évaluer l'existence et la nature de cette éventuelle liaison entre l'UO_2 et la zircone.

IV.3.1 Résultats

Afin de vérifier la présence d'une telle liaison, un échantillon mince a été prélevé par FIB au travers des interfaces Zy-4|ZrO_2|UO_2 (Figure IV.9), en vue de réaliser un examen par MET de cette zone spécifique. Le résultat du prélèvement FIB est présenté en Figure IV.18 (a), avant amincissement. La Figure IV.18 (b) présente un cliché en champ clair de la zone d'interface Zy-4|ZrO_2|UO_2, ainsi que les différents clichés de diffraction obtenus respectivement dans chacun des composés. L'indexation de ces différents clichés de diffraction par mesure directe (pour les clichés (c) et (e) présentant des tâches de diffraction) et la comparaison avec un diffratogramme de poudre de zircone monoclinique (pour le cliché (d) présentant des anneaux de diffraction pointés), mettent en évidence la présence de zirconium α, correspondant au Zy-4 et corroborent les résultats Raman en confirmant la présence d'UO_2 et de zircone monoclinique (α-ZrO_2). La présence de zircone quadratique n'a cependant pas pu être mise en évidence par diffraction électronique, en accord avec les résultats Raman obtenus dans la zone correspondante à la zone de prélèvement de l'échantillon.

Afin de vérifier l'absence de phase(s) intermédiaire(s) à l'interface $ZrO_2|UO_2$, des profils élémentaires de O, U et Zr ont été réalisés par EDS au travers de cette interface. Les résultats, présentés en Figure IV.19, confirment la présence exclusive d'UO_2 et ZrO_2 de part et d'autre de l'interface, avec une transition abrupte des concentrations en U et Zr révélant une absence manifeste d'inter-diffusion cationique. Il semblerait par conséquent, si une liaison existe, que cette dernière n'implique de manière directe que les deux matériaux en question.

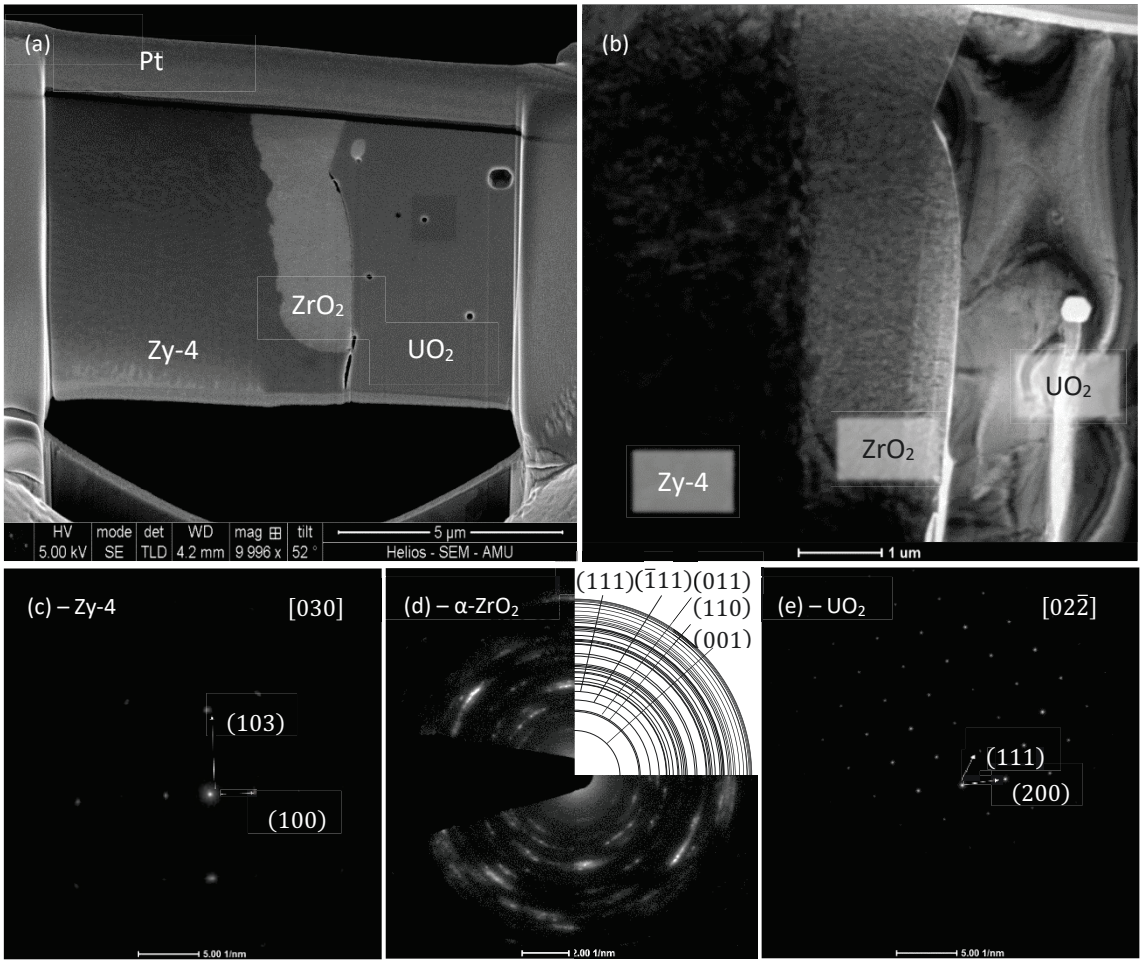


Figure IV.18 : (a) Micrographie électronique en contraste d'électrons secondaires du prélèvement FIB, avant amincissement, réalisé à l'interface Zy-4|UO_2, d'un échantillon recuit 250 h à 400 °C sous 10 MPa. (b) Cliché en champ clair de la zone interfaciale centré sur l'îlot de ZrO_2, et clichés de diffraction obtenus dans le Zy-4 (c), dans l'îlot de ZrO_2 (d) et dans l'UO_2 (e).

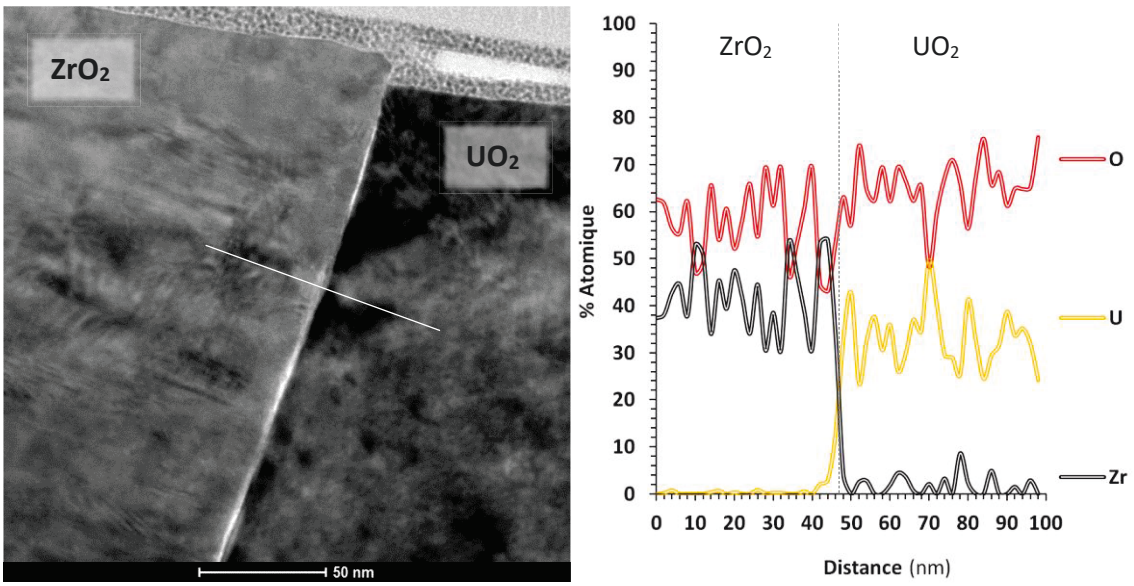


Figure IV.19 : Cliché HR de l'interface ZrO_2|UO_2 et évolution des profils EDS (MET) de concentrations de O, U et Zr mesurés au travers de cette interface.

L'investigation a ainsi été poursuivie par HRTEM, afin de pouvoir observer cette interface à une échelle encore plus fine. Les observations ont été essentiellement réalisées à l'extrémité supérieure de la lame (la partie la plus fine de l'échantillon), dont l'épaisseur a pu être estimée indirectement par mesure EELS à environ 70-75 nm. Les résultats de ces observations sont présentés en Figure IV.20. Ces clichés révèlent que contrairement à UO_2, qui peut être à cette échelle considéré comme monocristallin, la zircone semble nettement plus hétérogène, composée de petits grains d'environ 5 à 10 nm de diamètre. On constate en outre la présence surprenante de continuités directes entre les réseaux cristallins d'UO_2 et d'α-ZrO_2. Les mesures des distances inter-réticulaires correspondantes dans les deux matériaux révèlent un alignement qui correspond aux plans (111) de l'UO_2 avec les plans $(\bar{1}11)$ d'α-ZrO_2.

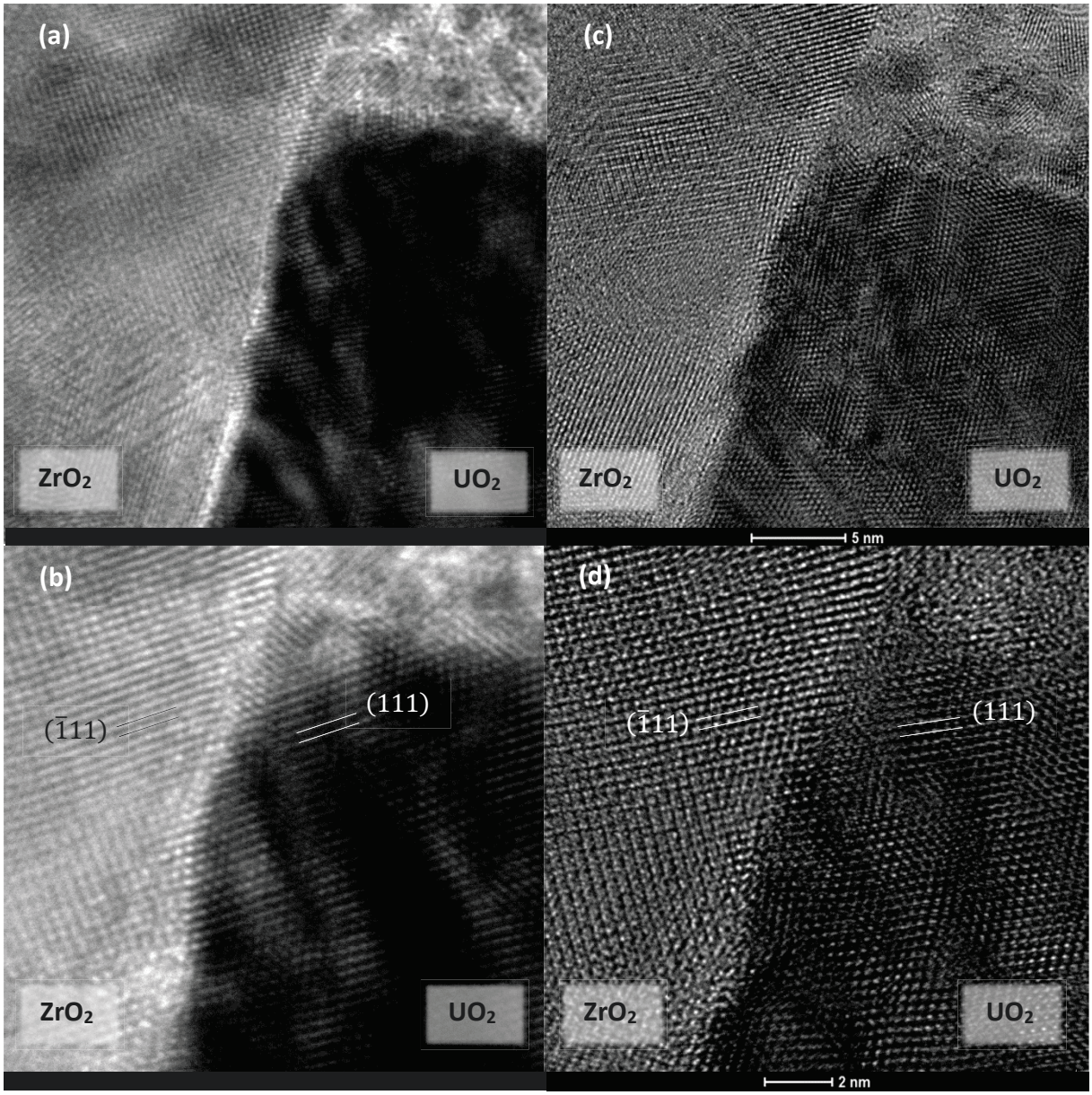


Figure IV.20 : Clichés HRTEM de l'interface $ZrO_2|UO_2$ réalisés, (a), (b) sur un FEI Tecnaï avec une résolution de 0,27 nm et (c), (d) sur un FEI Titan avec une résolution de 0,1 nm.

IV.3.2 Discussion

Les résultats des profils EDS, qui ne révèlent pas la présence d'autres composés qu'UO_2 et ZrO_2 à l'interface zircone|UO_2, tendent à indiquer que les deux matériaux seraient directement liés l'un à l'autre. L'observation de cette même interface par HRTEM, montre l'existence d'une continuité cristalline entre les deux matériaux. D'après les mesures des distances inter-réticulaires correspondantes, cette continuité cristalline semble impliquer les plans (111) de l'UO_2 et les plans $(\bar{1}11)$ de la zircone. Cette configuration s'avère relativement favorable si l'on considère la proximité des distances inter-réticulaires de ces deux familles de plans, respectivement 3,1530 nm pour les plans (111) de l'UO_2 et 3,1647 nm pour les plans $(\bar{1}11)$ d'α-ZrO_2. Sur la base des éléments dont nous disposons, deux hypothèses peuvent être formulées.

Dans le premier cas, l'alignement des réseaux cristallins des deux matériaux résulterait d'une réaction d'épitaxie. Une réaction d'épitaxie concerne généralement la croissance sur un substrat monocristallin d'un second matériau à partir d'une phase gazeuse ou liquide, dont la structure cristalline finale est induite par la structure cristalline du substrat sur lequel elle croît. Le précurseur composant cette phase gazeuse (ou liquide) peut alors être considéré comme le réactif limitant de la croissance épitaxiale. Dans le cas présent, où UO_2 et α-Zr sont en contact intime, c'est l'oxygène disponible à partir de l'UO_{2+x} (indispensable à l'oxydation du Zr) qui peut être considéré comme réactif limitant. Cet oxygène étant présent à l'état solide, il n'est par conséquent pas disponible n'importe où, contrairement aux espèces d'une phase liquide ou gazeuse. Suivant cette condition, les sites de nucléation de la nouvelle phase formée possède par conséquent une localisation spécifique, correspondant aux sites de disponibilités de cet oxygène, vraisemblablement localisés aux extrémités des canaux de diffusion de l'oxygène dans la maille d'UO_2. L'existence d'un agencement cristallin de la zircone monoclinique favorable à la croissance épitaxiale sur l'UO_2 permettrait ainsi sa croissance dans le prolongement direct du réseau cristallin de ce dernier, conduisant au phénomène d'alignement des deux réseaux tel que constaté sur les clichés HRTEM. Dans ces conditions, seule la croissance du premier grain d'α-ZrO_2 formé au contact de l'UO_2 serait influencée par ce dernier. La/les orientation(s) pouvant être adoptée(s) par ce grain de ZrO_2 n'étant par défaut pas forcément la/les plus stable(s) dans le cas de l'oxydation du substrat métallique initialement texturé, une fois la taille de grain critique atteinte (taille de domaine critique pour laquelle la stabilité énergétique du grain devient caduque) pour cette/ces orientation(s) spécifique(s), la zircone continuerait par conséquent de croître selon des orientations classiques (à nouveau par rapport à l'oxydation du substrat métallique initialement texturé). La couche de zircone serait alors composée d'une bande de grains texturés à sa surface, suivie de grains colonnaires et orientés dans la direction de croissance de l'oxyde.

Dans le second cas, l'alignement des réseaux cristallins pourrait provenir d'une cristallisation (si la phase est initialement amorphe) ou recristallisation (si la phase est initialement nanocristalline) de la couche de zircone native (présente à la surface du substrat métallique initial) au contact de l'UO_2. Dans le cas d'une couche initialement amorphe, la cristallisation de la zircone à la surface de l'UO_2, selon les directions cristallographiques limitant le « désaccord (mismatch) » entre les deux réseaux, serait énergétiquement favorable. Dans le cas d'une couche initialement nanocristalline, la recristallisation de la zircone selon les mêmes conditions, permettrait de diminuer les contraintes de compression imposées par l'épitaxie initiale avec la matrice métallique adjacente (de l'ordre de plusieurs GPa [117]). Dans tous les cas, ce type de transformation pourrait à nouveau être considéré comme une réaction d'épitaxie, conduisant à une structuration de la couche de zircone identique à celle décrite précédemment, au détail près que la taille des grains orientés par l'UO_2, devrait être très proche de l'épaisseur initiale de cette couche de zircone native.

Afin d'apporter quelques éléments de réponse à ces différentes hypothèses, des examens complémentaires ont été menés sur ce même échantillon. La Figure IV.21 présente ainsi un cliché MET en champ sombre de la zone

d'interface $ZrO_2|UO_2$, obtenus à partir de la famille de plans $[111]$ de UO_2, révélant de potentielles orientations préférentielles des premiers grains de ZrO_2 au contact de l'UO_2, sans toutefois fournir d'informations supplémentaires sur l'orientation et la microstructure complète de cette zone interfaciale. Un examen ASTAR de la zone d'interface $ZrO_2|UO_2$ a ensuite été réalisé. Les résultats de la cartographie globale sont présentés en Figure IV.22.a. On y constate la présence d'une fine bande (d'environ 10 nm) de petits grains équiaxes de ZrO_2 au contact du grain d'UO_2, correspondant vraisemblablement aux grains éclairés de la Figure IV.21, suivie de grains colonnaires de ZrO_2 beaucoup plus massifs (d'environ 100 nm de diamètre) et allongés dans la direction de croissance de l'oxyde. Une seconde cartographie ASTAR détaillant plus finement la bande de petits grains interfaciaux est présentée en Figure IV.22.b. Les résultats ne mettent a priori en évidence aucune orientation préférentielle de ces grains de ZrO_2. En observant néanmoins ces résultats plus en détail, on remarque, malgré la qualité d'indexation ASTAR plus faible pour cette zone (due au cumul de plusieurs clichés de diffraction sur l'épaisseur de l'échantillon), la présence récurrente de certaines orientations représentées ici par les couleurs vert pâle, rose, violet et magenta. En supposant toutefois l'indexation suffisamment fiable, et sur la base du phénomène d'épitaxie constaté en Figure IV.20 (basé sur l'alignement des plans (111) de l'UO_2 avec les plans $(\bar{1}11)$ de la zircone), le jeu d'orientations représenté par ces quatre teintes, pourrait correspondre aux différentes orientations des grains de zircone leur permettant de conserver l'alignement des deux familles de plans impliquées dans la relation d'épitaxie. La Figure IV.23 illustre ce principe en présentant trois couples de mailles cristallines composés d'une maille d'UO_2 fixe et d'une maille d'α-ZrO_2 d'orientation variable (Figure IV.23 (a), (b) et (c)), mais permettant de conserver l'alignement des deux familles de plans (Figure IV.23 (d), (e) et (f)). L'alignement de ces plans peut dans cette configuration être conservé par rotation de la maille d'α-ZrO_2 autour de la direction $[\bar{1}11]$ (orthogonale au plan $(\bar{1}11)$). On constate ainsi, selon cette configuration particulière, que le cristal d'α-ZrO_2 ne peut en réalité admettre qu'un nombre défini d'orientations lui permettant de satisfaire et conserver l'alignement de ses plans $(\bar{1}11)$ avec les plans (111) de l'UO_2. Les orientations des petits grains interfaciaux d'α-ZrO_2 obtenues par ASTAR et représentées par les quatre couleurs évoquées plus haut, pourraient de ce fait correspondre au jeu d'orientations permises pour la zircone et définies par la condition d'alignement des deux familles de plans. Les résultats de la Figure IV.24, présentant les orientations cristallines de ce même système selon la direction transverse à l'interface réactionnelle, nuancent néanmoins ce propos. Ces résultats révèlent en effet l'existence de trois configurations majoritaires de la zircone, paraissant orientées selon les diagonales des différents types de faces de la maille monoclinique (manifestement deux pour les faces losanges et une seule pour les faces rectangulaires). Ces résultats tendraient ainsi à supposer l'existence de relations d'épitaxies supplémentaire impliquant ces nouvelles orientations spécifiques. Une étude théorique plus complète des possibilités d'agencements entre les deux matériaux, par dynamique moléculaire, permettrait par exemple de confirmer ou d'infirmer le caractère fortuit de ces différentes orientations.

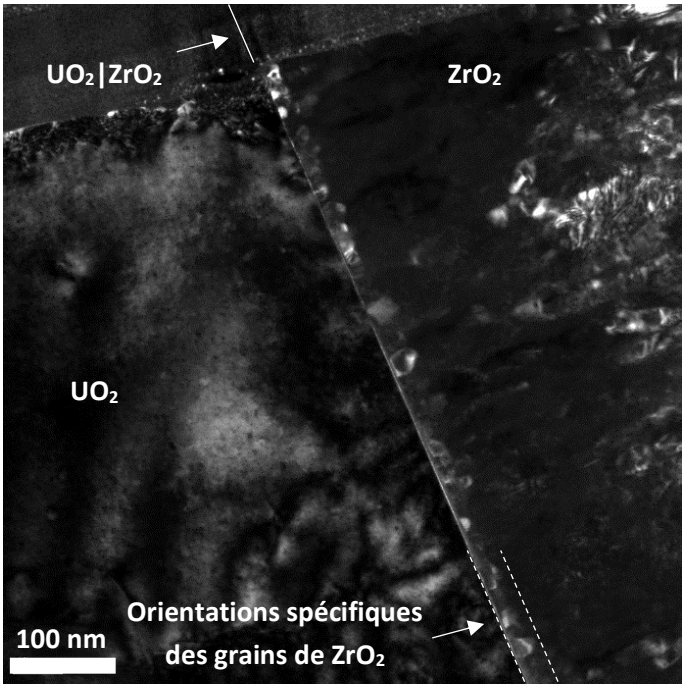


Figure IV.21 : Cliché MET en champ sombre de la zone d'interface $ZrO_2|UO_2$, obtenus à partir de la famille de plans $[111]$ de l'UO_2.

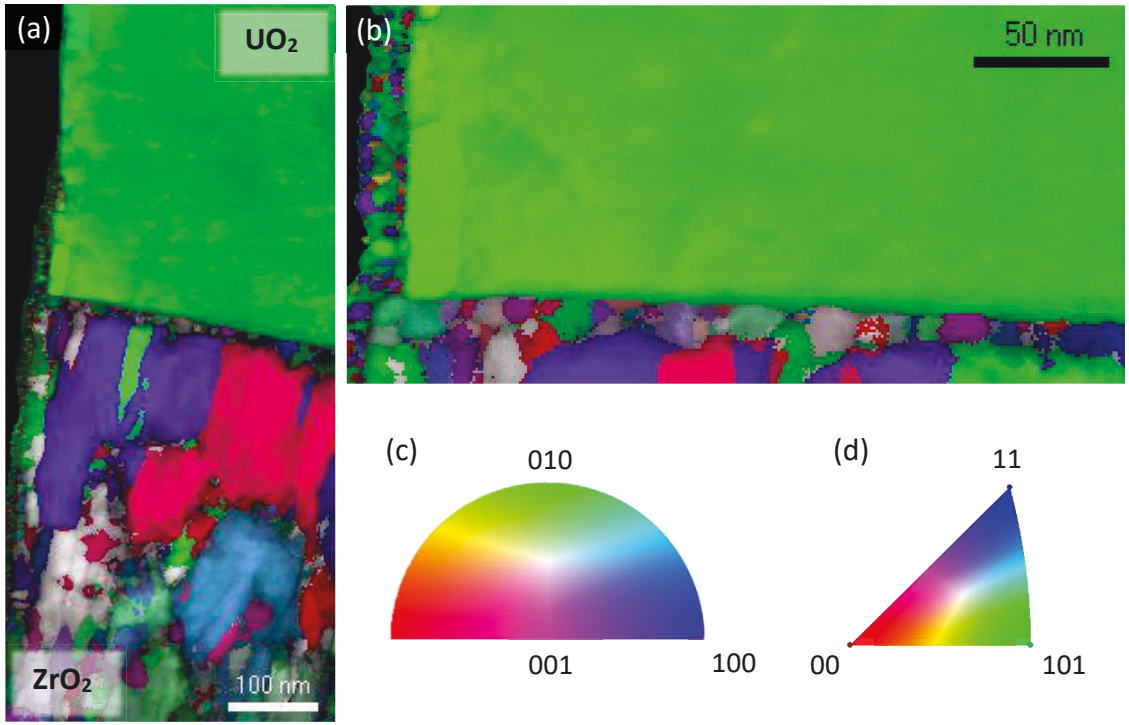


Figure IV.22 : (a) Cartographie d'orientation ASTAR selon la direction orthogonale à la direction d'observation, de l'interface $ZrO_2|UO_2$ de l'échantillon mince présenté en Figure IV.18. (b) Cartographie d'orientation ASTAR détaillée de cette même interface $ZrO_2|UO_2$. Figures de pôles inverses de la zircone monoclinique (c) et de l'UO_2 (d).

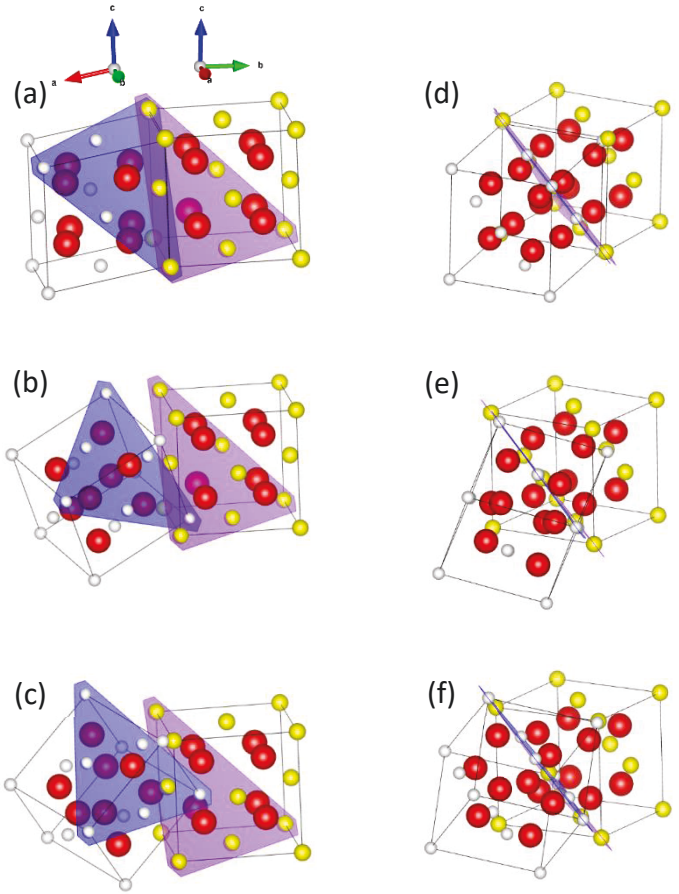


Figure IV.23 : Couples de mailles cristallines composés d'une maille d'UO_2 (U^{4+} : sphères jaunes, O^{2-} : sphères rouges) fixe et d'une maille d'α-ZrO_2 (Zr^{4+} : sphères grises, O^{2-} : sphères rouges) d'orientation variable, vues en perspectives (a), (b), (c) et vues selon la direction $[2\bar{1}2]$ de la maille d'UO_2 (d), (e) et (f).

Figure IV.24 : Cartographie d'orientation ASTAR selon la direction transverse à l'interface ZrO_2|UO_2 de l'échantillon mince présenté en Figure IV.18 (rotation de 90° par rapport à la Figure IV.22.

Par ailleurs, la subsistance de cette bande régulière de petits grains équiaxes d'environ 10 nm d'épaisseur au contact de l'UO_2 suscite l'interrogation. Même si sa présence semble plutôt en accord avec les prédictions de Motta *et al.* [118] (Figure IV.25), son épaisseur (10 nm environ) (Figure IV.22.b) apparait néanmoins plus importante que celle de la couche d'oxyde natif, estimée à 1 nm environ [119–122]. Cette couche de petits grains équiaxes ne correspondrait ainsi pas directement à la couche d'oxyde natif initiale, mais à une forme développée (par croissance) de cette dernière. Bakradze *et al.* ont notamment observé une couche de zircone similaire (nanocristalline d'environ 10 nm) sur un échantillon oxydé 2 h, à 450 K, sous 1.10^{-4} Pa d'O_2 [123].

En raison de l'existence d'une configuration des réseaux d'α-ZrO_2 et d'UO_2 favorable à l'épitaxie, cette couche d'oxyde natif pourrait, au contact du cristal d'UO_2, cristalliser ou recristalliser (selon si son état est initialement amorphe [119,120,124] ou nanocristallin) et croitre sur le réseau de ce dernier, jusqu'à atteindre une épaisseur critique induite par la stabilité énergétique des grains de zircone dans cette orientation. Cependant, les éléments actuels ne nous permettent pas d'identifier formellement l'origine de cette couche de petits grains d'α-ZrO_2, ainsi que le(s) moteur(s) de son épitaxie avec l'UO_2. Il apparait donc à ce stade impossible de discriminer

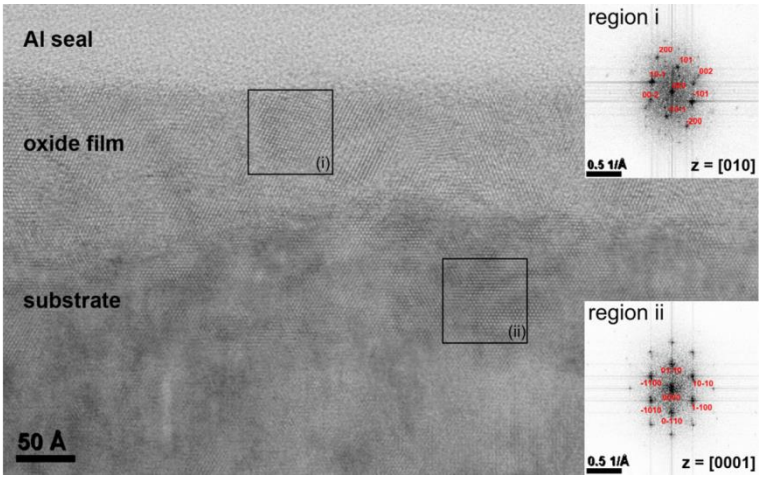


Figure IV.26 : Cliché HRTEM de la coupe transverse d'une couche de zircone obtenue par oxydation de la surface $(10\bar{1}0)$ d'un échantillon de Zr, à 450 K, pendant 2 h, sous 1.10^{-4} Pa d'O_2, d'après [123].

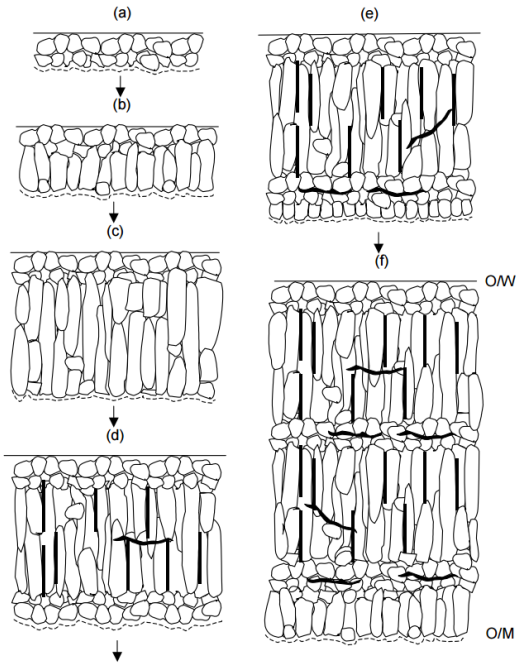


Figure IV.25 : Représentation schématique de l'évolution microstructurale de la zircone au cours de sa croissance en milieu aqueux, d'après [118].

l'une des deux hypothèses formulées. Une analyse structurale complémentaire par MET d'une couche d'oxyde natif sur substrat métallique pourrait néanmoins permettre de déterminer l'origine de cette couche et ainsi préciser le(s) moteur(s) de son épitaxie avec l'UO_2.

Au final, quelle que soit l'hypothèse retenue, **la relation d'épitaxie qui serait occasionnée par la stabilisation énergétique du système conduit à la formation de liaisons chimiques entre α-ZrO_2 et UO_2.** Intervenant entre deux oxydes, ces liaisons s'avèrent par conséquent être de type iono-covalente, liaison chimique connue comme étant l'une des plus fortes existantes (plusieurs centaines de kJ) [106]. La création de ce type de liaisons permet ainsi une adhésion extrêmement forte des deux matériaux impliqués, ici α-ZrO_2 et UO_2. Par extension, le couplage de cette adhésion forte ZrO_2/UO_2 à l'adhésion forte Zy-4/ZrO_2 conduit ainsi sans aucun doute à l'adhésion forte du Zy-4 et de l'UO_2 initialement mis en contact, par l'intermédiaire de la couche de zircone développée. **Cette dernière pourrait ainsi par transposition, constituer la clé de l'adhésion combustible-gaine constatée dans les crayons REP.**

IV.3.3 Conclusion

Afin d'investiguer sur l'existence potentielle d'une liaison entre UO_2 et ZrO_2, des séries d'analyses nanoscopiques spécifiques ont été réalisées par MET sur un échantillon mince prélevé par FIB d'une interface Zy-4|ZrO_2|UO_2.

L'interface ZrO_2|UO_2 de l'échantillon ainsi prélevée a ensuite été caractérisée par EDS, diffraction électronique, imagerie haute résolution et ASTAR.

Les résultats de diffraction et d'EDS (MET) confirment la nature des composés en présence précédemment identifiés par EDS (MEB) et spectroscopie Raman. Les résultats EDS (MET) semblent également exclure la présence d'un composé intermédiaire à ZrO_2 et UO_2 à l'interface entre les deux matériaux.

L'observation par imagerie haute résolution de la partie la plus fine de cette même interface révèle la présence de petits grains d'α-ZrO_2 d'environ 5 à 10 nm de diamètre, au contact d'UO_2. Ces mêmes observations révèlent en outre l'existence de continuités cristallines entre les grains d'α-ZrO_2 et le grain d'UO_2, représentées par l'alignement de plans cristallins des deux matériaux, qui résulterait d'une relation d'épitaxie. Les mesures des distances inter-réticulaires associées aux plans impliqués dans cette épitaxie semblent indiquer un alignement des plans (111) de l'UO_2 avec les plans $(\bar{1}11)$ d' α-ZrO_2.

Les croissances épitaxiales engendrant intrinsèquement l'apparition d'orientation(s) préférentielle(s) du matériau en croissance (induites par le substrat sur lequel il croît), un examen spécifique de cette zone interfaciale a été réalisé par ASTAR afin de vérifier l'existence d'éventuelle orientation(s) préférentielle(s) de ces petits grains de zircone liés à l'UO_2. Les résultats mettent en évidence des hétérogénéités microstructurales au sein de la couche de zircone en confirmant la présence d'une fine bande de petits grains équiaxes d'environ 5-10 nm de diamètre au contact de l'UO_2, suivie de grains colonnaires plus massifs (environ 100 nm de diamètre), orientés et allongés dans la direction de croissance de l'oxyde. Des tendances d'orientations, représentées par un jeu de couleurs définies, semblent également se dégager pour les petits grains de zircone épitaxiés sur l'UO_2. Des simulations de configurations cristallines entre mailles d'UO_2 et d'α-ZrO_2, basées sur la conservation d'alignement des plans (111) et $(\bar{1}11)$ de ces deux réseaux respectifs, tendent à conforter cette exploitation. **Elles démontrent en effet la possibilité pour les deux réseaux cristallins d'adopter des orientations différentes, mais néanmoins non aléatoires, tout en conservant l'alignement des plans cristallins impliqués dans le raccordement des deux réseaux.** Les éléments actuels ne permettent cependant pas, à ce stade, d'identifier formellement l'origine de la couche de petits grains d'α-ZrO_2, ainsi que le(s) moteur(s) de son épitaxie avec l'UO_2.

Quoi qu'il en soit, **la relation d'épitaxie pouvant s'établir hors irradiation entre les deux matériaux, telle que constatée expérimentalement, constitue une preuve de la possible occurrence d'une adhésion extrêmement**

forte entre ZrO_2 et UO_2, par le biais de la formation de liaisons iono-covalentes entre les deux matériaux. Le couplage de cette adhésion forte à celle du Zy-4 avec ZrO_2 (basée sur le même principe), justifierait ainsi l'adhésion forte combustible-gaine observée en REP et le rôle essentiel de la couche de zircone interfaciale dans cette adhésion inter-matériaux.

IV.4 CONCLUSION DU CHAPITRE

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre était d'identifier le ou les paramètre(s) influençant au premier ordre la réactivité entre Zy-4/M5 et UO_2 hors irradiation, sur la base des différents paramètres identifiés à l'issue de la synthèse bibliographique. L'examen détaillé d'échantillons issus d'essais d'inter-diffusion ciblés a notamment révélé que :

- l'oxydation marquée du Zr n'intervient qu'en présence d'UO_{2+x},
- une relation d'épitaxie est possible entre α-ZrO_2 et UO_2,
- cette relation d'épitaxie, basée sur une liaison iono-covalente d'α-ZrO_2 et d'UO_2, permet la création d'une adhésion forte entre les deux matériaux,
- la couche de zircone interfaciale joue un rôle essentiel dans l'adhésion Zy-4/UO_2,
- le couplage des adhésions fortes Zy-4/ZrO_2 et ZrO_2/UO_2, assurées par la couche de zircone, permettrait d'expliquer l'adhésion forte combustible-gaine constatée en REP.

Chapitre V : Réactivité des matériaux modèles sous irradiations ioniques

Le bombardement par des ions lourds est connu pour engendrer de forts endommagements au sein des matériaux cibles. Ces endommagements induisent, dans la majorité des cas, des modifications des comportements physico-chimique et mécanique des matériaux impactés. Les deux hypothèses qui se dégagent de cette tendance concernent la cinétique de formation de la couche de zircone interne, ainsi que l'évolution morphologique de l'interface zircone-combustible. Il semblerait en effet que de telles perturbations puissent accélérer la cinétique d'oxydation de la gaine en phase solide ou encore augmenter la plasticité de la zircone sur toute l'épaisseur des matériaux affectée par l'irradiation aux fragments de fissions (comme suggéré par les résultats de la littérature consignés dans le Chapitre II).

Afin de tester la validité de la première hypothèse, relative à l'accélération de la cinétique d'oxydation du Zr par l'UO_2 en phase solide sous irradiation ionique, une première série dédiée d'essais d'inter-diffusion a été réalisée.

V.1.1 Développement d'un porte échantillon spécifique

Afin de rendre possible l'étude de l'interaction entre Zr et UO_2, sous irradiation ionique (*in situ*), un modèle spécifique de porte-échantillon a été développé. Sa configuration, présentée dans la Figure V.1 ci-dessous,

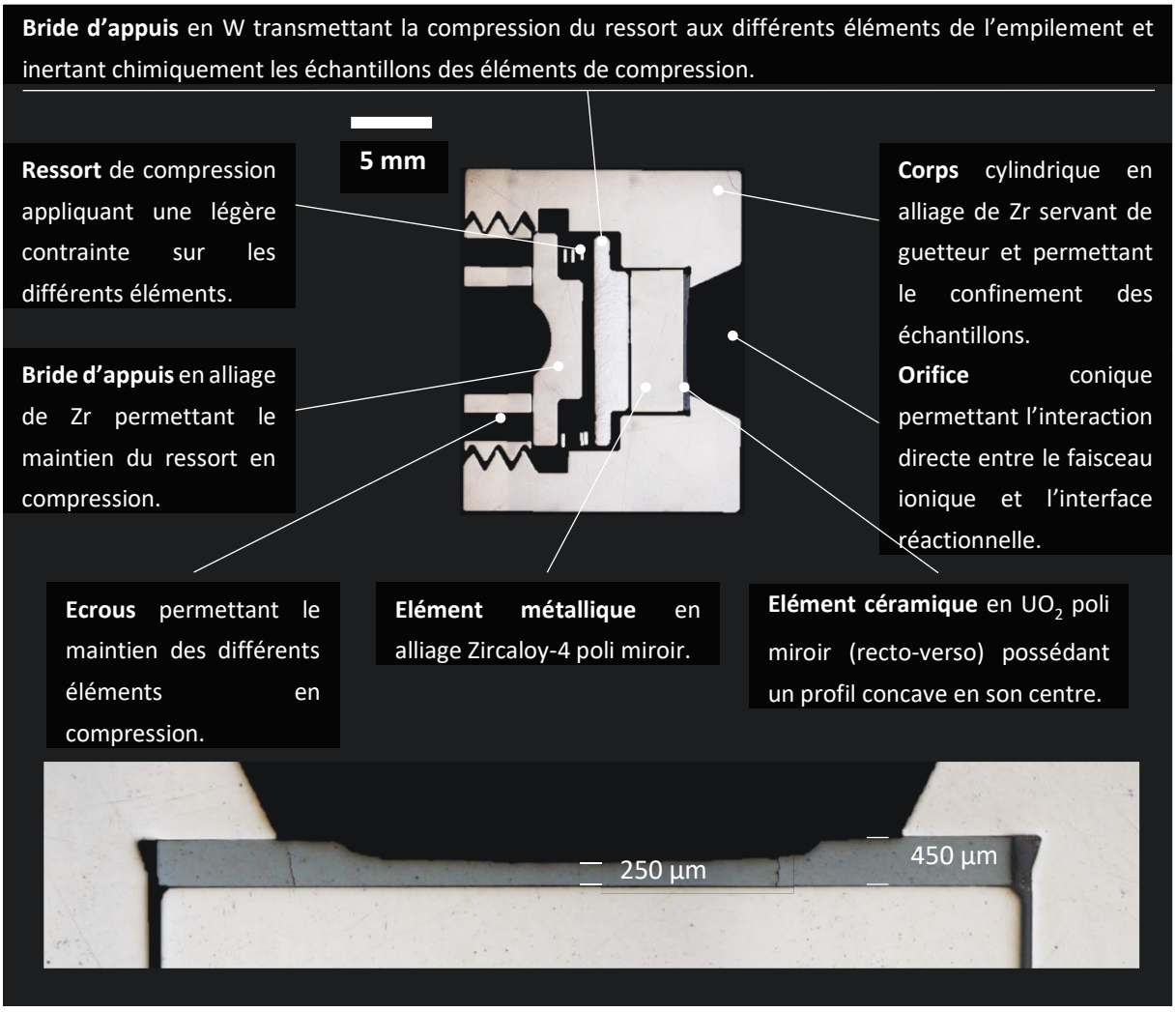


Figure V.1 : Micrographie optique en coupe transverse d'un des porte-échantillons utilisé pour les essais d'inter-diffusion sous irradiation ionique (in situ) et agrandissement de la partie céramique usinée.

s'inspire directement de celle du modèle utilisé pour les essais d'inter-diffusion hors irradiation (Figure III.1). Elle s'en distingue néanmoins par plusieurs aspects.

La première différence est constituée par l'ouverture avant conique, beaucoup plus large que la précédente. Cette ouverture représente la voie d'entrée du faisceau ionique à l'intérieur du porte-échantillon, permettant l'étude de son effet sur la réactivité interfaciale entre Zr et UO_2.

La seconde différence consiste en la présence d'un seul couple métal/céramique à l'intérieur du porte-échantillon. En effet, dû à la très grande section efficace d'interaction ion/matière, les ions du faisceau incident ne possèdent qu'une portée relativement limitée au sein des matériaux cibles, dépendant principalement de leur énergie, de la nature des atomes composant la cible et de la densité de cette dernière. En raison de cette limitation physique, la restriction de l'étude de l'effet du faisceau ionique sur la réactivité interfaciale à un seul couple d'inter-diffusion apparait évidente.

V.1.1.1 Exploitation de la portée limitée des ions dans la matière

La troisième et dernière différence de configuration repose sur le profil géométrique particulier imposé à la partie céramique du couple de diffusion.

En effet, contrairement à une épaisseur constante, une épaisseur variable de l'échantillon d'UO_2 peut permettre d'obtenir un effet graduel de l'irradiation ionique sur l'interface réactionnelle. Il apparait ainsi nécessaire de dimensionner préalablement la géométrie de l'élément en UO_2, en fonction des caractéristiques du faisceau ionique utilisé. Ce dimensionnement a pu être réalisé sur la base de simulations SRIM du parcours théorique d'ions $^4He^{2+}$ au sein d'UO_2. Les détails des différents calculs réalisés sont présentés dans la section suivante.

- *Estimation de l'évolution du parcours ionique pour un profil concave de l'UO_2*

En prenant comme référence un faisceau d'ions $^4He^{2+}$ de 40,1 MeV, six calculs ont été réalisés pour des épaisseurs d'UO_2 de 250, 260, 270, 280, 290 et 300 µm. Dans chaque cas, un empilement successif d'UO_2 et de Zr a été considéré. Les valeurs des différents paramètres utilisés pour ces simulations sont listées dans le Tableau V.1 ci-après.

Tableau V.1 : Récapitulatifs des données d'entrées utilisées pour les simulations SRIM.

Couche	Densité ($g.cm^{-3}$)	Eléments	% at.	Energie de déplacement (eV)
1	10,7	U	33	40
		O	66	20
2	6,5	Zr	100	25

Les résultats des différentes simulations réalisées sont présentés dans les six graphiques de la Figure V.2.

Ces résultats ont alors été synthétisés dans la Figure V.3, présentant l'évolution du lieu d'implantation des ions $^4He^{2+}$ dans le couple de diffusion en fonction de l'épaisseur d'UO_2 traversée. L'énergie des ions $^4He^{2+}$ émergents de la céramique et correspondant aux différentes épaisseurs d'UO_2 traversées est également donnée à titre indicatif.

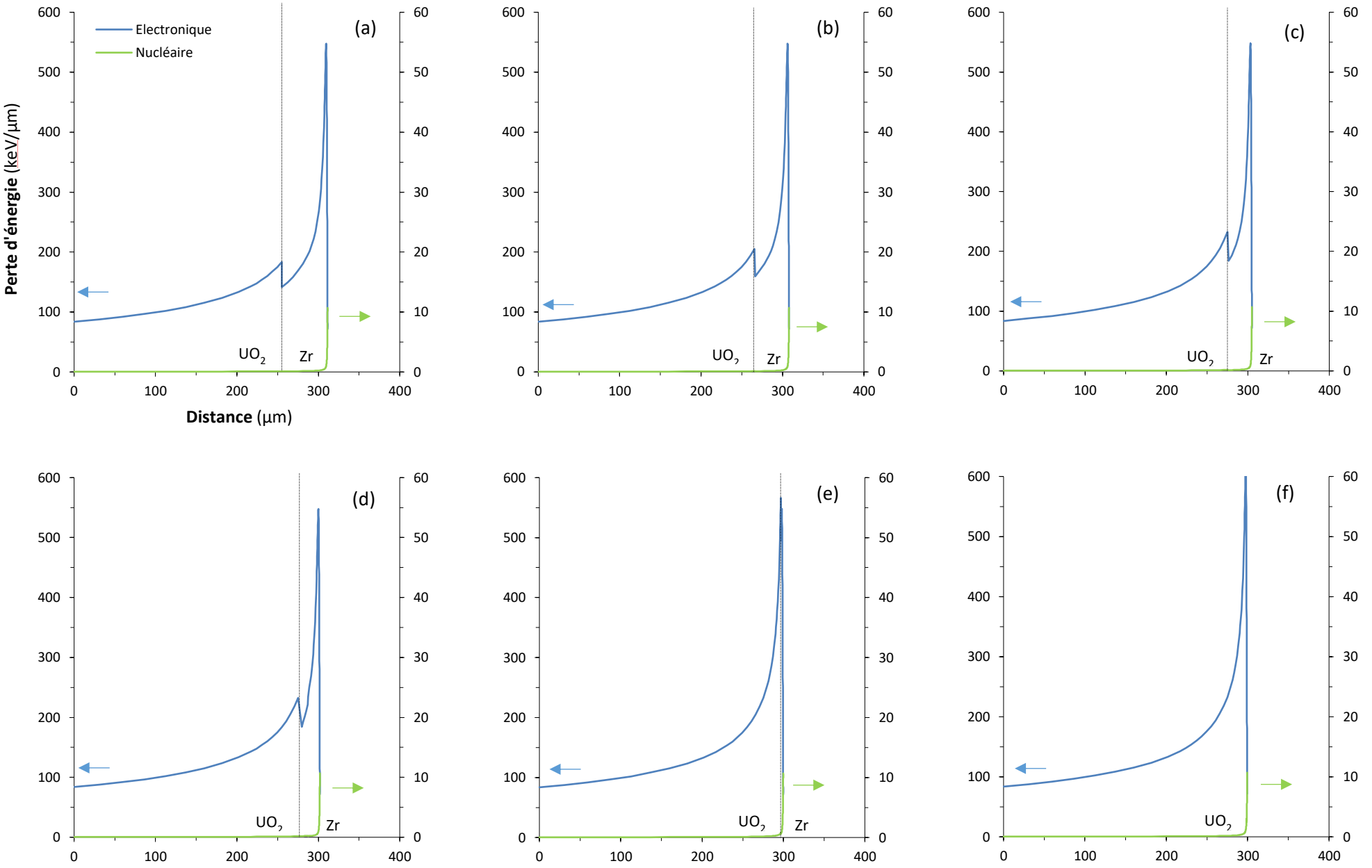


Figure V.2 : Evolution de la perte d'énergie des ions He^{2+} dans les régimes électronique et nucléaire, pour des épaisseurs d'UO_2 de (a) 250 µm, (b) 260 µm, (c) 270 µm, (d) 280 µm, (e) 290 µm et (f) 300 µm.

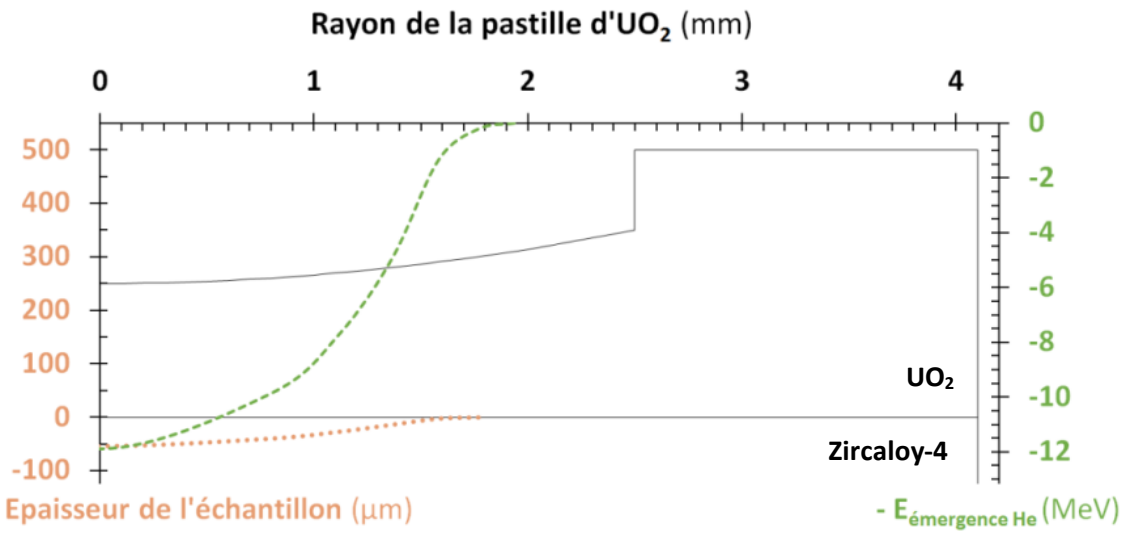


Figure V.3 : Synthèse des résultats de simulations SRIM superposés à une demi-coupe transverse d'un échantillon d'UO_2. En vert : évolution de l'opposé de l'énergie des ions émergents de l'UO_2 en fonction de l'épaisseur de ce dernier. En orange : évolution de la profondeur d'implantation des ions dans le métal sous-jacent à l'UO_2 en fonction de l'épaisseur d'UO_2 traversée.

D'après le résultat de ces simulations, il parait possible d'obtenir un effet graduel de l'irradiation par faisceau d'ions sur la réactivité à l'interface de couples UO_2/Zr, grâce à un profil géométrique spécifique, imposé à la partie céramique. Un tel profil permet théoriquement d'obtenir une configuration spécifique dans laquelle le pic de Bragg est positionné à l'interface réactionnelle. Le choix s'est alors porté sur un profil concave, considéré comme le plus simple à réaliser techniquement vis-à-vis d'un profil conique. Ce profil concave, d'un rayon de courbure de 100 µm et de largeur 5 mm, permet d'obtenir une profondeur d'implantation des ions $^4He^{2+}$ de 50 µm dans la partie métallique au droit de la partie la plus fine de l'UO_2 (250 µm). Grâce au profil concave, cette profondeur tend à diminuer en périphérie de pastille, jusqu'à ce que les ions $^4He^{2+}$ ne soient plus assez énergétiques pour atteindre l'interface métal|céramique.

La section qui suit détaille le protocole de préparation des échantillons ainsi que les différents outils développés et mis en œuvre à cet effet.

V.1.1.2 Développement d'un outillage spécifique pour la préparation des échantillons d'UO_2

La préparation des échantillons d'UO_2 est effectuée manuellement suivant un mode opératoire en trois étapes constituées de polissage et d'usinage.

Dans un premier temps, l'une des deux faces des disques d'UO_2 est polie jusqu'à un état miroir.

Ces disques sont ensuite insérés dans un ensemble métallique, présenté en Figure V.5, assurant les fonctions de gabarit et de canon de fraisage. Le polissage préalable de la face de l'échantillon destinée à être usinée permet une meilleure appréciation visuelle de la qualité de l'usinage réalisé. Une fois placés dans leur portoir, les disques sont alors usinés grâce à une fraise diamantée, développée spécifiquement pour produire un usinage concave de 5 mm de diamètre, sur une profondeur d'environ 200 µm. Cet outillage spécifique est présenté en Figure V.5. Un exemple de l'aspect des échantillons post-usinage est également présenté en Figure V.6.

Les échantillons ayant résisté à l'étape d'usinage subissent finalement une étape d'amincissement. Cet amincissement est réalisé par polissages successifs de la face opposée à la face usinée, jusqu'à l'obtention d'un poli miroir et d'une épaisseur centrale de l'échantillon de 250 µm (correspondant à une épaisseur en périphérie d'échantillon d'environ 450 µm, selon la qualité de l'usinage concave). Deux schémas récapitulant les principales dimensions visées avant et après amincissement pour les échantillons sont présentés en Figure V.4 et Figure V.7

respectivement. Ces épaisseurs sont contrôlées manuellement tout au long de la phase d'amincissement à l'aide d'un comparateur de précision ± 10 µm.

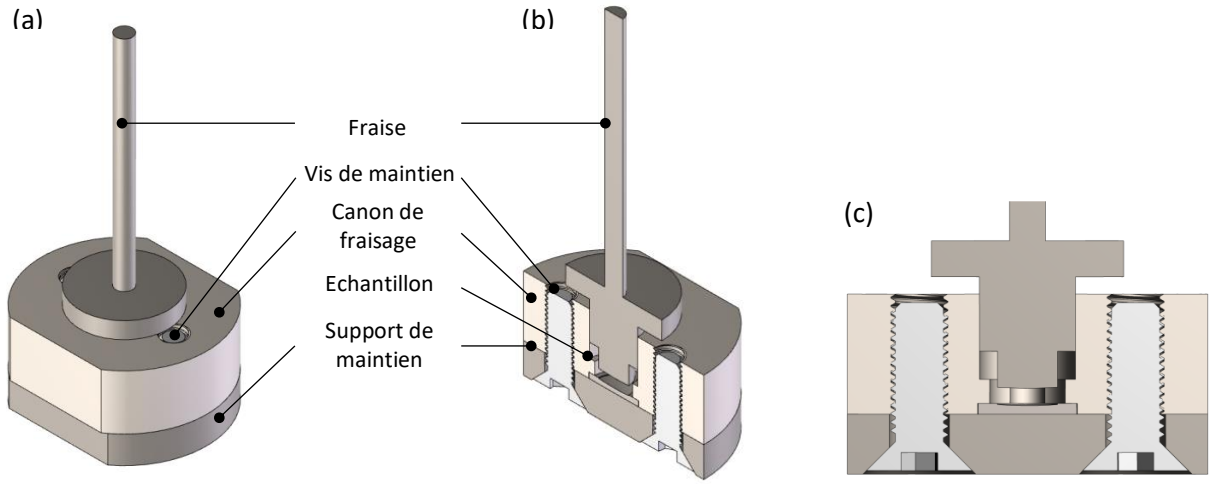


Figure V.5 : Schémas du dispositif d'usinage des échantillons d'UO_2. (a) Schéma d'ensemble, (b) coupe transverse du schéma d'ensemble et (c) agrandissement de la coupe transverse du schéma d'ensemble.

Figure V.6 : Photographie d'un échantillon d'UO_2 post-fraisage.

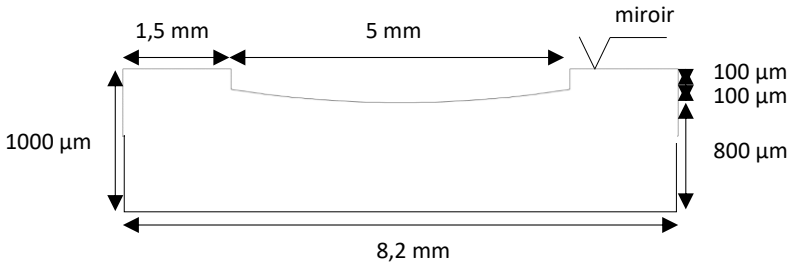


Figure V.4 : Schéma récapitulant les dimensions des échantillons d'UO_2 suite à l'opération de fraisage.

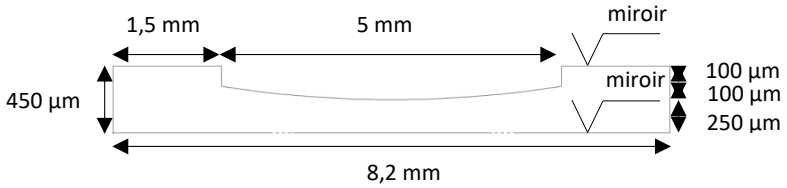


Figure V.7 : Schéma récapitulant les dimensions des échantillons d'UO_2 après l'étape finale d'amincissement.

V.1.2 Conditions expérimentales

V.1.2.1 Ligne d'irradiation

Chaque échantillon a été irradié dans la ligne DIAMANT (Dispositif d'Irradiation Alpha pour les Matériaux Nucléaire en Température), sur le cyclotron du CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) à Orléans. Ce cyclotron délivre un faisceau d'ions $^{4}He^{2+}$ de 40,1 MeV sur cible (énergie qui sera utilisée par la suite pour chaque irradiation). La ligne DIAMANT permet en outre de réaliser des irradiations en température, sur une gamme allant de 80 K à 1430 K. Le contrôle de la température est assuré via une visée pyrométrique focalisée sur la surface des porte-échantillons.

V.1.2.2 Conditions d'irradiations

Dans notre cas, les couples de diffusion Zy-4/$UO_{2,00}$ et Zy-4/UO_{2+x}, ont été irradiés sous vide secondaire de 10^{-6} mbar, avec un faisceau d'ions $^{4}He^{2+}$ de 40,1 MeV, à 400 °C pendant 6 h (similairement aux couples de diffusion traités hors irradiation) et jusqu'à une fluence de 10^{17} ion.cm^{-2}. Cette fluence correspond à la limite expérimentale d'implantation précédant le délaminage du métal (au niveau du pic d'implantation du gaz) [125,126].

V.1.3 Résultats

Les premières observations réalisées par microscopie optique font apparaitre une forte dégradation de l'interface métal|céramique sur l'ensemble des échantillons. Cette forte dégradation, manifestement induite par l'irradiation a rendu la préparation métallographique des échantillons très difficile. En raison d'un caractère extrêmement fragile, la zone perturbée s'est écaillée. Il n'a par conséquent seulement été possible de conserver qu'une infime région interfaciale sur l'un des deux échantillons traités. Ainsi, seuls les résultats obtenus sur le couple Zy-4/$UO_{2,00}$ sont présentés par la suite. La Figure V.8 présente des micrographies optiques de cette portion interfaciale demeurée relativement intègre.

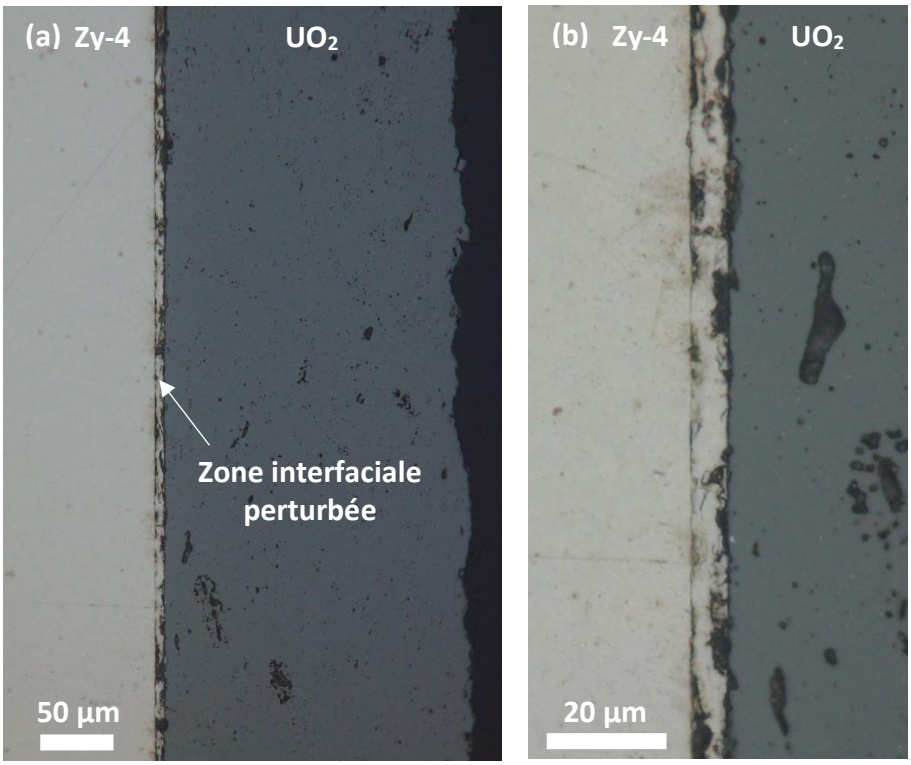


Figure V.8 : Micrographies optiques globale (a) et locale (b) de l'interface Zy-4|UO_2 d'un échantillon irradié 6 h à 400 °C avec un faisceau d'$^{4}He^{2+}$ de 40 MeV jusqu'à une fluence de 10^{17} ion.cm^{-2}.

La Figure V.9 présente des micrographies électroniques en contrastes SE et BSE, de cette même zone interfaciale.

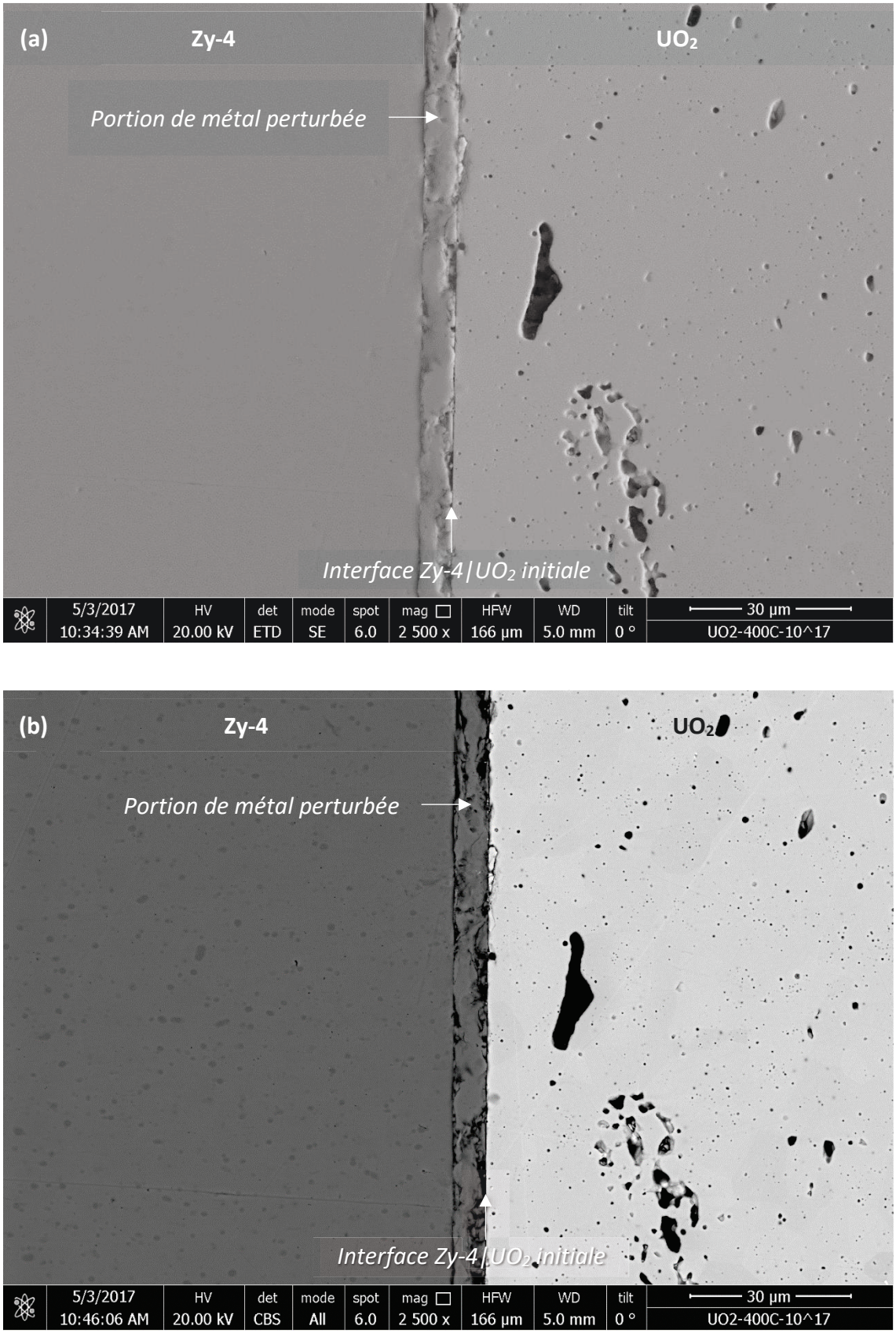


Figure V.9 : Micrographies électroniques en contraste SE (a) et BSE (b) de l'interface Zy-4|UO_2 d'un échantillon irradié 6 h à 400 °C avec un faisceau d'$^4He^{2+}$ de 40 MeV jusqu'à une fluence de 10^{17} ion.cm^{-2}.

Comme dans le cas de l'observation optique, ces clichés mettent clairement en évidence une forte perturbation de la zone d'interface Zy-4|UO_2. On remarque toutefois que cette zone perturbée ne concerne que les 5 premiers micromètres de la surface métallique en contact avec l'UO_2. Le cliché en contraste SE semble mettre en évidence un comportement mécanique différent de cette portion du matériau métallique, en révélant une dilatation anormale de cette dernière du côté de la surface libre créée lors de la préparation en coupe de l'échantillon. Aucune hétérogénéité chimique majeure ne peut cependant être décelée dans cette zone à partir du cliché BSE correspondant. Une observation à plus fort grandissement permet toutefois de mettre en évidence localement des hétérogénéités chimiques. Un exemple de ce type d'hétérogénéité est présenté en Figure V.10.

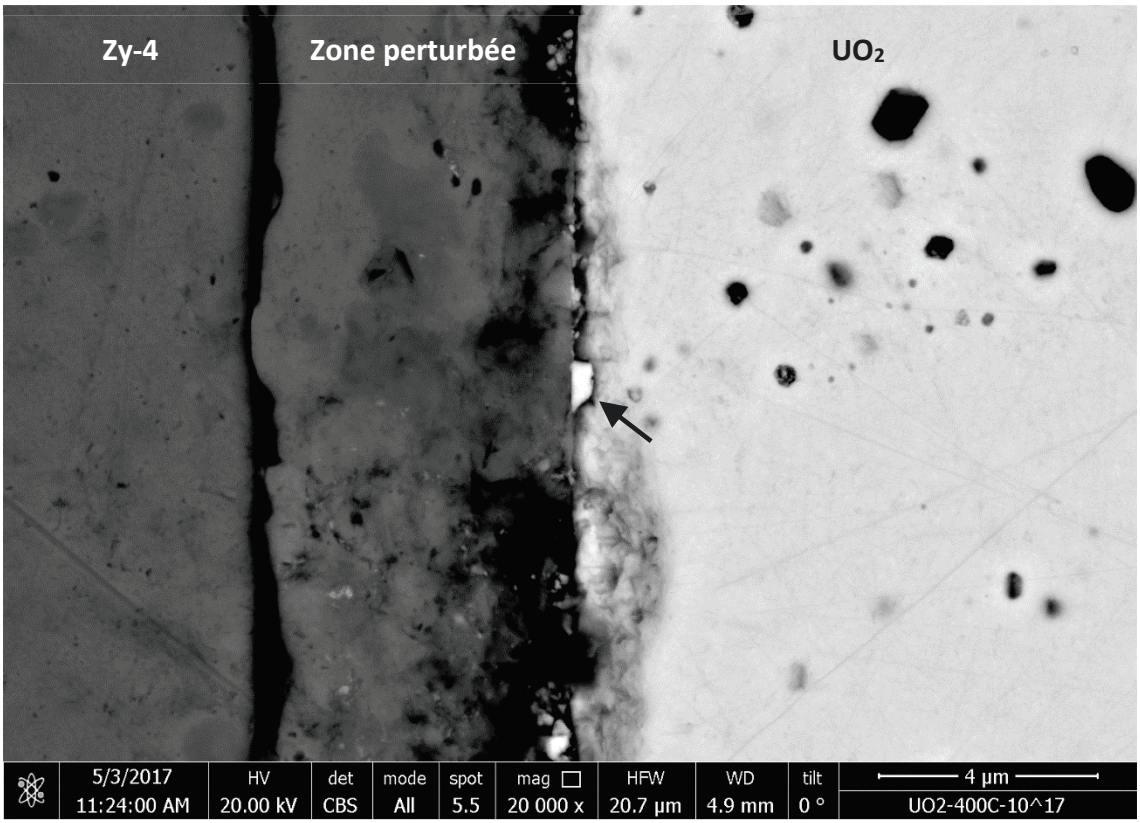


Figure V.10 : Micrographie électronique de détail de l'interface Zy-4|UO_2 d'un échantillon irradié 6 h à 400 °C avec un faisceau d'$^4He^{2+}$ de 40 MeV jusqu'à une fluence de 10^{17} ion.cm^{-2}.

On y distingue clairement la présence d'un nodule clair (repéré par la flèche noire), situé à l'interface UO_2|métal, semblant être lié à la portion de métal perturbé.

Afin d'identifier la nature chimique de ces différents composés, un profil EDS a été réalisé au travers de cette interface, au niveau du nodule clair. Les évolutions des profils élémentaires de chaque élément initialement présent dans le système confirment la répartition du Zircaloy-4 et de l'UO_2 de part et d'autre de l'interface considérée. La transition entre les deux composés est toutefois plus ambigüe. Côté UO_2, l'augmentation de la concentration en U

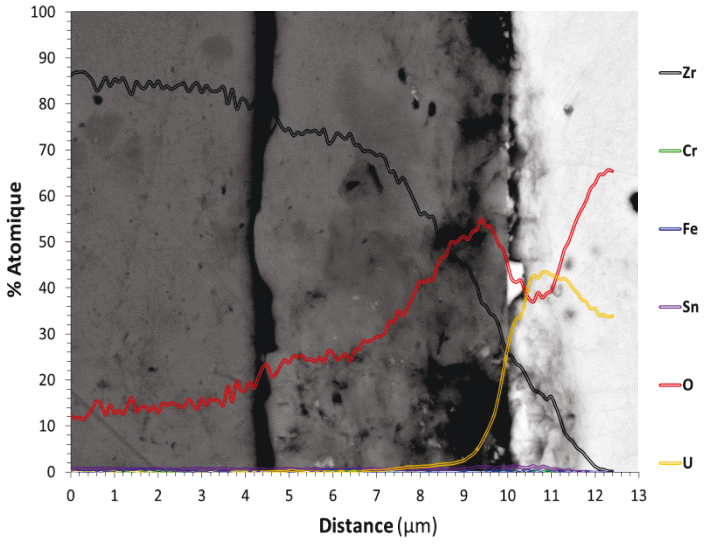


Figure V.11 : Profils EDS réalisés au droit du nodule clair identifié en Figure V.10.

(jusqu'à 45 % at. environ) couplée à la diminution de la concentration en O (jusqu'à 38 at. % environ), au niveau du nodule clair, sembleraient indiquer la présence d'U métallique à cet endroit. Par la suite, l'évolution décroissante du profil d'O (de 53 at. % à 12 at. % environ), couplé à l'augmentation progressive de la concentration en Zr (de 20 at. % à 85 at. % environ), confirment la nature métallique de la zone perturbée (concentration en O nettement inférieure aux 66 at. % requis pour ZrO_2). Cette même évolution du profil d'O, met également en évidence une diffusion d'O dans cette zone métallique perturbée sur approximativement 6 µm (correspondant globalement à l'épaisseur de la zone perturbée).

V.1.4 Discussion

En raison de la très faible quantité de résultats utilisables, il est important de considérer le caractère fortement hypothétique des interprétations qui seront faites ici.

Une géométrie concave particulière ayant été imposée à l'UO_2 dans le but d'obtenir un effet graduel de l'irradiation ionique sur la réactivité interfaciale Zy-4|UO_2, il semble dans un premier temps important de déterminer les conditions d'irradiation auxquelles a été exposée la zone interfaciale demeurée relativement intègre.

La mesure de l'épaisseur de l'UO_2 à cet endroit spécifique indique une épaisseur de céramique d'environ 200 µm. L'écart de la valeur mesurée par rapport à la valeur théorique initialement évaluée de 250 µm est dû à la complexité de préparation de ces éléments céramiques d'une part, cumulée à la précision de ± 10 µm du comparateur mécanique utilisé pour le contrôle de l'épaisseur d'autre part.

Les conditions expérimentales du système actuel se situent par conséquent au-delà de la gamme prévue et détaillée dans le paragraphe V.1.1.1. Une nouvelle simulation SRIM intégrant la condition d'épaisseur réelle de l'UO_2 a donc été réalisée. En raison d'une épaisseur d'UO_2 plus faible que prévue, la simulation estime logiquement une implantation plus profonde de l'He dans le Zy-4 adjacent. L'énergie approximative des ions $^4He^{2+}$ émergeant de l'UO_2 serait ici de 27,8 MeV, induisant une profondeur d'implantation d'environ 208 µm dans le Zy-4.

Le constat qui peut immédiatement être fait est que l'épaisseur de la zone interfaciale perturbée ne correspond absolument pas à celle de l'implantation de l'He. Ainsi, l'origine de la perturbation et de la délamination de cette zone, manifestement induite par l'irradiation subie (directement ou indirectement), demeure totalement inconnue à ce stade.

Malgré l'absence d'ilots de zircone à l'interface Zy-4|UO_2 (traduisant l'oxydation prononcée du métal), des hétérogénéités chimiques semblent néanmoins visibles à cette même interface d'après le cliché BSE de la Figure V.10. La présence d'un nodule plus clair que la matrice UO_2 (supposant une composition relativement plus riche en U), y est en effet constatée. D'après le diagramme binaire U-O, présenté en Figure II.6, il n'existe aucune forme oxydée d'U métal avant l'UO_2. Ce nodule clair correspondrait ainsi à de l'α-U, ou à du δ-UZr_2 comme constaté expérimentalement par Mallett *et al.* [36] à 600 °C, et vraisemblablement formé par réduction de l'UO_2. Cette réduction de l'UO_2, alors associée dans les deux cas à une oxydation du Zr adjacent, semble néanmoins proche de ce qu'avait pu constater Mallett *et al.* [36] à plus haute température (600 °C). L'origine de cette réactivité spécifique, potentiellement due à un effet direct de l'endommagement, une augmentation locale de température induite par le faisceau ionique, ou un plus vraisemblable cumul de ces deux effets, demeure toutefois dans l'état incertaine.

Par ailleurs, l'hypothèse de formation d'α-U est confortée par les évolutions des profils élémentaires EDS réalisés au droit du nodule clair (Figure V.11). L'augmentation de la concentration en U et la diminution de la concentration en O au niveau du nodule tendent à confirmer la présence d'α-U et non de δ-UZr_2. L'écart des concentrations mesurées (45 at. % pour U et 38 at. % pour O) par rapport aux concentrations théoriques (> 99 at. % pour U et > 1 at. % pour O) s'expliquerait par la taille du nodule (400 nm) inférieure à la taille de la sonde

électronique (estimée à 1 µm^3 environ). Cette concentration mesurée résulterait ainsi du cumul des contributions de UO_2, de Zr et d'α-U.

La réduction d'UO_2 en α-U implique nécessairement l'oxydation du Zr adjacent. D'après ces mêmes profils EDS (Figure V.11), cette oxydation se traduit expérimentalement par une dissolution d'O dans la matrice métallique du Zr. La concentration en O dissout mesurée expérimentalement apparait cependant nettement supérieure à la normale (53 at. % contre 33 at. % en principe). A nouveau, la contribution subsistante du signal de l'U à cet endroit tend à indiquer un « moyennage » des valeurs, induit par la taille relativement importante de la sonde électronique. L'évolution du profil EDS d'O révèle finalement une diffusion de ce dernier sur environ 5 µm, à l'intérieur du substrat métallique.

Cette profondeur de pénétration de l'O apparait, dans ce cas, au moins cinq fois supérieure à celle obtenue pour une configuration analogue traitée hors irradiation (Figure IV.3). Les résultats des profils EDS obtenus sur cet échantillon analogue traité hors irradiation sont présentés en Figure V.12.

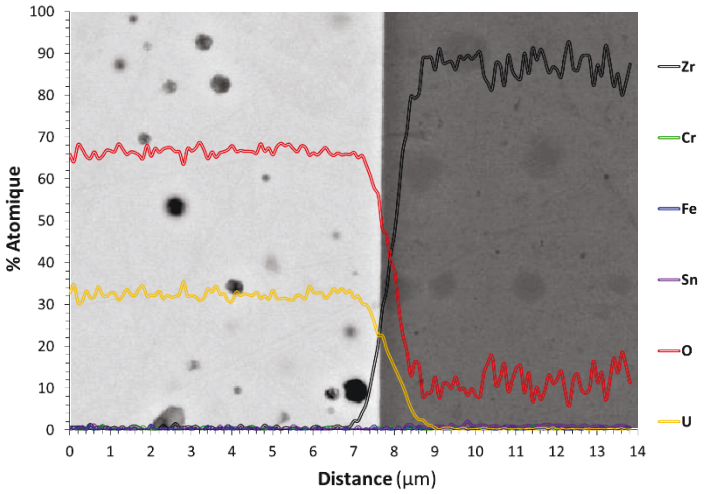


Figure V.12 : Evolution des profils EDS au niveau de l'interface UO_2|Zy-4 de l'échantillon traité 6 h à 400 °C sous 10 MPa et présenté en Figure IV.3.

En raison de la taille de sonde électronique relativement plus importante que l'épaisseur d'α-Zr(O) analysée (vraisemblablement submicronique) dans ce dernier cas, l'épaisseur de l'α-Zr(O) ne peut être estimée qu'à 1 µm maximum. L'irradiation in situ apparait ainsi favoriser la diffusion de l'O dans le métal, en accord avec les résultats de Verlet [71], induisant par extension une accélération de sa cinétique d'oxydation. Cet accroissement de la vitesse d'oxydation et attribué par Zu *et al.* [127] et Dayal *et al.* [128], à l'endommagement de la matrice métallique, traduit par son durcissement et la formation de boucles de dislocations <a>. Les 6 h de recuit étant relativement courte pour les cinétiques de réactions à l'état solide conventionnelles, il semblerait qu'une irradiation de plus longue durée puisse permettre d'observer la formation d'ilots de ZrO_2 à l'interface UO_2|Zy-4 d'échantillons irradiés dans des conditions similaires.

V.1.5 Conclusion

Afin d'évaluer l'influence de l'irradiation aux PF sur la réactivité interfaciale Zy-4|UO_2, une série d'essais d'inter-diffusion sous irradiation ionique in situ a été réalisée. Les sections efficaces d'interaction des ions avec la matière condensée étant très importantes, il fut nécessaire, pour traverser des épaisseurs de quelques centaines de microns, d'utiliser un faisceau d'ions légers très énergétiques. Malgré leur non-représentativité des PF, les ions légers permettent néanmoins la création d'un faible taux d'endommagement dans des échantillons de quelques centaines de microns. Le choix s'est ainsi porté sur un faisceau d'ion $^4He^{2+}$ de 45 MeV, disponible sur le cyclotron du CEMHTI. Un porte échantillon dédié a alors été développé et adapté à la ligne d'irradiation DIAMANT permettant ce type d'irradiation en température. Deux échantillons comportant des éléments d'UO_2 stœchiométrique ou sur-stœchiométrique ont ainsi été irradiés 6 h à 400 °C, avec un faisceau d'ions $^4He^{2+}$ de 40 MeV sur cible, jusqu'à une fluence de 10^{17} ion.cm^{-2}.

Les échantillons ont subi une préparation métallographique puis ont été caractérisés par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

Les résultats préliminaires des observations par microscopie optique révèlent **un effet néfaste de l'irradiation sur l'intégrité du Zy-4 et sur sa préparation métallographique**. Il en a résulté un écaillage massif de la zone d'interface Zy-4|UO_2 perturbée par l'irradiation, ne permettant l'observation et la caractérisation que d'une infime portion interfaciale sur l'un des deux échantillons seulement. Les mesures d'épaisseurs des échantillons d'UO_2 en coupe transverse indiquent en outre une surestimation de cette épaisseur, lors des opérations de contrôles associées à la préparation des échantillons.

L'exploitation de cette zone sur l'échantillon Zy-4|$UO_{2,00}$ par MEB confirme les observations préliminaires et précise **la délamination et la dilation anormale de cette zone métallique perturbée**. La localisation de la délamination et l'épaisseur de cette zone anormalement dilatée, attribuées a priori à l'implantation de l'He, ne correspondent pas au maximum d'implantation des prédictions SRIM associées. Il apparait ainsi impossible, en l'état, de conclure quant à l'origine précise de ces phénomènes manifestement induits par l'irradiation. Des hétérogénéités de composition ont par ailleurs pu être observées localement par contraste élémentaire. La présence de nodules clairs à l'interface UO_2|métal perturbé, attribué à de l'α-U, et d'une diffusion de l'O dans la matrice métallique adjacente cinq fois plus importante qu'hors irradiation (tous deux corroborés par EDS), proviennent certainement d'une réaction de réduction de l'UO_2 par le Zr assisté par l'irradiation. L'observation de résultats très proches par Mallett *et al.* [36] à plus haute température (600 °C), soulève néanmoins l'interrogation de l'origine réelle de cette réactivité exacerbée. L'origine de cette réactivité spécifique, potentiellement due à un effet direct de l'endommagement, une augmentation locale de température induite par le faisceau ionique, ou un plus vraisemblable couplage de ces deux effets, demeure toutefois dans l'état incertaine.

Il semblerait néanmoins, devant les 6 h de recuit relativement courtes pour des cinétiques de réactions à l'état solide, qu'une irradiation de plus longue durée puisse permettre d'observer la formation d'ilots de ZrO_2 à l'interface UO_{2+x}|Zy-4 d'échantillons irradiés dans des conditions similaires. **La sur-stœchiométrie de l'UO_2 permettrait ainsi d'inhiber la formation d'α-U et d'exalter d'avantage la cinétique d'oxydation du Zy-4.**

V.2 Evolution de la zircone sous irradiation ionique : suivi par spectroscopie Raman in situ

Hormis les modifications de réactivité induites sous irradiation, certains matériaux peuvent également subir des modifications structurales (création de défauts, densification, transitions de phases, …) lorsqu'ils sont exposés à ces conditions particulières. C'est notamment le cas de la zircone qui subit une transition de phase, de la structure monoclinique à la structure quadratique, à partir d'un endommagement avoisinant 1 dpa. Nous avons cherché à suivre l'évolution de la structure cristalline des couches de zircone sur Zy-4 pré-oxydé en fonction de la dose reçue lors de l'irradiation au Xe. Ce suivi a été réalisé par spectroscopie Raman in situ, outil disponible sur la plateforme JANNuS de Saclay où ont été réalisées les irradiations expérimentales.

V.2.1 Moyens expérimentaux

V.2.1.1 Conditions d'irradiation

Des échantillons de Zy-4 pré-oxydés 15 h sous O_2 à 600 °C (conduisant au développement d'une couche de zircone d'environ 4 µm d'épaisseur) ont été irradiés avec un faisceau d'ions lourds. Chaque irradiation aux ions lourds a été réalisée sur la plateforme JANNuS à Saclay (Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation), disposant de plusieurs accélérateurs, dont EPIMETHEE, un pelletron de 3 MV. Cet accélérateur est capable de délivrer des faisceaux d'ions dans la gamme H → Bi, pour des énergies allant de 0,3 à 50 MeV. Pour tenter de reproduire au mieux l'état des matériaux irradiés par les fragments de fission en réacteur, il est nécessaire d'employer un type d'ion relativement lourd, qui engendrera un endommagement conséquent (plusieurs dpa au moins). L'implantation des échantillons a été réalisée à température ambiante pour limiter le

recuit de l'endommagement créé, avec un faisceau de Xe^{9+} 27 MeV, un flux d'environ $8{,}9.10^{10}$ ions.cm^{-2}.s^{-1} et jusqu'à une fluence de $2{,}5.10^{15}$ ions.cm^{-2}. Concernant ces conditions d'implantations, le Xe a été sélectionné pour simuler au mieux les dégâts engendrés dans la zircone par l'ensemble des PF. En effet, de tous les PF émis par le combustible, le Xe se trouve être l'un des plus lourds. Par ailleurs, le Xe est également le PF gazeux majoritaire (≈ 0,25 par fission). Le dernier atout du Xe a été sa qualité de gaz rare, synonyme d'inertie chimique, permettant d'éviter toute réaction chimique avec le matériau cible. Tous les autres paramètres d'irradiation comme l'énergie des ions, le flux et la fluence, correspondent aux performances maximales de l'accélérateur pour une irradiation d'une durée raisonnable avec un faisceau de Xe.

V.2.1.2 Suivi Raman in situ

Le suivi Raman in situ a été effectué par mesures successives lors des interruptions de faisceau. L'acquisition des données a été réalisée sur la plage 100-900 cm^{-1}, pendant 60 s, avec une longueur d'onde excitatrice de 532 nm (vert).

V.2.2 Résultats

V.2.2.1 Suivi Raman in situ

L'évolution des spectres Raman acquis tout au long de l'irradiation est présentée en Figure V.13.

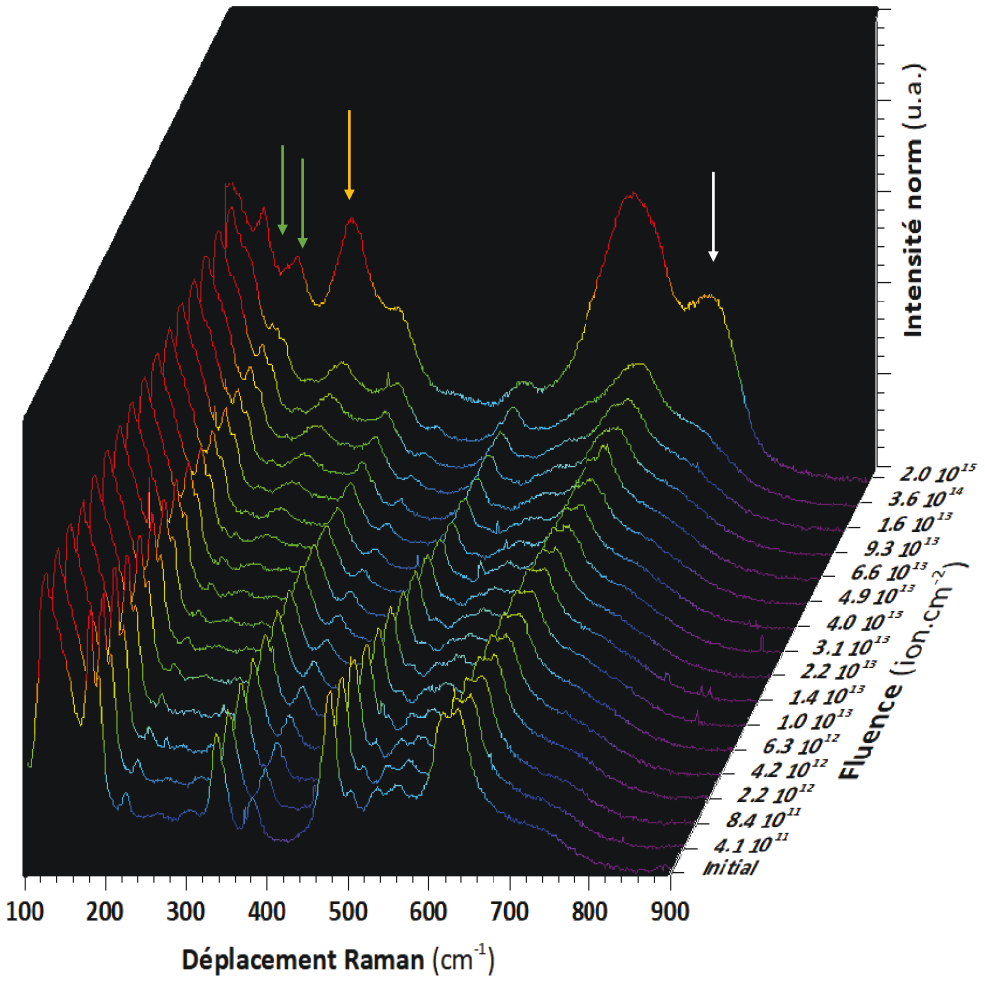


Figure V.13 : Evolution des spectres Raman normalisés acquis à la surface de la zircone en fonction de la fluence.

Les résultats mettent en évidence une évolution progressive de la signature Raman de la zircone en fonction de la dose reçue. La comparaison des spectres initiaux et finaux avec les spectres références des zircones monoclinique, quadratique stabilisée et cubique stabilisée (Figure V.14) confirme la nature essentiellement monoclinique de la zircone avant irradiation. L'attribution du signal Raman obtenu en fin d'irradiation apparait toutefois beaucoup plus incertaine. Cette signature Raman ne semble pas correspondre totalement à aucune des trois signatures de références. Une analyse plus détaillée de la Figure V.13 révèle néanmoins trois évolutions caractéristiques du spectre initial conduisant à cette dernière signature. On constate ainsi, à fluence croissante, une décroissance des bandes caractéristiques de la zircone monoclinique (doublet à 180 et 190 cm^{-1} notamment (flèches vertes) (sur la Figure V.13), de moins en moins résolu au fur et à mesure de l'irradiation, et une croissance des bandes caractéristiques de la zircone quadratique (à 260 cm^{-1} en particulier (flèche jaune)). Le développement progressif d'un large massif sur la plage 500-800 cm^{-1}, puis le développement d'une bande isolée vers 705 cm^{-1} environ (flèche blanche), est également visible. La présence et l'origine de ce signal sont investiguées et discutée dans la section V.2.3. L'observation de tels signaux anormalement larges n'est que très rarement évoquée dans la littérature. Des spectres Raman relativement similaires ont cependant été observés, au-delà d'un certain seuil de fluence (variable selon les ions et les énergies employés), lors de d'irradiations de couches de zircone [71,118,129–131]. Valdez *et al.* [131] sont les premiers à mentionner l'apparition de bandes à 262 et 702 cm^{-1}, sans les interpréter, après irradiation de zircone monoclinique par un faisceau d'ions Ne^+ de 150 keV jusqu'à des fluences allant de 5.10^{15} à 1.10^{17} ion.cm^{-2}. Plus récemment, Verlet *et al.* [71,130] ont également discuté l'apparition de bandes similaires, observées après irradiation d'une fine couche de zircone développée sur Zy-4 par un faisceau d'ions He^+ d'1,3 MeV, pour des fluences allant de 1.10^{16} à 1.10^{17} ion.cm^{-2}. Dans une deuxième série d'expériences, des couches de zircone similaires furent irradiées avec un faisceau d'ion Au^+ de 12 MeV jusqu'à une fluence de 1.10^{15} ion.cm^{-2}. Ils obtinrent à nouveau des spectres similaires aux précédents [71], présentant de larges bandes avec des maxima et/ou épaulements vers 150, 190, 259, 475, 570, 619 et 712 cm^{-1}. Des analyses DRX complémentaires, réalisées sur ces mêmes échantillons, ont révélé la présence majoritaire de zircone quadratique après irradiation [71]. Sur la base de ces différents résultats, les auteurs associèrent la présence de certaines de ces bandes (celle vers 712 cm^{-1} notamment), à la présence de défauts (interstitiels et/ou lacunes) induits par l'irradiation.

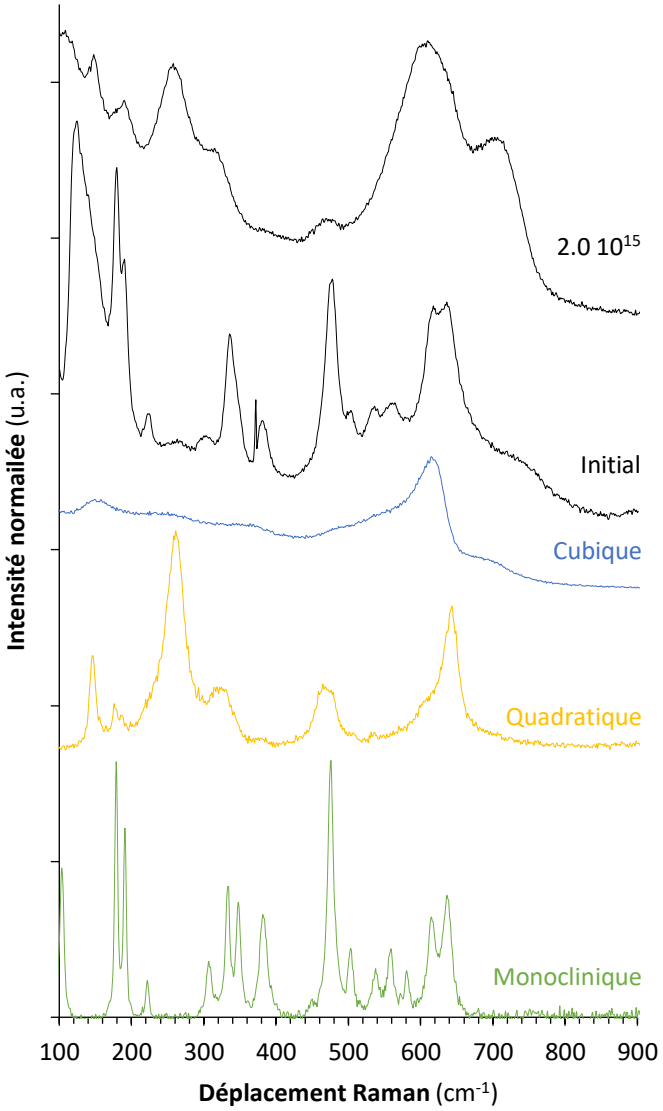


Figure V.14 : Spectres références détaillés de la zircone monoclinique (vert), quadratique stabilisée (jaune), cubique stabilisée (bleu) et spectres initial et final obtenus avant et après irradiation Xe (noir) de la zircone.

V.2.2.2 Analyse DRX complémentaire

La structure cristalline associée à ce spectre Raman atypique n'étant pas clairement identifiable, des analyses par DRX ont été menées sur les mêmes échantillons avant et après irradiation Xe, afin de vérifier si la zircone a subi une transition de phase au cours de ce processus d'irradiation. Les résultats de ces analyses DRX sont présentés en Figure V.15.

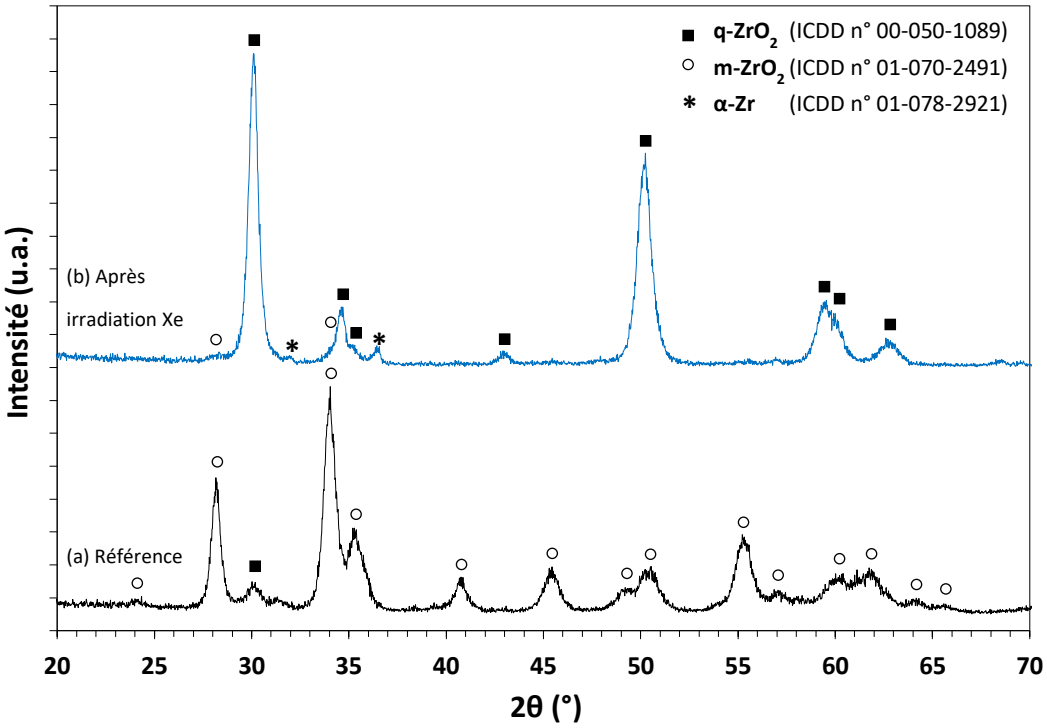


Figure V.15 : Diffractogrammes obtenus à 1° d'incidence sur couches de zircone avant (a) et après irradiation Xe (b).

Comme attendu, le diffractogramme obtenu avant irradiation est caractéristique de la zircone monoclinique, avec une contribution mineure de zircone quadratique, vraisemblablement issue de la zircone quadratique stabilisée à l'interface métal/oxyde. Le diffractogramme obtenu après irradiation met clairement en évidence la présence de zircone quadratique (avec une contribution mineure de zircone monoclinique), ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Verlet [71].

Le signal Raman identifié à 260 cm^{-1} sur le spectre obtenu en fin d'irradiation peut donc très probablement être attribué à la zircone quadratique. Ainsi, la convergence de ces résultats Raman et DRX, en accord avec ceux disponibles dans la littérature [71,80,132], tend à démontrer une transition de la zircone de la structure monoclinique vers la structure quadratique sous irradiation ionique. Ces deux méthodes ne permettent cependant pas d'exclure avec certitude la présence de zircone cubique. Il apparait finalement, d'après l'absence de variation du signal DRX aux petits angles, qu'aucune amorphisation complète de la couche de zircone n'a été atteinte.

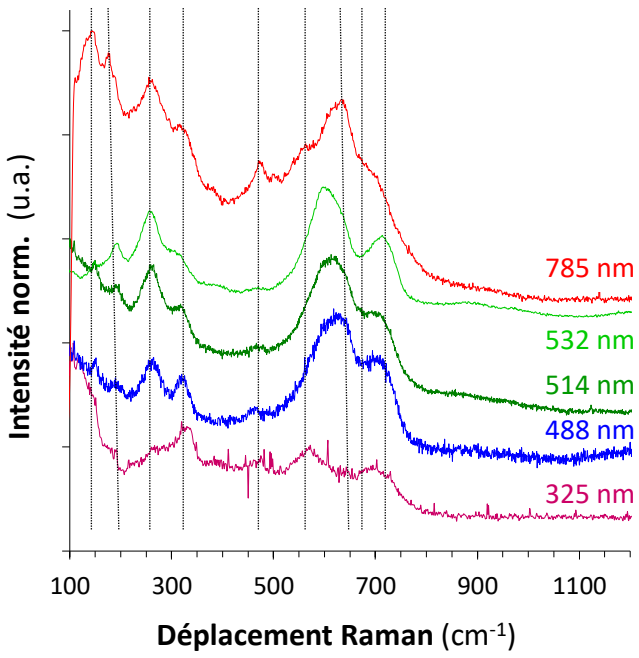


Figure V.16 : Spectres Raman normalisés de la surface des couches de zircone irradiées Xe obtenus à différentes longueurs d'ondes.

V.2.2.3 Analyse Raman approfondie

Sachant à présent qu'une partie au moins de ce signal particulier peut être attribué à la zircone quadratique (notamment les bandes à 150 et 260 cm^{-1}), il reste à identifier si certaines des composantes de ce signal sont dues à de la diffusion Raman ou à de la photoluminescence. Un moyen simple de discriminer ces deux types d'émissions est de comparer les spectres d'une même zone acquis à différentes longueurs d'ondes : la position en longueur d'onde du signal de photoluminescence est indépendante de la longueur d'onde excitatrice, dès que celle-ci est suffisante pour générer ce signal. Différentes acquisitions ont ainsi été réalisées à la surface de l'échantillon irradié Xe, avec des longueurs d'ondes excitatrices de 325, 488, 514, 532 et 785 nm. Les résultats sont présentés en Figure V.16.

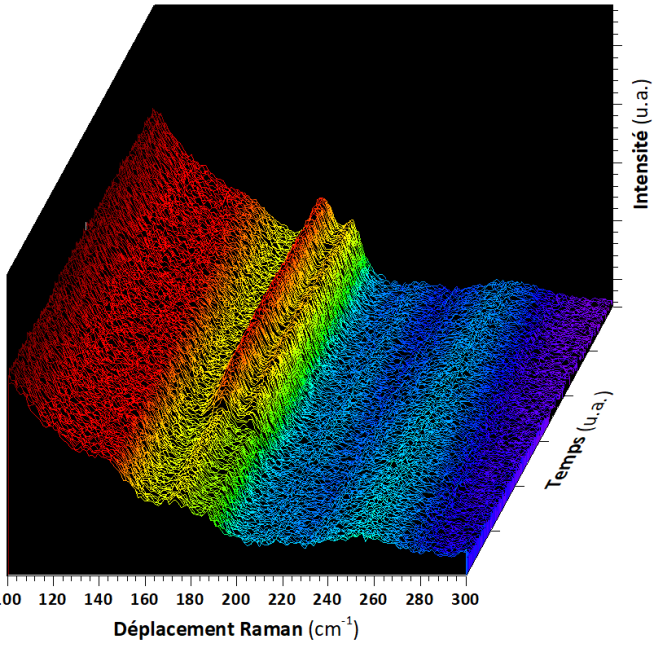


Figure V.17 : Evolution du signal Raman en fonction du temps, à mi puissance laser (ici 20 mW, engendrant une surchauffe locale de 300 °C à 500 °C), mettant en évidence la restauration de la phase monoclinique (apparition du doublet caractéristique vers 185 cm^{-1}).

La comparaison des spectres obtenus à 488, 514 et 532 nm démontre que l'ensemble de ces signaux proviennent de processus de diffusions Raman et non de photoluminescence. On notera toutefois une évolution plus importante de l'allure des spectres lorsqu'excités dans l'UV ou le proche IR. Cette légère évolution des spectres en fonction de la longueur d'onde excitatrice pourrait en partie provenir de la différence d'épaisseur sondée dans le cas des excitations dans l'UV et l'IR (surfacique dans le cas de l'UV et beaucoup plus volumique pour l'IR), dû à la différence d'absorption optique du matériau, plus élevé pour l'IR que pour l'UV. En particulier, l'acquisition des spectres à 325 nm demande des durées d'acquisition très importantes, d'où leur faible rapport signal/bruit. Les lignes blanches dans la Figure V.16 tendent à isoler certaines fréquences particulières. Il demeure néanmoins, à ce stade, très difficile de discuter plus en détail ces évolutions. Ces études se poursuivent.

Une seconde information importante concerne l'évolution des spectres en fonction du temps pour des puissances excitatrices élevées. Un exemple d'évolution spectrale obtenue à une puissance excitatrice de 20 mW, permettant un échauffement local de 300 °C à 500 °C environ, est présentée en Figure V.17. Due à sa couleur noire, la zircone sous-stœchiométrique possède un fort caractère absorbant dans le domaine du visible. La couleur noire des échantillons irradiés Xe indiquerait par conséquent un comportement similaire des échantillons irradiés. Cette forte absorption dans le visible a pour principale conséquence d'engendrer un échauffement local important du matériau lorsqu'exposé à des puissances excitatrices même modérées. La plupart des mesures effectuées dans ces conditions montrent que les défauts d'irradiation, responsables de cette signature Raman particulière, ne sont pas stables en température. Une restauration de la phase monoclinique peut ainsi être observée entre 300 °C et 500 °C, suivant des cinétiques dépendant de la puissance excitatrice, et donc de la température au niveau du spot laser. Au cours de ces examens, la température sous le spot laser a pu être grossièrement évaluée à 300 °C environ, par le déplacement des bandes basse fréquence de la zircone monoclinique [133]. Cette restauration de la structure monoclinique est surprenante compte tenu du fait que la zircone quadratique stabilisée, par le biais de dopants cationiques aliovalents (< 4+ dans le cas du Zr) ou par une très faible taille de grain (< 10 nm), est parfaitement stable dans cette gamme de température. De manière analogue, Verlet *et al.* [130] ont montré que les intensités de ces bandes de défauts diminuent progressivement lors de la ré-oxydation des échantillons en conditions simulant celles rencontrées en REP. Ils observèrent la restauration complète de la structure monoclinique après

plus de vingt jours de ré-oxydation. Dans notre cas, la transition de phase quadratique → monoclinique s'est achevée en quelques dizaines de secondes.

Enfin, des analyses ont également été réalisées sur des coupes transverses de ces mêmes échantillons avant et après irradiation Xe. Les résultats sont présentés en Figure V.18 (a) et (b) respectivement.

La Figure V.18 (a) confirme la répartition classiquement observée pour les phases quadratiques et monoclinique, respectivement localisées à l'interface métal|oxyde et dans le reste de l'épaisseur de la couche, en accord avec les précédentes mesures présentées en Figure IV.12. On remarquera toutefois la signature particulière de la zircone quadratique interfaciale, dont les bandes présentent des fréquences et des intensités relatives différentes de celles observées sur zircone quadratique stabilisée « commerciale ».

A l'inverse, le profil Raman obtenu sur l'échantillon irradié, présenté en Figure V.18 (b), ne présente qu'un seul signal majoritaire correspondant à celui attribué à la zircone quadratique endommagée par l'irradiation. Il apparait par conséquent que l'endommagement du matériau, révélé par cette signature Raman particulière, n'est pas localisé qu'à la surface de l'échantillon. En complément, aucune évolution majeure de ce spectre n'a pu être constatée sur toute l'épaisseur analysée, ce qui traduit un endommagement relativement homogène de toute l'épaisseur de la couche de zircone (4 µm).

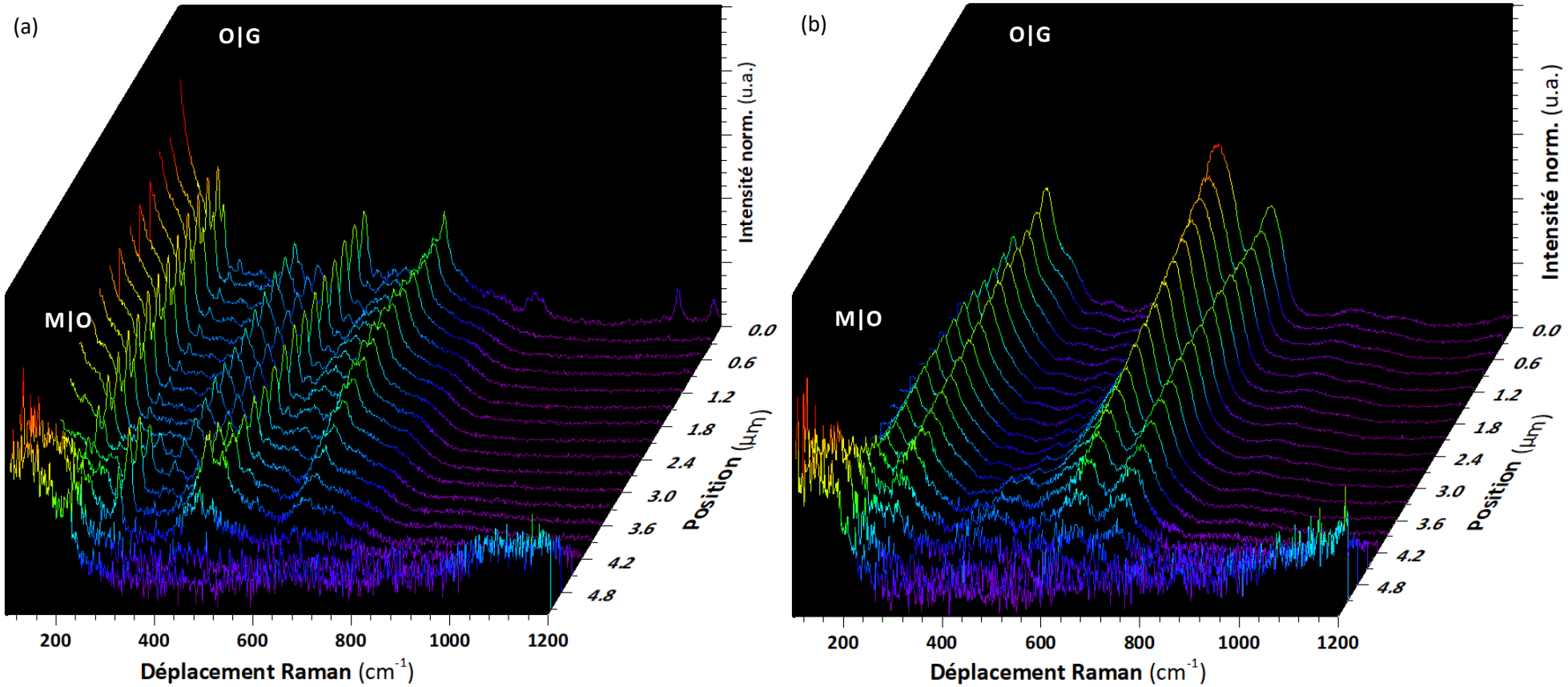


Figure V.18 : Profils Raman obtenus sur coupes transverses d'une couche de $Zr^{16}O_2$ (a) avant irradiation et (b) après irradiation Xe.

Les annotations M|O et O|G désignent respectivement les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz.

Ce résultat est en accord avec les prédictions SRIM présentées en Figure V.19, qui estiment une limite d'implantation des ions Xe^{9+} voisine de 4 µm sous la surface de la zircone, c'est-à-dire proche de l'interface métal/oxyde dans le cas présent. On notera toutefois la présence résiduelle de zircone monoclinique, près de cette interface métal/oxyde, révélée par la croissance progressive de deux bandes ici résolues et caractéristiques de cette structure à environ 178 et 185 cm^{-1}.

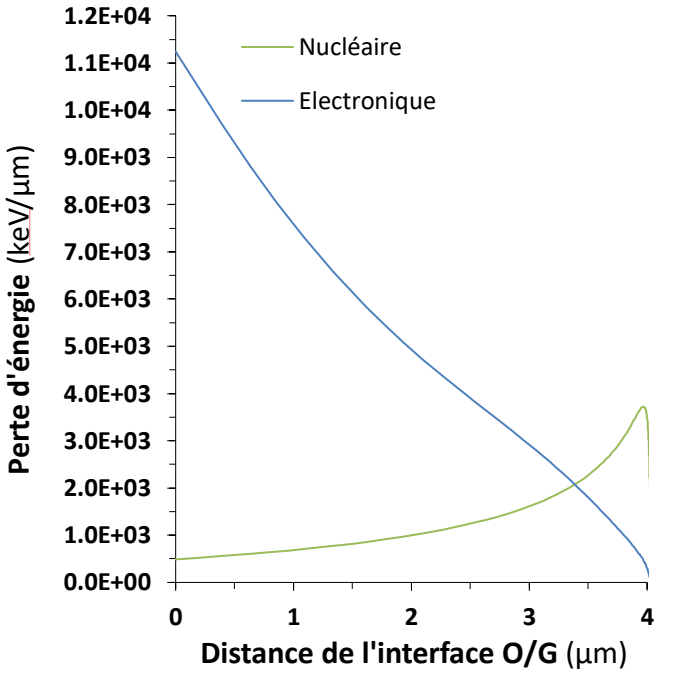


Figure V.19 : Simulation SRIM de la perte d'énergie d'ions Xe^{9+} dans la zircone.

V.2.3 Discussion

Au cours de l'irradiation ionique, la zircone monoclinique subit des altérations structurales se traduisant expérimentalement par une évolution progressive de sa signature Raman en fonction de la dose reçue. Les évolutions les plus nettes concernent la disparition de certaines bandes caractéristiques de la phase monoclinique, l'apparition progressive de certaines bandes caractéristiques de la phase quadratique et le développement progressif d'un épaulement aux alentours de 705 cm^{-1}. Aux fluences les plus élevées, cet épaulement se transforme en une large bande relativement isolée. D'autres variations plus subtiles sont encore à chercher entre 500 et 800 cm^{-1}.

Afin de vérifier si la zircone a subi une transition de phase au cours du processus d'irradiation ionique, et le cas échéant sa structure cristalline post-irradiation, des analyses DRX ont été réalisées sur les mêmes échantillons avant et après irradiation. Les résultats obtenus, en accord avec ceux de Verlet *et al.* [71], confirment une transition de phase progressive de la structure monoclinique vers la structure quadratique.

Par ailleurs, comme évoqué dans la littérature [130], le développement du signal à 705 cm^{-1} s'effectue progressivement à mesure que la dose reçue par l'échantillon augmente. Ce signal particulier semble donc être relié à la création de défauts d'irradiation dans le matériau. Des analyses complémentaires de ce même échantillon irradié, réalisées à différentes longueurs d'onde excitatrices allant de l'UV à l'IR, démontrent que la totalité des composantes spectrales de la zircone irradiée sont dues à des processus de diffusion Raman et non de photoluminescence. Contrairement au résultat formel fourni par la DRX (phase quadratique majoritaire), en première lecture, l'attribution de ce spectre Raman particulier à la phase quadratique est nettement moins évidente. Toutefois, les bandes situées vers 150, 260 cm^{-1}, voire 475 cm^{-1} semblent bien être caractéristiques de cette phase.

Afin de tenter d'identifier l'origine de ces composantes inhabituelles, la ou les composantes hautes fréquences en particulier, il apparait intéressant de comparer les résultats obtenus par DRX et spectroscopie Raman. Alors que le spectre Raman de la zircone irradiée reflète des traces d'endommagement (élargissement des raies, apparition de bandes Raman supplémentaires), le diffractogramme du même échantillon n'indique pas d'endommagement majeur de la zircone, ni d'augmentation du fond continu aux petits angles en particulier. Ceci pourrait s'expliquer par une plus grande sensibilité de la diffraction X aux éléments lourds (Zr dans le cas présent) vis-à-vis des éléments légers (O ici), en raison de la dépendance du facteur de diffusion X des atomes au numéro atomique des éléments considérés [134]. Une perturbation du sous-réseau anionique uniquement pourrait ainsi, à l'inverse du Raman, passer inaperçue aux yeux de la DRX. Les traces d'endommagement de la zircone, mis en évidence par spectroscopie Raman, pourraient ainsi provenir d'endommagements ou de déformations statiques

du sous-réseau d'O, induits par la création de lacunes et/ou d'interstitiels d'O sous irradiation, c'est-à-dire du déplacement des atomes d'oxygène par rapport à leur position avant irradiation. Le désordre ainsi induit dans le sous-réseau d'O peut engendrer une rupture des règles de sélection, par perte de la symétrie de translation. Dans le cas d'un endommagement important, ce sera en particulier le cas pour un composé amorphe, la perte de cette symétrie de translation conduit généralement à ce que le spectre Raman reflète la courbe de densité d'état vibrationnelles (VDOS pour Vibrational Density Of States) : tous les modes de vibration, acoustiques comme optiques, et non plus seulement ceux de centre de zone, deviennent observables. On parle alors de relaxation de la règle à $q = 0$, règle imposée par la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde lors du processus de diffusion (cf. III.1.2.2). Dans le cas présent, le large signal Raman observé possède une fréquence de coupure apparente vers 830 cm^{-1}. Comme le montre la Figure V.20, les fréquences de coupures des densités d'états vibrationnelles (VDOS) des phases monoclinique, quadratique et cubique ont été calculées pour une même fréquence [135–137].

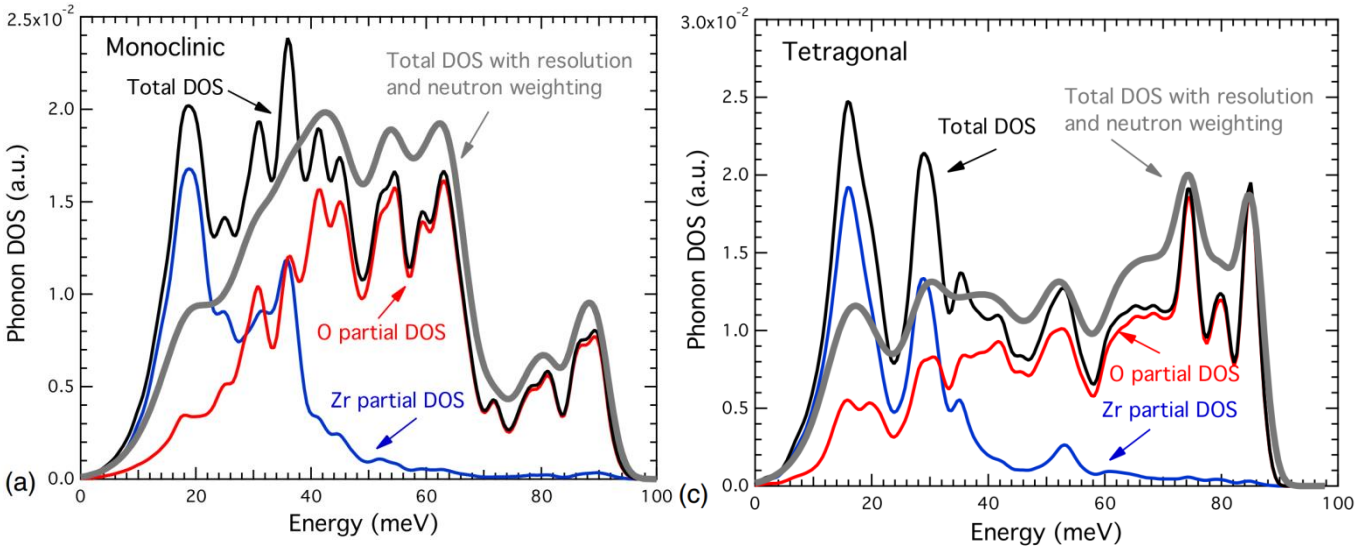


Figure V.20 : Diagrammes de densités d'états vibrationnels des zircones monoclinique et quadratiques [137].

Dans ces spectres de densité d'états, de manière schématique, les modes, ou plus exactement l'amplitude de vibration de l'élément le plus lourd tend à dominer dans la gamme des faibles fréquences, tandis que les modes impliquant l'élément le plus léger, ici l'oxygène, tendent à se situer dans la gamme des fortes fréquences. Ce clivage s'avère cependant légèrement moins marqué pour les phases quadratique et cubique (recouvrement local des densités d'états partielles respectives du Zr et de l'O). La lecture des courbes de densité d'états des phases monoclinique et quadratique révèle en particulier la présence de maxima dans la gamme 600-710 cm^{-1}. Ainsi, si l'hypothèse de raisonnement basée sur les VDOS est juste, l'observation d'un signal large aux alentours de 700 cm^{-1} révèlerait un fort désordre du sous-réseau anionique de la zircone.

Un moyen de conforter cette hypothèse a été de réaliser une série d'examens similaires sur un échantillon de zircone marqué avec du ^{18}O. En effet, la spectroscopie Raman est sensible à la masse des éléments en mouvement : l'utilisation de la substitution isotopique fournit donc un contraste de masse, qui induit des décalages de raies des modes de vibration associés au marqueur isotopique. Au niveau le plus simple du modèle de l'oscillateur harmonique, $\omega = (\frac{k}{\mu})^{\frac{1}{2}}$, ou ω est la fréquence du mode, k une constante de raideur, et μ la masse réduite des éléments en mouvement. Il est alors plus aisé dans ce cas, d'identifier l'origine anionique ou cationique des différentes composantes du signal Raman obtenu après irradiation, par un déplacement de raies ou de massifs de raies spécifiques. Pour apporter des éléments de réponse à cette question, cette série d'analyses a été étendue à un échantillon de $Zr^{18}O_2$.

Une couche de $Zr^{18}O_2$ a ainsi été préparée par pré-oxydation d'un échantillon de Zy-4. La pré-oxydation a été réalisée en thermo-balance à 600 °C, pendant 20 h sous oxygène enrichi à 80 % environ de $^{18}O_2$. Cette teneur moyenne a été estimée grâce à un suivi par spectrométrie de masse lors de la formation de la couche d'oxyde. Cette teneur traduit malheureusement la présence d'une micro-fuite au sein du système lors de cette expérience particulière. Cet échantillon a ensuite été irradié dans des conditions strictement identiques à celle de l'échantillon $Zr^{16}O_2$. Comme dans le cas précédent, un suivi de l'évolution de la structure de la zircone a été réalisé par Raman in situ tout au long du processus d'irradiation. Les résultats sont présentés en Figure V.21.

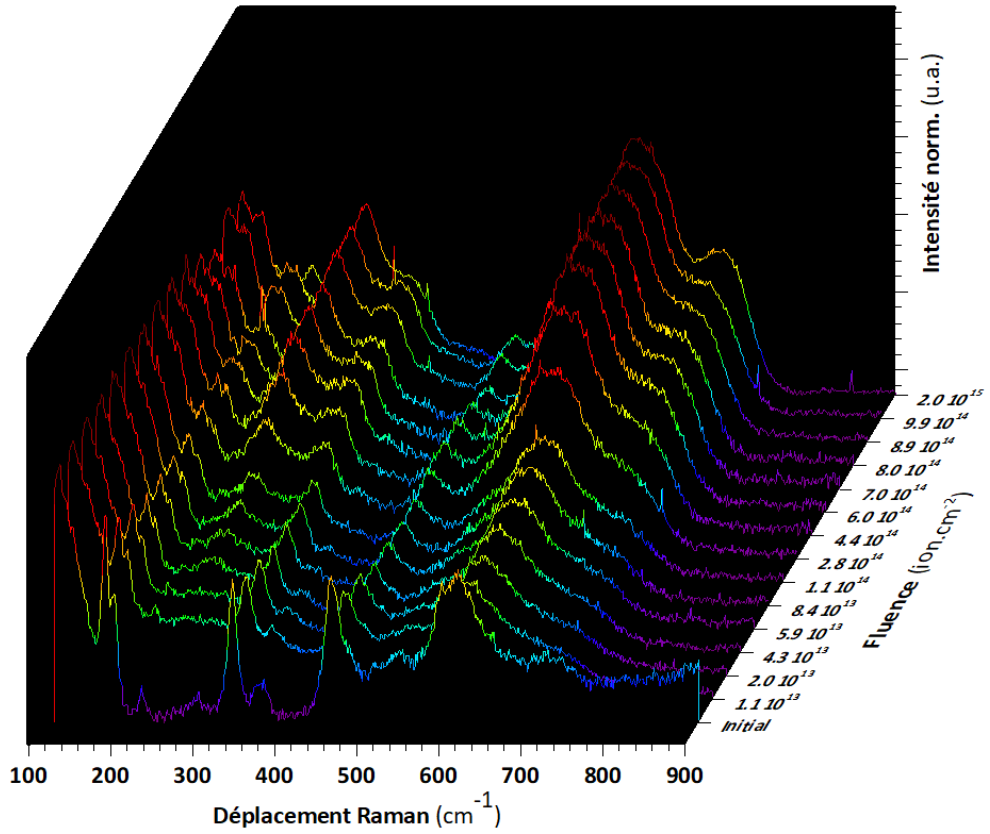


Figure V.21 : Evolution des spectres Raman normalisés acquis à la surface d'un échantillon de $Zr^{18}O_2$ en fonction de la fluence.

Aux déplacements des bandes Raman près, dû à la présence de ^{18}O, l'évolution spectrale en fonction de la dose apparait identique à celle observée dans le cas de ^{16}O. Comme dans le cas précédent, une analyse DRX complémentaire (présentée en Figure V.22) confirme la transition de phase monoclinique en quadratique sous irradiation.

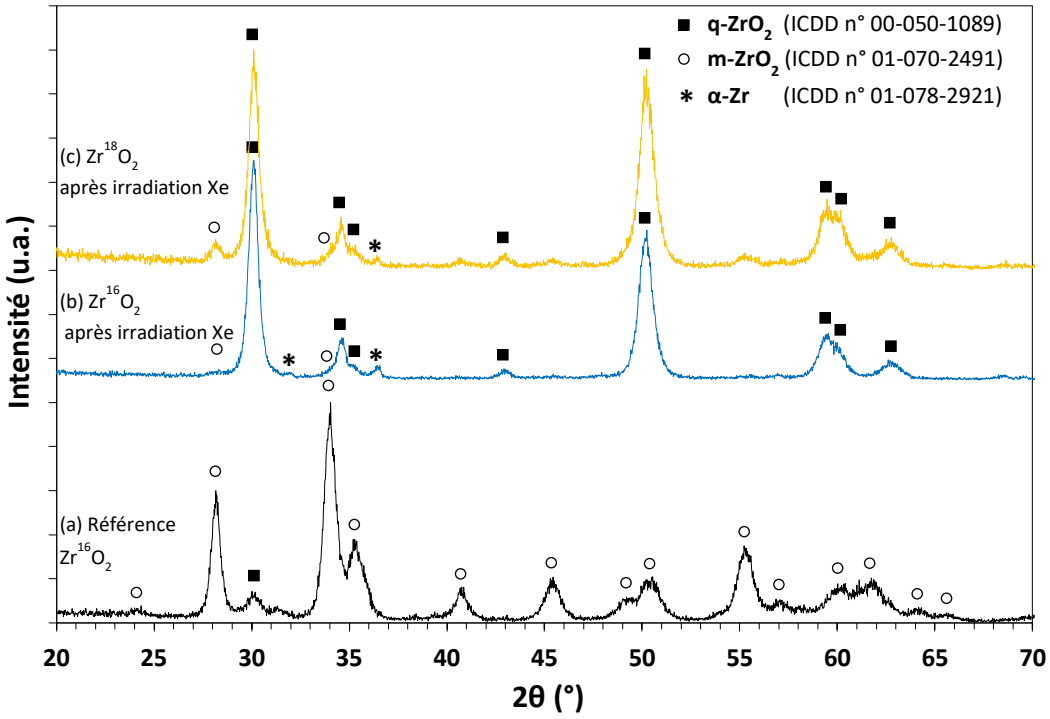


Figure V.22 : Diffractogrammes obtenus à 1° d'incidence sur couches de $Zr^{16}O_2$ avant (a), après irradiation Xe (b) et sur une couche de $Zr^{18}O_2$ après irradiation Xe (c).

La similitude des diffractogrammes de $Zr^{18}O_2$ et $Zr^{16}O_2$ indique une structure quadratique identique pour les deux composés après irradiation. On notera toutefois une contribution de la zircone monoclinique légèrement plus importante dans le cas de la couche synthétisée sous $^{18}O_2$. Cette différence mineure révèle que la couche de zircone est plus épaisse sur cet échantillon, permettant de ce fait une contribution légèrement plus importante de la zircone monoclinique observée près de l'interface métal/oxyde, au-delà de la limite d'implantation des ions. Cette hypothèse est clairement vérifiée d'après les profils Raman réalisés sur les coupes transverses de l'échantillon $Zr^{18}O_2$ avant et après irradiation (Figure V.23).

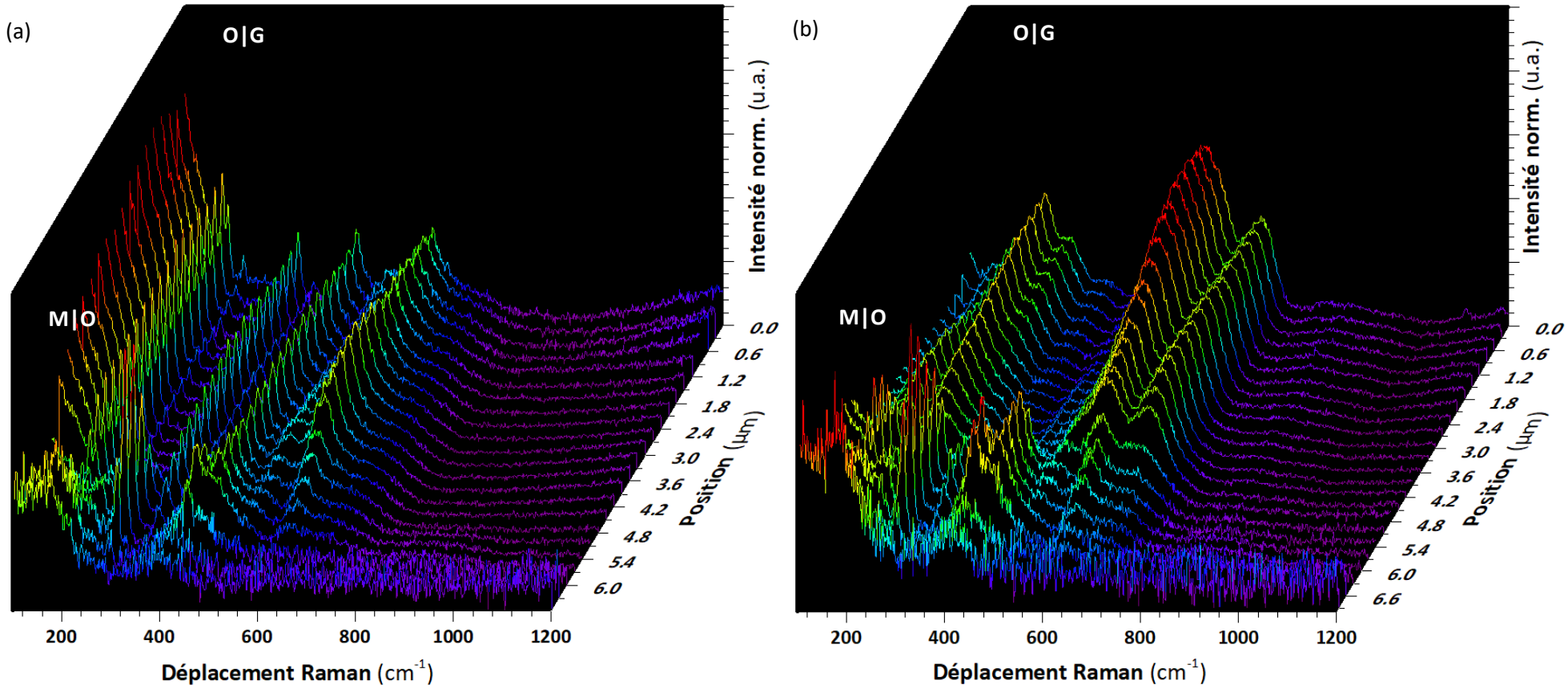


Figure V.23 : Profils Raman obtenus sur coupes transverses d'une couche de $Zr^{18}O_2$ (a) avant irradiation et (b) après irradiation Xe.

Les annotations M|O et O|G désignent respectivement les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz.

Ces derniers mettent effectivement en évidence une épaisseur légèrement plus épaisse de la couche de $Zr^{18}O_2$ par rapport à la couche précédente de $Zr^{16}O_2$, conduisant inévitablement à une proportion de phase monoclinique plus importante dans ce premier cas.

La Figure V.24 présente la comparaison des spectres initiaux (zircone monoclinique essentiellement) obtenus dans le cas de $Zr^{16}O_2$ et $Zr^{18}O_2$. L'effet de la substitution isotopique sur l'allure des spectres de la zircone monoclinique est décrit par ailleurs [138]. Comme attendu, deux observations majeures ressortent de cette comparaison : une supperposition parfaite des deux spectres à basse fréquence d'une part (atomes d'oxygéne immobiles) , et un déplacement relatif des spectres à haute fréquence d'autre part (seuls les atomes d'oxygène contribuent au modes normaux). Le déplacement des signaux haute fréquence uniquement, corrobore donc l'attribution de la portion haute fréquence du spectre au sous-réseau anionique de la zircone. Par ailleurs, le calcul du ratio $^{16}O/^{18}O$ estimé d'après le déplacement de la raie centrée vers 476 cm^{-1} (0.27 $cm^{-1}/\%^{18}O$, [138]) apparait en accord avec le ratio isotopique de l'O_2 ayant servi à la pré-oxydation du matériaux, voisin de 80%. De même, la partie haute fréquence du spectre, incluant le signal large sous les raies de la zircone monoclinique, tend à respecter cette loi en $\mu^{-\frac{1}{2}}$.

Grâce à cette méthode, il semble à présent possible d'identifier l'origine du signal observé à 700 cm^{-1} environ, par comparaison directe des spectres de $Zr^{16}O_2$ et $Zr^{18}O_2$ irradiées. Ces résultats sont présentés en Figure V.25. On remarque ainsi, comme dans le cas de la zircone monoclinique avant irradiation, un déplacement des signaux haute fréquence uniquement, dont le signal vers 705 cm^{-1}.

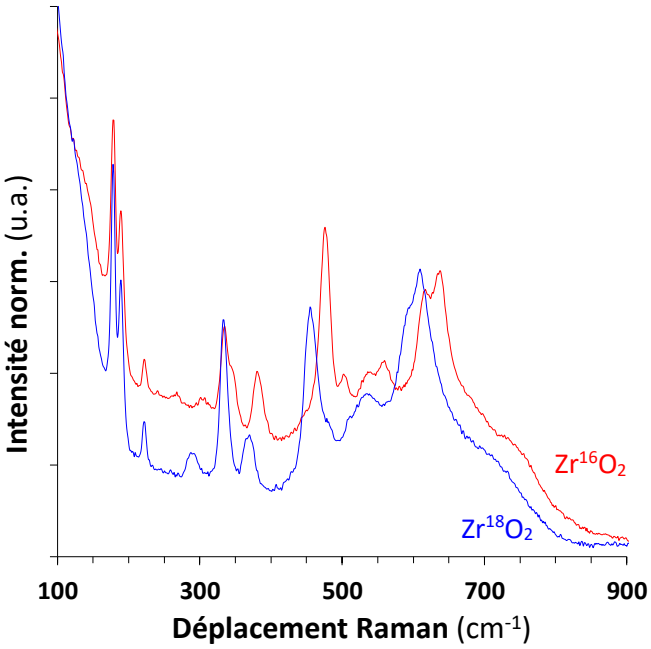


Figure V.24 : Spectres Raman de $Zr^{16}O_2$ et $Zr^{18}O_2$ avant irradiation Xe.

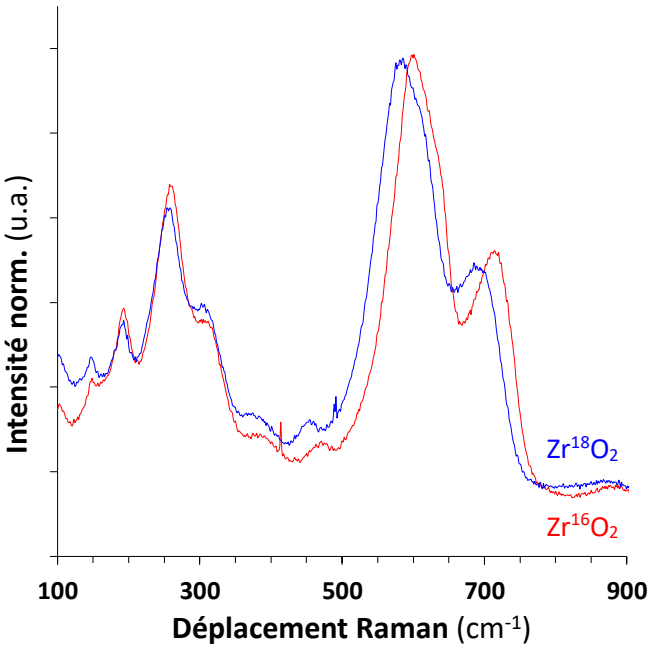


Figure V.25 : Spectres Raman de $Zr^{16}O_2$ et $Zr^{18}O_2$ après irradiation Xe.

Même si le déplacement de fréquence de ce massif est peut-être un peu moins important que prévu, il apparait à présent que les défauts induits par l'irradiation, dont la présence est traduite par l'apparition du signal Raman vers 705 cm^{-1} environ, n'impliquent essentiellement que le sous-réseau d'O de la zircone.

Un moyen d'aller plus en avant dans l'investigation, en identifiant notamment les teneurs réelles en oxygène marqué et le type de défaut impliqué, serait par exemple d'analyser respectivement ces échantillons par SIMS et spectroscopie d'annihilation de positons.

V.2.4 Conclusion

Afin d'améliorer les connaissances existantes sur l'altération structurale de la zircone sous irradiation, des examens ont été menés par spectroscopie Raman *in* et *ex situ*, ainsi que par DRX sur des échantillons de Zy-4 pré-oxydés sous $^{16}O_2$, avant et après irradiation aux ions lourds.

Les composantes spectrales atypiques (notamment vers 705 cm^{-1}), obtenues par spectroscopie Raman *in situ* en fin d'irradiation, indiquent une évolution structurale de la zircone sous irradiation ionique. Le résultat d'un examen complémentaire mené par DRX confirme **une transition de phase de la zircone, de la structure monoclinique vers la structure quadratique**. Des analyses détaillées réalisées ex situ par spectroscopie Raman à différentes longueurs d'ondes et puissances excitatrices, révèlent que la structure quadratique associée à ce signal atypique n'est pas stable en température, et que la totalité des composantes majoritaires de ce signal proviennent uniquement de processus de diffusion Raman. La comparaison des profils Raman obtenus sur coupe transverse, avec les données de simulation SRIM d'implantation des ions, confirment également **le rôle direct de l'endommagement du matériau dans la transition de phase observée**.

L'analyse des diagrammes de densités d'états vibrationnels des phases monoclinique et quadratique tend à confirmer l'implication majoritaire du sous réseau d'oxygène dans cette composante Raman atypique observée vers 705 cm^{-1}.

Une série d'examens similaires, réalisés sur un échantillon pré-oxydé sous $^{18}O_2$, confirme sans ambiguïté cette hypothèse.

V.3 Conclusion du chapitre

Les objectifs des travaux présentés dans ce chapitre étaient d'évaluer l'impact d'une irradiation aux ions légers sur la réactivité interfaciale Zy-4|UO_2, et d'améliorer les connaissances sur l'altération structurale de la zircone sous irradiation ionique.

Les résultats révèlent :

- un effet activateur de l'irradiation ionique sur la réactivité interfaciale Zy-4|UO_2, par diffusion accélérée de l'oxygène notamment,
- l'effet activateur de l'irradiation ionique sur la transition de phase m-ZrO_2 → q-ZrO_2, par endommagement,
- l'apparition liée à cet endommagement, d'une composante spectrale atypique vers 705 cm^{-1} dans le signal Raman de la zircone quadratique *post*-irradiation,
- l'implication majoritaire du sous-réseau d'oxygène dans cette composante spectrale vers 705 cm^{-1}.

Par ailleurs, devant les résultats intéressant obtenus dans le cas d'une irradiation aux ions légers, toutefois moins représentatifs des PF que les ions lourds, il apparait crucial de réaliser des études similaires en condition d'irradiation aux ions lourds qui serait manifestement susceptible d'impacter plus notablement la réactivité interfaciale Zy-4|UO_2.

Chapitre VI : Caractérisation détaillée de l'interface combustible|gaine d'échantillons de combustibles REP irradiés

Comme évoqué précédemment, l'examen de crayons combustibles ne peut être réalisé que lorsque ces derniers sont extraits du cœur, c'est-à-dire potentiellement à chaque fin de cycle de réacteur. En raison de la limite d'exploitation des crayons combustibles, les crayons pouvant être examinés ne compteront qu'au maximum sept cycles d'exploitation en réacteur. Cela restreint par conséquent le nombre de stades d'avancements de l'interface combustible|gaine observables. Afin de se placer dans des configurations expérimentales relativement simples et inter-comparables, seuls des crayons à combustible UO_2, gainage Zy-4 et « non rampés [3]» ont été considérés. En raison du nombre relativement restreint d'échantillons disponibles en zone de stockage du LECA-STAR, seuls des échantillons présentant trois, cinq et six cycles d'irradiation ont pu être analysés. Les caractéristiques techniques de ces différents échantillons sont présentées dans le Tableau VI.1

Tableau VI.1 : Caractéristiques techniques des différents échantillons actifs examinés.

Référence échantillon	G13	E06	B16
Nb de cycles	3	5	6
BU moyen crayon ($GWj.t_U^{-1}$)	35,3	58,7	64,5
BU moyen section ($GWj.t_U^{-1}$)	37,6	61,3	69,6
Etage de prélèvement	1770 mm/bas crayon	1550 mm/bas crayon	900 mm/bas crayon
Gainage	Zircaloy-4	Zircaloy-4	Zircaloy-4
Combustible	UO_2	UO_2	UO_2

VI.2 EXAMENS DE CES ECHANTILLONS ACTIFS PAR ANALYSES MORPHOLOGIQUES, ELEMENTAIRE ET STRUCTURALES

VI.2.1 Caractérisation de surface

En première approche, des examens de surface ont été réalisés sur la couche de zircone interne de l'échantillon B16 présentant le plus haut taux de combustion. Cet état d'avancement maximal permet en effet de mieux apprécier la nature et la morphologie finale de la couche de zircone interne.

VI.2.1.1 Préparation de l'échantillon

L'observation d'une couche de corrosion développée en phase solide apparait beaucoup plus délicate que l'observation de faciès *post*-oxydation de couches de corrosion en phase gazeuse, qui plus est lorsque les matériaux présentent une certaine adhérence, comme cela est le cas pour le combustible, la gaine et la zircone interne. Il est ainsi nécessaire, dans ce type de cas, de retirer l'un des deux substrats solides (selon la direction d'observation envisagée), sans endommager la surface à observer. Dans notre cas, la surface d'intérêt majeur se situe à l'interface zircone|combustible. Il apparait ainsi nécessaire de séparer le combustible de la zircone interne. Dans le cas du combustible, la seule solution permettant le retrait du matériau sans altérer l'intégrité de la zircone interne est une dissolution chimique de ce dernier. L'UO_2 est en effet connu pour être plus sensible à certains acides forts (tels que l'acide sulfurique H_2SO_4 ou l'acide nitrique HNO_3) que la zircone ou le Zircaloy-4. Il a donc été procédé à une dissolution chimique « sélective » du combustible, sur une coupe axiale de l'échantillon B16, permettant de révéler la surface de la zircone interne. Afin de limiter la dégradation de la zircone et du Zircaloy-4, la dissolution du

[3] Dans le cadre de l'étude du comportement des combustibles en réacteur, des irradiations expérimentales dans des réacteurs de recherche sont couramment réalisées. Pour étudier le comportement du combustible en situations incidentelles ou accidentelles notamment, des rampes de puissances peuvent être imposées au combustible. Ces rampes consistent en une augmentation brutale de la puissance du réacteur (flux neutronique plus élevé) sur une très courte durée.

combustible a été réalisée avec une solution d'HNO_3 diluée. Pour limiter la quantité de combustible à éliminer, l'échantillon a au préalable été abrasé jusqu'à obtenir une épaisseur résiduelle de combustible d'environ 200 µm.

L'échantillon se trouvant toujours enchâssé dans la résine époxy après dissolution du combustible, il a été nécessaire de l'extraire de son enrobage, après son observation optique, afin de poursuivre sa caractérisation. L'ensemble de l'échantillon enrobé (suivant le mode opératoire décrit en III.1.1.2) a par conséquent subi une étape de « désenrobage » par immersion dans le dichlorométhane CH_2Cl_2. La tuile de gaine, tapissée de zircone interne et dépourvue de combustible, a ensuite été collée à la résine époxy sur un porte-échantillon spécifiquement développé.

VI.2.1.2 Imagerie de surface par microscopie optique

La Figure VI.1 (a) présente une macrographie optique de l'échantillon avant dissolution du combustible et extraction de l'échantillon par « désenrobage », sur laquelle se trouvent deux parties de pastilles à l'intérieur d'une portion de gaine. La Figure VI.1 (b) présente une micrographie optique de la surface de la zircone interne après dissolution du combustible. Cette surface semble constituée de nombreuses protubérances microniques (dont des exemples sont repérés par les flèches blanches) espacées régulièrement. Les limites de grandissement et de profondeur de champ de la microscopie optique ne permettent cependant pas de réaliser des clichés bien détaillés de la surface de la zircone interne.

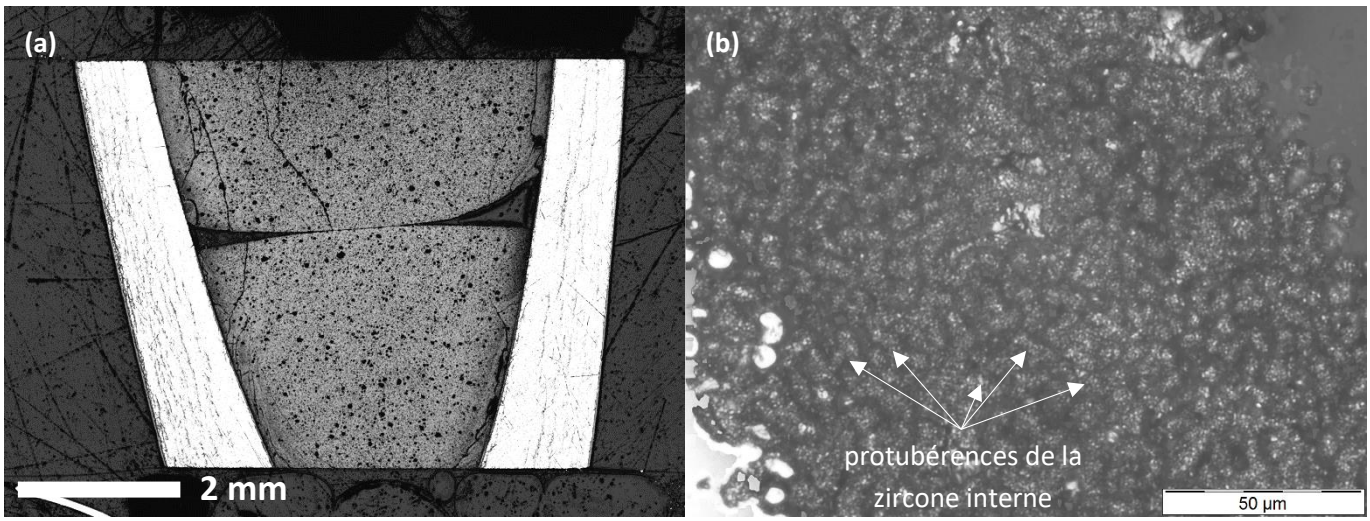


Figure VI.1 : Macrographie optique de la coupe axiale biaise de l'échantillon B16 avant dissolution du combustible (a) et micrographie optique de la surface de la zircone interne après dissolution du combustible (b).

Cet échantillon a ainsi été extrait par « désenrobage », puis recollé sur un porte échantillon spécifique, présenté en Figure VI.2.

Cette nouvelle configuration de l'échantillon est destinée à permettre la réalisation d'examens par MEB et DRX.

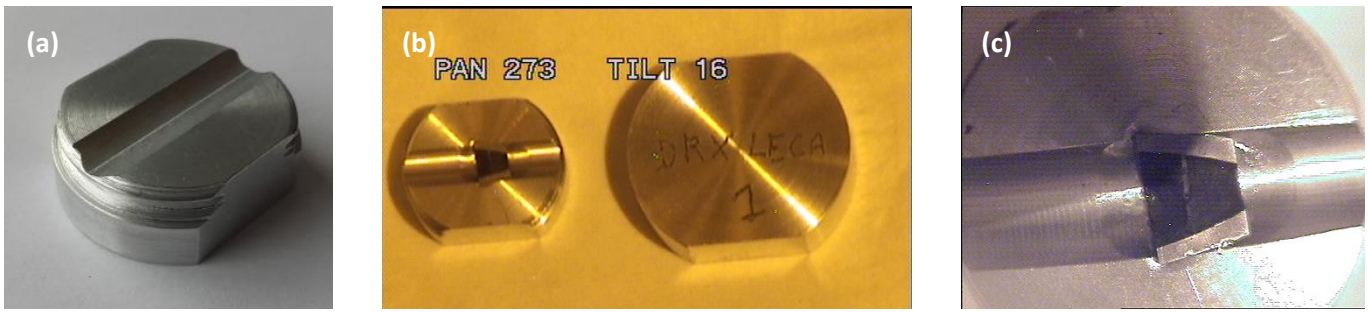


Figure VI.2 : (a) Photographie du porte échantillon d'un pouce servant à accueillir l'échantillon dépourvu de combustible, (b) photographie de l'ensemble porte-échantillon (gauche) et couvercle (droite) pour une protection pendant les transferts et (c) photographie de l'échantillon collé dans la gorge du porte-échantillon destinée à l'accueillir.

VI.2.1.3 Imagerie de surface par MEB

Grâce à cette nouvelle configuration de l'échantillon, un examen morphologique par MEB a été réalisé. Cette technique d'imagerie permet de réaliser des clichés à plus fort grandissement et sur des surfaces beaucoup plus irrégulières que la microscopie optique avec une plus grande profondeur de champ.

La Figure VI.3 (a) présente la macrographie électronique obtenue sur la tuile de l'échantillon B16. On y constate principalement l'écaillage d'une partie de la couche de zircone interne. La Figure VI.3 (b) présente une micrographie électronique (en mode SE) de la surface de la zircone interne.

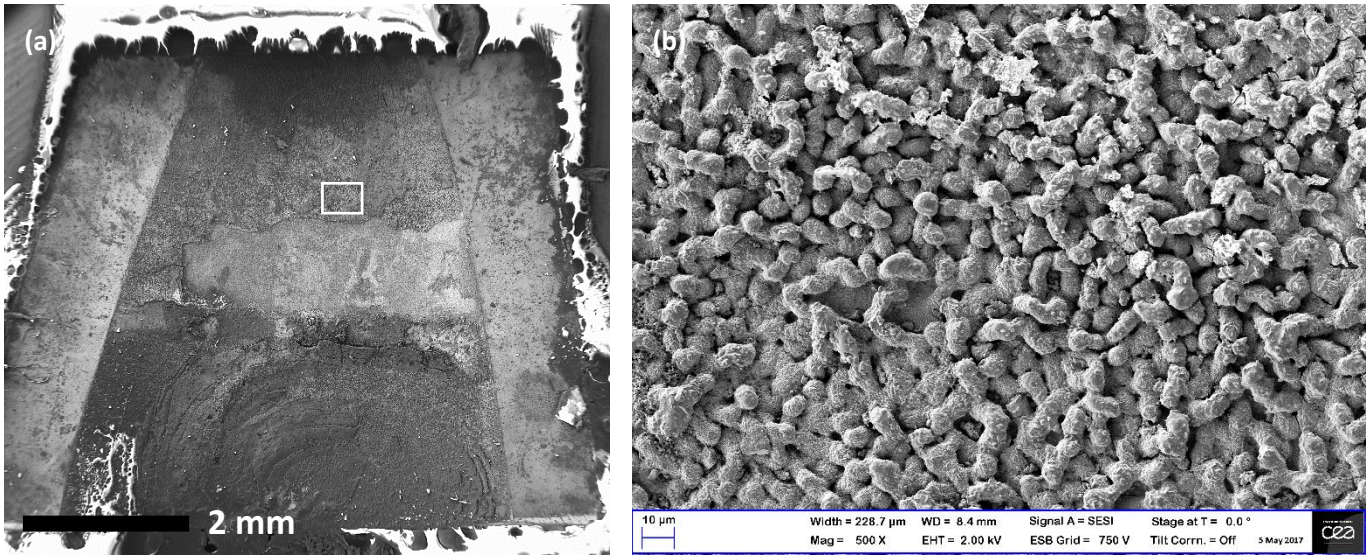


Figure VI.3 : (a) Macrographie électronique de la tuile de l'échantillon B16 et (b) micrographie électronique SE de la surface de la zircone interne obtenue dans la zone repérée par le carré blanc en (a).

Cette micrographie électronique confirme la tendance d'une forte rugosité de la surface de la zircone interne suggérée par la précédente micrographie optique. Cette rugosité importante provient de la présence de nombreuses circonvolutions d'environ 8 µm de large en surface de la zircone interne. Ces circonvolutions semblent être espacées assez régulièrement, avec une occurrence tous les 10 µm environ. En zoomant davantage sur l'une de ces circonvolutions, on remarque qu'elles possèdent une morphologie rugueuse, composée de nombreuses cupules d'environ 200 à 500 nm de diamètre, comme le montre la Figure VI.4. La présence de ces cupules aux contours relativement angulaires, semble décrire l'emplacement de grains. Il pourrait ainsi s'agir de l'emplacement d'anciens grains d'UO_2 (HBS) dissouts lors de l'attaque chimique du combustible par HNO_3, ou d'une dissolution partielle du cœur des grains (préférentiellement aux joints de grains) de zircone par HNO_3.

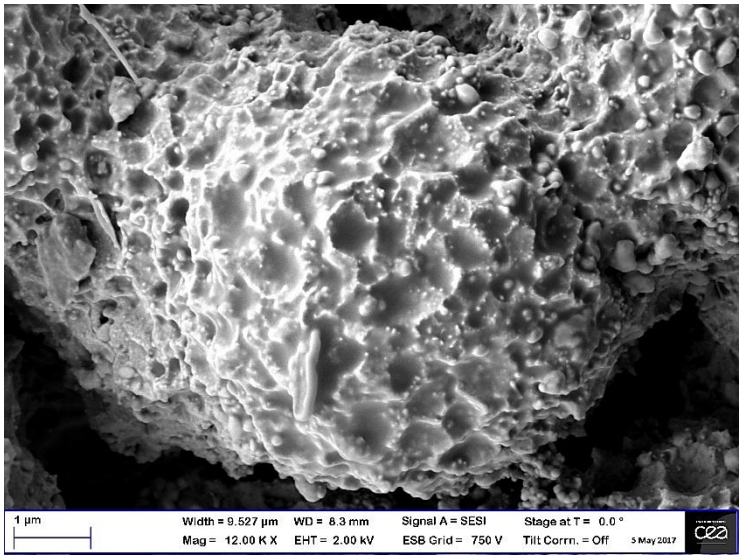


Figure VI.4 : Micrographie électronique de détail de la surface d'une circonvolution présente en surface de zircone interne.

VI.2.1.4 Analyse structurale par DRX

Afin de déterminer la nature cristallographique de la zircone en présence, une analyse structurale a été réalisée par DRX sur la surface de l'échantillon B16. Les acquisitions ont été effectuées à incidence fixe (ω = 15°), avec un pas de 0,01° pour θ et un temps de comptage de 90 s pour chaque pas. Cette configuration permet de sonder les 4 premiers micromètres environ de la couche de zircone interne. Le diffractogramme ainsi obtenu est présenté en Figure VI.5.

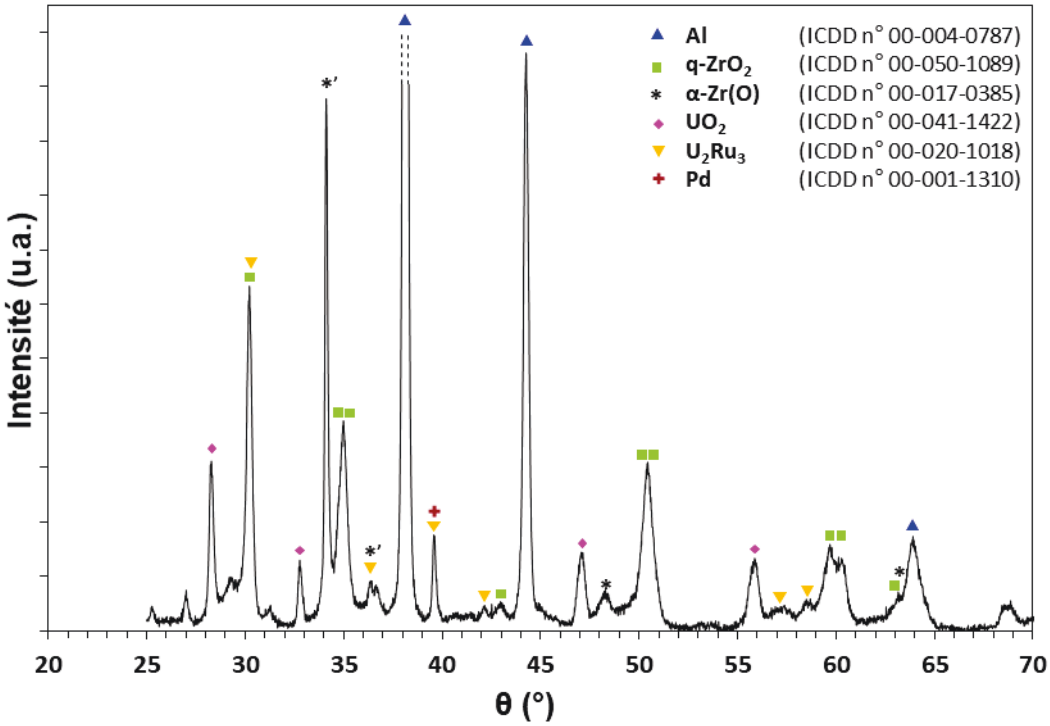


Figure VI.5 : Diffractogramme obtenu à la surface d'un échantillon de 69,6 GWj.t_U^{-1} débarrassé chimiquement de son combustible.

L'indexation des signaux les plus intenses indique la présence majoritaire de trois phases : l'aluminium métallique (Al) (attribuée au porte échantillon en alliage d'aluminium), la zircone quadratique (β-ZrO_2) et α-Zr(O).

La contribution d'α-Zr(O) pourrait provenir de la zone de l'échantillon pour laquelle une partie de la couche de zircone interne s'est écaillée lors du transfert de l'échantillon et/ou, de manière beaucoup moins probable (compte tenu des épaisseurs de zircone), de la matrice métallique sous la couche de zircone interne.

On notera finalement la présence sur le diffractogramme, de signaux plus minoritaires, attribuables à UO_2 et à un ou plusieurs composés de structure CFC (attribuable ici à Pd et U_2Ru_3 notamment), correspondant potentiellement aux précipités métalliques Ru-Mo-Rh-Tc-Pd non-dissouts par HNO_3.

VI.2.2 Caractérisation en coupe transverse

Bien qu'une analyse de surface puisse donner accès à certaines informations essentielles (morphologie, composition et structure de surface par exemple), il est nécessaire, dans le cas de composés d'épaisseurs supérieures à celle sondée par cette analyse de surface, de compléter ces résultats par une caractérisation en coupe transverse. A cet effet, des séries d'analyses morphologiques, élémentaires et structurales ont été menées sur les coupes transverses de deux échantillons G13 et E06 présentant des taux de combustions respectifs de 37,6 et 61,3 GWj.t_U^{-1}.

VI.2.2.1 Observations par microscopie optique

Les résultats des observations réalisées par microscopie optique sont présentés en Figure VI.6. La micrographie de la Figure VI.6 (a), issue de l'échantillon G13 (37,6 GWj.t_U^{-1}), illustre parfaitement le mode de croissance de la zircone interne sous forme d'îlots au cours du troisième cycle passé en réacteur. Les mesures réalisées sur la même micrographie plus détaillée, présentée en Figure VI.6 (b), indiquent des épaisseurs locales de zircone d'environ 8 µm.

Cette même micrographie révèle en outre l'existence, dès trois cycles, de phénomènes d'accrochages combustible-gaine assurés par l'intermédiaire de la zircone interne (fragments de combustible fixés à la surface de la zircone interne), qui demeurent effectifs après la réouverture du jeu interstitiel lors du retour à froid du crayon combustible. On soulignera également la présence manifeste de ruptures cohésives, au droit des portions de combustible adhérentes à la zircone interne. Les grains d'UO_2, d'un diamètre moyen de 10 µm (correspondant à la taille de grain initiale du matériau fritté), ne semblent présenter, à ce stade, aucune trace nette de restructuration HBS.

Par ailleurs, une observation détaillée de la zone d'interface $ZrO_2|UO_2$ semble révéler une hétérogénéité de la couche de zircone. En effet, les 2 premiers micromètres environ, accolés à UO_2, apparaissent plus hétérogènes que le reste de la couche. Cette hétérogénéité se traduit concrètement par la présence d'une multitude de petites inclusions claires et sombres réparties de manière homogène.

On notera finalement qu'à ce stade, seule l'interface Zy-4$|ZrO_2$ exhibe une morphologie ondulée, en accord avec la morphologie interfaciale métal|oxyde couramment observée pour des échantillons de Zy-4 oxydés sous oxygène [29] ou en conditions REP simulées [71].

Les mêmes observations réalisées sur l'échantillon E06 (61,3 GWj.t_U^{-1}), mettent en évidence une croissance de la couche de zircone avec une épaisseur moyenne de 12 µm (Figure VI.6 (c)), présentant des fissurations localisées à l'interface Zy-4$|ZrO_2$.

Contrairement au cas précédent, plus aucune réouverture du jeu interstitiel n'est observable. Le combustible et la gaine apparaissent à ce stade intimement liés par l'intermédiaire de la couche de zircone interne.

La microstructure du combustible apparait également drastiquement différente. Ce dernier se trouve en effet dans un état restructuré (HBS), composé de grains de tailles sub-micrométriques (entre 100 nm et 1 µm environ), d'inclusions de PF métalliques et de bulles de PF gazeux (Figure VI.6 (d)).

Ces mêmes précipités gazeux et métalliques semblent également n'être présents que dans les quatre premiers micromètres de la zircone interne en contact avec le combustible.

Finalement, si les ondulations de l'interface Zy-4$|ZrO_2$ sont relativement identiques dans ce cas à celles observées sur l'échantillon G13, les morphologies interfaciales $ZrO_2|UO_2$ apparaissent drastiquement différentes. On constate en effet une forte ondulation de cette dernière, conduisant à l'interpénétration du combustible et de la zircone.

Des observations similaires réalisées sur l'échantillon B16 (69,6 GWj.t_U^{-1}) confirment ces observations (Figure VI.7). Une attaque chimique sélective du combustible par immersion dans une solution diluée H_2O_2-H_2SO_4 permet de mieux révéler les ondulations de l'interface $ZrO_2|UO_2$. Les clichés obtenus à l'issu du même type d'attaque (HNO_3 pendant 8 h) sur une coupe biaise de l'échantillon B16 (pour la réalisation de l'échantillon à géométrie tuile) sont présentés en Figure VI.7. Le cliché obtenu après attaque chimique (Figure VI.7 (d)) révèle mieux l'hétérogénéité de la couche de zircone interne. Cette dernière apparait en effet composée d'une partie relativement dense et homogène côté métal, et d'une partie beaucoup plus hétérogène côté combustible. Cette portion très hétérogène de la zircone interne, dans laquelle on retrouve la présence marquée d'inclusions métalliques et gazeuses de PF, constitue les ondulations interfaciales observées entre la zircone et le combustible.

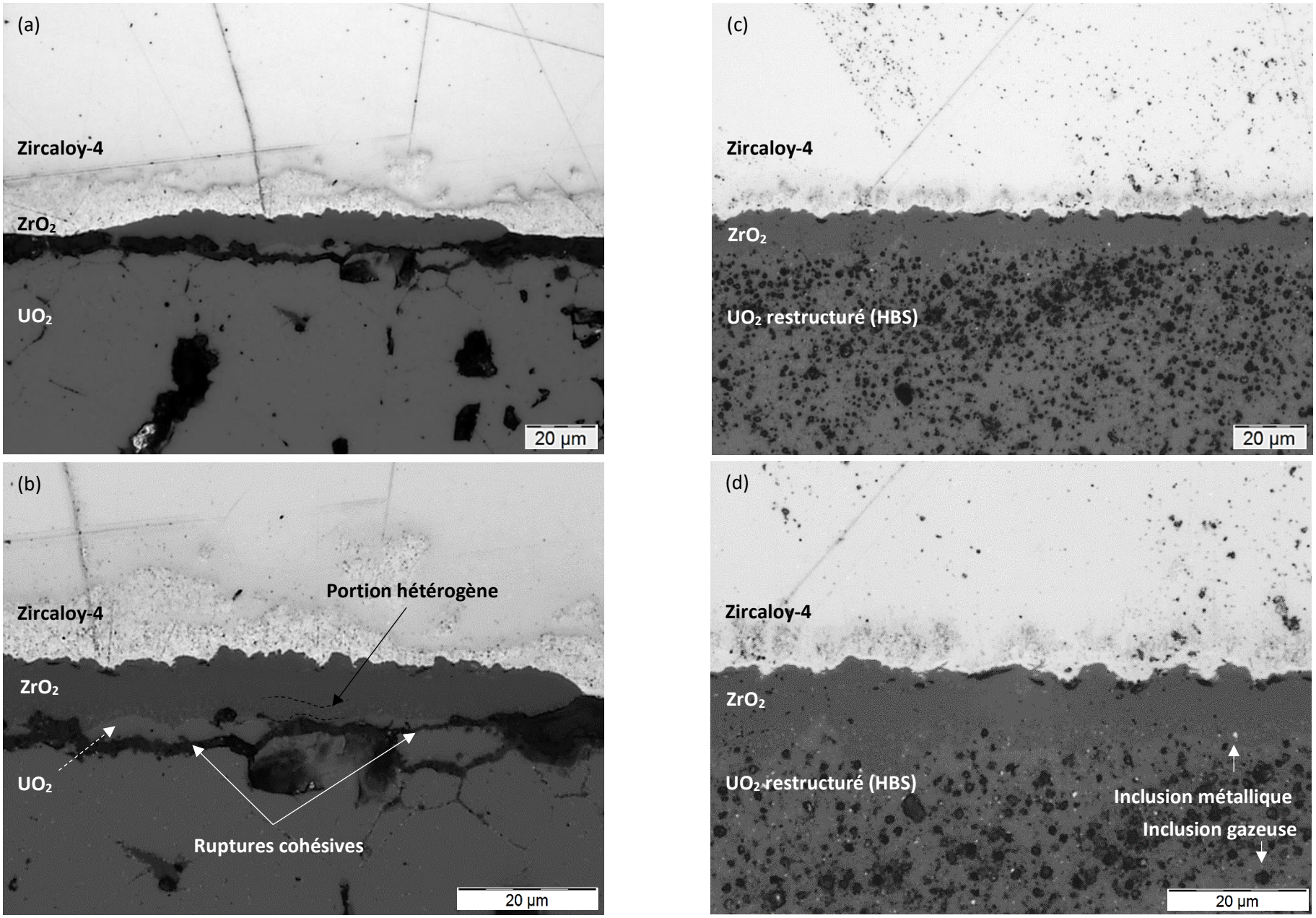


Figure VI.6 : Micrographies optiques de l'interface combustible|gaine à x500 et x1000 des échantillons G13 à 37,6 GWj.t_U^{-1} ((a) et (b) respectivement) et E06 à 61,3 GWj.t_U^{-1} ((c) et (d) respectivement).

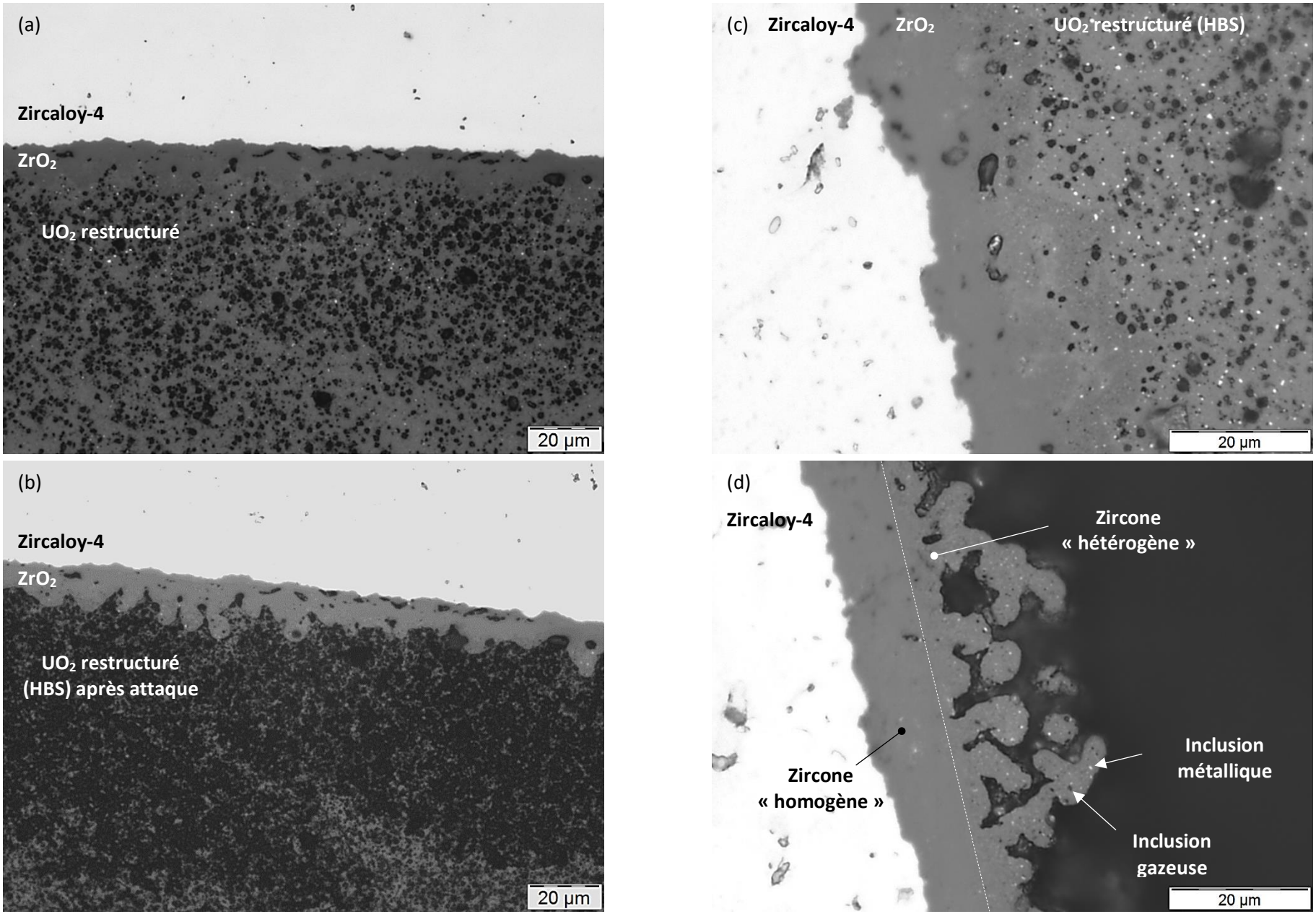


Figure VI.7 : Micrographies optiques de l'interface combustible|gaine à x500 ((a) et (b)) et x1000 ((c) et (d)) de l'échantillon B16 à 69,6 GWj.t_U^{-1} respectivement avant et après attaque et dissolution chimiques du combustible.

VI.2.2.2 Analyse microstructurale par imagerie MEB

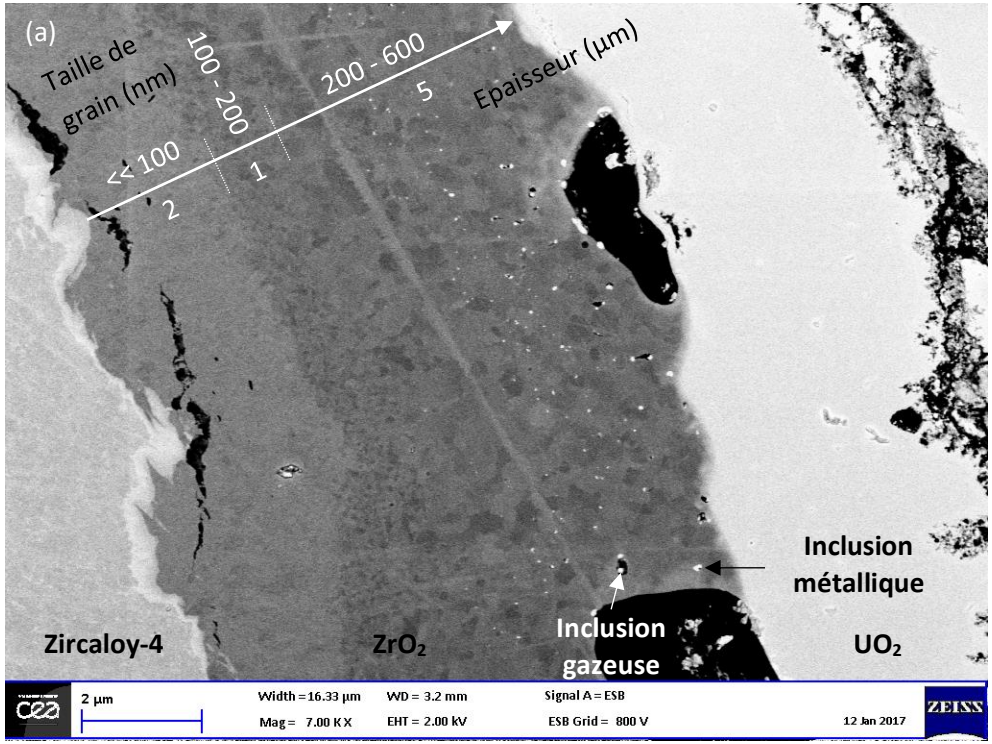
Des observations par MEB ont ensuite été réalisées afin d'aller plus en avant dans l'investigation. Les résultats obtenus sur les échantillons G13 et E06, sont présentés respectivement en Figure VI.8 (a) et (b). Les deux échantillons ont subi une étape de superfinition à la silice colloïdale, permettant de révéler la microstructure de certains composés.

Ces deux clichés confirment les états restructuré et non-restructuré du combustible respectivement dans les échantillons E06 (61,3 GWj.t_U^{-1}) (grains sub-micrométriques de l'état restructuré (HBS)) et G13 (37,6 GWj.t_U^{-1}) (grains d'une dizaine de micromètres (correspondant à la taille de grain initiale du matériau)). Les tailles des grains d'UO_2, de 200 nm à 1 µm environ, en contact avec la zircone, identifiables dans le cas de l'échantillon E06 (Figure VI.8 (b)), concordent par ailleurs avec les diamètres de cupules observées à la surface de la zircone interne après dissolution chimique du combustible (Figure VI.4).

Les épaisseurs de zircone préalablement obtenues par microscopie optiques, à savoir environ 8 µm pour G13 et environ 14 µm pour E06 sont également confirmées. On constate, en outre, une évolution microstructurale similaire de la couche de zircone interne pour les deux échantillons. Cette dernière présente trois zones de granulométries spécifiques. Les tailles de grains et les épaisseurs respectives de ces trois zones sont consignées dans le Tableau VI.2. Comme lors des observations par microscopie optique, des phénomènes de fissuration (plus marqués dans le cas de E06 que de G13) sont également observables à proximité de l'interface Zy-4|ZrO_2. On notera également la présence dans la zircone et le combustible pour E06 et dans la zircone uniquement pour G13, d'inclusions claires et sombres d'une centaine de nanomètres tout au plus, similaires à celles déjà identifiées par microscopie optique. L'information supplémentaire apportée ici par la microscopie électronique est la décroissance de la taille de ces inclusions à mesure que l'on s'éloigne de l'interface ZrO_2|UO_2. Finalement, en accord avec les précédentes observations optiques, l'état de contact combustible-gaine et les morphologies interfaciales ZrO_2|UO_2 des deux échantillons sont drastiquement différentes. En effet, si le combustible et la gaine apparaissent liés dans le cas de ces deux échantillons (de manière intime à fort taux de combustion pour l'échantillon E06 et plus ponctuellement à taux de combustion modéré pour l'échantillon G13), les morphologies des interfaces zircone|combustible s'avèrent cependant très différentes dans chacun des cas. Une morphologie interfaciale très ondulée (présences de circonvolutions) est ainsi observée entre la zircone et le combustible dans l'échantillon E06, tandis que cette même interface apparait relativement rectiligne dans le cas de l'échantillon G13. Les liaisons locales zircone-combustible apparaissent ainsi, dans ce dernier cas, effectives sans la contribution des circonvolutions interfaciales, conduisant en outre à des phénomènes de ruptures cohésives au sein de la céramique combustible (clairement visibles sur les micrographies optique (Figure VI.6 (b)) et électronique (Figure VI.8 (a)).

Tableau VI.2 : Récapitulatif des épaisseurs de zones de microstructures différentes dans la couche de zircone interne et tailles de grains associées pour les échantillons G13 (37,6 GWj.t_U^{-1}) et E06 (61,3 GWj.t_U^{-1}).

	Taille de grain		Epaisseur	
	G13	E06	G13	E06
Côté interface ZrO_2|UO_2	~ 200-600 nm	~ 200-800 nm	~ 5 µm	~ 5 µm
Zone intermédiaire	~ 100-200 nm	~ 100-200 nm	~ 1 µm	~ 2 µm
Côté interface Zy-4|ZrO_2	<< 100 nm	<< 100 nm	~ 2 µm	~2 µm



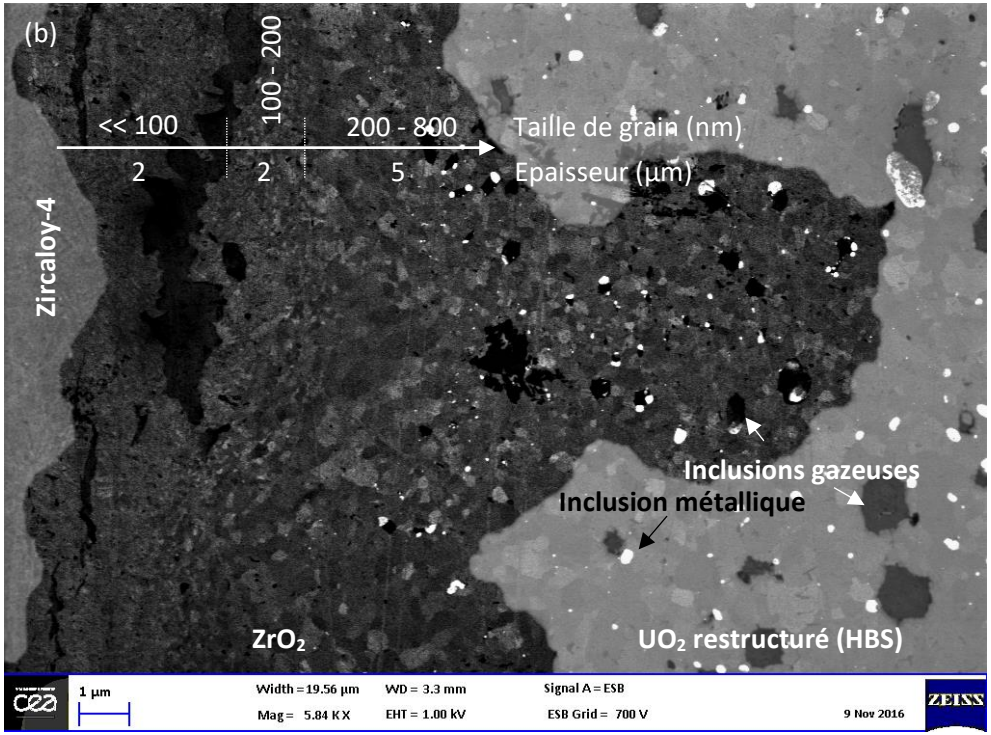


Figure VI.8 : Micrographies électroniques basses tension en contraste BSE de l'interface combustible|gaine de coupes transverses des échantillons G13 (a) et E06 (b) après superfinition à la silice colloïdale.

VI.2.2.3 Evolution des profils élémentaires par mesures à la microsonde électronique

En complément de ces examens morphologiques, une analyse élémentaire a été réalisée sur ces deux mêmes échantillons. Les mesures ne pouvant pas être exhaustives, compte tenu de la diversité des éléments issus notamment des processus de fission présents dans le combustible, seuls les éléments les plus abondants ont été considérés. La Figure VI.9 (a) et (b) présente respectivement les résultats de l'évolution des profils élémentaires de Zr, O, U, Pu et des PF les plus abondants (Xe, Mo, Ru, Cs, Ce, Ba), mesurés à l'interface combustible|gaine sur les échantillons G13 et E06. Par soucis de clarté, l'ensemble de ces résultats est exprimé en % at. et les courbes de certains PF ont été regroupées (Mo-Ru pour les PF légers et Cs-Ce-Ba pour les PF lourds).

Sans surprise, ces mesures à la microsonde électronique confirment, dans les deux cas, la nature chimique de l'oxyde de zirconium formé, à savoir la zircone ZrO_2. Ces mesures ne mettent également en évidence aucune présence majeure de Cs à l'interface $ZrO_2|UO_2$, confortant l'hypothèse de Van den Berghe [101] selon laquelle la présence de Cs en extrême périphérie de combustible proviendrait d'une redistribution de ce dernier lors d'une rampe de puissance ou d'une irradiation à puissance linéique élevée du crayon combustible. On retrouve par ailleurs, au sein d'UO_2, la présence escomptée des produits de fission (Xe, Mo, Ru, Cs, Ce et Ba) et de capture neutronique (Pu). On notera toutefois une légère augmentation des concentrations des PF solides (Mo, Ru, Cs, Ce et Ba) ainsi qu'une diminution plus nette de la concentration en Xe en périphérie de combustible. L'évolution des concentrations des PF solides suit une augmentation logique en raison de la création continue de ces éléments au sein du combustible. L'évolution opposée de la concentration en Xe provient quant à elle d'une redistribution du gaz lors de la restructuration du combustible. A faible BU, ce gaz est présent sous forme dissoute ou sous forme de nano-bulles intra-granulaires, qui tendent à former des bulles inter-granulaires de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres lors de la restructuration du combustible [139–142].

On constate par ailleurs la présence de ces mêmes PF dans les 7 et 15 premiers micromètres de la zircone au contact du combustible des échantillons G13 et E06 respectivement. Ces PF apparaissent en effet répartis de manière graduelle depuis l'interface $ZrO_2|UO_2$, atteignant des concentrations proches des 3 % at. (lorsque tous cumulés) à l'interface $ZrO_2|UO_2$. Ces résultats sont cohérents avec les observations réalisées par MEB mettant en évidence la présence d'inclusions métalliques et gazeuses de tailles décroissantes au sein des premiers micromètres de la zircone interne en contact avec le combustible. La présence très irrégulière d'U au sein de la zircone est quant à elle attribuée à une pollution de surface engendrée lors de la préparation métallographique des échantillons.

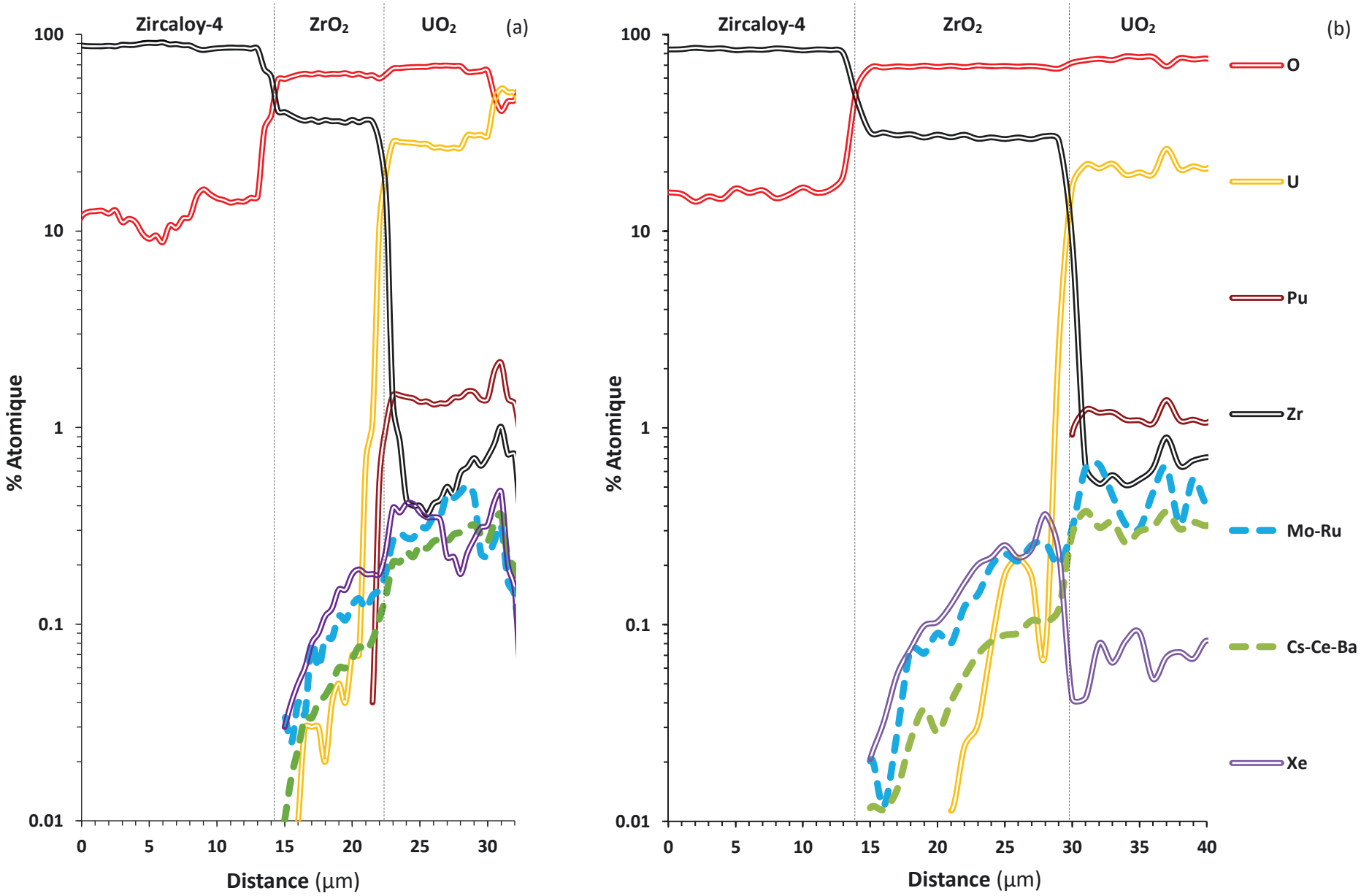


Figure VI.9 : Evolution des profils élémentaires EPMA obtenus au travers dde l'interface combustible|gaine des échantillon G13 (a) et E06 (b).

VI.2.2.4 Analyse structurale par spectroscopie Raman

L'analyse structurale par DRX n'ayant pas permis d'étudier l'intégralité de l'épaisseur de la couche de zircone interne, une seconde analyse structurale a été réalisée par spectroscopie Raman. Il n'existe pas de données sur la zircone interne exploitant cette technique dans la littérature. De par sa résolution latérale de l'ordre du micromètre, cette technique d'analyse apparait beaucoup plus adaptée que la DRX dans le cas de l'analyse de la zircone interne en coupe transverse. Des profils Raman ont ainsi été réalisés sur les coupes transverses des échantillons G13 et E06, transférés à ATALANTE (centre CEA de Marcoule) à l'issue des examens par MO, MEB et EPMA réalisés au LECA (centre CEA de Cadarache).

Les résultats de ces mesures obtenus à l'interface combustible|gaine des échantillons G13 et E06 sont respectivement présentés en Figure VI.10 (a) et (b). Les profils obtenus lors de ces mesures sont représentés sous la forme de projections 2-D de l'évolution des positions des bandes en fonction de la localisation le long de l'interface combustible|gaine. Les données présentées sont les données brutes, non traitées (sans lissage et retrait de la ligne de base), afin de préserver l'intégralité des informations contenues dans ces spectres obtenus dans des conditions relativement défavorables. Une première observation des deux profils révèle une évolution qualitativement similaire de la signature Raman le long de l'interface combustible-gaine, mettant en évidence la même séquence de quatre zones distinctes. Le faible rapport signal sur bruit ainsi que la diminution progressive de l'intensité de ces spectres à mesure que l'on se rapproche de l'interface $ZrO_2|UO_2$ témoigne en particulier de l'important désordre structural présent dans ces matériaux. On remarque d'autre part que les différents spectres expérimentaux présentent systématiquement de larges bandes mal résolues. Cette particularité de la signature Raman est caractéristique d'un fort endommagement et/ou d'une faible taille de grain des matériaux analysés. L'emploi d'un réseau plus fin de 1800 traits n'a pas permis d'améliorer la qualité des spectres obtenus, soulignant une nouvelle fois l'origine intrinsèque et non expérimentale de ces signaux larges et très mal résolus.

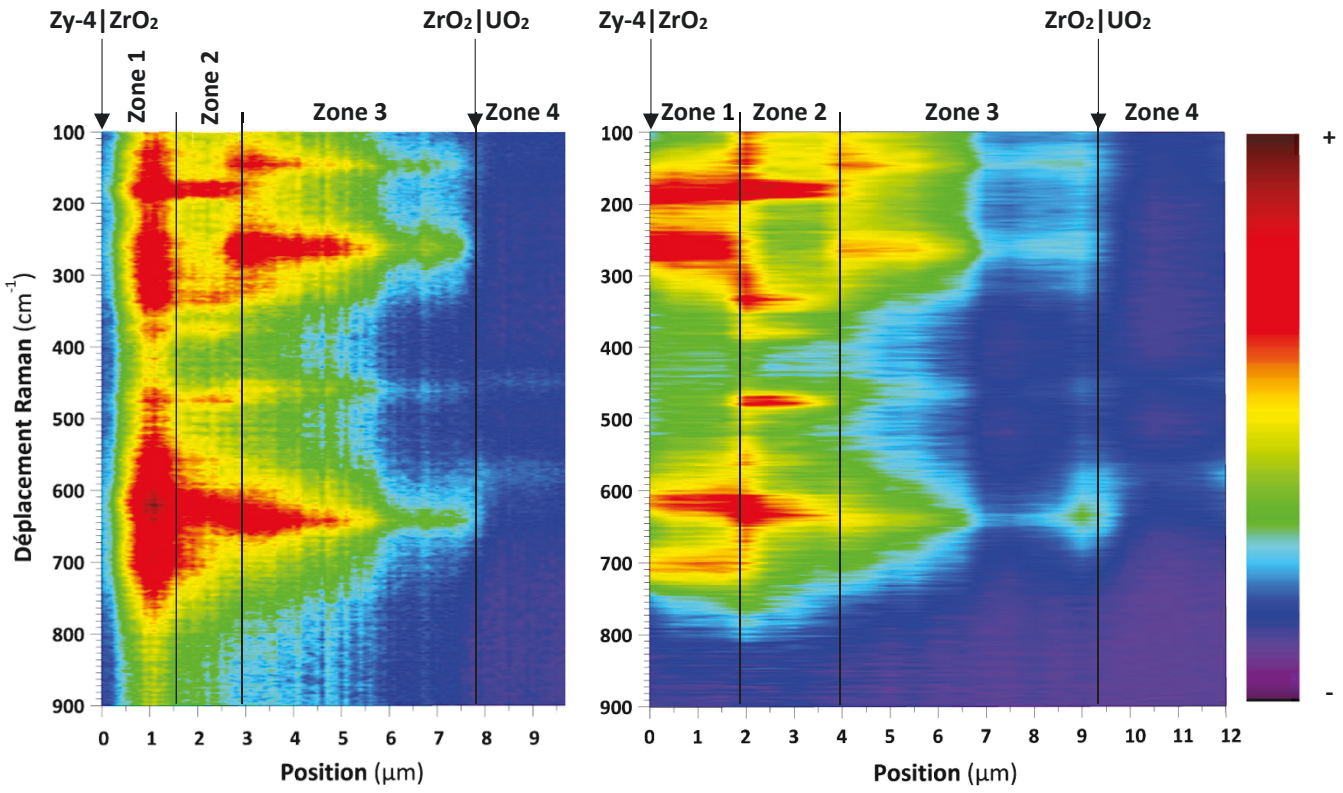


Figure VI.10 : Projection 2D des lignes de profils obtenues par spectroscopie Raman à l'interface combustible|gaine des échantillons G13 (a) et E06 (b).

Afin d'aller plus loin dans l'interprétation de ces jeux de données, on suppose que chaque spectre expérimental résulte de la combinaison linéaire de différents spectres modèles ou élémentaires. Des algorithmes de traitement disponibles dans les logiciels de traitement des données Raman, permettent d'isoler analytiquement ces spectres élémentaires à partir de l'ensemble des jeux de données. Dans le cas des deux échantillons G13 et E06, il est possible de reconstruire les profils respectivement obtenus à partir de quatre spectres élémentaires (similaires pour les deux échantillons) présentés en Figure VI.11. La Figure VI.12 (a) et (b) présente l'évolution de la pondération de ces différents spectres dans la combinaison linéaire permettant de reconstruire les profils respectivement obtenus sur les échantillons G13 et E06. Cependant, pour différentes raisons (différences de propriétés optiques, de section efficace de diffusion, de taille de grain ou encore d'endommagement par exemple), il apparait important de préciser que cette pondération ne représente pas la fraction volumique réelle des phases de ces différentes zones. Les résultats confirment néanmoins qualitativement l'existence et la répartition des quatre zones identifiées visuellement sur les Figure VI.10 (a) et (b).

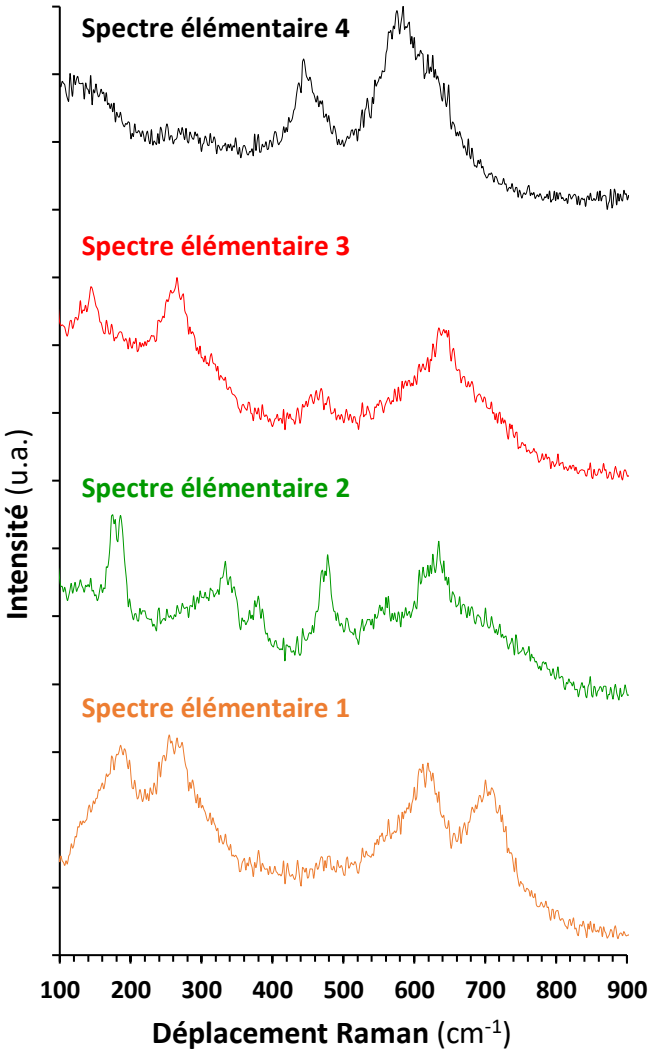


Figure VI.11 : Spectres Raman élémentaires obtenus par PCA sur les jeux de données présentés en Figure VI.10.

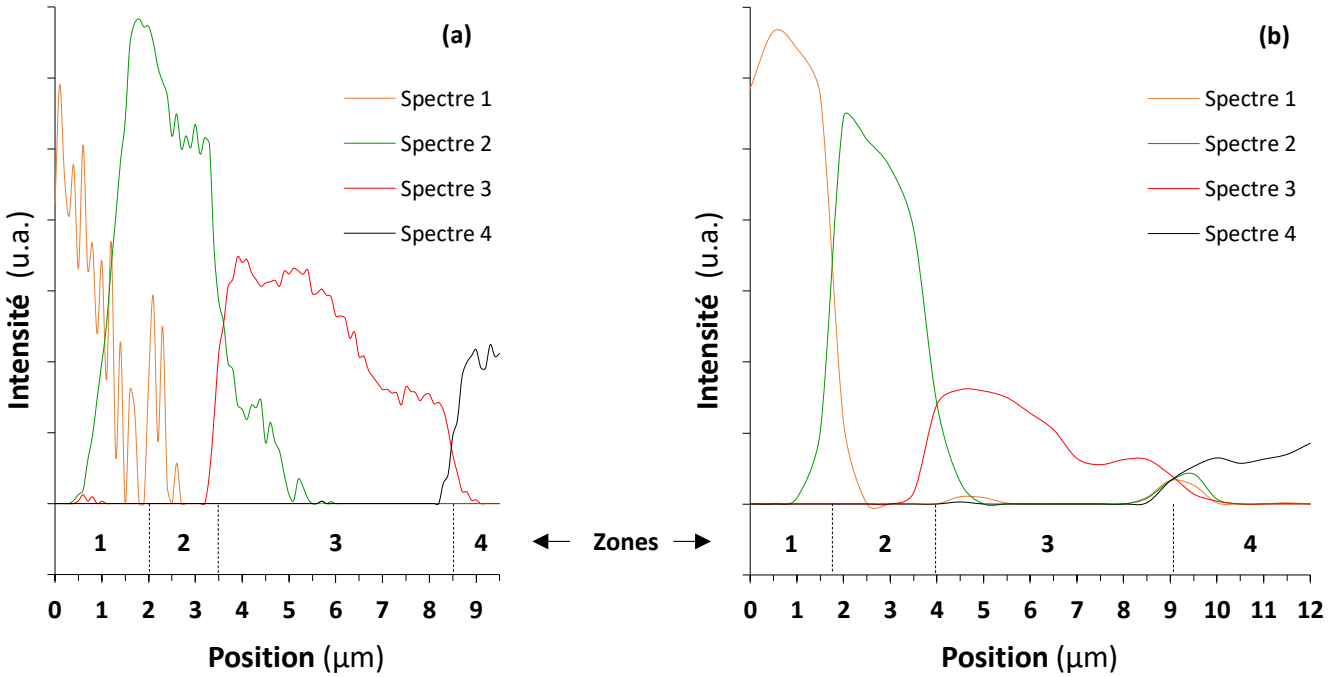


Figure VI.12 : Evolution de la pondération des différents spectres dans la combinaison linéaire permettant de reconstruire les profils obtenus sur les échantillons G13 (a) et E06 (b).

Ils mettent également en évidence l'homogénéité de chaque zone ainsi que les transitions relativement franches entre chacune (proches de la résolution spatiale de 1 µm^2 du spot laser).

La Figure VI.13 présente et compare les quatre spectres élémentaires, aux spectres références de la zircone (ceux des variétés monoclinique et quadratique et celui obtenu après irradiation aux ions Xe et analysé en V.2 du Chapitre V). Suite à la comparaison de ces différents spectres avec les spectres références, il ressort par identification que :

- la signature Raman de la zone 4 est caractéristique d'UO_2,
- la signature Raman de la zone 3 est caractéristique de la zircone quadratique stabilisée,
- la signature de la zone 2 est caractéristique de la zircone monoclinique,
- la signature de la zone 1 est caractéristique de la zircone quadratique endommagée.

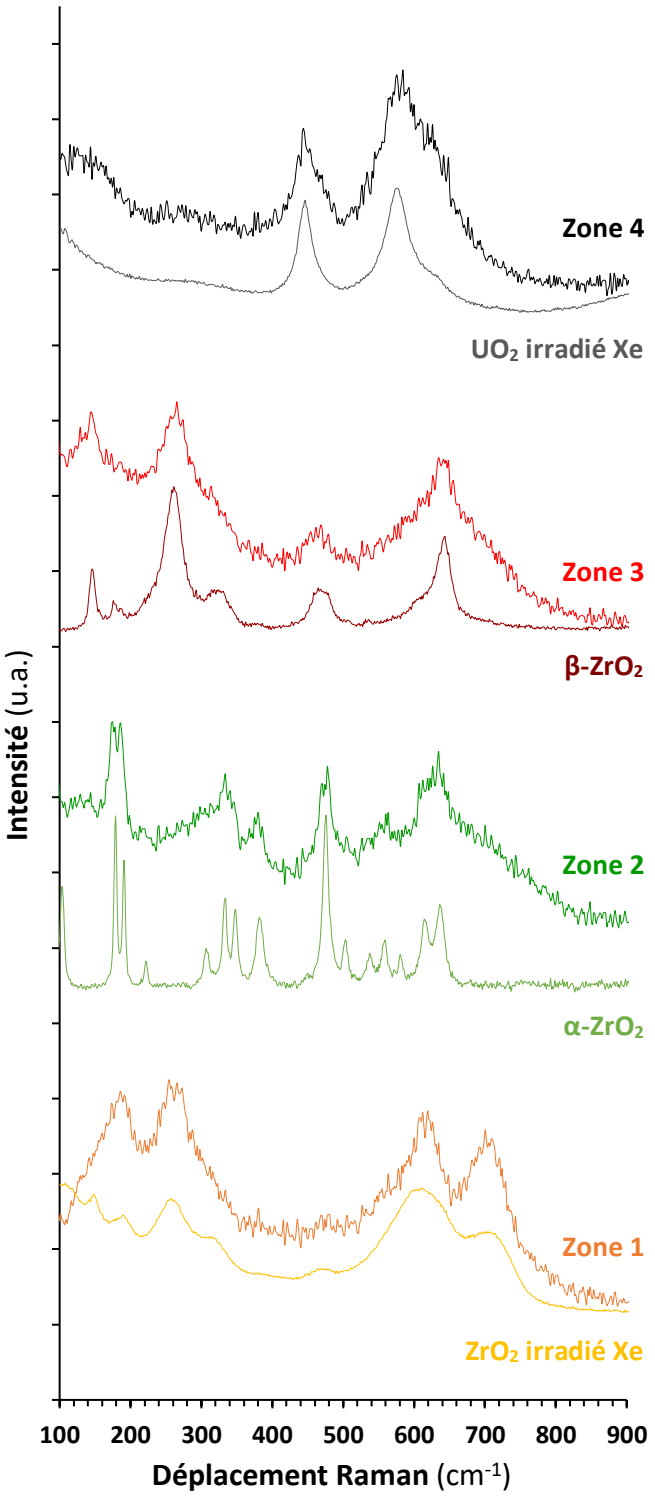


Figure VI.13 : Spectres Raman caractéristiques des zones 1, 2, 3 et 4 identifiées en Figure VI.10 et spectres caractéristiques des zircones monoclinique (α-ZrO_2), quadratique (β-ZrO_2), irradiée aux ions Xe et de l'UO_2 irradié aux ions Xe.

VI.2.3 Discussion

VI.2.3.1 Répartition des PF à l'interface combustible|gaine et impact sur la croissance de la zircone interne

Comme suggéré par l'observation en microscopie optique d'inclusions claires et sombres, similaires à celles observées dans un combustible restructuré notamment (Figure VI.6 (c) et (d), Figure VI.7 (a) et (d) et Figure VI.8 (b)), il s'avère que les premiers micromètres de zircone interne en contact avec le combustible contiennent des PF. Les observations similaires réalisées en MEB vont également dans ce sens. Il apparait cependant d'après ces dernières observations, que la taille de ces inclusions diminue à mesure que l'on s'éloigne de l'interface $ZrO_2|UO_2$, contrairement à ce qui peut être observé dans le combustible. Cette décroissance de la taille de ces inclusions suppose une décroissance concomitante des concentrations des éléments dont elles sont constituées. Cette hypothèse est confirmée par des mesures EPMA réalisées le long de l'interface combustible|gaine, mettant en évidence une décroissance des concentrations en PF (solides et gazeux), depuis l'interface $ZrO_2|UO_2$, sur toute l'épaisseur de la couche de zircone interne. La présence de ces PF dans la couche de zircone interne peut être attribuée à deux phénomènes.

Le premier concerne la diffusion de ces PF, du combustible vers la zircone interne. Ce phénomène s'avère cependant être relativement limité à 400 °C pour les cations métalliques et les éléments gazeux.

Le second, plus probable, est relatif à l'irradiation aux PF à laquelle est sujet le combustible, suite à la fission et à la décroissance des éléments fissiles (^{235}U et ^{239}Pu respectivement). En périphérie de combustible, l'émission isotrope de ces PF conduit à leur implantation en quantité importante dans les premiers micromètres de la zircone interne. Comme proposé par Minne [4], on peut intuitivement imaginer que toute la surface interne de la gaine est ainsi constamment irradiée par les PF émis par le combustible voisin. Les premiers micromètres de la face interne de la gaine se trouvent ainsi, dès les premiers cycles d'exploitation du combustible, irradiés par les PF, conduisant à un fort endommagement de cette zone. En accord avec les résultats obtenus par Verlet [71] et Bérerd [39], lors d'oxydations de Zy-4 irradiés aux ions lourds, l'oxydation de cette portion de la face interne de la gaine (par contact avec le combustible lors du troisième cycle environ) s'effectuerait avec une cinétique plus rapide que la normale, conduisant à l'apparition très rapide d'îlots de zircone d'environ 8 µm d'épaisseur (comme observable sur la Figure VI.6 (a) et (b)). Cette épaisseur concorde avec la distance maximale théorique d'implantation des PF dans la zircone évaluée par SRIM (en considérant l'un des PF les plus légers avec une énergie de 100 MeV, en accord avec les données présentées en II.4.1.2) et l'épaisseur sur laquelle les PF peuvent être mesurés par microsonde électronique sur l'échantillon G13 (Figure VI.9 (a)).

Les mesures par microsonde électronique réalisées sur l'échantillon E06, à plus fort taux de combustion, révèlent cependant la présence des PF jusqu'à 14 µm de l'interface $ZrO_2|UO_2$, au-delà de la limite théorique d'implantation (estimée d'environ 8 à 10 µm pour les PF les plus lourds et les plus légers respectivement) (Figure VI.9 (b)). Cette détection anormale de la présence de PF au-delà de leurs limites théoriques d'implantation pourrait vraisemblablement provenir d'un phénomène de convolution du signal, principalement due à la taille relativement importante de la sonde électronique (2 μm^3 environ) par rapport au profil moyen d'implantation des PF avoisinant les 10 µm. Cela pourrait également provenir de la géométrie très complexe et irrégulière de la couche de zircone interne, augmentant les chances de « convoluer » le signal réellement issu de la zircone avec celui issu du combustible adjacent. Une mobilité relative des PF au-delà de leur zone d'implantation pourrait également être envisagée, assistée par l'endommagement créé par l'irradiation aux fragments de fission. On peut par ailleurs supposer qu'au-delà de la limite d'implantation des PF dans la zircone, la croissance de cette dernière tendra à suivre un régime cinétique identique à celui de la zircone externe (seulement sujette à l'irradiation neutronique).

VI.2.3.2 Structure cristalline de la couche de zircone interne

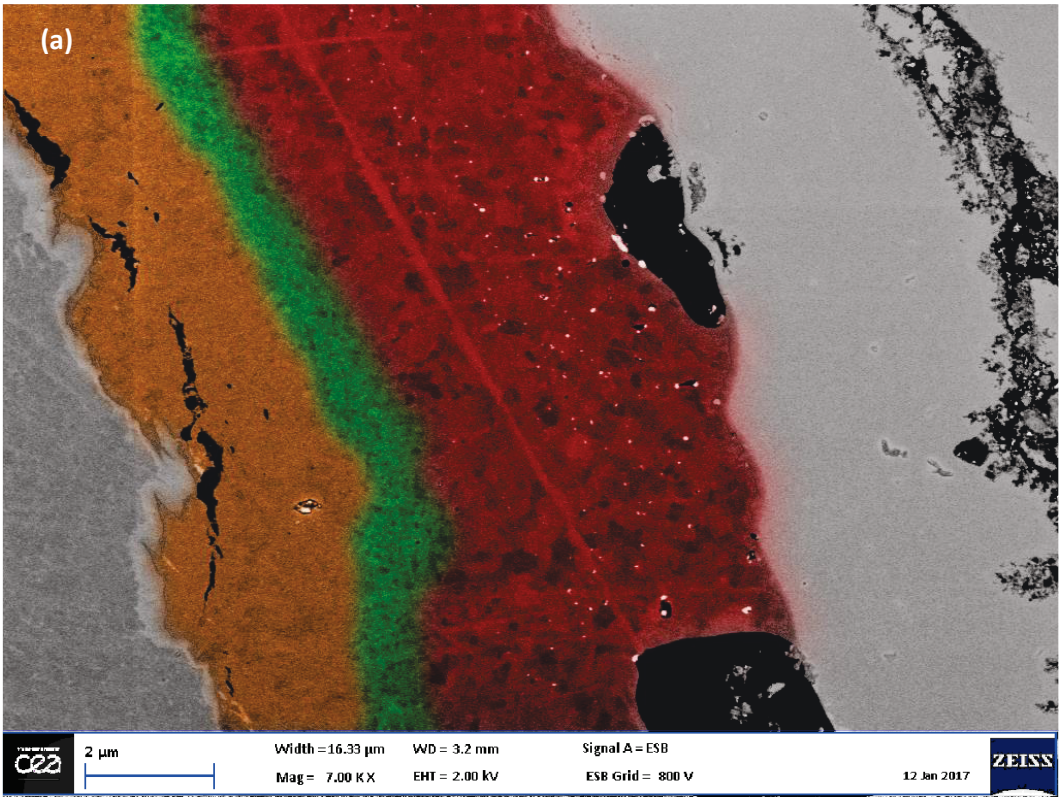
- *Analyse de surface par DRX*

L'analyse structurale de surface réalisée par DRX sur l'échantillon B16, ne met en évidence que la phase quadratique de la zircone, en accord avec les précédents résultats obtenus par Gibert [84] sur un échantillon de 20 GWj.t_U^{-1}. Les zircones quadratique et cubique étant difficilement distinguables d'ordinaire (et d'autant plus dans les conditions d'analyses spécifiques des environnements de haute activité), ce résultat pourrait également être en accord avec ceux de Nogita *et al.* obtenus par DRX [86] et SAD [86,87] sur des échantillons de 15 et 27 GWj.t_U^{-1}. Bien que la présence de zircone cubique ne puisse pas être exclue, ce résultat contraste néanmoins avec ceux obtenus sur les coupes transverses sur les échantillons G13 et E06 par spectroscopie Raman, mettant en évidence la présence supplémentaire de zircone monoclinique dans une portion intermédiaire de la couche de zircone interne. Cette différence de résultats s'explique par l'épaisseur de la couche de zircone interne sondée par les rayons X, estimée à 4 µm, ne permettant pas d'atteindre la zircone monoclinique localisée par spectroscopie Raman environ 5 µm au-delà de la surface. La présence plus minoritaire d'un signal attribuable à UO_2 pourrait provenir de la présence résiduelle d'UO_2 enchassé dans les circonvolutions de la zircone interne, rendu inaccessible à HNO_3 et par conséquent non dissout. Le signal attribuable à du Pd et du U_2Ru_3 (à 39° notamment), semblerait provenir de la contribution des inclusions métalliques présentes dans les premiers micromètres de la couche de zircone interne, composées d'après la littérature [143,144] de Ru, Mo, Tc, Pd, Rh et U potentiellement. La présence de ce signal pourrait être liée au BU relativement important de l'échantillon B16, synonyme d'une concentration et d'une taille importante (par implantation et croissance respectivement) des inclusions métalliques de PF implanté dans les premiers micromètres de la zircone. Un moyen d'analyser plus finement et profondément la couche de zircone interne serait par exemple de réaliser ce même type d'examen avec un faisceau de rayons X plus énergétique et brillant, disponible notamment sur synchrotron.

- *Origine de la présence de zircone quadratique dans la zone 3 des coupes transverses*

La Figure VI.14 présente une représentation schématique des résultats obtenus par spectroscopie Raman sur l'épaisseur de la couche de zircone interne.

Concernant la présence anormale de zircone quadratique dans la zone 3 identifiée par spectroscopie Raman, il apparait que cette dernière possède une signature Raman similaire à celles des zircones quadratiques stabilisées (micrométriques par dopage à Y_2O_3, CaO et MgO notamment [145,146], et nanométriques pour des tailles de grains comprises entre 10 et 50 nm environ [147]). En accord avec les tailles de grains de 200 à 800 nm de la zircone identifiées dans cette région à partir de la micrographie électronique présentée en Figure VI.8, l'hypothèse d'une stabilisation de la zircone quadratique par une taille de grain nanométrique peut être écartée. Comme évoqué précédemment, la zircone interne est formée sous irradiation continue aux PF provenant du combustible. Il est par conséquent possible que la stabilisation anormale de la zircone quadratique dans cette région spécifique, soit liée à un effet des PF. Cette hypothèse est confortée par la mise en évidence de zircone monoclinique au même endroit de la couche obtenue sur le couple de diffusion Zy-4/$UO_{2,07}$, dont la cartographie Raman est présentée en Figure IV.12. Elle est également supportée par les résultats de microsonde électronique mettant en évidence la présence des PF dans cette région. Ces PF pourraient ainsi, par effet de dopage chimique et/ou endommagement, conduire à la stabilisation de la zircone quadratique. Il est en effet bien connu que la zircone peut être facilement stabilisée sous l'une de ses structures métastables (quadratiques et cubiques notamment) par addition de cations de valence inférieure à quatre, comme Mg^{2+}, Ca^{2+} ou encore Y^{3+}, qui induisent l'apparition de désordre et de sous-stœchiométrie dans le sous-réseau d'oxygène de la zircone [148].



Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
β'-ZrO_2	α-ZrO_2	β-ZrO_2	UO_2
quadratique endommagée	*monoclinique*	*quadratique*	*cubique*

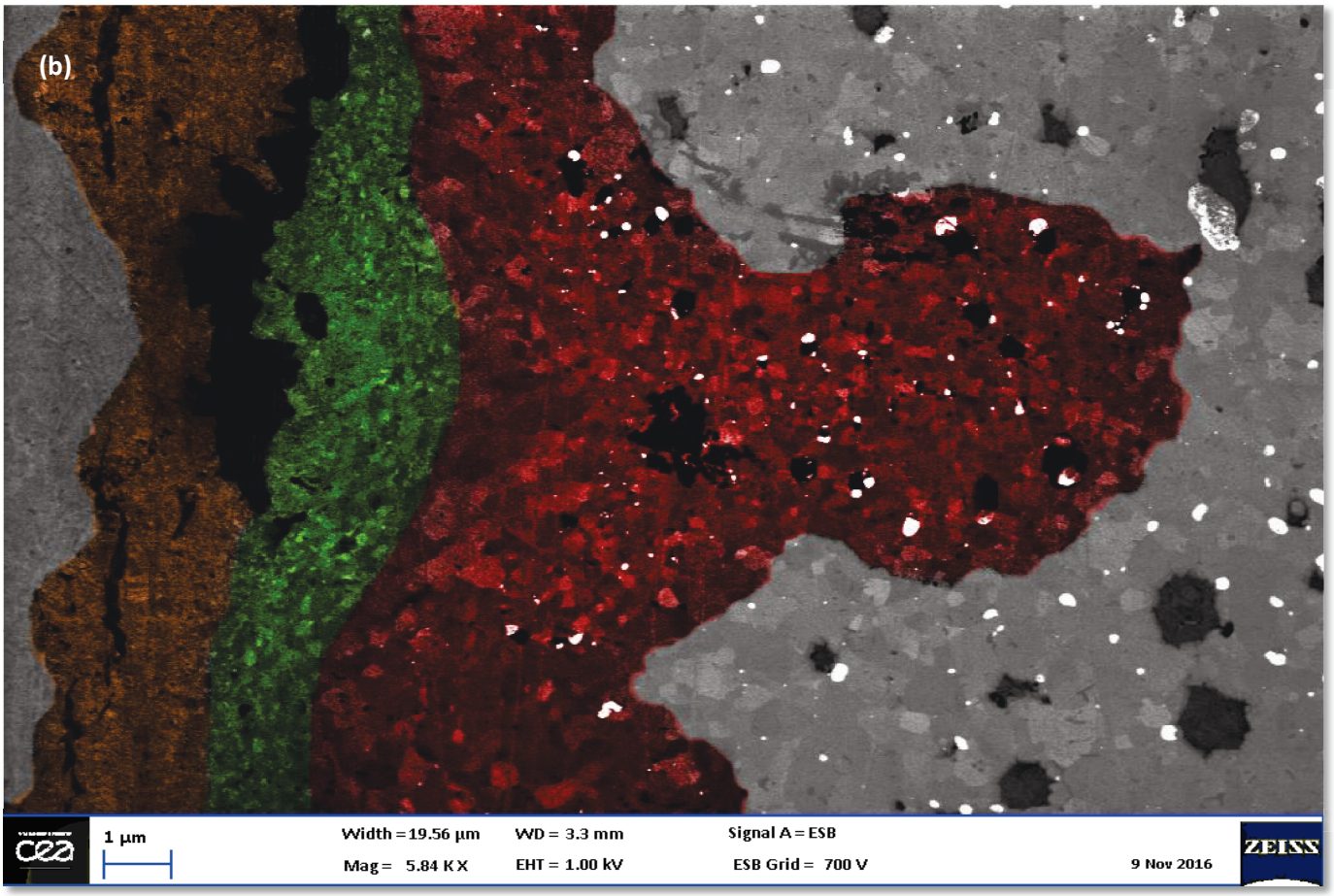


Figure VI.14 : Superpositions schématiques des zones cristallographiquement distinctes de la zircone interne sur les micrographies électroniques précédemment obtenues sur les échantillons G13 (a) et E06 (b) et présentées en Figure VI.8.

Pour des concentrations en MgO de 8,5 à 10 % molaire [145], en CaO de 7,5 à 8,7 % molaire [145] ou encore en Y_2O_3 de 2 à 3 % molaire [145,146] pour le cation le plus efficacement stabilisant (correspondant à 4-6 % at. de Y^{+3}), la zircone demeure stabilisée sous sa forme quadratique à température ambiante. Cependant, en accord avec les résultats obtenus à l'aide de la microsonde électronique, même si toutes les concentrations des PF sont additionnées, elles ne dépassent pas plus de 3 % at. dans le cas de l'échantillon E06 et 2 % at. dans le cas de l'échantillon G13, demeurant à chaque fois inférieures aux 4 % at. requis, dans le cas de Y^{3+}, pour stabiliser la zircone quadratique. Il existe donc forcément un autre phénomène contribuant, au moins partiellement, à la stabilisation de la zircone quadratique. Indépendamment, la zircone est aussi connue pour subir une transition de phase vers la structure quadratique par irradiation aux ions. Au cours d'autres études, Simeone *et al.* [81] ont observé qu'au-delà d'un endommagement d'environ 1 dpa (*Displacement Per Atom*), le désordre généré dans le sous-réseau d'oxygène de la zircone commence à induire cette transition de phase displacive spécifique. Ici, l'exposition continue à l'irradiation aux PF engendre la création d'une concentration hors-équilibre de défauts dans le solide. La diffraction X et les calculs *ab initio* suggèrent que les défauts majoritairement responsables de la stabilisation de la zircone quadratique sont les lacunes d'oxygène [149], la phase quadratique étant dans ce cas directement liée à la concentration de tels défauts ponctuels dans le sous-réseau anionique. Il est par ailleurs admit que l'endommagement des premiers micromètres de la zircone interne, qui est soumise à cette irradiation importante et continue des PF, puisse atteindre plusieurs centaines de dpa [4,150]. Ces centaines de dpa (synonymes d'un endommagement extrêmement important), potentiellement couplés à l'effet dopant des PF, semblent être l'explication la plus probable à la présence de la zircone quadratique dans cette région spécifique.

Une caractérisation Raman de la couche de zircone externe de l'échantillon E06 confirme cette hypothèse. La projection 2D du profil obtenu sur cet échantillon est présentée en Figure VI.15. Ce profil présente la même séquence de succession des zones 1 et 2 de manière symétrique par rapport à la matrice métallique (laissant présager une influence directe ou indirecte de la proximité de la matrice métallique dans la stabilisation de la zircone sous la forme quadratique dans la zone 1 à proximité de l'interface métal|oxyde). L'absence manifeste de zircone quadratique à la surface de la zircone externe (correspondant à la zone 3 pour la zircone interne) tend ainsi à justifier à nouveau l'implication des PF (absents en face externe de gaine) dans la stabilisation de la zircone quadratique à proximité du combustible (zone 3). Les résultats obtenus sur la couche de zircone externe de l'échantillon G13, dans des conditions d'acquisition moins favorables, semblent suivre la même tendance, tendant par conséquent à conforter ces hypothèses.

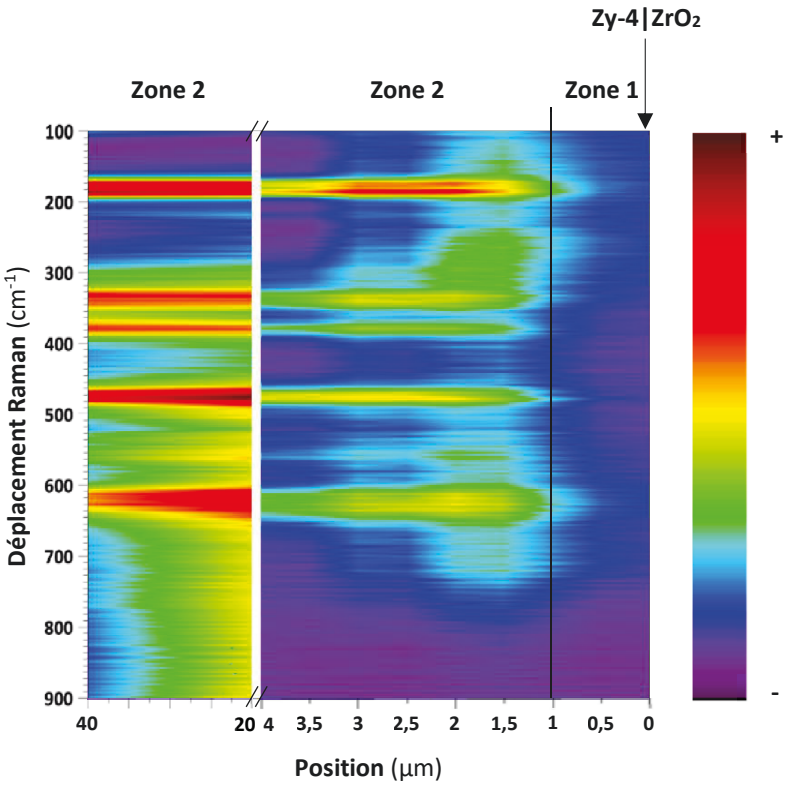


Figure VI.15 : Projection 2D des lignes de profils obtenues par spectroscopie Raman le long de l'épaisseur de la zircone externe de l'échantillon E06.

- *Origine de la présence de zircone monoclinique dans la zone 2 des coupes transverses*

Dans la zone 2, la zircone adopte une structure essentiellement monoclinique. L'évolution morphologique de la couche visible sur la Figure VI.8, mettant en évidence une diminution de la taille de grain dans la zone 2 (environ 150 nm en moyenne, contre 200 à 800 nm dans la zone 3), ne peut en aucun cas expliquer la restauration de la zircone monoclinique à cet endroit, alors que des effets de l'irradiation (notamment la signature Raman vers 705 cm^{-1}) sont détectés quelques micromètres plus loin dans la zone 1, à proximité de l'interface métal|oxyde. Dans la région de la zone 2, du fait de leur portée limitée, les effets dopant et endommageant des PF peuvent être écartés. Comme mentionné précédemment, la zircone monoclinique subi une transition de phase vers la structure quadratique à partir d'un endommagement d'environ 1 dpa à température ambiante. La restauration de la structure monoclinique est possible par chauffage de l'échantillon entre 300 °C et 500 °C, comme le montre la Figure V.17. Il est alors légitime de considérer la transition quadratique vers monoclinique observée, par des effets simultanés d'endommagement et de recuit. Aux deux interfaces métal|oxyde interne et externe, et particulièrement pour l'externe, seule l'irradiation neutronique est effective. Les deux régions interfaciales subissent ainsi un endommagement d'environ 5 dpa/an, suivant les estimations de l'endommagement neutronique du Zircaloy-4 en REP [4]. Le faible taux d'endommagement neutronique dans cette région (zone 2), en opposition au très fort endommagement engendré par les produits de fission dans la zone 3, serait ainsi aisément contrebalancé par une cinétique de recuit des défauts suffisante (due à la diffusion des ions et lacunes d'oxygène au travers de la couche assurant le processus d'oxydation), conduisant à la rétention de la structure monoclinique dans la zone 2.

La mise en évidence de la zircone monoclinique, contrastant avec les précédents résultats obtenus par DRX [84,86] et SAD [86,87], peut être expliquée par le BU plus élevé de notre échantillon (61,3 $GWd.t_U^{-1}$) par rapport aux échantillons précédemment étudiés (20 $GWd.t_U^{-1}$ [84], 15 $GWd.t_U^{-1}$ and 27 $GWd.t_U^{-1}$ [86]). En effet, comme la couche de zircone se développe par oxydation en phase solide de la gaine par le combustible, cela implique que plus le BU sera élevé, plus l'épaisseur de la couche de zircone sera importante. Ainsi, en dessous de 30 $GWd.t_U^{-1}$, la couche de zircone ne dépasse pas 8 µm d'épaisseur, ce qui signifie que l'intégralité de son épaisseur est théoriquement affectée par l'implantation des PF, en accord avec la portée théorique de 10 µm de ces derniers et les résultats EPMA obtenus sur l'échantillon G13 à 37,6 $GWd.t_U^{-1}$. En raison des effets de dopage et d'endommagement associés à l'irradiation aux PF, la zircone va vraisemblablement subir une transition de phase de la structure monoclinique vers la structure quadratique sur toute son épaisseur. Cela expliquerait pourquoi Gibert [84] et Nogita *et al.* [86] n'ont pas pu mettre en évidence la présence de zircone monoclinique dans leurs cas. Le BU et par extension l'épaisseur de la couche de zircone interne étant légèrement plus important dans le cas de l'échantillon G13 à 37 $GWd.t_U^{-1}$, cela expliquerait que l'on puisse dans notre cas observer une fine zone de zircone monoclinique qui aurait eu le temps de se développer en dehors de la zone de forte influence des PF.

Cela n'explique néanmoins pas pourquoi Nogita *et al.* ne l'ont pas non plus observé sur leur échantillon à 49 $GWd.t_U^{-1}$ [87]. Cependant, comme ils se sont essentiellement focalisés sur les interfaces $UO_2|ZrO_2$ et $ZrO_2|Zr$, où la zircone apparait exclusivement quadratique d'après les résultats Raman des Figure VI.10 et Figure VI.14, ils ont pu manquer la partie monoclinique de la couche de zircone systématiquement localisée à environ 2 µm de l'interface $ZrO_2|Zr$. Les deux signaux caractéristiques de la zircone cubique ainsi obtenus par Nogita *et al.* [87] pourraient vraisemblablement correspondre aux deux zircones quadratiques identifées à chacune des interfaces si l'on considère la forte similitude des signatures des zircones quadratique et cubique en diffraction X ou électronique.

- *Origine de la présence de zircone quadratique dans la zone 1 des coupes transverses*

La réapparition de zircone quadratique, proche de l'interface métal|oxyde (zone 1) n'est pas surprenante. En effet, la zircone quadratique est connue pour pouvoir être stabilisée dans cette région par les fortes contraintes de compression de l'ordre de plusieurs GPa induites par la matrice métallique adjacente [151]). Le signal Raman spécifique de cette zircone quadratique présentant des signatures de défauts d'irradiation (déjà observées sur une couche de zircone monoclinique après irradiation aux ions lourds) est néanmoins plus surprenant. En effet, bien que les zircones présentes dans les zones 1 et 2 soient exposées à la même irradiation neutronique (donc au même taux d'endommagement), seule la zircone quadratique de la zone 1 présente des signatures de défauts d'irradiation (bande vers 705 cm^{-1} notamment). Cela pourrait, a priori, être dû à une cinétique de recuit des défauts plus lente dans la zone 1 que dans la zone 2, conduisant à la rétention des signatures de défauts. Dans cette région (zones 1, 2 et 3), en conditions REP nominales, la température est évaluée aux alentours de 400 °C. Cette température de 400 °C peut être considérée comme constante au vu des épaisseurs micrométriques des trois zones. Les zones 1 et 2 étant alors à la même température, toute différence de cinétique de recuit de défauts peut ainsi être écartée. Cependant, comme évoqué plus haut, une séquence similaire de succession des structures cristallines de la zircone, à savoir quadratique (zone 1) puis monoclinique (zone 2), est observée symétriquement de part et d'autre de la matrice métallique. Cette configuration tendrait à considérer une contribution directe ou indirecte de la proximité de la matrice métallique, couplée aux effets de l'irradiation neutronique (connue pour être incapable d'engendrer la transition monoclinique vers quadratique seule [45]. Il apparait cependant, dans le cas présent, très difficile de clairement distinguer qui des contraintes mécaniques, de l'irradiation neutronique, de la très faible taille de grain (non-mesurable sur la Figure VI.8), de la sous-stœchiométrie locale (due à la croissance anionique de la couche), du dopage chimique ou de la température serait responsable de l'apparition de cette signature Raman atypique, les études sur matériaux modèles ayant démontré que chacun de ces effets peut permettre la stabilisation et la restauration des deux phases.

VI.2.3.3 Origines de l'accrochage combustible-gaine

Les résultats des caractérisations morphologiques obtenus à la fois sur coupe transverse ainsi qu'en surface, sur des échantillons présentant plusieurs taux de combustion permettent d'identifier trois caractéristiques principales de l'accrochage combustible-gaine.

La première est représenté par la forte ondulation interfaciale $ZrO_2|UO_2$ (Figure VI.7), composée de circonvolutions des deux matériaux (visible pour le cas de la zircone sur la Figure VI.7 (d)), dont l'amplitude apparait de plus en plus importante à mesure que le BU augmente, et qui semble participer à la liaison entre des deux matériaux. L'origine de cette instabilité interfaciale demeure cependant à ce stade encore inconnue. Les observations réalisées par MEB sur l'échantillon G13, présentées en Figure VI.16, tendraient à attribuer la formation de ces circonvolutions à la restructuration du combustible. Cette restructuration conduit en effet à la subdivision des grains micrométriques initiaux en grains de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, formant la structure HBS. La formation de l'HBS, ainsi couplée au gonflement solide et à la précipitation des inclusions gazeuses et métalliques dans le combustible et la zircone, engendre un gonflement global des matériaux (général et homogène pour un combustible UOX, à l'inverse du combustible MOX pour lequel l'HBS (High Burnup Structure) apparait précocement au niveau des amas plutonifères). Le développement progressif des circonvolutions interfaciales entre les deux composés non-miscibles (maintenus en compression à chaud), pourrait alors s'effectuer par une déformation locale de ces derniers, par déformation plastique et/ou recristallisation dynamique (assistées par l'irradiation).

La seconde caractéristique est représentée par l'existence d'une adhérence zircone-combustible d'ores et déjà effective dès le troisième cycle d'irradiation et ce, sans aucune contribution de circonvolutions interfaciales.

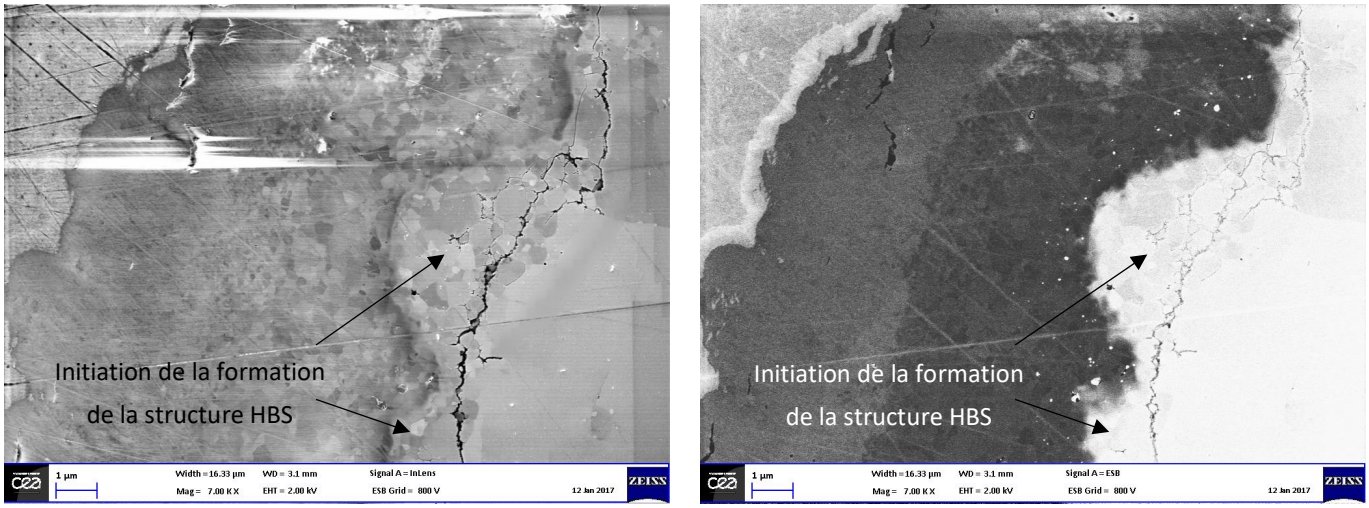


Figure VI.16 : Micrographies électroniques à basse tension en contrastes SE (a) et BSE (b) de l'interface combustible|gaine de l'échantillon G13 mettant en évidence des phénomènes d'initiations de la formation de la structure HBS en extrême périphérie du combustible engendrant une instabilité locale de l'interface zircone|combustible.

La Figure VI.8 (a) montre notamment ces phénomènes d'adhésions locales entre deux surfaces planes de la zircone et du combustible de l'échantillon G13, qui apparaissent être toujours liés après le retour à froid des échantillons.

La troisième et dernière caractéristique est représentée par l'existence de phénomènes de ruptures cohésives associées à cette adhérence zircone-combustible sans contribution des circonvolutions interfaciales. Pour des échantillons à haut de combustion (typiquement les échantillons E06 et B16 par exemple), la rupture cohésive intervient généralement au sein de la structure HBS. Cependant, les mêmes phénomènes peuvent être constatés pour des échantillons à plus faibles taux de combustion, comme l'échantillon G13. Les micrographies optique et électronique des Figure VI.6 (a) et (b) et Figure VI.8 (a) mettent notamment en évidence des phénomènes de ruptures cohésives aux joints de grains d'UO_2.

Au vu de ces trois caractéristiques de l'adhérence zircone-combustible et des différentes théories physiques, chimiques et mécanique de l'adhésion présentées en II.8, il apparait que les circonvolutions interfaciales peuvent participer mécaniquement à l'adhésion zircone-combustible par ancrage physique des deux matériaux.

Cependant, l'existence de phénomènes d'adhésions zircone-combustible effectifs sans circonvolutions (seconde caractéristique de l'accrochage) oblige à considérer, parmi les théories physiques et chimiques restantes, au moins une autre contribution à l'adhésion zircone-combustible, indépendante des circonvolutions interfaciales.

L'occurrence de ruptures cohésives au sein d'UO_2 (notamment à faible taux de combustion), associées à cette adhérence sans circonvolution, indique que l'énergie d'adhésion zircone-combustible est supérieure à l'énergie de cohésion des grains d'UO_2 et est donc associée à la création de liaisons fortes entre les deux composés. Ce constat écarte ainsi l'implication de liaisons physiques de type hydrogène ou Van der Waals (de faibles énergies) dans l'adhésion zircone-combustible, sans qu'une contribution mineure des liaisons électrostatiques puissent être totalement exclue. Parmi les liaisons chimiques restantes, métallique ou iono-covalente (de fortes énergies), seule la liaison iono-covalente s'avère applicable au cas de la liaison de deux oxydes.

Il apparait ainsi que l'adhésion zircone-combustible trouverait son origine dans l'établissement de liaisons iono-covalentes entre les deux oxydes, conduisant à une adhérence extrêmement forte entre les deux matériaux. Cette hypothèse est confortée par l'observation de la création de relations d'épitaxies entre de la zircone monoclinique et d'UO_2 lors des essais d'inter-diffusion menés sur matériaux modèles et présentés en IV.3. Les observations réalisées sur les échantillons irradiés en REP, vont également dans ce sens. En effet, le caractère relativement angulaire (à l'échelle nanoscopique) de l'interface zircone-combustible observable sur les Figure

VI.8 (b) et Figure VI.4 (en coupe transverse et en surface respectivement), tend à indiquer une liaison directe (sans interphase) entre les grains des deux matériaux. Un examen par MET de l'interface zircone-combustible, similaire à celui réalisé dans le cas des couples de diffusion sur matériaux modèles, permettrait de confirmer ou infirmer cette hypothèse de liaison iono-covalente entre la zircone et le combustible. Sur la base de ces liaisons iono-covalentes assurant l'adhésion chimique de la zircone avec UO_2, l'apparition progressive des circonvolutions interfaciales entre la zircone et UO_2 constituerait une seconde contribution, d'ordre mécanique cette fois-ci, à l'adhésion des deux matériaux.

La liaison chimique initialement établie entre les deux matériaux se verrait ainsi renforcée mécaniquement par le développement progressif des circonvolutions interfaciales entre le combustible et la zircone à taux de combustion croissant.

VI.2.4 Conclusion

Afin d'améliorer les connaissances disponibles sur la nature et l'évolution de l'interface combustible-gaine, des séries d'analyses morphologiques, élémentaire et structurales ont été réalisées en surface et sur coupes transverses d'échantillons irradiés en REP 3, 5 et 6 cycles.

Les résultats des analyses élémentaires infirment la présence systématique d'une zone riche en Cs à l'interface combustible-gaine pour des échantillons irradiés en conditions nominales. Ils mettent cependant en évidence la **présence d'un gradient de PF au sein de la couche de zircone interne**, implantés suite à leur émission à partir de la périphérie du combustible. Ces PF ont également pu être observées lors d'analyses par microscopies optique et électronique révélant la présence, dans les premiers micromètres de la zircone interne, de nombreuses inclusions métalliques et gazeuses, identiques à celles classiquement observées dans la céramique combustible HBS.

Les analyses morphologiques (par microscopies optique et électronique) et structurales (par spectroscopie Raman et DRX) de la couche de zircone interne, formée par oxydation de la gaine en Zircaloy par la céramique combustible, révèlent que la présence de ces PF n'est pas sans conséquences sur la réactivité et la nature des matériaux affectés. Il apparait ainsi que **l'irradiation et l'implantation continue de ces PF dans les premiers micromètres de la matrice métallique en Zircaloy (au cours des 2-3 premiers cycles d'exploitation du combustible), engendre un fort endommagement de cette portion de la matrice métallique, conduisant au développement d'îlots puis d'une couche de zircone (au cours du 3ème cycle) stabilisée sous la forme quadratique (par effets de dopage et d'endommagement par les PF), suivant une vitesse d'oxydation plus importante que la normale (en référence à la cinétique d'oxydation de la face externe de la gaine).** L'accumulation d'oxygène en périphérie du combustible pendant toute la période précédant le contact pastille-gaine, issu de la fission favorisée des atomes fissiles à cet endroit, pourrait également contribuer à cette vitesse d'oxydation importante. L'oxydation anionique du Zircaloy, synonyme de croissance de l'oxyde vers l'intérieur de la matrice métallique, implique ainsi qu'au cours de sa croissance, **le front d'oxydation va peu à peu s'écarter de la zone d'influence des PF** (dont la limite est définie par l'énergie, et le numéro atomique de ces derniers, ainsi que par la densité du matériau impacté). Moins exposée aux PF et à leurs effets, **la zircone va alors croitre avec une vitesse d'oxydation plus proche de celle de la zircone externe et adopter une structure monoclinique.** La redistribution radiale de l'oxygène par thermo-diffusion permettrait ainsi d'entretenir le processus d'oxydation en alimentant la périphérie du combustible en oxygène. Il demeure cependant très difficile à ce stade de savoir laquelle des diffusions de l'oxygène dans la zircone interne ou dans le combustible constituerait à cette étape le processus cinétiquement limitant pour l'oxydation de la face interne de la gaine. Par ailleurs, **une certaine quantité de zircone quadratique demeurera présente, à proximité de l'interface métal|oxyde, connue pour être stabilisée à cet endroit par des effets de la matrice métallique adjacente** (contraintes de compression, très faible taille de grain, sous-stœchiométrie

locale …). **Cette hypothèse est confortée par l'observation de la succession similaire et symétrique de ces deux phases aux interfaces métal|oxyde interne et externe.**

Le recoupement des résultats des analyses morphologiques (par microscopies optique et électronique) des échantillons avec les différentes théories rendant compte de l'adhésion des matériaux, **tend à attribuer l'origine de l'accrochage combustible-gaine à des adhésions chimiques ZrO_2-Zr et ZrO_2-UO_2, assurées par le biais de liaisons iono-covalentes entre les matériaux. Dans le cas de l'interface ZrO_2-UO_2, cette adhésion chimique initiale est renforcée mécaniquement par le développement progressif de circonvolutions interfaciales.** L'instabilité interfaciale conduisant à la formation de ces circonvolutions semblerait être liée à la restructuration du combustible.

VI.3 Proposition d'evolution de la modelisation actuelle de l'interaction pastille-gaine

La modélisation de l'interaction pastille-gaine (IPG) dans les codes de calculs actuels est définie par l'évolution du coefficient de frottement entre les matériaux avec le BU. A taux de combustion croissant, l'évolution de ce coefficient de frottement décrit une augmentation exponentielle, tendant vers l'infini au stade de l'accrochage combustible-gaine effectif [152].

Les différents résultats acquis tout au long de ce travail de thèse permettent de proposer une amélioration de ce principe de modélisation. Si le frottement entre le combustible et la gaine est implicitement concevable pour les faibles taux de combustion (pendant les deux premiers cycles, jusqu'à 30 GWj.t_U^{-1} environ), il l'est toutefois beaucoup moins à hauts taux de combustion pour lesquels les deux matériaux présentent une forte adhérence. Il apparaitrait ainsi intéressant de considérer, dès l'apparition des premiers phénomènes d'adhésion zircone-combustible, non plus une force de frottement mais une force d'adhérence $F = \sigma . S$ s'exerçant entre les deux matériaux, où F est la force d'adhérence en N, σ la contrainte à rupture de l'interface $ZrO_2|UO_2$ en $\mathrm{N.m^{-2}}$ et S la surface de contact des matériaux en $\mathrm{m^2}$. L'origine de σ serait ainsi liée à l'énergie de la composante chimique de l'adhésion ZrO_2-UO_2, intrinsèque à la nature des liaisons ion-covalentes établies entre les deux matériaux. Cette valeur constante de σ serait ainsi modulée par l'évolution de la surface spécifique de contact S entre la zircone et le combustible, induite par le développement progressif des circonvolutions interfaciales avec le BU. La Figure VI.17 présente des résultats préliminaires de l'évolution du pourcentage linéique de la surface de contact entre la zircone et le combustible, obtenus par mesures sur coupe transverse d'échantillons de crayons REP à combustible UOX, présentant des taux de combustion variés. L'évolution du pourcentage linéique de surface de contact semble d'après ces résultats suivre une allure sigmoïdale. La force d'adhérence entre la zircone et le combustible tendrait ainsi, par extension, vers une valeur asymtotique à fort taux de combustion, contrairement à ce qui est actuellement considéré par la croissance exponentielle du coefficient de frottement entre le combustible et la gaine. Afin d'illustrer l'évolution de l'état de développement des circonvolutions avec le BU, des simulations simplifiées du faciès de surface de la zircone interne, établies à partir des mesures réalisées sur des échantillons de crayons de 58,7, 64,5, 76,9 et 105 GWj.t_U^{-1} [153], sont présentées en Figure VI.18 (BU correspondants aux valeurs référencées 1, 2, 3 et 4 dans la Figure VI.17).

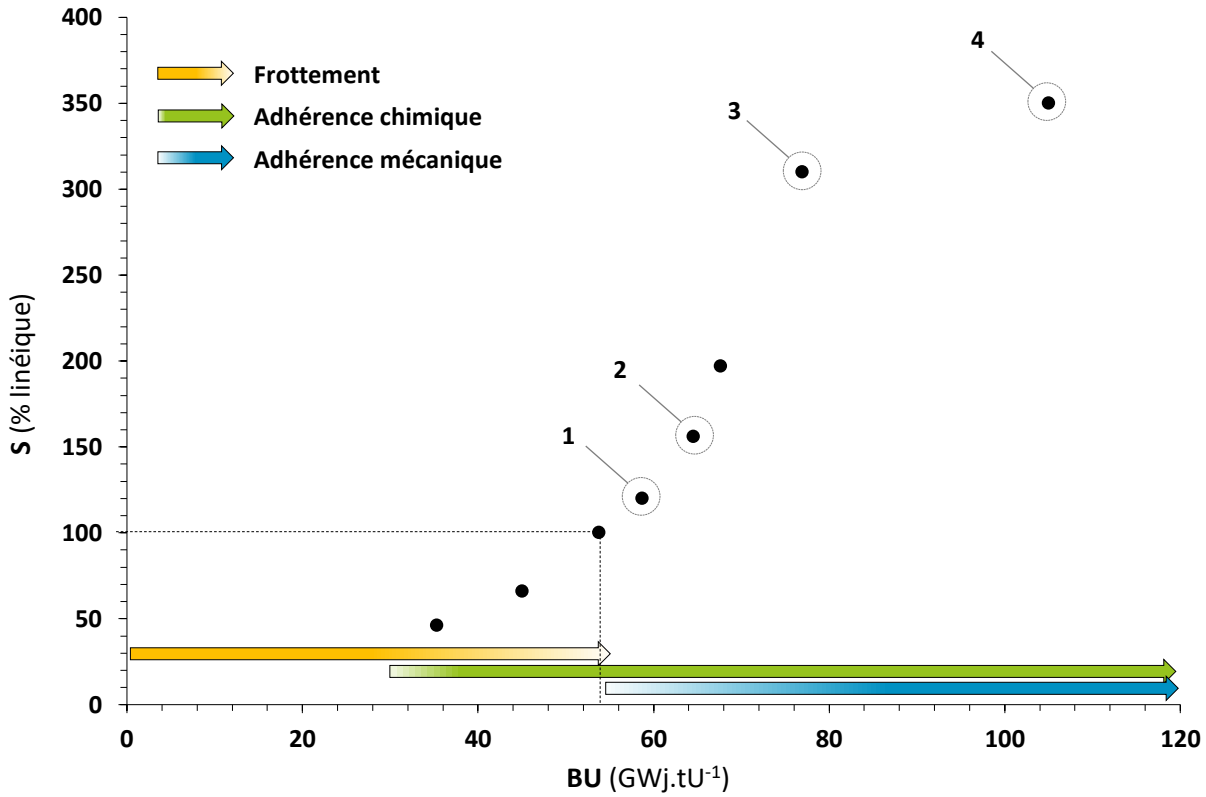


Figure VI.17 : Résultats des mesures préliminaires d'évolution du pourcentage linéique de surface de contact entre la zircone et le combustible en fonction du taux de combustion moyen de crayon à combustible UOX et proposition d'amélioration du principe de simulation de l'IPG actuel.

Bien qu'il apparaisse évident, d'après l'observation des phénomènes de ruptures cohésives survenant dans le combustible au droit des points d'adhésion entre surfaces planes de la zircone et du combustible, que la valeur de σ est supérieur à l'énergie de cohésion des grains d'UO_2, la valeur de cette dernière n'en demeure pas pour autant connue. Des essais sont actuellement en cours de réalisation pour tenter d'accéder à cette valeur, par le biais d'essais de traction par centrifugation, sur des couples d'inter-diffusion similaires à ceux étudiés dans le Chapitre IV. L'essai de traction par centrifugation, exploitant une centrifugeuse instrumentée, permet en effet de s'affranchir de l'usinage d'éprouvettes à géométrie complexe par rapport aux dimensions, à la configuration et aux géométries des échantillons disponibles. D'après les observations précédentes, il pourrait néanmoins être plus juducieux d'utiliser pour σ la valeur de contrainte à rupture de UO_2 (qui apparait limitante dans ce cas), plutôt que la force d'adhérence ZrO_2/UO_2.

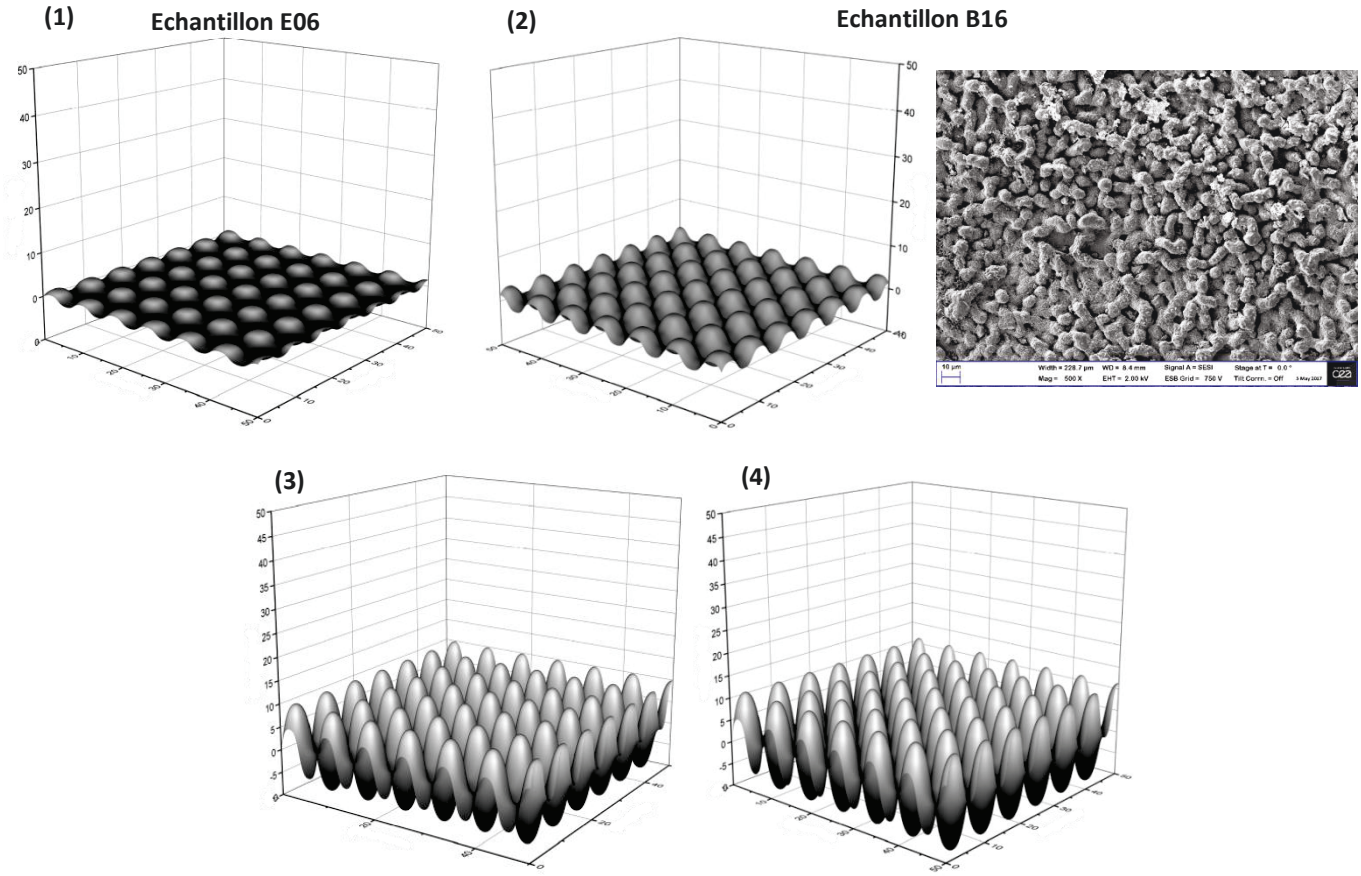


Figure VI.18 : Simulations simplifiée du faciès de surface de la zircone interne, établies à partir des mesures réalisées sur les échantillons référencés par les numéros 1, 2, 3 et 4 dans la Figure VI.17.

VI.4 CONCLUSION DU CHAPITRE

En vue d'améliorer les connaissances disponibles sur la nature et l'évolution de l'interface combustible-gaine, dans l'objectif d'identifier l'origine de l'accrochage combustible-gaine constaté dans les crayons combustible des REP, plusieurs séries d'examens spécifiques ont été réalisées. Des analyses morphologiques, élémentaire et structurales ont été réalisées en surface et sur coupes transverses d'échantillons irradiés en REP pendant 3, 5 et 6 cycles. Les résultats permettent de formuler les conclusions suivantes :

- **La couche de zircone interne semble se développer suivant deux vitesses de croissance distinctes**, la première plus importante que la seconde, selon que le front d'oxydation se situe ou non dans la zone d'implantation des PF lors de leur recul.
- **Cette couche de zircone interne est cristallographiquement stratifiée.** Hormis la phase quadratique classiquement observée à l'interface métal|oxyde, suivie de la phase monoclinique, au-delà de la zone d'influence de la matrice métallique, il s'avère que **les cinq premiers micromètres environ de la couche de zircone en contact avec le combustible soit stabilisés sous la structure quadratique** par des effets d'endommagement et de dopage associés à l'implantation graduelle des PF.
- **L'accrochage combustible-gaine est assuré par les adhésions chimiques de la couche de zircone interne avec la matrice métallique et le combustible adjacents** (d'énergies d'adhésions supérieures à l'énergie de cohésion des grains d'UO_2), cette dernière adhésion avec le combustible se trouvant **progressivement renforcée mécaniquement par le développement de circonvolutions interfaciales** à taux de combustion croissant.

Chapitre VII : Conclusion générale & Perspectives

Au cours de l'irradiation des crayons combustibles REP, le combustible et le gainage métallique subissent de nombreuses modifications. La dilatation et le gonflement du combustible, concomitant au fluage de la gaine notamment, conduisent progressivement à la réduction du jeu de montage initial des pastilles dans le tube de gaine. Ce phénomène aboutit à la mise en contact progressive des deux matériaux, permettant l'oxydation à l'état solide de la matrice métallique du gainage par la céramique combustible adjacente, d'abord de façon ponctuelle, mais tendant à s'étendre à la quasi-totalité de la surface interne de la gaine avec le temps. A fort taux de combustion, le jeu de montage initial est totalement comblé, même au retour à froid du crayon. Une liaison de la partie périphérique du combustible avec le gainage métallique est alors constatée, caractérisant le phénomène d'« accrochage » combustible-gaine.

Ce travail de thèse était ainsi destiné à améliorer les connaissances disponibles sur l'interaction combustible-gaine, en déterminant notamment l'origine de leur adhésion ainsi que son évolution, permettant de proposer des pistes d'amélioration des approches actuelles de simulations comportementales des crayons combustible.

L'analyse globale de ce système physico-chimique extrêmement complexe nous a incités à considérer l'implication, directe et indirecte, de plusieurs paramètres dans l'établissement de l'adhésion combustible-gaine. Ces contributions présumées étaient principalement liées à la sur-stœchiométrie du combustible et l'irradiation aux produits de fission (ainsi que les conséquences qui lui sont associées). Nous avons ainsi cherché à évaluer la propension de ces deux paramètres à impacter la physico-chimie du système combustible-gaine.

Une première étude d'inter-diffusion hors irradiation a démontré que, bien que la réaction d'oxydation du Zr par UO_2 soit thermodynamiquement permise, elle s'avère être cinétiquement très lente. Cette cinétique apparait cependant beaucoup plus rapide dans le cas d'UO_{2+x}, dont l'état sur-stœchiométrique induit un développement rapide d'îlots de ZrO_2 à la surface du Zr. L'attention portée sur l'orientation des grains d'UO_2 et de Zr au droit de quelques îlots de ZrO_2, tend à attribuer dans ce cas le développement sous forme d'îlots à l'existence de couples d'orientations préférentielles entre UO_2 et Zr, engendrant la création de court-circuits de diffusion locaux. La caractérisation de ces îlots par spectroscopie Raman et l'observation d'une interface $ZrO_2|UO_2$ par MET et HRTEM a révélé que des liaisons chimiques pouvaient être établies entre la zircone monoclinique (β-ZrO_2) et UO_2, renforcées localement par des relations d'épitaxies entre les réseaux cristallins des deux matériaux (potentiellement issues de la recristallisation de la couche de ZrO_2 native au contact de l'UO_2).

Une seconde étude d'inter-diffusion, menée sous irradiation in situ aux ions légers, a mis en évidence l'effet activateur de l'irradiation ionique sur la cinétique de diffusion de l'oxygène dans la matrice en Zr. Malgré la très grande difficulté de préparation de ce type d'échantillons, liée à leur altération sous irradiation, il a néanmoins pu être constaté une diffusion accrue de l'oxygène dans le Zr, associée à une réduction marquée de UO_2, par rapport à l'absence notable de réactivité constatée dans les mêmes conditions hors irradiation.

La zircone étant par ailleurs connue pour être sensible à l'irradiation ionique, en subissant notamment une transition de phase de la structure monoclinique vers la structure quadratique à partir d'un taux d'endommagement proche de 1 dpa, une étude complémentaire portant sur la caractérisation par spectroscopie Raman de couches de zircone irradiées aux ions lourds a été réalisée. Les résultats obtenus confirment l'occurrence d'une telle transition cristalline, ainsi que la signature Raman atypique de la zircone quadratique obtenue. Une série d'analyses complémentaires permet d'affirmer que cette signature Raman atypique provient majoritairement d'un endommagement du sous-réseau d'oxygène de la zircone.

Enfin, l'examen détaillé d'interfaces combustible|gaine de différents échantillons irradiés en REP a permis

de préciser les conditions physico-chimiques présentent à cette interface et l'évolution de cette dernière en fonction du taux de combustion. Les différents résultats obtenus sur des échantillons à 37,6, 61,3 et 69,6 GWj.t_U^{-1} confirment l'irradiation des premiers micromètres du gainage métallique, puis de la zircone interne (une fois le métal oxydé), par un flux continu de produits de fission (PF) émis lors des fissions depuis la surface du combustible. Cette irradiation aux PF agit de manière activatrice sur la cinétique d'oxydation du métal ainsi que sur la transition de phase monoclinique en quadratique de la zircone formée sur les premiers micromètres de la face interne du gainage. Elle semblerait également responsable, de manière directe ou indirecte, de l'instabilité interfaciale entre la zircone et le combustible, conduisant à taux de combustion croissant, au développement progressif de circonvolutions à l'interface entre les deux matériaux. L'hypothèse d'un développement de ces circonvolutions potentiellement lié à la formation de la structure HBS mériterait une investigation plus approfondie. Au-delà de la zone d'influence des PF, l'oxydation de la matrice métallique tend à suivre un régime cinétique d'oxydation similaire à celui suivi par l'oxydation de la face externe du gainage, suggéré par une stratification cristallographique semblable et symétrique des deux couches d'oxyde.

L'adhésion constatée à fort taux de combustion entre le combustible et la gaine, assurée par l'intermédiaire de la couche de zircone interne, n'est pas exclusivement due à l'ancrage physique (théorie mécanique) des deux matériaux par le biais des circonvolutions interfaciales, l'observation de phénomènes d'adhésions ponctuels sans circonvolution dès 37,6 GWj.t_U^{-1} suggère une autre origine à l'adhésion zircone-combustible. Cette adhésion engendrant dans les deux cas des phénomènes de ruptures cohésives au sein de la céramique combustible (par déchaussement de grains d'UO_2 à faible BU et fissuration de la structure HBS à fort BU), il apparait évident que les phénomènes assurant son établissement sont énergétiquement plus stables que ceux assurant la cohésion du combustible. La confrontation de ces données avec les différentes théories physiques et chimiques rendant compte de l'adhésion ainsi qu'avec les résultats précédemment obtenus sur matériaux modèles, suggère une origine chimique à l'adhésion zircone-combustible, qui serait assurée par la formation de liaisons iono-covalentes entre les deux composés. Une observation par MET de l'interface zircone-combustible dans le cas de combustibles irradiés permettra d'apporter à ce sujet des éléments supplémentaires.

Ces résultats permettent ainsi de proposer une piste d'amélioration de l'approche actuelle de modélisation du comportement des crayons combustibles, en ne considérant non plus simplement le frottement entre le combustible et la gaine sur toute la gamme de BU exploité, mais par la considération d'une adhérence entre les deux matériaux dès l'établissement du contact (30 GWj.t_U^{-1} environ), supplantant progressivement la composante de frottement à BU croissant. Cette adhérence, d'origine chimique, s'étendrait progressivement lors de l'établissement du contact uniforme entre le combustible et la gaine, puis serait renforcée par le développement des circonvolutions à l'interface zircone-combustible.

Une des avancées majeures réalisées à l'issue de ce travail de thèse a été de fournir des informations sur l'origine de la formation de la zircone interne, sa composition, sa structure cristallographique, son évolution et finalement son rôle dans l'adhésion combustible-gaine. Ces nouvelles données permettent d'envisager une amélioration de l'approche actuelle de simulation du comportement des crayons combustibles, pour tendre vers une modélisation plus fidèle des phénomènes intervenant réellement à l'interface combustible-gaine.

Certaines de ces données nécessitent néanmoins d'être complétées et/ou confirmées.

C'est notamment le cas de la cinétique d'oxydation des premiers micromètres de la face interne de la gaine impactés par les PF, qui demeure encore actuellement très incertaine. Un moyen d'acquérir davantage de données concernant cette cinétique spécifique serait par exemple de réaliser des essais d'oxydation in situ en phase gazeuse et/ou solide sous irradiation aux ions lourds constituant des conditions plus représentatives de celles auxquelles la face interne de la gaine est réellement exposée.

De la même manière, aucune origine certaine ne peut actuellement être attribuée à l'instabilité interfaciale qui conduit au développement des circonvolutions entre le combustible et la zircone. Certaines données tendraient à impliquer la formation de la structure HBS dans la formation de ces circonvolutions. Une étude plus exhaustive des prémices de l'évolution de cette interface sur combustibles UOX et MOX pourrait permettre d'apporter des éléments supplémentaires.

Par ailleurs, une caractérisation par MET de l'interface zircone|combustible d'échantillons irradiés en REP permettrait potentiellement de confirmer ou d'infirmer la nature des liaisons établies entre le combustible et la zircone.

La quantification de l'adhérence dans les deux configurations observées : liée dans un premier temps à l'adhésion non-mécanique des deux matériaux et peu à peu renforcée mécaniquement, permettrait d'évaluer numériquement l'accrochage combustible-gaine. Des essais de traction par centrifugation (permettant l'emploi d'échantillons à géométrie plane) sur couples d'inter-diffusion adhérents, permettraient notamment d'avoir accès à ces données.

L'intégration de ces différentes données dans le code de calcul ALCYONE co-développé par le CEA et EDF permettrait finalement d'améliorer l'approche actuelle de modélisation du comportement des crayons combustible REP, à la fois en situation nominale, mais également en situations incidentelles et accidentelles. Une étude semblable sur l'alliage M5® permettrait, en outre, de compléter les données actuelles et de préciser l'influence quantitative du type de gainage sur la réactivité interfaciale avec le combustible.

Chapitre VIII : Références

[1] Commissariat à l'Energie Atomique, Les combustibles nucléaires, Le Moniteur Editions (2008).
[2] H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, R. Dautray, Commissariat à l'Energie Atomique, Le Combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides : conception et comportement, Editions Eyrolles (1996).
[3] D.R. Olander, A.T. Motta, A new book: "Light-water reactor materials" (2005).
[4] J.B. Minne, Contribution à la modélisation du couplage mécanique-chimique de l'évolution de l'interface pastille-gaine sous irradiation, Thèse, Université de Bourgogne (2013).
[5] C. Lemaignan, Science des matériaux pour le nucléaire, EDP Sciences (2004).
[6] J. Zhang, Y. Zhao, C. Pantea, J. Qian, L.L. Daemen, P.A. Rigg, R.S. Hixson, C.W. Greeff, G.T. Gray III, Y. Yang, L. Wang, Y. Wang, T. Uchida, Experimental constraints on the phase diagram of elemental zirconium, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 1213–1219.
[7] P. Barberis, D. Charquet, V. Rebeyrolle, Ternary Zr–Nb–Fe(O) system: phase diagram at 853 K and corrosion behaviour in the domain Nb < 0.8%, Journal of Nuclear Materials, 326 (2004) 163–174.
[8] J. Belle, Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, U.S. Atomic Energy Commission, Division of Reactor Development, Naval Reactors Group (1961).
[9] M.F. Lyons, R.F. Boyle, J.H. Davies, V.E. Hazel, T.C. Rowland, UO_2 properties affecting performance, Nuclear Engineering and Design, 21 (1972) 167–199.
[10] J.J. Katz, E. Rabinowitch, The Chemistry of Uranium, McGraw-Hill (1951).
[11] H. Okamoto, O-U (Oxygen-Uranium), Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 28 (2007) 497–497.
[12] J.D. Higgs, W.T. Thompson, B.J. Lewis, S.C. Vogel, Kinetics of precipitation of U_4O_9 from hyperstoichiometric UO_{2+x}, Journal of Nuclear Materials, 366 (2007) 297–305.
[13] H. Okamoto, O-Zr (Oxygen-Zirconium), Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 28 (2007) 498–498.
[14] B. Stauder, C. Frantz, Mise en évidence d'une phase omega dans des films minces de zirconium et zirconium oxygène réalisés par pulvérisation cathodique magnétron, Scripta Metallurgica et Materialia, 25 (1991) 2127–2132.
[15] P.T. Moseley, B. Hudson, Phases involved in the corrosion of Zircaloy by hot water (350° C), Journal of Nuclear Materials, 99 (1981) 340–344.
[16] X. Iltis, H. Michel, Caractérisation par microscopie électronique à transmission d'une solution solide Zr-O localement ordonnée obtenue à l'issue d'un traitement d'oxydation sur un alliage de type Zircaloy-4, Journal of Alloys and Compounds, 177 (1991) 71–82.
[17] N. Ni, S. Lozano-Perez, J. Sykes, C. Grovenor, Quantitative EELS analysis of zirconium alloy metal/oxide interfaces, Ultramicroscopy, 111 (2011) 123–130.
[18] P. Bossis, G. Lelievre, P. Barberis, X. Iltis, F. Lefebvre, G.P. Sabol, G.D. Moan, Multi-Scale Characterization of the Metal-Oxide Interface of Zirconium Alloys, ASTM SPECIAL TECHNICAL PUBLICATION (2000).
[19] A. Yilmazbayhan, E. Breval, A.T. Motta, R.J. Comstock, Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys, Journal of Nuclear Materials, 349 (2006) 265–281.
[20] N. Ni, D. Hudson, J. Wei, P. Wang, S. Lozano-Perez, G.D.W. Smith, J.M. Sykes, S.S. Yardley, K.L. Moore, S. Lyon, R. Cottis, M. Preuss, C.R.M. Grovenor, How the crystallography and nanoscale chemistry of the metal/oxide interface develops during the aqueous oxidation of zirconium cladding alloys, Acta Materialia, 60 (2012) 7132–7149.
[21] Y. Dong, A.T. Motta, E.A. Marquis, Atom probe tomography study of alloying element distributions in Zr alloys and their oxides, Journal of Nuclear Materials, 442 (2013) 270–281.
[22] D.T. Foord, S.B. Newcomb, The formation of ω-Zr during the oxidation of Zircaloy-4, 1994.
[23] B. Puchala, A. Van der Ven, Thermodynamics of the Zr-O system from first-principles calculations, Physical Review B, 88 (2013) 094108.
[24] E. M. Levin, H. F. McMurdie, American Ceramic Society, Phase diagrams for ceramists: 1975 supplement, [Figures 4150-4999] (1975).
[25] J.P. Abriata, J. Garcés, R. Versaci, The O–Zr (Oxygen-Zirconium) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7 (1986) 116–124.
[26] C. Donnet, Caractérisation physico-chimique de céramiques thermomécaniques traitées par implantation ionique, Thèse, Université Claude Bernard (1990).
[27] O. Ohtaka, D. Andrault, P. Bouvier, E. Schultz, M. Mezouar, Phase relations and equation of state of ZrO_2 to 100 GPa, Journal of Applied crystallography, 38 (2005) 727–733.
[28] P. Schindler, La boucle CIRENE, CEA Cadarache, NT DEC/SH2C/LTC/99-012 (1999).

[29] J. Debuigne, Contribution à l'etude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal, Thèse, Université de Paris (1966).
[30] P. Kofstad, High temperature corrosion, Elsevier Applied Science (1988).
[31] D.J. Young, High temperature oxidation and corrosion of metals, Elsevier (2008).
[32] A. Bauer, G. Beatty, F. Rough and R. Dickerson, An Evaluation of the Properties and Behavior of Zirconium-Uranium Alloys, Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio, BMI-1350, 1959.
[33] K.A. Romberger, C.F. Baes Jr., H.H. Stone, Phase equilibrium studies in the UO_2-ZrO_2 system, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 29 (1967) 1619–1630.
[34] P.E. Evans, The System UO_2-ZrO_2, Journal of the American Ceramic Society, 43 (1960) 443–446.
[35] I. Cohen, B.E. Schaner, A metallographic and X-ray study of the UO_2-ZrO_2 system, Journal of Nuclear Materials, 9 (1963) 18–52.
[36] M. W. Mallett, A. F. Gerds, A. W. Lemmon, and D. L. Chase, The kinetics of the zirconium-uranium dioxide reaction, BMI-1028 (1955).
[37] A. W. Lemmon, A. F. Gerds, J. W. Droege, M. W. Mallett, The zirconium-uranium dioxide reaction, BMI 1210 (1957).
[38] L.N. Grossman, D.M. Rooney, Interfacial reaction between UO_2 and Zircaloy-2, GEAP 4679 (1965).
[39] N. Bérerd, Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone, Thèse, Université Claude Bernard (2003).
[40] M.F. James, Energy released in fission, Journal of Nuclear Energy, 23 (1969) 517–536.
[41] M. T. Robinson, The reaction of zirconium with uranium dioxide, CF-57-6-42 (1957).
[42] J.-M. Vidal, R. Eschbach, A. Launay, C. Binet, J.-F. Thro, CESAR5.3: An Industrial Tool for Nuclear Fuel and Waste Characterization with Associated Qualification - 12067, (2017).
[43] R. Kohli, Thermodynamics of the system uranium dioxide - fission products - zircaloy, Oesterreichische Studiengesellschaft fuer Atomenergie G.m.b.H., Vienne (1978).
[44] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, Chemical interactions in water-cooled nuclear fuel: A thermochemical approach, Journal of Nuclear Materials, 152 (1988) 301–309.
[45] C. Riglet-Martial, L'oxydo-réduction, au coeur du comportement en IPG des combustibles REP, CEA Cadarache, NT DEC/SESC/LLCC 15-008 (2015).
[46] H. Matzke, Oxygen potential in the rim region of high burnup UO_2 fuel, Journal of Nuclear Materials, 208 (1994) 18–26.
[47] H. Kleykamp, The chemical state of the fission products in oxide fuels, Journal of Nuclear Materials. 131 (1985) 221–246.
[48] R. Kohli, Reaction behavior of Zircaloy with simulated fission products, Lawrence Berkeley National Laboratory (2010).
[49] G. Romeo and U. E. Wolff, Bonding between UO_2 fuel and Zircaloy-2 cladding (1977).
[50] J. Bazin, J. Jouan, and N. Vignesoult, Oxide-cladding reactions and their effect on water reactor fuel column behavior, Communications of the 1st European nuclear conference (1975).
[51] C. Race, A. Sutton, The modelling of radiation damage in metals using Ehrenfest dynamics, Springer, (2010).
[52] A. Riley, P.J. Grundy, A study by electron microscopy of neutron damage in Zirconium and Zircaloy-2, Physica Status Solidi (a). 14 (1972) 239–247.
[53] M. Griffiths, R.W. Gilbert, G.J.C. Carpenter, Phase instability, decomposition and redistribution of intermetallic precipitates in Zircaloy-2 and -4 during neutron irradiation, Journal of Nuclear Materials, 150 (1987) 53–66.
[54] M. Griffiths, A review of microstructure evolution in zirconium alloys during irradiation, Journal of Nuclear Materials, 159 (1988) 190–218.
[55] L. Lunde and K. Videm, The influence of neutron irradiation on the corrosion of Zircaloy-2 at 240 °C, 6th Scandinavian corrosion congress (1971).
[56] J. E. Lesurf and P. E. C. Bryant, Effect of Water Chemistry on the Oxidation of Zirconium Alloys Under Reactor Radiation, NACE Monograph, High Purity Water Corrosion of Metals, National Association of Corrosion Engineers (1968).
[57] W. A. Burns, Effects of Fast Neutron Irradiation, Fabrication History, and Water Oxygen on the Environmental Behavior of Zirconium Alloys, Battelle-Northwest, Richland, Wash. Pacific Northwest Lab., BNWL-88 (1965).
[58] P.J. Harrop, N.J.M. Wilkins, J.N. Wanklyn, The effect of gamma dose on oxide films on zirconium and Zircaloy-2 and its relevance to corrosion, Journal of Nuclear Materials, 16 (1965) 290–297.

[59] O.-T. Woo, G.M. McDougall, R.M. Hutcheon, V.F. Urbanic, M. Griffiths, C.E. Coleman, Corrosion of electron-irradiated Zr-2.5Nb and Zircaloy-2, Atomic Energy of Canada Limited (2000).
[60] G.J.C. Carpenter, J.F. Watters, A study of electron irradiation damage in Zirconium using a high voltage electron microscope, Journal of Nuclear Materials, 96 (1981) 213–226.
[61] S.N. Buckley, S.A. Manthorpe, Dislocation loop nucleation and growth in zirconium-2.5 wt% niobium alloy during 1 MeV electron irradiation, Journal of Nuclear Materials, 90 (1980) 169–174.
[62] C. Hellio, C.H. de Novion, L. Boulanger, Influence of alloying elements on the dislocation loops created by Zr^+ ion or by electron irradiation in α-zirconium, Journal of Nuclear Materials, 159 (1988) 368–378.
[63] D. Lee, E.F. Koch, Irradiation damage in Zircaloy-2 produced by high-dose ion bombardment, Journal of Nuclear Materials, 50 (1974) 162–174.
[64] R.M. Hengstler-Eger, P. Baldo, L. Beck, J. Dorner, K. Ertl, P.B. Hoffmann, C. Hugenschmidt, M.A. Kirk, W. Petry, P. Pikart, A. Rempel, Heavy ion irradiation induced dislocation loops in AREVA's M5® alloy, Journal of Nuclear Materials, 423 (2012) 170–182.
[65] E. Johnson, T. Wohlenberg, W.A. Grant, P. Hansen, L.T. Chadderton, Tem Study Of Amorphous Alloys Produced By Ion Implantation, Journal of Microscopy, 116 (1979) 77–87.
[66] F. Lefebvre, C. Lemaignan, Analysis with heavy ions of the amorphisation under irradiation of Zr(Fe,Cr)2 precipitates in Zircaloy-4, Journal of Nuclear Materials, 171 (1990) 223–229.
[67] F. Lefebvre, C. Lemaignan, Heavy ion-induced amorphlsation of Zr(Fe, Cr)2 precipitates in Zircaloy-4, Journal of Nuclear Materials, 165 (1989) 122–127.
[68] G.J. Dienes, A.C. Damask, Radiation Enhanced Diffusion in Solids, Journal of Applied Physics, 29 (1958) 1713.
[69] H. Matzke, Radiation damage in crystalline insulators, oxides and ceramic nuclear fuels, Radiation Effects and Defects in Solids, 64 (1982) 3–33.
[70] K. Asami, H.M. Kimura, K. Hashimoto, T. Masumoto, High Temperature Oxidation Behavior of Amorphous Zr-Ni Alloys in Air, Materials Transactions, The Japan Institute of Metals and Materials, 36 (1995) 988–994.
[71] R. Verlet, Influence de l'irradiation et de la radiolyse sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium, Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne (2015).
[72] N. Bérerd, Zirconium surface modification under fission product irradiation. Application to nuclear fuel cladding tubes, 12th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (SMMIB) (2001).
[73] N.-L. Do, Etude de l'oxydation thermique du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV (E ≤ 15 MeV), Thèse, Ecole Polytechnique (2012).
[74] N. Bérerd, N. Moncoffre, A. Chevarier, H. Jaffrézic, H. Faust, E. Balanzat, Study of the zirconium oxidation under heavy ion irradiation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 249 (2006) 513–516.
[75] J. Adam, B. Cox, The irradiation-induced phase transformation in zirconia solid solutions, Journal of Nuclear Energy, Part A, Reactor Science, 11 (1959) 31–33.
[76] J. Adam, B. Cox, Neutron and Fission Fragment Damage in Zirconia, Physical Review Letters, 3 (1959) 543–544.
[77] M.C. Wittels, F.A. Sherrill, Fission Fragment Damage in Zirconia, Physical Review Letters, 3 (1959) 176–177.
[78] M.C. Wittels, J.O. Stiegler, F.A. Sherrill, Radiation effects in uranium-doped zirconia, Journal of Nuclear Energy, Parts A/B, Reactor Science and Technology, 16 (1962) 237–244.
[79] K.E. Sickafus, H. Matzke, T. Hartmann, K. Yasuda, J.A. Valdez, P. Chodak III, M. Nastasi, R.A. Verrall, Radiation damage effects in zirconia, Journal of Nuclear Materials, 274 (1999) 66–77.
[80] D. Simeone, J.L. Bechade, D. Gosset, A. Chevarier, P. Daniel, H. Pilliaire, G. Baldinozzi, Investigation on the zirconia phase transition under irradiation, Journal of Nuclear Materials, 281 (2000) 171–181.
[81] D. Simeone, D. Gosset, J.L. Bechade, A. Chevarier, Analysis of the monoclinic–tetragonal phase transition of zirconia under irradiation, Journal of Nuclear Materials, 300 (2002) 27–38.
[82] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, S. Le Caër, Phase transition of pure zirconia under irradiation: A textbook example, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 250 (2006) 95–100.
[83] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, S. LeCaër, L. Mazerolles, I. Monnet, S. Bouffard, Effect of the energy deposition modes on the structural stability of pure zirconia, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 266 (2008) 3023–3026.

[84] C. Gibert, Influence de l'irradiation et de la présence de lithium sur la nature cristallographique de la zircone dans le cadre de l'étude de la corrosion du Zircaloy 4 en milieu réacteur à eau pressurisée, Thèse, Ecole centrale Paris (1998).
[85] L. Desgranges, Et la zircone interne apparut, CEA Cadarache, SDC/LEC NT 94/2025 (1996).
[86] K. Nogita, K. Une, Formation of Pellet-Cladding Bonding Layer in High Burnup BWR Fuels, Journal of Nuclear Science and Technology, 34 (1997) 679–686.
[87] K. Nogita, K. Une, Y. Korei, TEM analysis of pellet-cladding bonding layer in high burnup BWR fuel, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 116 (1996) 521–526.
[88] N. Lozano, L. Desgranges, D. Aymes, J.C. Niepce, High magnification SEM observations for two types of granularity in a high burnup PWR fuel rim, Journal of Nuclear Materials, 257 (1998) 78–87.
[89] L. Desgranges, Internal corrosion layer in PWR fuel, Proceedings of the Seminar on thermal performance of high burn-up LWR fuel (1998).
[90] J. Spino, M. Coquerelle, D. Baron, Microstructure and fracture toughness characterization of irradiated PWR fuels in the burnup range of 40-67 GWd/tM, Same IAEA TCM (1998).
[91] B.F. Rubin, E.A. Aitken, S.K. Evans, Out-of-Pile Investigations of Fuel/Fission Product Cladding Reactions, Transactions of the American Nuclear Society, 218 (1972).
[92] J. Bazin, J. Jouan, and N. Vignesoult, Behavior and physical-chemical state of fission products in fuel elements of PWR type reactors, CEA-BIST n°196 (1974).
[93] D. Cubicciotti, J.E. Sanecki, Characterization of deposits on inside surfaces of lwr cladding, Journal of Nuclear Materials, 78 (1978) 96–111.
[94] M. G. Adamson and E. A. Aitken, Chemical State and Thermomigration Behavior of Fission Product Cesium in Oxide Fuel Systems, Transactions of the American Nuclear Society, 17 (1973) 195-196.
[95] E. Walle, P. Perrot, J. Foct, M. Parise, Evaluation of the Cs–Mo–I–O and Cs–U–I–O diagrams and determination of iodine and oxygen partial pressure in spent nuclear fuel rods, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 655–664.
[96] M. S. I. T. Msit®, Cs-O-U (Cesium-Oxygen-Uranium), in Non-Ferrous Metal Systems, Part 4, G. Effenberg and S. Ilyenko, Eds. Springer Berlin Heidelberg, (2007) 260–269.
[97] T.B. Lindemer, T.M. Besmann, C.E. Johnson, Thermodynamic review and calculations—alkali-metal oxide systems with nuclear fuels, fission products, and structural materials, Journal of Nuclear Materials, 100 (1981) 178–226.
[98] S. Van den Berghe, J.-P. Laval, B. Gaudreau, H. Terryn, M. Verwerft, XPS investigations on cesium uranates: mixed valency behaviour of uranium, Journal of Nuclear Materials. 277 (2000) 28–36.
[99] H. Kleykamp, The chemical state of LWR high-power rods under irradiation, Journal of Nuclear Materials, 84 (1979) 109–117.
[100] J. O. Barner, M. E. Cunningham, M. D. Freshley, and D. D. Lanning, High Burnup Effects Program, Battelle Pacific Northwest Laboratory (1990).
[101] S. Van den Berghe, A. Leenaers, B. Vos, L. Sannen, and M. Verwerft, Observation of a pellet-cladding bonding layer in high-power fuel, Seminar: Pellet-clad Interaction in Water Reactor Fuels (2005).
[102] K.-T. Kim, UO_2/Zry-4 chemical interaction layers for intact and leak PWR fuel rods, Journal of Nuclear Materials, 404 (2010) 128–137.
[103] J. Cognard, Science et technologie du collage, Presses polytechniques et universitaires romandes (2004).
[104] M. Aufray, Fascicule : Adhésion et Adhérence des Matériaux (2009).
[105] D.E. Packham, Theories of Fundamental Adhesion, Handbook of Adhesion Technology, Springer (2011) 9–38.
[106] W. Gutowski, Thermodynamics of Adhesion, Fundamentals of Adhesion, Springer (1991) 87–135.
[107] J.W. McBain, D.G. Hopkins, On Adhesives and Adhesive Action, Journal of Physical Chemistry, 29 (1924) 188–204.
[108] D. Hudson, N. Ni, S. Lozano-Perez, D. Saxey, C. English, G.D.W. Smith, J. Sykes, C. Grovenor, The atomic scale structure and chemistry of the Zircaloy-4 metal-oxide interface, 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, 2 (2009) 1407–1418.
[109] R.D. Shannon, R.C. Rossi, Definition of Topotaxy, Nature, 202 (1964) 1000–1001.
[110] P. Garcia, Annealing device: description, qualification and preliminary results, Diffusion Properties of Uranium Dioxide (2017), en cours de publication.

[111] Jacques Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, Spectrométrie Raman, Techniques de l'ingénieur (1999).
[112] I. Idarraga, M. Mermoux, C. Duriez, A. Crisci, J.P. Mardon, Raman investigation of pre- and post-breakaway oxide scales formed on Zircaloy-4 and M5® in air at high temperature, Journal of Nuclear Materials, 421 (2012) 160–171.
[113] I. Idarraga Trujillo, Etude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium, Thèse, Université de Grenoble (2011).
[114] C. Ciszak, Etude de l'accrochage combustible-gaine dans les crayons des réacteurs à eau pressurisée, CEA Cadarache, NT DEC/SA3C/LEMCI 16-004 (2016).
[115] G. Guimbretière, L. Desgranges, A. Canizarès, G. Carlot, R. Caraballo, C. Jégou, F. Duval, N. Raimboux, M.R. Ammar, P. Simon, Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut He^{2+} irradiated UO_2, Applied Physics Letters, 100 (2012) 251914.
[116] G. Guimbretière, L. Desgranges, A. Canizarès, R. Caraballo, F. Duval, N. Raimboux, R. Omnée, M.R. Ammar, C. Jégou, P. Simon, In situ Raman monitoring of He^{2+} irradiation induced damage in a UO_2 ceramic, Applied Physics Letters, 103 (2013) 041904.
[117] M. Guerain, C. Duriez, J.L. Grosseau-Poussard, M. Mermoux, Review of stress fields in Zirconium alloys corrosion scales, Corrosion Science, 95 (2015) 11-21.
[118] A.T. Motta, A. Yilmazbayhan, R.J. Comstock, J. Partezana, G.P. Sabol, B. Lai, Z. Cai, Microstructure and Growth Mechanism of Oxide Layers Formed on Zr Alloys Studied with Micro-Beam Synchrotron Radiation, Journal of ASTM International, 2 (2005) 1–26.
[119] A. Lyapin, L.P.H. Jeurgens, P.C.J. Graat, E.J. Mittemeijer, The initial, thermal oxidation of zirconium at room temperature, Journal of Applied Physics, 96 (2004) 7126–7135.
[120] A. Lyapin, L.P.H. Jeurgens, E.J. Mittemeijer, Effect of temperature on the initial, thermal oxidation of zirconium, Acta Materialia, 53 (2005) 2925–2935.
[121] I. Bespalov, M. Datler, S. Buhr, W. Drachsel, G. Rupprechter, Y. Suchorski, Initial stages of oxide formation on the Zr surface at low oxygen pressure: An in situ FIM and XPS study, Ultramicroscopy, 159 (2015) 147–151.
[122] T. Tanabe, M. Tomita, Surface oxidation of zirconium above room temperature, Surface Science, 222 (1989) 84–94.
[123] G. Bakradze, L.P.H. Jeurgens, T. Acartürk, U. Starke, E.J. Mittemeijer, Atomic transport mechanisms in thin oxide films grown on zirconium by thermal oxidation, as-derived from ^{18}O-tracer experiments, Acta Materialia, 59 (2011) 7498–7507.
[124] L.P.H. Jeurgens, A. Lyapin, E.J. Mittemeijer, The mechanism of low-temperature oxidation of zirconium, Acta Materialia, 53 (2005) 4871–4879.
[125] D.K. Sood, M. Sundararaman, S.K. Deb, R. Krishnan, M.K. Mehta, Blistering of zirconium, inconel-718 and stainless steel-316 by 2 MeV helium ions, Journal of Nuclear Materials, 79 (1979) 423–425.
[126] R.H. Zee, J.F. Watters, O.M. Westcott, On the critical dose for blistering in helium irradiated zirconium and Zr-Nb, Journal of Nuclear Materials, 115 (1983) 131–133.
[127] X.T. Zu, K. Sun, M. Atzmon, L.M. Wang, L.P. You, F.R. Wan, J.T. Busby, G.S. Was, R.B. Adamson, Effect of proton and Ne irradiation on the microstructure of Zircaloy 4, Philosophical Magazine, 85 (2005) 649–659.
[128] P. Dayal, D. Bhattacharyya, W.M. Mook, E.G. Fu, Y.-Q. Wang, D.G. Carr, O. Anderoglu, N.A. Mara, A. Misra, R.P. Harrison, L. Edwards, Effect of double ion implantation and irradiation by Ar and He ions on nano-indentation hardness of metallic alloys, Journal of Nuclear Materials, 438 (2013) 108–115.
[129] S. Miro, E. Bordas, L. Thomé, J.-M. Costantini, F. Leprêtre, P. Trocellier, Y. Serruys, L. Beck, D. Gosset, R. Verlet, J. Huguet-Garcia, M. Tupin, M. Belleil, Monitoring of the microstructure of ion-irradiated nuclear ceramics by in situ Raman spectroscopy, Journal of Raman Spectroscopy, 47 (2016) 476–485.
[130] R. Verlet, M. Tupin, G. Baldacchino, K. Wolski, S. Miro, D. Gosset, K. Colas, M. Jublot, F. Jomard, Influence of light ion irradiation of the oxide layer on the oxidation rate of Zircaloy-4, Corrosion Science, 98 (2015) 327–338.
[131] J.A. Valdez, Z. Chi, K.E. Sickafus, Light ion irradiation-induced phase transformation in the monoclinic polymorph of zirconia, Journal of Nuclear Materials, 381 (2008) 259–266.
[132] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, S. LeCaër, L. Mazerolles, Impact of radiation defects on the structural stability of pure zirconia, Physical Review B, 70 (2004) 134116.

[133] P. Bouvier, Etude Raman des distributions de phase et de contrainte dans des couches d'oxydation d'alliages de zirconium : etude spectroscopique des effets de pression et de température sur différentes zircones nanométriques, Thèse, Grenoble INP (2000).
[134] Structure determination from powder diffraction data, Oxford University Press (2006).
[135] X. Zhao, D. Vanderbilt, Phonons and lattice dielectric properties of zirconia, Physical Review B. 65 (2002) 075105.
[136] A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto, I. Tanaka, *Ab initio* lattice dynamics and phase transformations of ZrO_2, Physical Review B, 71 (2005) 064301.
[137] C.W. Li, H.L. Smith, T. Lan, J.L. Niedziela, J.A. Muñoz, J.B. Keith, L. Mauger, D.L. Abernathy, B. Fultz, Phonon anharmonicity of monoclinic zirconia and yttrium-stabilized zirconia, Physical Review B, 91 (2015) 144302.
[138] M. Guerain, M. Mermoux, C. Duriez, The use of micro-Raman imaging to measure ^{18}O tracer distribution in thermally grown zirconia scales, Corrosion Science, 98 (2015) 140–149.
[139] J. Noirot, L. Desgranges, J. Lamontagne, Detailed characterisations of high burn-up structures in oxide fuels, Journal of Nuclear Materials, 372 (2008) 318–339.
[140] K. Nogita, K. Une, High resolution TEM of high burnup UO_2 fuel, Journal of Nuclear Materials, 250 (1997) 244–249.
[141] K. Nogita, K. Une, High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup UO_2 fuels, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 141 (1998) 481–486.
[142] L.E. Thomas, C.E. Beyer, L.A. Chariot, Microstructural analysis of LWR spent fuels at high burnup, Journal of Nuclear Materials, 188 (1992) 80–89.
[143] H. Kleykamp, J.O. Paschoal, R. Pejsa, F. Thümmler, Composition and structure of fission product precipitates in irradiated oxide fuels: Correlation with phase studies in the Mo-Ru-Rh-Pd and BaO-UO_2-ZrO_2-MoO_2 Systems, Journal of Nuclear Materials, 130 (1985) 426–433.
[144] J.I. Bramman, R.M. Sharpe, D. Thom, G. Yates, Metallic fission-product inclusions in irradiated oxide fuels, Journal of Nuclear Materials, 25 (1968) 201–215.
[145] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) 461–487.
[146] C.H. Perry, D.-W. Liu, R.P. Ingel, Phase Characterization of Partially Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy, Journal of the American Ceramic Society, 68 (1985) C–184.
[147] A. Navrotsky, Thermochemical insights into refractory ceramic materials based on oxides with large tetravalent cations, Journal of Materials Chemistry, 15 (2005) 1883–1890.
[148] D. Michel, M.P. y Jorba, R. Collongues, Study by Raman spectroscopy of order-disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite-related structures, Journal of Raman Spectroscopy, 5 (1976) 163–180.
[149] A.S. Foster, V.B. Sulimov, F. Lopez Gejo, A.L. Shluger, R.M. Nieminen, Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia, Physical Review B, 64 (2001) 224108.
[150] N. Bérerd, N. Moncoffre, A. Chevarier, H. Jaffrézic, H. Faust, E. Balanzat, Study of the zirconium oxidation under heavy ion irradiation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 249 (2006) 513–516.
[151] J. Godlewski, P. Bouvier, G. Lucazeau, L. Fayette, Stress Distribution Measured by Raman Spectroscopy in Zirconia Films Formed by Oxidation of Zr-Based Alloys, Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM International, 24 (2000) 877–877.
[152] J. Sercombe, I. Aubrun, C. Nonon, Power ramped cladding stresses and strains in 3D simulations with burnup-dependent pellet–clad friction, Nuclear Engineering and Design, 242 (2012) 164–181.
[153] A. Romano, M.I. Horvath, R. Restani, Evolution of porosity in the high-burnup fuel structure, Journal of Nuclear Materials, 361 (2007) 62–68.

ECOLE DOCTORALE
CARNOT - PASTEUR

Titre : Etude de l'accrochage pastille/gaine des crayons combustibles des réacteurs à eau pressurisée

Mots clés : Combustible nucléaire – Gaine – Oxydation en phase solide – Réactivité – Interfaces – Alliages de Zirconium

Résumé : La durabilité et l'intégrité des matériaux employés au sein des installations du parc électronucléaire est une préoccupation permanente des exploitants de centrales. Lors de l'irradiation du combustible dans des réacteurs à eau pressurisée (REP), l'ensemble combustible-gaine est sujet à de nombreuses modifications induites par l'irradiation. En particulier, la dilatation des éléments combustibles, concomitante au fluage en compression du gainage, conduit à la mise en contact de ces matériaux, permettant l'oxydation de la surface interne de la gaine, d'abord de manière ponctuelle, affectant à terme la quasi-totalité de la surface interne avec le temps. A fort taux de combustion, on constate une liaison de la périphérie du combustible avec le gainage métallique, constituant le phénomène d'accrochage combustible-gaine et conditionnant les transferts thermiques ainsi que le comportement mécanique des crayons combustibles. L'objectif principal de ce travail de thèse est d'approfondir les connaissances sur l'interaction physico-chimique combustible-gaine, en déterminant notamment l'origine de leur adhésion ainsi que son évolution en fonction du taux de combustion. A cet effet, des études d'inter-diffusion sur des matériaux modèles hors et sous irradiation ionique ont été réalisées, en complément de caractérisations détaillées d'interfaces combustible|gaine d'échantillons irradiés en REP. La comparaison des résultats obtenus sur matériaux modèles avec ceux obtenus sur échantillons irradiés en REP, permettent de formuler de solides hypothèses sur la nature, l'origine et l'évolution de l'accrochage combustible-gaine en REP.

Title : Study of the fuel/clad bonding in pressurised water reactors fuel rods

Keywords : Nuclear fuel – Clad – Solid state oxidation – Reactivity – Interfaces – Zirconium alloys

Abstract: Durability and integrity of materials used in nuclear power plants is a continuous concern of the nuclear power plant owners and developers. During the fuel irradiation in pressurised water reactors (PWR), the whole fuel-clad assembly is subjected to several irradiation-induced modifications. In particular, the fuel element expansion concomitant to the cladding creeping, leads to the contacting of both materials, allowing the oxidation of the inner side of the clad, locally at first, then tending to affect the overall cladding inner surface. At high burnup, a bonding of the fuel periphery with the metallic cladding can be observed, forming the fuel-clad bonding phenomenon, which conditions the thermal transfers and the mechanical behaviour of the fuel rods. The main objective of this PhD, is to further the knowledges of the physic-chemical interaction between fuel and clad, by identifying especially the origin of their bonding and its evolution with burnup. For that purpose, studies on inter-diffusion couples were performed on model materials both under ionic irradiation and not, completing detailed characterisations of the fuel|clad interface of samples irradiated in PWR. Comparison of the results obtained on model materials with those obtained on samples irradiated in PWR, allows making reliable assumptions on the nature, the origin and the evolution of the fuel-clad bonding in PWR.

UBFC
UNIVERSITE
BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

Université Bourgogne Franche-Comté
32, avenue de l'Observatoire
25000 Besancon