



HAL
open science

Évolution de l'accrochage physico-chimique et mécanique à l'interface pastille/gaine dans les crayons combustibles des Réacteurs à Eau Pressurisée

Cloé Schneider

► **To cite this version:**

Cloé Schneider. Évolution de l'accrochage physico-chimique et mécanique à l'interface pastille/gaine dans les crayons combustibles des Réacteurs à Eau Pressurisée. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2022. Français. NNT : 2022UBFCK009 . tel-03708645

HAL Id: tel-03708645

<https://theses.hal.science/tel-03708645v1>

Submitted on 29 Jun 2022

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'établissement Université Bourgogne Franche-Comté

**Préparée au Laboratoire de Caractérisations et d'étude des Propriétés des Combustibles
(DES/IRENE/DEC/SA3E/LCPC) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) du
Centre de Cadarache**

Ecole doctorale n°553 Carnot-Pasteur

Doctorat en Sciences des Matériaux

Par

Cloé Schneider

**ÉVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE ET MECANIQUE DE L'INTERFACE
PASTILLE-GAINE DES CRAYONS COMBUSTIBLES DES REACTEURS A EAU
PRESSURISEE**

Thèse soutenue et présentée à Cadarache le 4 février 2022

Composition du Jury :

Mme POQUILLON Dominique	Professeur des Universités, INP-ENSIACET, CIRIMAT	Présidente
Mr GUINEBRETIERE René	Professeur des Universités, Université de Limoges, IRCER	Rapporteur
Mr TUPIN Marc	Directeur de recherche, CEA Saclay, DES/IRENE/DMN	Rapporteur
Mr BERTSCH Johannes	Ingénieur chercheur, PSI, Laboratory for Nuclear Materials	Examineur
Mr CHEVALIER Sébastien	Professeur des Universités, UBFC, ICB	Directeur de thèse
Mr FAVERGEON Jérôme	Professeur des Universités, UTC, Laboratoire Roberval	Co-directeur de thèse
Mr FAYETTE Laurent	Ingénieur chercheur, CEA Cadarache, DES/IRENE/DEC	Co-directeur de thèse
Mr SERCOMBE Jérôme	Ingénieur chercheur, CEA Cadarache, DES/IRENE/DEC	Co-encadrant de thèse
Mr LARGENTON Rodrigue	Ingénieur chercheur, EDF R&D	Invité
Mr HALLER Xavier	Ingénieur chercheur, Framatome	Invité

REMERCIEMENTS

La thèse n'est pas seulement une aventure scientifique, c'est aussi une aventure humaine. C'est pourquoi je me plie ici volontiers à l'incontournable exercice des remerciements (attention ami lecteur, c'est assez long).

Pour commencer, je tiens à remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse d'avoir accepté d'examiner ces travaux ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce manuscrit et les échanges enrichissants lors de la soutenance. Plus précisément, Dominique POQUILLON pour sa présidence bienveillante, René GUINEBRETIERE et Marc TUPIN qui ont rapporté le manuscrit avec sérieux et rigueur, Johannes BERTSCH pour avoir apporté un regard international sur ces travaux, Rodrigue LARGENTON et Xavier HALLER pour leurs apports sur le contexte industriel.

Je remercie l'institut tripartite CEA-EDF-Framatome d'avoir financé ces travaux de recherche. Je souhaite également remercier le projet PJIPG, et plus particulièrement les chefs de projet, Chrystelle NONON-SOLARO, et Eric FEDERICI avant elle, d'avoir suivie assidûment cette thèse, ainsi que le Service d'Analyse, d'Elaboration, d'Expérimentation et d'Examens des combustibles (SA3E) avec Béatrice TESSEIRE à sa tête, et plus globalement le Département d'Etude des Combustibles (DEC), d'avoir soutenue ces travaux.

Cette thèse n'aurait pas pu aboutir sans un encadrement efficace. Je remercie mes quatre encadrants de m'avoir fait confiance en me choisissant pour mener ces travaux. A aucun moment je ne me suis sentie seule. Merci à mes directeurs de thèse, Sébastien CHEVALIER et Jérôme FAVERGEON, qui malgré l'éloignement géographique (lointain nord...) ont suivi avec assiduité et bienveillance ces travaux. Plus localement, je remercie Jérôme SERCOMBE, qui a réussi à me faire faire de la modélisation (sous Excel s'il vous plaît), avec patience et gentillesse alors que ce n'était vraiment pas gagné. Enfin, je remercie Laurent FAYETTE, sans qui cette thèse n'aurait jamais pu être ce qu'elle a été. Je souhaite à tous les thésards d'avoir un encadrant aussi disponible et impliqué (je ne compte plus le nombre de fois où j'ai entendu « tu as bien de la chance d'avoir Laurent ! »). C'est un véritable plaisir de travailler avec toi (tout le monde le dit dès que tu n'es pas là) ; merci d'avoir su conserver ta belle humeur, ton optimisme à toute épreuve, et aussi ton soutien sans faille !

Un excellent encadrement, néanmoins, ne suffit pas à une thèse : il faut tout un labo pour faire un chercheur. Je remercie donc le LCPC, et plus spécifiquement le canal 316 (et aussi les transfuges du 315), car si je me suis levée chaque matin pendant 3 ans et 4 mois avec entrain et enthousiasme, vous n'y êtes pas totalement pour rien. Qu'il a fait bon travailler au LECA-STAR, au sein d'une équipe soudée où règne une bonne humeur générale et constante (surtout les « vendredi tout est permis »), et ce malgré les complications d'un labo expérimental au sein d'une installation nucléaire (= problèmes), et en période de pandémie de covid-19 en plus ! S'il a été aussi agréable de travailler là, c'est notamment du fait de la disponibilité de chacun et de l'esprit d'entraide qui règne quoiqu'il arrive. Aussi, je remercie chaleureusement :

- Les « mebistes », Isabelle ZACHARIE-AUBRUN et Thierry BLAY : on en a passé des heures ensemble, dans « la cave » ! La zircone, ça se mérite : entre les 3D, l'indenteur capricieux (on s'abstiendra d'évoquer M le maudit), ou encore les échantillons synchrotron, sans parler de cette dernière belle surprise (j'ai vraiment cru qu'il y avait un problème, vous n'avez pas honte ?) ! On peut dire qu'on l'a vue sous toutes les coutures ; mais qu'est-ce que c'est beau quand même... Merci à Isabelle pour ta joie de vivre, ta belle énergie communicative et ton aide précieuse – et essentielle – pour l'ensemble des traitements (et il y en a eu beaucoup !), et à Thierry pour ton calme olympien face à cette zircone rebelle !

- Sandrine SCHLUTIG, qui est partie à l'assaut d'horizons plus escarpés. Merci d'avoir toujours été de bon conseil, et de ton investissement tant professionnel que personnel, en me faisant découvrir la magie des rayons X, le charme des grands instruments, ainsi que « les rouages du système ».
- Cathy SABATHIER-DEVALS, Claire ONOFRI-MARRONCLE et Doris DROUAN, la dynamique équipe MET girly, avec qui j'ai partagé des bulles, des petits points, la moitié du tableau périodique, et des histoires de chats.
- Karine HANIFI à la microsonde, que j'ai embêtée avec mes profils, qui sait tous les trucs et astuces CEAtesques, et fait face aux séries noires en gardant le sourire !
- Les « métallos », Stéphane REBOUL, Nicolas ROBERT, et Paul BINET, sans qui on n'aurait pas d'échantillons à étudier. J'ai apprécié nos conversations de café ou du soir ! Et un merci spécial à Paul pour avoir fait ton possible pour le banc DECRIR !
- Notre expert international « maison », Jean NOIROT, qui connaît les réponses à presque toutes les questions.
- L'équipe SIMS, Ingrid ROURE et Philippe BIENVENU : même si je n'ai pas eu l'occasion de faire des manips au SIMS (à mon grand regret évidemment), je vous remercie de votre soutien constant, en particulier pour les épisodes « perdu-de-vue écran », « votez Cloé », ou encore « Enrico Macias » (que je ne remercie pas d'avoir écrit une chanson si entêtante).
- Morgane ROCHEDY, qui me précède d'une semaine, avec qui j'ai partagé bien des choses ; des états d'âmes aux clios, en passant par les pique-niques, les plans sur les comètes, les recettes de cuisine, les réunions avec les partenaires, les astuces du quotidien, les formulaires CEA, la pluie et le beau temps, et les mikados.
- Mes « co-bureau » de la fameuse pièce 147, Rébecca DOWEK, 3^{ème} comparse des thèses mikados, avec qui j'ai connu de grands fous rires (à quand Titanic 2 ?), et Mathieu ANGLERAUD, docteur en devenir, que je ne vais plus pouvoir embêter aussi souvent (tu vas t'ennuyer dis donc !).
- Les postdocs, David REYES, notre critique pizza et chocolat-testeur, et Antoine PETIT, le montagnard que notre émerveillement devant 3 cm de neige fait rire.
- Corine FARNEAUD-PASQUIER, Emilie CHANCRIN, et Patricia LECLUYSE pour leur aide salutaire dans toutes les démarches administratives (on ne se rend pas compte de ce que c'est avant d'y être confronté).
- Nos chefs de labo, Gérald JOMARD, et Jérôme LAMONTAGNE avant lui, d'avoir suivi cette thèse.

Plus globalement, je remercie tous ceux de l'INB 55 LECA-STAR qui ont suivi d'une manière ou d'une autre cette thèse. En particulier, Héloïse MIGNEREY grâce à qui l'on sait maintenant ce qui se passe si l'on mange (malencontreusement, cela va sans dire) un échantillon. Ludovic BASSET et Frédéric NGUYEN, que j'ai fait suer avec mes allers-retours d'échantillons radioactifs de dernière minute. Les discussions de couloirs/café/bureaux avec Julien HAUTEFEUILLE, Jordan DURAND, Lawrence HALLADJIAN, Aurélien SOLAZZI... et tous les autres (à ceux qui liront ces remerciements, j'espère que vous ne m'en voudrez pas de ne pas nommer tout le monde). Les expressions typiquement « LECA-STARiennes » vont me manquer (les « tu me retournes ? », « le E06 est en C11 ? Non, il a été descendu par la navette », « je dois voir l'ISU. C'est une FMI ? C'est pour la FASIT. », etc...).

Je souhaite également remercier Denis MENUT de SOLEIL, qui nous a amené sur MARS et suivi sur ID11 (comment fais-tu pour dormir si peu et être en pleine forme le matin ?).

Comme promis (Vincent KLOSEK), j'en profite aussi pour remercier les amateurs d'histoires romantiques, les soutiens amicaux et autres curieux en tout genre, qui ont voté sur YouTube pour ma vidéo de vulgarisation « Coup de foudre en réacteur nucléaire ».

Je remercie tous les amis qui ont suivi cette thèse de près, et d'autres de plus loin :

...depuis le CEA et ses environs : Allan (alors c'est bien fini ?), Didier et Vincent (les modélisateurs), Benjamin (mon « filleul » de mon âge qui joue de malchance avec le sourire), Jimmy, Hugo et Kélian (grâce à qui j'ai bien rigolé au 315)...

...depuis Marseille : Clémence et Jonathan (mes complices de master), Elie (mon conseiller particulier), Jérémy (on en a fait du chemin)...

...depuis la région parisienne : Rébecca (qui m'emmène au pôle nord, ou presque), Christala (et son beau sourire), Quentin (le temps passe décidément trop vite), Bertrand (vas-tu lire le manuscrit ?), Oliver (le vieillard pas sage)...

...depuis la Normandie : Ronan (le mécano fibien), et Charlène (qui me connaît trop bien)...

...depuis l'Allemagne : Hannes (mon ami d'Outre-Rhin qui m'a fait découvrir la Johannisbeer Likör et le Lindy Hop)...

...depuis l'Algérie : Selma (qui me parle de chercheuses comme des supers héros)...

...depuis les Etats-Unis : l'insaisissable et pétulante Myriam...

Enfin, mes derniers remerciements vont à ma famille, qui l'air de rien, m'a soutenue et supporté tout au long de ces années. Mes parents et les frangin.e.s, Eliott, Jade et Thelme : c'est bon d'être entouré ! Et les mots manquent pour exprimer toute ma gratitude de m'avoir enveloppé de votre amour indéfectible.

“ Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées.”

— Marie Curie

SOMMAIRE

Introduction.....	11
Chapitre I – Revue bibliographique.....	13
1. Nucléaire civil et réacteurs	14
1.1 Quelques notions de physique nucléaire.....	14
1.1.1 Rayonnements et radioactivité.....	14
1.1.2 Principe de la fission	14
1.1.3 Les défauts d’irradiation	15
1.1.4 Vocabulaire et unités du nucléaire	17
1.2 Les réacteurs à eau pressurisée.....	17
1.2.1 Généralités.....	17
1.2.2 Le crayon combustible	18
1.3 Problématique : l’interaction pastille-gaine.....	21
1.4 Conclusion de la partie.....	24
2. Matériaux hors et sous irradiation	24
2.1 Caractéristiques et propriétés des matériaux hors irradiation.....	24
2.1.1 Zirconium	24
2.1.2 Zircône	26
2.1.3 Dioxyde d’uranium.....	27
2.2 Comportement des matériaux en conditions réacteur (pression et température) hors irradiation	28
2.2.1 Oxydation des alliages zirconium.....	28
2.2.2 Réactivité entre U, O et Zr	30
2.2.3 Interdiffusion U/Zr hors irradiation	33
2.3 Caractéristiques et propriétés des matériaux sous irradiation.....	36
2.3.1 La gaine	36
2.3.2 La zircône	36
2.3.3 Le combustible.....	41
2.3.4 Interdiffusion U/Zr et U/ZrO ₂ sous irradiation.....	43
2.4 Conclusion de la partie.....	44
3. L’accrochage pastille gaine.....	45
3.1 Des interfaces aux morphologies et aux microstructures particulières	45
3.1.1 Interface Zr ZrO ₂	45
3.1.2 Interface ZrO ₂ UO ₂	50
3.1.3 Produits de fission.....	56
3.2 Caractérisations mécaniques de l’accrochage pastille-gaine.....	59
3.2.1 Adhésion et accrochage.....	59
3.2.2 Dureté et module de Young.....	59
3.3 Conclusion de la partie.....	64
4. Conclusion du chapitre.....	64
Chapitre II – Matériaux et techniques.....	65
1. Les échantillons.....	66
1.1 Zircône non-irradiée : Y-TZP.....	66
1.2 Echantillons irradiés : crayons combustibles UO ₂ standard	67

1.2.1	BU37.....	67
1.2.2	BU61.....	68
1.3	Echantillons irradiés : crayons combustibles UO ₂ dopé Cr avec gainage M5 _{FRAMATOME}	69
1.3.1	BU50.....	69
1.3.2	BU63.....	70
1.4	Conclusion de la partie.....	71
2.	<i>Les interactions rayonnement-matière</i>	71
2.1	Les différents types d'interactions.....	71
2.2	Diffraction	72
2.2.1	La cristallographie de l'interface PG : géométrie des systèmes cristallins	72
2.3	Conclusion de la partie.....	74
3.	<i>Labo chaud : un environnement particulier.....</i>	75
3.1	Présentation du LECA-STAR/LCPC.....	75
3.2	Préparation métallographique des échantillons.....	76
3.3	Conclusion de la partie.....	77
4.	<i>Techniques d'analyses électroniques.....</i>	77
4.1	Microsonde électronique (EPMA).....	77
4.1.1	Principe	77
4.1.2	Instrument	78
4.2	Microscope Electronique à Balayage (MEB) et sonde ionique focalisée (FIB)	78
4.2.1	Principe	78
4.2.2	Instrument	78
4.2.3	Préparation de lames MET.....	79
4.2.4	Examens de tomographie 3D par MEB-FIB	80
4.2.5	Analyse d'images	81
4.3	Microscope Electronique en Transmission (MET).....	81
4.3.1	Principe et instrument	82
4.3.2	Cas de la diffraction électronique	83
4.3.3	Mise en évidence des cavités.....	85
4.4	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	86
4.5	Conclusion de la partie.....	88
5.	<i>Rayonnement X synchrotron</i>	88
5.1	Diffraction des rayons X (DRX)	89
5.1.1	Principe général	89
5.1.2	Figure de diffraction et diagramme de diffraction.....	89
5.1.3	Analyse des diagrammes de diffraction	89
5.1.4	Configurations possibles de DRX.....	90
5.2	Tomographie par rayons X synchrotron	91
5.2.1	Synchrotron	91
5.2.2	Tomographie par DRX et SFX synchrotron (XRD/XRF-CT)	91
5.2.3	Echantillons et porte-échantillon pour synchrotron.....	92
5.2.4	SOLEIL – ligne MARS.....	95
5.2.5	Diffraction des rayons X sur synchrotron – échantillon BU61	96
5.3	Conclusion de la partie.....	97
6.	<i>Essais mécaniques</i>	97
6.1	Nanoindentation.....	97
6.1.1	Modèle d'Oliver et Pharr	98

6.1.2	Instrument et protocole des essais.....	100
6.1.3	Calibration.....	102
6.2	Conclusion de la partie.....	104
7.	<i>Conclusion du chapitre.....</i>	<i>104</i>
	Chapitre III – Résultats expérimentaux	105
1.	<i>Caractérisations microstructurales de l’interface pastille-gaine.....</i>	<i>106</i>
1.1	Micrographies 2D au MEB-FIB	106
1.1.1	BU37.....	106
1.1.2	BU61.....	109
1.2	Tomographies 3D par coupes sériées au MEB-FIB.....	110
1.2.1	BU37.....	110
1.2.2	BU50.....	112
1.2.3	BU61.....	115
1.3	Micrographies MET	120
1.4	Conclusion de la partie.....	121
2.	<i>Caractérisations physico-chimiques de l’interface pastille-gaine</i>	<i>122</i>
2.1	Examens à la microsonde.....	122
2.1.1	Détermination du taux de combustion local	122
2.1.2	Profils chimiques de l’interface PG	124
2.2	Analyse EDX en MET	129
2.2.1	BU37.....	130
2.2.2	BU61.....	135
2.3	Conclusion de la partie.....	142
3.	<i>Phases : diffraction électronique par MET.....</i>	<i>142</i>
3.1	BU37.....	143
3.2	BU61.....	144
3.3	Conclusion de la partie.....	146
4.	<i>Propriétés mécaniques de l’interface pastille-gaine</i>	<i>147</i>
4.1	Essais de nanoindentation	147
4.2	Dureté et module de Young du BU61	148
4.3	Conclusion de la partie.....	150
5.	<i>Conclusion du chapitre.....</i>	<i>150</i>
	Chapitre IV – Discussions	153
1.	<i>La zirconne</i>	<i>154</i>
1.1	Croissance de la zirconne.....	154
1.2	Taille et forme des grains.....	156
1.2.1	Comparaison avec la littérature.....	156
1.2.2	Evolution des grains équiaxes	159
1.3	Structure de la zirconne	162
1.3.1	Phases	162
1.3.2	Paramètres de maille	164
1.4	Produits de fission.....	166
1.4.1	Implantation des produits de fission	166
1.4.2	Distribution des produits de fission	170

1.4.3	Constitution des produits de fission	172
1.4.4	Bulles.....	174
1.5	Conclusion de la partie.....	176
2.	Mécanique de l'interface pastille-gaine	177
2.1	Dureté et module de Young	177
2.1.1	Propriétés mécaniques et microstructures.....	177
2.1.2	Comparaison avec la littérature.....	180
2.2	Effet des produits de fission sur les propriétés mécaniques	183
2.3	Conclusion de la partie.....	184
3.	Interaction ZrO_2/UO_2.....	184
3.1	Interdiffusion	184
3.1.1	Modélisation	184
3.1.2	Littérature de l'interface PG	185
3.1.3	Une question d'échelle	186
3.2	Formation des circonvolutions	192
3.3	Critère d'accrochage	194
3.4	Conclusion de la partie.....	196
4.	Conclusion du chapitre.....	196
	Conclusions & Perspectives.....	199
	Références.....	203

INTRODUCTION

Pour bien débuter.

En France, environ 70% en moyenne de l'électricité produite chaque année est d'origine nucléaire. Afin d'améliorer la performance et le niveau de sûreté des réacteurs, des études sont menées sur les différents composants des Réacteurs électronucléaires à Eau Pressurisée (REP), et en particulier sur les crayons combustibles en conditions nominale, incidentelle et accidentelle de fonctionnement. Cet élément crucial est principalement constitué de pastilles combustible cylindriques conditionnées dans une gaine en alliage à base de zirconium, qui constitue la première barrière de confinement. Au cours de sa vie en réacteur, le crayon combustible subit des modifications induites par son environnement du fait qu'il soit notamment soumis à des conditions extrêmement sollicitantes d'irradiation, de haute température et de haute pression. C'est pourquoi il fait l'objet de nombreuses recherches, en particulier concernant le comportement de la gaine et son interaction avec le combustible.

La corrosion externe de la gaine par l'eau du réacteur a été, et est encore aujourd'hui, l'objet de nombreux travaux, étant donné que la croissance excessive de la couche d'oxyde sur la surface externe de la gaine et l'hydruration interne du matériau peuvent s'avérer limitantes vis-à-vis de l'objectif d'accroître le temps de séjour en réacteur des crayons. La gaine est également soumise à une oxydation sur sa face interne par contact avec le combustible oxyde. Plus précisément, le gonflement des pastilles de combustible sous irradiation qui est concomitant au fluage de la gaine, conduit à la fermeture du jeu initial de fabrication entre ces deux matériaux. La mise en contact qui en résulte entraîne alors l'oxydation de la face interne de la gaine. Un « accrochage » physico-chimique dans un premier temps, puis mécanique dans un second temps, se produit alors entre la gaine et le combustible. Jusqu'à présent ces phénomènes d'oxydation en face interne de la gaine et d'accrochage avec le combustible ont été peu étudiés. Les travaux présentés dans cette thèse ont pour but d'apporter des éléments de connaissance aux mécanismes régissant cette interaction entre le combustible et la gaine, à différentes échelles, et leurs conséquences sur les propriétés mécaniques de l'interface pastille-gaine.

Une première partie bibliographique décrit synthétiquement des notions de base du nucléaire qui seront ensuite utilisées tout au long de ce manuscrit, le fonctionnement général d'un REP, et les différents éléments constituant le cœur du réacteur. Cette partie s'intéresse également aux comportements des matériaux-clefs de cette étude, le zirconium, la zircone et le dioxyde d'uranium en conditions de pression et température représentatives de celles du réacteur, hors et sous irradiation. Enfin, la zircone interne et ses interfaces singulières avec la gaine et le combustible sont abordées plus précisément.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des différents échantillons de cette étude, des techniques expérimentales utilisées, avec une description du principe d'analyse, de l'instrumentation, des protocoles d'acquisition et de la méthodologie de traitement des résultats.

La troisième partie présente de manière factuelle l'ensemble des résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse au niveau de l'interface pastille-gaine, classés suivant quatre thématiques : les caractérisations microstructurales, les caractérisations physico-chimiques, l'observation des phases, et les essais mécaniques de nanoindentation.

Enfin, la dernière partie s'intéresse à la discussion des résultats et leur confrontation à des modèles existants. Pour ce faire, ce chapitre est articulé autour de l'étude de la zircone elle-même, puis des propriétés mécaniques de l'interface pastille-gaine, et enfin plus spécifiquement de l'interaction entre la zircone et le combustible.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre présente quelques éléments nécessaires à la compréhension du domaine du nucléaire, le fonctionnement général d'un réacteur à eau pressurisée, et ses composants. Les comportements du zirconium, de la zircone et du dioxyde d'uranium en conditions de pression et température réacteur, hors et sous irradiation sont abordés. Enfin, la zircone à l'interface pastille-gaine et ses interfaces font l'objet de la dernière partie.

1. Nucléaire civil et réacteurs

1.1 Quelques notions de physique nucléaire

1.1.1 Rayonnements et radioactivité

Un rayonnement est une émission d'énergie et/ou un faisceau de particules. Il s'agit plus précisément de l'énergie libérée par les atomes quand ils se déplacent ou changent d'état.

Certains rayonnements (X et γ) sont dits ionisants car ils émettent des « rayons » d'énergies suffisantes pour transformer les atomes qu'ils traversent en ions ; ce qui peut rendre la matière instable.

Un atome instable (naturellement ou suite à une exposition à un rayonnement), tend à se stabiliser en émettant spontanément différents rayonnements :

- Rayonnement α : perte de protons et de neutrons (émission de ${}^4_2\text{He}$) ;
- Rayonnement β^- ou β^+ : transformation d'un neutron en proton ou inversement ;
- Rayonnements X et γ : émission de photons.

On parle alors de « radionucléide » (ou « nucléide radioactif », « isotope radioactif », « radio-isotope ») pour désigner cet atome, c'est-à-dire le nucléide instable d'un élément qui se désintègre spontanément en émettant un rayonnement.

Cette capacité à émettre un rayonnement spontané s'appelle la radioactivité. Plus généralement, on désigne sous ce terme l'émission de rayonnements accompagnant la désintégration d'un élément instable ou le phénomène de fission nucléaire.

On parle de « désintégration radioactive » lorsqu'intervient la transformation d'un noyau instable en un noyau stable ou instable au cours de laquelle le nombre et la nature des nucléons du noyau sont modifiés. Le temps nécessaire pour la désintégration naturelle de la moitié des atomes d'un échantillon d'un nucléide radioactif est appelé « période » ou « temps de demi-vie » (noté $T_{1/2}$). La période constitue une propriété caractéristique de chaque isotope radioactif.

1.1.2 Principe de la fission

La fission est la division d'un noyau lourd en **fragments de fission** (« FF ») dont les masses sont du même ordre de grandeur (fig. I.1). Cette transformation, qui est un cas particulier de désintégration radioactive de certains noyaux lourds, dégage une quantité importante d'énergie et est accompagnée par l'émission de neutrons et de rayonnements. La fission des noyaux lourds dits « fissiles » peut être induite par une collision avec un neutron.

La fission produit des neutrons qui peuvent entrer à leur tour en collision avec d'autres atomes. Ainsi, la réaction s'auto-entretient puisque la première réaction engendre une série de réactions : on parle alors de réaction en chaîne.

Les **produits de fission** (« PF ») regroupent les nucléides générés soit directement par la fission nucléaire, soit indirectement par la désintégration des FF.

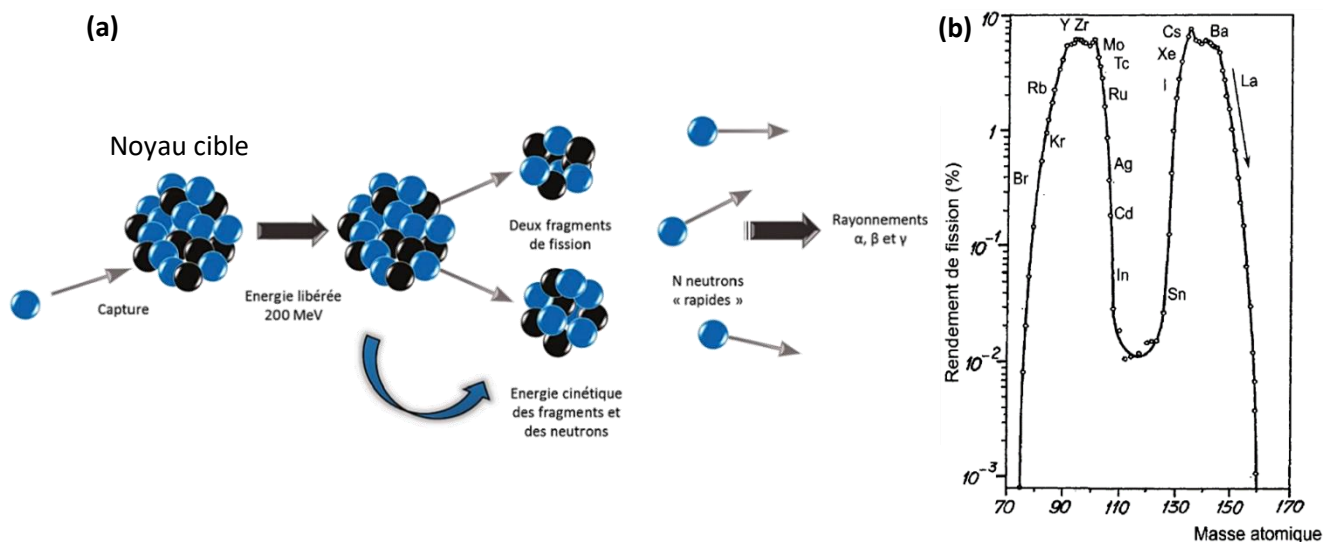
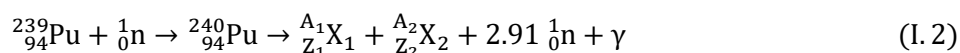
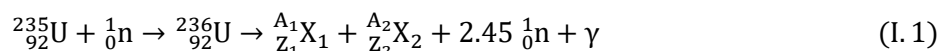


Figure 1.1. a) Schéma du principe de la fission nucléaire [1] et b) Espèces chimiques produites lors de la fission et leur rendement de fission en ²³⁵U [2].

Tous les éléments ne peuvent pas être utilisés pour réussir une fission. En effet, il faut des éléments dits « fertiles » et « fissiles » pour obtenir une réaction nucléaire. Les éléments fertiles ont des noyaux qui engendrent des noyaux fissiles lorsqu'ils absorbent des neutrons (tel que le ²³⁸U et le ²³²Th). Les éléments fissiles peuvent quant à eux subir la fission à proprement parler par absorption de neutrons (principalement le ²³⁵U, le ²³³U, le ²³⁹Pu et le ²⁴¹Pu).

Dans le cas du ²³⁵U (I.1) et du ²³⁹Pu (I.2) (les éléments les plus utilisés dans l'industrie nucléaire), leurs réactions de fission nucléaire respectives sont :



avec n un neutron, X_i un fragment de fission d'espèce i, A_i le nombre de nucléons et Z_i le numéro atomique de l'espèce i, et γ un photon gamma.

L'énergie libérée lors de la fission est décrite dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Répartition de l'énergie libérée lors d'une fission d'un noyau de ²³⁵U selon [3].

Energie cinétique des PF (MeV) :	165
Energie cinétique des neutrons émis (MeV) :	5
Rayonnement γ (MeV) :	12
Rayonnement β (MeV) :	8
Energie des antineutrinos (MeV) :	12
Energie moyenne totale libérée par une fission nucléaire de ²³⁵ U (MeV) :	202

1.1.3 Les défauts d'irradiation

Les matériaux, lorsqu'ils sont soumis aux irradiations, vont être modifiés. En effet, l'irradiation induit une interaction particule-matière conduisant à la formation de nombreux défauts. Le mécanisme est relativement simple : une particule incidente (neutron, proton, électron, ions) « percute » un atome constituant le matériau.

selon le modèle des chocs élastiques et inélastiques, entraînant respectivement une cascade de déplacements dans le réseau cristallin et un échauffement de la matière.

Les collisions inélastiques ne conservent pas l'énergie cinétique. Elles correspondent à l'interaction entre les nuages électroniques de la particule incidente et de la cible, ce qui produit un échauffement important par dissipation sous forme d'énergie thermique.

Une collision élastique conserve l'énergie cinétique. On peut illustrer ce phénomène par le billard : une boule qui percute une autre lui communique une partie de son énergie cinétique permettant ainsi la mise en mouvement de cette dernière. Ici, la particule entre en collision avec un atome cible, ce qui entraîne un transfert d'énergie cinétique. Si l'énergie transmise est supérieure à l'énergie de liaison, il y a alors déplacement de l'atome de sa position initiale dans la maille pour former une paire de défauts de Frenkel (lacune + interstitiel). Ce tout premier atome est appelé PKA (« Primary Knocked-on Atom »), et il peut alors interagir avec le reste de la maille en conduisant au déplacement en chaîne d'autres atomes (on parle alors de cascades) s'il possède une énergie cinétique suffisante. La cascade s'achève lorsque l'énergie cinétique communiquée devient trop faible pour permettre la mobilité d'un atome supplémentaire (fig. I.2).

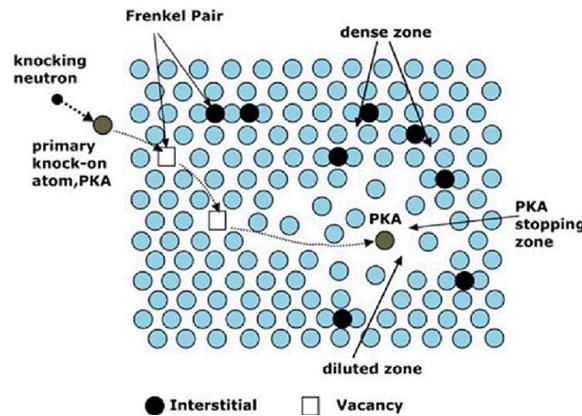


Figure I.2. Schéma d'une cascade de déplacements [4].

Il s'agit d'un processus irréversible et extrêmement rapide ($\sim 10^{-12}$ s). Une partie des paires de défauts se recombinent presque immédiatement après leur création. La concentration en interstitiels diminue car ceux-ci sont alors piégés par les puits (surface, joints de grains, dislocations, précipités, cavités), tandis que, comparativement, la concentration en lacunes augmente jusqu'à atteindre un état quasi-stationnaire de sursaturation. Les lacunes sont alors consommées par les puits dans un second temps. L'évolution des défauts au cours du temps est résumée sur la figure I.3.

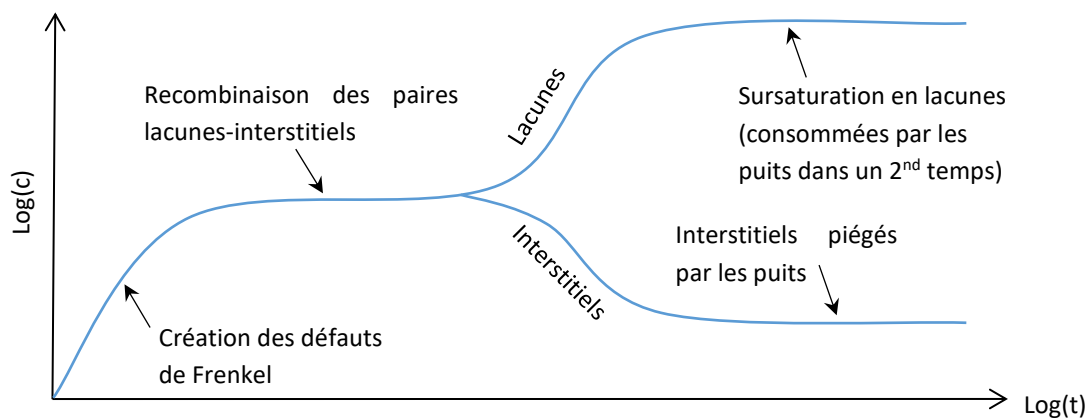


Figure I.3. Evolution de la concentration des défauts de Frenkel au cours du temps [5].

1.1.4 Vocabulaire et unités du nucléaire

Le niveau d'irradiation d'un combustible est caractérisé par son **taux de combustion** (« **burnup** » ou BU en anglais). Au sens propre, il correspond au pourcentage d'atomes lourds (uranium et plutonium) ayant subi la fission pendant une période donnée. Il s'agit donc plus globalement de l'énergie totale libérée par unité de masse dans un combustible nucléaire. Couramment utilisé pour évaluer la quantité d'énergie thermique par unité de masse de matière fissile obtenue en réacteur entre le chargement et le déchargement du combustible, il s'exprime généralement en giga- ou mégawatts-jour par tonne de métal lourd initial (MWj/tMI ou GWj/tU le plus souvent).

L'**activité** d'une substance radioactive se réfère au nombre de transitions nucléaires spontanées par unité de temps au sein d'un radionucléide ou d'un mélange de radionucléides. Elle s'exprime en becquerel (Bq), qui correspond au nombre de désintégrations par seconde dans ce volume.

Pour évaluer les dommages induits par l'irradiation, l'unité utilisée s'appelle le **dpa** (pour « déplacement par atome ») qui correspond au nombre de fois (en moyenne) qu'un atome a été déplacé de sa position cristallographique initiale.

1.2 Les réacteurs à eau pressurisée

1.2.1 Généralités

Un Réacteur à Eau Pressurisée (« REP ») appartient à la famille des « Réacteurs à Eau Légère » (REL, avec les réacteurs à eau bouillante ou « REB ») qui utilisent l'eau liquide comme caloporteur. Il s'agit d'un réacteur à neutrons lents (neutrons ralentis par un modérateur) qui entraînent la réaction en chaîne en entrant en collision avec le combustible (pastilles de dioxyde d'uranium la plupart du temps). La chaleur issue de cette réaction chauffe le caloporteur, c'est-à-dire dans le cas d'un REP, de l'eau à 285°C pressurisée à environ 155 bar (afin d'éviter l'ébullition) qui est chauffée jusqu'à 330°C en sortie du circuit fermé primaire. Ce circuit passe dans un générateur de vapeur afin d'échanger la chaleur avec le circuit secondaire, dont le rôle est de faire fonctionner des turbines reliées à un alternateur à l'origine de l'électricité. Le circuit secondaire est quant à lui refroidi par un grand débit d'eau froide circulant dans le circuit tertiaire, ou de refroidissement, soit directement par la source d'eau à proximité de la centrale (fig. I.4.a), soit par un aéroréfrigérant (« cheminée », fig. I.4.b).

La cuve du réacteur (fig. I.4.c) contient l'ensemble des éléments indispensables au fonctionnement de la centrale et constitue la deuxième des trois barrières de sûreté qui empêche la dispersion des produits radioactifs contenus dans le combustible en cas d'accident.

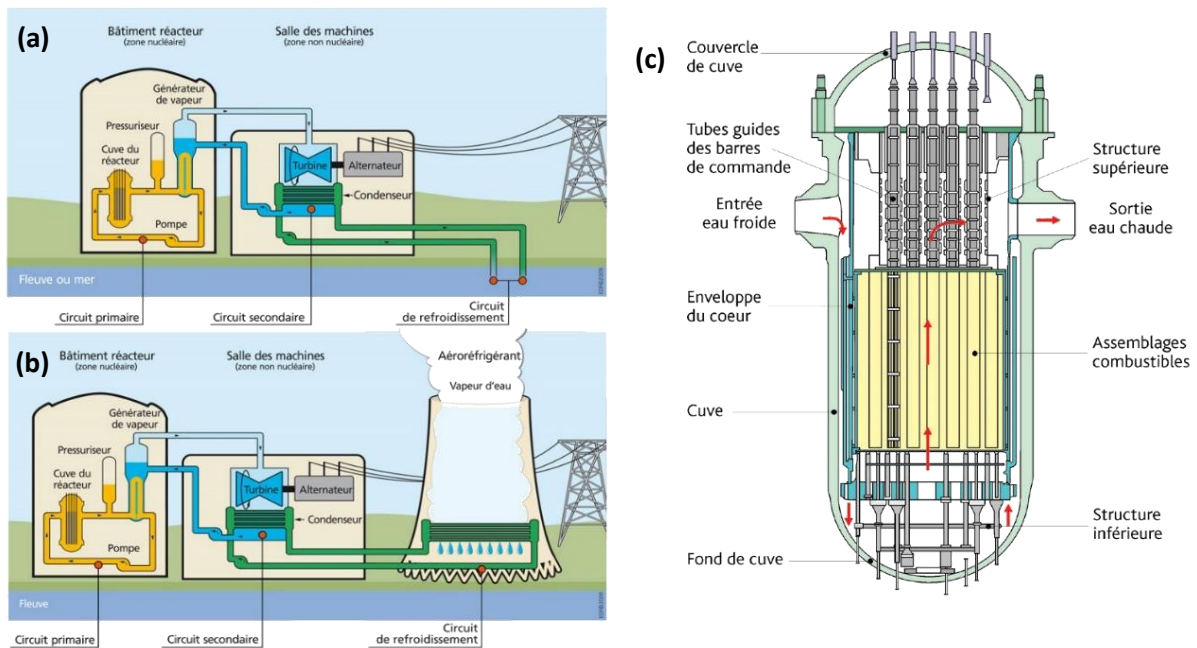


Figure 1.4. Schémas d'une centrale nucléaire a) sans et b) avec tour aéroréfrigérante, et c) Schéma d'une cuve d'un REP [6].

1.2.2 Le crayon combustible

Le « cœur du réacteur » est la partie constituée par les « assemblages combustibles » (fig. 1.5.a). Chaque assemblage (disposé selon une géométrie 17 x 17, dont chaque position est repérée suivant un identifiant alphanumérique) comporte 264 crayons combustibles, 24 tubes-guides pouvant contenir les crayons d'une grappe de commande et un tube central d'instrumentation. Le maintien des crayons est assuré par des embouts à chaque extrémité de l'assemblage, complétés par des grilles disposées régulièrement sur toute la longueur de l'assemblage [6].

Les « crayons combustibles » (fig. 1.5.b), d'une hauteur d'environ 4 m et 1 cm de diamètre, sont constitués de tubes en alliage de zirconium appelés gaines d'environ 600 μm d'épaisseur. La gaine des crayons combustibles constitue la première barrière de confinement.

A l'intérieur des crayons, sont empilées environ 256 pastilles de $\sim 8,2$ mm de diamètre et 14 mm de hauteur de dioxyde d'uranium (UO_2) dit « UOX » (pour « Uranium OXide » en anglais) ou d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium ($(\text{U,Pu})\text{O}_2$ appelé « MOX » (pour « Mixed OXide »), qui constituent le combustible nucléaire à proprement parler. 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, permettant de conserver un volume libre appelé « plenum » en haut de crayon. Ce volume libre forme une chambre d'expansion pour les gaz de fission relâchés au cours de l'irradiation du combustible. L'ensemble est scellé hermétiquement par soudage, et pressurisé avec de l'hélium (de 15 à 31 bars) 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 pastilles et gaine [1].

Les assemblages sont renouvelés partiellement (à hauteur de 30% environ) lors des arrêts programmés du réacteur tous les 12-18 mois [6].

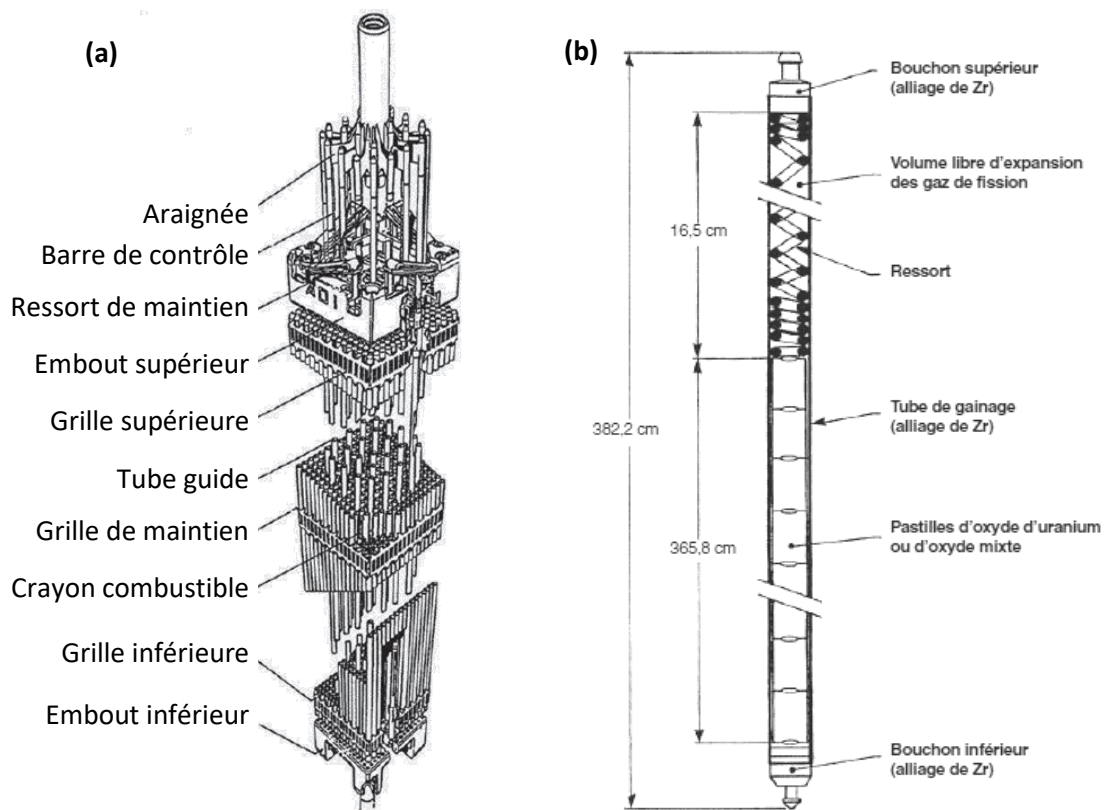


Figure 1.5. a) Dessin d'un assemblage combustible et b) schéma d'un crayon [7].

1.2.2.1 La gaine

La gaine a plusieurs rôles [7] :

- La transparence aux neutrons pour permettre la réaction nucléaire,
- Le maintien du combustible et des produits de fission (première barrière de confinement),
- L'évacuation de la chaleur produite par le combustible (conduction thermique),
- La résistance mécanique (sous pression à haute température, en milieu aqueux, sous irradiation),
- La résistance à la corrosion en toute situation normale de fonctionnement.

Le zirconium a été sélectionné comme base aux alliages utilisés pour la gaine des crayons en raison de sa transparence aux neutrons. Les compositions chimiques et les gammes de fabrication ont été optimisées afin d'améliorer la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques (notamment en fluage) des matériaux de gainage.

Les alliages actuellement les plus répandus pour le gainage des crayons des REP français sont le Zircaloy-4 (« Zy-4 ») et, plus récemment, le M5_{FRAMATOME} et le ZIRLO de Westinghouse. Bien que présentant de bonnes propriétés mécaniques, le Zy-4 possède une certaine tendance à s'oxyder et s'hydrurer de manière assez conséquente lors d'irradiations longues (au-delà de 50 GWj/tU). C'est pour ces raisons que le Zy-4 tend peu à peu à être remplacé dans le parc nucléaire par le M5_{FRAMATOME} qui a l'avantage d'être moins sensible à l'hydruration, et par le ZIRLO de Westinghouse afin de sécuriser les approvisionnements en combustible, en diversifiant les fournisseurs. Des assemblages combustibles de conception Westinghouse sont introduits de manière générique dans certains réacteurs.

La composition respective des différents alliages est donnée dans le tableau I.2 ci-dessous.

Tableau I.2. Composition des alliages à base de zirconium couramment utilisés pour le gainage des crayons combustibles des REP (en %m) et leur état métallurgique.

	%Sn	%Fe	%Cr	%Nb	%O	Etat métallurgique
Zy-4	1,2-1,7	0,18-0,24	0,07-0,13	0	1000-1500 ppm	Détendu
M5_{FRAMATOME}	0	3-5.10 ⁻⁴	0	1,0		Recristallisé
ZIRLO	0,96	0,1	0	0,99		Détensionné

Les différents éléments d'alliages permettent d'améliorer les propriétés de la gaine. En effet, dans le Zircaloy-4, l'ajout d'étain augmente la tenue au fluage de la gaine, et le fer avec le chrome sous forme de précipités intermétalliques nanométriques, améliore la résistance à la corrosion. Le M5_{FRAMATOME} et le ZIRLO intègrent quant à eux du niobium qui a pour effet d'améliorer la résistance à la corrosion aqueuse et à l'hydruration de la gaine par rapport au Zy-4 (d'où l'intérêt de remplacer ce dernier par ces alliages) sans détériorer les propriétés mécaniques de la gaine, permettant ainsi un gain sur le temps de séjour en réacteur.

1.2.2.2 La pastille combustible

Le combustible couramment utilisé dans les réacteurs actuels est constitué de pastilles céramiques de dioxyde d'uranium UOX $UO_{2\pm x}$ et de MOX $(U_{1-y}, Pu_y)O_{2\pm x}$. Ces matériaux sont polycristallins monophasés.

Les pastilles UOX sont composées de deux isotopes de l'uranium : ²³⁸U (fertile) et ²³⁵U (fissile) avec un enrichissement de 3 à 5 %m en ²³⁵U car celui-ci est trop peu abondant naturellement (environ 0,7 %m de ²³⁵U dans l'uranium naturel).

Dans le cas du MOX, le plutonium n'existant pas naturellement, celui utilisé est issu des désintégrations de l'uranium et extrait de combustibles usagés (UOX) traités par ORANO à l'usine de La Hague. La teneur en Pu dans ces pastilles est de l'ordre de 5-10 %m.

La densité des pastilles est de l'ordre de 95% de leur densité théorique, ce qui est suffisamment élevé pour conserver une certaine stabilité en REP tout en permettant le gonflement sous irradiation.

La microstructure des pastilles d'UOX industrielles est relativement homogène avec des grains équiaxes de taille proche de 10 µm. En ce qui concerne le MOX, la microstructure est inhomogène avec des amas riches en Pu dans la matrice d'UO₂.

Les pastilles combustibles possèdent également une géométrie particulière, optimisée tant pour la fabrication des crayons combustibles, que pour leur comportement et leur impact sur la gaine en fonctionnement dans le réacteur, comme le montre la figure I.6. Plus précisément, les pastilles combustibles sont mises en forme et frittées de manière à présenter un évidement hémisphérique à chaque extrémité afin d'accommoder les déformations des pastilles en réacteur. Elles sont également chanfreinées pour faciliter leur introduction dans la gaine et limiter les contraintes induites localement dans la gaine après contact.

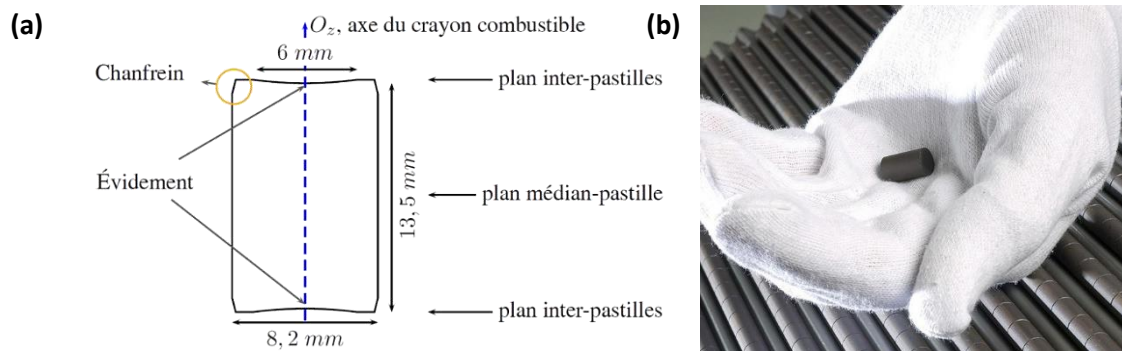


Figure 1.6. a) Schéma d'une pastille de combustible [8], et b) photographie de pastilles d'UO₂ [9].

1.3 Problématique : l'interaction pastille-gaine

Au cours de sa vie en réacteur, l'assemblage combustible est soumis à de nombreuses modifications induites par l'environnement particulier (pression et température), ainsi que l'irradiation.

Il existe un fort gradient de température aux interfaces qui se traduit par une différence de température entre la paroi externe de la gaine et la périphérie du combustible de l'ordre de 300°C en régime nominal lorsque le jeu entre la gaine et le combustible est ouvert (fig. 1.7).

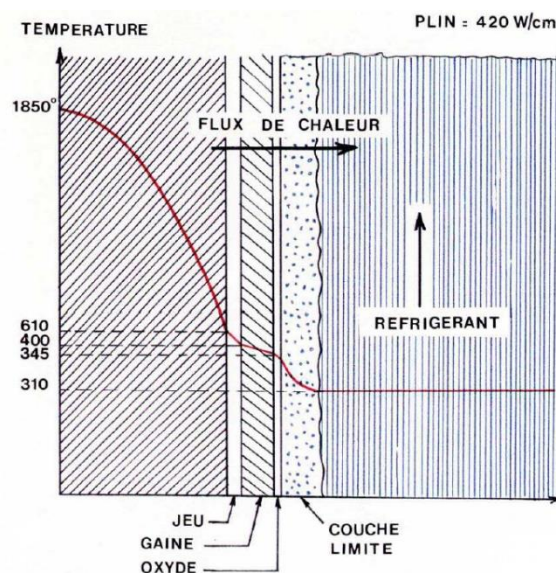


Figure 1.7. Schéma du profil de température « type » au niveau d'un crayon combustible [8].

Les différentes étapes des multiples phénomènes intervenant au cours de l'irradiation sont réunis sur la figure 1.8. Ainsi, il apparaît que les réactions de fission ont pour conséquence une augmentation du volume de la pastille (par gonflement et dilatation), ce qui contribue indirectement à l'accrochage pastille-gaine.

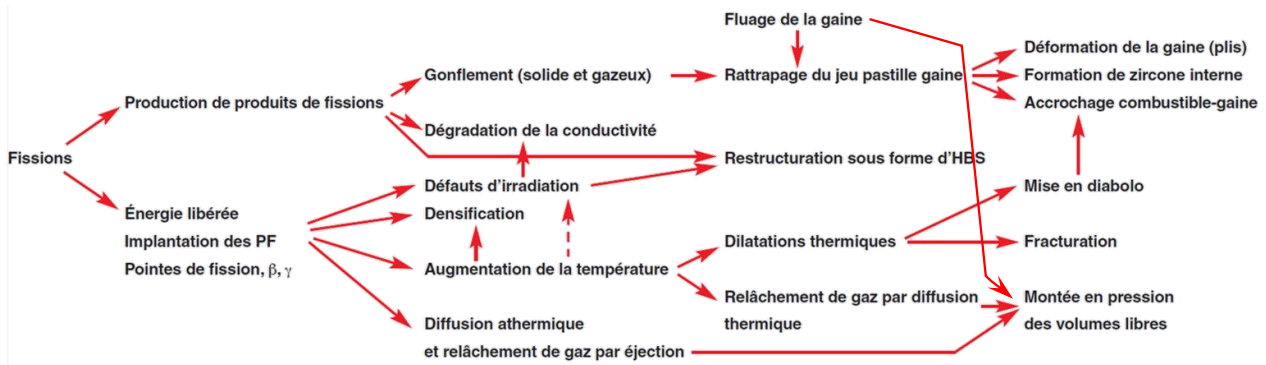


Figure I.8. Récapitulatif des principaux phénomènes intervenant dans le combustible REP sous irradiation [7].

Lors de l’irradiation, la géométrie de la pastille de combustible évolue comme le montre la figure I.9. Dès la première montée en puissance du réacteur, elle se fracture sous l’effet du gradient de température et se densifie (à cause des fissions en cours). Les fragments de pastille ainsi prennent une forme « en diablo » (fig. I.9.b). Au niveau du plan inter-pastilles, le diamètre apparent augmente fortement entraînant des points de contact avec la gaine. Au cours de l’irradiation, le combustible se restructure, et l’UO₂ accumule de nouveaux éléments issus des fissions, ce qui conduit au gonflement (solide et gazeux) de la pastille associé à une dilation thermique, jusqu’à fermeture du jeu avec la gaine, et ce parallèlement à la diminution du diamètre (externe et interne) de la gaine en alliage de zirconium par fluage, conduisant ainsi à la mise en contact des deux matériaux (fig. I.9.c) [7].

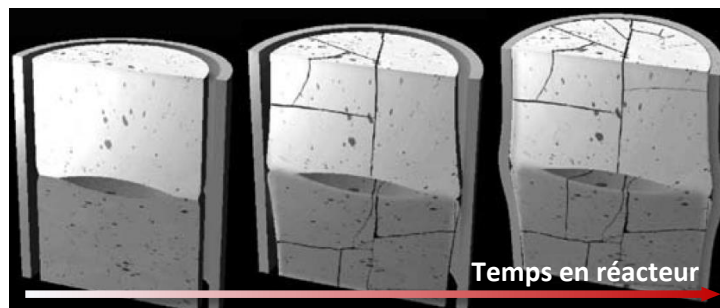


Figure I.9. Schématisation de la fracturation des pastilles, de la mise en diablo et de l’évolution du jeu entre les pastilles et la gaine au cours de l’irradiation [7].

Ce contact entraîne alors l’oxydation de la face interne de la gaine par la diffusion de l’oxygène issu du combustible UO₂.

D’abord locale avec la formation d’îlots ponctuels, la zircone ainsi créée tend à recouvrir entièrement la surface interne de la gaine avec la durée et le taux de combustion, jusqu’à former une couche continue de 6 à 10 µm d’épaisseur [1,10,11] (fig. I.10 et I.11).

À fort taux de combustion, une composante mécanique s’ajoute à l’interaction chimique entre la périphérie du combustible (restructurée dans une structure dite « HBS » pour « high burnup structure ») et la zircone formée en face interne de la gaine métallique. On observe alors la formation de protubérances, dites « circonvolutions », de manière concomitante à la restructuration de la périphérie de la pastille (fig. I.10).

Ces interactions, chimique et mécanique, donnent lieu au phénomène d’accrochage pastille-gaine, qui modifie alors les transferts thermiques et le comportement mécanique des crayons combustibles.

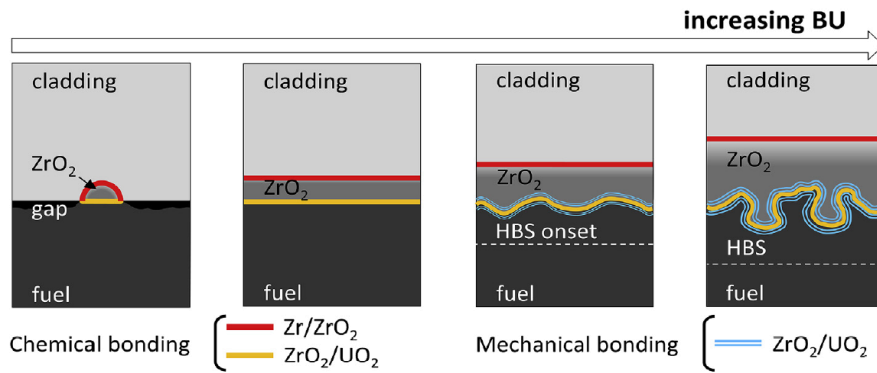


Figure I.10. Représentation schématique de l'évolution de l'accrochage chimiques et mécaniques à l'interface combustible/gaine avec le taux de combustion [10].

La formation de la zircone sur la face interne de la gaine ne peut être initiée qu'à la seule condition qu'il y ait contact entre la gaine et le combustible, c'est pourquoi les premiers îlots se forment au cours des deux premiers cycles en REP (auquel correspond un taux de combustion moyen de ~ 20 GWj/tU [4], fig. I.11). Cette condition permet d'en déduire que la diffusion de l'oxygène se fait selon un mécanisme de diffusion solide [11–13]. Il s'agit d'un processus relativement lent, à plus forte raison une fois la couche superficielle formée, puisqu'elle constitue une barrière de diffusion pour l'oxygène qui doit alors trouver de nouveaux chemins de diffusion pour atteindre l'interface métal/oxyde (M/O). Or, la zircone interne est soumise d'une part à l'irradiation neutronique, et d'autre part à l'irradiation par les produits de fission et fragments de fission qui s'implantent par recul. La création de défauts induits par l'implantation de ces éléments permettrait de créer des chemins de diffusion préférentiels pour l'oxygène, ce qui entraîne l'augmentation de la vitesse d'oxydation, favorisée par l'accumulation d'oxygène en périphérie du combustible avant le contact pastille-gaine (en raison des réactions de fission au niveau de la périphérie).

A partir d'environ 40 GWj/tU (3^{ème} cycle), la zircone s'étend jusqu'à recouvrir entièrement la gaine en une couche continue et homogène d'environ 8 μm d'épaisseur. L'accrochage est plus fort, et des grains de combustible restent accrochés à la zircone lors de la réouverture du jeu pastille-gaine à froid [1].

Toujours en augmentant le nombre de cycle, et donc le taux de combustion, on constate que la zircone continue de croître en s'entremêlant au combustible, conduisant à une interface extrêmement perturbée.

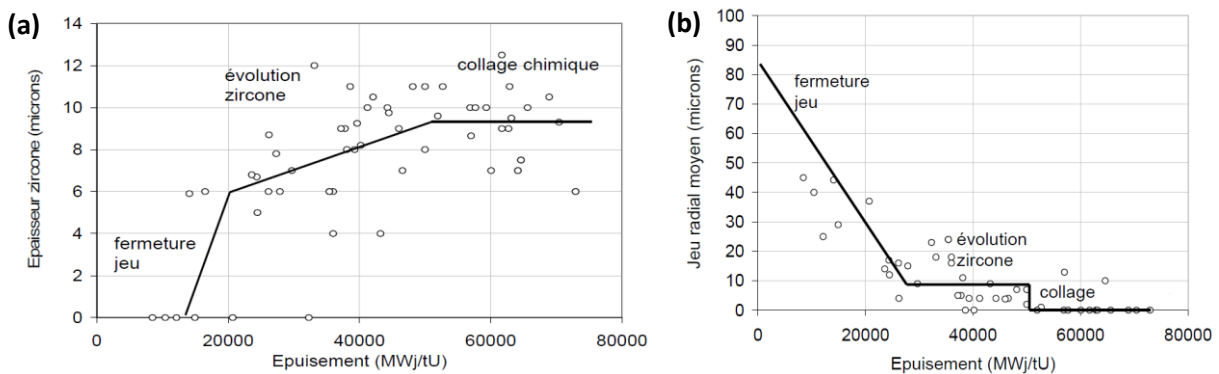


Figure I.11. a) Épaisseur de zircone interne et b) évolution du jeu radiale résiduel en fonction du taux de combustion selon [14].

Le « niveau » d'accrochage pastille-gaine en réacteur est d'importance vis-à-vis de sa rétroaction sur la sollicitation de la gaine et de la pastille combustible. En effet, la force d'ancrage pastille-gaine pourrait contribuer à limiter à fort taux de combustion le risque de réouverture du jeu pastille-gaine dû à l'accroissement de la pression interne, et à limiter le fluage thermique des gaines en situation de transport ou

d'entreposage des combustibles usés (lift off). Par ailleurs, progresser sur la connaissance des propriétés de l'interface pastille-gaine permettrait de mieux connaître l'état de conditionnement thermomécanique du crayon en fin d'irradiation de base, afin d'appréhender le comportement en conditions incidentelles et accidentelles en REP (ou en réacteur expérimental), ainsi que d'interpréter des mesures de perméabilité dans le cadre de la problématique du ballonnement de la gaine. Ces données sont nécessaires puisque la gaine constitue la première barrière de confinement.

Les conditions « standards » au sein d'un REP relatives aux matériaux de cette revue bibliographique sont réunies dans le tableau I.3.

Tableau I.3. Récapitulatif des « conditions réacteur » en température et en pression.

	Gaine externe	Gaine interne	Périphérie de la pastille
Température (°C)	310-360	400-430	500-610
Pression (MPa)	15,5	1,5-3,1	*

1.4 Conclusion de la partie

Cette partie a permis d'explicitier un certain nombre de notions de base pour le nucléaire. Force est de constater que les éléments composant un réacteur sont soumis à un environnement particulier, cumulant des températures relativement élevées, des matériaux sous forte pression, et soumis à un flux neutronique conduisant à différents phénomènes.

La problématique liée à l'interaction pastille-gaine (interface PG) a été abordée. Il apparaît que, sous irradiation, le crayon combustible évolue de par le gonflement solide du combustible (fort gradient de température et production de nouveaux éléments issus des fissions) concomitant au fluage de la gaine en zirconium. La mise en contact de ces deux matériaux conduit à la formation d'une couche de zircone à l'interface, qui peut entraîner un « accrochage » fort entre la gaine et le combustible.

Ces mécanismes impactent directement les propriétés des matériaux les constituant, ainsi que leur comportement sous irradiation.

2. Matériaux hors et sous irradiation

2.1 Caractéristiques et propriétés des matériaux hors irradiation

2.1.1 Zirconium

2.1.1.1 Le Zr et ses alliages

Le zirconium est un élément métallique de transition appartenant à la colonne IV du tableau périodique. En fonction des conditions environnementales, il peut se présenter sous une forme amorphe à très haute température et à forte pression, ou sous trois formes allotropiques : hexagonale compacte α -Zr et cubique centrée β -Zr, ou hexagonale ω -Zr (fig. I.12).

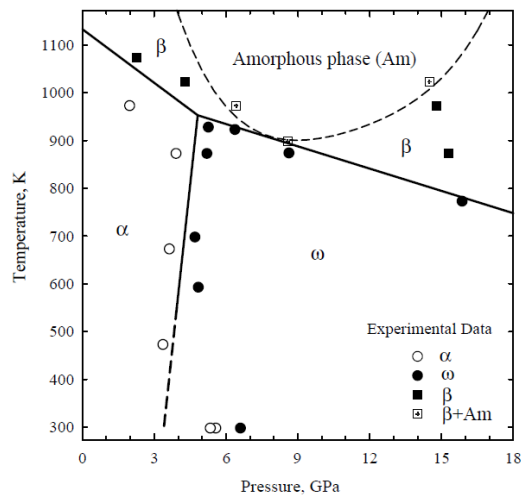


Figure I.12. Diagramme de phase du Zr en fonction de la pression et de la température selon [15].

Concernant les propriétés mécaniques des alliages de Zr, on peut noter un module d'élasticité E autour de 100-115 GPa, et une dureté H moyenne de 3 à 5 GPa à température ambiante [16–18], ainsi qu'un module de Poisson de 0,33 (phase α -Zr) [19].

2.1.1.2 Le système Zr-O

A pression atmosphérique, le zirconium est très stable et reste sous sa forme hexagonale α -Zr jusqu'à 863°C en absence d'oxygène, et à des températures encore plus élevées en présence d'oxygène. On peut en effet constater à l'aide du diagramme de phase binaire du système Zr-O (fig. I.13) que la forme α -Zr peut accepter jusqu'à près de 30% d'oxygène sur une large gamme de température (jusqu'à environ 2000°C) sans changement de phase (noté « α -Zr(O) »). Les atomes d'oxygènes occupent alors les positions interstitielles des sites octaédriques de la maille.

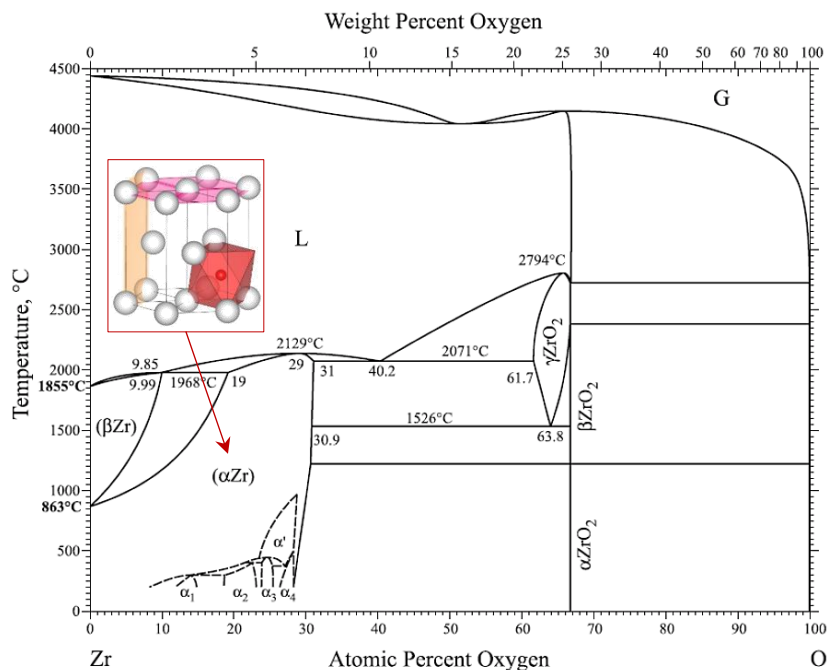


Figure I.13. Diagramme de phase du système Zr-O selon [1,17].

2.1.2 Zircon

Le dioxyde de zirconium ZrO_2 , appelé zircon, commence à se former lorsque la limite de solubilité de l'oxygène dans le zirconium est dépassée.

La structure cristallographique de la zircon dépend des conditions de température et de pression de l'environnement ambiant comme le montre le diagramme pression-température figure I.14.

A pression atmosphérique, la zircon peut se trouver sous trois formes selon la température :

- **Monoclinique $\alpha-ZrO_2$** (fig. I.15.a) jusqu'à environ 1200°C (structure la plus répandue naturellement),
- **Quadratique** (ou « **tetragonal** ») **$\beta-ZrO_2$** (fig. I.15.b) de 1200°C à environ 2400°C,
- **Cubique $\gamma-ZrO_2$** (fig. I.15.c) au-delà de 2400°C (jusqu'à 2700°C environ, température à laquelle la zircon se liquéfie).

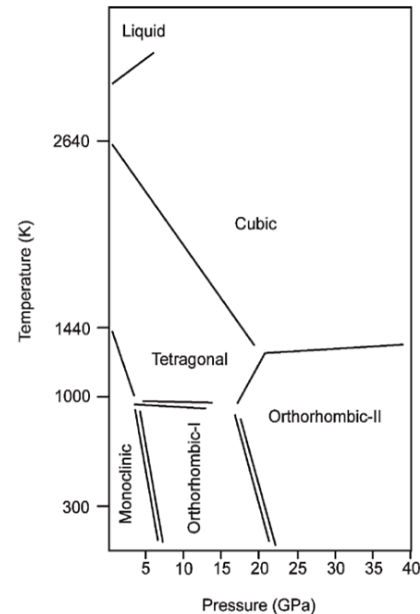


Figure I.14. Diagramme de phase P-T de la zircon [21].

Les caractéristiques cristallographiques de chacune de ces phases sont présentées dans le tableau I.4.

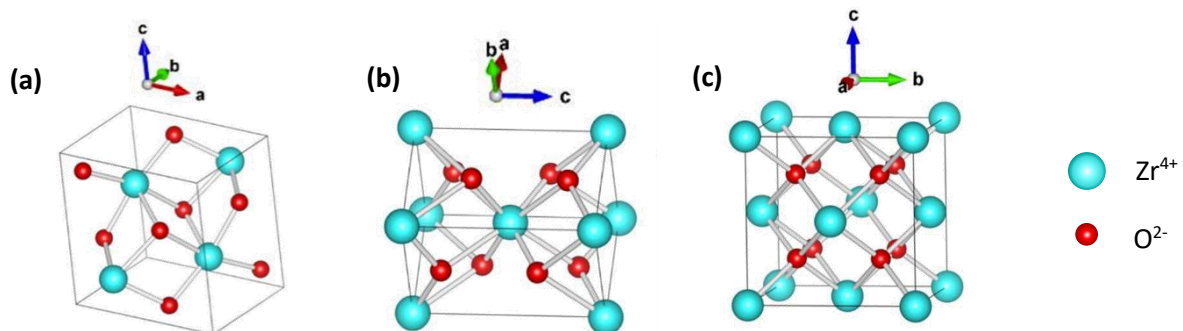


Figure I.15. Représentation des mailles cristallines de la zircon sous ses différentes phases : a) monoclinique, b) quadratique et c) cubique [22].

Tableau I.4. Caractéristiques cristallographiques des phases de la zircon.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha = \gamma$ (°)	β (°)	Groupe d'espace	Réf.
$\alpha-ZrO_2$	5,31	5,21	5,14	90	99,2	$P2_1/c$ (14)	[20,21]
$\beta-ZrO_2$	3,64	3,64	5,27	90	90	$P4_2/nmc$ (137)	[25]
$\gamma-ZrO_2$	5,152	5,152	5,152	90	90	$Fm\bar{3}m$ (225)	[26]

En REP, les phases monoclinique et quadratique de la zircon sont observées (voir partie I.3.1).

En ce qui concerne les propriétés mécaniques de la zircon, il existe de très grandes variations selon la technique de mesure employée et le modèle mathématique de dépouillement. Néanmoins, on observe à température ambiante que :

- Le module de Poisson de la zircone est de l'ordre de 0,3, quelle que soit la phase (monoclinique ou quadratique) [27–30],
- La dureté varie pour la phase monoclinique de 6 à 20 GPa, et est comprise entre 12 et 17,5 GPa pour la phase quadratique [28,31–33],
- Le module de Young de la phase monoclinique est compris entre 190 et 270 GPa [29,30,34–36], et la phase quadratique présente un module d'élasticité de 140 à 300 GPa [27–29,31,32].

2.1.3 Dioxyde d'uranium

L' UO_2 est de structure cubique faces centrées (cfc), de type fluorine, c'est-à-dire que les cations U^{4+} se trouvent en position cubique face centrée, tandis que les anions O^{2-} sont interstitiels en positions octaédriques du sous-réseau cationique (fig. I.17). Les caractéristiques cristallographiques sont données dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Caractéristiques cristallographiques de l' UO_2 .

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Groupe d'espace	Réf.
UO_2	5,467	5,467	5,467	90	90	90	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225)	[37]

Le système binaire U-O est réputé complexe, notamment en raison des différents degrés d'oxydation de l'uranium (jusqu'à +VI).

A température ambiante, l'uranium s'oxyde en présence d'oxygène suivant ses états +IV, +V et +VI, pour un rapport atomique variant entre 2 et 3, correspondant aux composés UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 et UO_3 (fig. I.16).

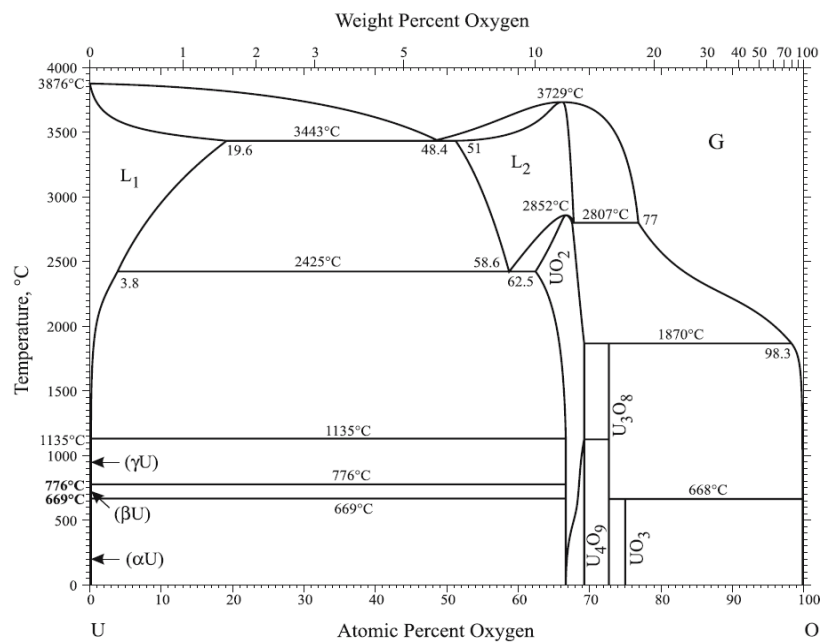


Figure I.16. Diagramme de phase du système U-O (à pression atmosphérique) selon [38].

A la périphérie de la pastille, les températures sont de l'ordre de $\sim 400-500^{\circ}\text{C}$. La solution solide prédominante est le dioxyde d'uranium UO_2 , qui possède une assez grande tolérance à l'écart à la stœchiométrie grâce à la présence de défauts ponctuels (lacunes/interstitiels) ; c'est pourquoi on le note généralement $\text{UO}_{2\pm x}$ [7]. En sous-stœchiométrie (au-delà de 1100°C), l'oxygène est lacunaire, et a contrario, en sur-stœchiométrie (soit généralement $0 \leq x \leq 0,25$), l'oxygène se place en position octaédrique au sein de la maille cubique d'uranium (fig. I.17).

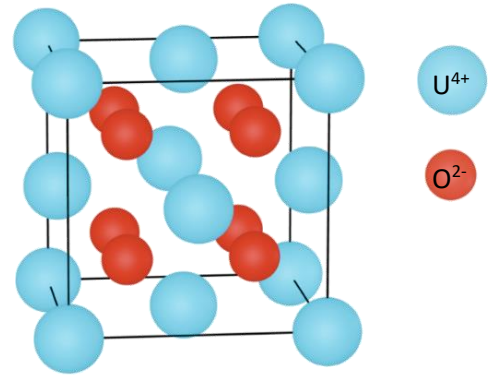


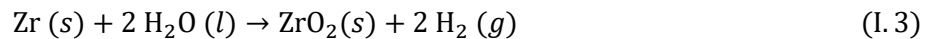
Figure I.17. Schéma de la maille élémentaire de l' UO_2 [39].

Le dioxyde d'uranium possède un module d'élasticité E de l'ordre 200 GPa, et une dureté H comprise entre 8 et 11 GPa à température ambiante [40], avec un module de Poisson de l'ordre de 0,30 [41].

2.2 Comportement des matériaux en conditions réacteur (pression et température) hors irradiation

2.2.1 Oxydation des alliages zirconium

En réacteur, l'assemblage combustible étant immergé dans de l'eau liquide sous pression de l'ordre de 155 bar et à des températures voisines de 300°C , la surface externe des gaines se corrode, et il se forme l'oxyde de zirconium suivant l'équation de réaction :



De nombreuses études sur l'oxydation des alliages de Zr existent en raison de leur utilisation pour le gainage du combustible nucléaire. Il apparaît qu'en milieu humide/aqueux dans la cuve du réacteur, la cinétique d'oxydation suit une succession de cycles, au cours desquels la vitesse d'oxydation diminue jusqu'à atteindre la transition cinétique qui marque une accélération de l'oxydation et le début d'un nouveau cycle, jusqu'à rupture (succession de régimes paraboliques avant desquamation ou « breakaway », voir fig. I.18) [28,29].

Dans un premier temps, la formation de l'oxyde de zirconium se fait selon un régime pré-transitoire suivant une loi (qui se positionne entre une loi parabolique et cubique) du type :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = kt \quad \text{ou} \quad x^n = kt \quad (\text{I.4})$$

Avec $\frac{\Delta m}{S}$ le gain de masse par unité de surface (en volume molaire) pouvant correspondre à x l'épaisseur de la couche d'oxyde, $2 \leq n \leq 3$, k une constante cinétique, et t le temps d'oxydation.

On observe alors la formation d'une couche de zircone protectrice à la surface de la gaine qui limite la diffusion des espèces oxydantes. La vitesse d'oxydation tend à diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. L'oxyde est alors fortement contraint en raison de l'expansion volumique liée à sa formation à l'interface M/O de par la présence des phases monoclinique $\alpha\text{-ZrO}_2$ et quadratique $\beta\text{-ZrO}_2$ (en effet, le rapport de foisonnement de Pilling et Bedworth (I.5) est élevé avec une valeur de 1,56).

$$R_{\text{PB}} = \frac{V_{\text{ZrO}_2}}{V_{\text{Zr}}} = 1,56 \quad (\text{I.5})$$

Avec V_{ZrO_2} et V_{Zr} les volume molaires de la zircone et du zirconium respectivement.

Lorsque l'épaisseur de la couche de zirconie nouvellement formée atteint une valeur critique de transition de l'ordre de 2-3 μm , on observe un changement de régime qui se caractérise par une augmentation de la vitesse de croissance. Cette phase transitoire est corrélée à la perte du caractère protecteur de la couche d'oxyde. On voit également l'apparition de fissures le long de l'interface M/O qui peuvent s'expliquer par la libération des contraintes liées à la croissance de la zirconie en régime pré-transitoire (voir partie I.3.1.1 pour plus de détails sur les fissures).

Un nouveau régime se met alors en place suivant une loi considérée comme linéaire en moyenne du fait de la succession de cycles.

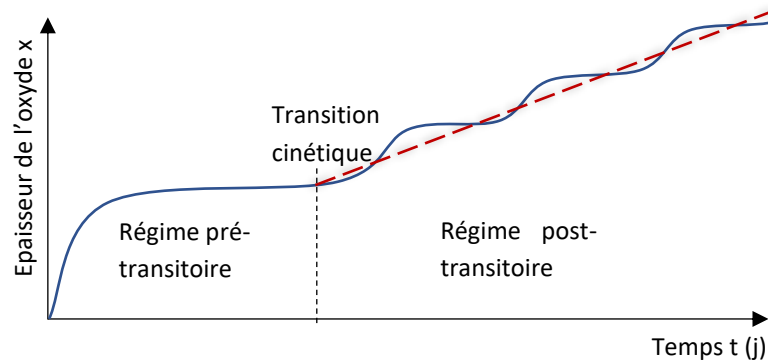


Figure I.18. Allure-type de la courbe de cinétique de corrosion aqueuse des alliages zirconium pour des températures autour de 350°C.

L'alternance de ces différentes phases conduit à une structure d'oxyde constituée d'une succession de couches séparées à intervalle régulier par des fissures circonférentielles (fig. I.19).

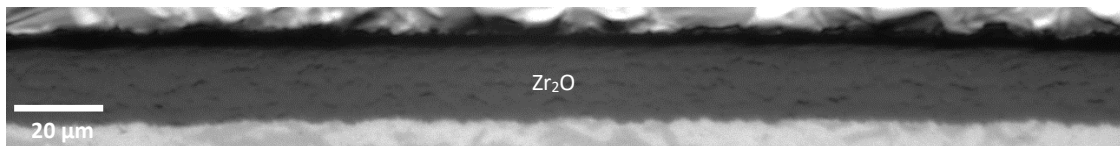


Figure I.19. Cliché d'une couche de zirconie en face externe d'une gaine Zr de crayon combustible irradié.

La théorie de cinétique d'oxydation des métaux de Wagner [44] est utilisée pour le développement de modèles pointus de cinétique d'oxydation, en particulier pour l'oxydation externe du gainage à base de Zr des crayons combustibles.

Lors de l'oxydation d'un métal, la couche d'oxyde continue de croître en dépit de l'isolement du métal vis-à-vis du milieu oxydant de par la formation de la couche d'oxyde. Wagner en déduit que le (ou les) réactif(s) diffuse(nt) à travers l'oxyde. Il construit alors une théorie prenant en compte les effets du gradient de potentiel chimique et du champ électrique local induit par la répartition des charges, à partir des hypothèses suivantes :

- L'étape limitante est la diffusion d'au moins un des réactifs à travers la couche d'oxyde,
- Les concentrations des réactifs sont indépendantes du temps,
- L'oxyde est proche de la stœchiométrie et localement à l'équilibre chimique,
- Il y a équilibre thermodynamique aux interfaces,
- On retrouve l'électroneutralité localement sur l'ensemble de l'échantillon (à l'exception des interfaces),
- Le courant électrique global dans l'oxyde est nul,
- La solubilité de l'oxygène dans le métal peut être négligée.

Il apparaît alors que la vitesse d’oxydation est proportionnelle à la surface de réaction et inversement proportionnelle à l’épaisseur de la couche d’oxyde selon :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{x} \tag{I.6}$$

Avec $\frac{dx}{dt}$ la vitesse de formation de la couche d’oxyde, x l’épaisseur de cette couche, et k' une constante liée à la force électromotrice (fem) de la couche.

Par intégration de la relation (I.6), on obtient alors une loi parabolique pour décrire la cinétique d’oxydation :

$$x^2 = 2k' \times t \tag{I.7}$$

Comme nous l’avons vu précédemment, la cinétique d’oxydation des alliages Zr suit une loi parabolique voire cubique. Cette différence par rapport à la théorie de Wagner pourrait s’expliquer par plusieurs phénomènes, cumulés ou pas : l’évolution de la diffusion aux joints de grains (liée à la modification de la taille de grain au cours de la croissance de l’oxyde) [45], la présence de fissures dans la couche [46], ou encore l’évolution des contraintes au sein de la couche due à sa croissance et aux changements de phases de la zirconite, qui modifieraient la vitesse d’oxydation [34,35].

2.2.2 Réactivité entre U, O et Zr

Que ce soit dans le cadre de recherches sur le développement de nouveaux combustibles (alliages U-Zr ou encore U-ZrO₂), ou sur l’étude du combustible standard pour des situations incidentelles/accidentelles, le système O-U-Zr est relativement connu dans le cas des très hautes températures (supérieures à 800°C). A plus basses températures (en conditions nominales), la réactivité de ces éléments a été nettement moins étudiée.

Mallett et al. [49] sont les premiers en 1955 à s’intéresser à la réactivité Zr et Zr-2/VO₂ grâce à des couples de diffusion mis sous pression en autoclave. Ils observent alors la formation d’une couche de zirconite à l’interface entre les deux matériaux. Ils déduisent également de leurs essais le diagramme de phase ternaire U-Zr-O à 540°C. On présente ici celui donné en 1959 par Arthur Bauer [50] à pression atmosphérique pour une température de 540°C (figure I.20).

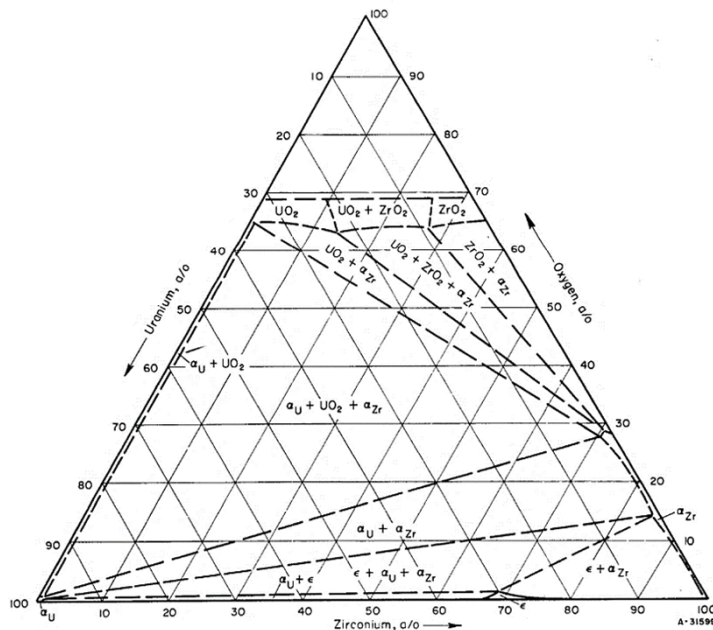


Figure I.20. Diagramme de phase ternaire du système U-Zr-O (P = 1 bar et T = 540°C) selon [50].

A partir du diagramme d'enthalpie libre des couples U/VO₂ et Zr/ZrO₂ présenté figure I.21 [51], il est intéressant de constater que, pour une pression totale supérieure à 6.10⁻⁴ Pa (soit 6. 10⁻⁹ bar), le dioxyde d'uranium est réduit par le zirconium entre 200°C et 600°C, puisqu'il est énergétiquement plus stable que l'VO₂ (il possède une enthalpie libre plus négative). La réduction en phase solide du combustible par le Zr pour former de la zircone est donc thermodynamiquement possible (bien que cette réaction soit plus lente que l'oxydation de la gaine par l'oxygène en phase gazeuse ou aqueuse).

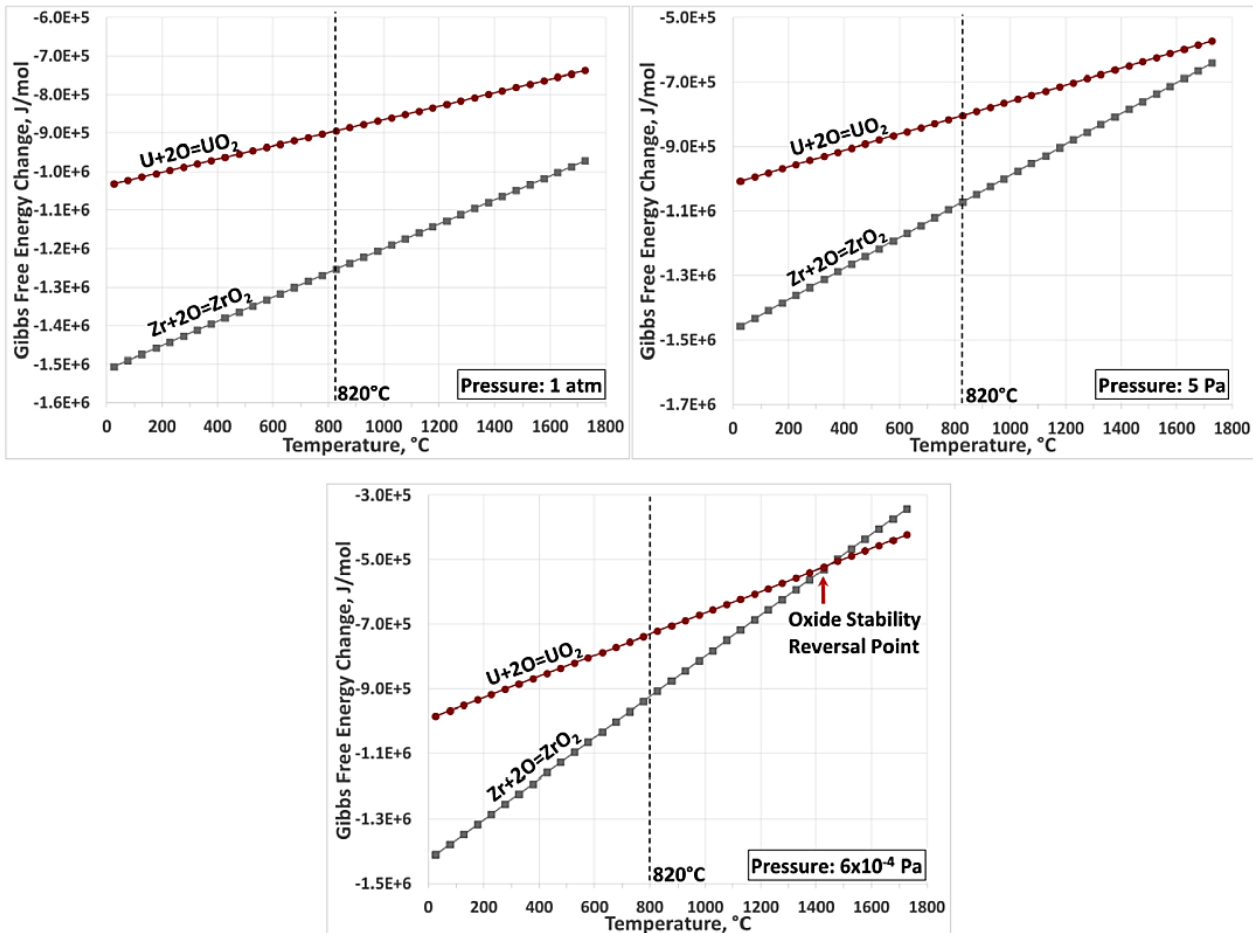


Figure I.21. Energie libre de Gibbs des couples U/VO₂ et Zr/ZrO₂ en fonction de la température pour différentes pressions [51].

Par ailleurs, la réactivité entre l'VO₂ et le ZrO₂ a fait l'objet des travaux de Lambertson et Mueller [52] en 1953, qui ont donné le diagramme de phase entre ces deux matériaux. Il a ainsi pu être établi que l'VO₂ pouvait accepter plus de 50%mol de ZrO₂ en solution solide, tandis que la phase quadratique β-ZrO₂ de la zircone autorise jusqu'à 20%mol d'VO₂ en solution solide. Ces résultats ont cependant été discuté par Evans et al. [53] en 1960, qui ont complété le diagramme de phase, et ont également conclu que 45%mol de ZrO₂ pouvait être en solution solide dans l'VO₂ et inversement. Enfin, la forme quadratique de la zircone ne peut pas être stabilisée par l'addition d'VO₂ à température ambiante, le changement de phase β→α-ZrO₂ dans la solution solide riche en zircone se produisant pour des températures supérieures à 940°C. Cohen et Schaner [54] ont par la suite détaillé le diagramme de phase VO₂-ZrO₂ (fig. I.22). Ils ont également montré grâce à des échantillons VO₂-ZrO₂ recuits de 1200 à 2100°C analysés par MEB et DRX, que la solubilité de la zircone dans l'VO₂ semble diminuer avec la température avec 40%mol à 1660°C contre 13%mol à 1200°C, tandis qu'à l'inverse, la solubilité de l'VO₂ dans le ZrO₂ reste stable à 17-19%mol pour la même gamme de température.

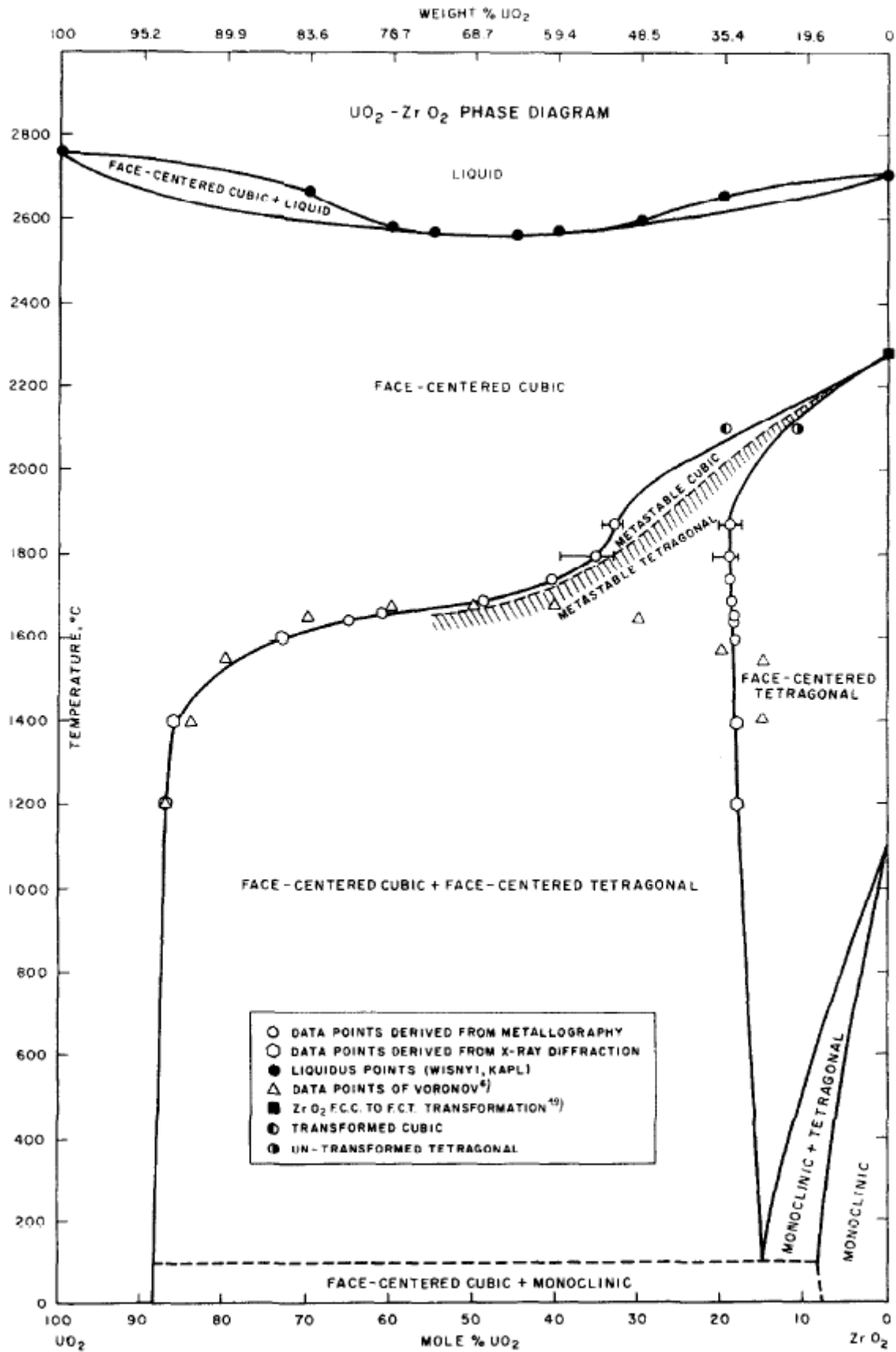


Figure I.22. Diagramme de phase binaire UO₂-ZrO₂ selon [54].

Afin d'identifier l'origine de la réactivité U-Zr en conditions réacteur mais tout en s'affranchissant des contraintes liées à l'irradiation, des essais d'interdiffusion $\text{UO}_2/\text{Zircaloy}$ ont été réalisés [1,55,56]. Ainsi, Hofman et Politis [55] ont recuit une gaine Zy-4 contenant des pastilles d' UO_2 à des températures comprises entre 900°C et 1500°C sur des durées allant de 3 à 60 min. Ils ont observé par MEB différentes zones de la gaine vers le combustible : $\alpha\text{-Zr}$, deux phases intermédiaires composées de (U,Zr) liquide et d'un mélange (U,Zr) liquide avec de l' $\alpha\text{-Zr}$, puis l' UO_2 (D.R. Olander [56] a par ailleurs proposé un modèle de diffusion en s'appuyant sur ces essais).

C. Cizak [1] a lui aussi réalisé au cours de sa thèse des essais d'interdiffusion des couples gaine Zr/ UO_2 à 400°C et sous pression, en faisant varier les paramètres pouvant potentiellement jouer sur la réactivité de ces couples : le type de gainage (Zy-4 et M5_{FRAMATOME}), la stœchiométrie du combustible ($\text{UO}_{2\pm x}$), et la contrainte appliquée. Grâce à des caractérisations par microscopie optique, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et spectroscopie Raman, il apparaît dans un premier temps que le type de gainage et la contrainte appliquée ne semblent pas avoir de rôle déterminant dans la réactivité du couple. La stœchiométrie du combustible a quant à elle une influence sur les réactions entre les matériaux. En effet, l' $\text{UO}_{2,00}$ stœchiométrique ne présente pas une réactivité évidente par la formation de zircone à l'interface du couple, mais C. Cizak note néanmoins l'apparition systématique de la solution solide $\alpha\text{-Zr(O)}$. En revanche, l' UO_{2+x} sur-stœchiométrique conduit à la formation d'îlots de zircone. De plus, le mécanisme de formation de ces îlots a été investigué par EBSD. Il semble exister une orientation localement favorable à la diffusion de l'oxygène issu de l' UO_2 vers la gaine $\alpha\text{-Zr}$, par la concordance des sites interstitiels des réseaux cristallins des deux matériaux, favorisant alors la croissance localisée d'îlots de ZrO_2 . L'analyse par MET/EDX et ASTAR sur une lame FIB prélevée à l'interface Zy-4| ZrO_2 | UO_2 a permis de déterminer la phase de la zircone en présence, monoclinique $\alpha\text{-ZrO}_2$, mais également de constater l'alignement de plans cristallins entre l' UO_2 et l' $\alpha\text{-ZrO}_2$ qui serait dû à une relation d'hétéroépitaxie entre les plans (111) du combustible et ($\bar{1}11$) de la zircone. Des simulations de configuration cristallines tendent à montrer que la formation de liaisons iono-covalentes basées sur la conservation d'alignement des plans identifiés est envisageable entre ces matériaux, en dépit d'orientations des réseaux différentes. En effet, bien que ces réseaux soient différents de part et d'autre de l'interface, les distances interréticulaires des plans sont très proches, suggérant un phénomène d'hétéroépitaxie.

2.2.3 Interdiffusion U/Zr hors irradiation

A la fin des années 50, Adda et al. [57–59] ont étudié la diffusion de l'uranium avec différents métaux de transition, et en particulier le zirconium. Ainsi, des plaquettes d'uranium « brut » et de zirconium pur ($10 \times 10 \times 1$ à 4 mm^3) ont été préparées (polissages mécanique et électrochimique) et mis en contact dans une presse à vis, elle-même placée dans une presse hydraulique (pression de 300 MPa). Les échantillons ont ensuite fait l'objet de deux traitements thermiques sous vide (de 450°C à 600°C et de 550°C à 1075°C), suivis d'un refroidissement lent ou par trempé (à l'eau). Ils ont constaté que la zone d'interdiffusion varie selon la température. En effet, en observant les faciès de diffusion par micrographie et par analyses microsonde, ils ont vu qu'en-dessous de 650°C une zone de diffusion en volume se superpose à une diffusion du zirconium dans les joints de grains de l'uranium. Au-delà de 650°C , une diffusion exclusivement volumique semble se mettre en place. Ils notent également la formation de pores du côté de l'uranium (pour des teneurs en U de 80-90 %at, au niveau de l'interface initiale pour des températures supérieures à 750°C et à $50 \mu\text{m}$ de celle-ci pour des températures inférieures à 750°C) au cours de la diffusion quel que soit le type de refroidissement. Bien que leurs dimensions ne varient pas de manière linéaire, ils n'augmentent pas non plus avec la température, ce que les auteurs expliquent par l'influence des impuretés et la diminution de la saturation en lacunes provoquée par leur élimination par les dislocations (dont le nombre serait plus élevé à haute température) [57]. Il s'agirait de l'effet Kirkendall, c'est-à-dire l'interdiffusion de deux éléments, ici l'uranium

et le zirconium, qui n'ont pas la même vitesse de diffusion au sein du réseau cristallin. Certaines zones voient alors disparaître des atomes (effondrement de plans cristallins), tandis que d'autres en voient apparaître (création de plans cristallins), ce qui entraîne une déformation du réseau [60]. Cet effet a été observé pour différents couples de diffusion impliquant l'uranium ou le zirconium¹.

Les auteurs ont également déterminé les coefficients de diffusion pour des températures comprises entre 950°C et 1075°C, en fonction de la concentration atomique en Zr et U (de 5 à 90% d'U) suivant la méthode de Matano, comme le montre la figure I.23, pour une teneur en U de 90 %at [58]. Les valeurs des coefficients de diffusion intrinsèques (c'est-à-dire la diffusion ayant lieu sur une surface uniforme sans défaut) ont aussi été calculées pour l'uranium et le zirconium aux différentes températures d'essais et sont données tableau I.6. On peut ainsi constater que le coefficient de diffusion intrinsèque de l'uranium augmente avec la température légèrement plus rapidement que celui du zirconium. De ces coefficients, les auteurs en ont déduit les énergies d'activation pour la diffusion, soient : $Q_U = 150,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $Q_{Zr} = 167,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Il s'agit de valeurs assez proches, les auteurs attribuent ces énergies à la somme des termes relatifs à la formation et au déplacement des lacunes. Le premier terme est commun dans une solution solide homogène, et l'on peut penser que l'échange d'une lacune avec un atome de Zr ou d'U nécessite des énergies peu différentes, ces deux éléments ayant des structures électroniques relativement voisines puisqu'il s'agit d'éléments de transition.

Tableau I.6. Coefficients de diffusion intrinsèque de l'uranium et du zirconium pour différentes températures selon [58].

Température (°C)	950	1000	1040	1075
$D_U \text{ (cm}^2\text{/s)}$	$7,7 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
$D_{Zr} \text{ (cm}^2\text{/s)}$	$6,5 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$

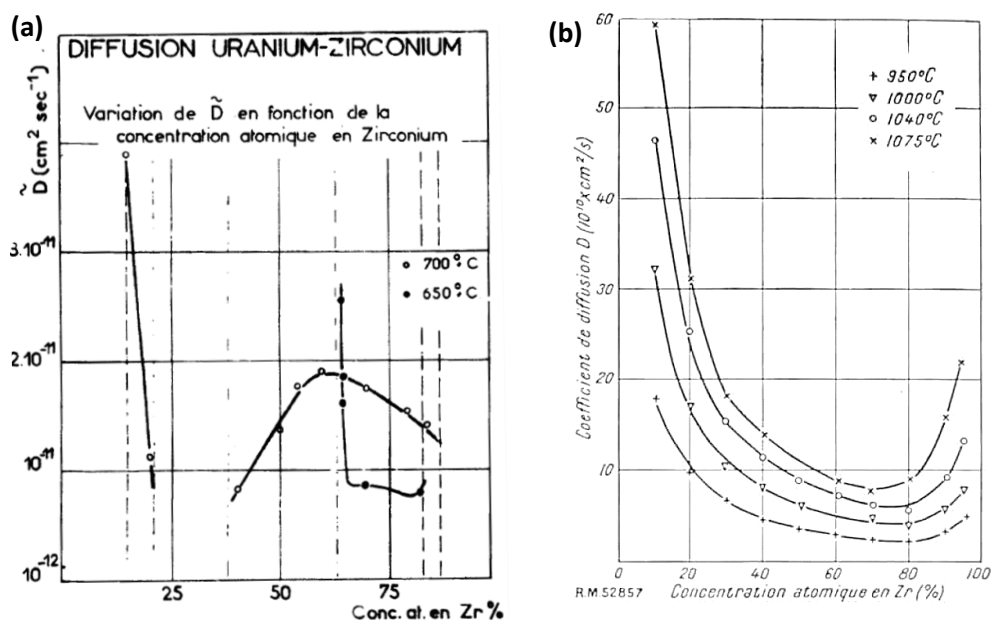


Figure I.23. Coefficient de diffusion de l'uranium dans le zirconium en fonction de la concentration atomique en Zr a) à moyennes températures et b) à hautes températures d'après [58].

¹ Rémy et al. [61] ont mis en évidence l'effet Kirkendall pour le couple de diffusion Pu-Zr qui expliquerait l'interface en « dents de scie » obtenue après traitement thermique pendant 170h à 750°C.

Gordillo et al. en 2015 [62] et Pérez et al. en 2018 [63] ont mesuré par spectrométrie α la diffusion de l'uranium dans de l' α -Zr (pureté 99,97% contenant du Fe à hauteur de $150 \mu\text{g.g}^{-1}$) [62] d'une part, et du Zircaloy-4 d'autre part [63]. Des plaquettes de zirconium de 3 mm d'épaisseur ont été recouvertes sur une face par un dépôt d'uranium pur (99,97%) de 9 nm d'épaisseur. Les échantillons ont ensuite été recuits à des températures allant de 540 à 850°C (pendant des durées de 3 heures à 271 jours). La diffusion a été mesurée par détection des particules α émises par le ^{238}U qui interagissent avec les atomes Zr qui a permis la détermination de la profondeur de diffusion de l'U dans le Zr (grâce à la perte d'énergie des particules α).

En raison des impuretés de Fe dans la matrice de Zr, la présence de précipités Zr_3Fe ou Zr_2Fe est notée. Il semble exister des complexes lacune-Fe au sein de la maille α -Zr, complexes dont les déplacements seraient énergétiquement plus favorables que les déplacements d'une lacune seule. Pour une raison encore inconnue, la présence du Fe semble permettre l'augmentation du coefficient de diffusion [62].

Le coefficient de diffusion intrinsèque de l'uranium dans le zirconium a également été évalué à $3,2 \cdot 10^2 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ainsi que l'énergie d'activation à $316 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [63].

Il est également intéressant de noter que pour des températures supérieures à 600°C, la comparaison entre α -Zr et Zy-4 montre que les coefficients de diffusion dans le Zy-4 sont systématiquement plus élevés que ceux dans l' α -Zr. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer cette différence : la présence d'impureté et, à plus faible échelle, les différences de microstructure entre les deux matrices. En revanche, à des températures inférieures à 600°C, la solubilité de l'uranium dans le Zy-4 est inférieure à celle dans le Zr pur, ce qui se justifierait également par la présence d'élément d'alliages qui se placeraient dans les positions de substitution du réseau α -Zr, et entraînerait une plus faible diffusion de l'uranium [63].

Les données relevées sont répertoriées sur la figure I.24.

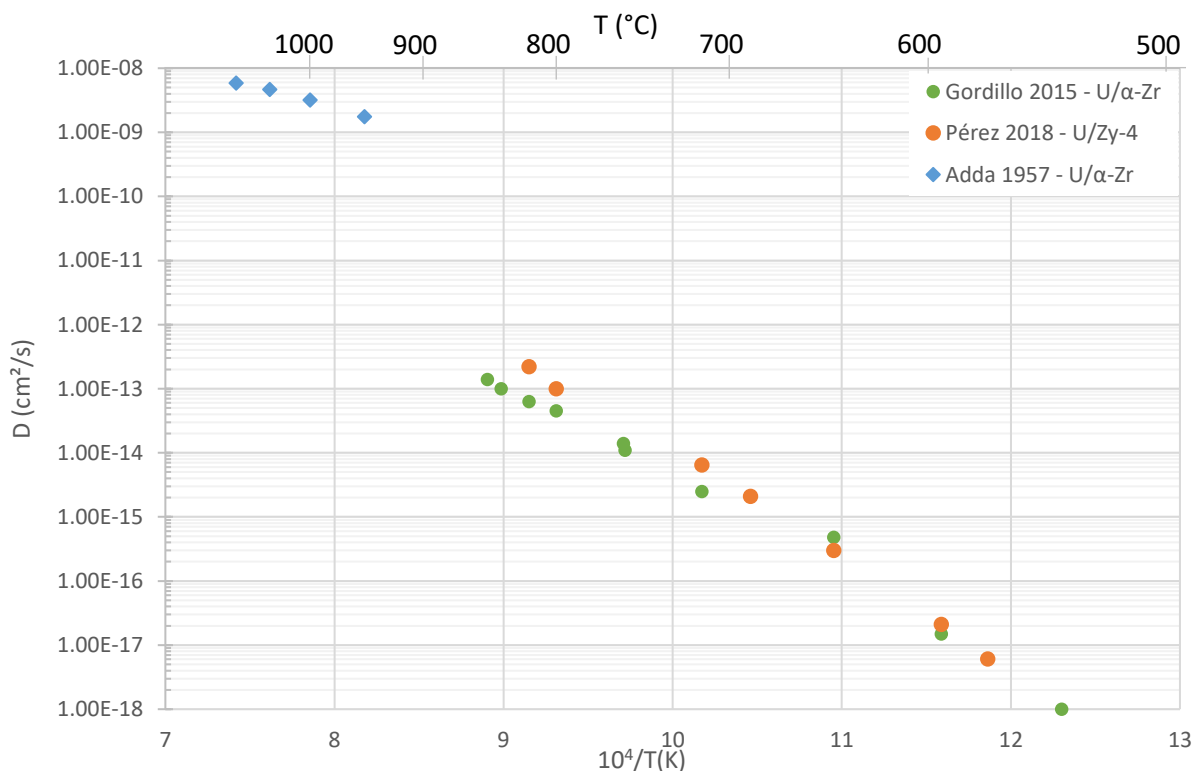


Figure I.24. Évolution du coefficient de diffusion de l'uranium dans le zirconium en fonction de la température [59,62,63].

2.3 Caractéristiques et propriétés des matériaux sous irradiation

2.3.1 La gaine

Sous irradiation, la gaine va subir plusieurs phénomènes qui vont modifier ses propriétés et ses dimensions :

- Le durcissement qui entraîne une fragilisation de la gaine de par la diminution de la ductilité et de la ténacité, dû aux défauts d’irradiation, et en particulier à l’augmentation de la concentration en boucles de dislocations ;
- Le fluage d’irradiation induit par la diffusion des atomes due à l’irradiation neutronique qui amène à une déformation irréversible de la gaine à volume constant et dépend de la dose et de la contrainte ;
- La croissance sous irradiation (déformation anisotrope), en raison de la formation de défauts de Frenkel, et qui conduit à son allongement.

2.3.2 La zircone

L’oxydation de la gaine, et donc la formation de la zircone, va également être modifiée par l’irradiation. En effet, on observe globalement une augmentation de la vitesse d’oxydation sous irradiation par rapport à ce qui est obtenu pour des conditions identiques sans irradiation [64] ; ceci est dû à l’augmentation de la vitesse de diffusion de l’oxygène. En effet, l’irradiation ionique d’alliages zirconium entraîne une augmentation de la vitesse d’oxydation de par l’accroissement de la concentration en défauts de Frenkel générés par l’irradiation [43]. Ces défauts offriraient des chemins de diffusion supplémentaires pour l’oxygène à travers la couche d’oxyde pour atteindre le métal, et en particulier via la diffusion lacunaire [65,66]. Ainsi, Reyes et al. [67] ont observé que la cinétique d’oxydation peut être jusqu’à 13 fois supérieure à celle hors irradiation (fig. I.25).

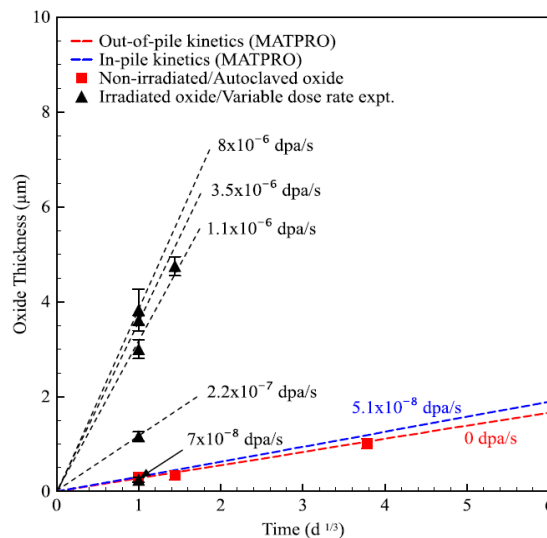


Figure I.25. Dépendance de l'épaisseur de l'oxyde avec le taux de dommage en fonction de temps [67].

Ce phénomène a également été mis en évidence par Bérerd et al. [64] pour des échantillons irradiés aux neutrons (fig. I.26) à l’Institut Laue-Langevin (ILL).

Toutefois, à faible niveau d’endommagement, différentes études ont montré que la cinétique d’oxydation réelle sous irradiation était plutôt de l’ordre d’un facteur 1,5 à 3 de celle hors irradiation [68,69].

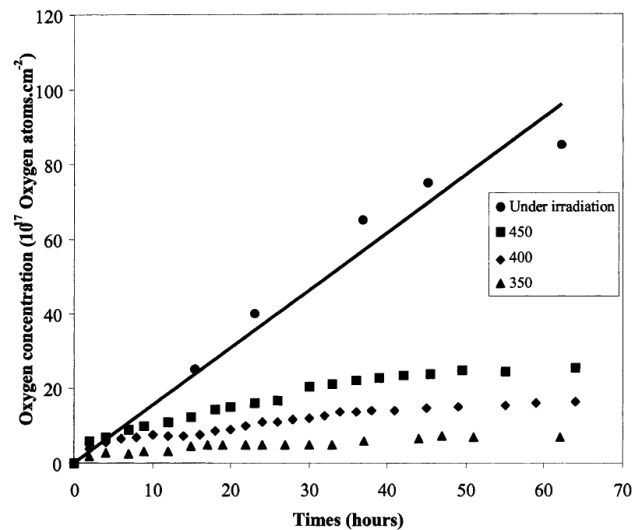


Figure 1.26. Cinétique d'oxydation du Zr à différentes températures et sous irradiation ILL [64].

C'est Perekhov et Polyakov [70] qui sont les premiers à mesurer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans du Zr-1%Nb en réacteur RBMK (« Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalnyy » en russe, soit un réacteur à eau bouillante modéré au graphite) sous flux neutronique (entre 4 et 1.10^{18} neutrons.m⁻².s⁻¹). A 500°C et 600°C, ils obtiennent une valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène autour de $1,2.10^{-13}$ cm².s⁻¹. Il est intéressant de voir que pour la gaine Zr-1%Nb, pour des conditions expérimentales hors et sous irradiation identiques, le coefficient de diffusion évolue, passant respectivement de 8.10^{-14} à 1.10^{-13} cm².s⁻¹ ce qui montre une augmentation des flux de diffusion sous irradiation [70].

Nakatsuka et al. [71] se sont quant à eux intéressés à la diffusion de l'oxygène sur la paroi interne de la gaine en Zircaloy-2 de crayons combustibles irradiés 5 cycles en REB (1490 jours d'irradiation). Les auteurs notent l'absence d'accrochage entre la gaine et l'UO₂, et la formation d'une couche continue de 1,5-2 µm d'épaisseur de ZrO₂. Pour une estimation de la température de la gaine interne de 330-350°C, ils ont obtenu un coefficient de diffusion compris entre $1,1$ et $1,9.10^{-17}$ cm².s⁻¹ par microdureté. De plus, selon leur étude, le coefficient de l'oxygène n'est pas influencé par l'irradiation, seule la température jouant un rôle. En effet, comme le montre la figure 1.32, leur gamme de valeur correspond à ce qui est obtenu hors irradiation.

Il est néanmoins important de souligner que la fermeture du jeu est plus tardive dans les REB (la gaine est plus froide et la pression du caloporteur plus faible). Le taux de combustion indiqué n'est donc pas comparable à celui d'un crayon REP.

Dans sa thèse, N. Béererd [3] a irradié des échantillons de zirconium à l'ILL et au GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds). Des feuilles de zirconium de 2 µm d'épaisseur recouverte d'un dépôt UO₂ (enrichi à 98%) de 0,27 µm ont été irradiées aux neutrons et aux produits de fission (PF) à l'ILL (flux de neutrons thermiques de 5.10^{14} neutrons.cm⁻².s⁻¹ et flux de produits de fission de 10^{11} PF.cm⁻².s⁻¹), dans une chambre pressurisée (à 5.10^{-3} Pa) en température (480°C en moyenne) pendant 668,1h. Au GANIL, les irradiations ont été effectuées sur des feuilles de zirconium de 6 µm d'épaisseur avec des ions ¹²⁹Xe¹⁹⁺ à un flux de $2,6.10^{10}$ Xe.cm⁻².s⁻¹, sous chauffage à 480°C et sans chauffage à 280°C (pression 5.10^{-3} Pa), pendant différentes durées allant jusqu'à 47h.

Il en ressort que le zirconium s'oxyde sous tout type d'irradiations (PF, neutron, β, γ). La cinétique associée est linéaire en fonction du temps d'irradiation. En comparant les données expérimentales sur l'oxydation thermique du zirconium avec les résultats obtenus sous irradiation, N. Béererd a constaté que les cinétiques d'oxydation thermique étaient paraboliques, soit un comportement caractéristique d'un mécanisme limité par la diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde en formation. De plus, ces données thermiques ont été

comparées à l'oxydation du zirconium sous irradiation de ^{129}Xe et les cinétiques de diffusion de l'oxygène apparaissent linéaires en fonction du temps d'irradiation. Il a alors obtenu un coefficient de diffusion de l'oxygène sous irradiation de l'ordre de $3.10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Il a également conclu que l'augmentation de la vitesse d'oxydation du zirconium était liée à l'augmentation de la densité des lacunes induites par l'irradiation et que la contribution thermique du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la zircone était négligeable par rapport à la contribution due à l'irradiation ce qui indique que la diffusion de l'oxygène dans la zircone sous irradiation est quasi athermique à 480°C . Enfin, il a pu être constaté que de tous les types de défauts générés par l'irradiation en réacteur, ce sont les PF qui jouent un rôle prépondérant vis-à-vis de l'oxydation du zirconium.

Les coefficients de diffusion sont donnés en fonction de la température dans la figure I.27.

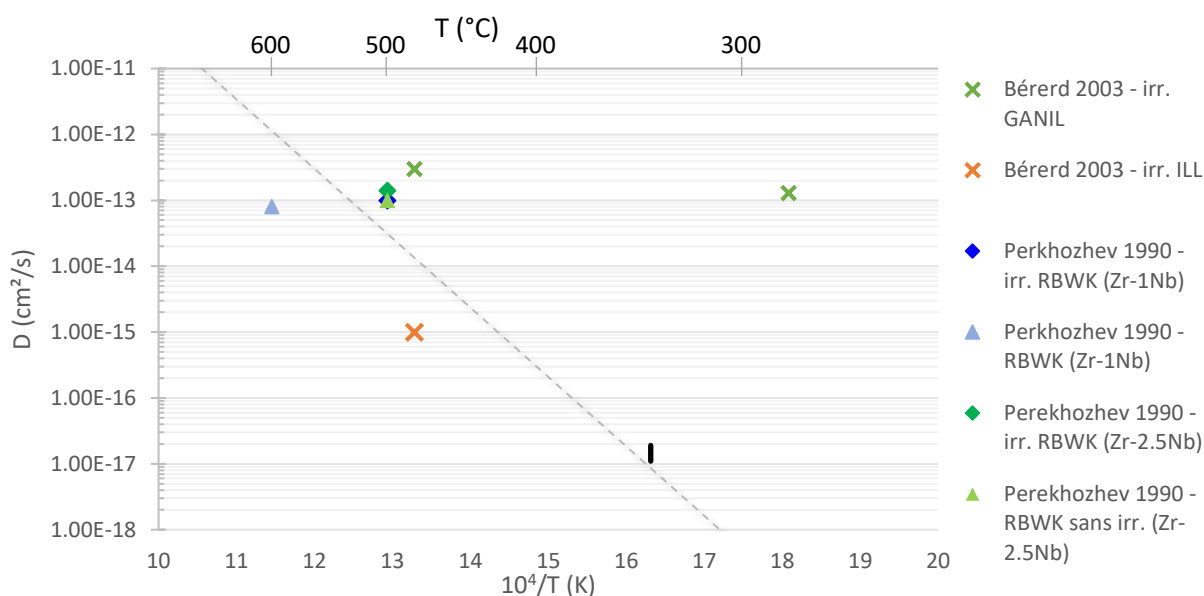


Figure I.27. Evolution du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone et le zirconium avec la température [3,51,60] (la ligne en pointillée correspond à la diffusion volumique de l'oxygène hors irradiation).

Comme le montre la figure I.27, deux types de diffusion sont observés selon la température : à haute température, la diffusion thermique est prépondérante (les valeurs sont proches de celles obtenues hors irradiation), tandis que la diffusion athermique liée à l'irradiation par les PF est plus importante à basse température comme le montre la valeur obtenue par Bérand [3] à 280°C qui s'écarte des valeurs hors irradiation.

Par ailleurs, l'irradiation modifie aussi les phases de la zircone au détriment de la phase monoclinique qui, déstabilisée, peut alors se transformer en une autre phase, telle que la structure quadratique, y compris à température ambiante.

Wittels et Sherrills [72] en 1959, puis Wittels et al. [73] en 1962, montrent que la zircone monoclinique sous irradiation neutronique ($9,4.10^{19} \text{ n.cm}^{-2}$ à 100°C [72] et $6.10^{20} \text{ n.cm}^{-2}$ [73]) se transforme presque entièrement en phase cubique (ce changement de phase est attribué aux fragments de fission). De fait, en étudiant les effets des FF sur de la zircone dopée en ^{235}U , il est estimé que la présence d'impuretés chimiques n'est pas requise dans la transformation de phase au sein de la zircone. En revanche, la stabilité des phases sous irradiation dépend entièrement des FF issus de U et de Th. Néanmoins, les résultats de Adam et Cox [74,75] sont en désaccords avec ceux de Wittels et al. [72,73]. En effet, selon eux, il est nécessaire qu'il y ait des impuretés pour la transformation de la zircone monoclinique d'une part, et d'autre part, le changement de phase serait en réalité $\alpha \rightarrow \beta\text{-ZrO}_2$. Ils indiquent en effet que sous flux neutronique, la zircone monoclinique

pure se transforme systématiquement en phase quadratique et la zircone commerciale (quadratique stabilisée) ne change pas.

Plus tard, Sickafus et al. [76] étudient à leur tour les effets d'irradiation aux ions (Xe^{2+} à $-150^{\circ}C$, $-100^{\circ}C$ et $25^{\circ}C$, et I^{+} à $25^{\circ}C$, $500^{\circ}C$ et $900^{\circ}C$, fluence $0,1-5.10^{19} m^{-2}.s^{-1}$) sur de la zircone monoclinique pure et de la zircone stabilisée Y-FSZ (considérée comme cubique). Ils constatent que sous irradiation, il y a un changement de phase de la zircone « naturelle » ($\alpha-ZrO_2$) qui se traduit par un changement de structure en β - ou $\gamma-ZrO_2$ (incertitude sur la phase obtenue). De plus, ils observent qu'à priori, l'irradiation n'a pas un impact direct sur la transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma-ZrO_2$, mais la présence d'impuretés associées aux FF pourrait être à l'origine de la stabilisation des phases $\beta/\gamma-ZrO_2$.

En considérant le taux d'endommagement en fonction de la fluence sous ions Xe^{2+} , trois stades se dégagent (fig. I.28) :

- *Stade 1* : Aux faibles fluences, des amas de défauts isolés nanométriques (< 5 nm) apparaissent ;
- *Stade 2* : Stade transitoire, au cours duquel le taux d'endommagement augmente rapidement ce qui se traduit par l'accumulation de réseaux de défauts avec la fluence (les défauts induits par l'irradiation commencent à interagir) : il y a alors formation d'un réseau de dislocations ;
- *Stade 3* : Chevauchement des dislocations associé à l'interconnexion des réseaux de défauts étendus, conduisant à la saturation totale du réseau.

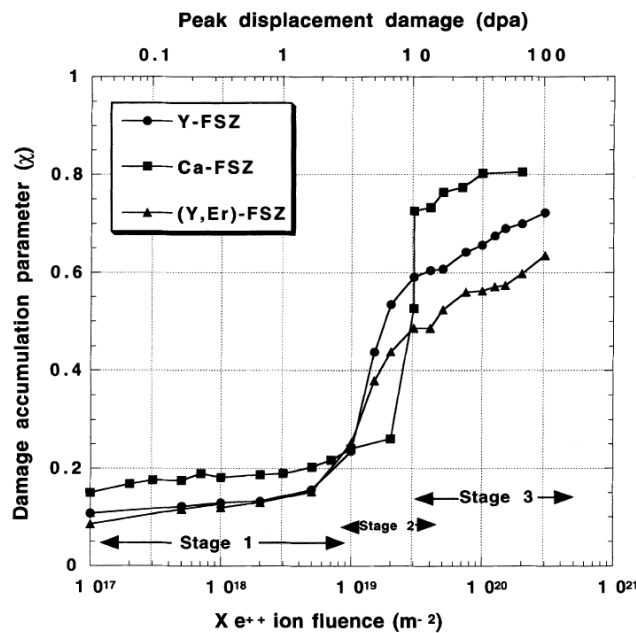


Figure I.28. Taux d'endommagement en fonction de la fluence (sous ions Xe^{2+}) [76].

Les auteurs concluent finalement que les défauts ponctuels produits par l'irradiation dans $\alpha-ZrO_2$ pur semblent « s'auto-stabiliser » pour former une phase de symétrie plus élevée de la zircone (quadratique ou cubique).

Les travaux de Gibert et al. [77] se penchent également sur les effets d'irradiation sur la zircone, et en particulier la transformation monoclinique \rightarrow quadratique. Pour ce faire, des irradiations ioniques ont été réalisées sur de la zircone modèle commerciale (monoclinique) et sur du Zircaloy-4 oxydé (1 μm de ZrO_2 en surface principalement monoclinique). Ces irradiations ont été faites avec des ions Kr^{29+} (170 MeV fluence de 10^{14} ions.cm⁻²) et Ar^{17+} (4, 80 et 180 MeV, fluences respectives de 4.10^{15} , $1,7.10^{15}$ et 10^{14} ions.cm⁻²). La zircone

externe obtenue sur des échantillons de combustible nucléaire irradié en REP de 1 à 5 cycles², a aussi été étudiée. D'une part, il apparaît grâce aux caractérisations par DRX que l'irradiation ionique favorise toujours la transformation d'une partie de α -ZrO₂ en β -ZrO₂. D'autre part, la zircone interne d'un échantillon irradié 3 cycles se présentant sous la forme d'une couche continue de 8 μ m d'épaisseur, était entièrement constituée de β -ZrO₂, ce qui renforce l'idée que, sous irradiation, la zircone monoclinique se transforme en structure quadratique et non cubique.

Simeone et al. [78,79] ont montré que les lacunes en oxygène, qui sont les défauts majoritairement induits par l'irradiation, jouent un rôle déterminant dans la transformation monoclinique $\alpha \rightarrow$ quadratique β sous irradiation ionique.

Leurs travaux révèlent également que la proportion en β -ZrO₂ dépend de plusieurs paramètres directement liés à l'irradiation : le type d'ions (Bi, Kr, O, Xe), leur énergie incidente (fig. I.29), ainsi que la fluence [80].

Il semble que les ions de faible énergie endommagent le sous-réseau cationique de la zircone. Le désordre généré associé à l'apport d'énergie des ions permettent aux cations Zr⁴⁺ d'occuper des sites interstitiels inoccupés, et normalement inaccessibles, de la maille cristalline, conduisant à la structure quadratique [78,81]. Néanmoins, ces positions étant métastables, un faible apport d'énergie par recuit à moyenne température (300°C) conduit au retour à la phase monoclinique.

De plus, les lacunes en oxygène et les cations Zr⁴⁺ interstitiels induisent un champ de contrainte local au sein de la maille. La déformation induite dans l' α -ZrO₂ permettrait d'abaisser la température critique de changement de phase, conduisant à la formation de β -ZrO₂ [79].

La stabilisation de la phase quadratique serait donc due au nombre de défauts induits par les cascades de déplacement liées à l'irradiation.

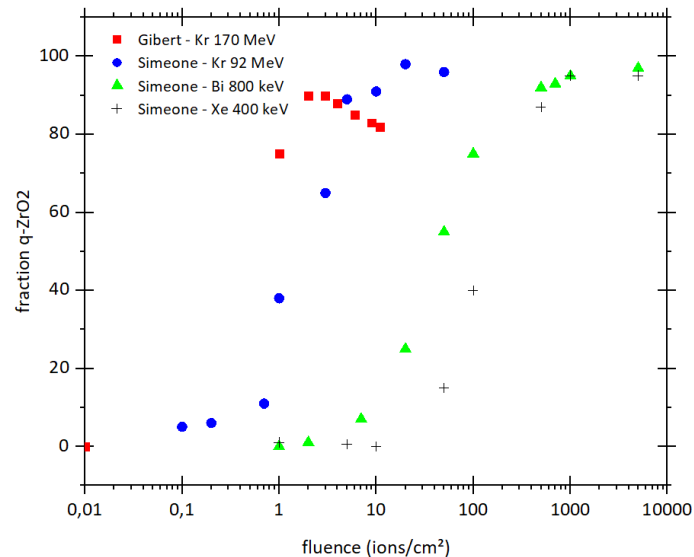


Figure I.29. Proportion de zircone quadratique formée sous irradiation en fonction de la fluence selon [77,80,82].

Dernièrement, les travaux de thèse de C. Cizak [1] sur des échantillons de Zy-4 pré-oxydés 15h sous O₂ à 600°C (couche de zircone d'environ 4 μ m d'épaisseur) irradiés aux ions Xe⁹⁺ à 27 MeV sous un flux 8,9.10¹⁰ ions.cm⁻².s⁻¹ et jusqu'à une fluence de 2,5.10¹⁵ ions.cm⁻² ont permis de mettre en évidence la transformation de la

² Pour rappel, 1 cycle équivaut à un temps d'irradiation de 12 à 18 mois en réacteur.

structure monoclinique vers la structure quadratique. Ceci établit clairement le rôle de l'endommagement, et donc l'effet de l'irradiation, dans la transition de phase de la zircon.

2.3.3 Le combustible

Sous irradiation, le combustible se restructure, et l' UO_2 commence à émettre de nouveaux éléments issus de la fissions, ce qui conduit au gonflement (solide et gazeux) et à la densification de la pastille.

En effet, les fissions des noyaux lourds au sein du combustible entraînent également la formation de nouveaux éléments (en particulier des PF solides et gazeux), qui induisent de nombreux défauts. Ces nucléides s'implantent par recul à une distance de 5 à 8 μm de leur point d'origine (atome fissionné) [7], et s'accumulent fortement à la périphérie de la pastille, comme le montre la figure I.30.

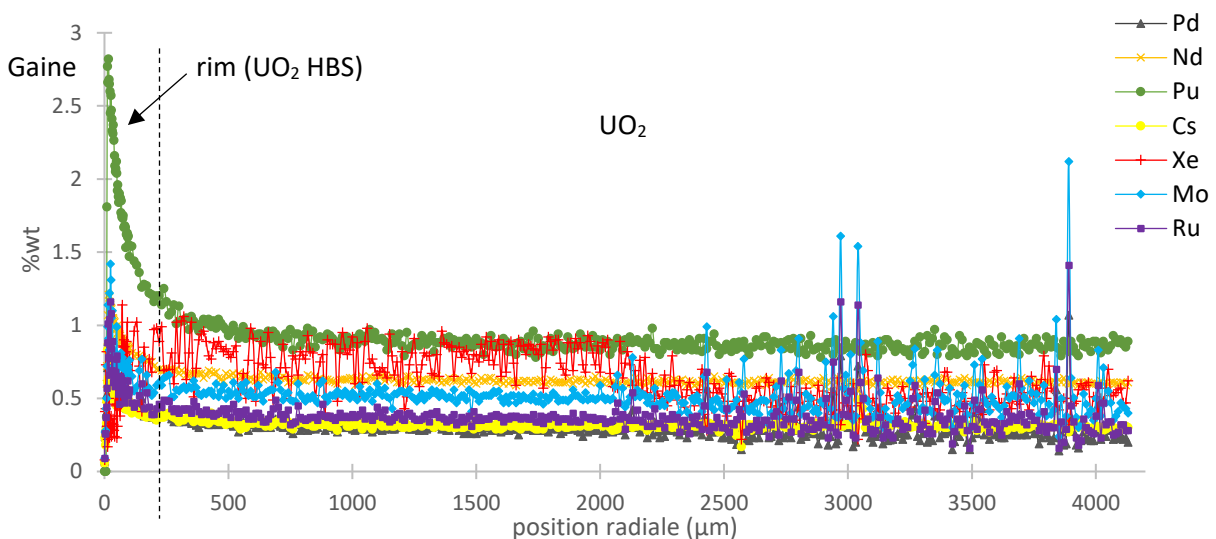


Figure I.30. Profil d'implantation des PF au sein d'une pastille combustible irradiée 61 GWj/tU.

Les PF gazeux (xénon et krypton) sont relâchés vers les volumes libres du crayon tout au long de l'irradiation. Ils sont notamment à l'origine des bulles au sein de la matrice combustible.

On privilégiera dans la suite de cette analyse les combustibles fortement irradiés, de manière à considérer les conditions dans lesquelles se produit l'accrochage pastille-gaine.

A fort taux de combustion (au-delà de 40 GWj/tU), la périphérie de la pastille se restructure sous une forme dite « HBS » (pour « High Burnup Structure ») [83–92], en conséquence de l'irradiation, comme le montre la figure I.31. L'extrême périphérie de la pastille ainsi restructurée est dénommée « rim » (« bord » en anglais). Cette zone est caractérisée par une évolution de la taille des grains vers de très petites tailles (de l'ordre de ~ 100 nm pour une taille de grain initiale de 10 μm dans de l' UO_2 non irradié), une augmentation de la porosité, une forte densité de précipités métalliques, et un taux de combustion local pouvant aller jusqu'au double du reste de la pastille.

La formation de la structure HBS suit quatre stades [93] :

- *Stade 1* : établissement de réseaux périodiques de défauts nanométriques (dislocations) et micrométriques (défauts étendus) initiés dès le commencement de l'irradiation.
- *Stade 2* : précipitation des éléments gazeux sous forme de bulles nanométriques (10-100 nm).
- *Stade 3* : croissance des bulles jusqu'à atteindre des tailles micrométriques, piégeant alors de plus en plus de gaz.
- *Stade 4* : subdivision des grains.

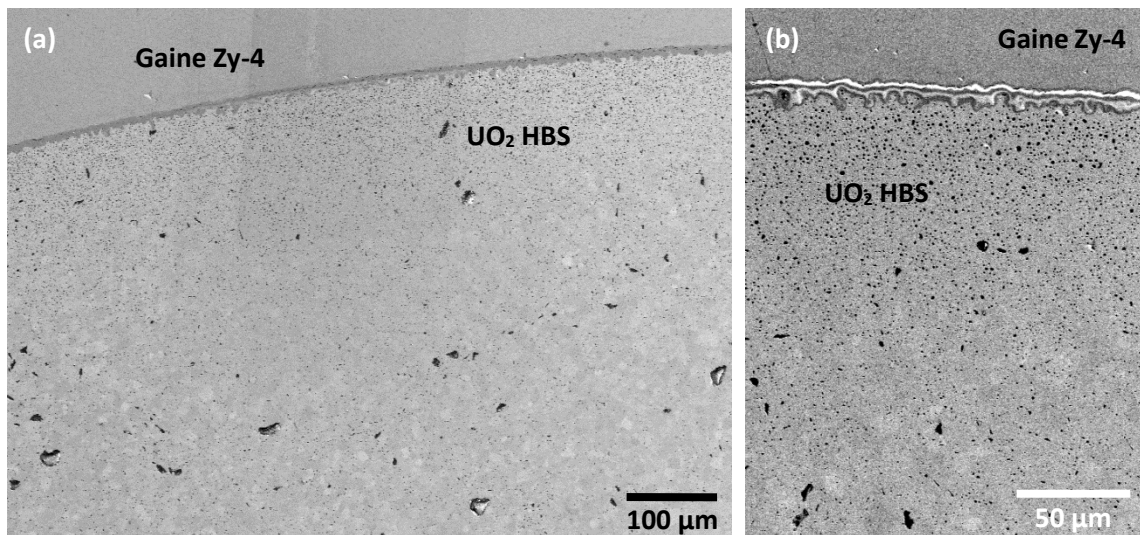


Figure 1.31. a) Cliché MEB de la périphérie d'une pastille irradiée à fort taux de combustion (61 GWj/tU – 5 cycles) restructurée en HBS et b) détail de la zone du rim (sous la forme HBS).

Cette zone présente de très petits grains et des bulles de gaz, plus grosses (fig. 1.32). Deux types de sous-grains sont observés : des sous-grains ronds (100 nm de diamètre), localisés autour des bulles (de taille 0,5-1 μm), et des sous-grains polyédriques (de 500 à 800 nm), qui composent le reste du rim [83,88,94,95].

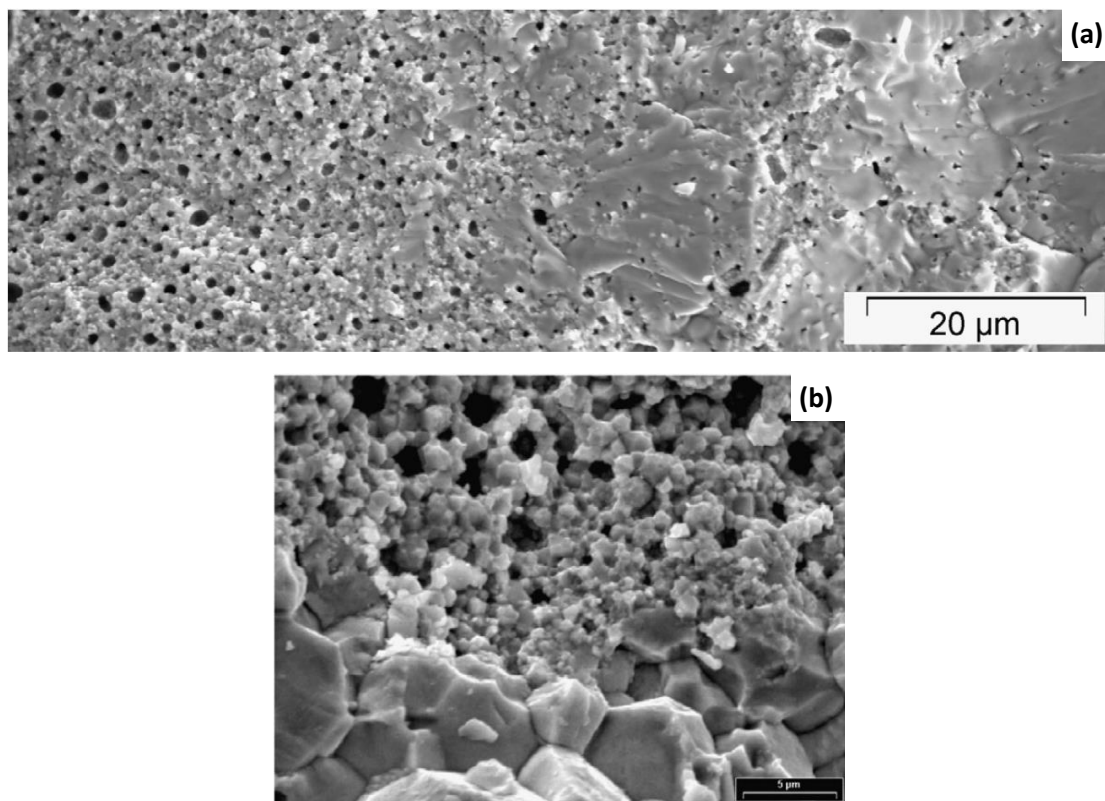


Figure 1.32. Fractographies montrant la structure HBS dans le rim a) d'un combustible UO₂/M5_{FRAMATOME} irradié à un taux de combustion de 73 GWj/tU et b) d'un combustible MOX MIMAS irradié à un taux de combustion de 55 GWj/tU [88].

La structure HBS est due à la formation de défauts induits par l'irradiation et le recuit simultané de ces défauts de par la température relativement élevée de la périphérie de la pastille (de l'ordre de 500°C) [88].

Notamment, il est systématiquement observé des défauts planaires autour des zones HBS et dans les points les plus chauds du combustible [83,88,94]. Ces défauts sont les premiers à apparaître et évoluent progressivement en bulles de gaz.

Bien que les défauts semblent avoir un rôle prépondérant dans l'initiation de l'effet rim et la formation de la structure HBS [88,94,96,97], il n'y a pas de consensus sur le mécanisme de formation des deux sortes de sous-grains caractéristiques. En effet, un mécanisme général a été proposé par Une et al. [96] qui ont expliqué que les défauts d'irradiation interstitiels conduisent à la formation de dislocations, dont les réseaux induiraient la subdivision des grains. Un modèle proposé par Spino et al. [86] attribue l'effet rim à une fragmentation des grains liée aux pores : les sous-grains se formeraient autour des pores, conduisant à la subdivision des autres grains. Une autre proposition serait que les sous-grains polyédriques soient délimités par les défauts planaires (qui formeraient alors les faces des sous-grains), et les sous-grains sphériques seraient corrélés au réarrangement de la surface libre au sein des pores [94]. Enfin, il est possible que les sous-grains sphériques se forment à la surface des défauts planaires, tandis que les grains polyédriques se forment dans un deuxième temps, à partir des grains initiaux, une fois les densités de bulles et de sous-grains sphériques suffisamment élevées [88].

La formation de ces défauts nécessite des contraintes de traction locales qui pourraient être induites par une évolution locale de la structure cristalline due à l'évolution chimique par implantation des PF (notamment du Pu et du Cs) [88].

La libération de gaz de fission augmente significativement pour des taux de combustion supérieurs à 40 GWj/tU et sont retenus dans la structure HBS [88,94,98]. De plus, de petits précipités métalliques se forment également dans le rim. Comme le souligne les travaux de Noirod et al. [88], il apparaît une croissance quasiment linéaire de la porosité avec la teneur en produit de fission dans cette zone. En effet, la taille des bulles (déjà formées) augmente par coalescence des atomes des gaz de fission qui continuent d'être libérés [85,89], ce qui conduit à la diminution de leur nombre. On assiste alors à la réduction progressive des zones non restructurées, tendant à l'achèvement du processus de restructuration.

2.3.4 Interdiffusion U/Zr et U/ZrO₂ sous irradiation

En ce qui concerne l'interdiffusion U/Zr entre la pastille et la gaine sous irradiation, on peut citer les travaux de N. Bérerd [3] qui a réalisé des couples de diffusion et les a irradiés dans les conditions réacteur (irradiations expérimentales en température et en pression). Pour ce faire, des plaquettes de zirconium (dimensions 1 x 1 x 0,1 cm³) ont été implantées en ²³⁸U (issus d'un barreau d'uranium appauvri), puis recuites sous vide à des températures comprises entre 450 et 550°C.

Le coefficient de diffusion apparent de l'uranium au sein de la zircone formée a été mesuré à 480°C et vaut 10⁻¹⁵ cm².s⁻¹.

Dans le zirconium, les coefficients de diffusion thermique apparents de l'uranium à plusieurs températures ont été mesurés et sont donnés figure I.33 pour différentes conditions d'implantation. De plus, l'énergie d'activation correspondante a été évaluée à 1,2 eV.at⁻¹, soit 115,8 kJ.mol⁻¹.

On peut constater graphiquement une augmentation significative du coefficient de diffusion apparent de l'uranium dans le zirconium par rapport à des coefficients obtenus pour des conditions similaires hors irradiation (fig. I.33). En effet, à la température de 550°C, le coefficient de diffusion moyen obtenu hors irradiation par [62,63] est de 2,7.10⁻¹⁸ cm².s⁻¹, tandis que sous irradiation, le coefficient de diffusion est compris entre 9,6.10⁻¹⁷ et 6,5.10⁻¹⁶ cm².s⁻¹ [3], soit une augmentation d'un facteur 35 à 240 selon le type d'irradiation. On peut également noter la différence entre les énergies d'activation de diffusion : pour rappel, Pérez et al.

[63] ont évalué l'énergie d'activation hors irradiation de l'ordre de 316 kJ.mol^{-1} , ce qui est nettement supérieur à la valeur obtenue par Béreard [3].

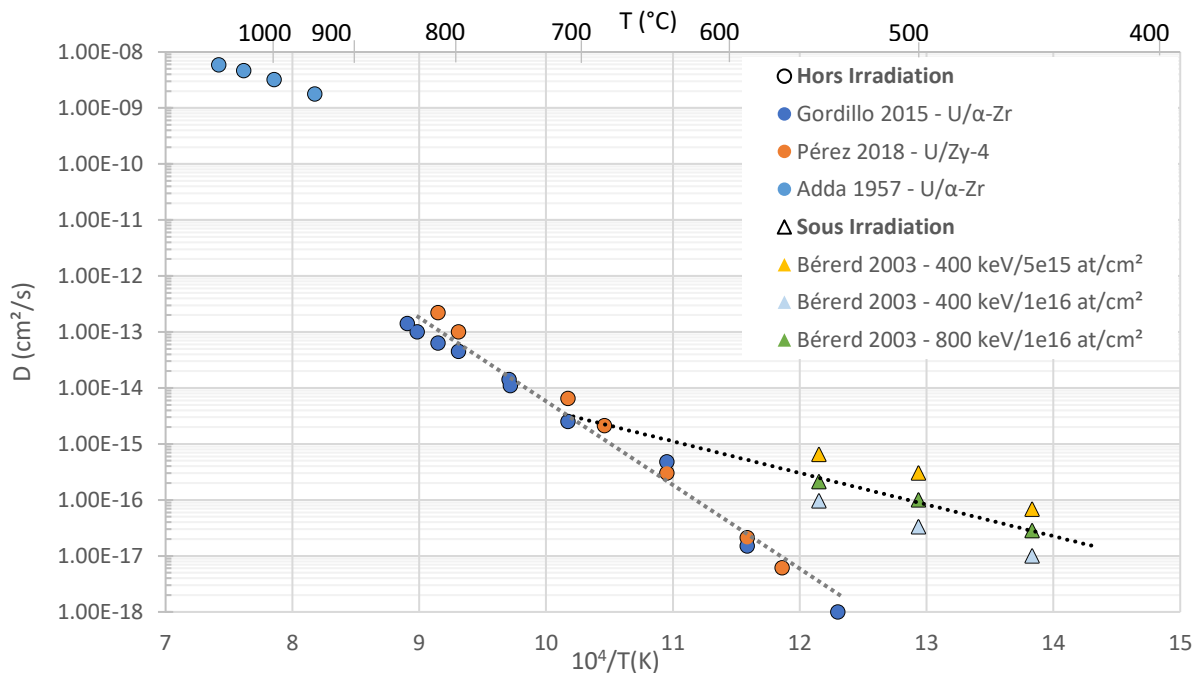


Figure 1.33. Évolution du coefficient de diffusion de l'uranium dans le zirconium hors et sous irradiation en fonction de la température [3,61,66,67].

2.4 Conclusion de la partie

Il a été présenté dans cette partie les différentes propriétés du zirconium, de la zircone et de l'uranium, en s'intéressant à la réactivité des systèmes constitués de ces trois éléments. Plus précisément, l'étude de la corrosion du zirconium en s'appuyant sur le modèle de Wagner permet d'établir le caractère parabolique de la loi de cinétique d'oxydation du Zr, dans la partie externe de la gaine. La formation de zircone à la surface du zirconium est une oxydation par diffusion anionique, c'est-à-dire qu'elle se produit au niveau de l'interface métal/oxyde par migration des ions oxygènes O^{2-} . La diffusion de ces ions est principalement de type volumique, et l'énergie d'activation de migration de l'O dans le Zr est de l'ordre de 100 kJ.mol^{-1} . Enfin, l'interdiffusion U/Zr a aussi été abordée et semble montrer que l'énergie d'activation de la diffusion de l'uranium dans le zirconium est de l'ordre de 316 kJ.mol^{-1} pour des températures comprises entre 500 et 850°C . En-deçà de 600°C , cette diffusion serait « ralentie » dans le Zircaloy en raison de la présence des éléments d'alliages.

Sous irradiation, la périphérie du combustible se restructure en structure HBS, on parle alors « d'effet rim », qui se caractérise par de petits grains, une forte porosité, et la présence de bulles et de précipités métalliques (implantation des PF). Cette accumulation de défauts en périphérie conduit à un certain « ramollissement » de celle-ci. Pour des conditions similaires, on note une augmentation significative du coefficient de diffusion apparent de l'uranium dans le zirconium.

3. L'accrochage pastille | gaine

3.1 Des interfaces aux morphologies et aux microstructures particulières

L'accrochage pastille-gaine est associé à la croissance de la couche d'oxyde interne qui conduit à l'instauration d'une liaison entre les deux matériaux. Il apparaît que la zircone formée présente une morphologie aux interfaces pour le moins particulière. En effet, à l'interface gaine Zr|ZrO₂, des ondulations sont observées et accompagnées de microfissures, tandis que sur l'interface opposée ZrO₂|UO₂, des structures alambiquées, dites en « circonvolutions », marquent l'entremêlement entre la zircone et le combustible (fig. I.34).

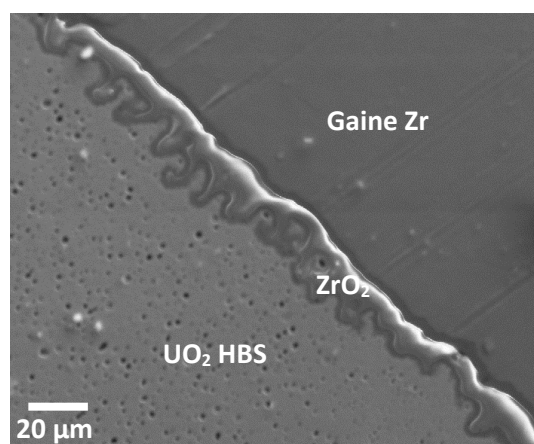


Figure I.34. Cliché MEB des interfaces Zr|ZrO₂|UO₂ d'un crayon irradié en REP à fort taux de combustion (63 GWj/tU – 5 cycles).

Ce type de morphologie est notamment possible de par les particularités microstructurelles de la périphérie du combustible qui évoluent avec le taux de combustion.

Comme évoqué précédemment, à fort taux de combustion (≥ 40 GWj/tU), la périphérie du combustible se restructure en HBS, ce qui conduit à la formation de la zone du rim.

Une des propriétés de la structure HBS est sa capacité à se déformer. En effet, l'interpénétration de la zircone, avec le rim présente une interface extrêmement perturbée, mais également une liaison très forte qui entraîne une fissuration circonférentielle de la pastille de combustible lors du retour à froid.

Nous allons maintenant nous intéresser plus en détails aux deux interfaces de la zircone.

3.1.1 Interface Zr|ZrO₂

Contrairement à la zircone interne qui n'a été que très peu étudiée, l'interface métal/oxyde a fait l'objet de nombreuses études sur la zircone formée par corrosion aqueuse en face externe de la gaine. C'est pourquoi nous pouvons nous appuyer sur les travaux réalisés sur la zircone externe pour décrire l'interface de la zircone interne avec la gaine. En effet, on retrouve une interface ondulée comportant des microfissures latérales, comme le montre la figure I.35.

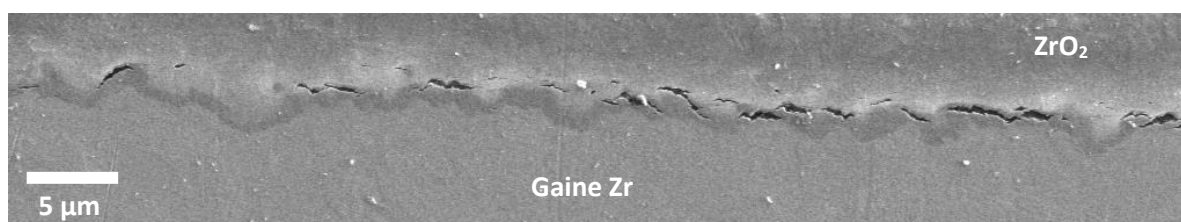


Figure I.35. Cliché MEB de l'interface Zr|ZrO₂ d'un combustible irradié à 37 GWj/tU.

L'orientation des premiers grains d'oxydes est probablement contrôlée dans un premier temps par l'orientation du substrat métallique selon une relation d'épitaxie à l'interface M/O, puis dans un second temps, par le développement des contraintes liées à l'oxydation. Après le développement de l'oxyde sur quelques dizaines de nanomètre, la nucléation selon l'orientation du substrat métallique devient minimale, et de nouvelles orientations d'oxyde apparaissent, dictées cette fois-ci par les réseaux de contraintes locales [99]. À ce stade, le métal serait alors fortement contraint et une orientation préférentielle de l'oxyde ne serait plus contrôlée par l'orientation des grains α -Zr, mais par des contraintes à l'intérieur-même du substrat [99], capables de stabiliser la phase quadratique de la zirconne [100,101].

Ce scénario est cohérent avec d'autres travaux [1,67,100,102–109], et notamment ceux de Liao et al. [105] qui ont étudié l'interface M/O par MEB et spectroscopie Raman sur des échantillons d'alliage de zirconium oxydés à 500°C et 10,3 MPa en autoclave (fig. I.36.a). La phase monoclinique se présente sous la forme de petits grains équiaxes et de grains de type colonnaires (longueur ~ 100 nm). De plus, il apparaît que la phase quadratique β -ZrO₂ est bien présente à l'interface M/O, sous la forme de grains équiaxes (diamètre $\sim 10^1$ nm). Elle serait stabilisée par de fortes contraintes au niveau des parties convexes des ondulations ; il s'agirait donc d'une stabilisation mécanique (fig. I.36.b). Il est cependant possible que la stabilisation de β -ZrO₂ soit au stade initial due à la dissolution d'éléments de faible valence dans la couche d'oxyde, ce qui revient à une stabilisation chimique, ou encore due à la faible taille de grains.

Au stade intermédiaire, des contraintes différentes ont été évalués entre les phases monoclinique et quadratique qui seraient attribuées à des microstructures différentes entre les grains (géométrie et taille). De plus, il est observé que, globalement, les contraintes au niveau des ondulations "convexes" sont supérieures à celles "concaves" (fig. I.36.b) : il semble exister une relation entre rugosité et contrainte puisque, la rugosité et les contraintes augmentent simultanément.

Enfin, l'expansion associée à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ - ZrO₂ conduit à l'apparition de fissures lors du stade de transition de cinétique d'oxydation. Ces fissures sont nécessaires afin de relaxer les contraintes. Le mécanisme de formation de la couche de zirconne est détaillé sur la figure I.36.c.

Il ressort de cette étude que la stabilisation de β -ZrO₂ est influencée par l'environnement chimique (éléments d'alliage, dopants), la taille de grain, ainsi que la morphologie des grains (colonnaires ou équiaxes).

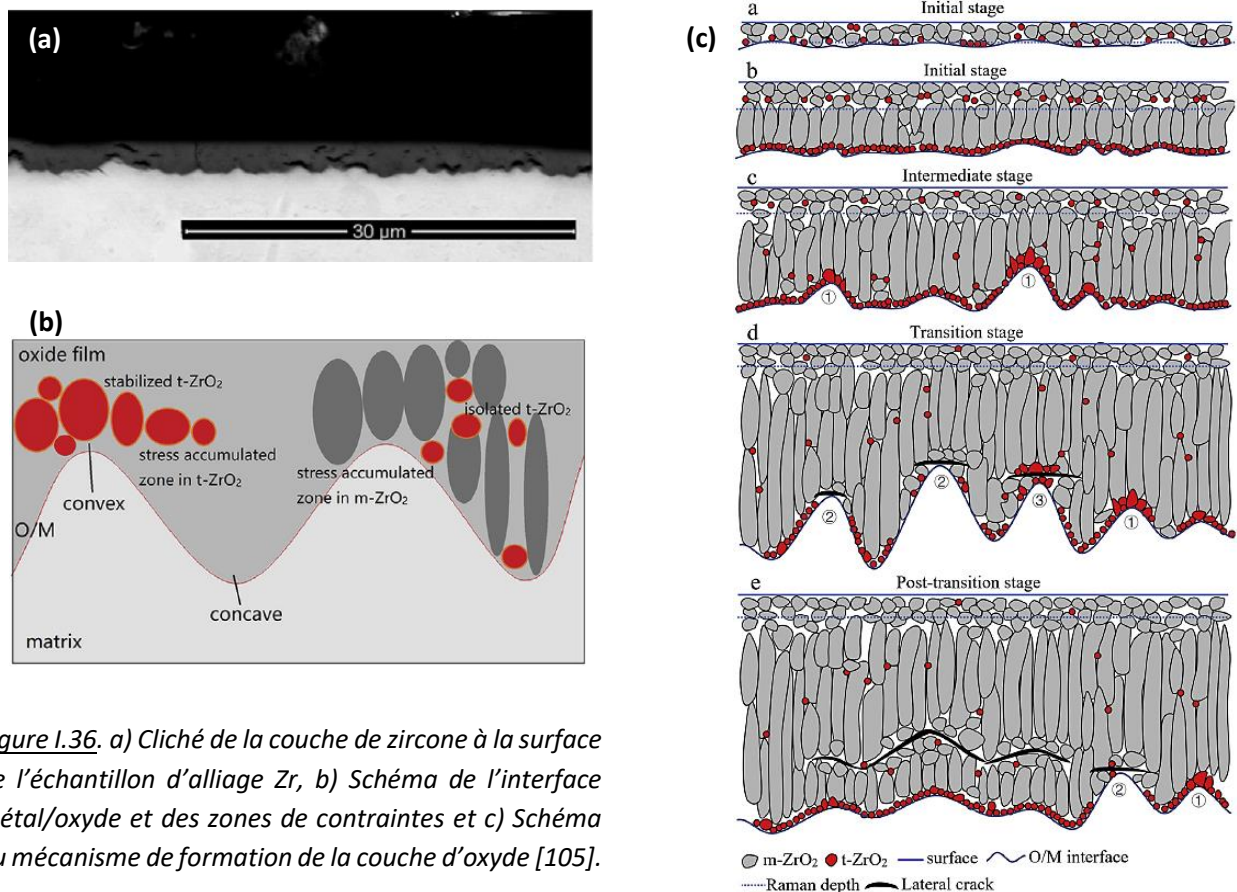


Figure 1.36. a) Cliché de la couche de zircone à la surface de l'échantillon d'alliage Zr, b) Schéma de l'interface métal/oxyde et des zones de contraintes et c) Schéma du mécanisme de formation de la couche d'oxyde [105].

Quel que soit le type d'irradiation (électronique, ionique ou neutronique), cette microstructure particulière constituée de grains quasi-colonnaires et équiaxes est observée [67,102–104,110]. A titre d'exemple, Hu et al. [102] ont comparé de la zircone formée en autoclave et irradiée aux ions Kr²⁺ avec de la zircone externe d'une gaine Zr-1%Nb irradiée en REP à 360°C pendant 1 cycle (540 jours sous flux neutronique $4,35 \cdot 10^{25}$ n/m², endommagement calculé de 5 dpa environ) comme le montre la figure 1.37.

La zircone se présente sous la forme de grains colonnaires monocliniques allongés dans le sens de la croissance de la couche d'oxyde de l'ordre de 200-300 nm de longueur et 50-70 nm de largeur avec davantage de petits grains équiaxes quadratiques et monocliniques de 40-50 nm de diamètre que dans une couche équivalente d'oxyde hors irradiation. C'est notamment ce que montrent les travaux de Liu et al. [104] qui ont irradié aux électrons (fluence $8,4 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻²) des échantillons de Zr-0,5Nb oxydé en autoclave à 360°C pendant 75 jours (croissance d'environ 2 μm de zircone majoritairement monoclinique). On peut également citer les travaux de Garner et al. [110] qui ont comparé les effets d'irradiation sur des échantillons de Zy-2 oxydés à 350°C et irradiés aux protons (1,5 MeV) et en REB durant 3 et 6 cycles (atteignant respectivement des taux de combustion de 35 et 50 GWj/tU), comme indiqué sur la figure 1.38. Reyes et al. [67] ont observé la même chose sur des échantillons oxydés sous eau à 320°C et simultanément irradiés aux protons (jusqu'à 72h).

Dans le cadre des études sur l'oxydation externe de la gaine sous irradiation, des sous-grains de ZrO hexagonal (d'environ 30 nm de diamètre) à l'interface de la matrice α-Zr | ZrO₂, ont aussi été observés [94,96]. Cette phase est attribuée à la corrosion par l'eau.

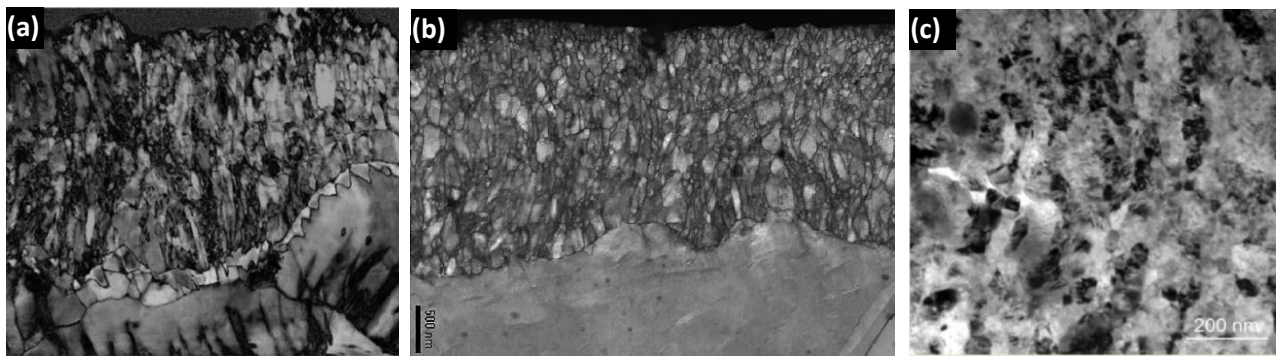


Figure I.37. Couche de zircone (environ 2 μm) formée a) sous oxydation en autoclave et irradiée aux ions Kr^{2+} , b) sur la surface externe de la gaine irradiée en REP (pendant 1 cycle) et c) détail de b) [102].

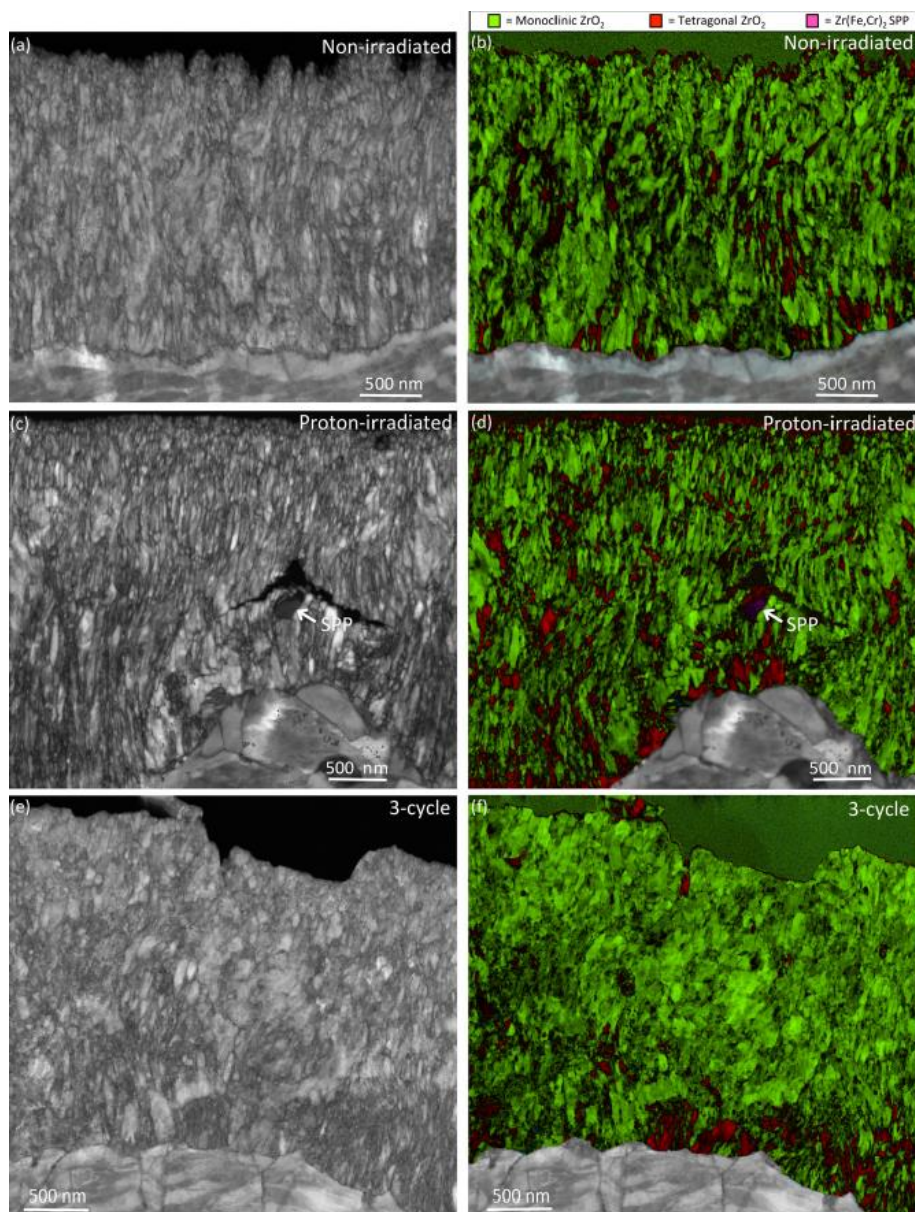


Figure I.38. Comparaison des couches d'oxyde formées sous différentes conditions selon [110].

La microstructure de la couche d'oxyde peut également évoluer avec le taux d'irradiation ainsi que le montre la figure I.39. Comme nous l'avons vu, à faible taux, la zircone se présente sous la forme de grains colonnaires allongés dans le sens de la croissance de la couche d'oxyde avec quelques petits grains équiaxes [67,102] (cf.

fig. I.37), puis, à plus fort taux, les grains se transforment complètement en ces grains équiaxes [110], qui semblent grossir avec l'irradiation (fig. I.39.a et b) [67,103].

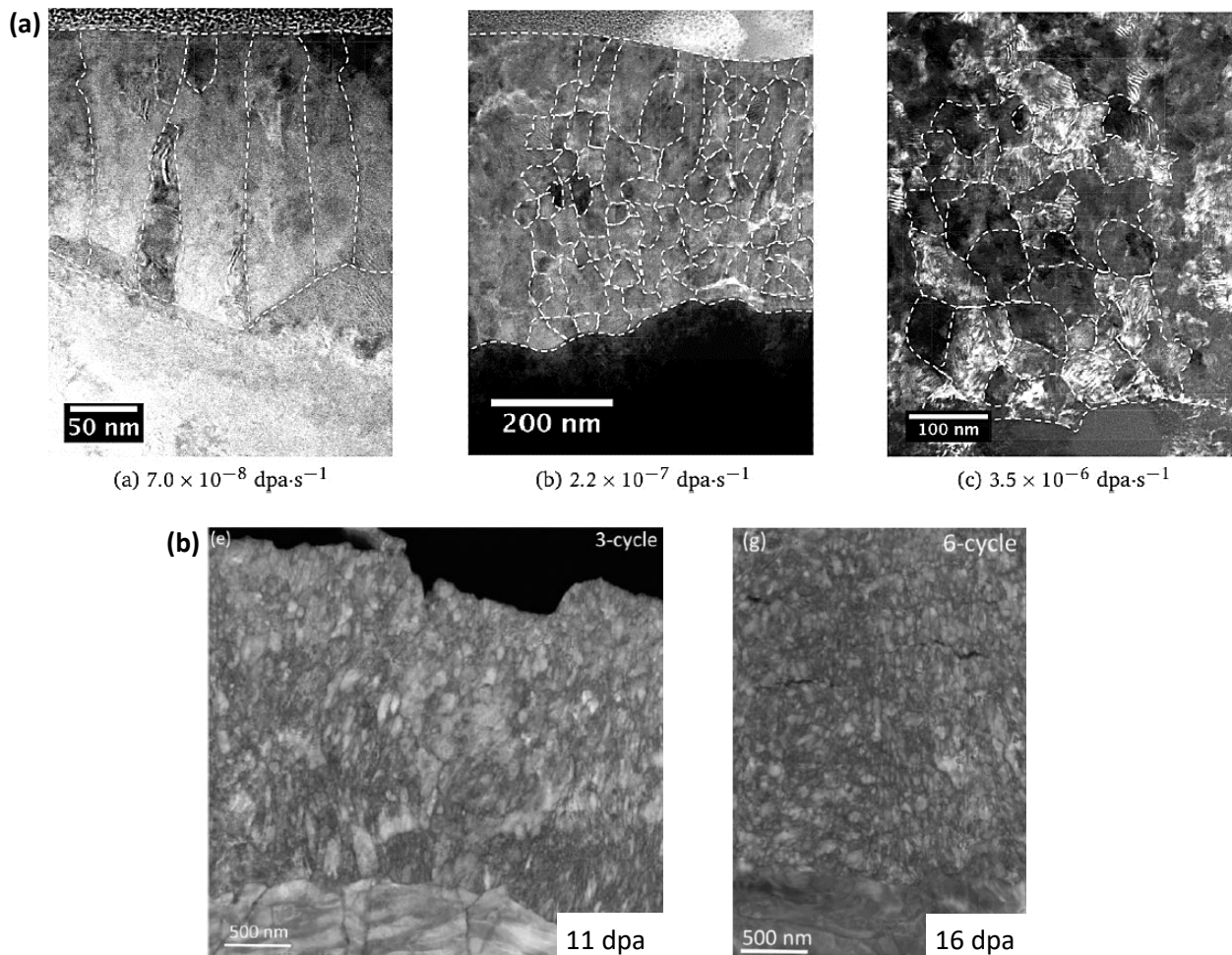


Figure I.39. Evolution de la microstructure de la zircone pour différents types d'irradiation : a) H^+ à 1,5 MeV (sous eau) [67], et b) irradiation neutronique en REB [110].

Néanmoins, ce phénomène n'est pas toujours observé comme le montre la figure I.40, où l'irradiation aux ions Kr^{2+} n'a pas eu d'impact sur la microstructure (ce qui est expliqué par une faible densité de fissures et de pores) [102].

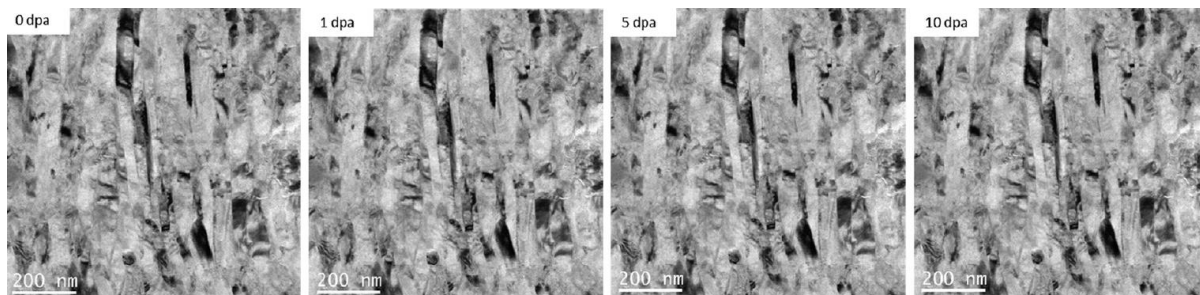


Figure I.40. Microstructure de la zircone sous irradiation aux ions Kr^{2+} à 1 MeV (sous air) [102].

En conditions réacteur, les défauts d'irradiation sont amenés à se déplacer, ce qui peut entraîner la nucléation et la croissance d'amas de défauts (tels que les boucles de dislocations, les amas de lacunes...) à l'interface M/O. De plus, la croissance et le gonflement induits par l'irradiation peuvent également se produire de manière préférentielle dans les grains de sous-oxyde à l'interface (phase α -Zr(O) enrichie en oxygène), et les

changements de déformation et de densité associés peuvent affecter les transformations de phase lorsque le métal sous-jacent s'oxyde en ZrO_2 [104].

Tous ces effets peuvent alors modifier le taux de diffusion local de l'oxygène, et donc le processus de nucléation de croissance de nouveaux grains ZrO_2 [103,104].

De plus, cela peut donner lieu à une porosité accrue, et ainsi, pourrait accélérer la vitesse d'oxydation sous irradiation [102,104,111].

Il est intéressant de souligner que les différents points soulevés jusqu'ici sont valables pour la zirconite externe et interne de la gaine. Contrairement à la zirconite externe, le développement de la zirconite interne est bridé mécaniquement par le combustible en contact qui conditionne aussi sa croissance (puisque'il est la source d'oxygène), donnant lieu à de nouveaux phénomènes par rapport à ceux rencontrés par la zirconite externe.

3.1.2 Interface $ZrO_2|UO_2$

Les premières études sur l'interaction chimique entre la pastille et la gaine de crayons combustibles issus de réacteurs nucléaires montrent la formation de la zirconite à l'interface, mais la structure qu'elle prend a fait l'objet de plusieurs discussions. S'il était souvent admis que la couche initialement formée était monoclinique, la question du changement de phase sous flux neutronique a posé davantage de problème. En effet, c'est la phase cubique qui fut dans un premier temps, souvent présentée comme stabilisée sous irradiation [96,112,113]. Néanmoins, il a été depuis démontré que la transformation se faisait entre les phases monoclinique et quadratique de la zirconite [8,77,105]. La confusion entre les phases cubique et quadratique de la zirconite pourrait s'expliquer par la proximité cristallographique de ces structures qui demande une grande précision d'analyse pour les différencier.

De plus, il est aussi fréquemment observé une phase intermédiaire à l'interface $ZrO_2|UO_2$ qui se présente sous différentes formes d'un article à l'autre :

- Sur un échantillon de 23 GWj/tU issu d'un crayon de réacteur à eau bouillante [115] ou encore un échantillon à 41 GWj/tU irradié en réacteur à eau légère [116], les profils de concentration des éléments à l'interface $ZrO_2|UO_2$ montrent une zone riche en Zr-Cs-O ;
- Pour des échantillons de moyen à fort taux de combustion (34 à 64,1 GWj/tU) irradiés en réacteur expérimental (BR-3), une très fine couche de ZrO_2 collée à une couche plus ou moins dense de composition U-Zr-Cs a été observée [117], avec parfois du baryum associé à une porosité élevée, et pouvant aussi contenir un composé Pd-Te [118] ;
- Une couche $(U,Zr)O_2$ a été observée sur un crayon irradié en REB à 42 GWj/tU [96,113], et il est indiqué par les auteurs que la zirconite n'est pas visible en-deçà d'un taux de combustion de 30 GWj/tU (on rappelle que dans les REB, la fermeture du jeu pastille-gaine est plus tardif que pour les REP) ;
- Sur un échantillon irradié en REB à 49 GWj/tU, Nogita et al. [112] remarquent un enrichissement local en UO_2 à l'interface $Zr|ZrO_2$ qu'ils ne parviennent pas à expliquer.
- L'étude de deux crayons REP de taux de combustion 13 et 28 GWj/tU par EDX, montre des nodules de zirconite riches en Cs-U-Te [119].

Cette couche intermédiaire est aussi parfois observée directement entre la gaine et l' UO_2 (absence de zirconite « pure »). En effet, une couche $(U,Zr)O_{2-x}$ est constatée par microsonde par Kim et al. [120], rejoignant ce qui est observé hors irradiation pour des températures élevées (1000°C-1400°C) [121-124]. De plus, Liu et al [125] ont observé un composé monphasé $(U,Zr)O_2$ au niveau des grains à l'interface $ZrO_2|UO_2$ (≤ 100 nm), dans lequel certains sites du réseau UO_2 seraient occupés par des atomes Zr.

Il faut par ailleurs tenir compte du fait que la zircone interne est non seulement irradiée par les neutrons de la même manière que le combustible, mais elle est également endommagée par les produits de fission issus de la périphérie de la pastille qui s'implantent par recul. De fait, Lamontagne et al. [126] ont montré sur un crayon combustible irradié 4 cycles en REP présentant des îlots étendus de zircone d'une épaisseur de 9-10 μm , que du xénon s'était notamment implanté jusqu'à 12 μm de profondeur dans la zircone, jusqu'à atteindre la gaine. Ces PF endommagent la couche d'oxyde en formant des défauts d'irradiation dus aux cascades de déplacements, ce qui a notamment pour effet d'accélérer la croissance de l'oxyde de la zircone en favorisant la diffusion de l'oxygène.

Au cours de sa thèse C. Ciszak [1] a étudié trois échantillons issus de combustibles nucléaires irradiés en REP, de différents taux de combustion (37,6 GWj/tU, 61,3 GWj/tU et 69,6 GWj/tU). L'échantillon de plus faible taux présente une couche continue de zircone de 7 μm d'épaisseur environ, tandis que les deux échantillons de plus fort taux montrent des circonvolutions atteignant 15 à 20 μm d'épaisseur.

Il est observé que, quel que soit le taux de combustion, la zircone interne est systématiquement implantée en produits de fission issus de la périphérie de la pastille de combustible dans les premiers microns au contact avec l' UO_2 (environ 2 μm pour le faible taux et jusqu'à une dizaine de microns pour les plus fort taux). Les profils quantitatifs réalisés par microsonde de Castaing mettent en évidence une proportion assez élevée de Cs à l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$, ainsi que les éléments « classiques » communément observés, Xe, Mo, Ru, Ce et Ba, dans les premiers microns de zircone en contact. La teneur de ces PF diminue graduellement de l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$ à la gaine, pouvant atteindre une concentration cumulée jusqu'à 3%at. Lach et al. [114] qui ont étudié une lame MET extraite à l'interface Zircaloy/ UO_2 d'un combustible irradié en REB à un taux de combustion de 70 GWj/tU, ont eux aussi constaté grâce à une analyse EDX, la présence de nombreux PF en solution solide et sous la forme de précipités intermétalliques (de diamètre > 10 nm) implantés à l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$: Ru, Tc, Mo, Pd, Rh, et Te. Les auteurs notent que ces éléments sont exclusivement présents dans les ~ 5 premiers μm de zircone en contact avec le combustible, leur concentration diminuant progressivement en s'éloignant de l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$. Il en est de même pour les travaux de Liu et al. [125] qui ont étudié l'interface pastille-gaine d'un crayon irradié 73 GWj/tU (UO_2 enrichie à 4,2% et gainage Zr-Nb-O), qui ont identifié les éléments Mo, Tc, Ru, Rh et Pd par EDX.

Il est intéressant de constater que la zircone interne présente un gradient de phase dû à l'irradiation au sein d'une couche assez restreinte (à partir de 4-5 μm d'épaisseur) avec différentes tailles de grain [103,114].

En effet, les travaux de Ciszak [1,10,127] montrent une succession de phases, de la gaine vers le combustible : quadratique endommagée β' - ZrO_2 , monoclinique α - ZrO_2 et quadratique β - ZrO_2 . Ces phases se caractérisent par des tailles de grain différentes (fig. I.41). Ainsi, il est constaté que la structure quadratique en contact avec le combustible est la seule des trois phases à contenir des précipités de PF métalliques en quantité significative, et elle présente des grains de diamètre compris entre 200 et 800 nm. Puis vient la phase intermédiaire monoclinique qui est constituée de grains plus petits de l'ordre de 100-200 nm. La présence de la phase monoclinique peut s'expliquer par une très faible teneur en PF implantés conjuguée au mécanisme de corrosion. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la formation de la zircone s'effectue via un processus anionique, et donc la croissance de l'oxyde apparaît du côté du métal. De ce fait, le front d'oxydation se déplace au cours de l'augmentation de la couche de zircone, s'éloignant de la zone d'implantation des produits de fission. N'étant plus influencée par les PF, la phase quadratique se déstabilise en phase monoclinique. Cependant, la dernière zone au contact avec la gaine est composée de très petits grains de zircone quadratique endommagée, de diamètres inférieurs à 100 nm. Cette phase reste présente à l'interface métal/oxyde, de manière similaire à l'oxyde externe, où la phase β - ZrO_2 peut être stabilisée par des contraintes de compression [101,128], la taille de grain [129], ou encore les éléments d'alliage de la gaine [102,110,130,131].

En conséquence, il existe un gradient en taille sur toute l'épaisseur de la zirconie interne qui se traduit par une diminution graduelle de la taille de grain de l'interface $ZrO_2|UO_2$ à celle $Zr|ZrO_2$.

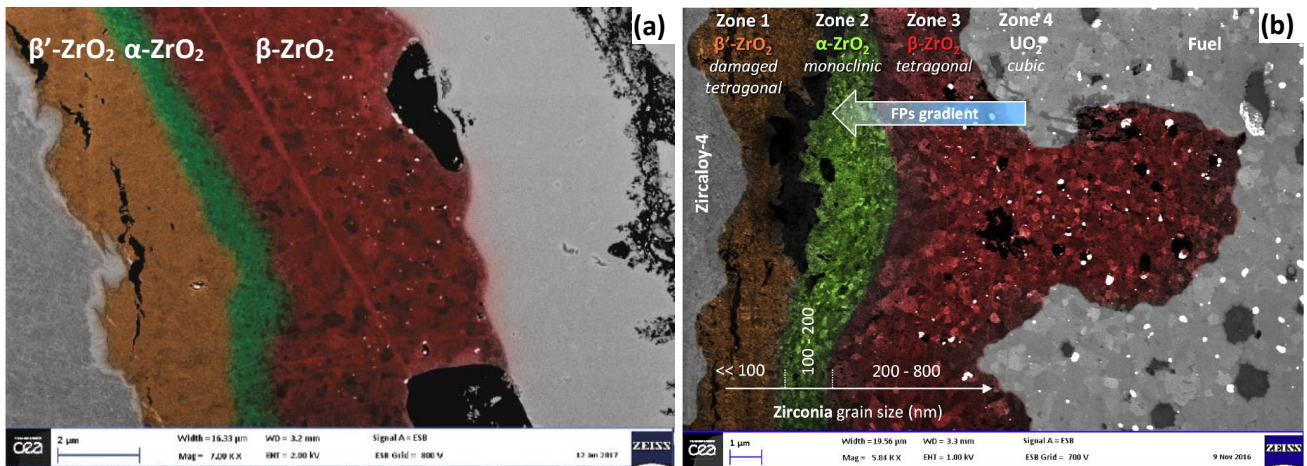


Figure 1.41. Superpositions schématiques des zones et leurs structures cristallographiques associées de la zirconie interne sur micrographie électronique obtenue sur échantillons issus de combustible nucléaire : a) taux de combustion 37,6 GWj/tU et b) taux de combustion 61,3 GWj/tU [1].

Lach et al. [114] et Liu et al. [125], pour des taux de combustion élevés (respectivement 70 et 73 GWj/tU), ont eux aussi observés trois zones au sein de la couche de zirconie (présentant des circonvolutions de $\sim 15 \mu\text{m}$ d'épaisseur environ), mais néanmoins légèrement différentes par rapport à ce qui a été observé par C. Cizak au cours de sa thèse [1]. En effet, ils observent, de la gaine vers l' UO_2 , la phase $\alpha\text{-ZrO}_2$, puis un mélange assez hétérogène de $\alpha\text{-}\beta\text{-ZrO}_2$, et enfin la phase $\beta\text{-ZrO}_2$ au contact avec le combustible. Tout comme Cizak [1], les PF sont exclusivement présents dans la zirconie quadratique en contact avec l' UO_2 . Une analyse par diffraction électronique en précession (Precession Electron Diffraction ou « PED »³) de Lach et al. [114] montre la même distribution de taille de grain sur toute l'épaisseur de la zirconie (fig. 1.42) que [1]. Plus précisément, les 5,5-6 μm de zirconie au contact du combustible (correspondant à la zone d'influence des PF implantés) sont entièrement en phase quadratique, avec des tailles de grain de l'ordre de 200 à 300 nm. Au-delà de cette région se trouve une zone de transition avec des grains plus petits sur une distance de 1,5-2 μm composée d'un mélange de $\beta\text{-ZrO}_2$ (diamètre moyen ~ 220 nm) et de $\alpha\text{-ZrO}_2$ (plus petits). Les derniers microns de zirconie au contact avec la gaine sont presque exclusivement constitués de grains de $\alpha\text{-ZrO}_2$ de taille inférieure à 100 nm avec quelques grains de $\beta\text{-ZrO}_2$ de 160 nm de diamètre environ.

³ Méthode de diffraction électronique par rotation du faisceau électronique.

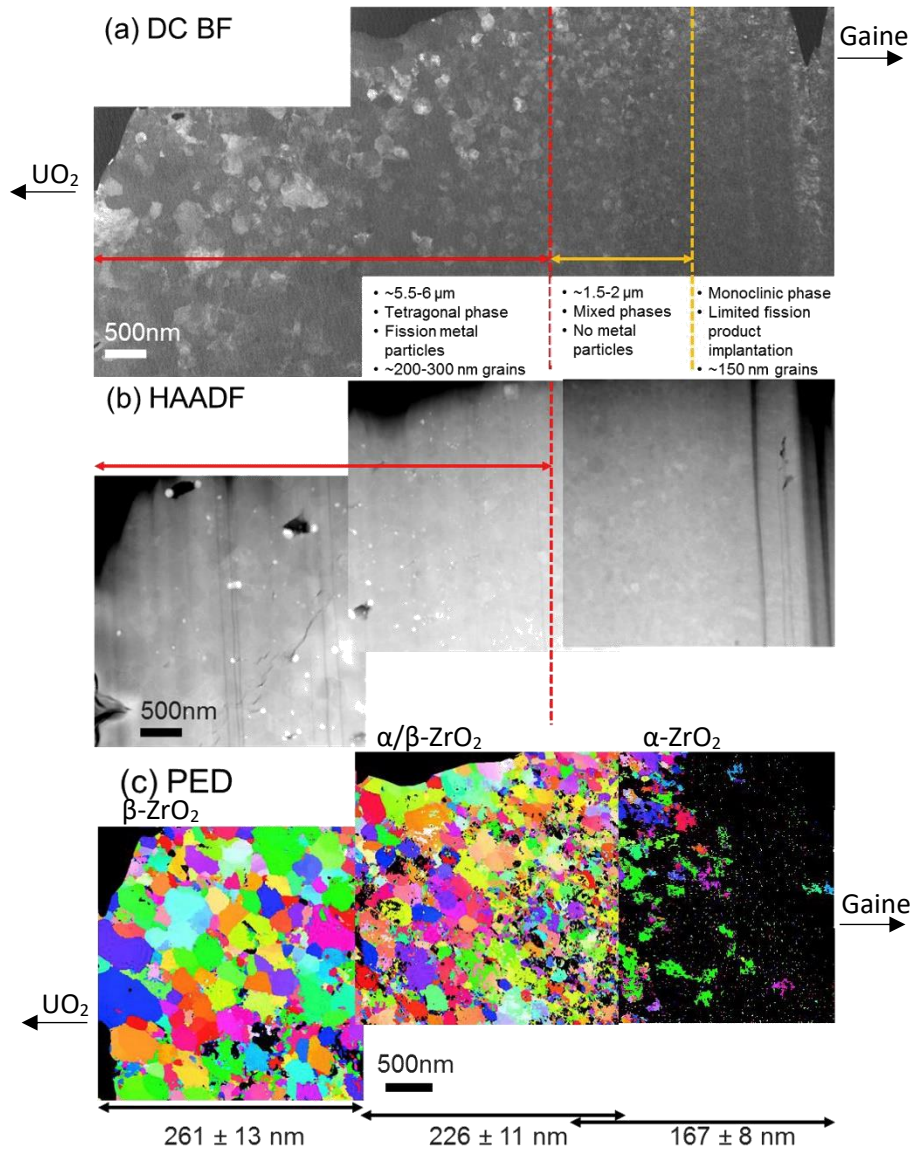


Figure I.42. Cliché STEM d'une lame issue de l'interface pastille-gaine (taux de combustion moyen ~ 70 GWj/tU) : Les modes d'imagerie a) DC et b) HAADF font ressortir la structure des grains et l'emplacement des PF sous précipités métalliques, et c) Figures polaires inverses des grains quadratiques de ZrO_2 . La région noire à l'extrême droite est la phase monoclinique. La taille moyenne des grains dans chaque zone est indiquée (\pm écart-type) [114].

Les auteurs ont remarqué que la taille des grains de β - ZrO_2 diminue proportionnellement à la concentration de défauts induits par l'irradiation (ions et recul). En effet, grâce à une corrélation par SRIM (simulations pour une implantation d'ions Mo et Xe à 90 MeV dans 8 μm de ZrO_2), il apparaît que les lacunes excédentaires générées diminuent de 30 à 40% sur les mêmes distances. Il semble donc que la taille de grain soit influencée par les dommages (quantifiés en dpa) et le taux d'endommagement ($dpa \cdot s^{-1}$) qui contribueraient à la stabilisation de la phase quadratique et à la croissance des grains avec l'augmentation de lacunes créées, malgré un gradient de température au sein de la zircone et dont l'influence semble de fait, plus faible. De par la présence des lacunes, le transport de masse aux joints de grains s'accroît, conduisant à l'augmentation de la taille de grain. En parallèle, le manque de lacunes d'oxygène dans la phase monoclinique maintiendrait une faible taille de grain, en dépit de conditions en pression et en température proches entre les phases α -/ β - ZrO_2 . Là encore, et bien qu'il y ait des grains de zircone quadratique, cette zone intermédiaire ne contient pas de précipités de PF, ce qui s'explique par un taux d'irradiation suffisant pour stabiliser la β - ZrO_2 , mais une faible implantation des PF à une telle distance. La zone en contact avec la gaine se trouve à la zone limite

d'implantation des PF ; elle subit seulement l'irradiation des neutrons et des particules γ , ce qui implique que le taux d'endommagement est alors inférieur au taux de recombinaison (élimination des défauts créés), et de fait, trop faible pour stabiliser la phase quadratique ou la croissance des grains, favorisant ainsi la phase monoclinique. On peut noter que les auteurs ne voient pas ici de β -ZrO₂ au contact avec la gaine, tout comme Liu et al. [125]. Ceci pourrait s'expliquer par l'épaisseur des lames usinées par FIB étudiées par ces deux équipes ; cette technique est connue pour contribuer à libérer les contraintes [132], ce qui peut jouer dans la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ -ZrO₂, réduisant alors les contraintes mécaniques stabilisant la phase quadratique.

Ainsi, il semble donc probable que la stabilisation de la phase quadratique sous irradiation résulterait en partie de la présence des PF implantés par recul.

Dans différentes études [102,110,130,131], la présence de zircone quadratique est notamment attribuée aux impuretés de la gaine qui précipitent en condition réacteur, tels que le Fe ou le Cr, présents à la fabrication du gainage, (précipités de Zr-Nb-Fe et Zr(Cr,Fe)₂), et dont la formation serait favorisée par les défauts induits par l'irradiation.

Ainsi, non seulement un gradient de phase est observé au sein de la zircone, mais la croissance des grains est proportionnelle au profil d'endommagement par recul des produits de fission, la croissance des grains de ZrO₂ étant plus élevée dans les zones où la concentration en défauts d'irradiation ou en PF est plus élevée.

Il est également intéressant de souligner qu'à faible taux de combustion et une fois le contact entre la gaine et le combustible établie, des grains d'UO₂ restent systématiquement accrochés à la zircone lors de la réouverture du jeu pastille/gaine à froid, ce qui suggère une interaction très forte à l'interface ZrO₂|UO₂, dont l'énergie de cohésion est supérieure à celle du combustible, conduisant alors à la rupture des joints de grain d'UO₂.

La liaison qui s'établit entre la zircone et le combustible a été étudiée par Cizak et al. [10] sur un couple de diffusion Zy-4/UO_{2,10} recuit 250h à 400°C sous 10 MPa de contrainte et ayant formé à l'interface des îlots composés de petits grains (5-10 nm de diamètre) de zircone monoclinique. L'interface ZrO₂|UO₂ a été observée par MET à haute résolution (« HRTEM » pour « High Resolution Transmission Electron Microscope »), ce qui a permis de montrer une continuité directe entre les réseaux cristallins de l'UO₂ et de α -ZrO₂. En effet, un alignement de certains plans cristallins des deux matériaux a pu être localement observé, mettant en évidence la présence d'au moins une interface cohérente et/ou semi-cohérente entre les deux (fig. I.43). Par comparaison des distances interplanaires mesurées des plans alignés de part et d'autre de l'interface (3,1 Å pour α -ZrO₂ et 3,2 Å pour UO₂), avec les distances théoriques interréticulaires, il apparaît que les familles des plans ($\bar{1}11$) de α -ZrO₂ ($d = 3,1647$ Å) et (111) de l'UO₂ ($d = 3,1530$ Å) sont impliquées dans l'alignement du plan atomique observé.

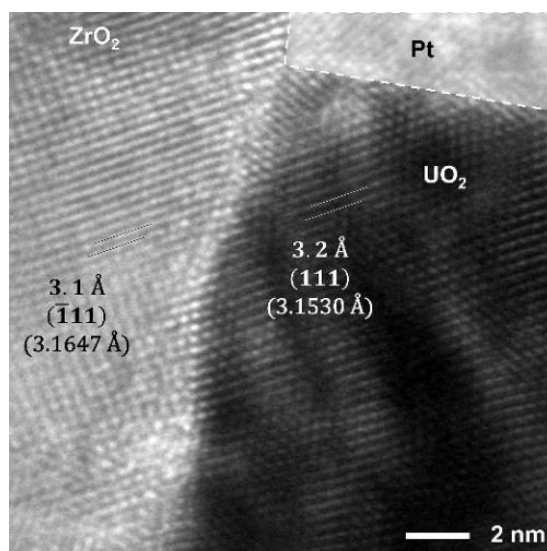


Figure I.43. Cliché HRTEM de l'interface ZrO₂/UO₂ (échantillon non irradié) [10].

Une cartographie d'orientation complémentaire par le logiciel ASTAR semble montrer qu'il existe des orientations récurrentes, bien que différentes entre les réseaux cristallins, de manière à conserver l'alignement des plans cristallins impliqués dans les liaisons entre la zircone et l'UO₂ [1].

Ainsi, l'ensemble de ces résultats tend à montrer la présence d'une adhésion chimique ZrO₂-Zr et ZrO₂-UO₂ à l'origine de l'accrochage combustible-gaine. Cette adhésion tire son origine dans la formation de liaisons iono-covalentes qui s'instaurent entre ces matériaux. A l'interface ZrO₂|UO₂, les interactions chimiques initiales sont renforcées par le développement progressif de circonvolutions qui conduisent à un accrochage mécanique entre la pastille et la gaine.

C. Cizak [1] a défini une force d'adhérence F (en N) pour caractériser cet accrochage, qu'il suppose proportionnelle à la surface de contact S entre les deux matériaux et à la contrainte à rupture σ de l'interface ZrO₂|UO₂ (directement liée à l'énergie de cohésion de l'interface), donnée par : $F = \sigma S$.

Comme la surface de contact augmente avec le taux de combustion de par la formation des circonvolutions, la force d'adhérence tend à augmenter avec l'irradiation. De premiers résultats ont été donnés par C. Cizak [1] et ont permis d'établir la forme générale de l'évolution du pourcentage linéique de la surface de contact entre la zircone et le combustible (surface mesurée rapportée à la surface interne de la gaine), obtenus par mesures sur coupe transverse d'échantillons de crayons REP à différents taux de combustion (fig. I.44). On voit ainsi que 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 asymptotique à fort taux de combustion.

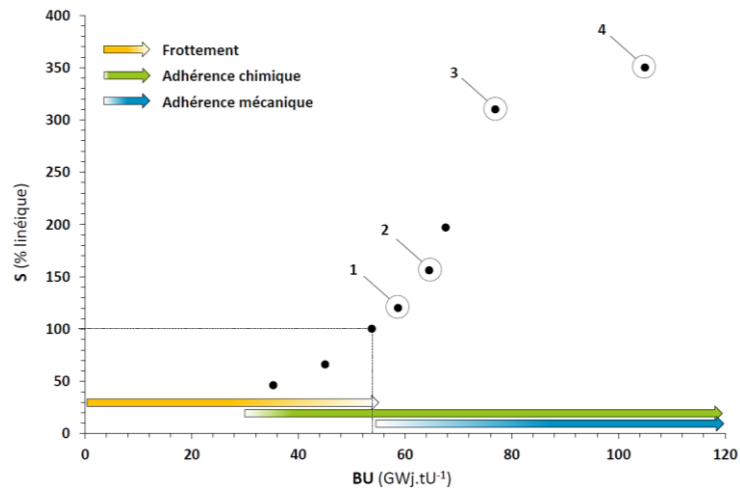


Figure 1.44. Evolution du pourcentage linéique de surface de contact entre la zircone et le combustible en fonction du taux de combustion moyen de crayon [1].

C. Cizak a également cherché à relier l'évolution de l'accrochage à cette force d'adhérence. Or, il apparaît que l'adhérence n'est effective que lorsque 100% de la surface est recouverte de zircone (il n'y a alors plus de réouverture du jeu).

3.1.3 Produits de fission

Comme cela a été évoqué précédemment (cf. I.1.1.2), la fission de l'²³⁵U contenu dans le combustible ainsi que les désintégrations successives de la réaction en chaîne conduisent à l'émission de différents éléments : ainsi apparaissent les produits de fission (PF). Il existe plusieurs sortes de produits se présentant sous différentes formes, que l'on peut réunir en 4 familles [133] (fig. I.45):

1. Les PF **gazeux** (bulles) et **volatils**⁴ : Kr, Xe, I, Br, Cs, Te
2. Les **précipités métalliques** : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, S, Sb, Te
3. Les **précipités d'oxydes** : Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo, Te
4. Les PF **dissous** dans la matrice : Sr, Zr, Nb, terres rares

⁴ La distinction entre PF « gazeux » et « volatils » tient à la forme sous laquelle ils sont observés dans les combustibles refroidis : les PF gazeux conservent leur caractère gazeux en se présentant sous forme de bulles, tandis que les PF volatils se condensent sous forme solide.

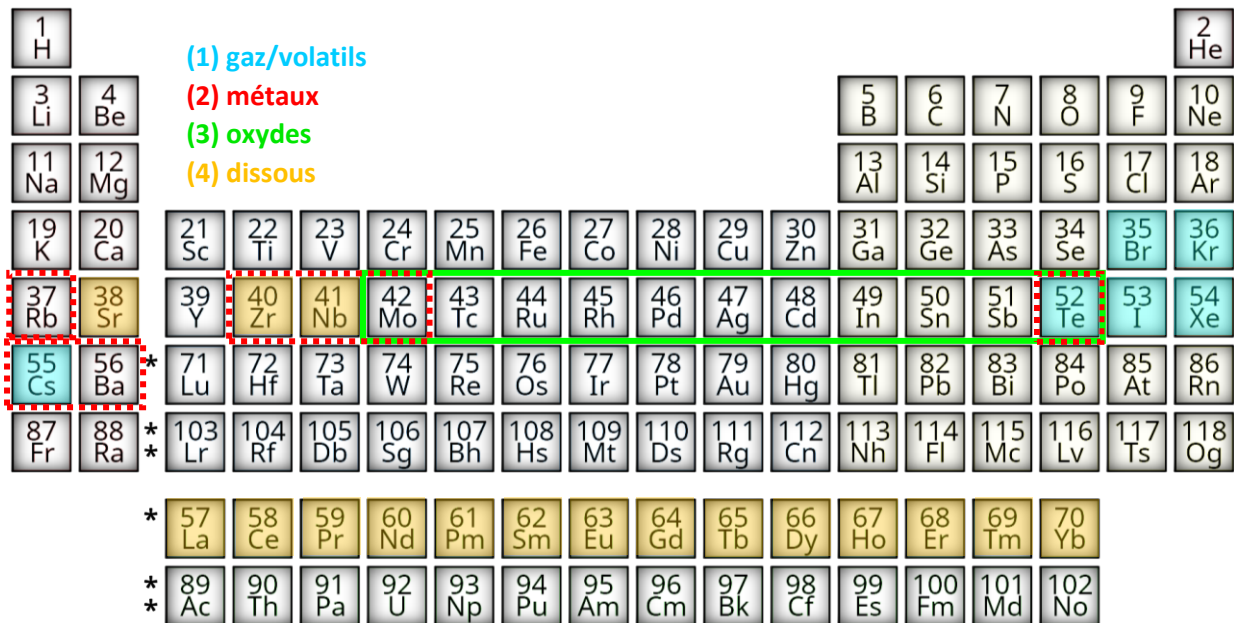


Figure I.45. Tableau périodique des éléments : identification des différents éléments constituant les produits de fission.

La précipitation des PF sous forme métallique ou d'oxyde dépend de la pression partielle en oxygène pO_2 , comme le montre le diagramme d'Ellingham établi par Kleykamp [133] à la figure I.46. Ainsi, comme on peut le voir sur la figure I.46, les PF dont l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) est inférieure au potentiel d'oxygène de la composition du combustible ($UO_{2\pm x}$) sont présents dans le combustible sous forme de précipités d'oxydes. Au contraire, si ΔG^0 est plus élevé, les PF forment des précipités métalliques.

En raison des énergies de Gibbs proches entre l' UO_2 et le ZrO_2 (fig. I.46), tous les éléments qui précipitent dans le combustible se comportent de la même manière dans la zircone.

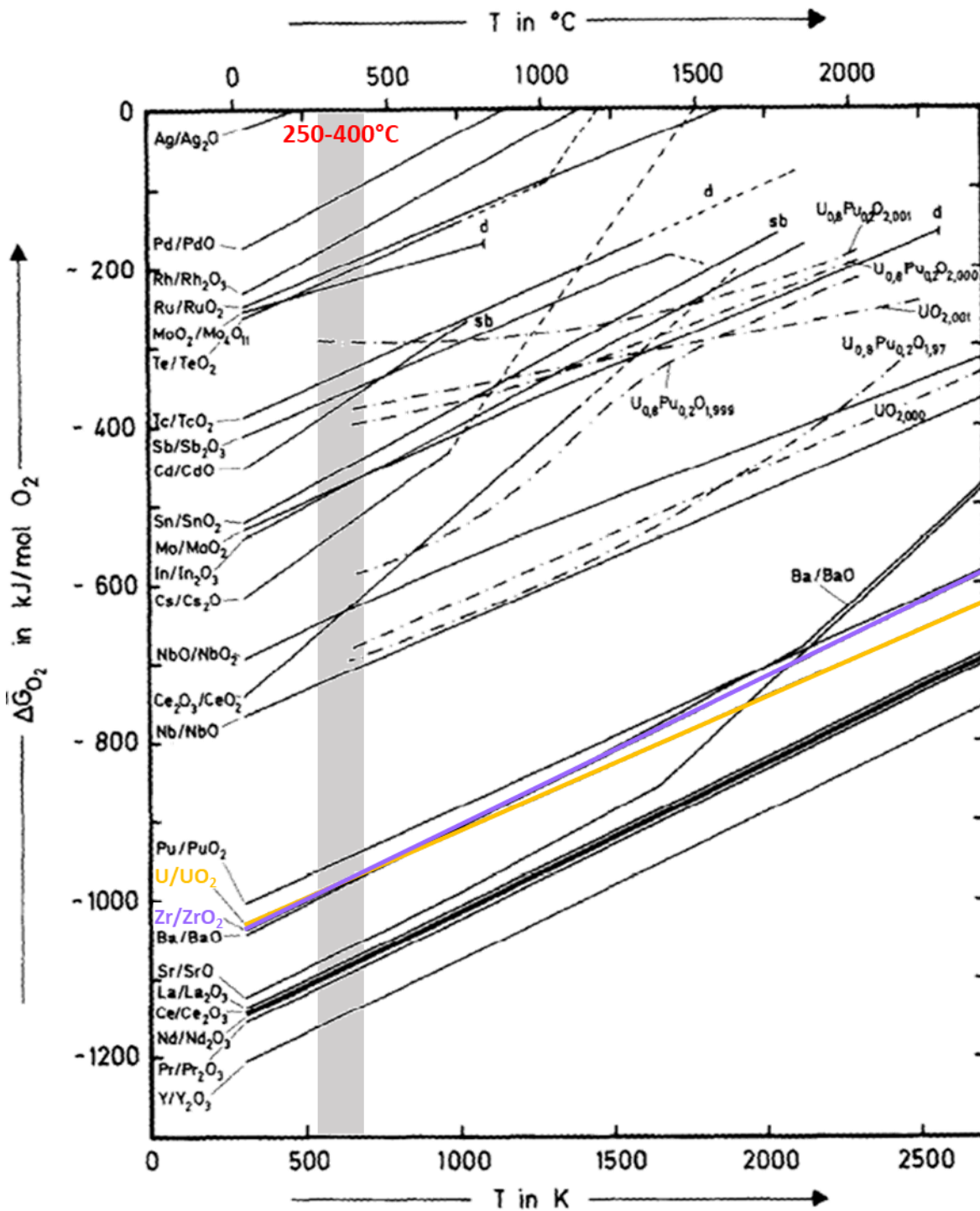


Figure I.46. Energies libres de Gibbs en fonction de la température de différents éléments issus du combustible UO_2 irradié selon Kleykamp [133].

Que ce soit dans le combustible ou dans la zircone, les produits de fission métalliques se présentent sous forme de précipités polycristallins composés de Mo, Tc, Ru, Rh et Pd (sous forme hexagonal compact) [134], accolés à des bulles de Xe [135], et la présence de Te, Cs et Ba est également notée [136,137].

3.2 Caractérisations mécaniques de l'accrochage pastille-gaine

3.2.1 Adhésion et accrochage

L'**accrochage** qui se produit aux interfaces $Zr|ZrO_2|UO_2$ est un **phénomène d'adhésion physico-chimique renforcé mécaniquement** par le biais des circonvolutions.

L'**adhésion** constitue l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent lorsque l'on met en contact intime deux matériaux. Elle tire son origine dans les interactions physiques et chimiques qui peuvent s'établir entre différents matériaux. Ainsi, on distingue différents types de liaison (tab. I.7) [138] :

- Les **liaisons intermoléculaires**, de faibles énergies car sur de « grandes » distances : liaisons hydrogène, de Van der Waals, de Keesom (dipôle-dipôle), de Debye (dipôle-dipôle induit), de London (dipôle induit-dipôle induit) ;
- Les **liaisons interatomiques**, dites « fortes » de par la proximité des particules : covalentes, ioniques, et métalliques.

Tableau I.7. Les différents types de liaisons physiques et chimiques [138].

Type	Range (nm)	Energy (kJ/mol)
I. Interatomic bonds		
(a) Ionic	0.15–0.24	335–1050
hydrogen	0.26–0.30 ^a	8.0–42 ^b
(b) Covalent	0.15–0.24	63–920
(c) Metallic	0.26–0.30	110–350
II. Intermolecular bonds (indefinite range)		
(a) Dipole–dipole (excluding hydrogen bonds)		4.0–21
(b) London (dispersion)		4.0–42
(c) Dipole–induced dipole		~2.0

3.2.2 Dureté et module de Young

Différents travaux [95,139–145] se sont intéressés aux propriétés mécaniques du combustible nucléaire. En particulier, la dureté et le module de Young ont été étudiés par micro- et nano-indentation.

La **dureté** est la capacité d'un matériau à résister à la pénétration d'un corps plus dur sous l'effet d'une charge.

Le **module de Young** (ou **module d'élasticité** longitudinal) est une constante liée à la rigidité du matériau (plus le module est élevé, moins le matériau se déforme sous la contrainte, et donc plus il est rigide).

Sous irradiation, ces caractéristiques intrinsèques à chaque matériau évoluent de par la création de défauts induits par l'irradiation qui conduit à la modification de la microstructure du combustible. Ainsi, il a été montré que le module de Young diminue avec le taux de combustion [140,143,144] (fig. I.47).

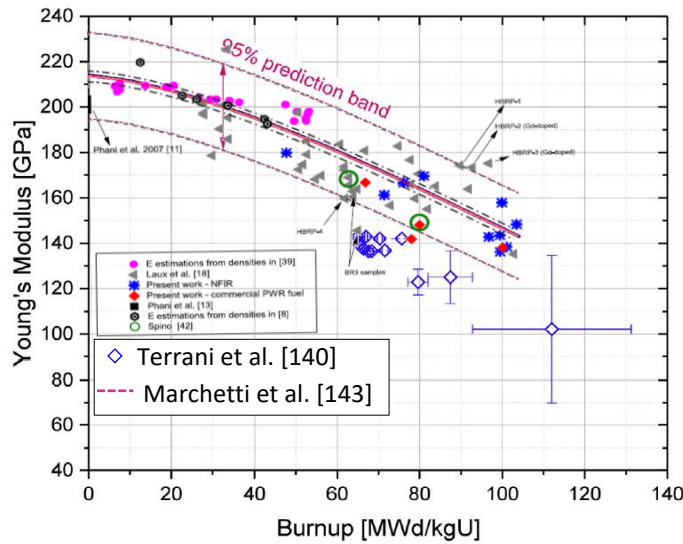


Figure 1.47. Evolution du module de Young avec le taux de combustion pour différents combustibles selon [140,143].

Ces caractéristiques peuvent notamment être évaluées par la technique d'indentation qui consiste à appliquer une pointe à la surface d'un matériau à une charge donnée et à mesurer le déplacement de la pointe, ou, à l'inverse, à fixer un déplacement (en profondeur) de l'indenteur et à mesurer la charge. Les courbes obtenues, associées à un modèle mathématique, permettent d'en déduire les valeurs de la dureté et du module d'élasticité.

On peut citer les travaux de Kese et al. [139] qui présentent des essais de nanoindentation (pointe Berkovich à base triangulaire) sur de la gaine Zy-2 irradiée à un taux >70 GWj/tU en REB. Ces essais ont été réalisés à différentes charges, entre 2,5 et 3 mN à température ambiante. Il apparaît que la dureté de l'échantillon est environ 20% supérieure à celle d'une gaine non-irradiée, ce qui correspond à ce qui est attendu de par la présence des défauts d'irradiation qui contribuent au durcissement des alliages métalliques tels que les Zircalloys [7].

Terrani et al. [140] ont procédé à des essais de nanoindentation (à déplacement constant) sur le rayon d'une pastille de crayon Zircaloy/ UO_2 irradié 7 cycles jusqu'à 72 GWj/tU (fig. 1.48.a). Ils ont alors obtenu des valeurs de dureté et de module d'élasticité moyennes pour la gaine $H_{Zr} \sim 5$ GPa et $E_{Zr} \sim 100$ GPa, pour la zircone $H_{ZrO_2} \sim 16$ GPa et $E_{ZrO_2} \sim 160$ GPa et pour la périphérie (restructurée) de la pastille (rim) $H_{rim} \sim 8$ GPa et $E_{rim} \sim 120$ GPa (fig. 1.48.b).

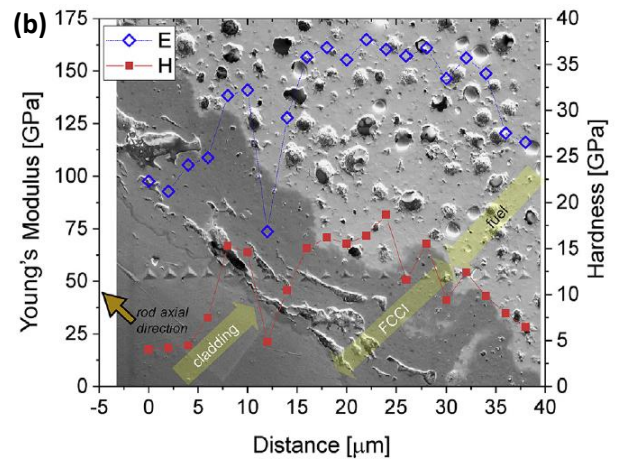
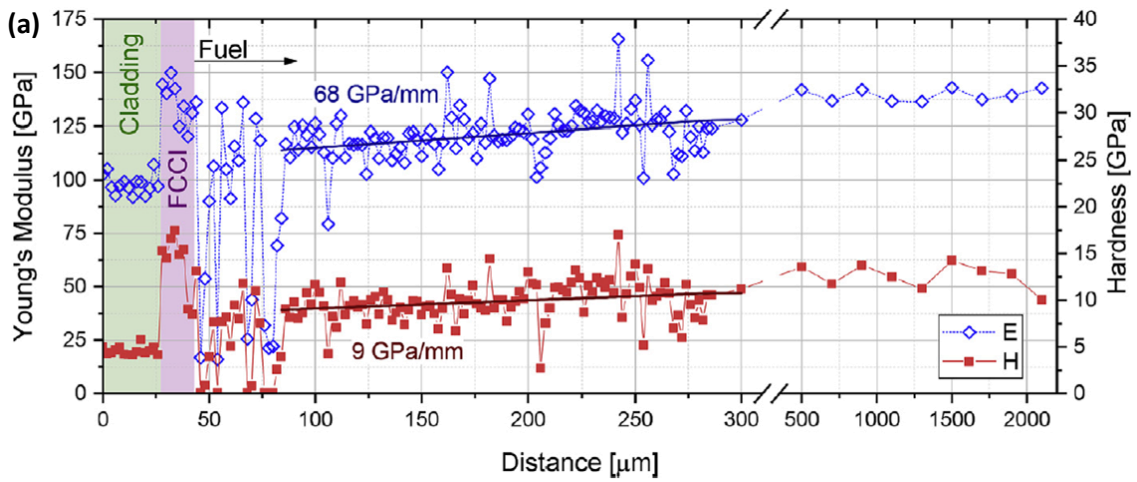
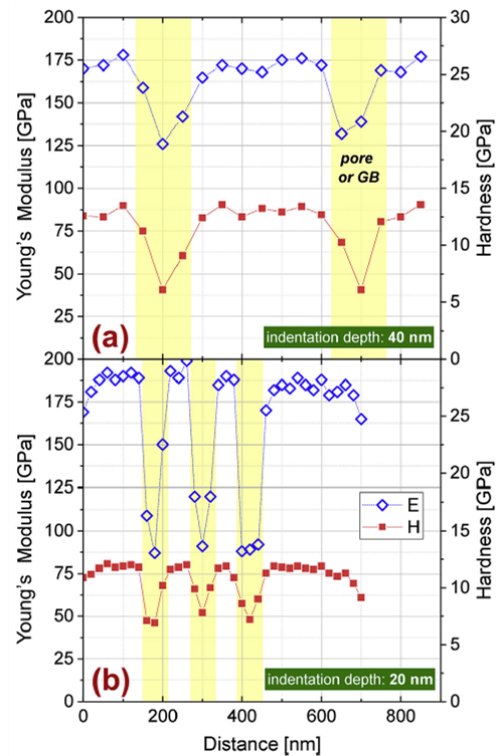


Figure 1.48. Module de Young E et dureté H calculés à partir d'essais de nano-indentations à déplacement constant (indents de 200 nm de profondeurs) a) sur le rayon de la pastille et b) à travers les interfaces Zircaloy| ZrO_2 | UO_2 superposée à l'image MEB correspondante [140].

L'objectif de leur étude était notamment d'évaluer le module de Young des sous-grains dans le rim. Ils ont montré que les joints de grains au sein du rim étaient plus faibles mécaniquement (E et H plus faible conduisant à une fissuration sous charge qui augmente l'incertitude sur les mesures) en raison de l'accumulation de défauts d'irradiation, et en particulier de petits précipités de PF et de bulles nanométriques de gaz de fission (fig. 1.49).

Pour ce faire, ils ont réalisé des essais très rapprochés, avec un décalage de seulement 2 μm (fig. 1.50). Néanmoins, compte tenu de cette proximité, une certaine influence des empreintes voisines sur chaque mesure ne peut pas être exclue (ainsi qu'une incertitude associée).

Figure 1.49. Module de Young E et dureté H calculés dans le rim pour différentes profondeurs de charge : (a) déplacement à 40 μm et (b) déplacement à 20 μm de profondeur [140].



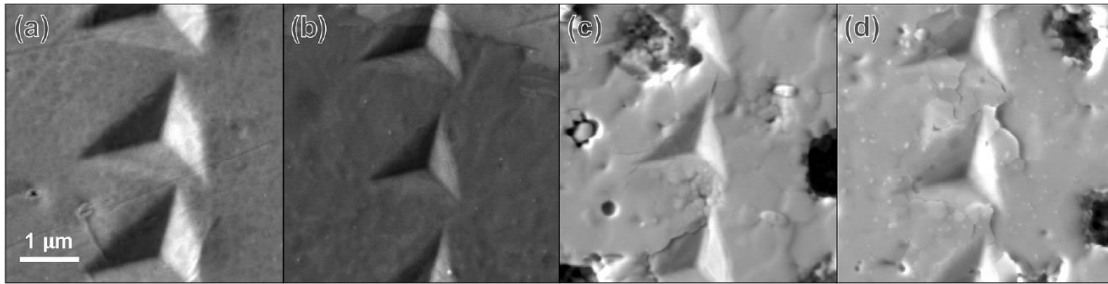


Figure I.50. Clichés MEB des empreintes réalisées dans les différentes zones du combustible : (a) gaine, (b) ZrO_2 , (c) rim et (d) centre de la pastille [140].

Cette étude montre également une diminution du module de Young avec l'augmentation locale du taux de combustion [140], ce qui est en bon accord avec de précédentes mesures par microscopie acoustique notamment [143] (voir fig. I.47). Néanmoins, les travaux de Pujol et al. [145] qui se sont aussi intéressés à l'effet du taux de combustion sur le module de Young du combustible, conduisent à des résultats différents. Ils ont réalisé des essais Knoop (pointe en forme de losange) sur de l' UO_2 implanté en produits de fission et traité thermiquement afin de reproduire expérimentalement du combustible irradié à 25, 70, 115, 150 et 200 GWj/tU. Ces travaux montrent une augmentation du module E avec le taux de combustion, ce que les auteurs expliquent par la présence des PF : au fur et à mesure que les atomes issus des fissions remplacent les atomes d'uranium dans le réseau cristallin, la rigidité du système augmente.

On peut néanmoins souligner la différence entre les échantillons implantés et les échantillons réels (irradiés) : en effet, l'impact des gaz de fission dans les matériaux irradiés est déterminant puisqu'ils accroissent la porosité du matériau (cas du rim), ce qui entraîne une chute du module d'élasticité et de la dureté.

C'est ce qu'ont pu constater Spino et al. [141], qui ont effectué des essais de microindentation Vickers (pointe pyramidale) sur trois combustibles irradiés en réacteur à eau légère à 40, 67 et 80 GWj/tU. Ils ont montré que la dureté diminue avec l'irradiation en raison de l'augmentation de la porosité (en réacteur, il y a compétition entre durcissement par les PF et augmentation de la porosité). Plus précisément, ce « ramollissement » du combustible intervient pour des taux de combustion locaux de l'ordre de 70 GWj/tU et plus. En effet, pour un taux de combustion moyen de 40 et 67 GWj/tU, $H_{rim} \sim 8-9$ GPa, tandis qu'à 80 GWj/tU, $H_{rim} \sim 5,5$ GPa (fig. I.51).

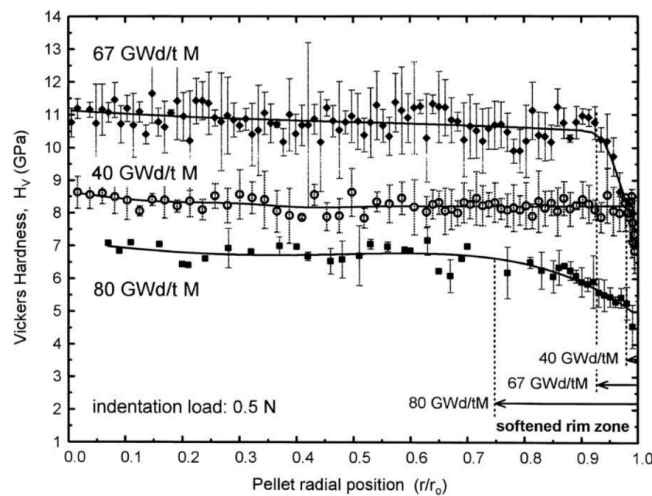


Figure I.51. Variation de la dureté sur le rayon d'une pastille combustible pour différents taux de combustion (essais à charge constante $F_{max} = 0,5$ mN) [141].

Cependant, il apparaît au regard des résultats obtenus que la détermination de la dureté et du module de Young sur des matériaux irradiés n'est pas simple. En effet, en comparant avec les matériaux vierges, on peut constater que les valeurs de dureté et de module diffèrent beaucoup d'une technique à l'autre notamment (tab. I.8). Une étude complète des propriétés mécaniques de l'interface pastille/gaine avec une comparaison sur matériaux modèles effectuée dans les mêmes conditions manque dans la littérature.

Tableau I.8. Récapitulatif des valeurs de module de Young et de dureté obtenues par indentation dans la littérature sur différents matériaux du combustible (essais réalisés à température ambiante).

Référence	Matériau	Taux de combustion (GWj/tU)	H (GPa)	E (GPa)	Technique
Alliage Zr					
Suman et al. [16]	Zy-4	0	2	99	Indentation Berkovich
Kese et al. [139]	Zy-2	70	4,5	109	Indentation Berkovich
Terrani et al. [140]	Zircaloy	72	5	100	Indentation Berkovich
Zircone					
Jang et al. [28]	Y-TZP	0	16	235	Indentation Vickers (HV ₂₀)
Lucas et al. [31]	m-ZrO ₂	0	16,5	276	Indentation Berkovich
	t-ZrO ₂	0	16,4	285	
Chaim et al. [146]	m-ZrO ₂	0	6,2	230	E par ultrasons H par indentation Vickers (HV _{0,5})
	t-ZrO ₂	0	11,6	214	
Gaillard et al. [32]	t-ZrO ₂	0	17,5	250	Indentation Berkovich
	c-ZrO ₂	0	19,5	250	
Lian et al. [147]	c-ZrO ₂	0	18,9-19,5	245-259	Indentation Berkovich
Terrani et al. [140]	ZrO ₂	72	16	160	Indentation Berkovich
Combustible UOX					
Terrani et al. [140]	UO ₂ rim ¹	72	8	120	Indentation Berkovich
Laux et al. [144]	UO ₂	30	*	180	Microscopie acoustique
Spino et al. [141]	UO ₂ rim ¹	40	8	*	Indentation Vickers (HV _{0,5})
	UO ₂ rim ¹	67	9	*	
	UO ₂ rim ¹	80	5,5	*	
Spino et al.	UO ₂	63	*	170	Indentation Knoop
	UO ₂	80	*	150	
Pujol et al. [145]	UO ₂ SIMFUEL	0	*	220	Indentation Knoop
	UO ₂ SIMFUEL	25	*	280	
	UO ₂ SIMFUEL	70	*	330	
	UO ₂ SIMFUEL	115	*	330	
	UO ₂ SIMFUEL	150	*	325	
	UO ₂ SIMFUEL	200	*	325	

* non renseigné

¹ proche interface UO₂|ZrO₂

3.3 Conclusion de la partie

Contrainte de part et d'autre de ses interfaces par la gaine et la pastille sous irradiation, la zircone se développe et prend une morphologie particulière en « circonvolutions ». On observe alors un gradient de phases au sein de cette couche, composée de phases monoclinique α -ZrO₂ et quadratique β -ZrO₂. La zircone subit également des dommages d'irradiation de par l'implantation de PF sous forme de précipités métalliques ainsi qu'une forte porosité, comparable au combustible en contact. La réponse mécanique du crayon est impactée puisqu'un accrochage fort dû à l'imbrication de la zircone dans l'UO₂ se produit entre la gaine et le combustible.

4. Conclusion du chapitre

Cette revue bibliographique établit le bilan des connaissances sur les caractéristiques et propriétés du zirconium, de la zircone et du dioxyde d'uranium au sein du crayon combustible. En effet, les conditions en réacteur sont particulièrement sollicitantes (température et pression élevées, irradiation) ; elles influencent fortement ces différents matériaux et conditionnent leurs comportements. Une attention particulière a été portée sur les données relatives à la réactivité des interfaces.

Il apparaît que le combustible (UO₂ ou (U,Pu)O₂), lorsqu'il entre en contact avec la gaine, induit une oxydation de celle-ci par diffusion de l'oxygène disponible. Une couche de zircone se forme alors sur la surface interne de la gaine, et les étapes suivantes s'enchaînent avec l'augmentation du taux de combustion :

1. Après l'établissement d'un contact pastille/gaine, la diffusion dans la gaine Zr de l'oxygène issue du combustible conduit à la formation rapide de la zircone interne avec des îlots ponctuels au niveau des premiers points de contact. Ces îlots finissent par s'étendre jusqu'à former une couche continue d'environ 8 à 10 μ m d'épaisseur.
2. Les défauts induits par l'implantation des produits de fission dans la zircone facilitent la diffusion de l'oxygène. Les défauts semblent également jouer un rôle dans la stabilisation de la zircone au contact avec l'UO₂ sous une forme quadratique.
3. A fort taux de combustion, la zircone continue de se développer au-delà des 8 à 10 μ m et interpénètre l'extrême périphérie du combustible qui est alors sous une forme restructurée : du fait de l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, la zone d'implantation des PF « s'éloigne » de l'interface ZrO₂|UO₂. Hors de la portée des PF, la phase monoclinique apparaît.
4. Au contact avec la gaine, la zircone monoclinique se transforme en phase quadratique de par les contraintes de compression au sein de la zircone (liées à l'expansion inhérente à la formation même de la zircone par réaction de l'oxygène avec le zirconium).

Cette revue bibliographique révèle la nécessité d'approfondir la connaissance sur la liaison UO₂-ZrO₂, en déterminant précisément les différents paramètres conduisant à l'accrochage pastille-gaine et en particulier le rôle exact des produits de fission (précipités et bulles) vis-à-vis de celui-ci. Notamment, les mécanismes à l'origine de la formation des circonvolutions ne sont pas encore identifiés et doivent faire l'objet de travaux de caractérisation détaillés.

La détermination des propriétés mécaniques de l'interface pastille-gaine est également un point à étudier. L'objectif est de réaliser une caractérisation détaillée de la dureté et du module de Young au niveau des interfaces Zr|ZrO₂|UO₂.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET TECHNIQUES

Ce chapitre présente les différents échantillons issus de crayons combustibles étudiés au cours de ces travaux, ainsi que l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour les analyser.

1. Les échantillons

Cette étude portant sur l'évolution de l'interface pastille-gaine avec l'irradiation, plusieurs tronçons de crayons combustibles à différents taux de combustion ont été caractérisés. La zircone de ces tronçons a été comparée à un échantillon de zircone « vierge », c'est-à-dire non-irradié.

À noter : comme défini dans le chapitre précédent, les crayons combustibles sont caractérisés par leur taux de combustion. Il est nécessaire de préciser ici qu'il existe « différents » taux de combustion. En effet, on désigne par taux de combustion « **moyen-crayon** » le taux global du crayon, le taux de combustion « **section** » celui au niveau de l'section d'où est extrait le tronçon, et enfin le taux de combustion « **local** », le taux relevé à un point précis du tronçon (fig. II.1). Ces différentes définitions du taux de combustion sont données en fonction de la précision recherchée et de la finalité de la valeur dans son utilisation.

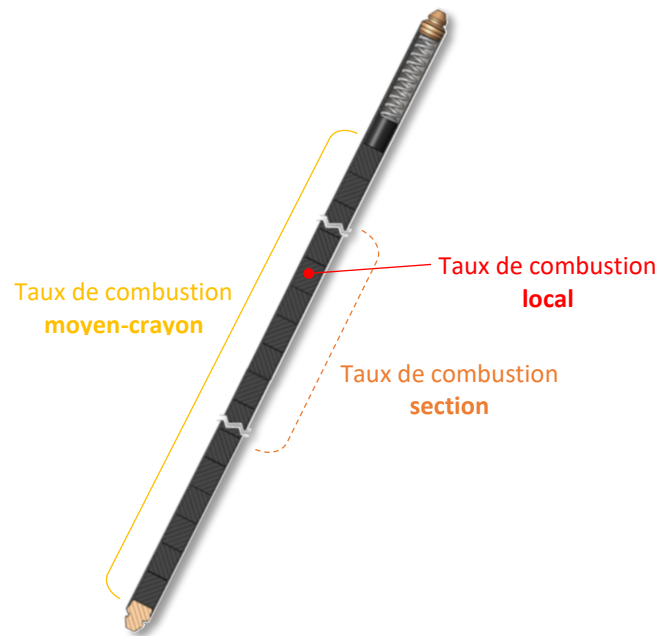


Figure II.1. Vocabulaire : les différentes dénominations du taux de combustion d'un crayon combustible.

1.1 Zircone non-irradiée : Y-TZP

L'échantillon pris comme référence pour l'étude de la zircone est de la zircone commerciale (Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystal – Y-TZP⁵ – fabrication Microcertec, Collegien, France), qui a été préparée pour chaque examen avec exactement les mêmes conditions que les échantillons irradiés (même types d'enrobage et de protocole de polissage).

Cet échantillon de référence est principalement constitué de zircone quadratique avec des grains de l'ordre de 300 nm de diamètre (fig. II.2).

⁵ Teneur en yttrium non communiquée par le fabricant.

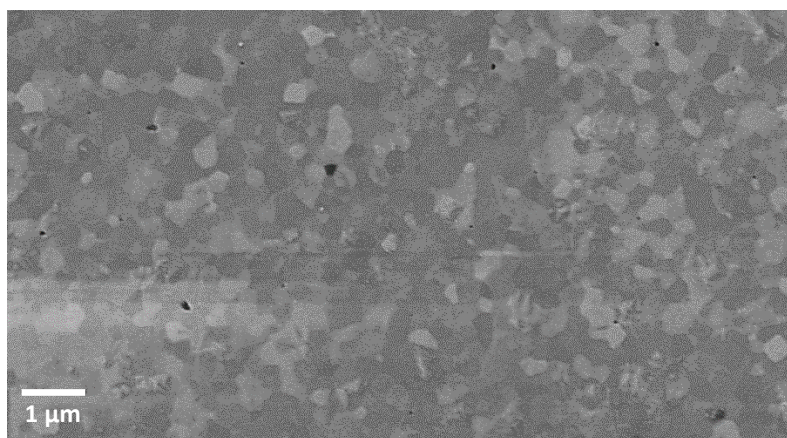


Figure II.2. Cliché MEB de la surface de l'échantillon Y-TZP.

1.2 Echantillons irradiés : crayons combustibles UO₂ standard

Les échantillons irradiés sont désignés ici par leur **taux de combustion section** (soit « BUxx » pour « BurnUp » suivi de la valeur xx du taux section). La référence indiquée correspond à celle du « crayon-père » au sein de l'assemblage de crayons combustibles lors de leur retrait du cœur du réacteur (positionnement suivant un quadrillage alphanumérique).

1.2.1 BU37

L'échantillon BU37 (fig. II.3) est issu du crayon M09 de l'assemblage FX226E. Ce crayon est constitué de pastilles d'UO₂ standard enrichies à hauteur de 4,95%²³⁵U et d'une gaine en alliage de zirconium. Il a été irradié dans le réacteur Flamanville 2 pendant deux cycles longs d'environ 18 mois (soit un total de ~ 3 ans). L'irradiation s'est terminée en février 2007, atteignant un taux de combustion moyen crayon de 37,318 GWj/tU, considéré comme « faible ».

Le tronçon étudié a été prélevé entre 3762,6 et 3789,5 mm/bas crayon (taux de combustion section 8 : 36,6 GWj/tU), et a fait l'objet d'une préparation métallographique (cf. partie II.3.2). L'épaisseur de la zircone externe est de 16 µm, tandis que la zircone interne se présente sous la forme d'îlots étendus dont la longueur circonférentielle varie de 30 µm à 800 µm et dont l'épaisseur varie de 6 à 8 µm. Très localement, des grains d'UO₂ sont restés accrochés à la zircone en dépit de la réouverture du jeu pastille-gaine lors du retour à froid du crayon (fig. II.4). Cela constitue le premier stade de l'accrochage de la zircone avec la périphérie du combustible.

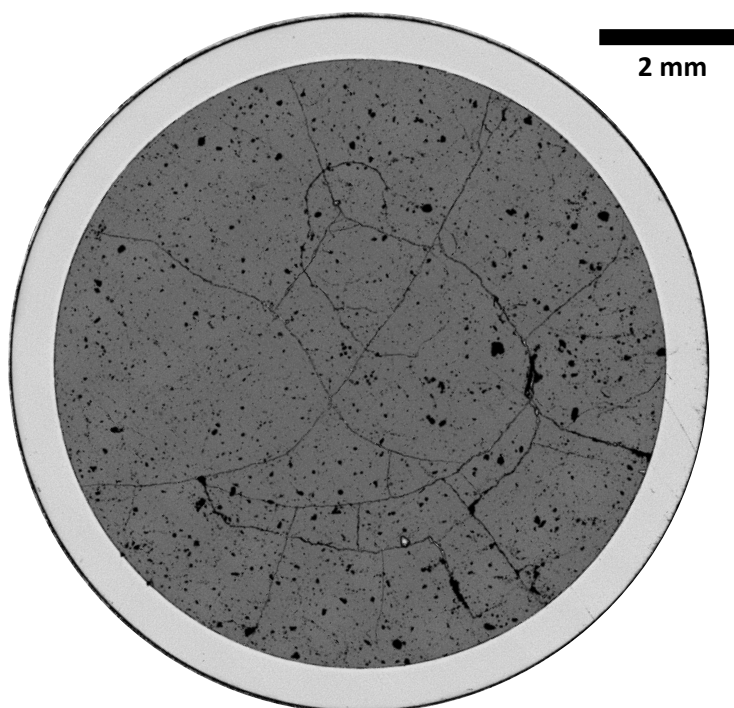


Figure II.3. Macrographie d'une section radiale du tronçon du crayon BU37.

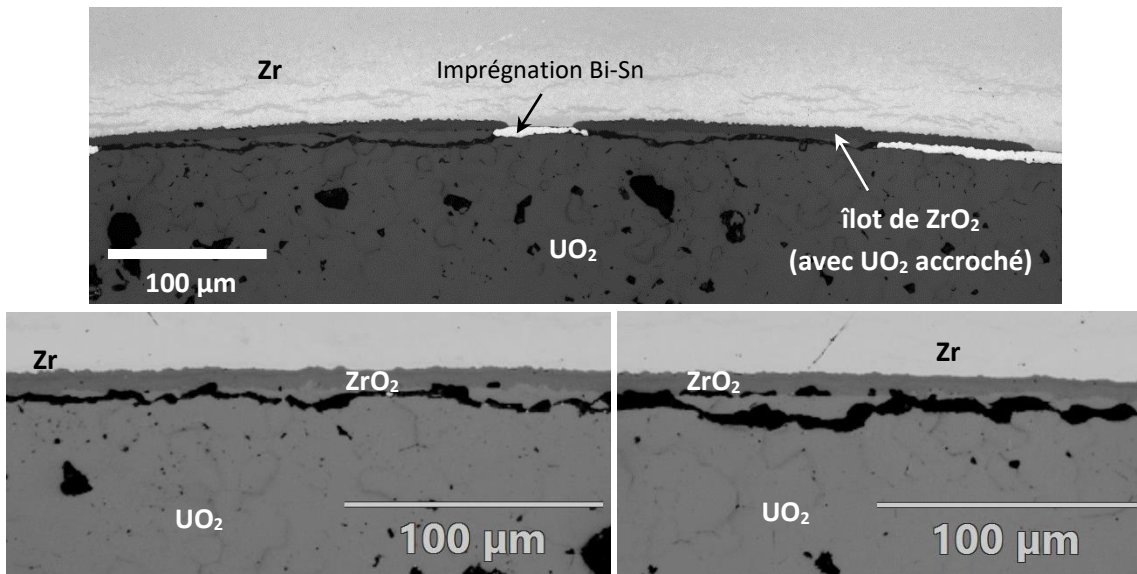


Figure II.4. Micrographies a) x20 de la zircone interne du tronçon du crayon BU37 et b) x50.

1.2.2 BU61

L'échantillon BU61 (fig. II.5) est issu du crayon E06 de l'assemblage FF0LCMJV. Ce crayon est constitué de pastilles d'UO₂ standard enrichies à hauteur de 4,482% ²³⁵U et d'une gaine en alliage Zy-4 bas-étain (contenant environ 1,3 %Sn, 0,2 %Fe et 0,1 %Cr). Il a été irradié dans le réacteur Gravelines 5 pendant cinq cycles courts d'une durée de 1 an (soit un total d'environ 5 ans). L'irradiation de ce crayon s'est terminée en août 1995, atteignant un taux de combustion moyen crayon de 56,728 GWj/tU considéré comme « élevé ». Le tronçon étudié est issu de l'section 3 (taux de combustion section : 61,4 GWj/tU). La zircone interne se présente sous la forme d'une couche continue accrochée au combustible (fig. II.6), dont l'épaisseur varie de 8 à 16 μm en raison de la présence de circonvolutions (description de la préparation métallographique partie II.3.2).

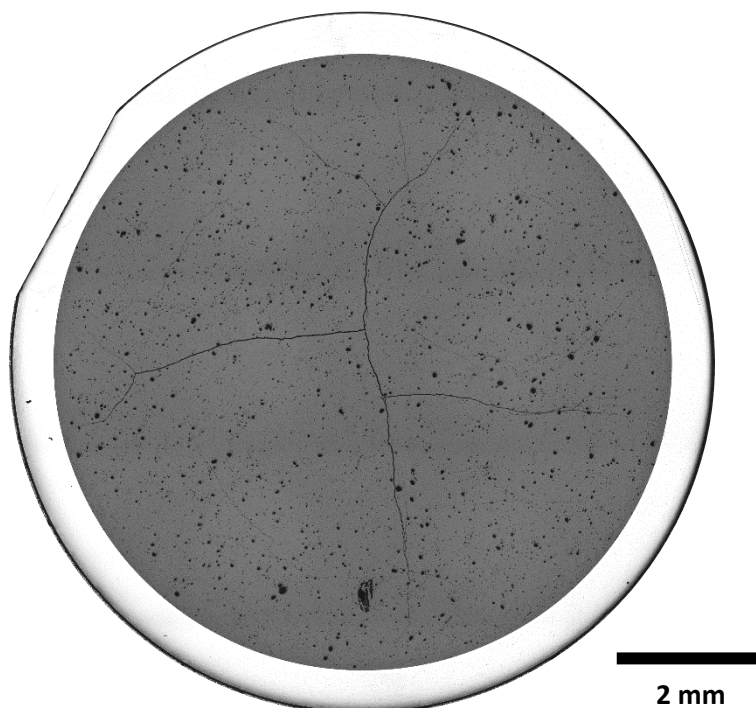


Figure II.5. Macrographie d'une section radiale du tronçon du crayon BU61.

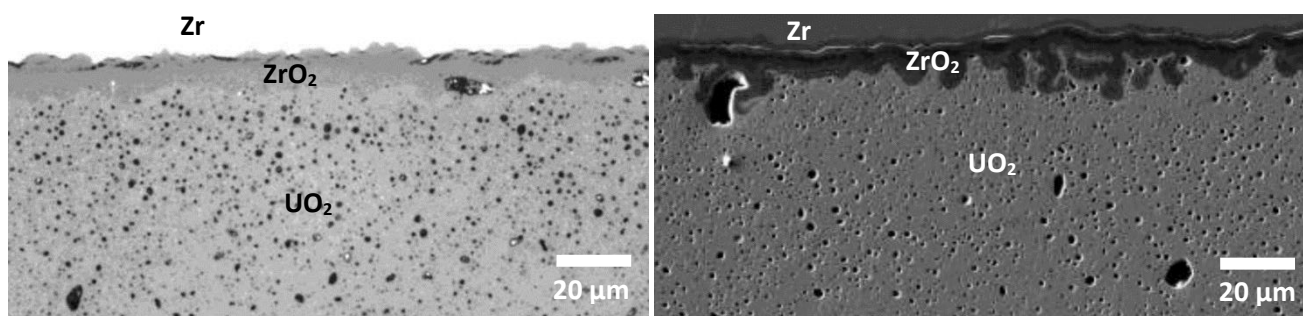


Figure II.6. Micrographies de la zircone interne du tronçon du crayon BU61.

1.3 Echantillons irradiés : crayons combustibles UO₂ dopé Cr avec gainage

M5_{FRAMATOME}

Ces deux échantillons ont un gainage M5_{FRAMATOME}, et sont composés d'un combustible non-standard d'UO₂ dopé Cr, c'est-à-dire des pastilles d'UO₂ plus ou moins enrichies en ²³⁵U et en Cr₂O₃.

1.3.1 BU50

Le crayon BU50 (fig. II.7) est issu de l'assemblage FX1VMH (position Q09), avec des pastilles d'UO₂ dopé Cr (1425 ppm en Cr₂O₃) enrichies à 4,487 % en ²³⁵U et il a été irradié durant 3 cycles à la centrale de Nogent 1 jusqu'à fin juillet 2005. Ce crayon possède un taux de combustion moyen crayon de 48,270 GWj/tU considéré comme « moyen » et l'échantillon étudié est issu de l'section 8 (taux de combustion section : 50,1 GWj/tU). La zircone interne se présente sous la forme d'une couche continue sur toute la surface de la gaine avec une épaisseur relativement constante de l'ordre de 8 µm (fig. II.8).

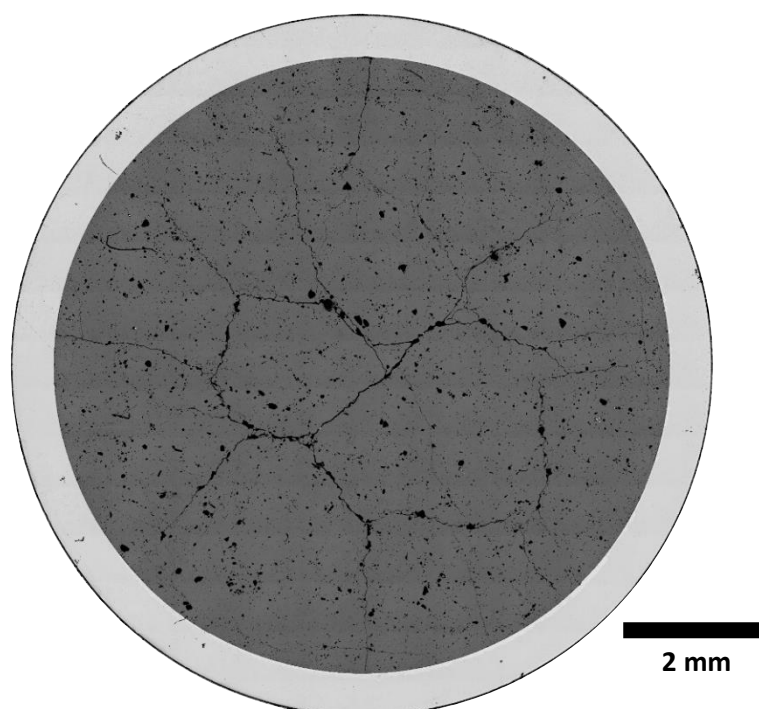


Figure II.7. Macrographie d'une section radiale du tronçon du crayon BU50.

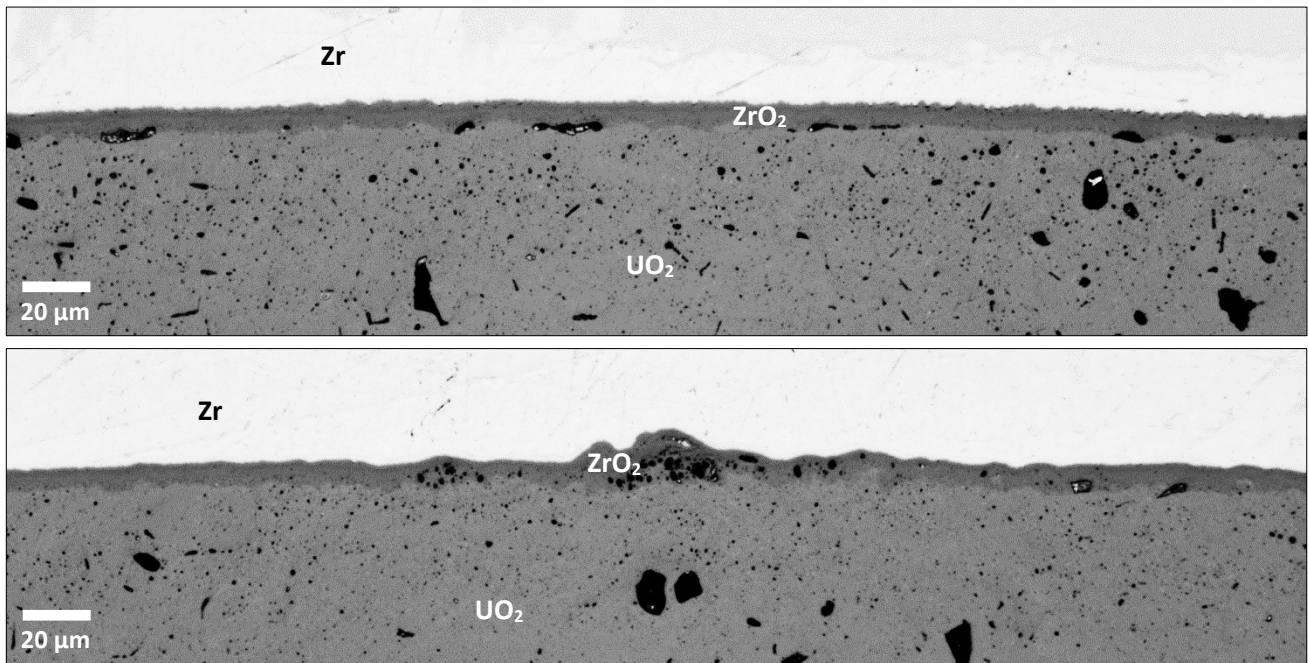


Figure II.8. Micrographies x20 de la zircone interne du tronçon du crayon BU50.

1.3.2 BU63

L'échantillon BU63 (fig. II.9) est issu du crayon H10 de l'assemblage FX226C. Ce crayon contient des pastilles d' UO_2 dopé Cr enrichies à 4,487% ^{235}U et il a été irradié 4 cycles longs (~ 6 ans). Le taux de combustion moyen crayon est de 63,705 GWj/tU. Le tronçon étudié dans le cadre de cette thèse a été prélevé entre 3775,9 et 3788,2 mm/bas crayon (taux de combustion section 8 : 62,7 GWj/tU). La zircone interne se présente sous la forme d'une couche continue avec des circonvolutions pouvant atteindre jusqu'à 20 µm d'épaisseur (fig. II.10).

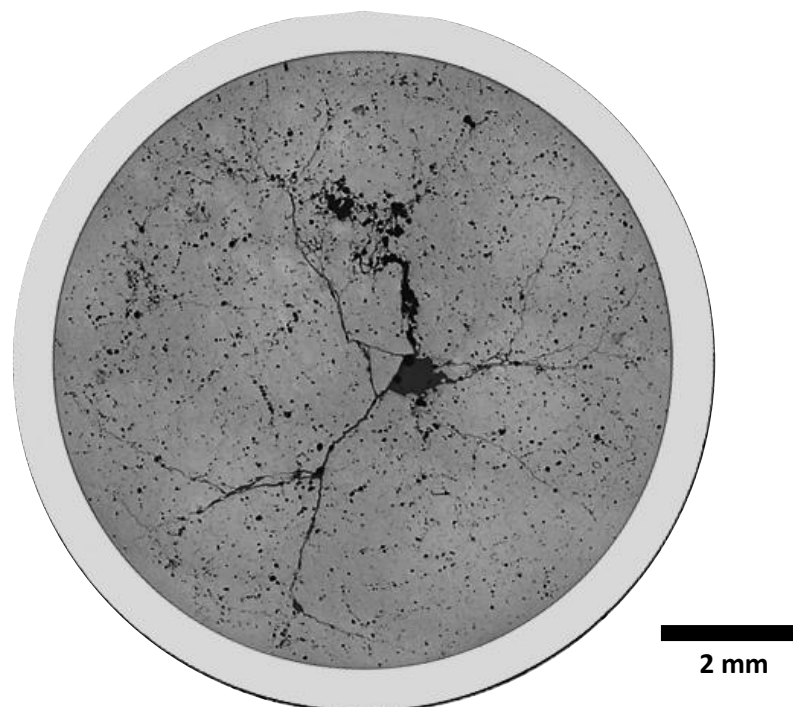


Figure II.9. Macrographie d'une section radiale du tronçon du crayon BU63.

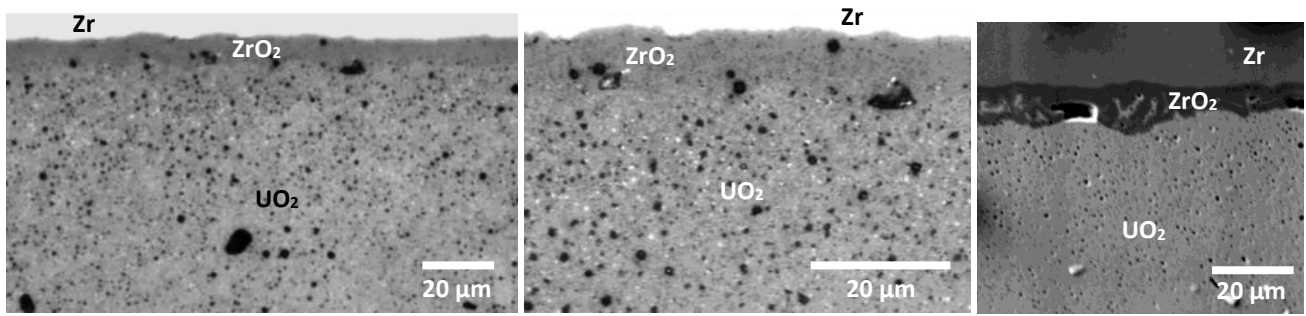


Figure II.10. Micrographies de la zircone interne du tronçon du crayon BU63.

1.4 Conclusion de la partie

Différents échantillons issus de crayons combustibles irradiés ont été analysés, de manière à faire varier le taux de combustion, le gainage, et le type de combustible. Les crayons sont présentés dans le tableau II.1, et la composition de leur gainage est présentée dans le tableau II.2.

Tableau II.1. Composition initiale de chaque crayon combustible.

Crayon	Gainage	²³⁵ U (%)	Dopé Cr ₂ O ₃
BU37	Alliage Zr	4,950	non
BU61	Zy-4	4,482	non
BU50	M5 _{FRAMATOME}	4,487	oui
BU63	M5 _{FRAMATOME}	4,888	oui

Tableau II.2. Composition des différents gainages des crayons étudiés.

	%Sn	%Fe	%Cr	%Nb	O (ppm)	%Zr
Zy-4	1,2-1,7	0,18-0,24	0,07-0,13	0		
M5_{FRAMATOME}	0	0	0	0,8-1,2	1000-1500	restant
Alliage Zr	< 0,1	< 0,1	0	< 1,2		

2. Les interactions rayonnement-matière

Un certain nombre de techniques de caractérisation ont été utilisées au cours de cette thèse. La plupart de ces techniques sont basées sur les interactions rayonnement-matière. Cette partie vise à expliciter synthétiquement quelques éléments de compréhension fondamentaux.

2.1 Les différents types d'interactions

De par le principe de dualité onde-corpuscule de Louis de Broglie, les électrons, bien que considérés comme des particules, présentent également un caractère ondulatoire. Les électrons incidents d'un faisceau électronique, interagissent donc avec la matière à la manière d'un rayonnement (fig. II.11), et permettent de la caractériser. Les principaux rayonnements et les techniques expérimentales associées sont les suivants :

- **Electrons rétrodiffusés** : ils sont issus d'une interaction élastique des électrons incidents avec le noyau des atomes à une profondeur comprise entre 100 et 1000 Å. Cette interaction est d'autant plus

importante que le numéro atomique moyen sondé est important. On obtient ainsi une image dont la variation d'intensité est relative au contraste chimique de l'échantillon \Rightarrow MEB (BSE) ;

- **Electrons secondaires** : ces électrons de faible énergie (< 50 eV) sont des électrons de valence qui ont été éjectés (profondeur ≤ 10 Å) lors de l'interaction des électrons incidents avec le nuage électronique de manière inélastique, donnant un contraste « topographique » \Rightarrow MEB (SE) ;
- **Electrons absorbés** par l'échantillon ;
- **Electrons diffusés inélastiquement** dans l'échantillon (déviés, avec perte d'énergie) \Rightarrow spectroscopie de perte d'énergie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) ;
- **Electrons transmis** à travers l'échantillon (sans être dévié, ni perte d'énergie) : ils permettent l'observation dite en champ clair \Rightarrow MET ;
- **Electrons diffusés élastiquement** (déviés, sans perte d'énergie : diffractés) : ils permettent notamment l'observation dite en champ sombre \Rightarrow MET.

Une interaction inélastique électron/matière conduit également à l'émission de photons X : en effet, suite à l'éjection d'un électron d'une couche lors de l'interaction inélastique, il y a création d'un trou qui entraîne la réorganisation du cortège électronique et la production d'un photon X.

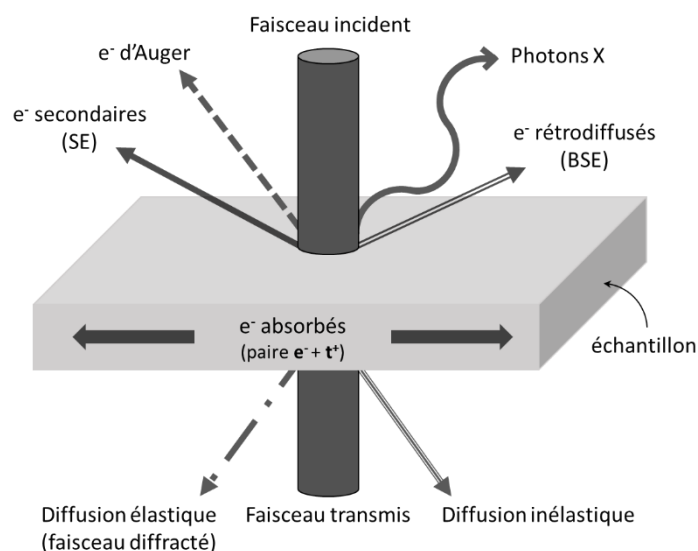


Figure II.11. Les différents types de rayonnements issus de l'interaction.

Nous avons présenté ici ces différents phénomènes en considérant les électrons comme particules incidentes, mais ils sont tout à fait valables pour tous types de rayonnements incidents, notamment les rayons X.

2.2 Diffraction

Les rayons X et les électrons permettent d'obtenir des informations cristallographiques de par leur interaction avec les atomes. Comme nous allons le voir dans cette partie, leur utilisation est de fait toute indiquée pour l'analyse de composés solides.

2.2.1 La cristallographie de l'interface PG : géométrie des systèmes cristallins

Dans le cadre de cette étude, quatre systèmes sont étudiés : le système cubique pour le combustible, hexagonal pour la gaine en Zr, et les systèmes quadratique et monoclinique pour la zirconne.

Deux informations sont importantes pour caractériser un système cristallin : les distances interréticulaires et les angles interplanaires, qui sont définis tableau II.3 pour chaque système étudié ici.

Tableau II.3. Distance et angle entre deux plans 1 et 2 pour chaque système cristallin de cette étude.

Système	Distance interréticulaire d_{hkl}	Angle interplanaire $\cos \phi$
Cubique (UO_2)	$\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	$d_1 d_2 \left(\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{a^2} \right)$
Quadratique ($\beta\text{-ZrO}_2$)	$\frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$	$d_1 d_2 \left(\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2} \right)$
Monoclinique ($\alpha\text{-ZrO}_2$)	$\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \cos \beta\right) \frac{1}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}}}$	$\frac{d_1 d_2}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l_1 l_2}{c^2} \left(\frac{l_1 h_2 + l_2 h_1}{ac} \cos \beta \right) \right]$
Hexagonal ($\alpha\text{-Zr}$)	$\frac{1}{\sqrt{(h^2 + k^2 + hk) \frac{4}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$	$d_1 d_2 \left(h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2 \right)$

2.2.1.1 Loi de Bragg

Les atomes d'un cristal appartiennent à des familles de plans réticulaires parallèles notées (hkl). Chaque ensemble de plans parallèles se caractérise par une distance interréticulaire d_{hkl} . L'onde incidente éclaire les plans de la maille selon un angle θ (l'angle de Bragg, Eq.II.1). A la manière de fentes de diffraction utilisées en optique, chaque atome de la maille cristalline éclairé par le rayonnement X agit dès-lors comme une source secondaire, conduisant à des interférences, qui forment la figure de diffraction finale. Ces interférences sont soit :

- constructives, c'est-à-dire que l'onde résultante est la somme des intensités de chaque onde en phase (les différences de marche optique $\delta = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$ entre les rayons diffusés par deux nœuds successifs sont toutes égales à un multiple n de la longueur d'onde incidente λ),
- destructives, auquel cas les ondes, en opposition de phase, s'annulent menant à une extinction.

L'ensemble de ce processus se traduit par la loi de Bragg (fig. II.12) :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \tag{II. 1}$$

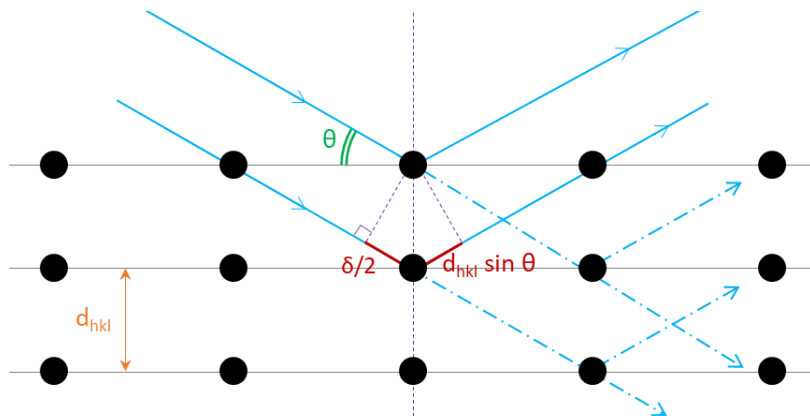


Figure II.12. Démonstration de la loi de Bragg.

A noter que la loi de Bragg n'est valable que dans le cadre de la théorie cinématique de la diffraction, qui s'appuie sur deux hypothèses importantes dans le traitement du phénomène de diffraction :

- L'amplitude de l'onde incidente est constante ;
- Une onde diffusée par un atome n'est pas rétrodiffusée (c'est-à-dire absence de diffusion multiple)

L'intensité mesurée de l'onde diffractée des plans (hkl) est calculée à partir du produit scalaire du facteur de structure et de son conjugué :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot |F_{hkl}|^* \text{ soit } I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (\text{II. 2})$$

Le facteur de structure d'une structure composée d'espèces j pour la famille de plan d'indices (hkl) est défini suivant :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[2\pi i(h x_j + k y_j + l z_j)] \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

j l'espèce chimique,

f_j le facteur de diffusion de l'espèce j ,

x_j, y_j, z_j les coordonnées réduites du site cristallographique de j ,

h, k, l les indices de Miller.

2.2.1.2 Extinctions systématiques

Une dernière condition doit être remplie pour observer une tâche de diffraction relative au facteur de structure (Eq. II.3) et dépendante du groupe d'espace. En effet, il peut arriver que certaines diffractions pour des plans (hkl) n'apparaissent pas sur les diagrammes de diffraction résultants, on parle alors « d'extinctions systématiques », du fait que le facteur de structure s'annule pour certaines familles de plan en raison de la périodicité des réseaux cristallins.

A titre d'exemple, prenons l' UO_2 , de structure cubique faces centrées de type fluorine, qui appartient au groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Son facteur de structure selon la relation II.3 est :

$$\begin{aligned} F_{hkl}^{\text{UO}_2} = f_U & [1 + \exp(\pi i(h+k)) + \exp(\pi i(k+l)) + \exp(\pi i(h+l))] \\ & + f_O \left[\exp\left(\frac{\pi i}{2}(h+k+l)\right) + \exp\left(\frac{3\pi i}{2}(h+k+l)\right) + \exp\left(\frac{\pi i}{2}(3h+k+l)\right) \right. \\ & + \exp\left(\frac{\pi i}{2}(h+3k+l)\right) + \exp\left(\frac{\pi i}{2}(h+k+3l)\right) + \exp\left(\frac{\pi i}{2}(3h+3k+l)\right) \\ & \left. + \exp\left(\frac{\pi i}{2}(3h+k+3l)\right) + \exp\left(\frac{\pi i}{2}(h+3k+3l)\right) \right] \end{aligned}$$

$h+k, h+l, k+l = 2m$, ainsi, seuls les (hkl) de même parité pourront être visibles dans un cristal parfait d' UO_2 .

2.3 Conclusion de la partie

Cette partie a permis de voir les différents types d'interaction rayonnement-matière, ainsi que d'exposer simplement certains éléments nécessaires à la compréhension du phénomène de diffraction.

3. Labo chaud : un environnement particulier

On désigne par « labo chaud » (« Hot Lab » en anglais) un laboratoire équipé pour la manipulation ou le traitement de substances fortement radioactives. Cet environnement pour le moins particulier demande quelques aménagements qui sont présentés dans cette partie.

3.1 Présentation du LECA-STAR/LCPC

La manipulation et l'étude de combustibles et matériaux irradiés nécessitent de travailler au sein d'une Installation Nucléaire de Base (INB). L'INB n°55 nommée LECA-STAR (située au sein du CEA de Cadarache) est équipée de cellules blindées adaptées à l'entreposage et à la manipulation des crayons de combustibles nucléaires issus de tous types de réacteurs. Cette INB est constituée de deux bâtiments : LECA – Laboratoire Examens des Combustibles Actifs – et STAR – Station de Traitement Assainissement et Reconditionnement. Elle accueille différents laboratoires, et notamment le Laboratoire de Caractérisations et d'étude des Propriétés des Combustibles (LCPC), qui réalise des préparations d'échantillons irradiés puis des examens de métallographie et de microanalyse. Le laboratoire dispose de nombreux équipements en cellule blindées et d'instruments performants de microanalyse qui sont nucléarisés, c'est-à-dire qu'ils sont munis d'écrans de blindage judicieusement placés et/ou de boucliers de protection biologique.

Le blindage assure la protection du personnel contre les rayonnements et la contamination. Les cellules dans lesquelles sont réalisées les préparations métallographiques sont constituées d'une enceinte en béton épaisse d'environ 1 m et équipées d'un hublot de verre chargé au plomb qui permet l'observation directe de l'intérieur de la cellule, tandis que des caméras procurent une assistance et donnent accès à une vision plus précise. Les manipulations de matière ainsi que l'utilisation des équipements sont réalisées à l'aide de télémanipulateurs guidés manuellement depuis l'extérieur de la cellule (fig. II.13.a).

La majorité des échantillons sont prélevés sous la forme de tronçons de crayons combustibles issus de réacteurs de puissance ou expérimentaux. Après leur découpe, ils sont enrobés et polis mécaniquement en cellule (fig. II.13.b). Les caractérisations de ces échantillons contaminants (présence de contamination labile résiduelle en surface malgré les différentes étapes de nettoyages/préparations surfaciques) et très fortement irradiants, sont réalisées par microscopie optique dans un premier temps, puis dans un second temps, avec des instruments de microanalyse implantés dans des cellules dédiées : les équipements proprement dits sont couplés à des boîtes à gants (assurant le confinement de la matière) et équipés de protection en plomb vis-à-vis de l'irradiation. Les échantillons sont manipulés depuis l'extérieur des cellules à l'aide de pinces et de systèmes motorisés (télémanipulateurs).

La mention « **zone avant** » désigne l'espace devant les cellules blindées où se trouve l'espace de travail de l'opérateur en fonctionnement normal, tandis que la « **zone arrière** » correspond à l'espace derrière ces cellules où se situe la zone technique de maintenance.

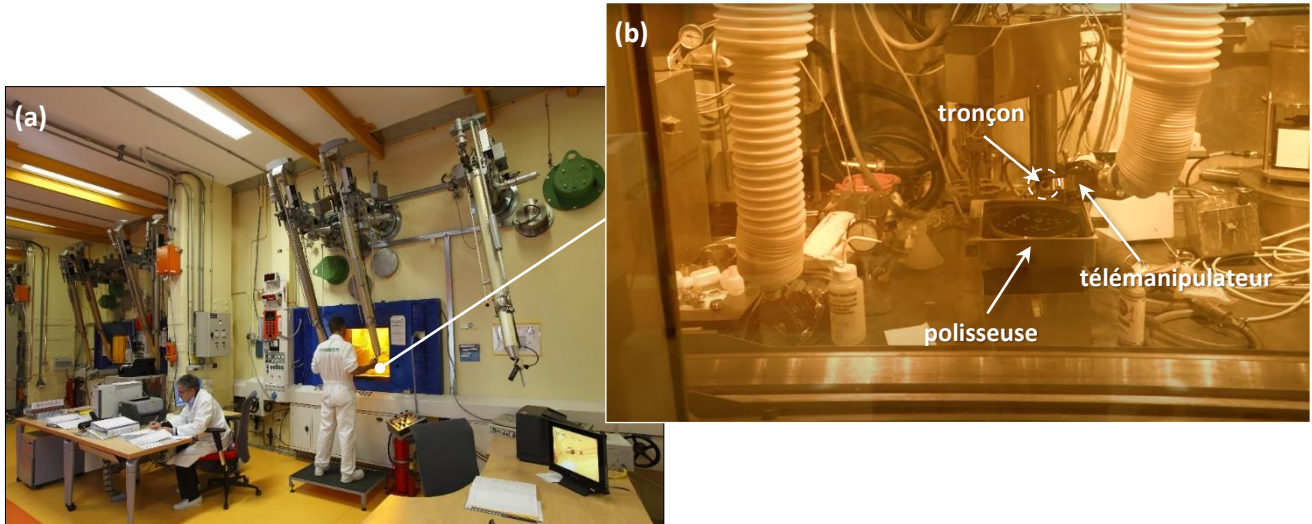


Figure II.13. a) Zone avant LECA : cellule blindée et télémanipulateurs, et b) vu de l'intérieur de la cellule depuis le hublot de zone avant : polissage mécanique d'un tronçon de crayon combustible par télémanipulation. La teinte jaune orangée est due au plomb présent dans le verre du hublot.

3.2 Préparation métallographique des échantillons

Les tronçons de crayons sont placés dans des bagues et enrobés sous vide afin de « figer » ces échantillons en comblant et ainsi assurer une cohésion mécanique de ces échantillons fragilisés par la présence de fractures et de porosités internes. Il existe deux types d'enrobage : dans de la résine époxy à très faible retrait ou dans un alliage Bi-Sn (57% Bi, 43% Sn) avec un point de fusion bas pour assurer une bonne conductivité électrique (fig. II.14). La surface de chaque échantillon a été polie avec des papiers abrasifs et polie avec une série de pâtes de diamant jusqu'à $0,25 \mu\text{m}$. L'étape de polissage finale a été réalisée avec une solution colloïdale de silice ($0,02 \mu\text{m}$). Les échantillons ainsi préparés sont ensuite nettoyés avec de l'éthanol et passés dans un bac à ultrasons. Des clichés de chaque échantillon sont alors pris par microscopie optique : vue d'ensemble sous la forme d'une macrographie et des clichés de détail jusqu'à un grandissement de $\times 1000$ (cf. parties II.1.2 et II.1.3 précédemment).

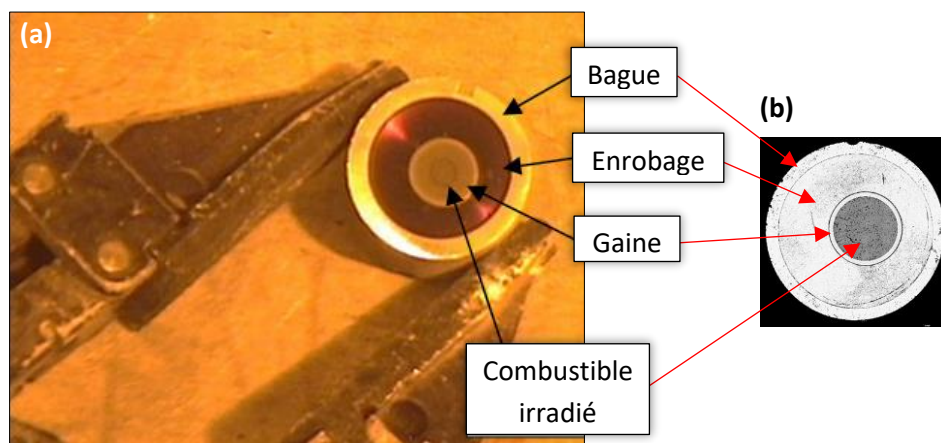


Figure II.14. Préparation métallographique : clichés à tailles réelles de bagues contenant un tronçon de crayon enrobé : a) enrobage à la résine (photo en cellule avec pince de télémanipulateur), et b) enrobage à l'alliage Bi-Sn (macrographie).

Une fois les échantillons prêts à être caractérisés, ils sont ensuite acheminés vers la zone de microanalyse se trouvant au sous-sol du bâtiment LECA (fig. II.15) en utilisant une navette et un système de transfert pneumatique constitué de canalisations blindées.

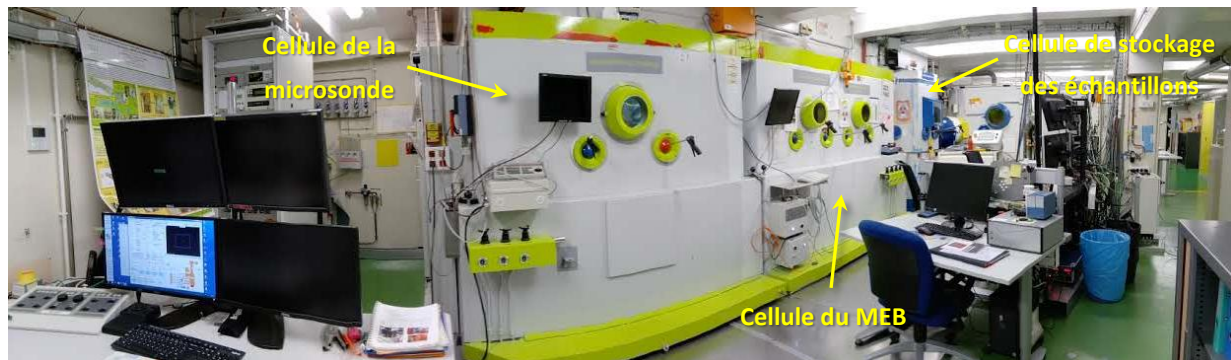


Figure II.15. Zone microanalyse du LCPC (vue de la zone avant), au sous-sol du LECA.

3.3 Conclusion de la partie

Cette partie a permis de présenter l'environnement de travail de notre laboratoire au sein de l'installation LECA-STAR. De la découpe des crayons combustibles en cellules blindées, à leurs analyses en boîtes à gants nucléarisées, les différentes étapes de manutention des échantillons ont été décrites. Une fois arrivés en zone microanalyse, les échantillons sont déplacés d'un instrument à l'autre pour être analysés.

4. Techniques d'analyses électroniques

Les caractérisations menées au sein de notre laboratoire ont fait appel à différentes techniques d'analyse par les électrons. Nous les présentons dans cette partie.

4.1 Microsonde électronique (EPMA)

4.1.1 Principe

Le principe de la microsonde électronique (Electron Probe Micro Analyser – **EPMA**) s'appuie sur la détection des photons X émis par les atomes bombardés aux électrons lors de leur désexcitation vers un état stable. L'intensité des rayons X est mesurée grâce à un compteur (détecteur), et sa longueur d'onde connue par diffraction sur un cristal d'orientation variable conformément à la loi de Bragg. Chaque atome émet des rayons X de longueur d'onde précise. A chaque pic est associée une hauteur, soit le nombre de coups émis pendant une seconde. Il est ainsi possible de faire des cartographies X à une longueur d'onde donnée et des profils de concentration pour déterminer la composition chimique de l'échantillon pour un volume sondé de l'ordre d' $1 \mu\text{m}^3$ (poire d'interaction qui peut changer selon le matériau).

Pour calibrer la relation intensité-concentration, il faut utiliser un standard dont la composition soit proche de celle de l'échantillon. Ainsi, des étalons différents ont été utilisés pour la calibration de l'oxygène dans l' UO_2 et dans la zircone de nos échantillons en raison de la différence de numéro atomique entre ces éléments ($Z_{\text{Zr}} = 40$ et $Z_{\text{U}} = 92$). En raison de l'effet de matrice, il est apparu plus pertinent de calibrer la zircone par rapport à un étalon de MgO ($Z_{\text{Mg}} = 12$, ce qui est plus proche du Z_{Zr} que ne l'est le Z_{U}), plutôt que l' UO_2 vierge (utilisé habituellement pour les combustibles irradiés).

4.1.2 Instrument

Les mesures par microsonde ont été faites sur le modèle SX100-R de CAMECA nucléarisé (fig. II.16). Les profils d'analyses ont été réalisées à 20 kV-200 nA, avec un temps de comptage variant de 10 à 40 s (en fonction de l'élément analysé et de sa quantité) par élément et par point, et un pas de 1 μm . Des cartographies X de 512 x 512 pixels ont quant à elles été réalisées dans les mêmes conditions d'excitation électronique, avec un temps de comptage de 30 ms par élément et par point.

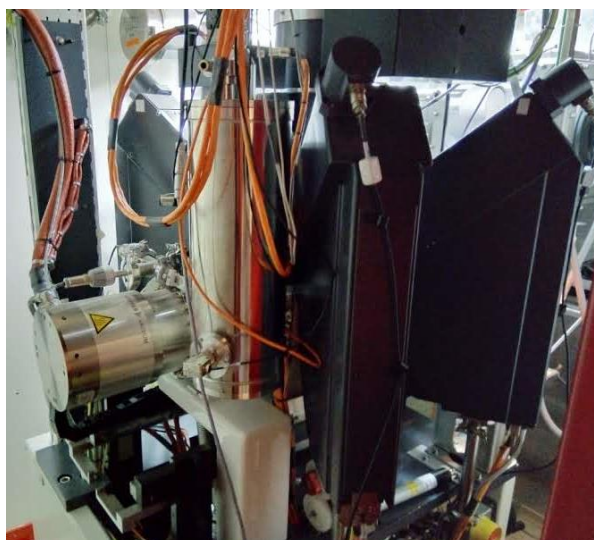


Figure II.16. Microsonde nucléarisée de la zone microanalyse du LCPC – LECA-STAR (vue zone arrière).

4.2 Microscope Electronique à Balayage (MEB) et sonde ionique focalisée (FIB)

4.2.1 Principe

Un microscope électronique à balayage (**MEB**) est un instrument utilisant un faisceau électronique focalisé qui balaye la surface de l'échantillon. Cette technique exploite plusieurs types d'électrons interagissant avec la matière. Comme l'a montré la figure II.11, sous faisceau d'électrons, l'échantillon va notamment réémettre des électrons secondaires (Secondary Electrons, **SE**) et des électrons rétrodiffusés (BackScattered Electron, « **BSE** ») qui permettent d'obtenir des informations topographiques dans le premier cas et chimique dans le second. Ces électrons sont captés par différents types de détecteurs.

Un MEB peut être associé à une sonde ionique focalisée (Focused Ion Beam, « **FIB** ») qui permet d'abraser la matière et de réaliser des opérations de micro-usinage d'échantillons (technique destructive). Ainsi, des ions gallium sont accélérés à des énergies de plusieurs keV et focalisés en un faisceau qui par choc élastique, éjecte la matière de manière extrêmement précise grâce à des lentilles électrostatiques.

4.2.2 Instrument

Les caractérisations de la microstructure ont été réalisées avec un MEB-FIB Auriga 40 nucléarisé (Carl Zeiss, Oberkochen, Allemagne, avec une colonne FIB COBRA, Orsay Physics, Fuveau, France), sous vide et à température ambiante. Le MEB-FIB est localisé derrière un bouclier de protection biologique (fig. II.17.a), et l'ensemble des manipulations d'échantillon sont donc réalisées à distance à l'aide de pinces et de systèmes motorisés (fig. II.17.b).

Les images MEB présentées ont été acquises avec des détecteurs d'électrons secondaires (détecteur in-lens, placé dans le faisceau d'électrons, et détecteur SESI, placé sur le côté de la chambre, fig. II.17.c), qui permettent la visualisation de la topographie de la surface des échantillons, ainsi que des grains et des cavités dans le cadre de la tomographie 3D. Un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) est également utilisé pour la tomographie afin d'observer les interfaces entre chaque matériau, ainsi que les précipités métalliques.

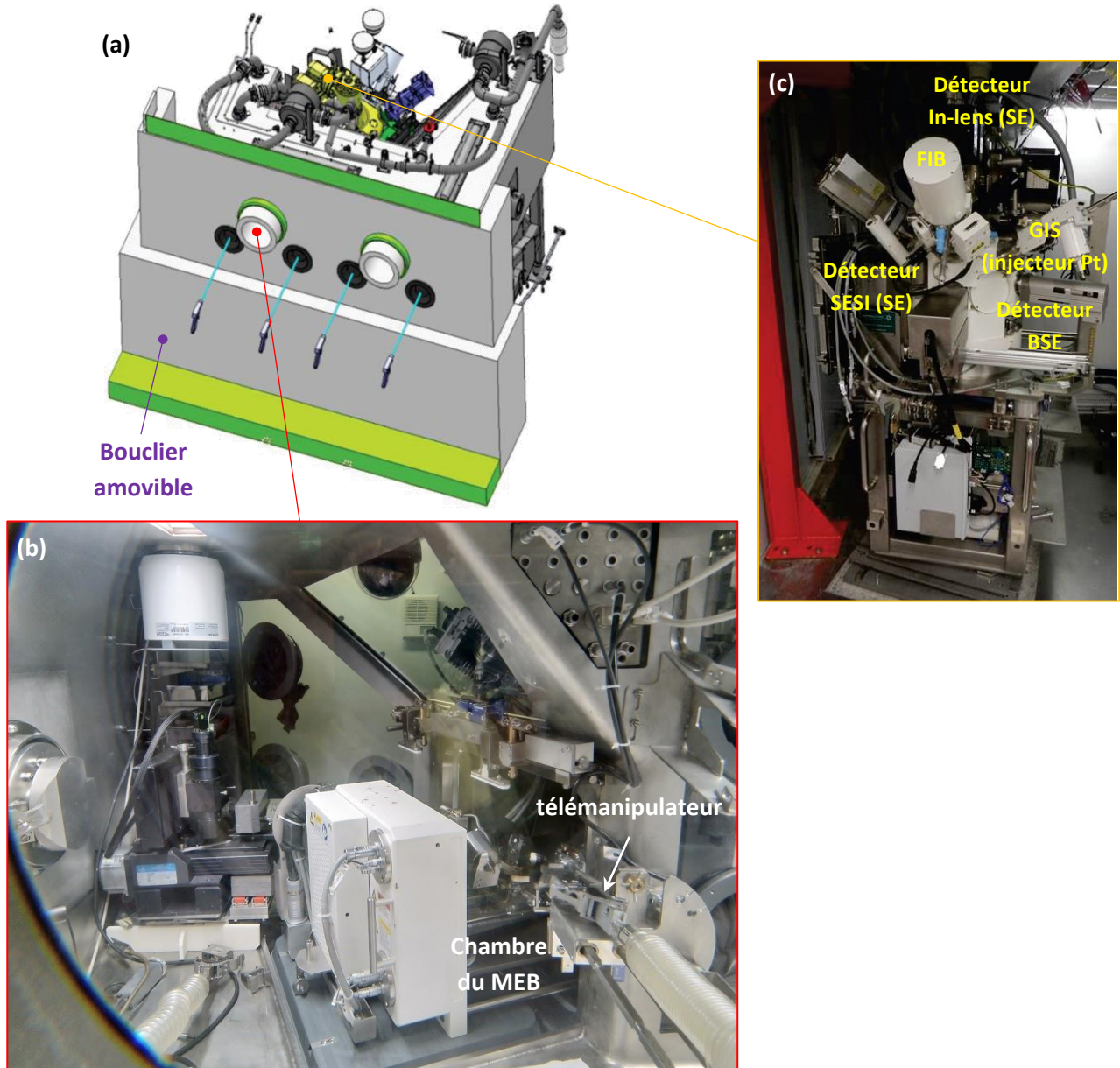


Figure II.17. a) MEB nucléarisé de la zone microanalyse du LCPC – LECA-STAR avec vues b) depuis le hublot en zone avant, et c) zone arrière.

4.2.3 Préparation de lames MET

Le MEB/FIB a également permis la production de lames minces pour des analyses en microscopie électronique à transmission. La première opération consiste à réaliser un dépôt de platine pour protéger la zone d'intérêt en utilisant un système d'injection de gaz (« GIS » pour « Gas Injection System ») combiné au faisceau d'électrons et à la colonne FIB. L'opération suivante consiste à isoler un mur à l'aplomb du platine en décaissant de part et d'autre de la zone d'intérêt par abrasion ionique (ions Ga⁺ projetés à une tension suffisante de 30 kV). Les faces du mur sont rectifiées de manière à être verticales puis la base du mur est dégagée. Le mur est ensuite soudé sur la pointe d'un micromanipulateur. Il est prélevé après la découpe de sa

dernière extrémité le liant au volume de matière, puis collé sur une grille et enfin désolidarisé de la pointe de micromanipulation. Les faces sont alors affinées afin d'amincir le mur à une épaisseur de l'ordre de 100 nm en premier affinement (à une tension de 10 kV). Les dernières étapes d'affinement sont réalisées à basse tension (2 kV) avec l'objectif d'éliminer au maximum les défauts d'implantation ou d'amorphisation par le gallium. Un exemple de lame MET réalisée au MEB FIB est proposé en fig. II.18 en imagerie SESI et in-lens.

Les lames fabriquées dans notre laboratoire présentent un pied plus épais de manière à stabiliser et consolider l'accrochage de la lame à la grille d'observation. Ainsi, le bord supérieur des lames peut être extrêmement fin (jusqu'à 10 nm d'épaisseur), tandis que le pied est nettement plus épais (jusqu'à 200 nm d'épaisseur).

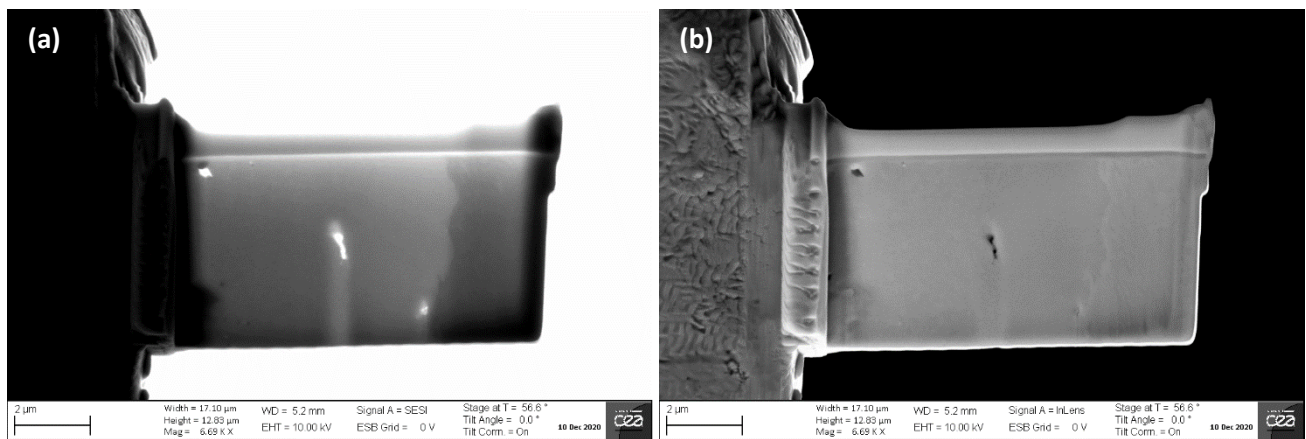


Figure II.18. Lame MET usinée par MEB-FIB : clichés a) SESI et b) in-lens.

4.2.4 Examens de tomographie 3D par MEB-FIB

Les examens de tomographie 3D MEB-FIB ont été réalisés sur les échantillons polis présentés dans les parties II.2.1 et II.2.2. L'échantillon, placé sur la platine dans la chambre du MEB est incliné de sorte que sa surface soit perpendiculaire à la direction du faisceau d'ions Ga^+ . Cette direction du FIB forme un angle de 54° avec le faisceau d'électrons vertical du MEB. Un dépôt de protection en platine de la zone d'intérêt est tout d'abord réalisé avec le GIS. Le FIB réalise ensuite le nano-usinage de l'échantillon : après avoir creusé un décaissement devant la zone d'intérêt afin d'être en mesure de l'imager par le MEB. Le mur est ainsi abrasé pas par pas par le FIB. Entre chaque étape d'abrasion, une image de surface de la tranche est prise à l'aide du faisceau et des détecteurs d'électrons, (fig. II.19). L'assemblage de ces images, dans laquelle les tailles de pixels sont équivalentes à l'épaisseur des tranches, apporte des informations locales tridimensionnelles sur la microstructure de l'interface PG [148].

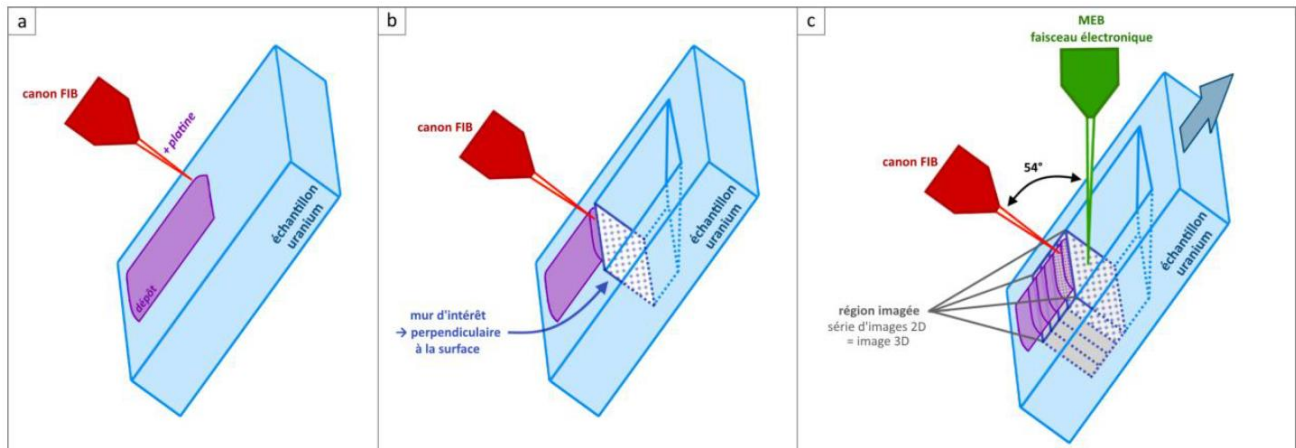


Figure II.19. Description du processus de tomographie par coupe sériée avec MEB-FIB : a) protection de la zone par un dépôt platine sous faisceau FIB, b) décaissement et préparation préalable du mur d'intérêt, c) tomographie par alternance entre cliché (MEB) et abrasion (FIB) [149].

4.2.5 Analyse d'images

L'analyse 2D de la microstructure a été réalisée sur des images MEB avec le logiciel de traitement ImageJ 1.52i Fiji [150,151].

Les aires des grains ont été mesurées « manuellement » par surlignage des joints de grains, puis par calcul du Diamètre Circulaire Equivalent (DCE).

La reconstruction 3D a également été réalisée sous ImageJ. Les images ont d'abord fait l'objet d'un réalignement. Les séquences d'images ont ensuite été recadrées afin de ne conserver que les zones d'intérêt, puis corrigées du bruit de fond et enfin filtrées afin d'une part de retirer les défauts liés au FIB (drapés d'abrasion), et d'autre part, de séparer les différents matériaux présents au niveau de l'interface pastille/gaine (Zr, ZrO₂ et UO₂) par création de masques. Une dernière étape de segmentation permet une reconstruction en 3 dimensions à proprement parler (visualisation du résultat via le logiciel 3DSlicer). Les références [148,149,152] reviennent plus en détails sur la méthodologie de traitement d'images.

4.3 Microscope Electronique en Transmission (MET)

Des lames minces couvrant l'interface pastille-gaine ont été usinées par FIB puis extraites par soudure sur la pointe d'un micromanipulateur avant d'être soudées sur des supports en cuivre, appelés grilles (cf. fig. II.18). Ces lames ont été caractérisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) : modèle Talos F200X G2 (fig. II.20) de la marque ThermoFisher (anciennement FEI, Pays-Bas). Ce MET est muni d'un canon à émission de champ de type Schottky pour l'obtention de la source d'électrons et il permet d'atteindre une tension d'accélération des électrons de 200 kV sous vide ($10^{-6}/10^{-7}$ Pa), à température ambiante. Les électrons émis par le canon traversent des échantillons minces (idéalement, des épaisseurs < 100 nm). Les électrons qui traversent l'échantillon peuvent être soit transmis sans perte d'énergie, sans être déviés, soit être diffusés (élastiquement ou inélastiquement). L'émission de rayonnements, comme des photons X (se référer à la figure II.11), a aussi lieu. Cette technique permet d'accéder à des informations extrêmement locales avec une résolution de l'ordre du nanomètre, ainsi que de procéder à de la diffraction électronique.

Le MET disponible au laboratoire est également équipé de quatre détecteurs de type SSD (Silicon Drift detector) permettant l'acquisition de spectres de rayons X dispersés en énergie, EDX (Energy-Dispersive X-ray spectrometry, voir §II.2.3.5), d'un GIF de type continuum (Gatan Imaging Filter) permettant de réaliser des analyses par les pertes d'énergie des électrons (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy), et par imagerie

filtrée en énergie (EFTEM : Energy Filtered Transmission Electron Microscopy). Cependant, nous avons principalement réalisé des cartographies élémentaires et des profils de concentration à l'aide des détecteurs EDX (cf. §II.2.3.5).

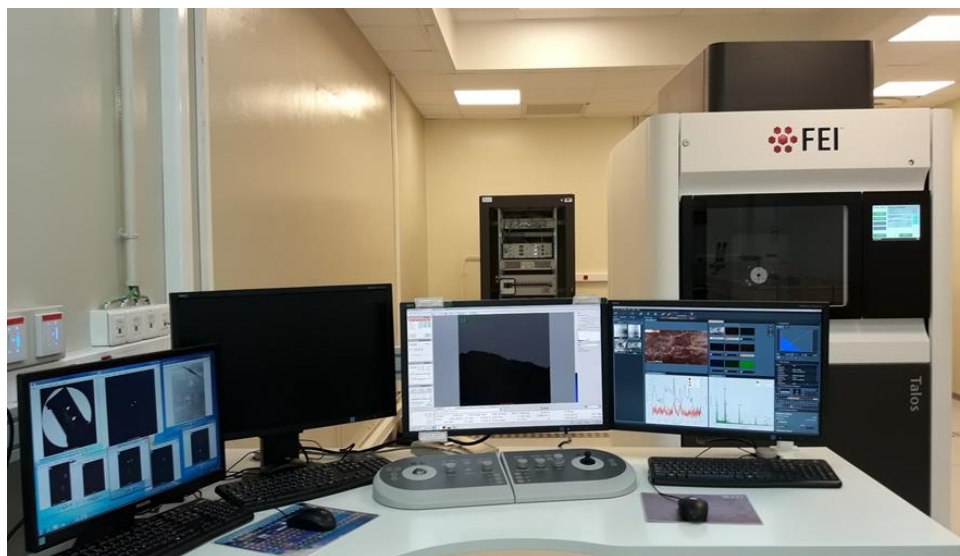


Figure II.20. MET Talos F200X G2 de la zone microanalyse du LCPC – LECA-STAR.

4.3.1 Principe et instrument

Le canon à électrons du MET Talos est de type FEG (« Field Emission Gun »). Il est constitué d'une cathode métallique (pointe très fine de tungstène) à laquelle une très forte tension est appliquée, afin de générer un champ électrique suffisant pour arracher des électrons par effet tunnel. Les électrons sont accélérés par une haute tension de l'ordre de quelques centaines de kilovolts au niveau du canon et sont focalisés par des lentilles électromagnétiques (système condenseur, bobines sous tension produisant un champ magnétique) dans la colonne du microscope. La colonne du microscope est sous vide afin de permettre aux électrons de se propager. L'échantillon, qui se trouve dans un porte-objet (« simple » ou « double-tilt ») au milieu de la colonne, permettant d'incliner l'échantillon suivant un ou deux axes (selon les besoins d'observation), est traversé par les électrons qui sont ensuite captés par différents détecteurs, caméra ou écran fluorescent. La colonne est également munie d'une lentille « objectif » et de lentilles de projection qui permettent à la fois la mise au point, l'agrandissement de l'objet et la projection sur l'écran fluorescent ou sur la caméra CCD soit de l'image de l'objet (mode image), soit du cliché de diffraction (mode diffraction). Un diaphragme objectif placé dans le plan focal objectif, permet d'améliorer le contraste de l'image ainsi obtenue en sélectionnant un seul faisceau parmi celui qui est transmis et ceux qui sont diffractés pour former l'image. On parle d'image en champ clair si le faisceau transmis est sélectionné et d'image en champ sombre si un faisceau diffracté est sélectionné. Un diaphragme de sélection d'aire (SAED) placé dans le plan image permet de sélectionner une zone précise de l'échantillon afin d'obtenir un cliché de diffraction provenant de cette zone.

Deux modes sont présentés figure II.21 :

- le **mode image** (plan image objectif conjugué avec l'écran/caméra, fig. II.21.a) : projection de l'image sur l'écran,
- le **mode diffraction** (plan focal objectif conjugué avec l'écran/caméra, fig. II.21.b) : projection de la figure de diffraction sur l'écran.

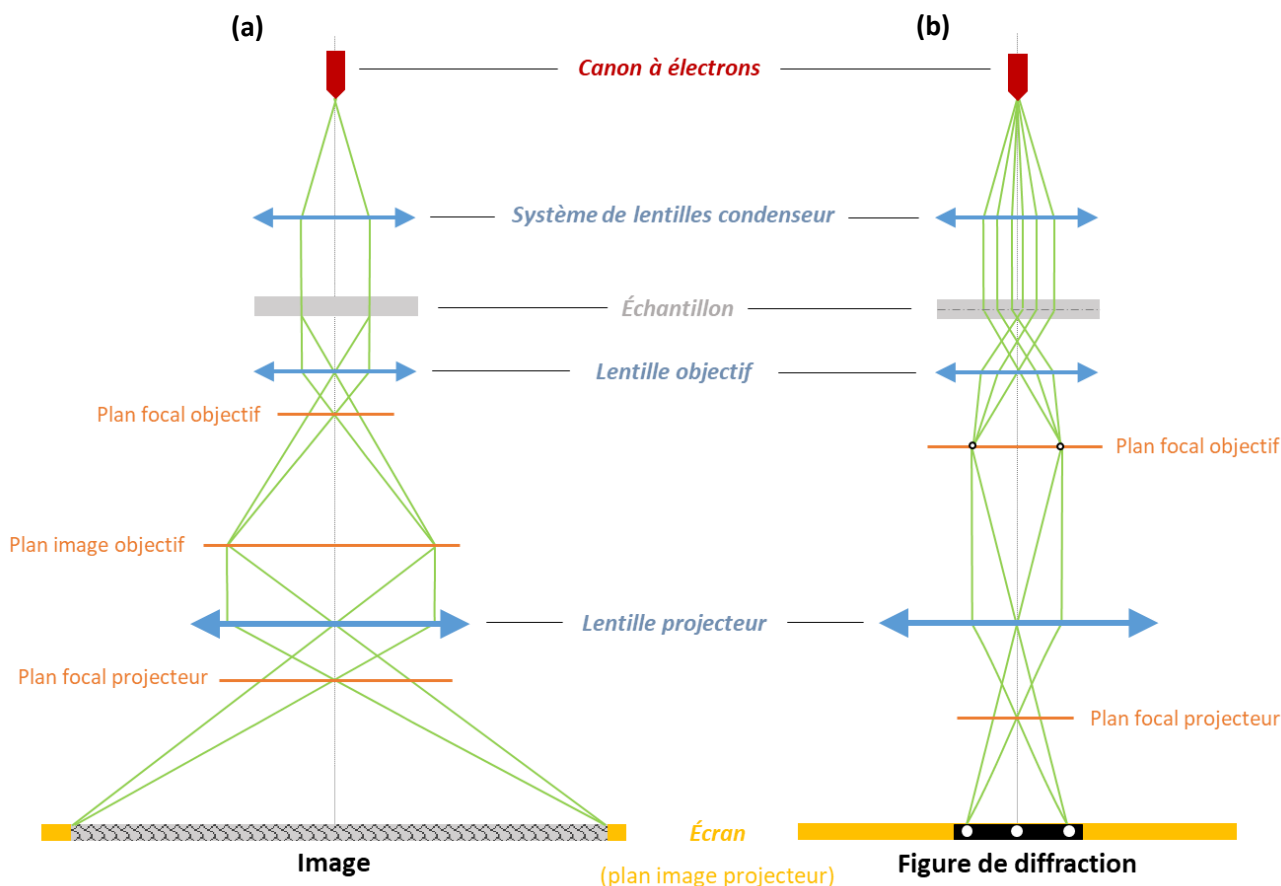


Figure II.21. Représentation schématique de la colonne du MET dans les modes a) image et b) diffraction. Les lentilles étant électromagnétiques, il est possible de faire varier continuellement leur distance focale. On peut alors obtenir à l'écran soit une image de l'objet (réseau direct), soit une figure de diffraction (réseau réciproque).

L'étalonnage de notre instrument est fait sur UO_2 , ainsi que sur des échantillons avec des particules d'or (de manière à observer des anneaux ponctués dû à la diffraction de ces particules).

4.3.2 Cas de la diffraction électronique

Comme évoqué précédemment, la diffraction des électrons n'est possible qu'en raison du principe de dualité onde-corpuscule. Celui-ci implique en effet que l'électron, bien que considéré comme une particule, présente également un caractère ondulatoire, ce qui permet d'expliquer la diffraction de cette particule par la matière à la manière d'un rayonnement (cf. partie II.2.2). Ainsi, la structure périodique du réseau cristallin agit comme un réseau de diffraction optique à la longueur d'onde utilisée. En travaillant à partir des figures de diffraction obtenues, il est alors possible de vérifier une structure cristallographique présumée.

La diffraction des électrons dans le MET permet notamment d'obtenir des informations sur la structure cristallographique des domaines diffractants, à une échelle nanométrique.

La sélection d'aire permet de choisir une zone de l'échantillon, sur laquelle on condense le faisceau de manière à sélectionner une zone encore plus petite. Plusieurs plans peuvent alors diffracter s'ils sont parallèles au faisceau.

Dans le premier cas, la figure de diffraction résultante se présente alors sous forme de « taches », ou « spots » lumineux ponctuels suivant des directions précises (fig. II.22.a) étant donné que la contribution vient d'un seul domaine diffractant (suivant une orientation unique). Dans le cas où plusieurs grains diffractent simultanément, des anneaux de diffraction (anneaux ponctués) apparaissent en raison de la multiplication des

orientations (fig. II.22.b) ; en effet, différentes familles de plans vont produire des tâches de diffraction mais selon des directions différentes qui, cumulées, vont conduire à des anneaux ponctués.

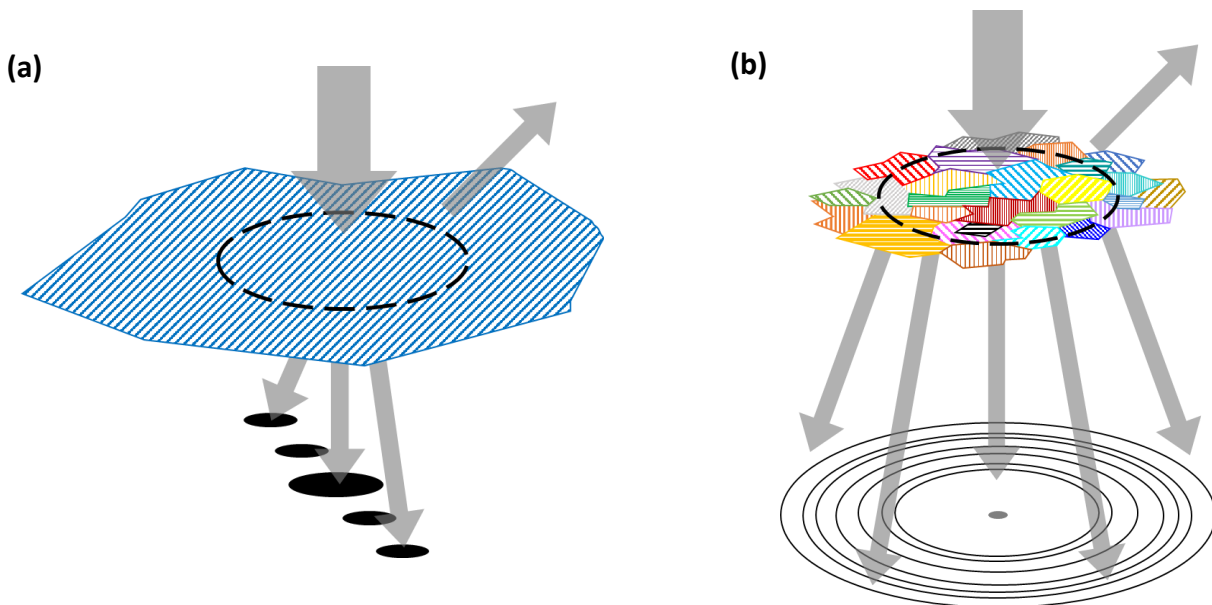


Figure II.22. Schémas de principe de la diffraction électronique par MET : a) diffraction type « monocristaux » (un seul grain diffractant) et b) diffraction type « polycristaux (plusieurs grains diffractants).

Les clichés de diffraction de cette étude ont été réalisés en mode conventionnel (fig. II.23), c'est-à-dire avec un faisceau incident parallèle, certains avec un diaphragme de sélection d'aire SAED et d'autres en condensant le faisceau sur l'échantillon (nanodiffraction en faisceau convergeant, soit « CBED en mode TEM »).

- **Selected Area Electron Diffraction ou « SAED »** : diffraction conventionnelle en aire sélectionnée

Le faisceau éclairant l'échantillon étant parallèle et étalé, c'est le diaphragme de sélection d'aire qui définit la zone diffractante. Il s'agit-là d'une configuration de diffraction des électrons qui conduit à l'obtention des figures de diffraction à petits spots (fig. II.23.a). Néanmoins, cette technique peut présenter l'inconvénient de la taille de la zone sondée qui dépend directement de la taille du diaphragme SAED. En effet, si la taille des grains est très petite, il y aura nécessairement la contribution de plusieurs grains à la figure de diffraction, ce qui complique la discrimination des phases minoritaires.

Afin de réaliser une diffraction plus « fine », avec l'objectif de ne faire diffracter qu'une zone de taille de la dizaine de nanomètre (un seul grain), on fait appel à la technique de la nanodiffraction par faisceau condensé.

- **Convergent-Beam Electron Diffraction ou « CBED » (en mode TEM)** : diffraction conventionnelle en nanodiffraction

Dans ce cas-ci, le faisceau est condensé pour réduire au maximum la taille de sonde qui est optimisée en jouant sur la taille de faisceau (spot size) afin de permettre la nanodiffraction. Une petite taille de sonde s'obtient avec un grand spot size (par exemple, un spot size de 9 induit une plus petite taille du faisceau qu'un spot size 3). La figure de diffraction se présente alors sous la forme de larges disques de diffraction, comme cela est visible figure II.23.b (relativement aux petits spots de la diffraction en aire sélectionnée, ce qui s'explique par le passage de l'espace réelle à l'espace réciproque : un tout petit objet qui devient donc infiniment grand dans l'espace réciproque). Cette technique induit néanmoins une perte importante de flux électronique, et donc d'intensité. Il faut alors trouver un compromis entre taille de sonde et signal diffracté.

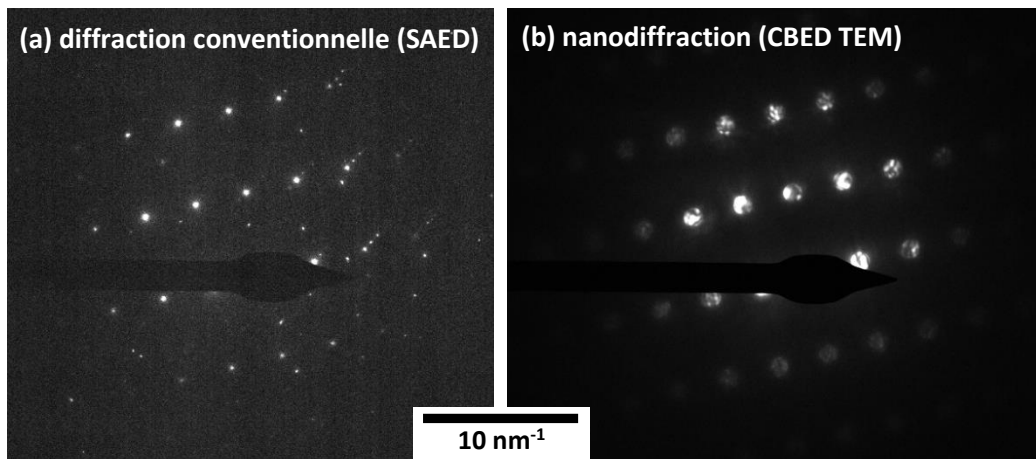


Figure II.23. Diffraction des électrons : comparaison de figures de diffraction acquises en faisceau parallèle a) conventionnel et b) condensé (nanodiffraction). La nanodiffraction permet d'éliminer les tâches de diffraction « parasites » (contribution de l'environnement) en se concentrant uniquement sur la zone d'intérêt (un grain de diamètre < 100 nm dans notre cas).

Le logiciel CrysTBox [153,154] a été utilisé pour l'indexation des clichés de diffraction. Certains clichés ont néanmoins dû faire l'objet d'une indexation totalement manuelle compte tenu de leur complexité. De ce fait, les distances et les angles entre chaque tache de diffraction ont été mesurées sous ImageJ.

4.3.3 Mise en évidence des cavités

Il est possible de mettre en évidence la présence de cavités en utilisant le contraste de Fresnel (contraste de phase). Cette technique consiste à s'écarter légèrement de la focalisation $f = 0$ en faisant varier la valeur du courant passant dans la lentille « objectif » de manière à observer l'apparition de franges de Fresnel blanches ou noires autour des cavités (fig. II.24). Ce contraste apparaît dès lors que deux phases de densités différentes coexistent dans l'échantillon. Il est alors possible de visualiser les cavités de toute taille (dans la limite de résolution et de l'épaisseur de la lame). De fait, cette technique peut être appliquée à toute cavité vide (amas de lacunes) ou contenant une phase différente (gaz et liquide essentiellement) [155].

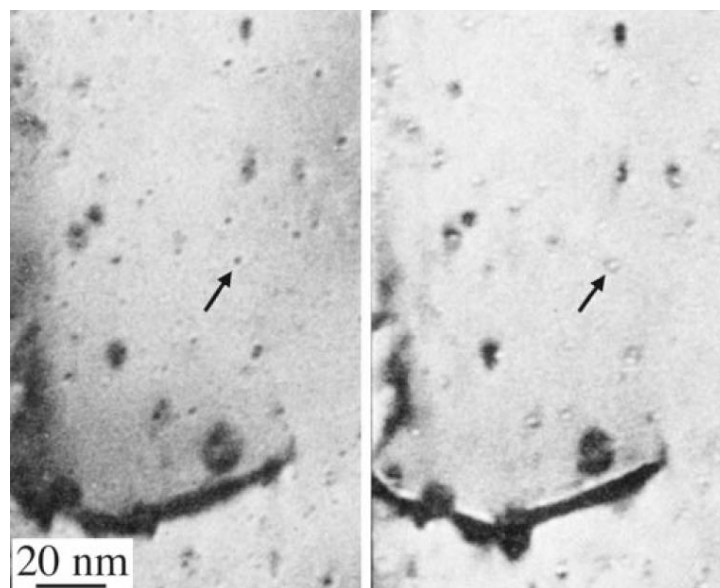


Figure II.24. Exemple de mise en évidence de cavités par contraste de Fresnel : a) sur-focalisation $f > 0$, et b) sous-focalisation $f < 0$ [155].

4.3.3.1 STEM – HAADF

Une autre configuration du mode diffraction est possible au MET en utilisant la microscopie électronique en transmission à balayage (« Scanning Transmission Electron Microscope », soit **STEM**). En STEM, le faisceau est convergeant ; les électrons focalisés traversent l'échantillon (principe du MET), et un système de lentilles magnétiques associé (bobines de balayage dédiées) permet de balayer la surface de l'échantillon avec le faisceau (à la manière du MEB). Ce type de système permet de réaliser des images en champ sombre en collectant les électrons diffusés élastiquement à très grands angles grâce à un détecteur annulaire (« High-Angle Annular Dark-Field », **HAADF**, fig. II.25) [156,157]. Cette technique permet d'obtenir des contrastes chimiques et d'épaisseur grâce à sa sensibilité à la densité du matériau (ρ), l'épaisseur de l'échantillon (t) et au numéro atomique des atomes (intensité proportionnelle à $\rho \cdot t \cdot Z^{3/2}$). En effet, de par l'interaction électrostatique des électrons avec les noyaux, il ressort qu'à épaisseur constante, plus le Z est grand, plus le nombre d'électrons diffusés est grand, plus la phase apparaîtra claire sur l'image résultante.

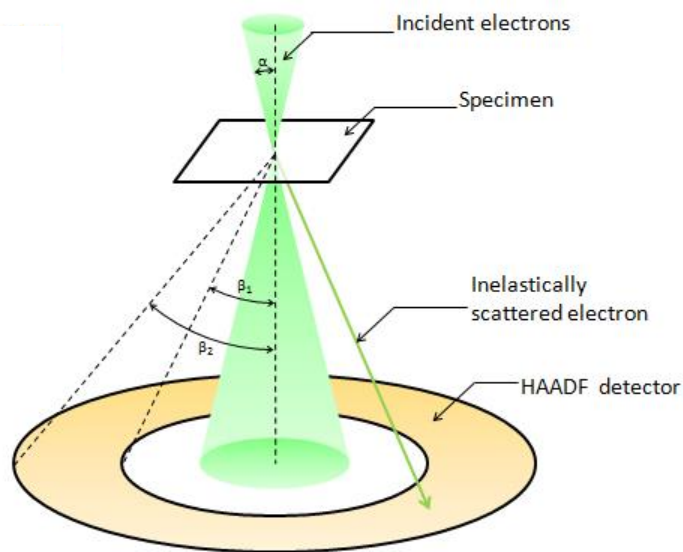


Figure II.25. Présentation du STEM-HAADF [158].

Par ailleurs, la technique STEM peut également être associée à des détecteurs de rayons X à dispersion d'énergie pour obtenir des cartographies élémentaires et des profils de concentration atomique.

4.4 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (« Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy », EDS ou **EDX**, en anglais), est une technique d'analyse chimique s'appuyant sur les spectres d'émission de rayons X des atomes ionisés. Cette technique nécessite un faisceau d'électrons, c'est pourquoi les détecteurs EDX sont placés dans un MEB, ou un MET comme c'est le cas dans cette étude. Dans notre cas, les détecteurs sont au nombre de quatre et disposés sur une demi-sphère au-dessus de l'échantillon. L'angle solide est de 0,9 str et l'angle d'élévation des détecteurs est de 22° (angle entre le détecteur et le plan horizontal de l'objet).

Comme nous l'avons vu précédemment (§II.2), le faisceau d'électrons interagit avec la matière qu'il rencontre. Ainsi, lorsque les électrons ionisent un atome qui retourne à l'état fondamental, l'énergie caractéristique des rayons X émis est propre à cet atome. Lorsque les électrons sont ralentis par l'interaction électrostatique avec le noyau, ils produisent des rayons X de type Bremsstrahlung lié au freinage (qui va produire une sorte de bruit de fond aux plus basses énergies, fig. II.26). Les pics caractéristiques et le bruit de Bremsstrahlung constituent

alors les spectres de rayons X détectés par EDX, ce qui nous permet de remonter aux numéros atomiques des éléments qui ont interagit.

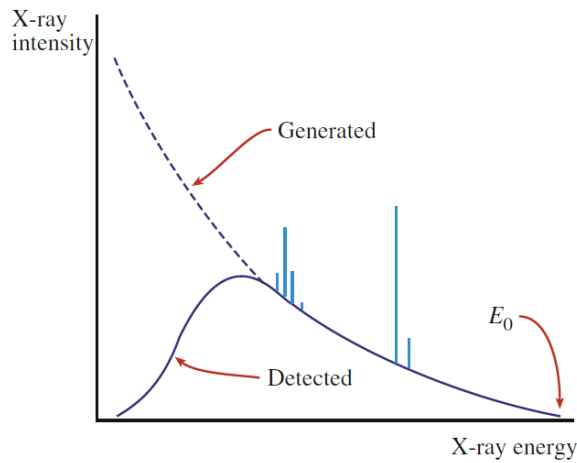


Figure II.26. Intensité des rayons X de type Bremsstrahlung en fonction de l'énergie [155].

Plus précisément, le processus d'émission de rayons X est le suivant : un faisceau d'électrons ionise un atome de l'échantillon en éjectant un électron interne ou du nuage électronique, laissant un trou. Une cascade de transitions électroniques se produit alors, chaque transition remplissant le trou avec un électron d'une couche électronique plus faiblement lié (laissant un trou dans cette couche, et ainsi de suite), jusqu'à ce que le dernier électron tombe dans un noyau-couche de la bande de conduction (fig. II.27.a). En fonction du rendement de fluorescence, chaque transition produit un photon X caractéristique (fig. II.27.b).

A noter que les rayons X d'une énergie < 1 keV sont absorbés à la fois par l'échantillon et par le détecteur. En fin de compte, la combinaison de l'absorption et du faible rendement de fluorescence implique qu'il n'est pas possible de détecter les rayons X d'une énergie < 110 eV (la raie K du Be). Dans notre cas, nous avons limité notre étude à des énergies allant jusqu'à 20 keV pour des raisons de précision instrumentale et d'optimisation de la résolution en énergie.

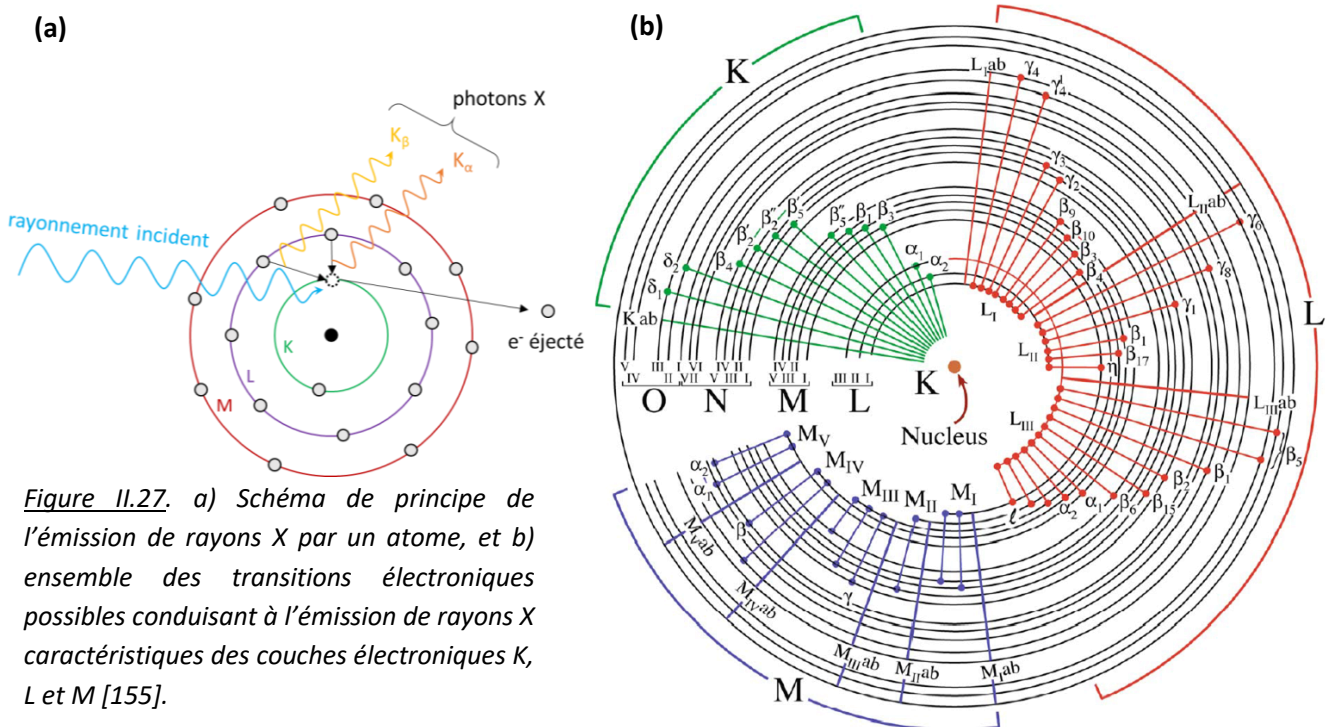
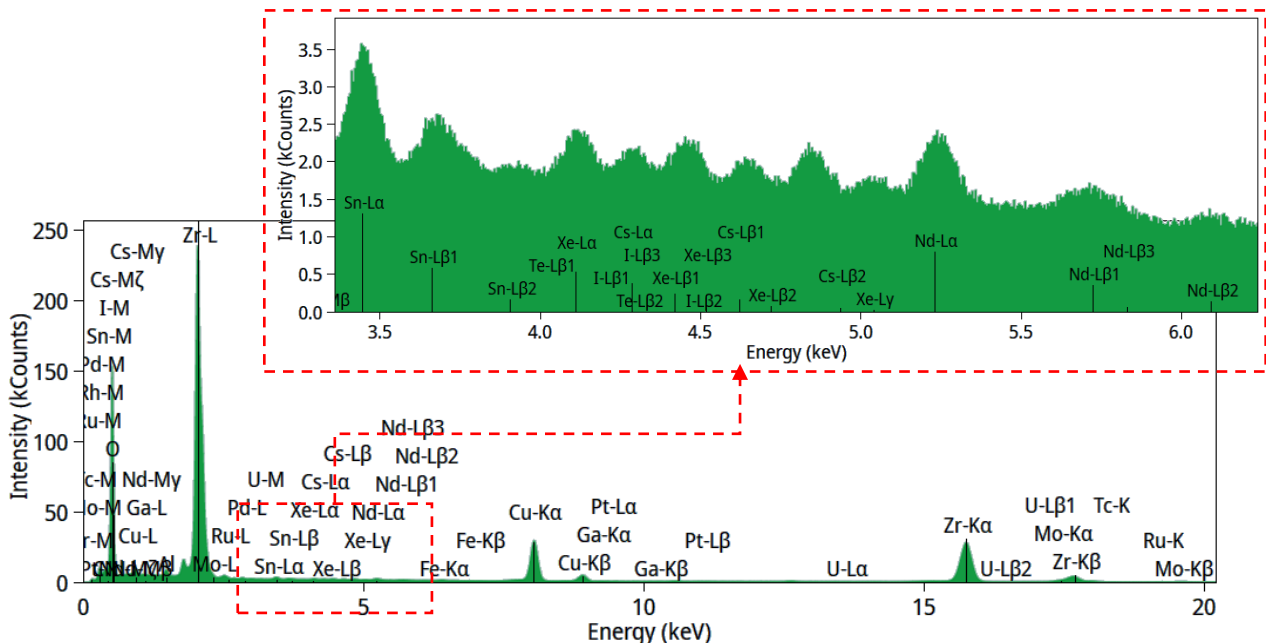


Figure II.27. a) Schéma de principe de l'émission de rayons X par un atome, et b) ensemble des transitions électroniques possibles conduisant à l'émission de rayons X caractéristiques des couches électroniques K, L et M [155].

A partir des spectres EDX obtenus sur une zone donnée, il est possible après traitement par le logiciel Velox (logiciel du fabricant) de réaliser des cartographies chimiques et des profils de concentration sur l'échantillon à l'échelle nanométrique. Pour ce faire, il est nécessaire d'une part d'ajuster le bruit de fond, et d'autre part, d'identifier chaque raie du spectre (fig. II.28). La quantification des éléments (pour les profils de concentration notamment) est faite en choisissant une « famille » de raies caractéristiques pour chaque atome, suivant les couches K, L ou M (de manière à éviter des erreurs liées aux chevauchements de raies). Enfin, l'énergie détectée pouvant légèrement différer de la valeur théorique attendue, il est nécessaire d'avoir plusieurs raies d'une même famille pour s'assurer qu'il s'agit bien de l'élément, et vérifier que les rapports d'intensité entre les raies d'une même famille correspondent à ce qui est attendu. Ainsi, pour l'élément Xe par exemple, la famille de raies L est bien visible, en particulier les raies $L\alpha$, $L\beta_1$ et $L\beta_2$.



4.5 Conclusion de la partie

L'analyse physico-chimique des crayons combustibles de cette étude a nécessité de nombreuses techniques expérimentales complémentaires :

- L'imagerie MEB (2D et 3D) et MET permet d'observer les morphologies des interfaces, les grains et défauts d'irradiation au sein de chaque matériau ;
- La microsonde d'une part et l'EDX d'autre part, sont des techniques d'analyse chimique à des échelles micrométrique et nanométrique respectivement ;
- La diffraction des électrons au MET permet de déterminer la structure cristallographique à une échelle très fine.

Outre la présentation des instruments, nous avons également vu dans cette partie le principe de chaque technique utilisée.

5. Rayonnement X synchrotron

L'utilisation des rayons X en diffraction (**DRX**) et en fluorescence (**SFX**) permet d'obtenir la caractérisation fine des interfaces $Zr|ZrO_2|UO_2$ pour identifier les phases contenant des PF, localisées entre l' UO_2 et la zirconne. Pour ce faire, les mesures DRX donnent des informations sur les microstructures (phase, paramètres de maille,

microdéformations, texture). Ces résultats complèteront la connaissance de l'interface interne entre le combustible et la gaine obtenue par les analyses MEB (microstructures, tailles et formes des grains, distribution des PF), microsonde (chimie globale), EDX (chimie locale), et MET (nanostructures, cristallographie).

5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

5.1.1 Principe général

Un cristal est un composé solide dans lequel les atomes (ou les molécules) sont agencés suivant un motif périodique dans les trois directions de l'espace. On parle alors de structure cristalline. Cette structure peut être décrite par ses paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), son réseau cristallin (réseaux de Bravais), ou encore son groupe d'espace (cf. I.2.1).

Pour étudier des systèmes cristallisés, les rayons X sont les plus employés en raison de leurs longueurs d'ondes comprises entre $\sim 0,01$ et 100 \AA (énergies allant de 40 eV à 400 keV), ce qui englobe la grandeur des distances interatomiques des mailles cristallines. Ainsi, un tube à rayons X standard de laboratoire fournira un rayonnement X d'une énergie de $8,6 \text{ keV}$, tandis que le rayonnement synchrotron permet d'atteindre des énergies de plusieurs dizaines de keV (dans notre étude $\sim 20 \text{ keV}$).

Lorsque la matière est irradiée par un faisceau de rayons X, une interaction onde-matière se produit de par l'interaction entre les photons X et le nuage électronique de l'atome, et deux phénomènes interviennent : l'absorption et la diffusion. La diffraction des rayons X trouve son origine dans la diffusion cohérente (interaction élastique) pour laquelle le transfert d'énergie est conservatif : l'onde diffusée est de même longueur d'onde que l'onde incidente.

5.1.2 Figure de diffraction et diagramme de diffraction

Comme évoqué dans la partie II.2.5.3 avec la diffraction des électrons, la proportion de domaine diffractant va produire des figures de diffraction différentes sous forme de tâches ou d'anneaux de diffraction (fig. II.29.a).

On extrait de ces figures des « diagrammes de diffraction », qui sont des diagrammes d'intensité du faisceau diffracté (en unité relative) en fonction de l'angle de diffraction 2θ (fig. II.29.b).

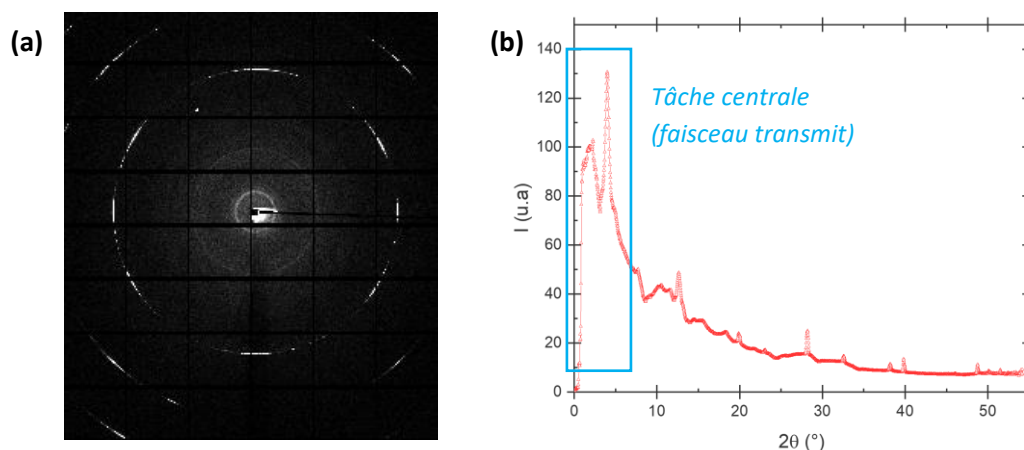


Figure II.29. a) Figure de diffraction (brute) et b) diagramme de diffraction extrait de la figure (brut).

5.1.3 Analyse des diagrammes de diffraction

L'analyse des diagrammes de diffraction conduit à l'identification directe des phases, et donc des structures, grâce au positionnement des pics de diffraction caractéristiques de chaque élément. De plus, ces diagrammes

permettent également d’obtenir un grand nombre informations précises sur l’organisation des mailles cristallines constituant les matériaux.

L’affinement global des diagrammes de diffraction permet d’obtenir des données de cristallographie. Il existe deux méthodes d’affinement des diagrammes :

- **affinement de Le Bail** : cette méthode ne s’intéresse qu’à la position des pics. Outre la validation de la structure cristalline qui a pu être faite dans un premier temps, elle permet de déterminer les paramètres de maille, la texture, et les microdéformations.
- **affinement de Rietveld** : cette technique d’analyse va plus loin que celle de Le Bail en prenant en compte l’intensité de chaque pic du diagramme. On peut ainsi déterminer en supplément la position de chaque atome au sein de la maille et obtenir une quantification élémentaire.

L’affinement local « pic par pic » est une autre façon d’analyser un diagramme de diffraction qui permet de réaliser une étude microstructurale étendue. Ainsi, en étudiant la largeur à mi-hauteur de chaque pic, il est possible de comparer des échantillons irradiés/vierges, notamment par la méthode de Williamson et Hall, ou encore d’observer l’évolution des paramètres de maille par exemple en fonction de la position au sein de l’échantillon.

La synthèse de l’apport de chaque technique d’analyse est donnée dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Synthèse de l’analyse d’un diagramme de diffraction.

Affinement	Global		Local
	<i>Le Bail</i>	<i>Rietveld</i>	<i>Pic par pic</i>
Informations obtenues	Phase Structure Paramètres de maille Texture Déformation Position des atomes Quantification		Evolution des profils de raie de diffraction locaux : microstructure/déformation

5.1.4 Configurations possibles de DRX

Il existe différents montages possibles pour réaliser de la diffraction des rayons X, et notamment :

- **Montage symétrique θ - 2θ** (dit géométrie de **Bragg-Brentano**) : il s’agit de la configuration la plus courante pour les diffractomètres de laboratoire. Les acquisitions DRX sont alors effectuées en réflexion sur des échantillons plans. Cette configuration est adéquate pour des matrices fortement absorbantes (poudres et échantillons massifs polis). Le détecteur se trouve donc selon un angle 2θ par rapport au faisceau de rayons X incident avec un θ sur l’échantillon.
- **Montage asymétrique ω - 2θ** (ou de **Debye-Scherrer**) : dans le cas d’un échantillon massif ou très fortement absorbant, ce dernier est positionné selon un angle oméga fixe d’incidence du faisceau de rayons X. Le détecteur balaye une trajectoire de détection selon l’angle 2θ . Pour un échantillon capillaire ou de faible absorption, ce sont les rayons X diffractants transmis à travers l’échantillon qui sont captés. Les rayons diffractant en sortie de l’échantillon forment alors des « cônes » (anneaux de diffraction, cf. fig. II.29). Une configuration possible est avec un détecteur sur un plan 2D, dans l’axe du faisceau incident, de manière à recueillir le plus de signal possible.

5.2 Tomographie par rayons X synchrotron

L'étude fine de la zone d'interface par diffraction nécessite d'avoir un faisceau X :

- de taille inférieure au micron en raison de la finesse des matériaux et de la morphologie complexe de leur imbrication, ,
- d'une énergie suffisante, en raison notamment de la présence d'éléments lourds

Un diffractomètre de laboratoire n'est pas adapté et le recours à un rayonnement synchrotron est incontournable. C'est pourquoi nous nous sommes tourné vers la technique de tomographie par DRX et SFX combinées.

5.2.1 Synchrotron

Un synchrotron est un instrument électromagnétique circulaire (constitué d'une succession de sections droites) de grande taille (on parle de « grand instrument ») destiné à l'accélération à haute énergie de particules élémentaires (fig. II.30) Le « rayonnement synchrotron » est constitué de photons émis par des électrons soumis à une accélération centripète jusqu'à atteindre une vitesse proche de celle de la lumière. Pour obtenir en pratique ce rayonnement très intense, un paquet d'électrons est tout d'abord émis par un canon à électrons dans un accélérateur linéaire (le LINAC), qui les injecte ensuite dans l'anneau d'accélération (le Booster) afin d'atteindre l'énergie critique. Une fois cette énergie atteinte, le paquet d'électrons est envoyé dans l'anneau de stockage (plusieurs centaines de mètres de circonférence). C'est dans cet anneau que des dispositifs magnétiques (aimants de courbures et éléments d'insertion pour mettre en forme et conservé la focalisation du faisceau d'électrons, et des cavités RF pour limiter les pertes en énergie du faisceau d'électrons dans l'anneau de stockage...) dévient la trajectoire des électrons ou les font osciller, ce qui les conduit à perdre de l'énergie sous la forme du rayonnement synchrotron. Ce rayonnement est alors dirigé, sélectionné et conditionné par des systèmes optiques vers les stations expérimentales au niveau de chaque lignes de lumière (tangentes à l'anneau de stockage) [159].

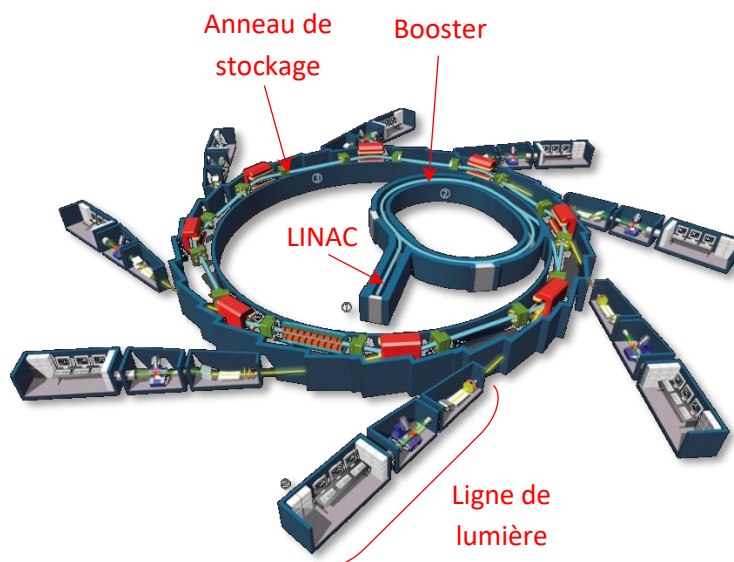


Figure II.30. Représentation d'un synchrotron [159].

5.2.2 Tomographie par DRX et SFX synchrotron (XRD/XRF-CT)

Les principaux objectifs sont d'identifier les phases du combustible et de la zirconie et celles contenant des PF localisées à l'interface PG, et de corrélérer ces résultats avec les autres caractérisations effectuées en laboratoire

(microsonde, MEB, MET, EDX). Pour ce faire, la technique de tomographie par combinaison des techniques de DRX et SFX (X-Ray Diffraction/X-Ray Fluorescence Computed Tomography) a été utilisée.

La technique XRD-CT (tomographie par diffraction des rayons X) permet l'imagerie structurale et peut être appliquée à la cartographie de phases des matériaux nanocristallins hétérogènes [160,161]. Elle produit un renforcement des signaux faibles provenant des phases minoritaires vis-à-vis de la matrice (discrimination des phases polycristallines et amorphes et extraction de leur motif local sélectif) [160–162]. La spectroscopie XRF est quant à elle utilisée pour cartographier la distribution spatiale des phases de l'interface PG. Ainsi, le montage expérimental met en jeu deux détecteurs : un détecteur plan DRX (dans l'axe du faisceau transmis) et un détecteurs SFX à 90° de l'échantillon (fig. II.31).

Cette technique est pertinente dans notre cas en raison de la composition hétérogène de la zircone (plusieurs phases, formes de grains et PF implantés) et du fait d'avoir deux interfaces distinctes (Zr|ZrO₂ et ZrO₂|UO₂) entre trois matériaux différents (Zircaloy, zircone et combustible). En plus de la résolution en profondeur, cette approche offre la possibilité de récupérer les informations structurales locales après la reconstruction des voxels (en utilisant une analyse inverse [160]), étant donné que les structures de l'interface PG et de la HBS sont formées de grains dont la taille varie de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres (ainsi que les bulles et précipités métalliques). Par ailleurs, ces mesures doivent permettre de donner des informations sur les microstructures (paramètres de maille, microcontraintes, texture), tandis que les mesures SFX doivent permettre de distinguer précisément les interfaces, d'identifier la composition des PF (particules métalliques, bulles, éléments dissous dans la matrice), et de discriminer les phases mineures de chaque matériau (gaine de Zr, ZrO₂, UO₂). Ces résultats compléteront la connaissance de l'interface interne entre le combustible et la gaine obtenue par les analyses MET/EDX et microsonde (composition chimique), et MEB (taille des grains), en particulier sur la compréhension du mécanisme de formation de la liaison ZrO₂-UO₂ avec le taux de combustion.

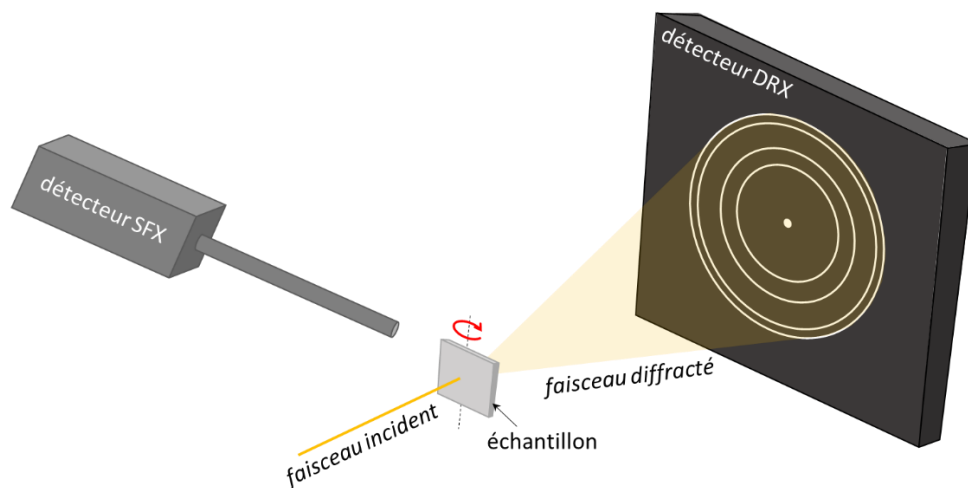


Figure II.31. Montage de la technique XRD/XRF-CT en synchrotron : combinaison de DRX et SFX, avec rotation de l'échantillon.

5.2.3 Échantillons et porte-échantillon pour synchrotron

Deux échantillons ont été étudiés en synchrotron :

- Un échantillon prélevé dans de la zircone yttrée commerciale non-irradiée (Y-TZP).
- Un échantillon prélevé à l'interface PG du crayon BU61.

Afin de respecter les normes de radioprotection, il a été nécessaire de concevoir un tout nouveau protocole de préparation des échantillons, ainsi qu'un porte-échantillon adapté. C'est ce que nous allons détailler dans cette partie.

5.2.3.1 Préparation des échantillons

Chaque prélèvement a été abrasé par FIB, puis soudé au bout d'une pointe de micromanipulateur en tungstène, préalablement préparée de manière à obtenir une surface suffisamment plane pour accueillir l'échantillon. La soudure est faite par un dépôt de platine (méthode utilisée pour les lames MET sur des grilles d'observation). Les différentes étapes de préparation de l'échantillon sont présentées figure II.32.

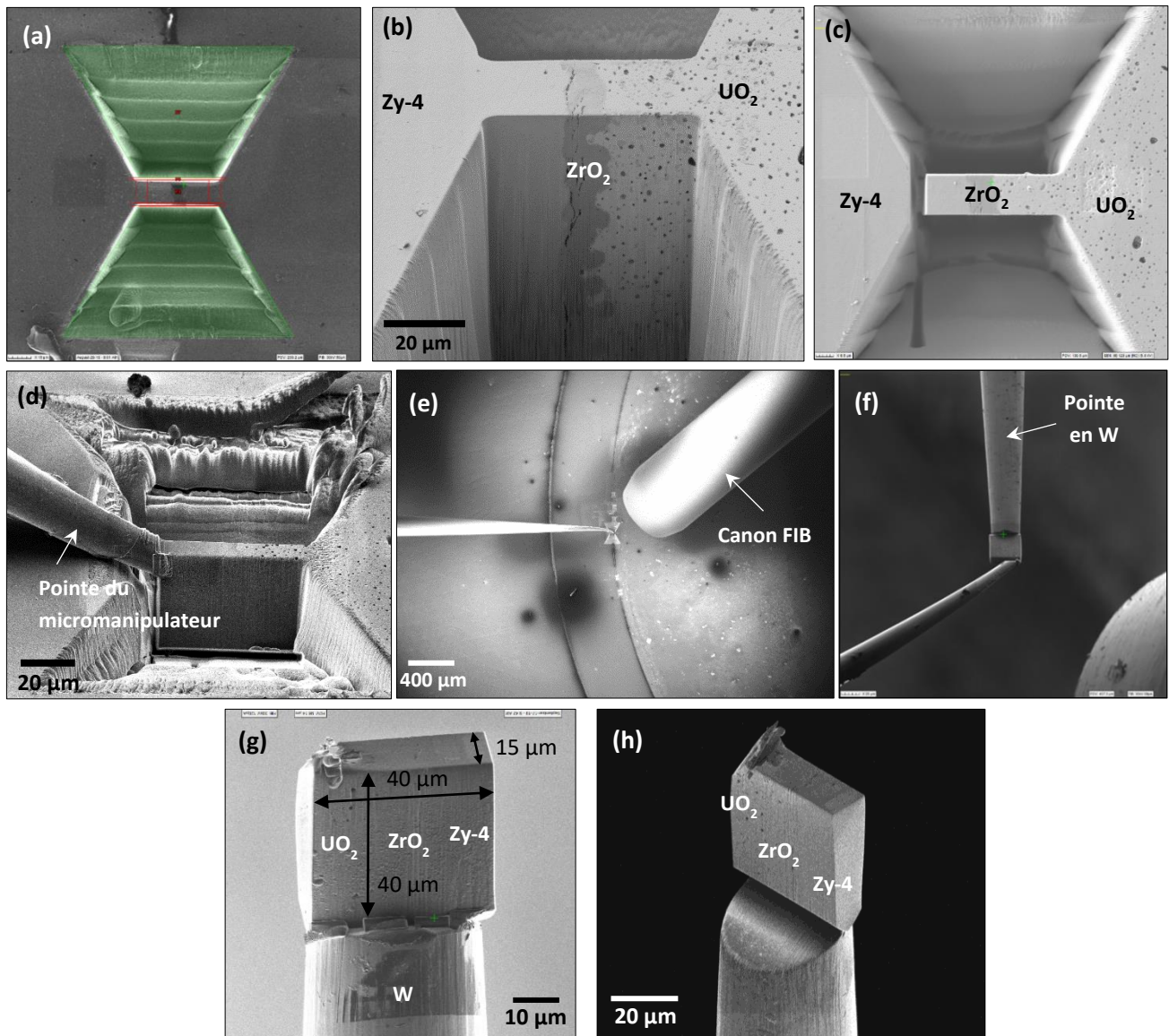


Figure II.32. Présentation des différentes étapes de préparation de l'échantillon : a) Excavations autour de la zone sélectionnées pour l'échantillon, b) vue d'une face (où les trois matériaux Zircaloy, ZrO₂ et UO₂ sont visibles) et c) vue du dessus de l'échantillon à l'interface pastille/gaine, d) et e) extraction de l'échantillon, f) mise en place de l'échantillon au bout de la pointe support (en tungstène), g) et h) échantillon soudé au bout de la pointe support (vue finale).

5.2.3.2 Porte-échantillon

Chaque échantillon est disposé dans son propre porte-échantillon individuel qui doit :

- être étanche (au sens de confinant) afin d'éviter tout risque de dispersion (remise en suspension de matière radioactive i.e. contamination de l'atmosphère et des surfaces) des échantillons ;
- être facilement manipulable et permettre une mise en place simple et sûre sur le poste d'acquisition de la ligne ;
- permettre de réaliser des mesures en minimisant les pertes de signal dues à l'atténuation du faisceau X.

Pour répondre à ces différentes exigences, nous avons adapté un porte-échantillon utilisé pour des analyses de poudres (fig. II.33), dont le principe est le suivant :

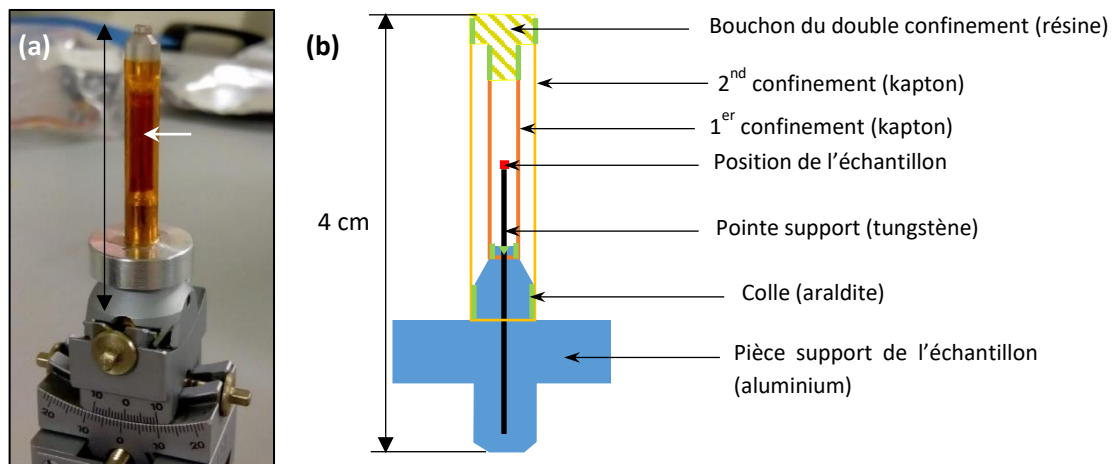


Figure II.33. a) Montage final dans le porte-échantillon (la flèche blanche indique la position de l'échantillon), et b) schéma de principe du porte-échantillon utilisé pour l'expérience.

La pointe de micromanipulateur (de 25 mm de longueur pour un diamètre de 0,5 mm) servant de support à l'échantillon est placée puis maintenue en position d'analyse dans la pièce support du porte-échantillon (en aluminium).

Deux tubes en polyimide Kapton (transparent aux rayons X) constituant le double confinement sont enfilés à l'aide d'un outil de centrage, et scellés (au niveau de la pièce support du porte-échantillon) grâce à des points de colle Araldite. Le bouchon est réalisé par impression 3D en résine VeroClear (Stratasys), et collé à l'Araldite (au niveau des capillaires). L'ensemble du montage du porte-échantillon est réalisé en sorbonne ventilée.

Une fois le porte-échantillon contrôlé (solidité des soudures à la colle vérifiée et contrôles radiologiques faits), il peut être manipulé en toute sécurité et être emballé dans une valise de transport pour l'acheminement jusqu'au synchrotron (fig. II.34). Il est monté sur une tête goniométrique Hüber pour les acquisitions une fois sur la ligne de lumière.

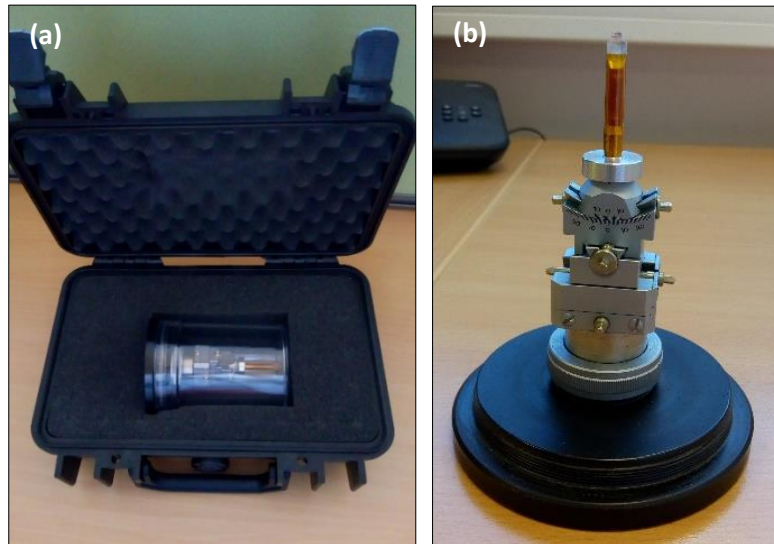


Figure II.34. a) Valise de transport des échantillons pour synchrotron et b) porte-échantillon à double confinement Kapton utilisé sur la ligne MARS monté sur sa tête goniométrique.

5.2.4 SOLEIL – ligne MARS

Une expérience a été réalisée sur la ligne MARS (Multi-Analyses on Radioactive Samples) du synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d’Energie Intermédiaire du LURE).

La ligne de lumière MARS permet d’étudier des échantillons radioactifs (émetteurs α , β , γ et neutrons) par rayonnement synchrotron, sur une large gamme d’énergie allant de 3,5 à 35 keV.

Deux stations d’analyses sont disponibles sur MARS : l’une pour la DRX à haute résolution (HRDRX), et l’autre pour l’absorption des rayons X qui peut être utilisée pour des mesures de DRX en transmission (T-DRX), comme le montre la figure II.35, ainsi que pour la diffusion de rayons X aux grands angles et petits angles (SAXS et WAXS), et la spectroscopie d’absorption de rayons X standard et à haute résolution (XANES, EXAFS, HERFD-XANES).

La DRX en transmission a été acquise par un détecteur 2D plaque image Pilatus CdTe 2M (Dectris, Baden, Suisse), tandis qu’un détecteur VORTEX EM (Hitachi, Tokyo, Japon) avec une épaisseur de Si = 450 μm et une surface sensible de 30 mm^2 , était disposé à 90° du faisceau incident pour la fluorescence X (fig. II.35). Un « beamstop » a également été utilisé afin de masquer en grande partie le faisceau transmis pour protéger le détecteur 2D DRX.

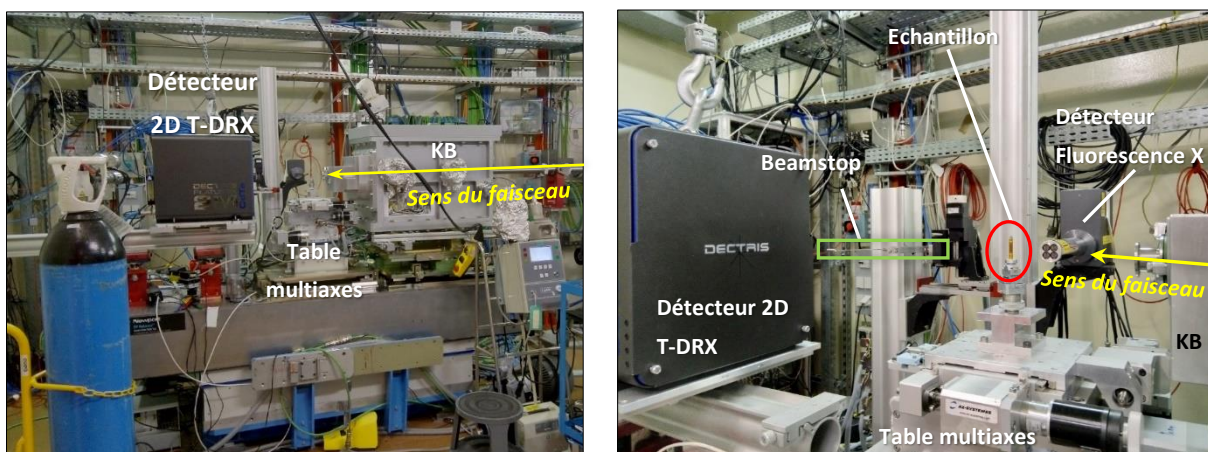


Figure II.35. Poste CX3 de la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL (et détails de la configuration).

Un système optique à miroirs courbés Kirkpatrick-Baez (KB) permet de focaliser le faisceau incident jusqu'à une taille (optimisable) de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ (fig. II.36).

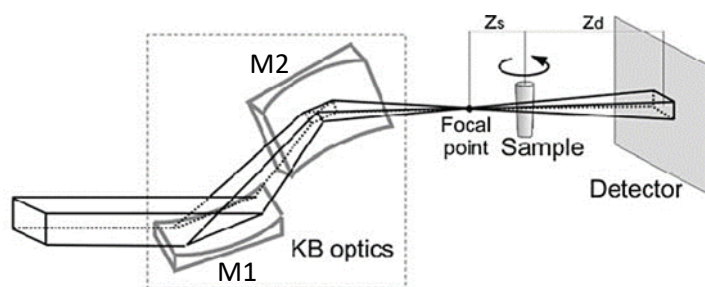


Figure II.36. Schéma de principe de la focalisation du faisceau par le système optique KB présentant les miroirs concaves (M1 et M2) [163].

5.2.5 Diffraction des rayons X sur synchrotron – échantillon BU61

Une expérience combinant l'acquisition de données de DRX en transmission et de fluorescence X a été réalisée sur le poste CX3 (SAXS) de la ligne MARS du synchrotron SOLEIL.

La technique DSCT a été utilisée sur la station CX3 de la ligne de faisceau MARS en configuration Transmission-XRD en utilisant l'optique KB pour obtenir un microfaisceau de rayons X focalisé à une énergie de 20,5 keV (au-dessus de l'énergie des raies K du Zr et L3 de l'U, et au-dessous de celle L2 de l'U). Un microfaisceau focalisé d'une taille d'environ $11 \times 11 \mu\text{m}^2$ a ainsi pu être obtenu.

Le détecteur DRX a été utilisé simultanément avec un détecteur de fluorescence X (fig. II.37), disposé à 90° du faisceau incident.

L'objectif initial était de réaliser une analyse en volume de l'échantillon ($40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$) par tomographie en utilisant une table multiaxe pour la rotation de l'échantillon. Cette table s'est révélée inopérante en raison de son encombrement, et d'une collision mécanique avec l'optique du KB (fig. II.37.a), ce qui nous a conduit à l'abandon de la rotation, et donc de la tomographie, au profit d'acquisitions statiques de cartographie de fluorescence X et de figures de diffraction. A défaut, une « rotation manuelle » a permis d'acquérir des données à différentes positions de l'échantillon (fig. II.37.b). Enfin, compte-tenu de la taille minimale du faisceau ($11 \mu\text{m} \times 11 \mu\text{m}$), ce qui était du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche de zircon de l'échantillon BU61., des pas de $5 \mu\text{m}$ ont été effectués afin de sur-échantillonner l'échantillon, et donc d'augmenter la résolution des acquisitions.

Pour cette expérience, six jours de faisceau nous avaient été alloués. Près de quatre jours ont été nécessaires pour obtenir des données sur l'échantillon de référence (NIST LaB_6), et pour focaliser le faisceau avec l'optique KB : deux distances de focalisation différentes ont dû être testées, en raison d'une défaillance de l'actionneur du second miroir de l'optique KB.

Deux jours ont été utilisés pour réaliser les mesures de cartographie 2D XRD-XRF (conditions d'acquisition : 180 s/pas, et résolution pixel de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) à raison d'une journée par échantillon (zircon commerciale Y-YZP et échantillon BU61).

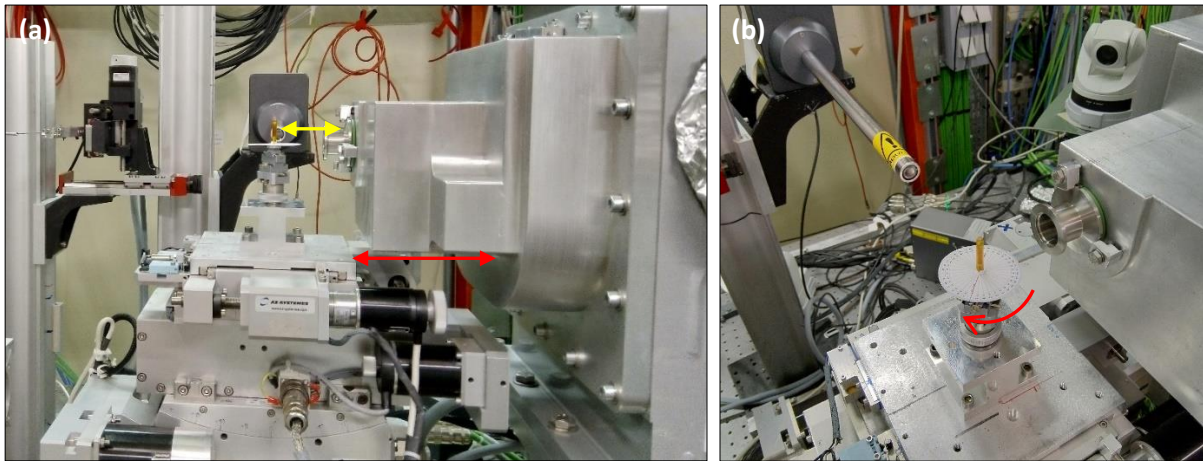


Figure 11.37. a) Table multiaxe de la station CX3 : la flèche jaune indique la position du porte-échantillon pour avoir un faisceau focalisé sur l'échantillon, et la flèche rouge montre la zone de collision mécanique entre la table et le système KB qui ne permet pas la rotation, et b) rotation « manuelle » de l'échantillon.

Nous ne pouvons malheureusement pas présenter de résultats ici, faute de données exploitables. Nous retiendrons néanmoins que, malgré les différentes difficultés rencontrées, la faisabilité d'une expérience combinant DRX en transmission et fluorescence X sur un échantillon d'une taille micrométrique a été démontrée.

5.3 Conclusion de la partie

Cette partie s'est concentrée sur la présentation du principe de la diffraction, ainsi que l'acquisition des données DRX et les différentes méthodologies d'analyse. D'autre part, la technique d'analyse par rayonnement synchrotron a également été exposée, avec la présentation d'une expérience sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL qui a nécessité le développement d'un nouveau protocole de préparation d'échantillon pour synchrotron et la conception d'un porte-échantillon innovant.

Enfin, la faisabilité d'une expérience d'analyse DRX d'un échantillon radioactif sur grand instrument a été démontrée.

6. Essais mécaniques

Les échantillons ont également fait l'objet d'essais mécaniques afin d'évaluer les propriétés de l'interface PG, à l'échelle nanométrique, par la technique de caractérisation de nanoindentation.

6.1 Nanoindentation

Pour évaluer la dureté et le module de Young, il existe différents types d'essais mécaniques. Dans le cas d'une étude à l'échelle micro/nanométrique, les essais d'indentation sont les plus couramment utilisés car ils peuvent être mis en œuvre directement sur une coupe polie d'un échantillon.

La détermination précise de ces deux grandeurs demeure complexe étant donné que leur mesure dépend de nombreux paramètres : propriétés intrinsèques du matériau, propriétés de l'indenteur, conditions des essais, etc. Les tests ainsi réalisés permettent néanmoins de procéder à « l'intercomparaison » des propriétés mécaniques d'un matériau à l'autre en procédant sur un même indenteur et selon des conditions quasi-identiques, permettant d'obtenir les tendances générales.

La micro/nanoindentation consiste à enfoncer dans l'échantillon une pointe de géométrie connue selon une charge ou une profondeur déterminée. Les différentes propriétés mécaniques parmi lesquelles la dureté H ou encore le module de Young E sont obtenues à partir de l'empreinte résiduelle laissée (appelée « indent ») et

de l'exploitation des courbes force-pénétration obtenues lors de l'essai via l'utilisation de modèles mécaniques.

Plusieurs types de géométries de pointe (fig. II.38) sont utilisées en indentation, et donnent accès à différentes duretés :

- Dureté Brinell HB (pointe sphérique),
- Dureté Rockwell HR (pointe sphérique ou conique),
- Dureté Knoop HK (pointe pyramidale, base losange),
- Dureté Vickers HV (pointe pyramidale, base carrée),
- Dureté Berkovich HB (pointe pyramidale, base triangle).

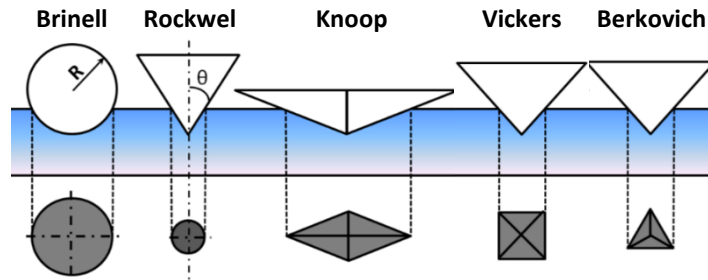


Figure II.38. Schéma des différents types de pointes utilisées en indentation [164].

L'exploitation des données nécessite de faire appel à un modèle mathématique adapté. Dans notre cas, nous avons utilisé une pointe Berkovich, qui est très bien adaptée pour réaliser des essais de nanoindentation, et le dépouillement des résultats a été fait suivant le modèle d'Oliver et Pharr, développé en 1992 [165], et largement utilisé depuis (à titre d'exemples dans la littérature, voir [16,139,140,142,166–170]).

6.1.1 Modèle d'Oliver et Pharr

L'essai d'indentation consiste à appliquer une pointe en « charge » sur l'échantillon, puis à retirer la pointe (fig. II.39.a). On enregistre la force appliquée en fonction du déplacement de la pointe (c'est-à-dire sa profondeur de pénétration). Ce processus conduit à l'obtention d'une courbe de « charge/décharge » aussi appelée courbe de « force-déplacement » (fig. II.39.b).

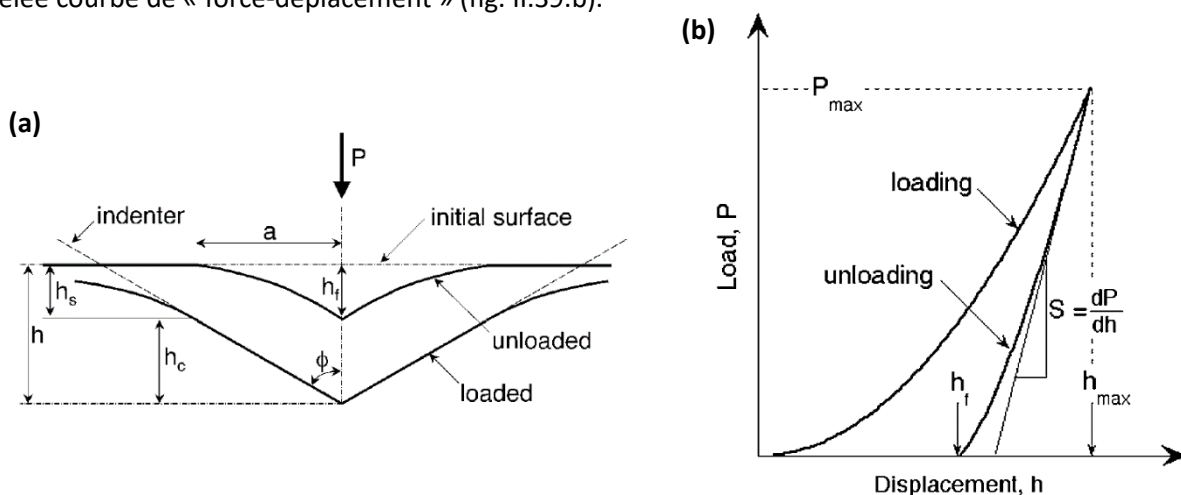


Figure II.39. a) Coupe schématique d'un indenteur lors de la charge/décharge de la pointe et b) Courbe charge/décharge type associée [166].

L'analyse de la courbe permet d'obtenir quatre données essentielles : la charge appliquée maximale P_{max} , la profondeur d'indentation maximale h_{max} et la profondeur résiduelle h_f par lecture graphique directe, ainsi que

la rigidité du matériau S (« stiffness » en anglais) qui correspond à la pente de la courbe au début de la décharge telle que :

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{max} \quad (\text{II. 4})$$

Pour déterminer la rigidité S, Oliver et Pharr ont proposé de représenter le début de la courbe de décharge par une loi puissance, telle que :

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (\text{II. 5})$$

où α est une constante d'ajustement, et $1,2 \leq m \leq 1,6$ [166,171] ; les valeurs de α et m sont déterminées par ajustement de la courbe de décharge grâce à un solveur, en considérant la portion de courbe couvrant de 40 à 99% de P_{max} . Il apparait ici que $m_{Zr} = 1,254 \pm 0,015$, $m_{ZrO_2} = 1,350 \pm 0,064$, et $m_{UO_2} = 1,438 \pm 0,092$.

Une fois les valeurs de α et m déterminées, il est possible de calculer la valeur de S :

$$S = \alpha m (h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (\text{II. 6})$$

Le calcul de la rigidité S est déterminant pour l'obtention de la dureté et du module de Young. En effet, cette donnée nous permet de calculer la profondeur de contact h_c , et donc l'aire projetée de l'indent A_p .

Ainsi, la rigidité permet d'obtenir le module réduit E_r (dont on déduira ensuite le module d'élasticité E) :

$$E_r = \frac{S}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A_p}} \quad (\text{II. 7})$$

Avec $\beta = 1,034$ le facteur de correction pour une pointe Berkovich, et A_p la surface projetée de l'indent.

L'aire projetée A_p de l'indent est calculée en fonction de la profondeur de contact h_c et de paramètres C_i ($i \in [0;8]$) à ajuster tels que :

$$A_p = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16} + C_6 h_c^{1/32} + C_7 h_c^{1/64} + C_8 h_c^{1/128} \quad (\text{II. 8})$$

Avec $C_0 = 24,5$ [165,172,173]. Les coefficients C_1 à C_8 sont déterminés par une calibration à partir d'une série d'expériences d'indentation réalisée sur un matériau donné (voir partie suivante II.6.1.2).

La profondeur de contact est obtenue par :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (\text{II. 9})$$

avec $\varepsilon = m \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2(m-1)} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2(m-1)} + 1\right)} \right) \right]$ (II. 10) selon [166,171] permettant ainsi de tenir compte des variations du coefficient m en fonction de chaque matériau (cf. Eq. II.5).

Enfin, le module de Young E de chaque matériau est déduit de l'expression suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_m^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (\text{II. 11})$$

où E_i est le module de Young de la pointe et ν_i le coefficient de poisson de la pointe (pour le diamant : $E_i = 1141$ GPa et $\nu_i = 0,07$), ν_m le coefficient de Poisson du matériau (ici, $\nu_{Zr} = 0,33$ [19], $\nu_{ZrO_2} = 0,31$ [30] et $\nu_{UO_2} = 0,3$ [41]).

La dureté est déduite de la relation suivante :

$$H = \frac{P_{max}}{A_p} \quad (II. 12)$$

La prise en compte du phénomène appelé « pile-up » (bourrelets au niveau des indents), et assez répandu dans les métaux, a été pris en compte pour le Zy-4 en utilisant la relation [166] :

$$H_{Zr} = \frac{4 P_{max} E_r^2}{\pi S^2} \quad (II. 13)$$

Une autre méthode existe pour déterminer la dureté consistant à mesurer la taille des empreintes. Cette méthode dite « des diagonales » (fig. II.40) utilise la relation géométrique suivante [172] :

$$H' = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{P_{max}}{\bar{\Delta}^2} \sin \theta \quad (II. 14)$$

avec $\bar{\Delta}$ la taille moyenne des arêtes de l'indent et $\theta = 65,3^\circ$ l'angle par rapport à la normale de la pointe Berkovich.

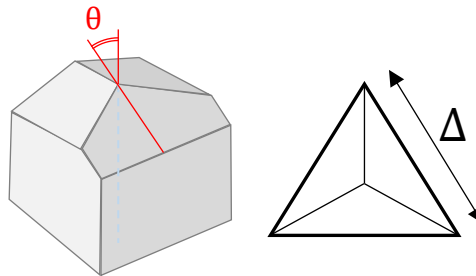


Figure II.40. Mesure de la taille d'indent.

6.1.2 Instrument et protocole des essais

Les essais de nanoindentation ont été réalisés avec un nanoindenteur NHT² (CSM Instruments, Peseux, Suisse) équipé d'une pointe diamant Berkovich et installé à l'intérieur de la chambre nucléarisée du MEB-FIB, ce qui permet de déterminer l'emplacement de l'indentation et d'observer la surface de l'échantillon pendant l'indentation. L'échantillon est incliné à 70° et l'indenteur est incliné de 20° pour être perpendiculaire à la surface de l'échantillon (fig. II.41). Pour adapter l'indenteur à l'environnement nucléaire, la pointe a dû être modifiée : notamment, un blindage en plomb a été ajouté, ainsi la pointe de l'indenteur est plus longue qu'un modèle standard (environ 3,5 cm au lieu de 0,5 cm afin d'arriver à atteindre la surface de l'échantillon).

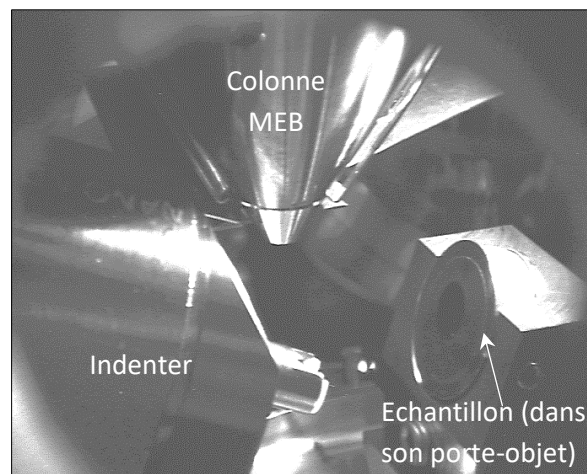


Figure II.41. Vue interne de la chambre du MEB avec l'indenteur et l'échantillon de combustible irradié (désigné par la flèche blanche).

Nous avons réalisé des tests de nanoindentation à charge constante pour obtenir des courbes charge-déplacement afin de déterminer le module de Young et la dureté (E et H). La charge de 15 mN a été choisie car elle permet d'avoir des empreintes d'environ 1 μm de largeur pour une profondeur d'environ 120 nm dans la zircone (fig. II.42.b), ce qui est un bon compromis vis-à-vis de la résolution de déplacement en profondeur de l'instrument et des tailles d'empreintes par rapport à la finesse de l'interface. De plus, en réalisant des essais à différents niveaux de charge, nous avons pu vérifier qu'une profondeur d'environ 150 nm était suffisante pour s'affranchir de l'effet de la surface des échantillons sur les courbes d'indentation. Les mesures ont été réalisées avec un intervalle minimal de 9 μm entre deux empreintes successives pour garantir la non-interaction de la zone plastique autour de chaque empreinte.

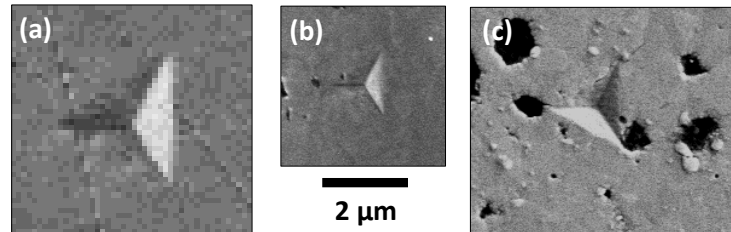


Figure III.42. Échantillon BU61 – Images MEB d'indent acquises dans chaque matériau de l'interface PG à une charge appliquée de 15 mN : a) gaine Zy-4, b) couche de ZrO₂ et c) UO₂ (HBS).

Nous avons utilisé deux protocoles pour acquérir des courbes : le protocole « standard » (fig. II.43.a) et le protocole « Oliver & Pharr » inspiré des travaux d'Oliver et Pharr [165,166] (fig. II.43.b).

Le protocole standard consiste à appliquer un taux de charge constant en 30 s jusqu'à la charge maximale P_{max} qui est maintenue constante pendant 10 s, puis à décharger en 30 s jusqu'à 10% de P_{max} , qui reste constant pendant 90 s pour observer la dérive thermique avant le retrait l'indenteur. Cette dérive est corrigée lors du post-traitement des courbes (fig. II.44).

Le protocole Oliver & Pharr consiste en une succession de trois cycles de chargement-déchargement (60 s chacun) qui se terminent à 10% de P_{max} , puis une charge constante appliquée pendant 180 s, un dernier cycle avec la charge maximale maintenue pendant 10 s, et enfin une charge de 10% P_{max} appliquée pendant 90 s pour observer la dérive thermique avant de retirer l'indenteur.

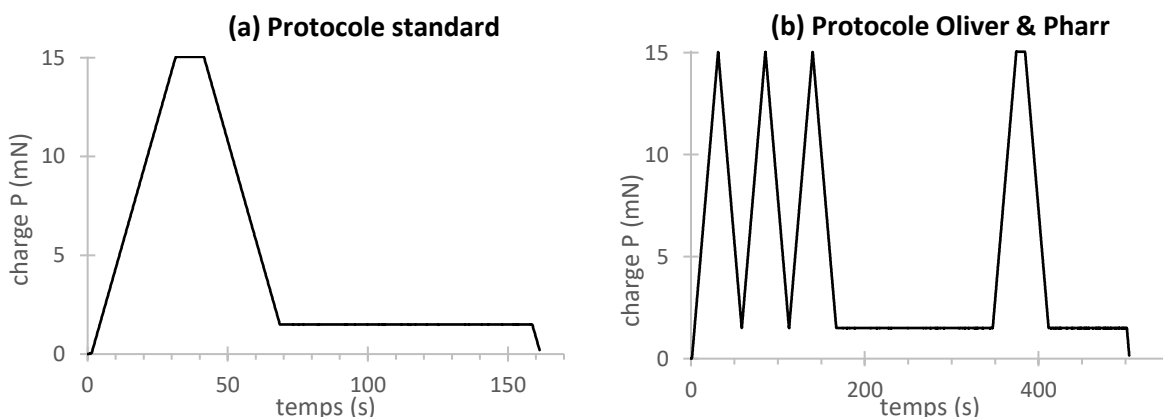


Figure II.43. Protocoles de charge-temps utilisés pour cette étude.

Les premières courbes ont été acquises avec le protocole Oliver & Pharr (O&P) pour ne pas être affectées par l'effet de surface, mais seuls les deux premiers cycles se sont avérés exploitables. De plus, nous avons vu que nous obtenions le même résultat avec le protocole standard, nous avons donc opté pour le protocole standard

(notamment à cause du gain de temps, puisqu'en réduisant le temps d'acquisition, on réduit également les chances de percevoir des vibrations).

Chaque courbe a dû faire l'objet de corrections de la dérive thermique lors du post-traitement (fig. II.44).

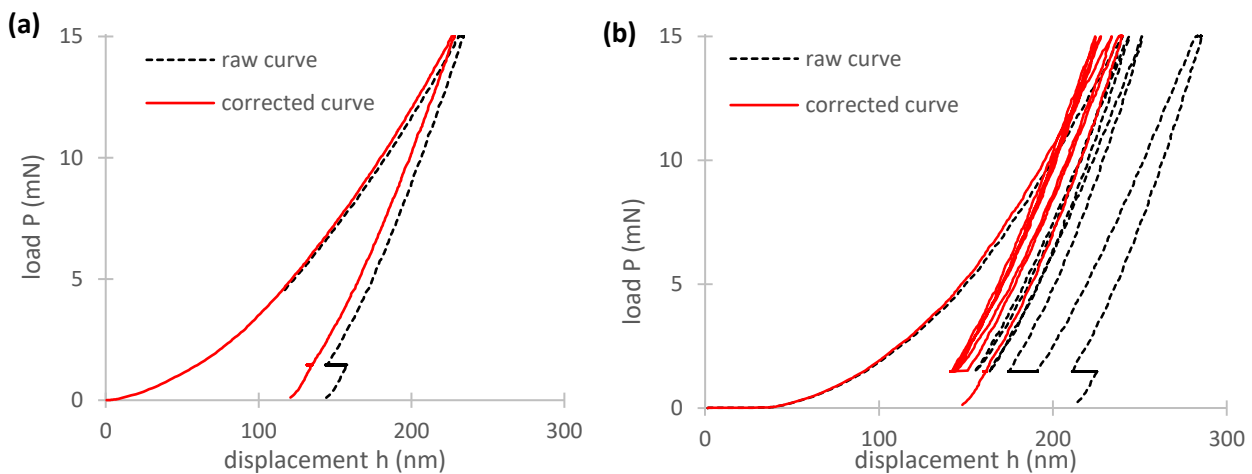


Figure II.44. Exemples de correction de la dérive thermique sur les courbes charge-déplacement obtenues pour la zircone à partir de l'échantillon BU61 avec a) le protocole standard et b) le protocole Oliver & Pharr.

A noter que seuls les indents présentant une courbe sans « accident » ont été pris en compte ici ; en effet, nous avons acquis un certain nombre de courbes pour lesquelles des endommagements mécaniques ont eu lieu en cours d'acquisition, générant un « accident » sur la courbe (figure II.45.a). D'autres effets ont pu également être constatés comme par exemple la présence de saleté sur la pointe de l'indenteur (figure II.45.b).

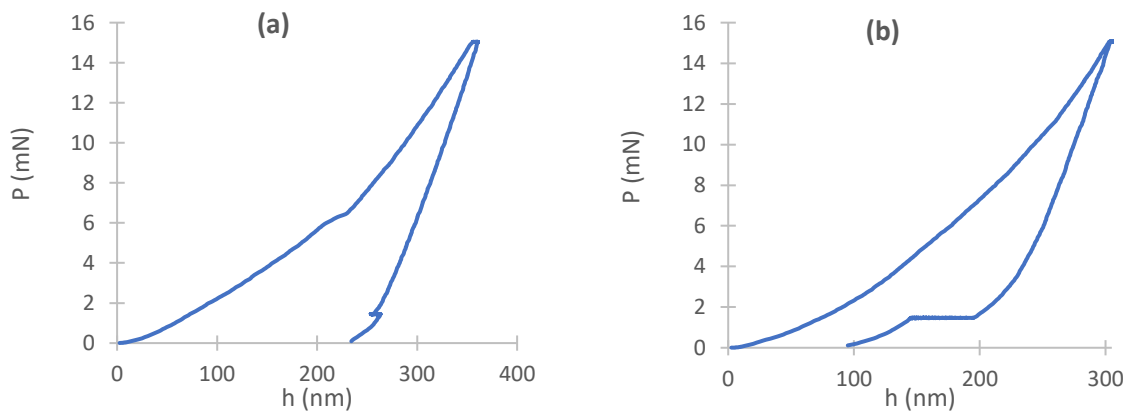


Figure II.45. Exemples de courbes invalides : a) affaissement au cours de la charge (pop-in), et b) présence d'une poussière sur la pointe (décharge bombée).

6.1.3 Calibration

Avant de réaliser les tests, l'étalonnage de la pointe de l'indenteur a été effectué sur un échantillon de référence de silice fondue fourni par le fabricant de l'instrument, avec un module d'élasticité connu de $E = 73,2 (\pm 5\%) \text{ GPa}$ (module de Poisson $\nu = 0,16$) par détermination de la zone de contact (charge d'indentation de 0,5 à 100 mN, selon le protocole d'étalonnage du fabricant) d'une part. D'autre part, afin de tester les plus fortes charges (jusqu'à 500 mN), un échantillon d'aluminium AU4G ($E = 72,5 \text{ GPa}$ et module de Poisson $\nu = 0,33$) a également été passé.

La rigidité S (cf. Eq. II.4) mesurée tient compte de la rigidité de l'appareil et de l'échantillon. Elle est égale à l'inverse de la compliance totale C_{tot} telle que :

$$C_{tot} = C_{inst.} + C_{échant.} = C_{inst.} + \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} = \frac{1}{S} \quad (\text{II.14})$$

L'étalonnage nécessite de connaître la complaisance de l'instrument afin de pouvoir la différencier de l'échantillon. Dans notre étude, la complaisance de l'instrument $C_{inst.} = -0,04 \text{ nm.mN}^{-1}$ a été déterminée par l'intersection avec l'axe des ordonnées de la courbe $1/S$ en fonction de $1/\sqrt{A_p}$, suivant la norme ISO 14577-2 (fig. II.46).

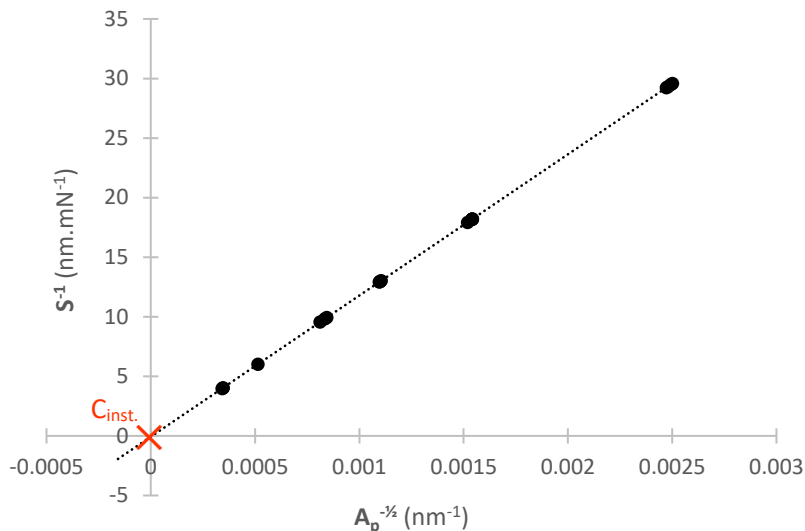


Figure II.46. Détermination de la complaisance de l'instrument.

Les données de l'aire A_p projetée ont été tracées en fonction de la profondeur de contact h_c comme le montre la figure II.47. Pour les faibles profondeurs h_c , A_p s'écarte de la courbe théorique « $A = 24,5 h_c^2$ ». Les paramètres d'Oliver et Pharr ont été ajustés à l'aide d'un solveur. Le meilleur ajustement a été obtenu en utilisant quatre paramètres tels que l'équation de la surface projetée utilisée pour l'ensemble des données acquises par la suite soit :

$$A_p = 24,5 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} \quad (R^2 = 0,99).$$

Pour une même charge appliquée, les plages de profondeur de chaque matériau sont : $300 \text{ nm} < h_c^{Zr} < 410 \text{ nm}$, $150 \text{ nm} < h_c^{ZrO_2} < 200 \text{ nm}$ et $190 \text{ nm} < h_c^{UO_2} < 220 \text{ nm}$ (indiqués fig. II.47 en pointillés pour le ZrO_2 , en rose pour l' UO_2 et en bleu pour le Zr).

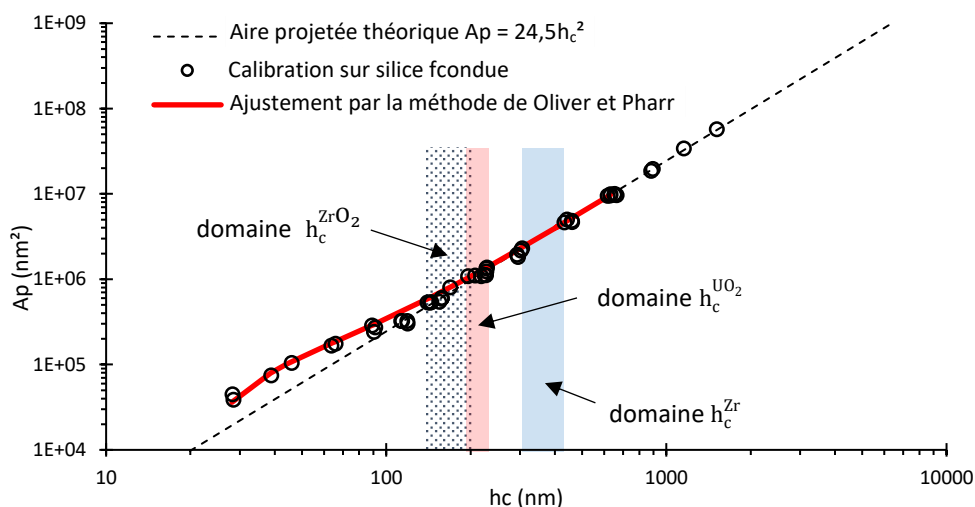


Figure II.47. Calibration de la silice fondue : comparaison de l'acquisition expérimentale avec la courbe théorique et ajustement du modèle Oliver et Pharr.

Ainsi, cette courbe de calibration montre un ajustement satisfaisant dans les domaines de h_c attendues pour les trois matériaux étudiés : Zr, ZrO₂ et UO₂.

6.2 Conclusion de la partie

Les propriétés mécaniques (dureté et module d'élasticité) ont ainsi fait l'objet d'une étude extrêmement locale en utilisant la technique de nanoindentation au niveau de l'interface pastille-gaine des différents tronçons de crayons. Les données acquises ont été étudiées suivant une analyse rigoureuse, à partir du modèle d'Oliver et Pharr.

7. Conclusion du chapitre

Nous avons vu dans ce chapitre la diversité des échantillons utilisés et des examens réalisés au cours de cette thèse. En effet, des échantillons à différents taux de combustion, allant de ~ 37 à 64 GWj/tU, à gainage Zircaloy-4 et M5_{FRAMATOME}, avec un combustible standard et dopé Cr, ont été caractérisés suivants différentes techniques. La complémentarité de ces techniques permet une caractérisation globale de l'interface PG, tant chimique par spectroscopie de fluorescence X (microsonde, EDX), que physique par imagerie de contraste de phase et diffraction électronique ou des rayons X (MEB, MET, DRX), et mécanique (nanoindentation).

L'ensemble des examens réalisés est synthétisé dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Récapitulatif des caractéristiques des échantillons et des examens réalisés dans cette étude.

	Y-TZP	BU37	BU50	BU61	BU63
Gainage	*	Alliage Zr	M5 _{FRAMATOME}	Zy-4	M5 _{FRAMATOME}
Combustible	*	UO ₂	UO ₂ ^{dopé Cr}	UO ₂	UO ₂ ^{dopé Cr}
Enrichissement en ²³⁵U (%)	*	4,95	4,49	4,48	4,89
Taux de combustion moyen crayon (GWj/tU)	0	37,3	48,3	56,7	63,7
Forme de la zircone (épaisseur max)	*	îlots (7 µm)	couche continue (8 µm)	circonvolutions (16 µm)	circonvolutions (20 µm)
Techniques	Echelle spatiale (µm)		Examens réalisés		
microsonde	≥ 1		X	X	X
3D MEB-FIB	0,1-1000		X	X	X
MET	0,001-1		X	X	X
EDX	0,01-10		X	X	X
DRX	0,01-10	X	X	X	X
Nanoindentation	0,1-1	X	X	X	X

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'ensemble des résultats expérimentaux acquis au cours de ces travaux de recherche sont présentés ici. Quatre échantillons ont été analysés suivant différentes techniques. L'interprétations et la discussion de ces résultats sont faites dans le chapitre suivant.

Remarques préliminaires :

- Le **positionnement spatial** (donné en μm) des mesures correspond à la **distance perpendiculaire à l'interface Zr|ZrO₂**, prise pour origine spatiale dans notre étude.
- On parle de « **cavité** » pour une **bulle percée** (qui a donc perdue son gaz).

1. Caractérisations microstructurales de l'interface pastille-gaine

Cette première partie présente les résultats liés à la microstructure interne de la zircone et ses interfaces avec la gaine et le combustible suivant le taux de combustion. Ainsi, deux échantillons ont fait l'objet d'une analyse 2D détaillée, tandis que trois échantillons ont été étudiés par tomographie 3D. Enfin, des micrographies MET sont également présentées.

1.1 Micrographies 2D au MEB-FIB

Une analyse des micrographies 2D de la surface de l'échantillon ou extraites de lots 3D est proposée pour déterminer la microstructure de la zircone et plus particulièrement la forme et la taille les grains.

A noter que les tailles de grain sont données en diamètre circulaire équivalent (DCE).

1.1.1 BU37

Les figures III.1 et III.2 montrent des images MEB de l'interface PG pour l'échantillon BU37. On observe la réouverture du jeu entre la pastille et la gaine survenue lors du retour froid. La zircone se présente sous forme d'îlots étendus de longueurs circonférentielles d'environ 500 μm et de 5 à 7 μm environ d'épaisseur (cf. partie II.1.2.1, fig. II.4). Des microfissures d'orientation circonférentielle peuvent être observées à l'interface Zr|ZrO₂. Localement, des grains de combustible, voire à certains endroits une fine couche de combustible, sont "accrochés" à la zircone. L'ouverture du jeu dans le combustible non-restructuré et non à l'interface combustible/zircone montre une liaison forte entre la zircone et le combustible malgré un taux de combustion moyen-crayon relativement faible, avec notamment la présence de petites circonvolutions (fig. III.1 et III.2).

En se concentrant sur la couche de zircone (fig. III.3), quatre microstructures distinctes à travers l'épaisseur de la zircone peuvent être identifiées :

- À l'interface gaine Zr|ZrO₂, la **zone A** se compose de grains quasi-colonnaires (210-680 nm de long et entre 40 et 110 nm d'épaisseur) perpendiculaires à l'interface, avec quelques très petits grains équiaxes (environ 70 nm de diamètre) et s'étend sur une couche de 0,6-1,2 μm d'épaisseur.
- La **zone B** est uniquement composée de très petits grains (diamètre 72 ± 17 nm) pour une épaisseur comprise entre 0,5-1,2 μm .
- La **zone C** correspond quant à elle une zone de transition puisqu'un gradient de taille de grains est observé : en effet, les diamètres équivalents croissent de la bordure de la zone B vers la zone D, à la limite de laquelle on retrouve les grains les plus gros de la couche (mais néanmoins très minoritaires). Ainsi, cette zone qui s'étend sur une épaisseur de 1,7 à 3 μm est constituée d'un mélange de grains de taille intermédiaire avec un diamètre moyen d'environ 174 ± 65 nm et de gros grains de diamètres autour de 381 ± 112 nm.
- La **zone D** qui est la dernière zone avant l'interface ZrO₂|UO₂, correspond à la zone de la zircone implantée en PF. Elle présente des grains de taille moyenne dont le diamètre équivalent moyen est de 254 ± 94 nm. Cette zone s'étend jusqu'à 2 μm d'épaisseur à partir du combustible, et elle présente des bulles (qui apparaissent noires sur la fig. III.2) et des précipités métalliques formés par les PF implantés (en blanc sur la figure III.2).

Enfin, le combustible en contact avec la zircone est sous une forme restructurée (de type HBS), avec des grains d'un diamètre équivalent de 409 ± 141 nm (fig. III.1.a et b, fig. III.2 et fig. III.3), alors qu'il n'y a pas de restructuration dans la pastille au-delà du jeu ré-ouvert (diamètre de grain moyen de ~ 11 μm), comme le montre la figure III.1.a.

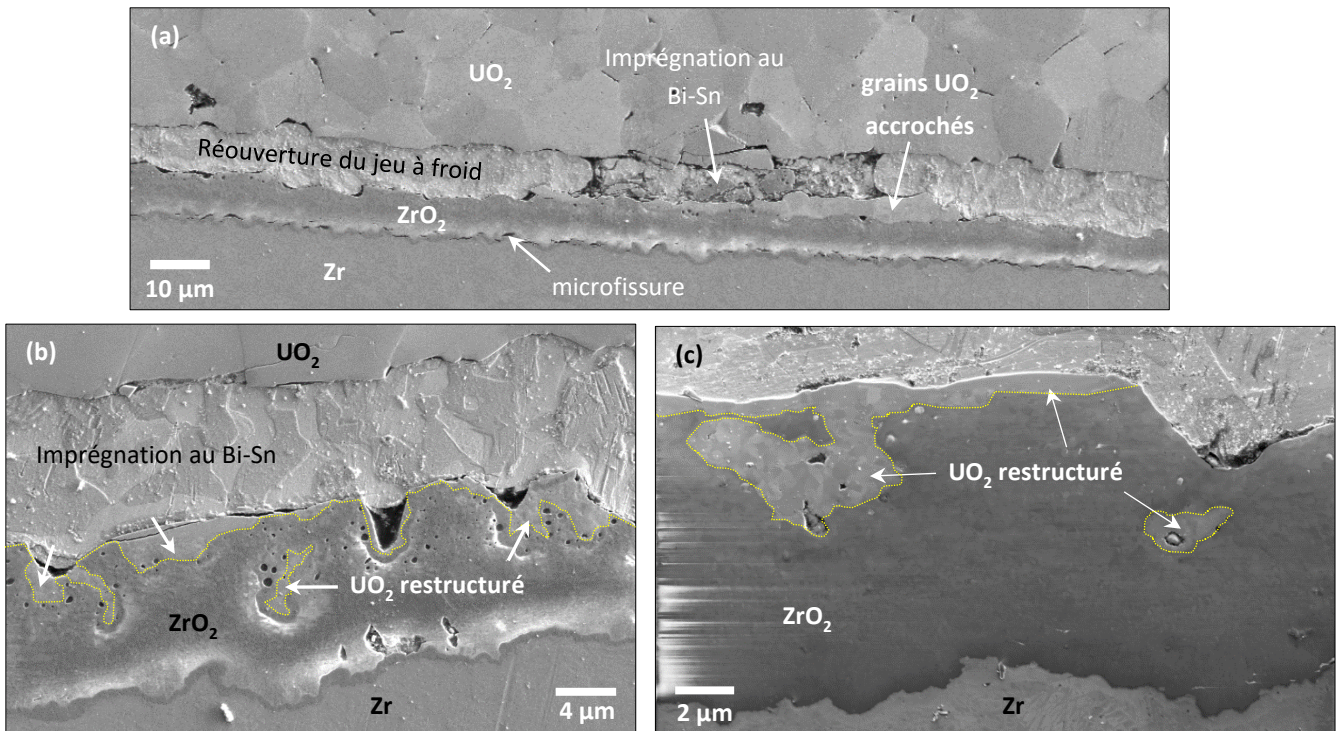


Figure III.1. Échantillon BU37 – Images MEB (SE) de l'interface PG : a) la couche de zircone et la réouverture du jeu pastille-gaine imprégné de Bi-Sn sont visibles (détecteur SESI), b) observation de circonvolutions de zircone et combustible accroché (détecteur SESI), et c) restructuration du combustible en contact avec la zircone (détecteur in-lens).

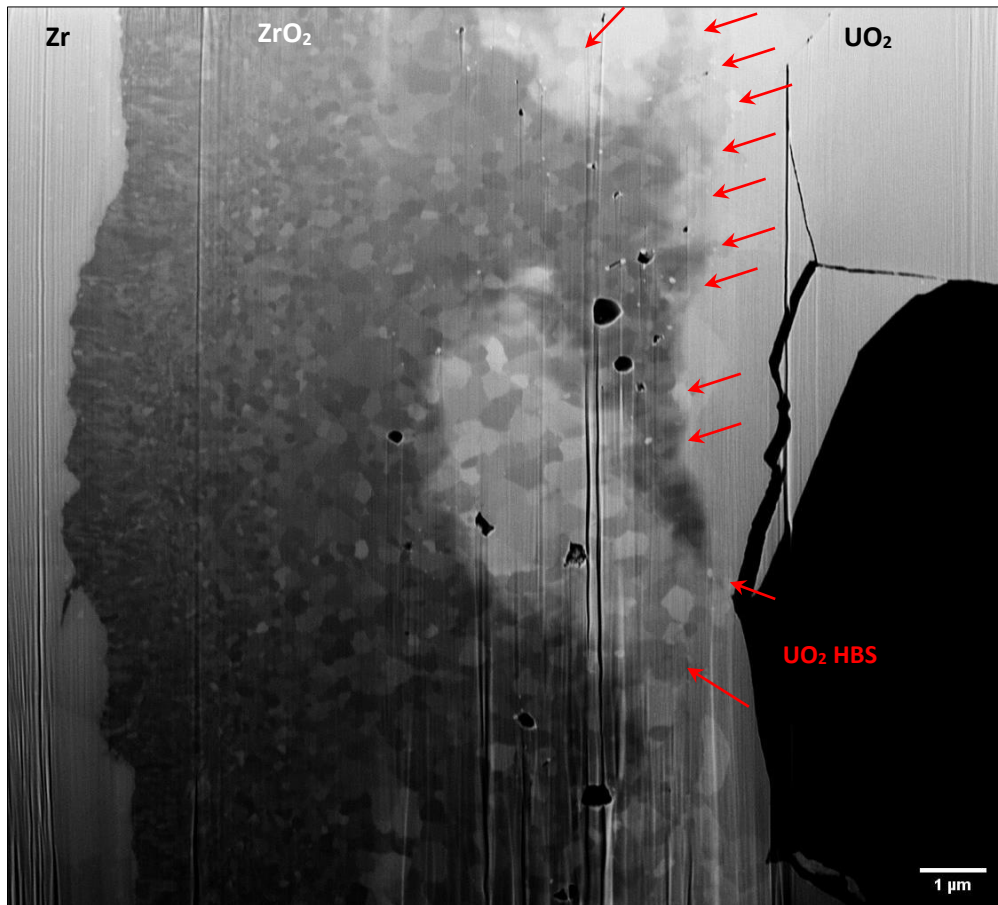


Figure III.2. Échantillon BU37 – Image MEB (SE) – couche de ZrO_2 à l'interface PG d'un îlot avec accrochage locale de grains d' UO_2 et restructuration du combustible en contact avec la zircône (vue d'une coupe radiale). Les flèches rouges indiquent les grains de combustible restructurés.

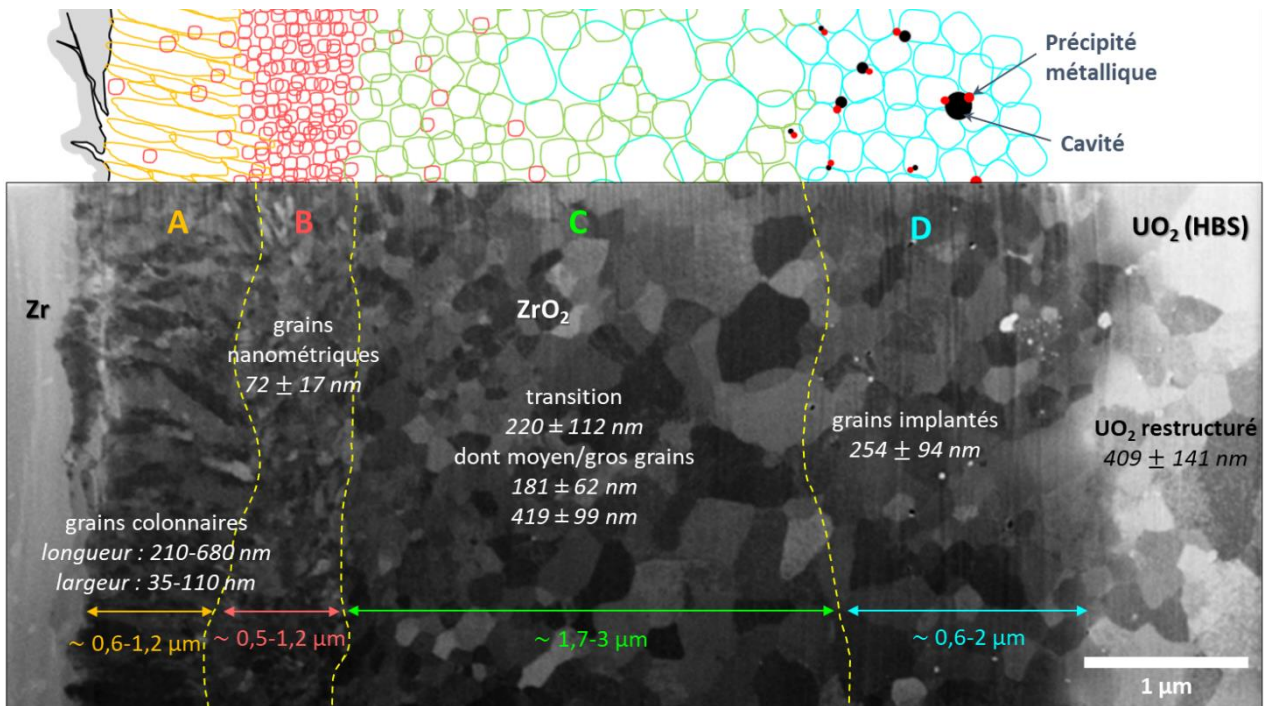


Figure III.3. Échantillon BU37 – Image MEB (SE) – couche de ZrO_2 à l'interface PG, avec la distribution des tailles de grains (incertitude sur les mesures ± 30 nm), d'un îlot avec accrochage locale du combustible UO_2 .

1.1.2 BU61

La figure III.4 présente une image MEB de l'interface PG pour l'échantillon BU61. La zircone se présente ici sous la forme d'une couche continue d'environ 12 μm d'épaisseur avec des circonvolutions atteignant localement 16 μm à l'interface avec la périphérie du combustible. Celui-ci est restructuré sous forme HBS, avec une forte densité de porosité. De plus, des microfissures (1-5 μm de longueur) peuvent être observées le long de l'interface $\text{Zr}|\text{ZrO}_2$.

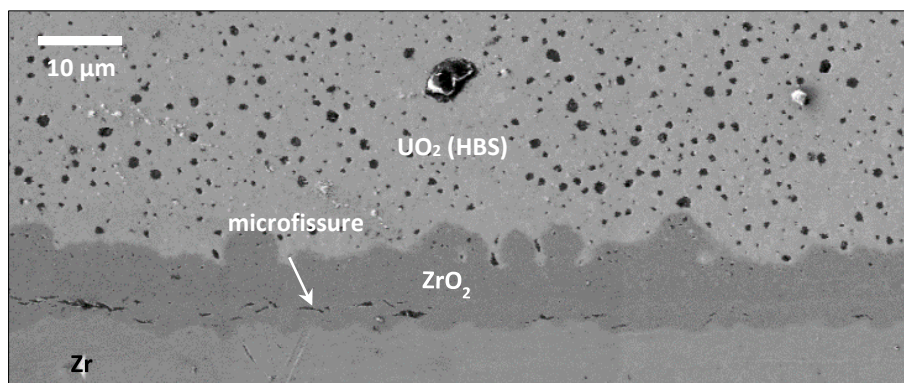


Figure III.4. Échantillon BU61 – Image MEB (SE) de l'interface PG montrant la couche de zircone.

De la même manière que pour l'échantillon BU37, quatre microstructures régulières distinctes peuvent être observées dans la couche de zircone (fig. III.5) :

- A l'interface $\text{Zr}|\text{ZrO}_2$, la **zone A** (jusqu'à 1,4 μm d'épaisseur), est composée de grains colonnaires avec une longueur comprise entre 200 et 630 nm et une largeur de 30-100 nm.
- La **zone B**, d'une épaisseur de 0,8 à 1,7 μm , présente de très petits grains équiaxes (diamètre équivalent 85 ± 32 nm).
- La **zone C** (d'une épaisseur de 1,8 à 3,6 μm) présente un gradient de taille de grain, croissant de la limite avec la zone B vers la zone D, à la limite de laquelle on trouve les grains les plus gros de la couche (minoritaires). On représente ce gradient par un mélange de grains d'un diamètre moyen de 242 ± 121 nm avec des grains moyens et plus grands avec des diamètres équivalents moyens respectifs de 212 ± 82 nm et 507 ± 79 nm.
- La **zone D**, qui est la plus proche de l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$ et implantée en PF, présente des grains dont le diamètre équivalent moyen de 260 ± 116 nm. L'épaisseur de la zone D varie beaucoup en fonction de la géométrie des circonvolutions. Il est intéressant de noter que la microstructure de cette zone est très similaire à celle de la HBS de la pastille combustible avec de nombreuses bulles et des précipités de PF implantés jusqu'à une profondeur de 9,5 μm dans la couche de zircone (depuis le combustible).

Le combustible restructuré en contact avec la zircone présente des grains d'un diamètre moyen (382 ± 212 nm) plus gros que ceux de la zone D et équivalent à celui relevé sur le combustible restructuré en contact avec la zircone sur l'échantillon BU37.

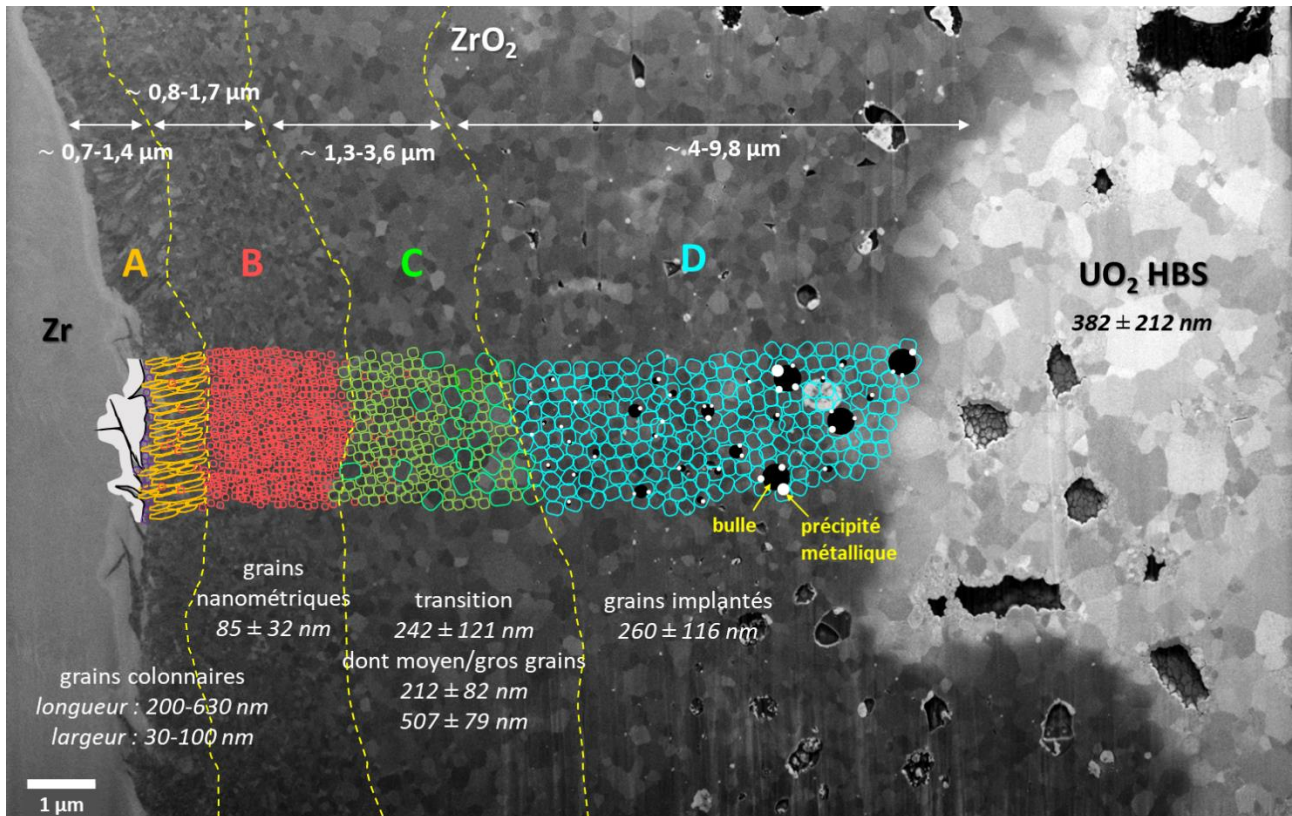


Figure III.5. Échantillon BU61 – Image MEB (SE) focalisée sur la couche de ZrO_2 avec la distribution des tailles de grains (incertitude sur les diamètres mesurés de ± 30 nm) suivant chaque zone identifiée.

1.2 Tomographies 3D par coupes sériées au MEB-FIB

Dans cette partie, trois échantillons ont fait l'objet d'une analyse 3D suivant la technique d'abrasion FIB décrite dans la partie II.4.2.4. Pour chaque acquisition, l'abrasion du mur a été réalisée avec un pas de 10 nm de sorte que chaque voxel du 3D reconstruit mesure $10 \times 10 \times 10$ nm³. Le traitement des images a été réalisé à l'aide des logiciels ImageJ [150,151], Ilastik et 3DSlicer.

L'objectif est d'étudier la répartition des bulles et des précipités de produits de fission dans la zircone et d'examiner en 3D les bulles et précipités.

Le terme « **système PF** » définit ici un ensemble constitué de produits de fission (métalliques, gaz, volatils) implantés sous différentes formes (précipité, bulle, condensé) qui sont co-localisées.

1.2.1 BU37

Une zone d'intérêt a été sélectionnée pour l'acquisition des clichés nécessaires à la tomographie dans une zone présentant du combustible accroché à l'interface PG de l'échantillon BU37 (fig. III.6.a), et un système PF caractéristique a été choisi (fig. III.6.b et III.7). 115 clichés ont pu être exploités dans la zone repérée en rouge sur le cliché fig.III.6.a, soit sur une épaisseur de 1,15 µm.

La reconstruction 3D du système BU37-1 (fig. III.8) met clairement en évidence la forme aplatie de la bulle (ce qui n'a rien d'évident par coupe 2D, fig. III.7). Les PF sont disposés autour de cette bulle.

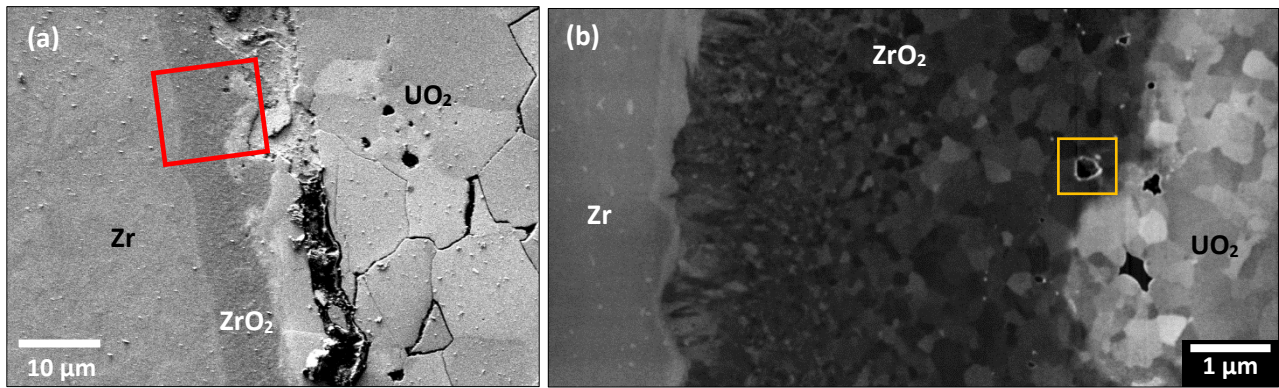


Figure III.6. Échantillon BU37 – Clichés MEB de la préparation du 3D de l'échantillon : a) zone d'intérêt initiale, et b) repérage du système PF sélectionné pour la reconstruction 3D (zone D).

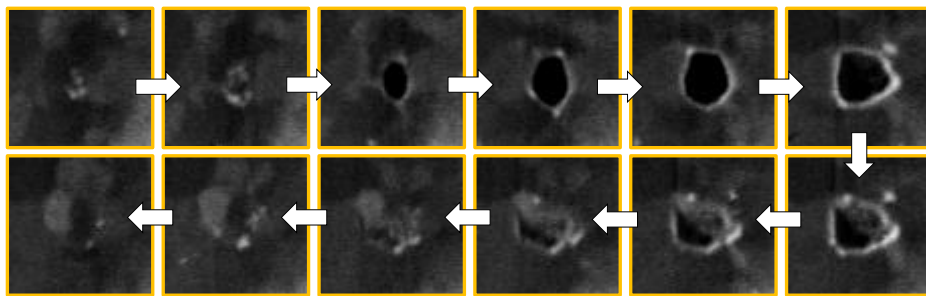


Figure III.7. Échantillon BU37 – Cas d'un système PF typique de la zirconie (images : 710 x 680 nm²).

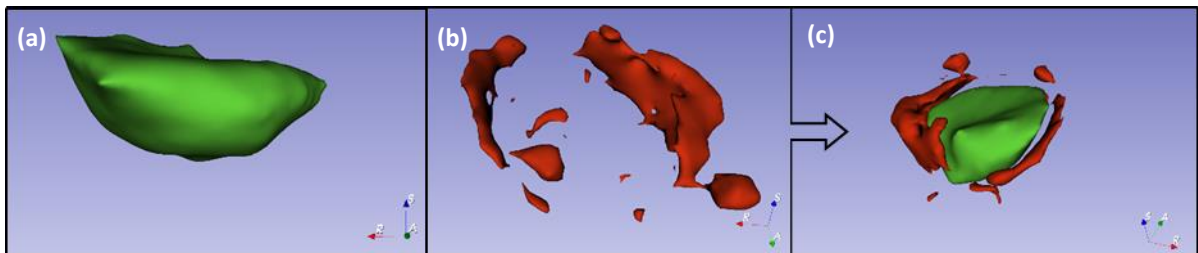


Figure III.8. Échantillon BU37 – Reconstruction 3D du système sélectionné : a) bulle, b) précipités métalliques, et c) ensemble du système (DSE bulles = 189 nm).

L'épaisseur de la zirconie dans la zone du 3D est de 8,3 μm . On constate que cette zone ne contient que peu de bulles (78 comptées par logiciel), tandis qu'un grand nombre de précipités métalliques sont observés (669 précipités). La détermination du Diamètre Sphérique Equivalent (DSE) des bulles (fig. III.9.a) et des précipités métalliques (fig. III.9.b) a permis de remarquer que la plus forte densité de bulles et de précipités se trouve à une distance entre 6 μm et 6,25 μm de l'interface Zr|ZrO₂ (sur la zone sondée du 3D), soit une distance d'implantation depuis l'interface ZrO₂|UO₂ d'environ 3 μm . Les plus gros précipités sont en moyenne de 80 nm de DSE, tandis que les plus grandes cavités atteignent près de 300 nm de diamètre.

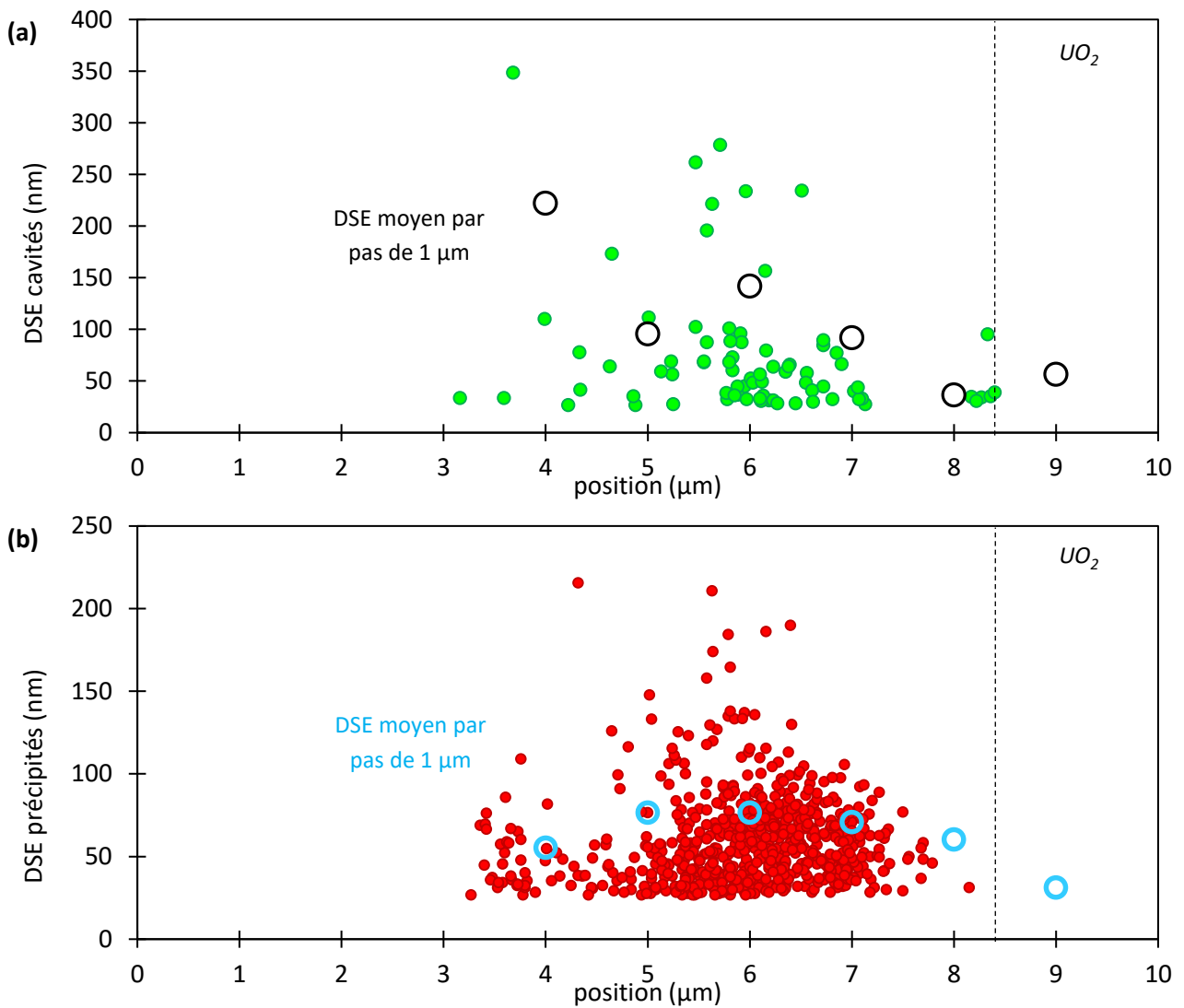


Figure III.9. Échantillon BU37 – Diamètre Sphérique Equivalent (DSE) a) des bulles et b) des précipités métalliques en fonction de la distance à l'interface Zr|ZrO₂. Une couche de 1,15 μm a été analysée. A noter que seuls les objets de taille $\geq 9000 \text{ nm}^3$ ($DSE \geq 26 \text{ nm}$) sont recensés. Les ronds vides correspondent aux DSE moyens pour chaque pas de 1 μm.

1.2.2 BU50

Une zone d'intérêt a été sélectionnée pour l'acquisition des clichés nécessaires à la tomographie dans une zone représentative de l'interface PG de l'échantillon BU50 (fig. III.10). 72 images acquises avec un pas de 10 nm se sont avérées exploitables, c'est-à-dire qu'une épaisseur de 720 nm a été sondée.

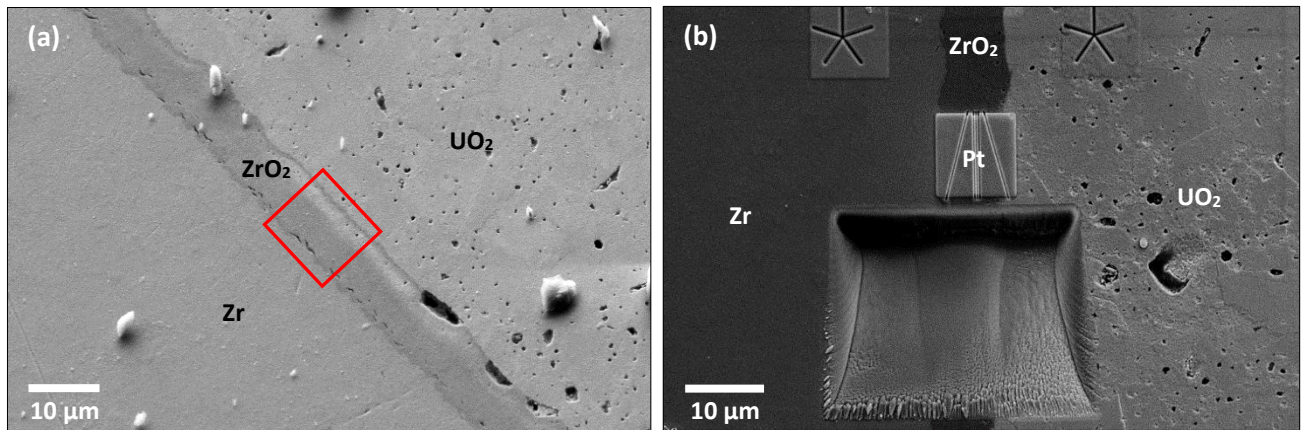


Figure III.10. Échantillon BU50 – Clichés MEB de la préparation du 3D : a) repérage de la zone d'intérêt initiale, et b) décaissement préalable à l'acquisition 3D.

Les produits de fission de cette zone ont également fait l'objet d'une analyse détaillée. Ainsi, deux systèmes PF caractéristiques au sein de la zircone (fig. III.17) ont été sélectionnés et ont fait l'objet d'une reconstruction en 3D. Le système 1 présente une cavité aplatie, (fig. III.12 et détails fig. III.13), tandis que le système 2 est plus sphérique (fig. III.14 et détails fig. III.15).

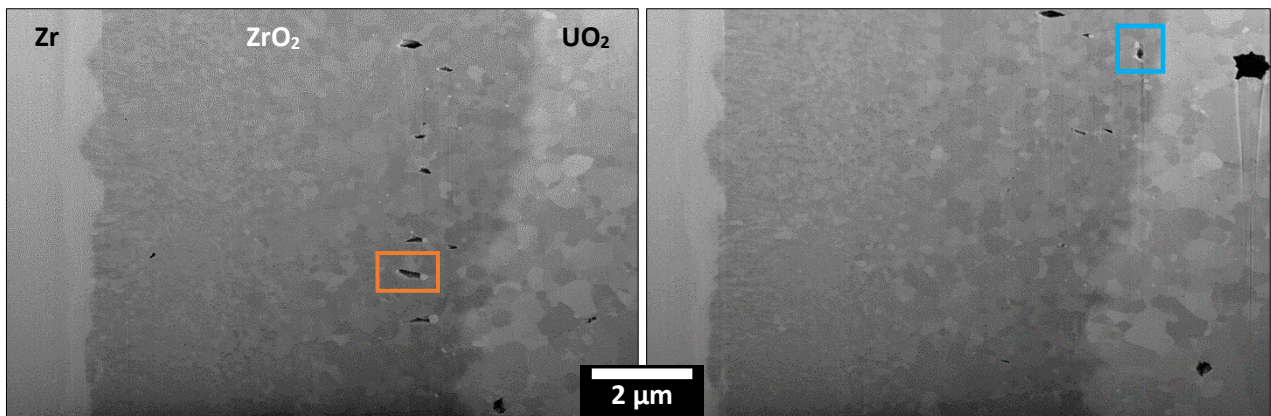


Figure III.11. Échantillon BU50 – Repérage des systèmes PF sélectionnés (zone D) pour la reconstruction 3D de l'échantillon BU50 : a) système BU50-1 et b) système BU50-2.

Les reconstructions 3D des deux systèmes du BU50 montrent que pour le système :

- **BU50-1** (fig. III.13) : la bulle est très similaire à ce qui a été observé avec le système BU37-1, en effet, on constate que la bulle est aplatie et des précipités sont disposés de part et d'autre de ses extrémités.
- **BU50-2** (fig. III.14) : on peut voir ici que cette bulle (fig. III.14.a) relativement sphérique est étonnamment petite en comparaison à ses précipités métalliques satellites (fig. III.14.c), tandis qu'une coque est visible, englobant presque entièrement la bulle (fig. III.14.b).

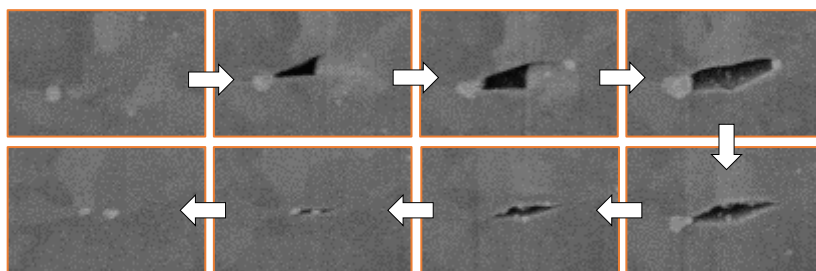


Figure III.12. Échantillon BU50 – Cas d'un système PF typique de la zircone : détails du système BU50-1 (images : 980 x 620 nm²).

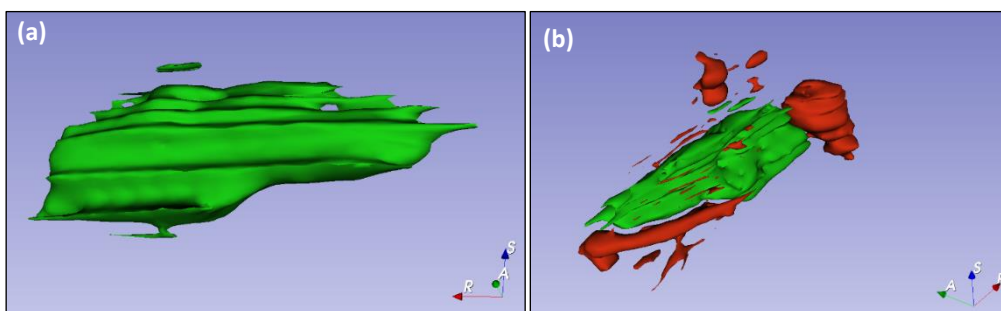


Figure III.13. Échantillon BU50 – Reconstruction 3D du système BU50-1 : a) bulle, b) précipités métalliques, et bulle (DSE bulle = 183 nm).

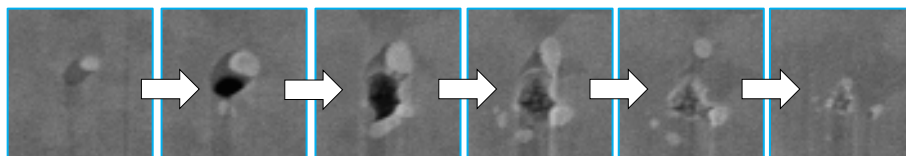


Figure III.14. Échantillon BU50 – Cas d'un système PF typique de la zircone : détails du système BU50-2 (images : 560 x 590 nm²).

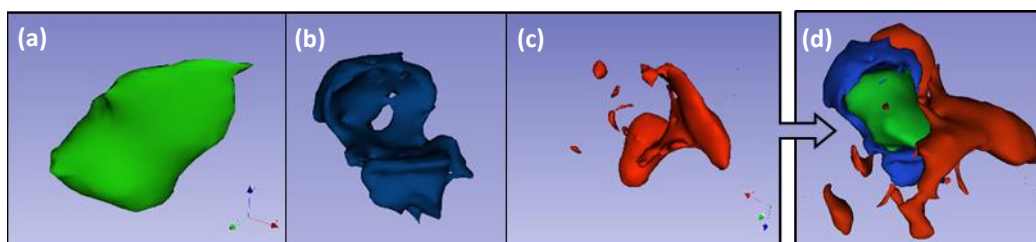


Figure III.15. Échantillon BU50 – Reconstruction 3D du système BU50-2 : a) bulle, b) coque, c) précipités métalliques, et d) ensemble du système (DSE global = 110 nm).

De plus, les densités de porosité (bulles et microfissures) et de précipités ne sont pas très élevées étant donné la faible zone analysée (respectivement, 201 et 642 éléments détectés). On peut néanmoins constater que les distributions de bulles et précipités montrent une distance d'implantation de l'ordre de 4 μm (jusqu'à 4 μm de l'interface avec le combustible). L'épaisseur de la zircone dans cette zone est d'environ 8,5 μm .

Ainsi, les plus fortes densités de bulles et de précipités se trouvent entre 6 et 7 μm de l'interface Zr|ZrO₂. C'est à proximité de l'interface avec le combustible, à une distance de 7,5-8 μm de la gaine que sont les plus gros précipités (DSE moyen = 121 nm), tandis que les bulles les plus grandes (DSE moyen = 119 nm) se trouvent en moyenne à 6,6 μm de la gaine.

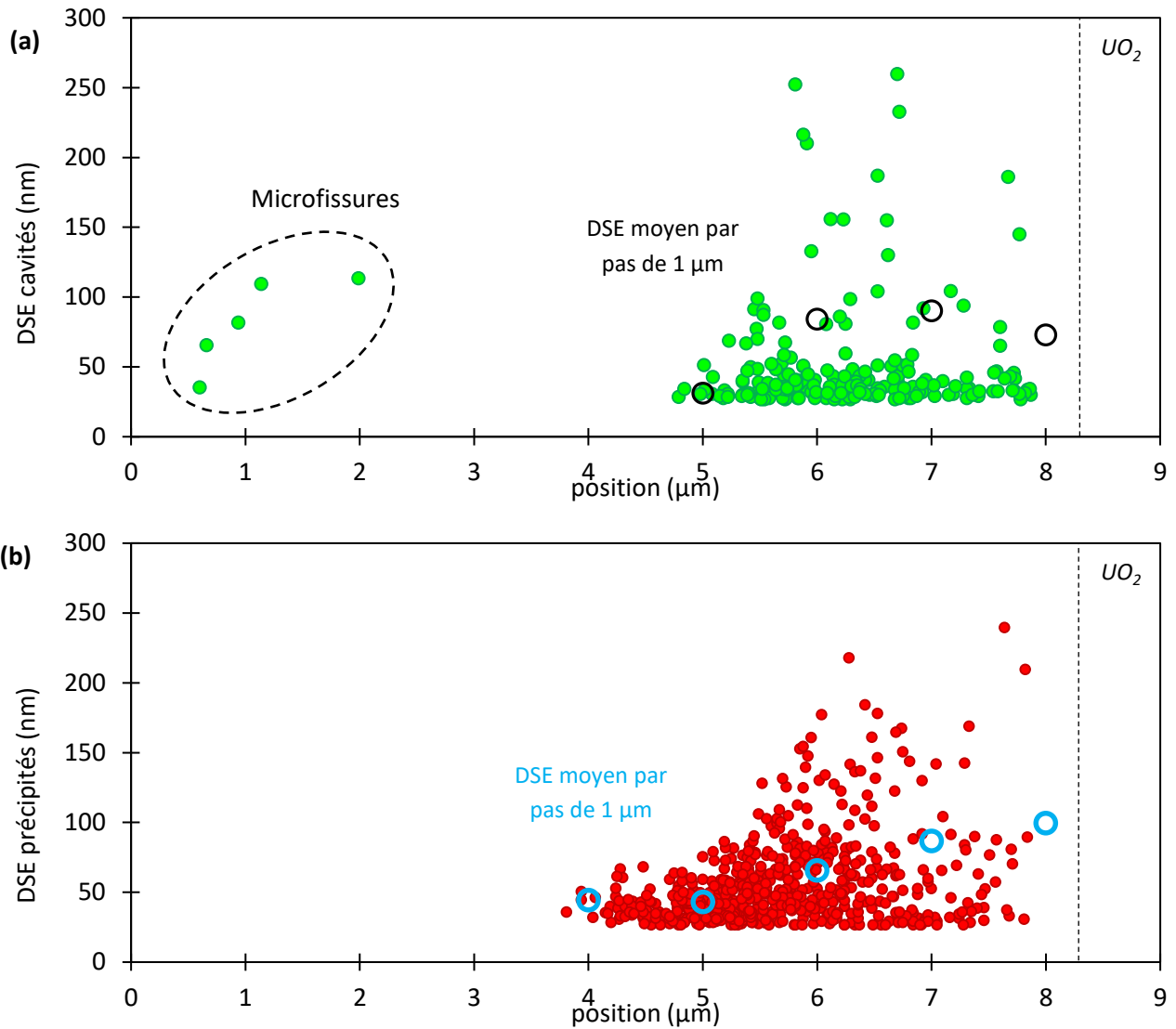


Figure III.16. Échantillon BU50 – Diamètre Sphérique Equivalent (DSE) a) des bulles et b) des précipités métalliques en fonction de la distance à l’interface $Zr|ZrO_2$. Une couche de 720 nm a été analysée. A noter que seuls les objets de taille $\geq 9000 \text{ nm}^3$ ($DES \geq 26 \text{ nm}$) sont recensés. Les ronds vides correspondent aux DSE moyens pour chaque pas de 1 μm.

1.2.3 BU61

Une zone d’intérêt a été choisie pour l’acquisition des clichés nécessaires à la tomographie dans une zone de l’interface PG présentant des circonvolutions étendues (près de 20 μm, fig. III.17). Une épaisseur de 8,2 μm a pu être analysée.

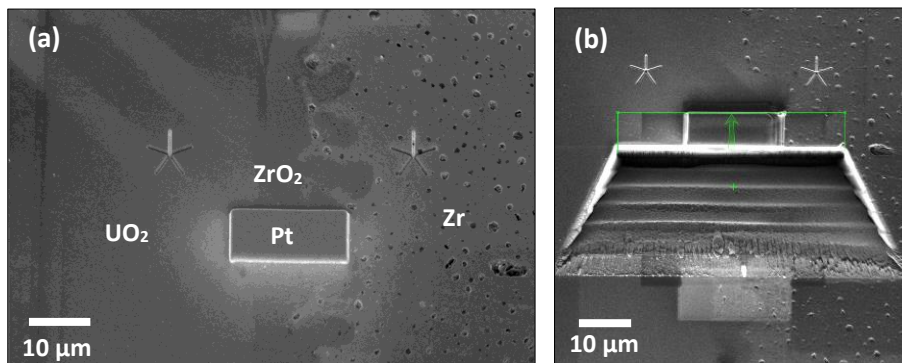


Figure III.17. Échantillon BU61 – Clichés MEB de la préparation du 3D : a) protection de la zone d’intérêt initiale (dépôt platine), et b) décaissement préalable à l’acquisition 3D.

A partir des clichés acquis après chaque séquence d'abrasion FIB au niveau de la zone l'interface de l'échantillon BU61, l'interface Zr|ZrO₂ a pu être reconstruite de manière à en restituer la morphologie exacte (fig. III.18). L'interface est ondulée, identique à ce que l'on observe en face externe de la gaine, et il apparaît que cette interface présente également, à plus petite échelle (quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres), un « entrelacs » de zircone : leur formation s'initie perpendiculairement à l'interface avec la gaine, puis ils s'étendent circonférentiellement.

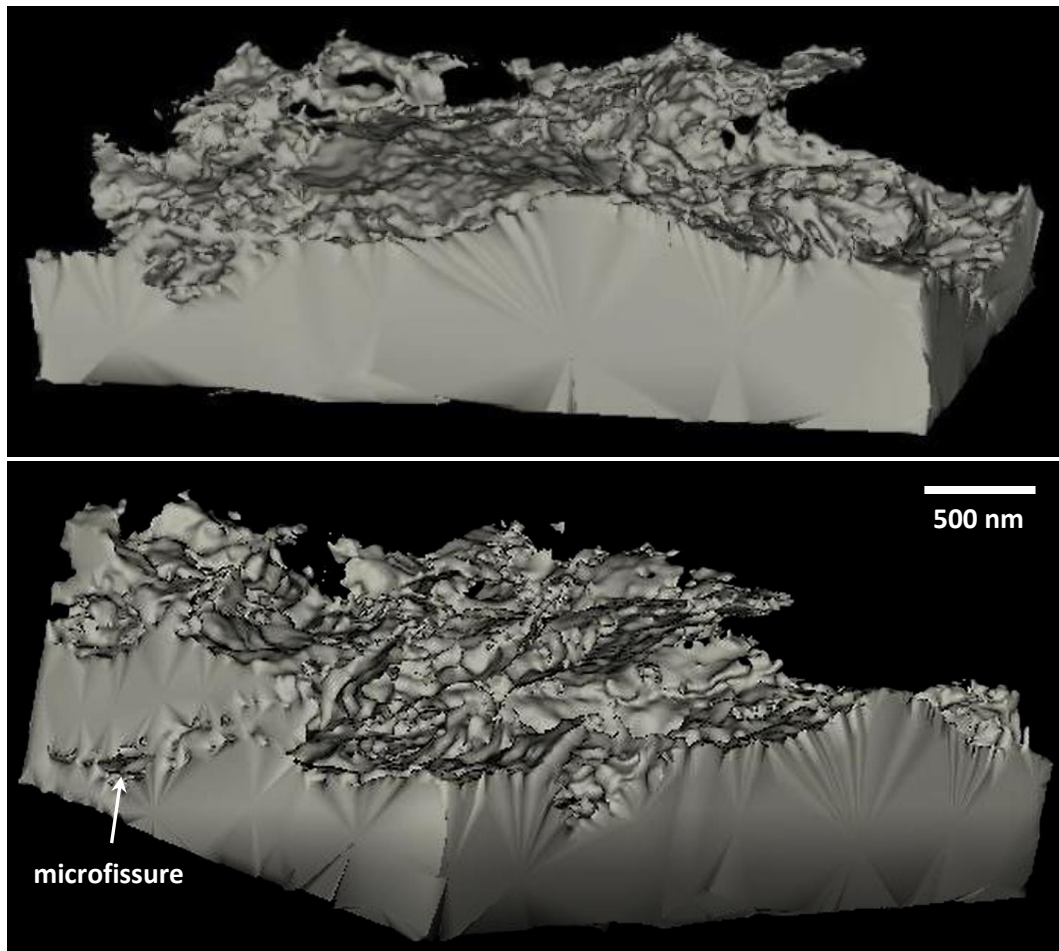


Figure III.18. Échantillon BU61 – Reconstruction 3D de l'interface Zr|ZrO₂ (seule la zircone – zone A – est visible ici).

Les produits de fission de cette zone ont également fait l'objet d'une analyse détaillée. Ainsi, deux systèmes PF caractéristiques au sein de la zircone (fig. III.19) ont été sélectionnés et ils ont fait l'objet d'une reconstruction en 3D. Le premier système a été sélectionné dans la zone D au sein d'une circonvolution, et au plus près de l'interface avec le combustible (fig. III.19.a et détails fig. III.20). Le second système se trouve plus reculé dans l'épaisseur de la couche de zircone (fig. III.19.b et détails fig. III.21) au niveau de l'interface.

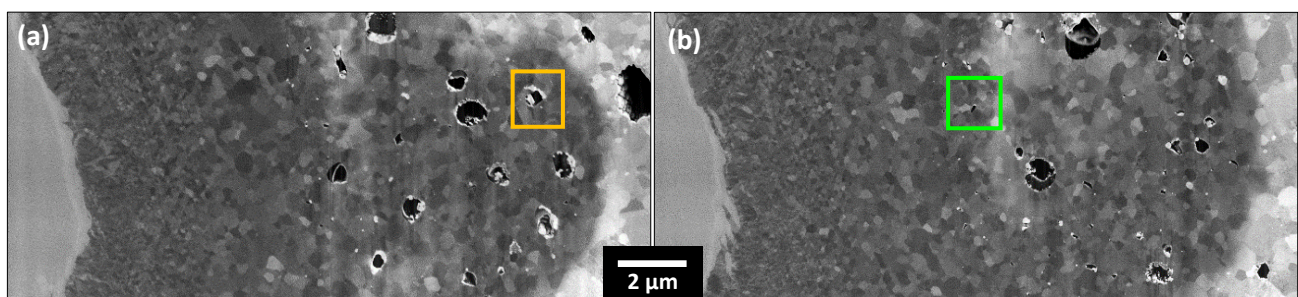


Figure III.19. Échantillon BU61 – Repérage des systèmes PF sélectionnés (zone D) pour la reconstruction 3D de l'échantillon BU61 : a) système BU61-1 et b) système BU61-2.

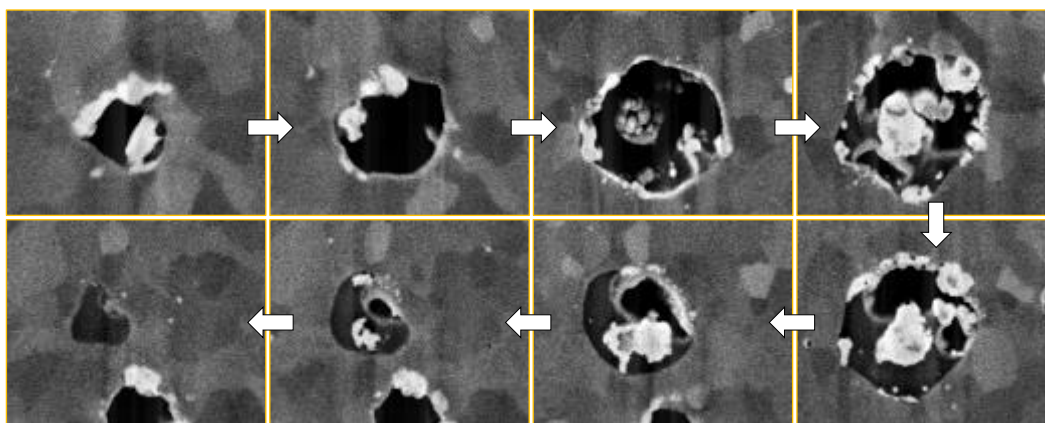


Figure III.20. Échantillon BU61 – Clichés MEB extrait d’une séquence d’acquisition d’images 3D – Cas d’un système PF typique de la zircone : système BU61-1 (images : 1290 x 1020 nm²).

La reconstruction 3D permet de mettre en évidence un système complexe constitué de trois entités (fig. III.21 et fig. III.23) :

- une **cavité** correspondant à une bulle de PF gazeux (en vert) ;
- une **coque**, couvrant partiellement la paroi de la cavité (en bleu) ;
- des **précipités métalliques**, disposés en « couronne » autour de la coque (en rouge).

Il est intéressant de constater que la reconstruction 3D montre la co-localisation systématique des bulles de gaz avec les précipités métalliques. En effet, quel que soit le taux de combustion, il apparaît que chaque cavité visible au MEB se trouve associée à un ou plusieurs précipités métalliques. Néanmoins, l’inverse n’est pas vrai puisque des précipités métalliques peuvent quant à eux se trouver seuls (en considérant la résolution du MEB).

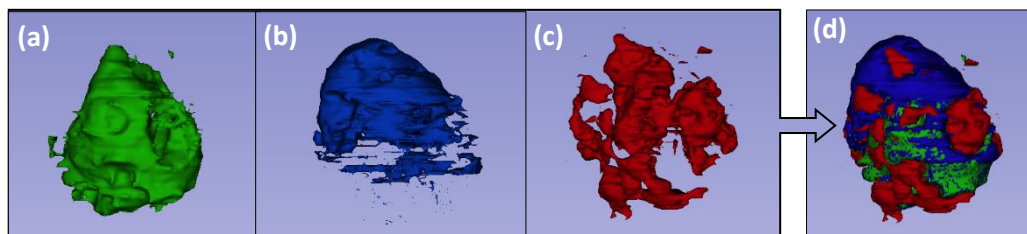


Figure III.21. Échantillon BU61 – Reconstruction 3D du système BU61-1 : a) bulle, b) coque, c) précipités métalliques et d) ensemble du système PF n°1 (DSE global = 637 nm).

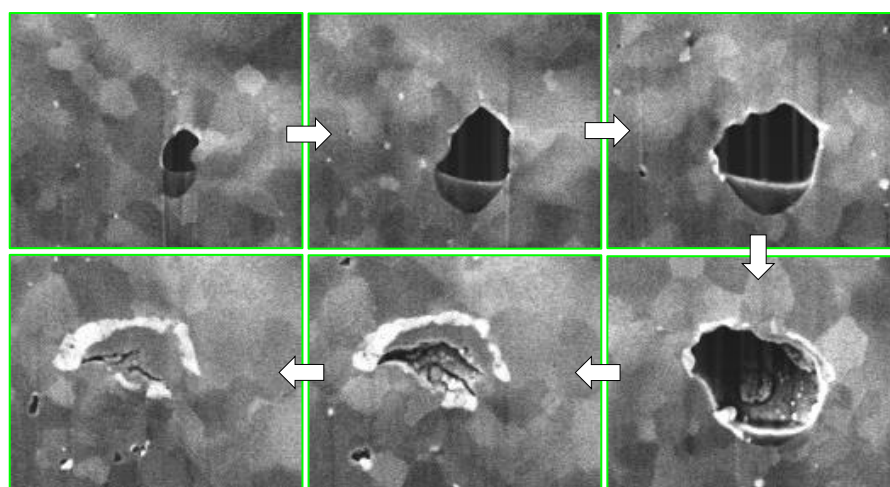


Figure III.22. Échantillon BU61 – Clichés MEB extrait d’une séquence d’acquisition d’images 3D – Cas d’un système PF typique de la zircone : système BU61-2 (images : 1720x 1380 nm²).

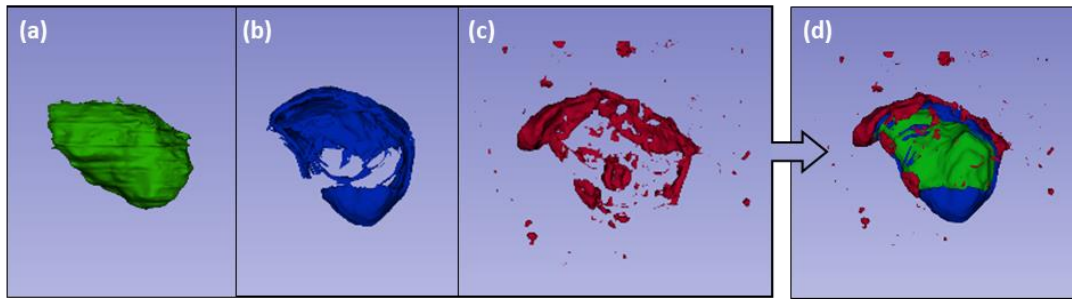


Figure III.23. Échantillon BU61 – Reconstruction 3D du système BU61-2 : a) bulle, b) coque, c) précipités métalliques et d) ensemble du système PF n°2 (DSE global = 697 nm).

1120 bulles et 4289 précipités ont été comptés dans la zone sondée (circonvolutions atteignant 13,3 μm). La détermination des DSE des bulles (fig. III.24.a) et des précipités métalliques (fig. III.24.b) a permis d'établir que la plus forte densité de bulles et de précipités se trouve à une distance autour de 7 μm de l'interface $\text{Zr}|\text{ZrO}_2$, soit une distance d'implantation depuis l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$ d'environ 6 μm . En revanche, c'est à une distance de la gaine supérieure à 9 μm (soit jusqu'à 5 μm de l'interface avec le combustible) que les bulles et les précipités sont les plus grands (le DSE moyen est respectivement de ~ 200 nm et ~ 130 nm). Toutefois, une diminution nette de la taille et de la densité de PF dans le premier micron en contact avec l' UO_2 est observée. Enfin, on note la présence de microfissures dans la zircone à proximité de l'interface avec la gaine (fig. III.24.a).

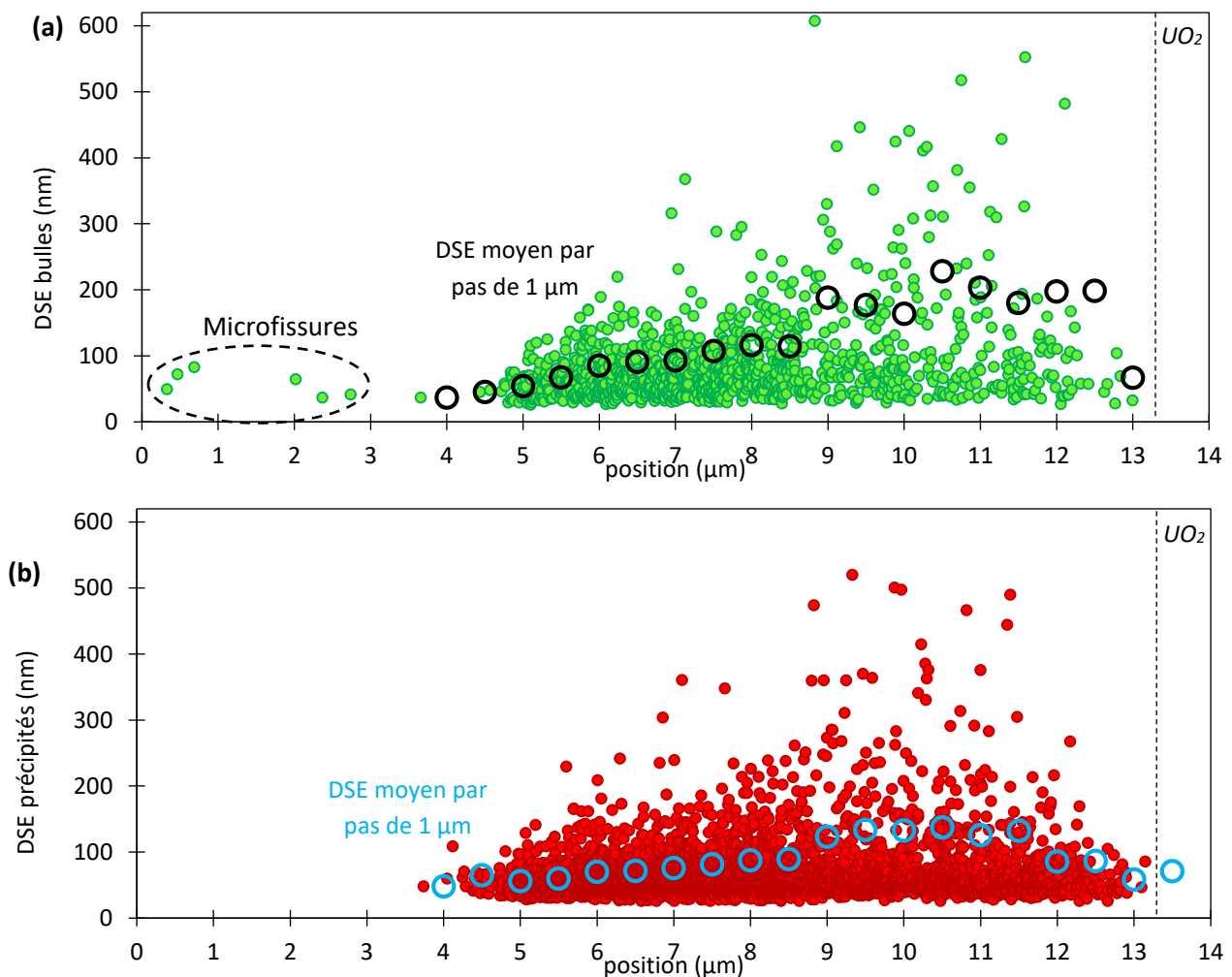


Figure III.24. Échantillon BU61 – Diamètre Sphérique Equivalent (DSE) a) des bulles et b) des précipités métalliques au sein de la zircone en fonction de la distance à l'interface $\text{Zr}|\text{ZrO}_2$. Une couche de 8,2 μm a été analysée. A noter que seuls les objets de taille $\geq 9000 \text{ nm}^3$ ($\text{DSE} \geq 26 \text{ nm}$) sont recensés. Les ronds vides correspondent aux DSE moyens pour chaque pas de 1 μm .

Une bulle du rim a également été analysée afin de comparer les structures observées dans la zircone avec celles du combustible (fig. III.25).

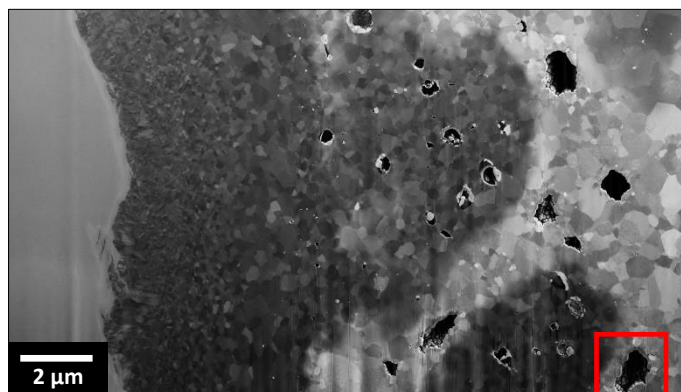


Figure III.25. Échantillon BU61 – Repérage de la bulle du rim analysée.

L'observation détaillée de cette bulle met en évidence une structure très différente de celles présentes dans la zircone (fig. III.26). En effet, on peut voir l'aspect interne facetté caractéristique des bulles du rim. Les deux types de grains caractéristiques sont bien visibles avec des grains équiaxes (de diamètre de l'ordre de la 300 nm) constituant la matrice, et des grains nettement plus petits (de l'ordre de la centaine de nm) localisés autour des cavités (de taille ~ 1 μm).

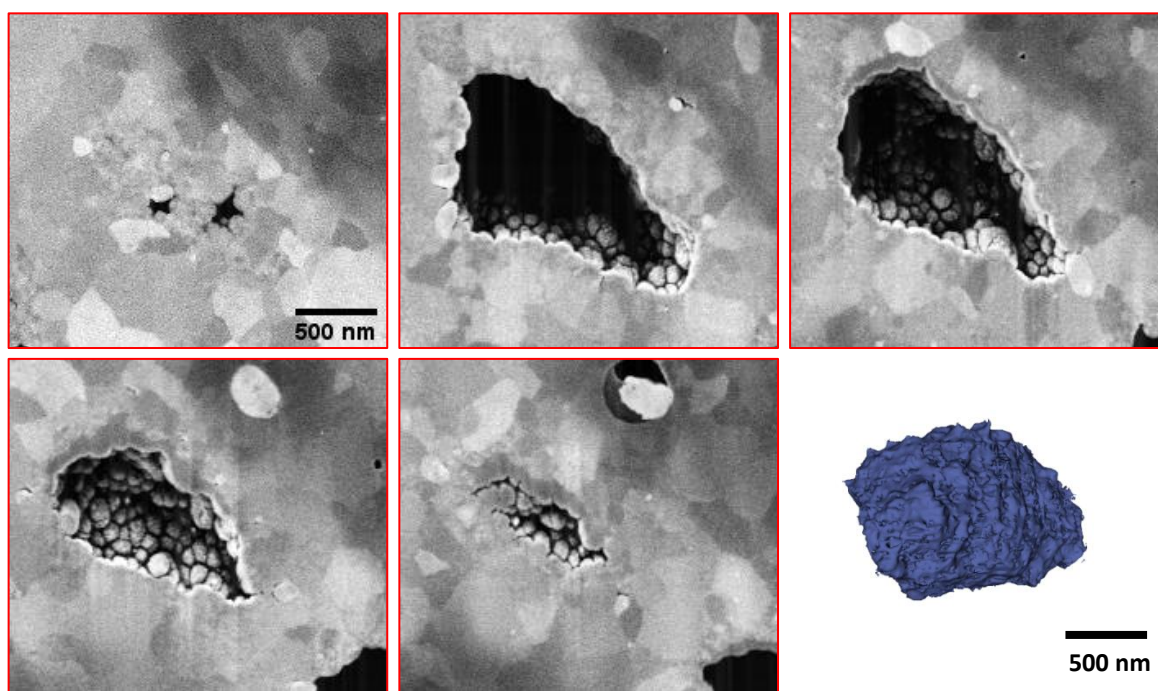


Figure III.26. Échantillon BU61 – Cas d'une bulle du rim : clichés et reconstruction 3D.

Enfin, la reconstruction 3D de la zircone sondée ici permet de se rendre compte de l'ensemble de la morphologie de la couche et de la disposition des PF dans celle-ci comme le montre la figure III.27.

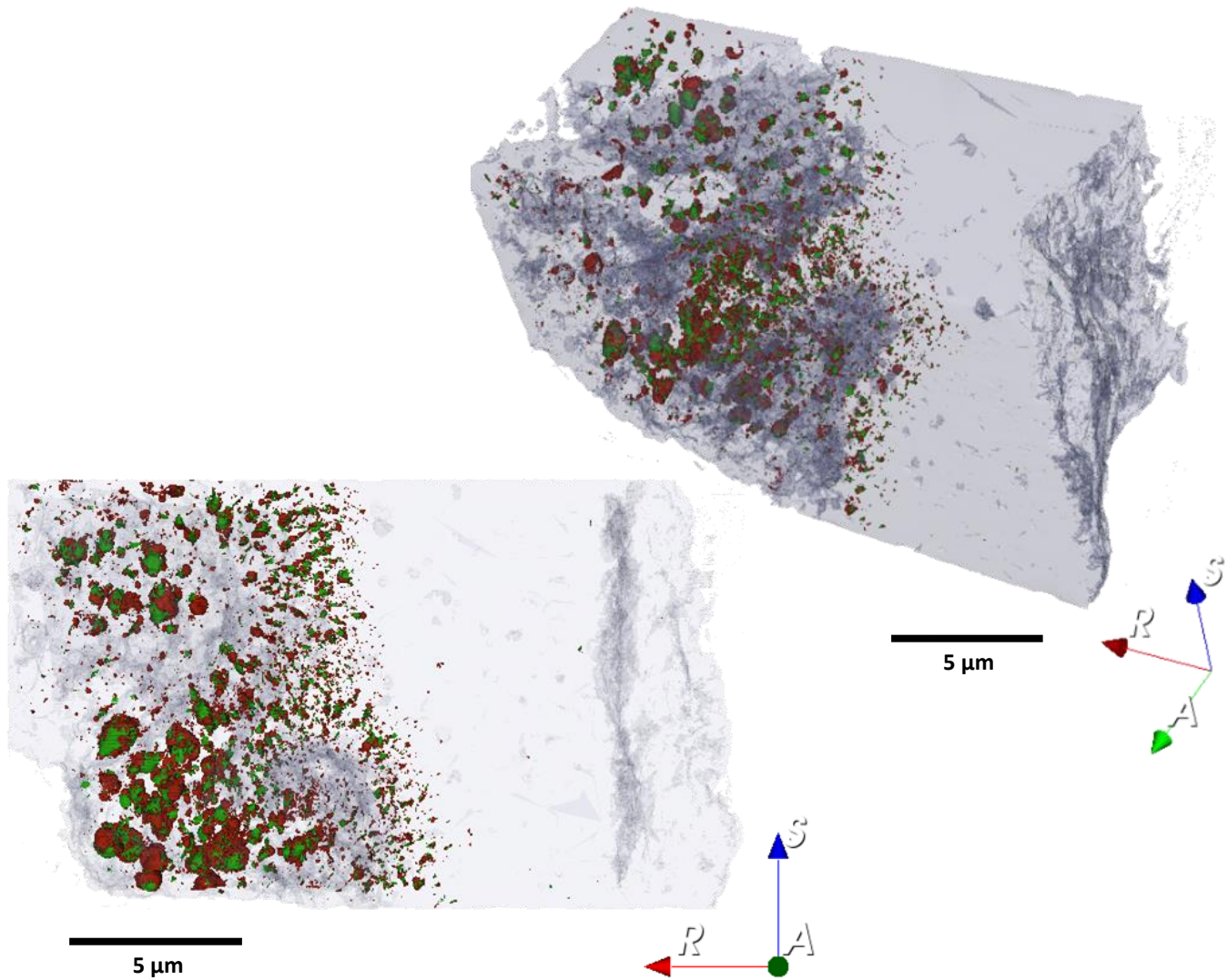


Figure III.27. Échantillon BU61 – Reconstruction 3D de la couche de zircone sondée à l’interface PG. Les bulles sont en vert et les précipités métalliques en rouge.

1.3 Micrographies MET

Des clichés MET ont été réalisés afin notamment de caractériser la présence de cavités ou de bulles de gaz de fission au sein de la zircone.

Quatre lames ont été analysées :

- **BU37-1** pour l’interface $Zr|ZrO_2$ et **BU37-2** à l’interface $Zr|ZrO_2|UO_2$,
- **BU61-1** englobant les interfaces $Zr|ZrO_2|UO_2$ et **BU61-2** concentrée sur l’interface $ZrO_2|UO_2$.

Chacune des lames analysées a confirmé la présence des mêmes types d’éléments.

De nombreuses bulles ont été mises en évidence par contrastes de Fresnel. Trois familles se distinguent selon la taille et la localisation :

- des **bulles de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres** de diamètre (cf. partie précédente III.1.2) ;
- des **bulles de quelques nanomètres** de diamètre qui sont accrochées aux précipités métalliques, ces derniers apparaissant en sombre sur les clichés lorsque $f = 0$ (fig. III.28.a, b et c) ;
- des **bulles de tailles inférieures au nanomètre** qui forment des réseaux de sub-nanobulles visibles au sein des grains et le long des joints de grain (fig. III.28.d et e).

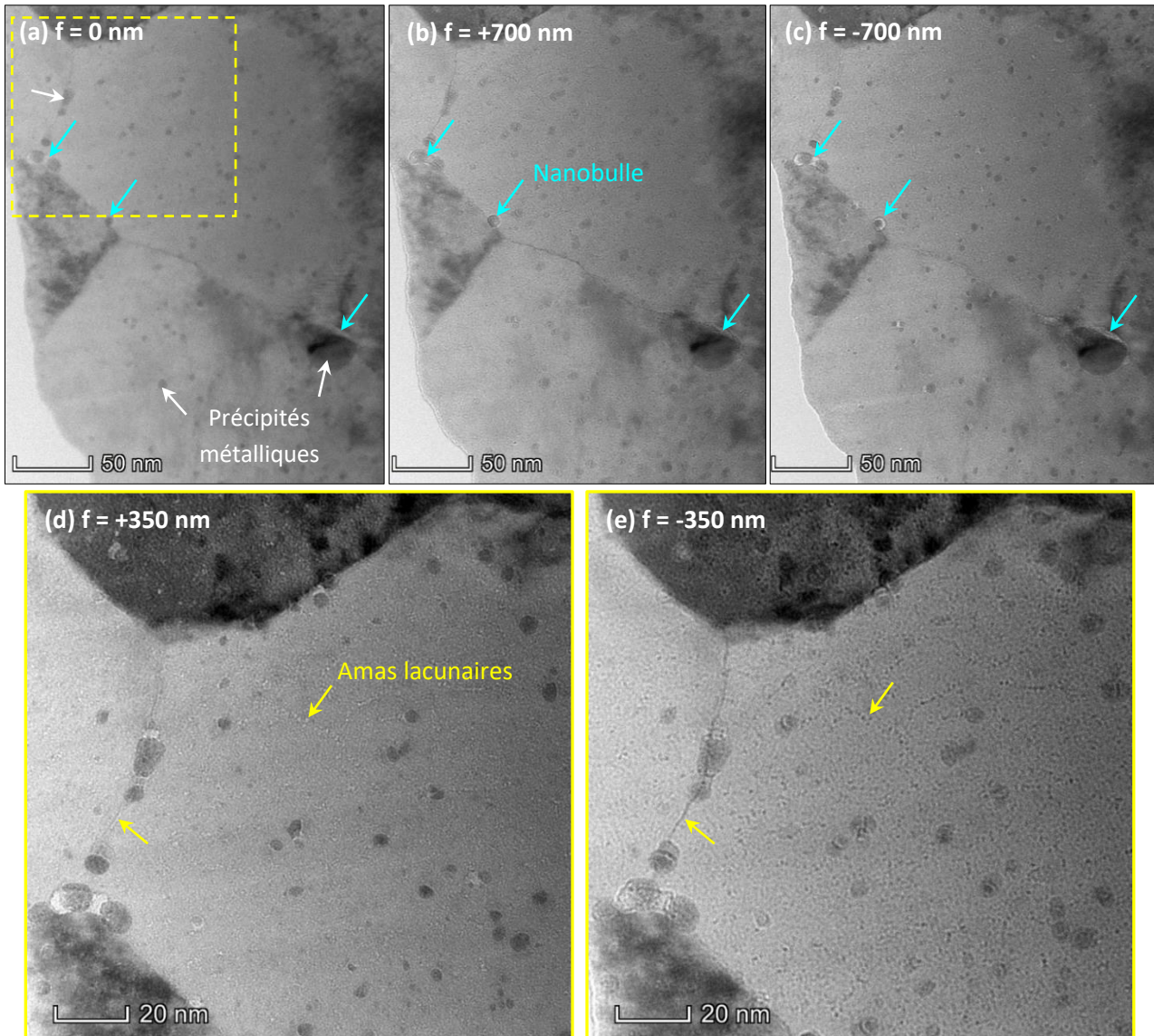


Figure III.28. Échantillon BU61 – Clichés MET en champ clair. Mise en évidence de la présence de nombreuses bulles par contraste de Fresnel sur la lame BU61-1 (grossissement x190k) : a) $f = 0$ nm, b) $f = +700$ nm, et c) $f = -700$ nm, et détails : observation d'amas lacunaires de tailles sub-nanométriques dans la zircone (grossissement x390k) avec d) $f = +350$ nm et e) $f = -350$ nm.

1.4 Conclusion de la partie

Les caractérisations microstructurales détaillées réalisées par MEB/FIB ont permis d'une part de distinguer quatre zones différentes en taille de grains au sein de la couche de zircone, et d'autre part, de mettre en évidence la complexité des structures associées à l'implantation des PF, quel que soit le taux de combustion.

Ainsi, il a été observé une évolution de la microstructure de la couche de zircone, de l'interface $Zr|ZrO_2$ à l'interface $ZrO_2|UO_2$. Dans la première zone en contact avec la gaine, la zircone présente des grains colonnaires s'étendant sur une épaisseur d'environ $1 \mu m$ (et quelques grains nanométriques). On observe ensuite deux zones intermédiaires : une première composée de très petits grains (nanométriques, équiaxes), et une seconde couche avec un mélange de moyens et gros grains. La dernière zone près de l'interface avec le combustible est implantée en produits de fission qui ont précipité sous une forme métallique ou qui sont à l'état gazeux sous forme de bulles. Les analyse en 3D révèlent que ces PF implantés dans la zircone se présentent sous forme de systèmes avec des structures complexes. En effet, ces systèmes sont constitués de

trois composants : une bulle (ou cavité), une coque intermédiaire qui recouvre les parois, et des précipités métalliques en bordure de celle-ci.

A moyen taux, la réouverture du jeu pastille-gaine lors du retour à froid peut se produire à l'intérieur des grains de combustible (c'est-à-dire que certains grains ou une fine couche de combustible restent accrochés à la zircone). Cette observation indique une liaison forte entre le ZrO_2 et l' UO_2 . Le combustible en contact immédiat avec la zircone est restructuré en petits grains de diamètres équivalents d'une centaine de nanomètres ; le reste de la pastille ne s'est pas restructuré et présente des grains de diamètres d'une dizaine de micromètres.

Enfin, les micrographies MET ont permis de révéler la présence de nombreuses bulles nanométriques accrochées aux précipités métalliques et sub-nanométriques à l'intérieur des grains et le long des joints de grains.

2. Caractérisations physico-chimiques de l'interface pastille-gaine

Dans cette partie, l'objectif est de déterminer la composition chimique de l'interface PG suivant le taux de combustion, à différentes échelles grâce à l'utilisation des techniques d'analyses microsonde (sur des échantillons massifs) et EDX (sur des lames MET).

2.1 Examens à la microsonde

Quatre échantillons, BU37, BU50, BU61 et BU63, ont été examinés à la microsonde. La détermination du taux de combustion local de ces échantillons, ainsi qu'une analyse élémentaire de l'interface PG ont été réalisés.

2.1.1 Détermination du taux de combustion local

Le néodyme est un produit de fission lourd qui ne réagit avec aucun autre élément et n'est pas volatil (il est donc peu mobile), ce qui en fait un bon candidat parmi les PF pour indiquer l'emplacement de l'atome d'U fissionné (atome « père »). Il est ainsi représentatif du taux de fission de l'U et est utilisé pour déterminer le taux de combustion du combustible nucléaire. Ainsi, le taux de combustion local au niveau de l'interface PG de chaque échantillon a été obtenu à partir du profil radial de la concentration en Nd, suivant la relation :

$$BU_{local} = \overline{BU}_{étage} \times \frac{[Nd]_{ext}^0}{[Nd]} \quad (III. 1)$$

Avec :

BU_{local} le taux de combustion local au niveau de la zircone,

$\overline{BU}_{étage}$ le taux de combustion moyen section,

$[Nd]_{ext}^0$ la concentration en Nd dans la zircone (extrapolée⁶),

$\overline{[Nd]}$ la concentration moyenne en Nd sur le rayon de la pastille combustible.

Les concentrations en Nd sont ainsi obtenues à partir des profils de concentration de microsonde (fig. III.29) :

⁶ $[Nd]_{ext}^0$ est obtenu par extrapolation du profil radial de la concentration en Nd (%m) au niveau de la zircone.

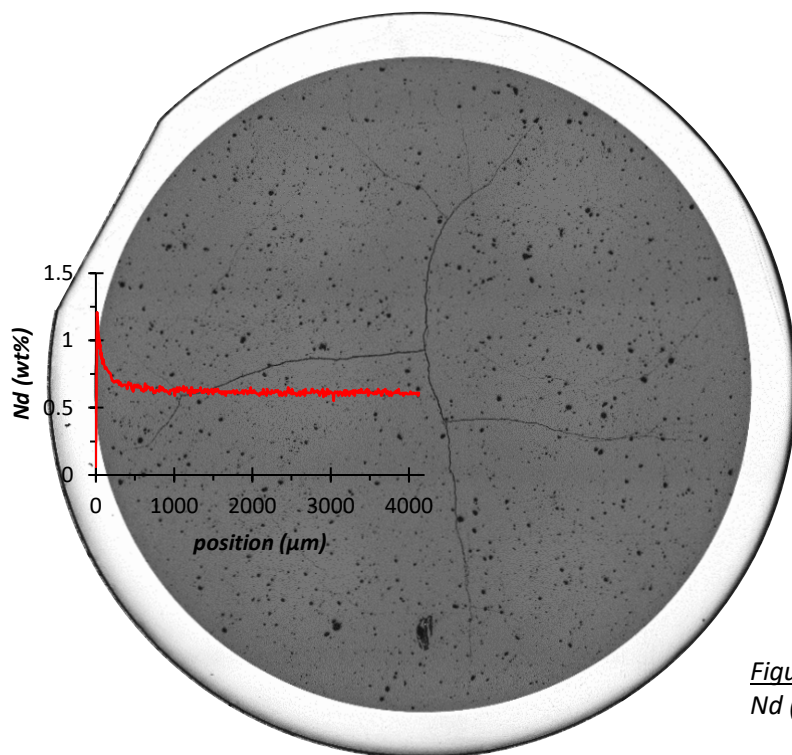
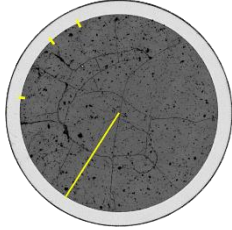
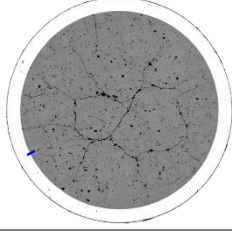
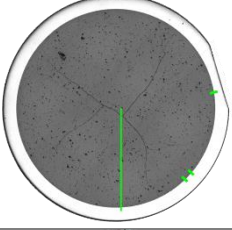
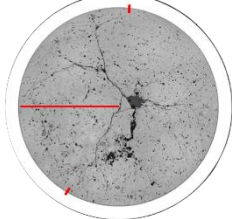


Figure III.29. Échantillon BU61 – Profile radial du Nd (%m) le long du rayon de la pastille.

Les taux de combustion locaux au niveau de la zircone à l'interface PG ont été calculés pour chaque échantillon étudié. Ceux-ci sont beaucoup plus élevés en périphérie que les taux de combustion au centre de la pastille (environ le double). Les résultats sont réunis dans le tableau III.1.

On peut également remarquer la variation des taux de combustion locaux selon la localisation sur la périphérie. Ces différences sont dues à l'exposition au flux neutronique du crayon en réacteur qui peut varier azimutalement : en effet, la capture neutronique par l' ^{238}U en périphérie conduit à la formation de ^{239}Pu qui est directement fissile, entraînant une augmentation locale du taux de combustion.

Tableau III.1. Taux de combustion locaux à l'interface PG pour différents échantillons.

Echantillon	Zone	Épaisseur de la zircone (en μm)	Taux de combustion local à l'interface PG (en GWj/tU)	Localisation des zones sur la pastille
BU37	Zone 1	4	63,9	
	Zone 2	4	60,3	
	Zone 3	5	60,7	
	Rayon	5	67,8	
BU50	Zone 1	8	74,4	
BU61	Zone 1	9	141,5	
	Zone 2	9	128,5	
	Zone 3	15	120,1	
	Rayon	9	121,7	
BU63	Zone 3	9	116,4	
	Zone 4	13	149,1	
	Rayon	10	117,5	

2.1.2 Profils chimiques de l'interface PG

Sachant que la technique de microsonde sonde un volume en forme de poire de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ en moyenne (cf. partie II.4.1), les données sont donc moyennées sur ce volume. Ainsi, l'incertitude spatiale est de $1 \mu\text{m}$ environ. La résolution sur les concentrations est quant à elle de l'ordre de $0,1\%$.

Des profils de concentration pour différents éléments, et en particulier les produits de fission ont été réalisés au niveau de l'interface pastille-gaine (fig. III.30, III.31 et III.32) :

- Les profils des éléments **Zr**, **O** et **U** permettent de définir la zone de l'interface PG ;
- Le **Pu** est un actinide fissile (issu de la désintégration de l'U) qui contribue donc à l'émission de PF ;
- Le **Cs**, élément extrêmement volatil et mobile au sein du combustible, et le **Xe**, qui est le PF gazeux le plus abondant, sont représentatifs de l'implantation des PF volatils et gazeux respectivement, ils permettent ainsi de rendre compte de leur répartition à l'interface PG ;
- Le **Mo**, le **Ru** et le **Pd** sont des éléments témoins représentatifs de l'implantation des PF métalliques.

La figure III.30 montre profils des éléments Zr, O et U. Les couches de zircone sont définies sur les profils de Zr et d'O par les bandes de couleurs de jaune à rose. L'épaisseur maximale de la couche de zircone du BU37 est de $5 \mu\text{m}$, celle du BU50 de $7,5 \mu\text{m}$ et celles du BU61 et BU63 de $13 \mu\text{m}$ dans les zones analysées. Globalement, les profils de concentrations mettent en évidence la croissance de l'épaisseur de la couche de zircone avec le taux de combustion. On peut également constater que quel que soit l'échantillon et la zone de la périphérie

sonnée, il apparaît que de nombreux produits de fission sont implantés dans la zirconite dans des proportions non-négligeables, étant donné que la teneur de chaque élément et la distance limite d'implantation de ces PF augmentent avec l'irradiation.

A l'interface $Zr|ZrO_2$, une couche enrichie en oxygène est visible au niveau de la gaine en contact avec la zirconite, correspondant à la phase $\alpha-Zr(O)$.

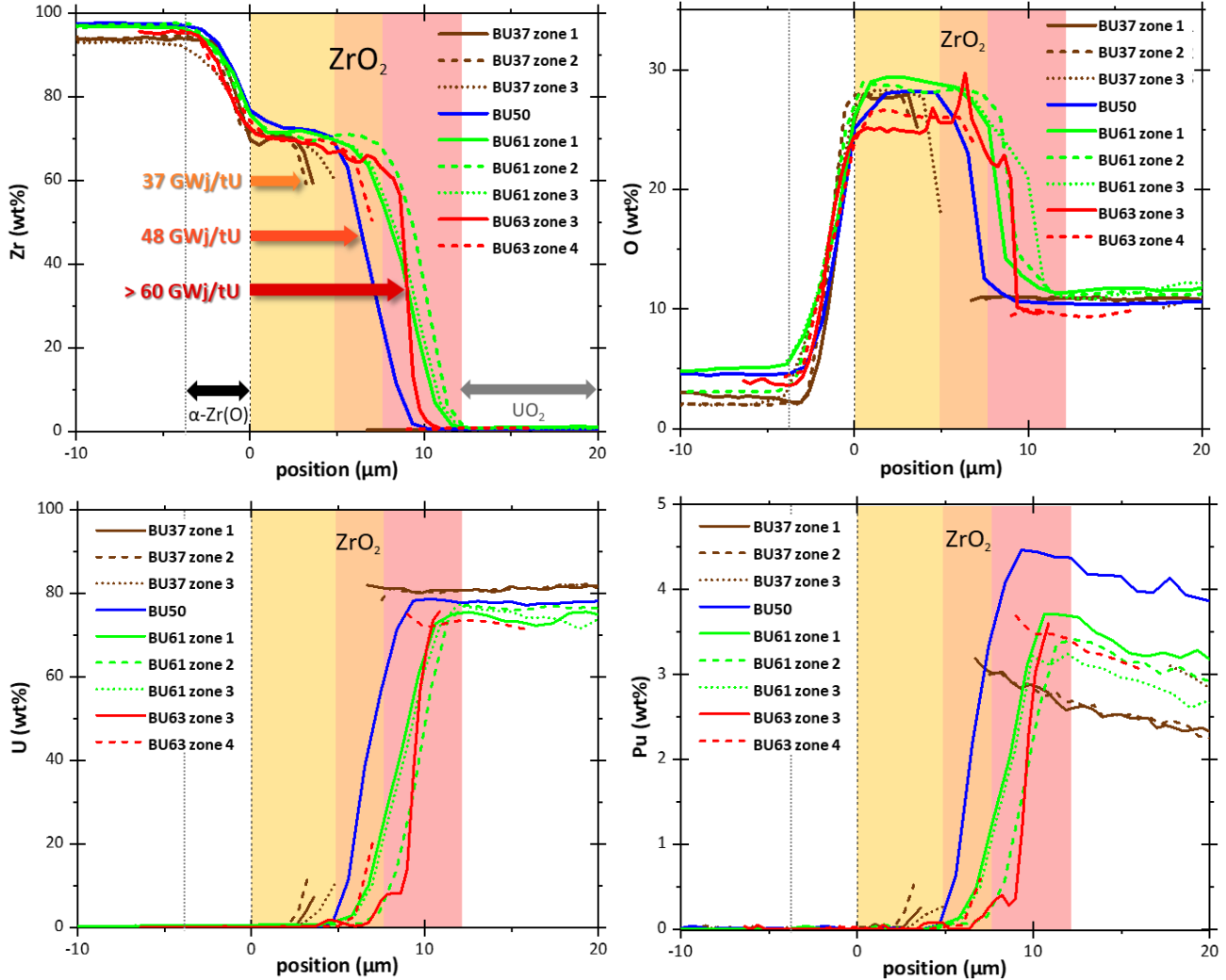


Figure III.30. Profils de concentration massique de différents éléments caractéristiques à l'interface PG : Zr, O, U et Pu. Les **taux de combustion section** sont indiqués, ainsi que les **épaisseurs maximales** de zirconite correspondantes.

Au sein de la couche de zirconite, la répartition en PF n'est pas la même d'un élément à l'autre (fig. III.31). En effet, la teneur en Cs à travers la couche est relativement homogène, et décroît progressivement jusqu'à l'interface avec la gaine, de manière similaire à celle du Mo. Les concentrations en Pd et en Ru montrent quant à elles un léger pic à proximité de l'interface $ZrO_2|UO_2$.

Par ailleurs, les profils des PF sont moins lisses que les profils d'U ou de Zr. Cela tend à montrer des hétérogénéités locales, telles que des précipités par exemple.

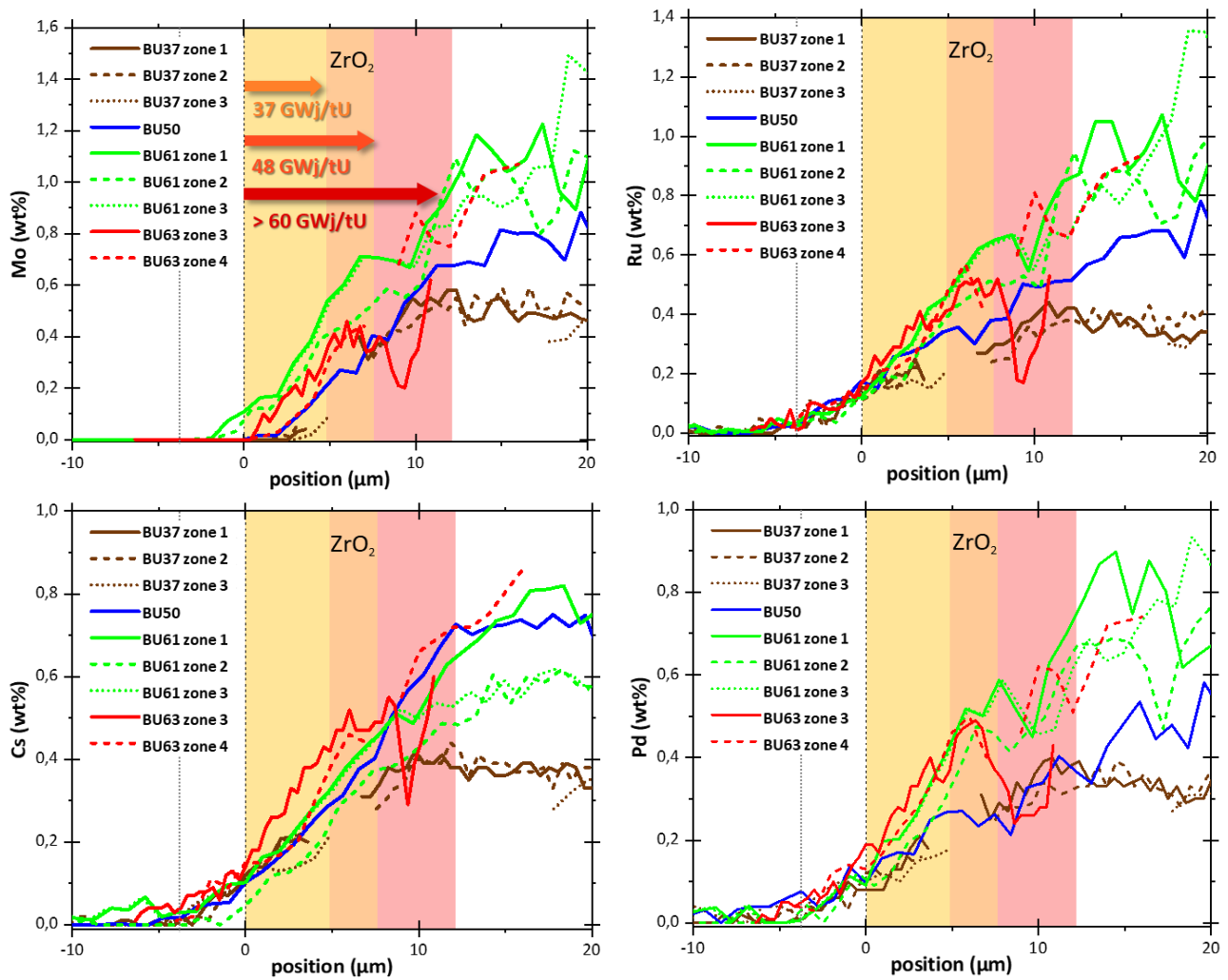


Figure III.31. Profils de concentration massique de différents éléments caractéristiques à l'interface PG (produits de fission) : Mo, Ru, Pd, Cs. Les **taux de combustion section** sont indiqués, ainsi que les **épaisseurs maximales** de zircone correspondantes.

De façon assez remarquable, il est observé systématiquement un pic en Xe au niveau de la zircone, après un appauvrissement au niveau du combustible en contact (fig. III.32).

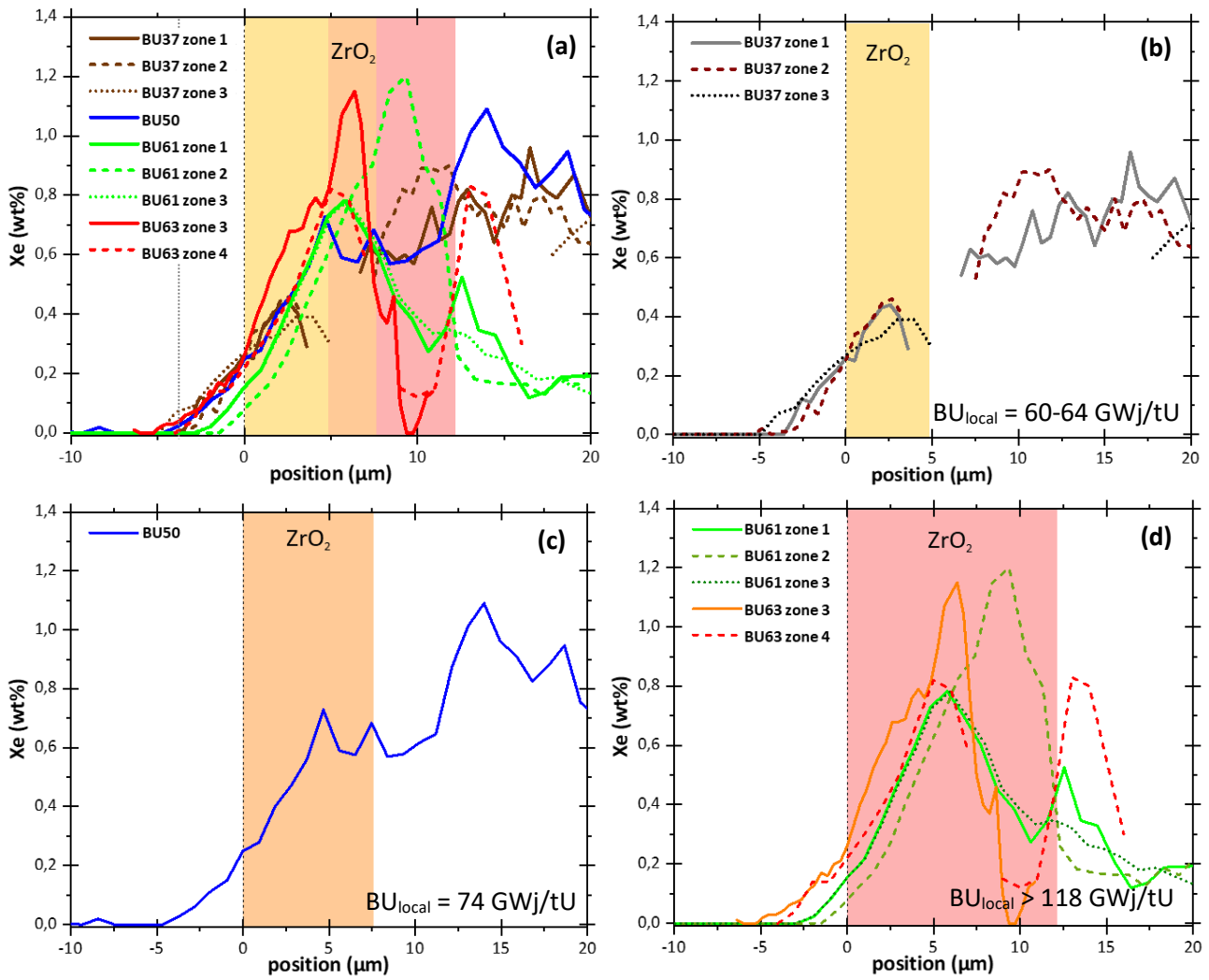


Figure III.32. a) Profils de concentration massique du Xe (en %m) au niveau de l'interface PG avec détail **par taux de combustion locaux** : b) BU = 60-64 GWj/tU, b) BU = 74 GWj/tU, et c) BU > 118 GWj/tU. Les épaisseurs maximales de zircone correspondantes sont indiquées.

L'observation des profils vis-à-vis de l'interface PG permet de mieux se rendre compte des interfaces en jeu. Les profils de concentration en O, Zr et U montrent ce qui semble être une zone d'interaction ZrO_2/UO_2 de 2 à 4 μm d'épaisseur (fig. III.33). Le passage du faisceau au niveau d'une circonvolution (fig. III.33.c) met en évidence la complexité de l'imbrication de la zircone et du combustible.

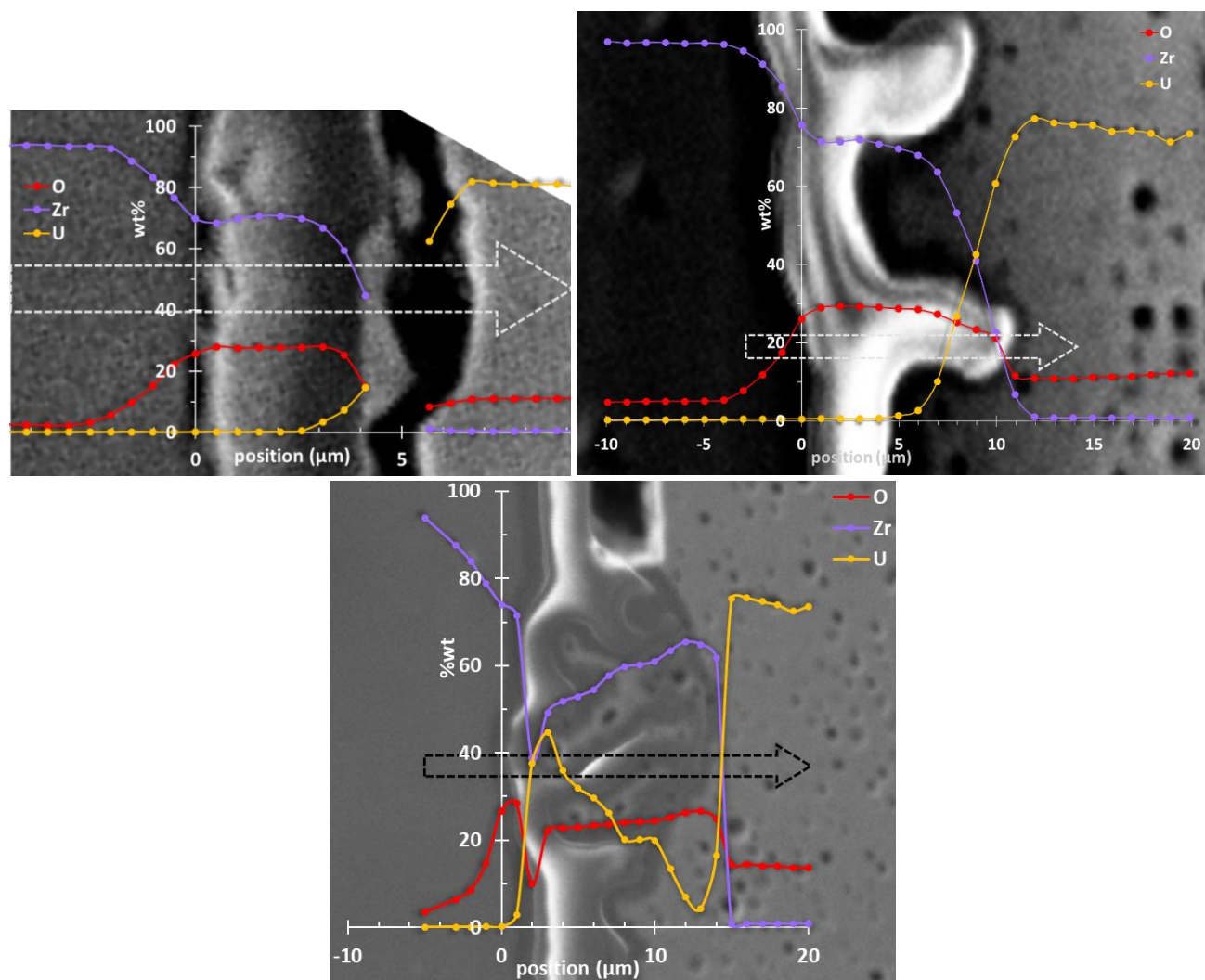


Figure III.33. Profils de concentration massique des éléments U, Zr et O superposés aux images électroniques des zones analysées : a) au sein d'un îlot de l'échantillon BU37 (zone 1), et au niveau de circonvolutions dans les échantillons b) BU61 (zone 3) et c) BU63. Le passage du faisceau de la microsonde est repéré par la flèche en pointillé.

De la même manière, en se concentrant sur le Xe (fig. III.34), on voit nettement le pic qui atteint un maximum au milieu de la couche de zircone. Notamment, la comparaison des figures III.33.c et III.34.c révèle que le xénon se trouve bien dans la zircone : le profil de Xe diminue significativement au niveau des augmentations de concentration en U.

A noter qu'une partie du xénon n'est pas mesurée, puisqu'il s'est échappé à cause du perçage des bulles au cours de la préparation des échantillons (polissage du tronçon).

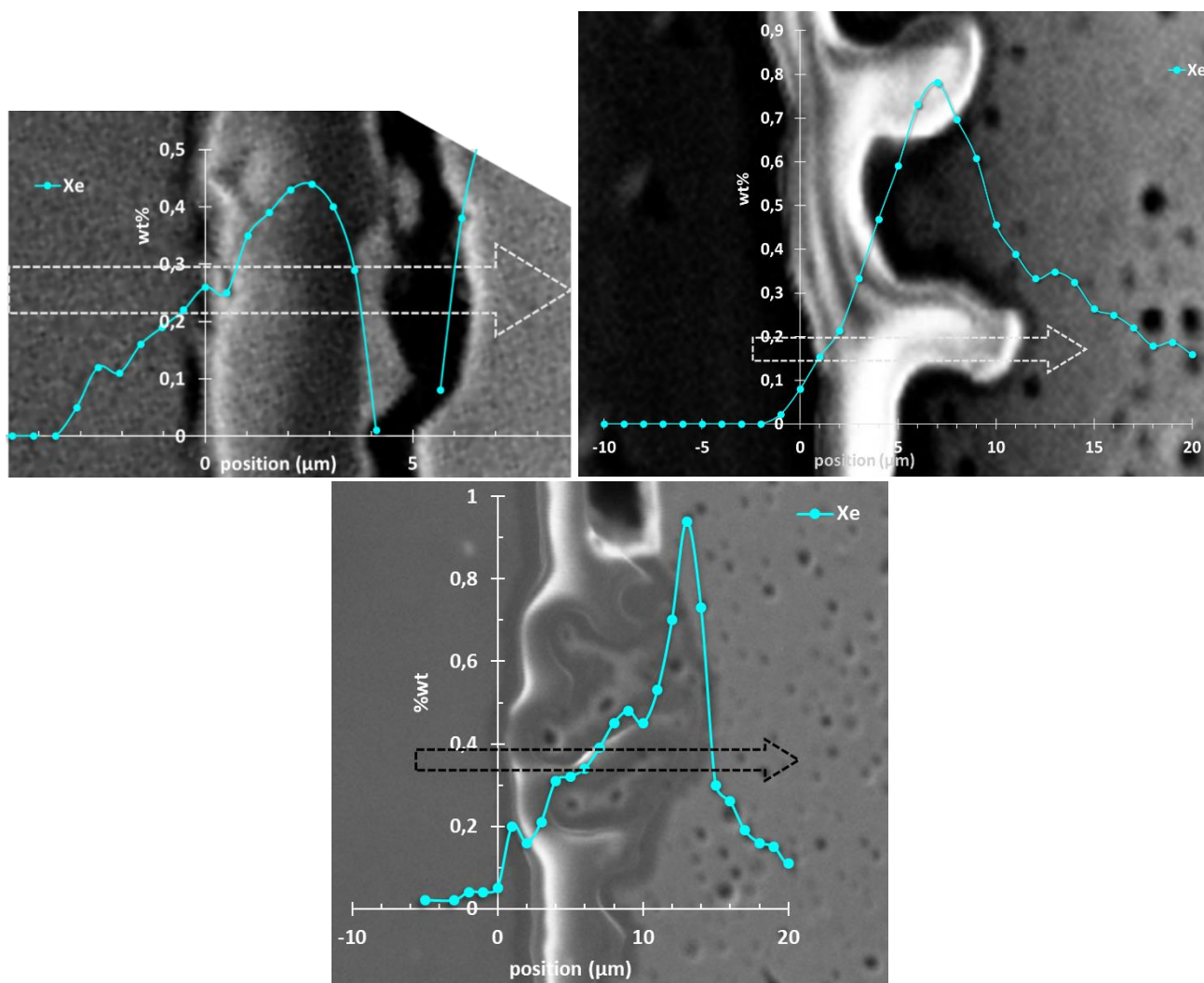


Figure III.34. Profils de concentration massique du Xe superposés aux images électroniques des zones analysées : a) au sein d'un îlot de l'échantillon BU37 (zone 1), et au niveau de circonvolutions dans les échantillons b) BU61 (zone 3) et c) BU63. Le passage du faisceau de la microsonde est repéré par la flèche en pointillé.

Afin d'étudier plus précisément la zone à l'interface PG et d'obtenir des informations plus locales, il est nécessaire de faire appel à des techniques permettant une meilleure résolution, telle que l'EDX.

2.2 Analyse EDX en MET

Comme présenté en partie III.1.3, deux lames ont été usinées par MEB-FIB pour les échantillons BU37 et BU61. Bien que plusieurs zones aient été analysées par EDX en MET sur chaque lame (fig. III.35), seules les cartographies d'intérêt seront présentées ici.

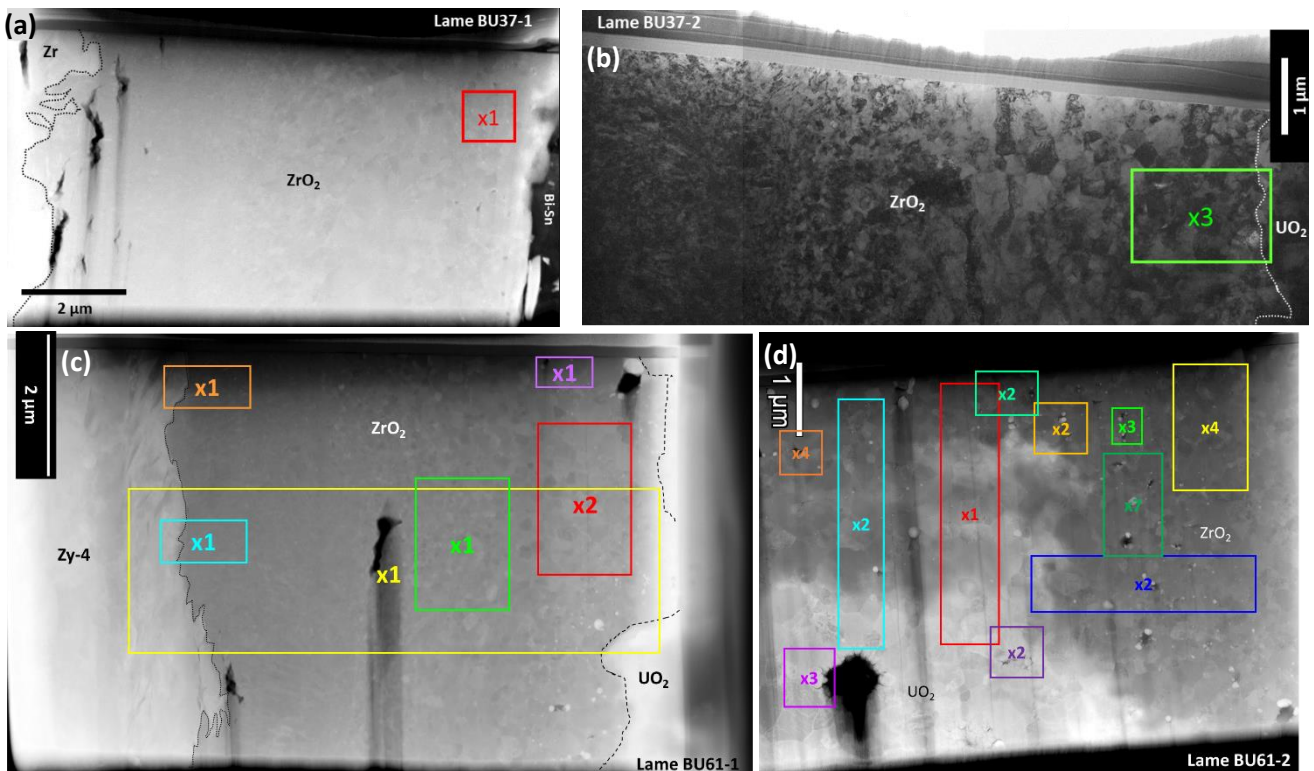


Figure III.35 Repérage des zones de cartographies EDX pour chaque lame de cette étude : a) BU37-1, b) BU37-2, c) BU61-1, et d) BU61-2. Le nombre « xk » de cartographies acquises pour chaque zone est indiqué.

2.2.1 BU37

Afin d'étudier l'accrochage entre la zircone et le combustible, deux lames ont été extraites à l'interface PG aux centres d'îlots étendus de zircone ; le premier sans accrochage visible du combustible lors de la réouverture du jeu pastille-gaine (lame BU37-1, fig. III.36.a), le second présentant un fort accrochage avec le combustible (lame BU37-2, fig. III.36.b).

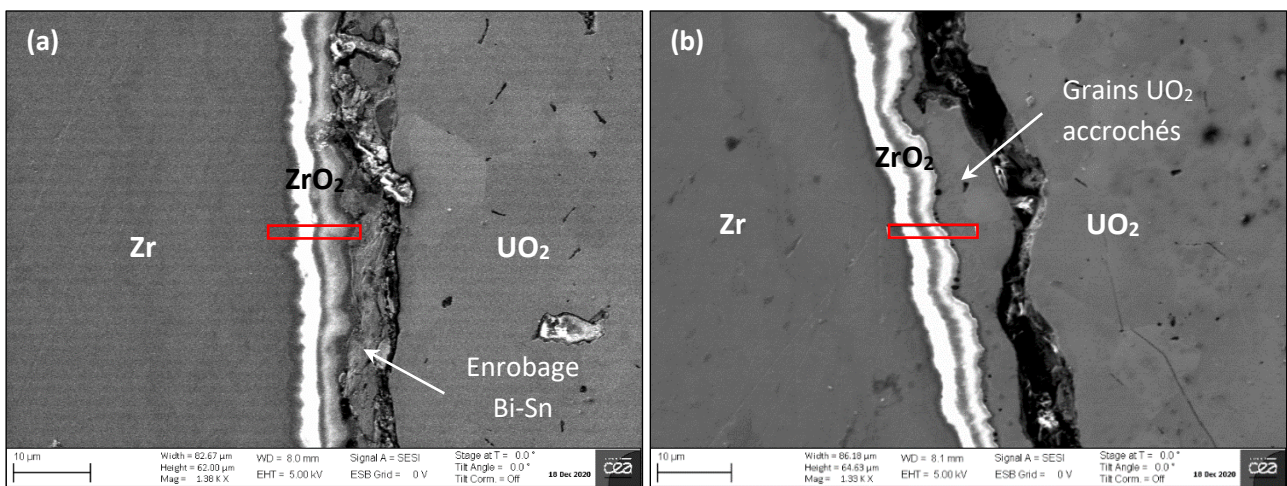


Figure III.36. Échantillon BU37 – Repérage des zones d'extraction des lames MET: a) lame BU37-1 (Zr|ZrO₂), et b) lame BU37-2 (ZrO₂|UO₂).

2.2.1.1 Interface Zr|ZrO₂ (sans accrochage)

La lame BU37-1 est présentée sur la figure III.37. Une série de cartographies élémentaires EDX a été réalisée à proximité de l'interface « externe » de la zircone (c'est-à-dire la face exposée au combustible) afin d'identifier un certain nombre d'éléments.

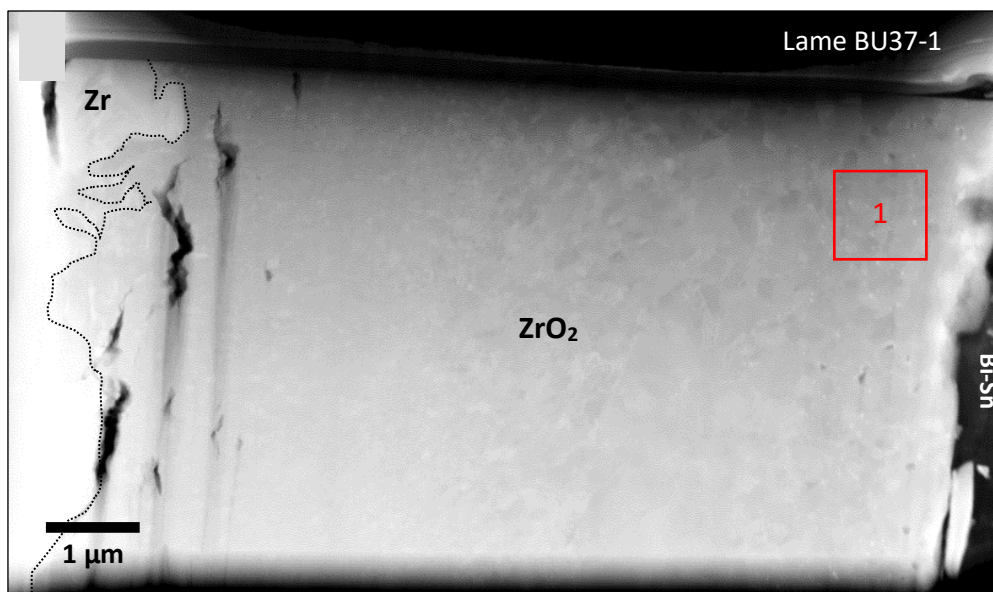


Figure III.37. Lame BU37-1 – Cliché STEM-HAADF (L = 98 nm) extraite dans un îlot de zirconie sans accrochage apparent avec le combustible. La zone de cartographies EDX est indiquée en rouge.

Ainsi, les cartographies élémentaires de la zone 1 repérée sur la figure III.37 sont présentées figure III.38. Cette zone est représentative de la répartition des éléments dans cette lame. Les précipités métalliques sont composés de très nombreux éléments, tels que Mo, Ru, Rh, Pd (éléments analogues à ceux observés dans le combustible UO_2), ainsi que Sn et Fe qui sont des éléments d'alliage de la gaine. Le Nb, qui est également un élément d'alliage de la gaine, est visible sous forme d'amas indépendants des précipités métalliques (fig. III.39). Par ailleurs, le Cs est réparti plus uniformément que les autres éléments au sein de la zone sondée compte tenu de sa plus grande mobilité (dissous dans la matrice). Enfin, le Xe, qui est représentatif des produits de fission gazeux, se présente sous forme de bulles accrochées aux précipités métalliques.

On note l'absence d'iode et de tellure ici, leurs concentrations étant trop faible pour être détectées.

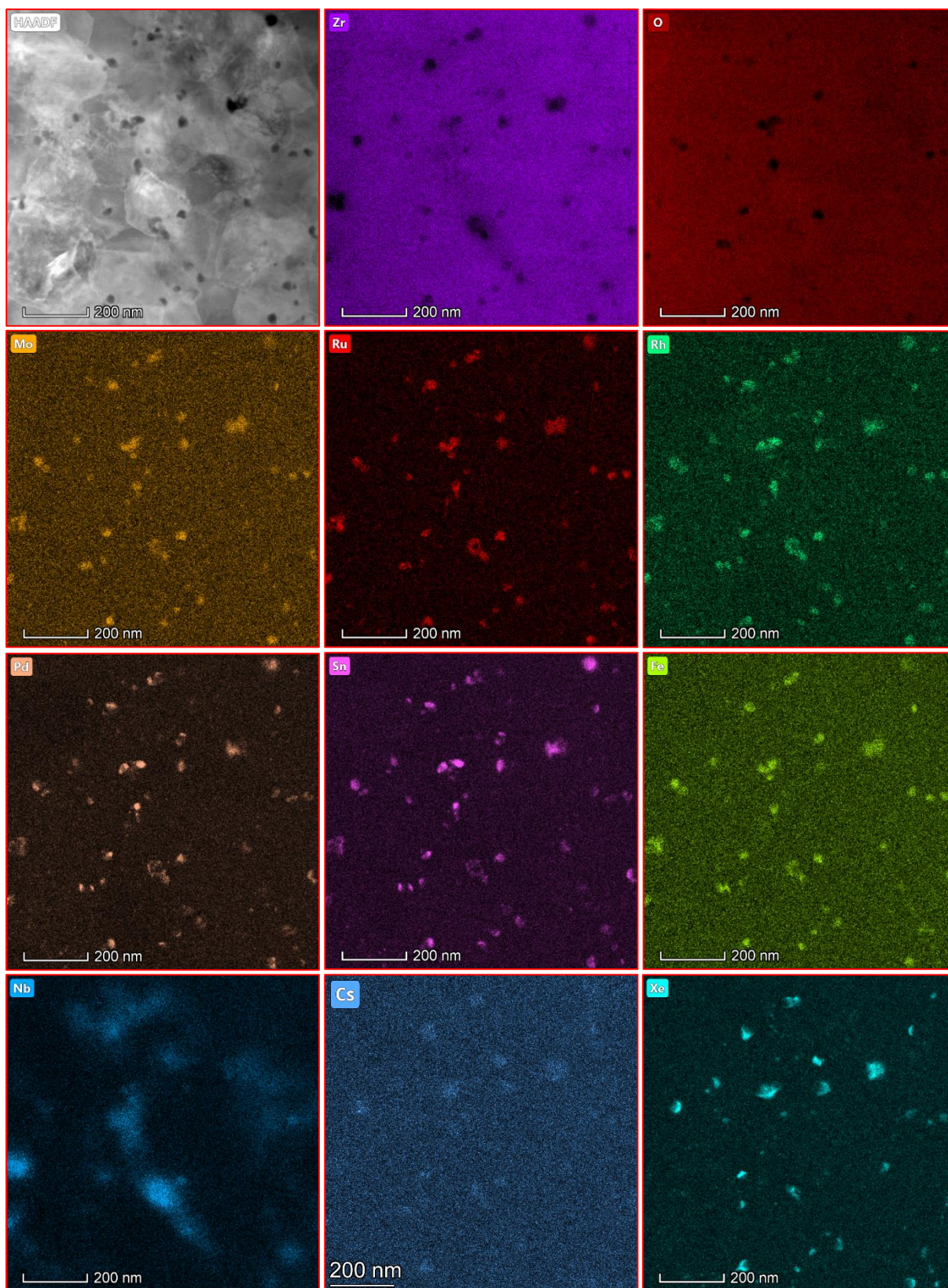


Figure III.38. Échantillon BU37 – Cartographies élémentaires EDX (en %at) de la zone 1 de la lame BU37-1 (la cartographie de l’U n’est pas présentée ici, cet élément n’ayant pas été détecté dans la zone).

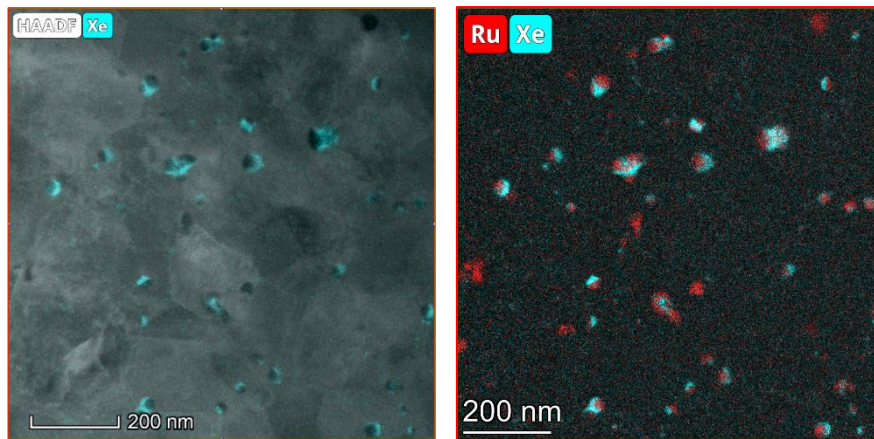


Figure III.39. Échantillon BU37 – Détails de quelques cartographies EDX : comparaison élémentaire.

2.2.1.2 Interface ZrO_2/UO_2 (avec accrochage)

A la différence de la première lame, la seconde lame BU37-2, présente de l' UO_2 accroché à la zirconie (fig. III.40).

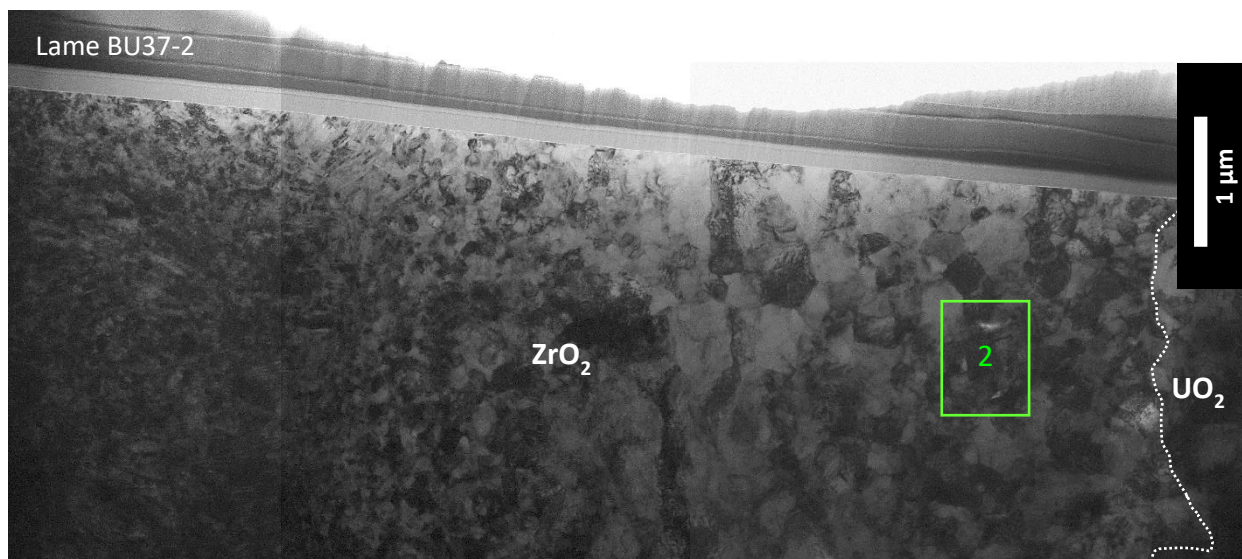


Figure III.40. Échantillon BU37 – Cliché MET en champ clair de la lame n°2 extraite dans un îlot de zirconie à l'interface ZrO_2/UO_2 de l'échantillon BU37. La zone de cartographie EDX est indiquée par le rectangle vert.

Des cartographies élémentaires détaillées ont été réalisées à proximité de l'interface avec le combustible (zone 2 fig. III.40), et elles sont présentées sur la figure III.41. Ces cartographies EDX sont représentatives de la répartition des éléments étudiés dans cette zone. Elles mettent en évidence des précipités métalliques de structures complexes (fig. III.41). En effet, on observe d'une part des précipités longilignes présentant une surconcentration en Zr, associé en très faible proportion à du Cr (élément d'alliage du gainage), ainsi que du Cs en leurs centres. Ces précipités sont cernés à leurs périphéries par de petits agglomérats de produits de fission métalliques, Mo, Ru, Rh et Pd, associés à des éléments d'alliage, Sn et Fe. L'élément Te est également visible autour de ces petits précipités, les englobant à la manière d'un film. Le Xe se présente ici aussi sous forme de bulles accrochées aux précipités métalliques. Enfin le Nb, élément d'alliage du gainage, forme une surconcentration à proximité du plus grand précipité.

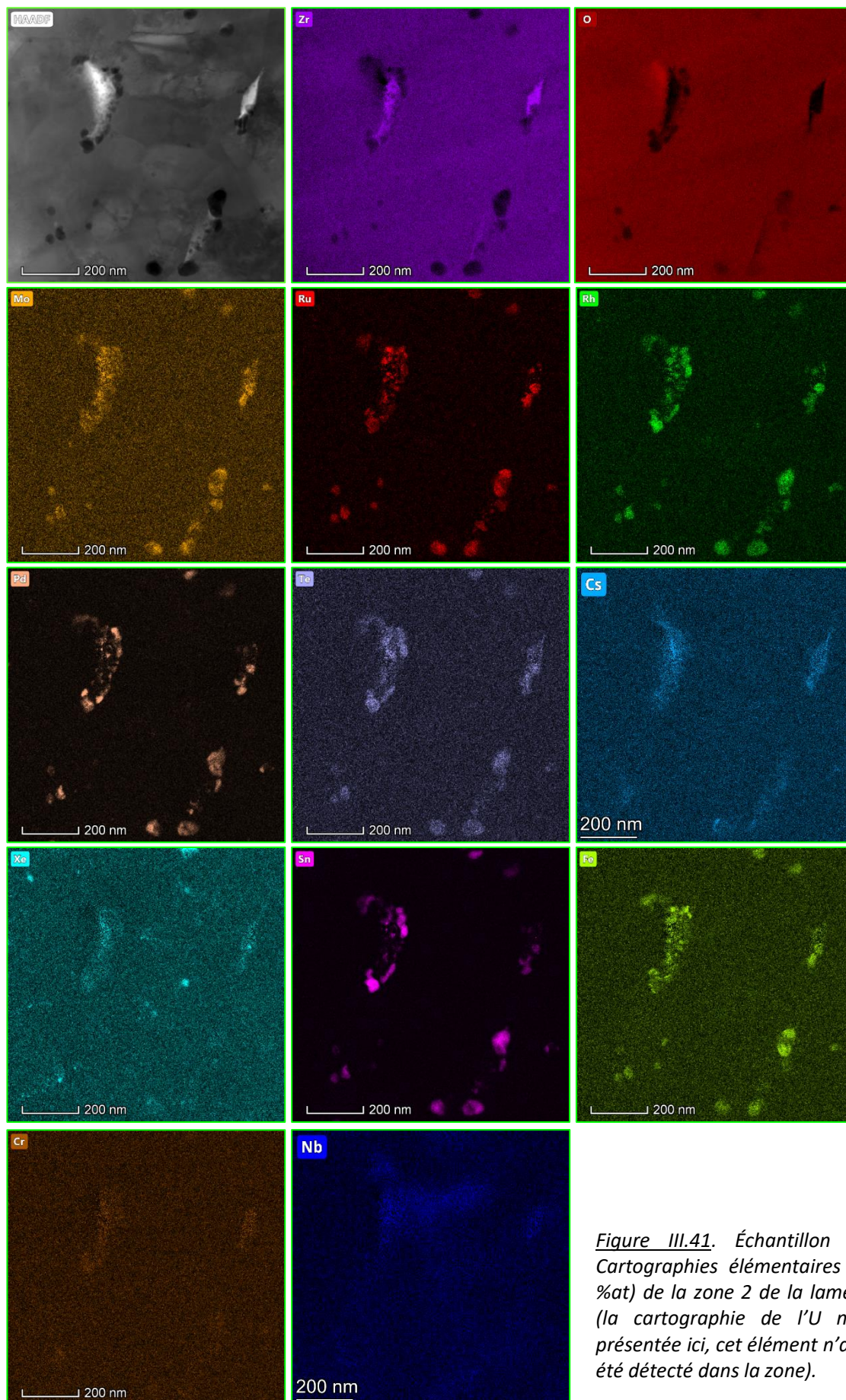


Figure III.41. Échantillon BU37 – Cartographies élémentaires EDX (en %at) de la zone 2 de la lame BU37-2 (la cartographie de l'U n'est pas présentée ici, cet élément n'ayant pas été détecté dans la zone).

2.2.2 BU61

Deux lames ont été extraites à proximité l'une de l'autre, afin d'étudier plus spécifiquement les interfaces (fig. III.42) ; la première lame permet de mieux voir l'interface $Zr|ZrO_2$ (BU61-1), tandis que la seconde se concentre sur l'interface $ZrO_2|UO_2$ (BU61-2).

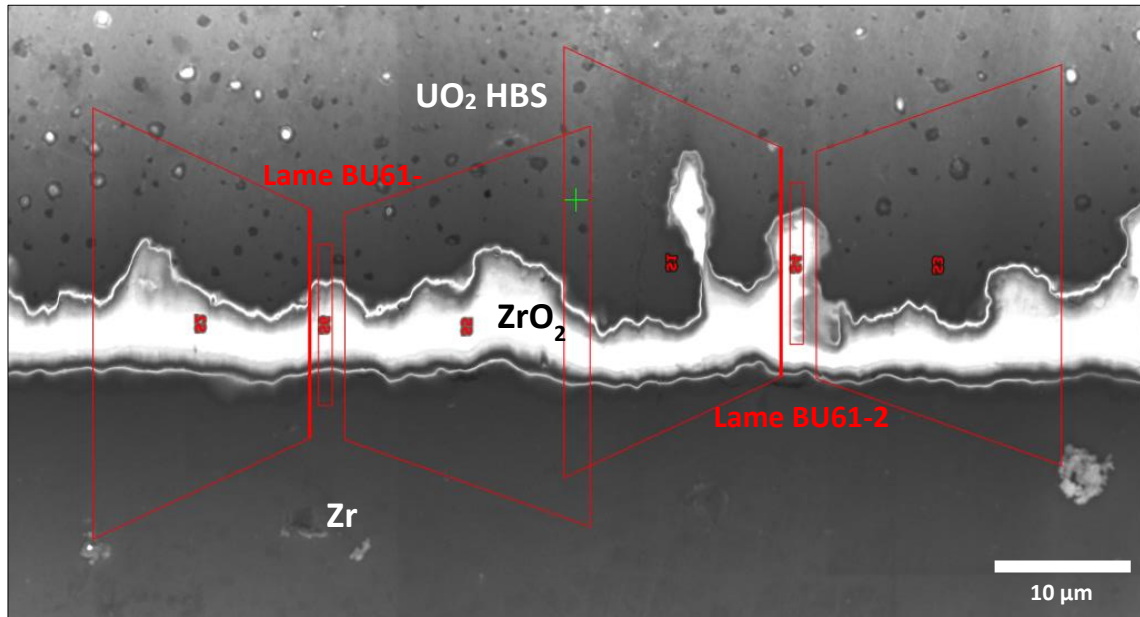


Figure III.42. Échantillon BU61 – Repérage des zones d'extraction des lames MET : lame BU61-1 ($Zr|ZrO_2|UO_2$), et lame BU61-2 ($ZrO_2|UO_2$).

2.2.2.1 Interfaces $Zr|ZrO_2|UO_2$

La première lame permet d'observer la totalité de la couche de zirconium jusqu'au contact avec le combustible (fig. III.43).

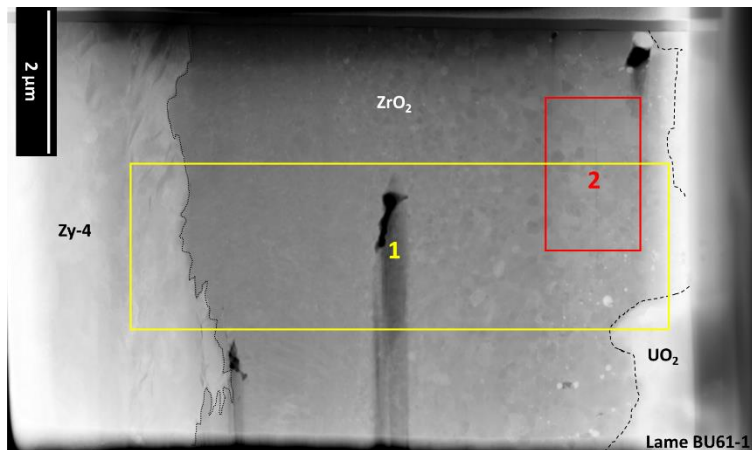


Figure III.43. Échantillon BU61 – Cliché STEM-HAADF ($L = 125 \text{ nm}$) de la lame BU61-1 extraite dans la couche de zirconium à l'interface $Zr|ZrO_2|UO_2$ de l'échantillon BU61.

La zone 1 (fig. III.44) permet d'observer les éléments présents sur l'ensemble de la lame. On peut ainsi constater que la teneur en oxygène est homogène au sein de la couche de zirconium, et qu'il n'y a pas de gradient au niveau de l'interface $Zr|ZrO_2$. Par ailleurs, l'interface $ZrO_2|UO_2$ présente également une interface franche. On peut aussi voir que les produits de fission sont spécifiquement localisés en toute proximité de l'interface avec le combustible. Enfin, on note des enrichissements également très localisés en Cr (relativement près de l'interface avec l' UO_2) et en Fe (au milieu de la couche de zirconium).

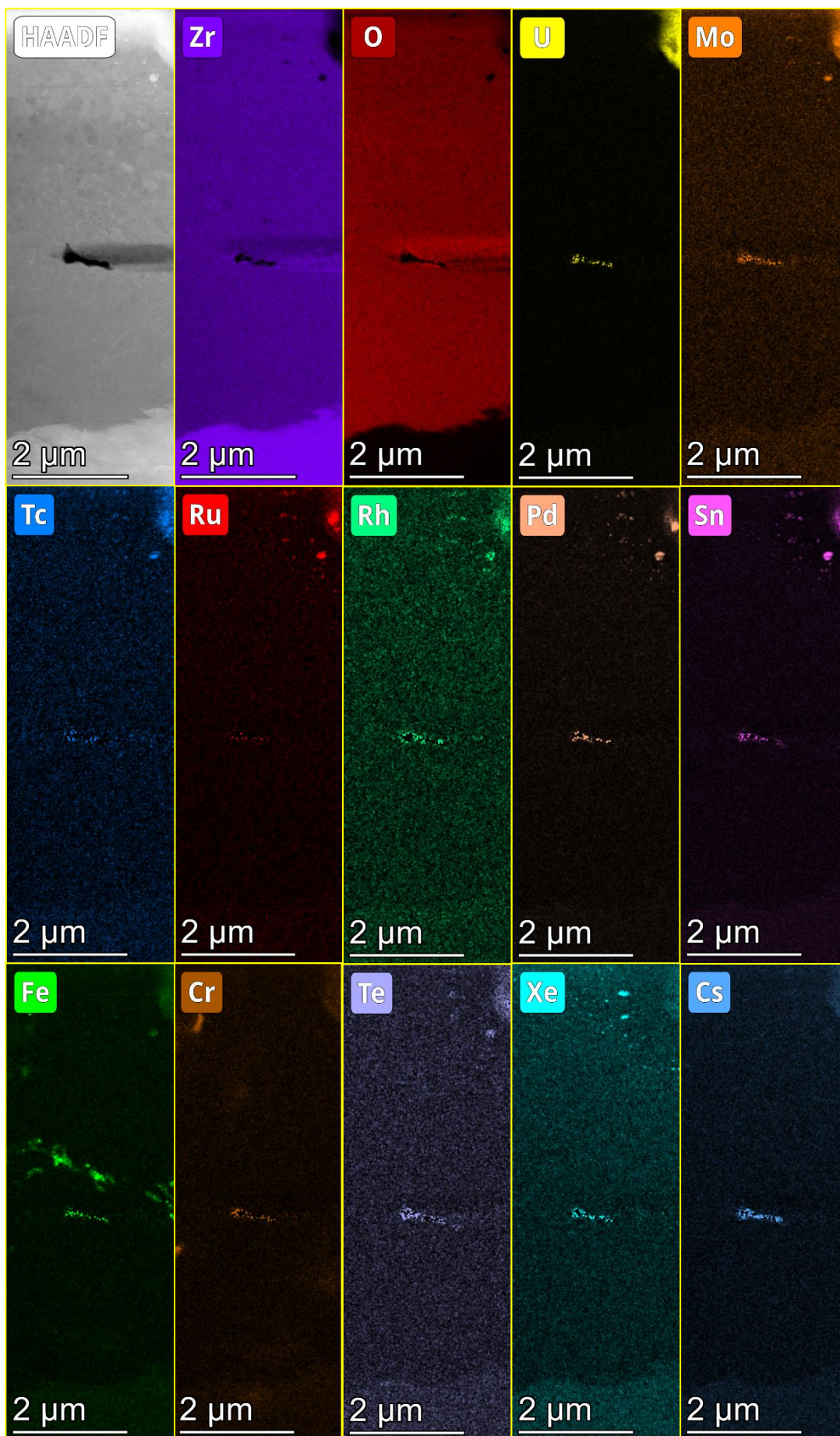


Figure III.44. Échantillon BU61 – Cartographies élémentaires EDX (en %at) de la zone 1 de la lame BU61-1. Attention : le trou central de la lame est « comblé » artificiellement par le logiciel Velox (logiciel fabricant), d'où la pixellisation.

Les cartographies EDX (fig. III.45) acquises à proximité de l'interface $ZrO_2|UO_2$ (zone 2) montrent des enrichissements en Cr ainsi que des précipités de Fe, dont certains sont associés aux précipités métalliques des PF, tandis que d'autres sont exclusivement ferreux.

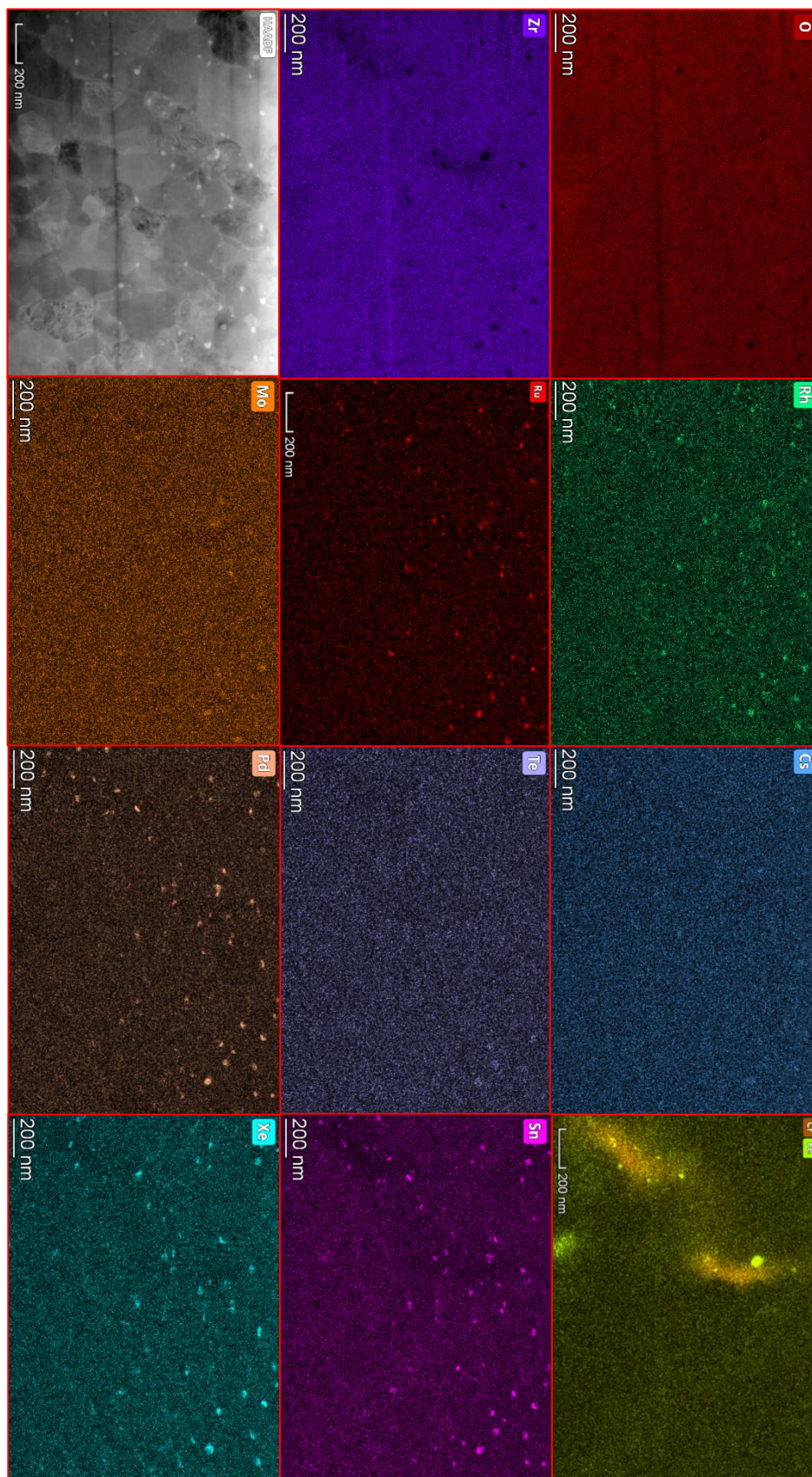


Figure III.45. Échantillon BU61 – Cartographies élémentaires EDX (en %at) de la zone 2 de la lame BU61-1 (la cartographie de l'U n'est pas présentée ici, cet élément n'ayant pas été détecté dans la zone).

2.2.2.2 Interface ZrO_2/UO_2

La lame BU61-2 se concentre sur l'interface entre la zircone et le combustible. Cette lame ne couvre donc que de la zircone implantée en PF et l'extrême périphérie du combustible en contact avec la zircone. En raison de la complexité de cette région d'interface, trois zones caractéristiques seront présentées dans cette partie (fig. III.46). La première, relativement éloignée de l'interface, permet d'observer les PF au sein de la matrice zircone. La deuxième zone est centrée sur un système PF caractéristique de la zone D. Enfin, la troisième zone met en évidence l'enchevêtrement de la zircone et du combustible au niveau de l'interface ZrO_2/UO_2 .

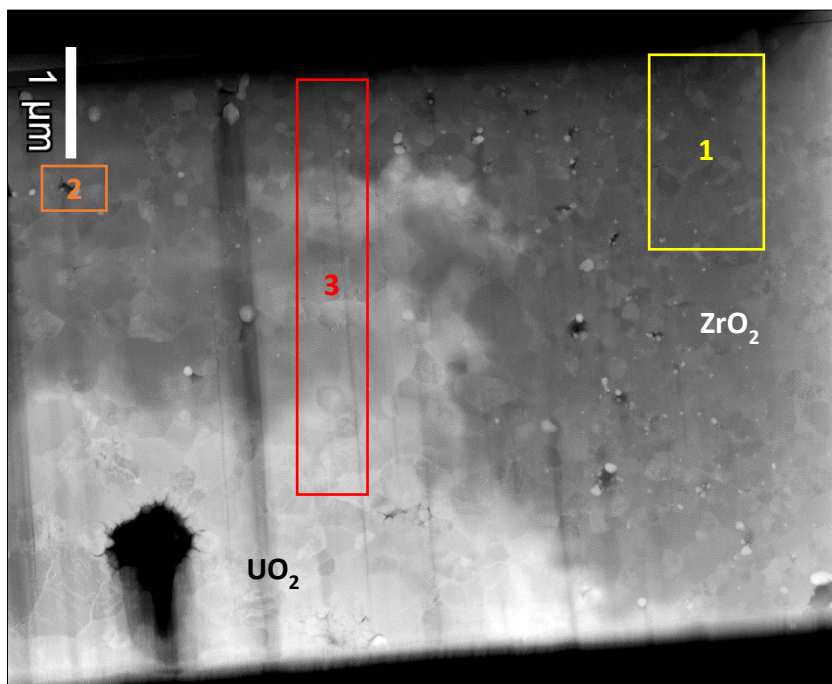


Figure III.46. Échantillon BU61 – Cliché STEM-HAADF ($L = 125 \text{ nm}$) de la lame BU61-2 extraite de la couche de zircone à l'interface ZrO_2/UO_2 de l'échantillon BU61. Les zones des cartographies EDX sont indiquées.

La **zone 1** (fig. III.47) présente des précipités métalliques composés de Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Sn et, de manière plus dispersée, de Te, principalement localisés aux joints de grains. Le Xe apparaît sous forme de petites bulles accrochées aux précipités, et le long des joints de grains. Le Cs et l'I sont associés, essentiellement à l'intérieur des cavités visibles. Enfin, on note l'absence d'U à cette distance de l'interface avec le combustible.

La **zone 2** située dans la zircone (fig. III.48) permet d'observer précisément la localisation de chaque élément au sein d'un « système PF » caractéristique composé ici d'une cavité (bulle) sur les bords de laquelle sont visibles des précipités métalliques (de 20 à 150 nm de diamètre). Ces précipités métalliques (distribués autour de la cavité) sont en fait constitués d'un agglomérat d'éléments regroupés comme suit : le Mo, Tc, Ru et Rh sont co-localisés, tandis que le Sn et le Pd semblent concentrés au cœur des précipités. On note également la présence associée de Fe (élément d'alliage). Le Te présente une implantation distincte des autres éléments, avec une surconcentration autour des précipités métalliques et le long des joints de grains. Il est aussi présent au fond de la cavité, de même que le césium et l'iode. Le Xe est localisé dans la cavité, ainsi que sous forme de nanobulles en contact avec les précipités métalliques. La cavité présente une légère surconcentration en Zr, ainsi que des traces d'U.

La **zone 3** (fig. III.49.a et b) révèle l'imbrication entre la zircone et le combustible jusqu'à une échelle nanométrique au niveau de leur interface. En étudiant plus spécifiquement le Zr et l'U, il semble que l' UO_2 soit visible « par transparence » dans l'épaisseur de la lame en raison de la forme-même des circonvolutions

(découpe « en oblique »), ce qui induit une détection simultanée des deux matériaux. La zirconie et le combustible s'entremêlent ainsi très finement.

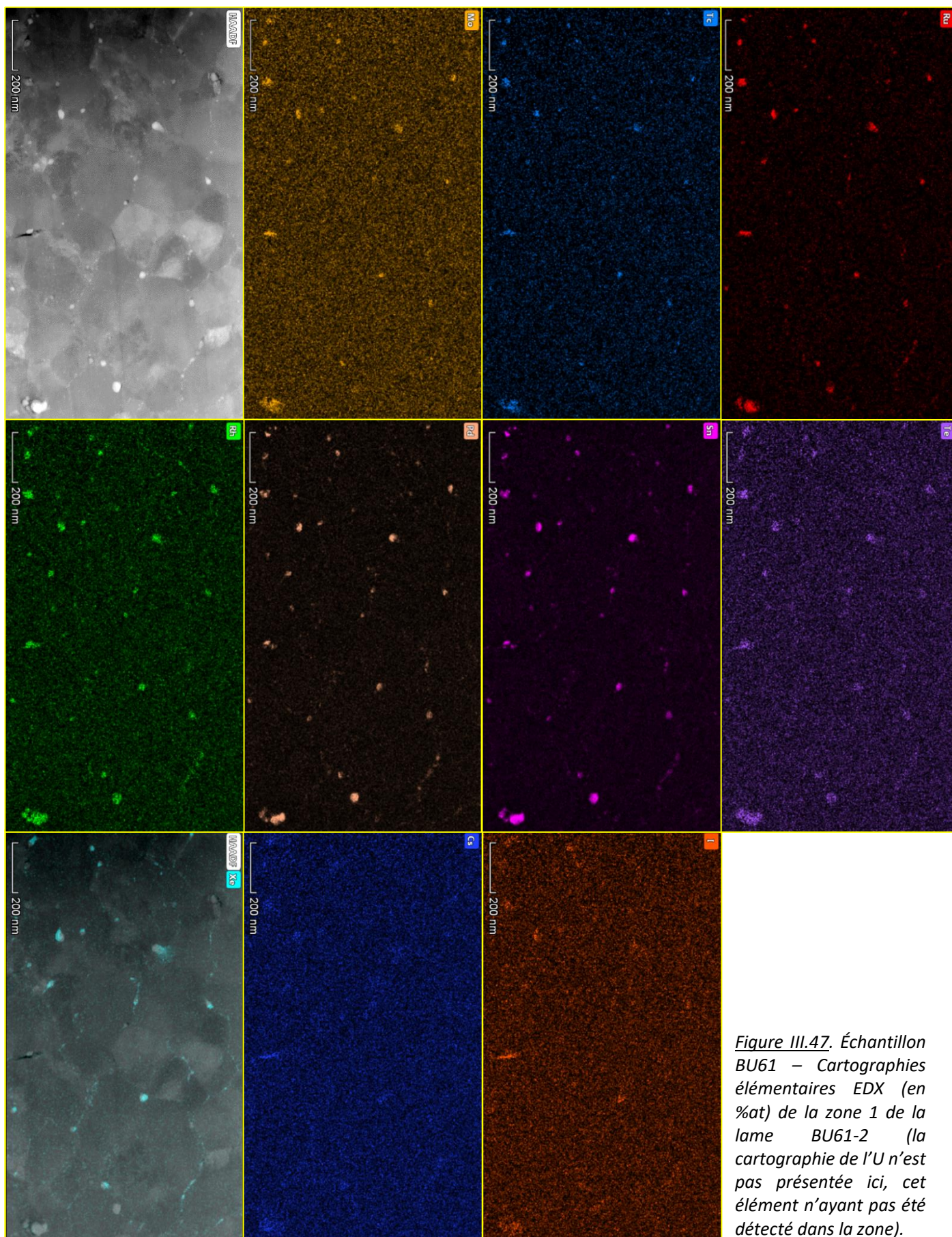


Figure III.47. Échantillon BU61 – Cartographies élémentaires EDX (en %at) de la zone 1 de la lame BU61-2 (la cartographie de l'U n'est pas présentée ici, cet élément n'ayant pas été détecté dans la zone).

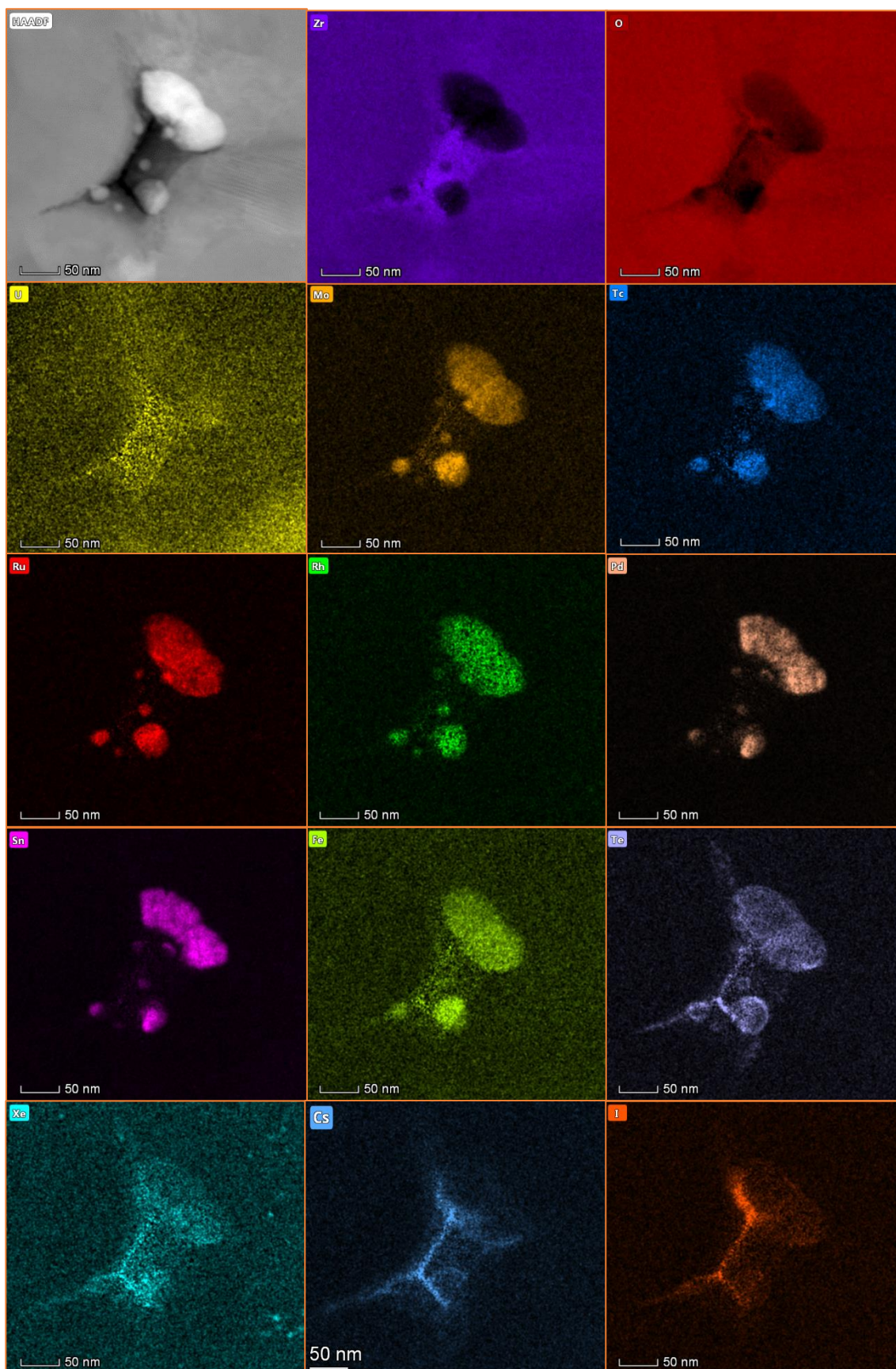


Figure III.48. Échantillon BU61 – Cartographies élémentaires EDX (en %at) de la zone 2 de la lame BU61-2.

Les profils de concentrations atomiques en O, Zr et U au niveau de la zone 3 (fig. III.49.c) mettent en relief la répartition des matériaux au niveau de l'interface $ZrO_2|UO_2$. Il apparaît que le Zr augmente

proportionnellement à la diminution en U et inversement en fonction des épaisseurs relatives sondées pour chacun des deux matériaux.

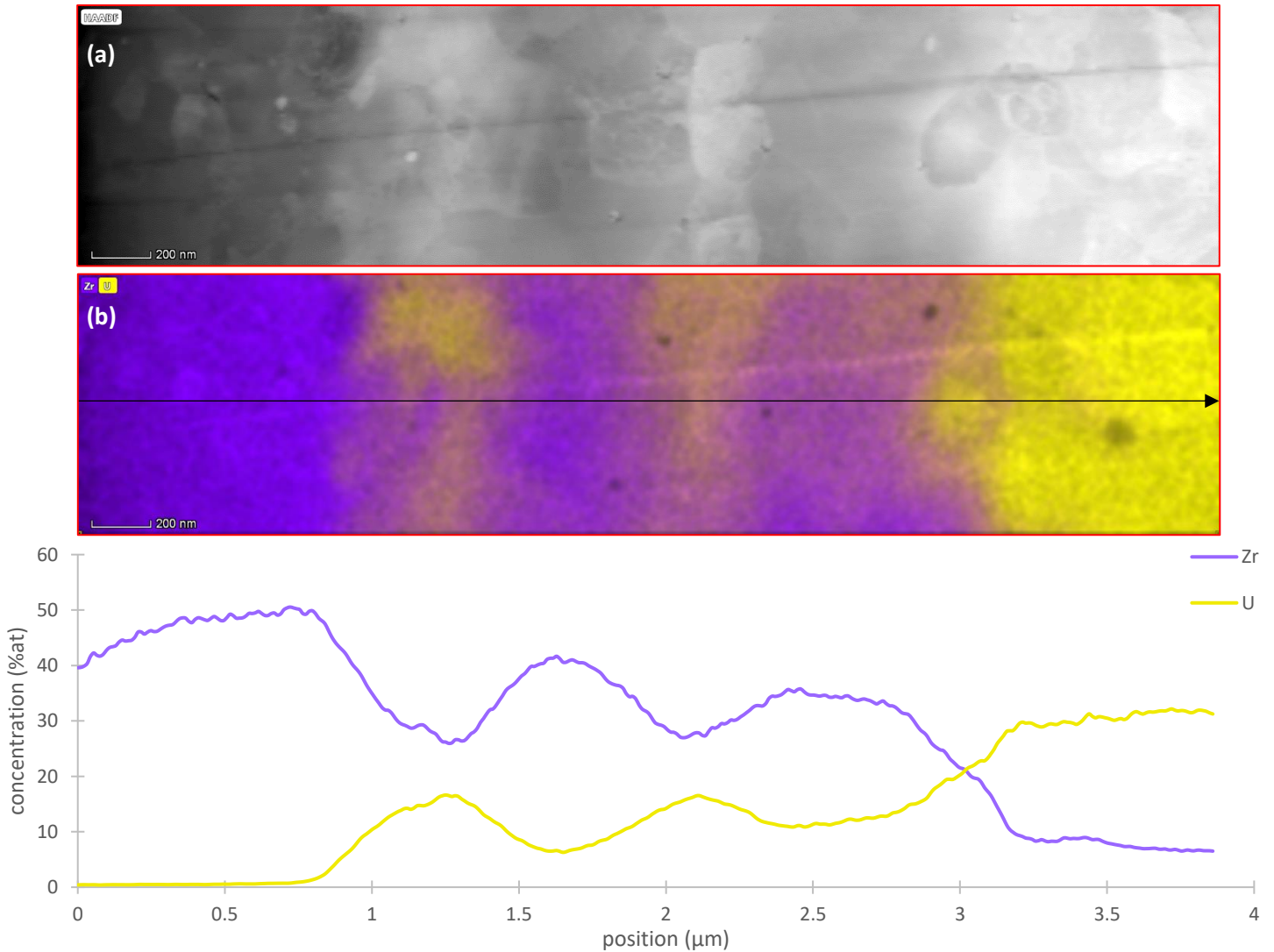


Figure III.49. Échantillon BU61 – a) Cliché STEM-HAADF ($L = 125 \text{ nm}$) de la zone 3 de la lame BU61-2, b) cartographie EDX U/Zr (en %at) correspondante, et c) profils de concentrations atomiques en O, Zr et U au niveau de la zone 3 (dans le sens indiqué par la flèche noire).

Une quantification sur une sélection de grains à l'interface (fig. III.50) révèle une composition inhomogène. En effet, on observe d'une part que la concentration en O reste relativement stable (entre 42 %at et 44 %at)⁷. D'autre part, les concentrations en U et Zr sont très variables : le rapport des éléments Zr/U varie d'un facteur de 2 à 6 selon les grains numérotés de #2 à #6.

De plus, on observe que la teneur en Mo évolue au niveau de l'interface, diminuant du combustible vers la zircone.

On peut également noter que dans la matrice zircone, les grains analysés présentent pour certains une composition qui tend vers du ZrO (plutôt que du ZrO₂) avec des rapport O/Zr de l'ordre de 0,9.

⁷ Il est néanmoins important de souligner que l'EDX n'étant pas la technique la plus adéquate pour la détection d'éléments légers, ces valeurs sont très probablement sous-estimées, mais permettent cependant de dégager la tendance générale.

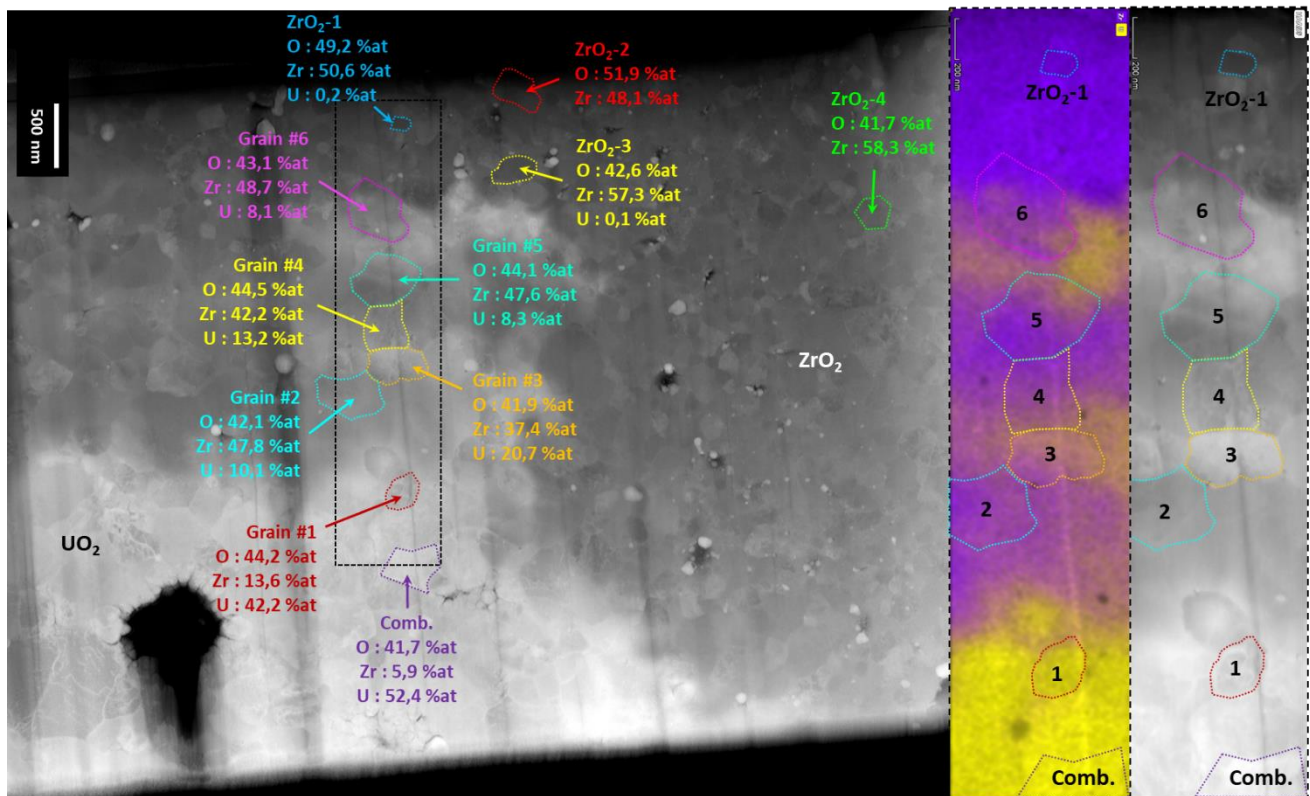


Figure III.50. Échantillon BU61 – Quantification EDX : composition locale grain par grain à l'interface $ZrO_2|UO_2$ de la lame BU61-2, avec détail de la zone d'interface (cliché STEM-HAADF) et cartographie EDX correspondante.

2.3 Conclusion de la partie

Les caractérisations physico-chimiques par microsonde et EDX nous ont permis d'obtenir des informations complémentaires et ont révélées le caractère très complexe de la région interface PG. Les résultats microsonde ont permis d'établir le taux de combustion locale à l'interface PG, et d'observer à l'échelle de toute la couche de zircone la présence en quantités significatives d'éléments caractéristiques des PF métalliques et gazeux implantés, tel que le Xe. Les cartographies et profils EDX sur des lames minces ont mis en évidence :

- la co-localisation de PF implantés et d'éléments d'alliages du gainage sous la forme de précipités métalliques d'une part,
- la présence de cavités au sein de la zircone dont les parois semblent recouvertes de Cs et I,
- la présence significative de Xe au sein de la couche de zircone, sous forme de bulles nanométriques accrochées aux précipités métalliques et sub-nanométriques à l'intérieur des grains et le long des joints de grains.

3. Phases : diffraction électronique par MET

La diffraction des électrons permet d'obtenir des informations sur la maille cristalline. Une sélection de grains et de précipités métalliques a été analysée afin de déterminer les paramètres de maille. Le logiciel CrysTBox [153,154] a été utilisé pour l'indexation des clichés de diffraction acquis sur les lames BU37-1, BU37-2, BU61-1 et BU61-2 (cf. partie III.2.2).

3.1 BU37

Des clichés de diffraction ont été acquis sur de multiples grains de zircon en variant l'angle α du porte-objet de manière à obtenir différentes directions et vecteurs de diffraction pour étudier la structure cristallographique de chaque grain analysé.

La phase quadratique $\beta\text{-ZrO}_2$ (fig. III.51.a) et la phase monoclinique $\alpha\text{-ZrO}_2$ (fig. III.51.b) de la zircon sont observées au sein de chaque lame.

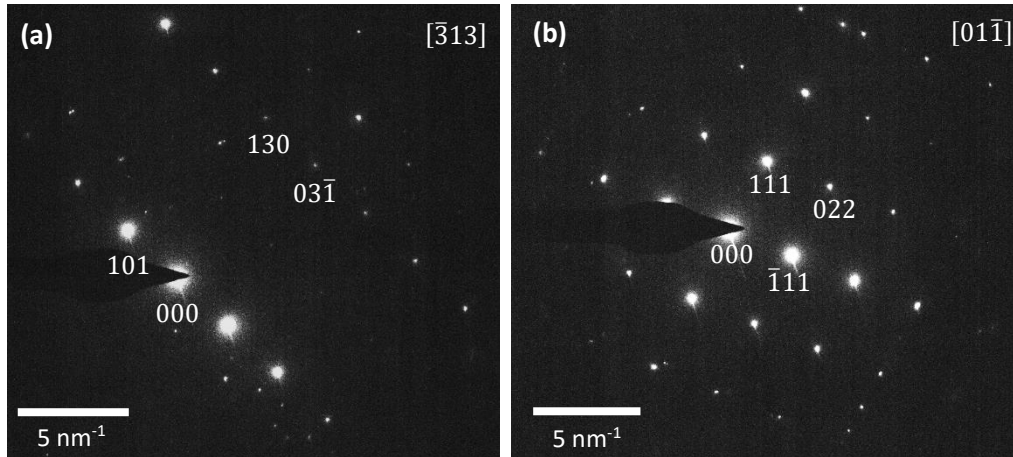


Figure III.51. Exemples de clichés de diffraction (SAED, $L = 660$ mm) indexés sur de la zircon a) quadratique et b) monoclinique.

Plus précisément, comme l'illustre la figure III.52, les grains colonnaires composant majoritairement la zone A ont systématiquement une structure monoclinique, tandis qu'un grain équiaxe (grains minoritaires dans cette zone) analysé sur la lame BU37-2 présente une structure quadratique. Dans la zone B, les grains équiaxes nanométriques étudiés ont principalement une structure monoclinique, bien que la structure quadratique soit également observée. La zone C présentant les plus gros grains semble uniquement constituée de grains de structure quadratique. La zone D implantée en PF en contact avec le combustible est majoritairement constituée de zircon quadratique, avec néanmoins des grains de zircon monoclinique en plus faible quantité.

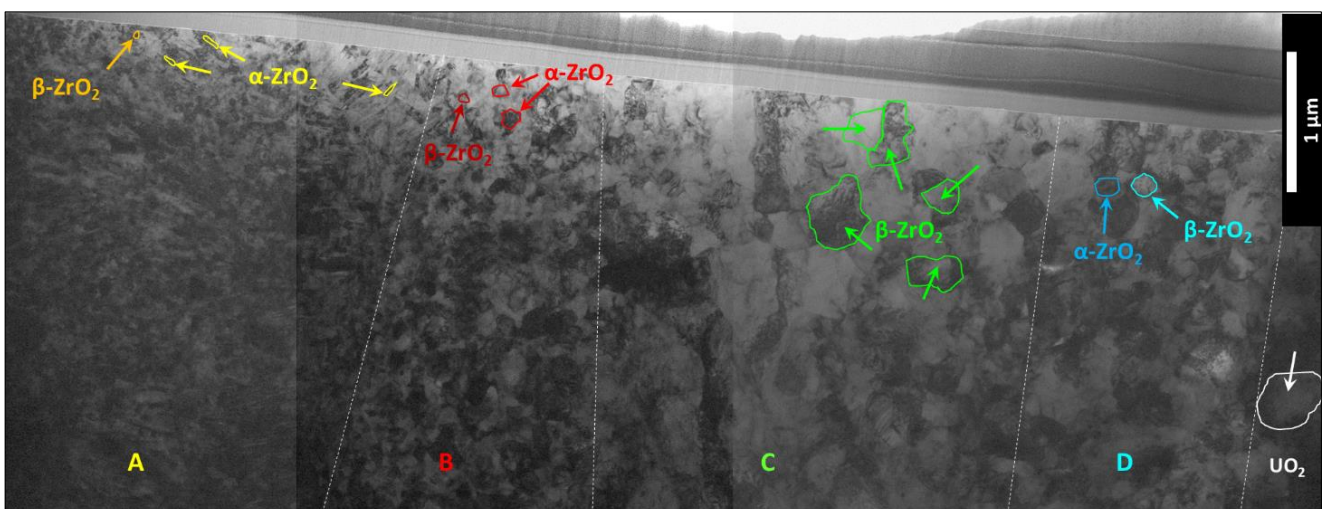


Figure III.52. Échantillon BU37 – Repérage des grains analysés sur la lame BU37-2 (interface $\text{Zr}|\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$), et leur structure cristallographique.

A partir des clichés de diffraction électronique, nous avons tenté de déterminer les paramètres de maille pour chaque grain analysé de l'échantillon BU37. Il est important de souligner que la technique de diffraction

électronique n'est pas la plus précise pour l'affinement de paramètres de maille, elle constitue néanmoins un moyen de vérifier une structure cristallographique et d'estimer les tendances sur les paramètres de maille. Dans le cadre de cette étude, chaque cliché de diffraction a été testé avec quatre structures différentes (dans l'ordre : cubique, quadratique, orthorhombique et monoclinique). *Par ailleurs, étant donné la complexité de certains clichés, il a été considéré que les cristallites de la zone D pouvaient ne pas être parfaits (défauts d'irradiation et présence d'éléments implantés).* Enfin, l'incertitude de mesure est comprise entre 0,020 Å et 0,030 Å selon les clichés.

La phase monoclinique présente des paramètres de maille moyens suivant (\pm écart-type) :

- $a_m = 5,191 \pm 0,684 \text{ \AA}$
- $b_m = 5,622 \pm 0,817 \text{ \AA}$
- $c_m = 5,659 \pm 0,302 \text{ \AA}$
- $\beta = 99,90^\circ \pm 4,97^\circ$

La phase quadratique révèle un paramètre de maille moyen c_t très proche du paramètre a_m de la phase monoclinique (\pm écart-type) :

- $a_t = b = 3,861 \pm 0,049 \text{ \AA}$
- $c_t = 5,610 \pm 0,193 \text{ \AA}$

Enfin, le grain de combustible en contact avec la zircone, en principe de structure cubique, présente une structure quadratique avec un paramètre a de 4,49 Å légèrement plus grand et un paramètre c plus faible qu'attendu (de l'ordre de 4,44 Å).

3.2 BU61

De nombreux clichés de diffraction ont été acquis sur les lames extraites de l'échantillon BU61 (exemples fig. III.53). La structure cristallographique et les paramètres de maille de plusieurs grains (fig. III.53 et III.54) ont pu être estimés.

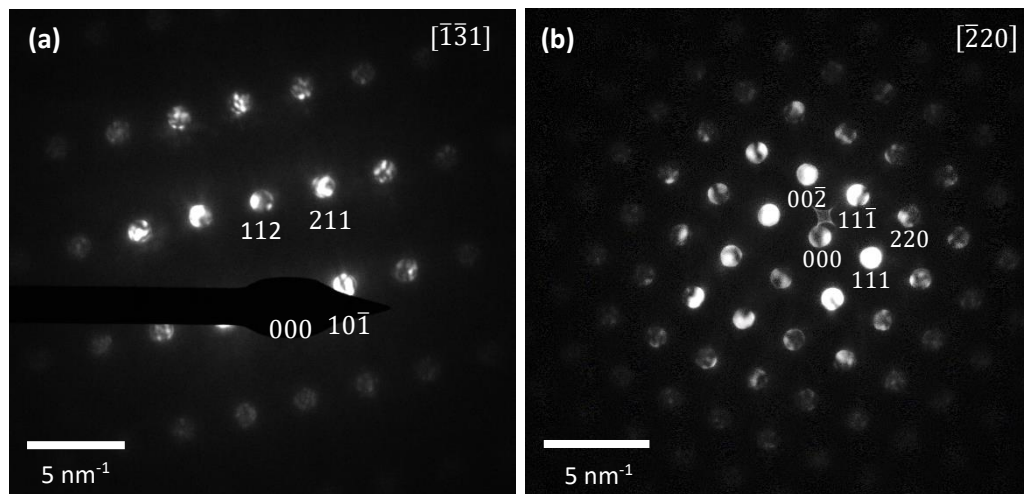


Figure III.53. Exemples de clichés de diffraction indexés (CBED TEM, $L = 660 \text{ mm}$) : a) ZrO_2 quadratique, et b) UO_2 cubique.

La lame BU61-1 est adaptée à l'étude des différentes zones à travers la couche de zircone (fig. III.54). Au niveau de la gaine, les grains de Zr en contact avec la zircone appartiennent à la phase α -Zr. Dans la zircone, les grains colonnaires de la zone A et les grains équiaux de la zone B possèdent une structure monoclinique α - ZrO_2 . Les grains constituant la zone C possèdent une structure quadratique « pure » ou bien déformée avec un angle β

déviant de sa valeur de 90°. Enfin, la zone D proche du combustible est constituée de grains de structure quadratique $\beta\text{-ZrO}_2$.

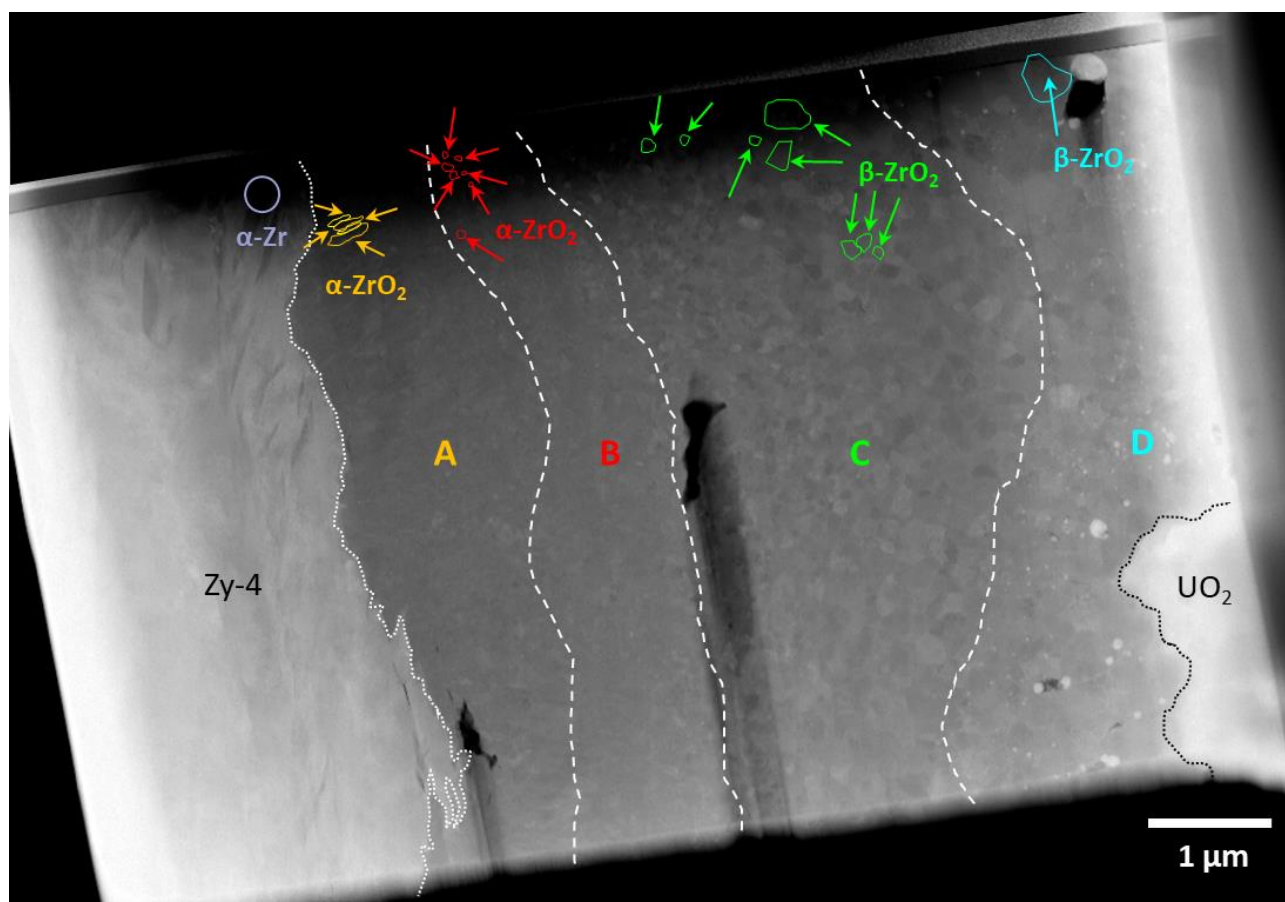


Figure III.54. Échantillon BU61 – Cliché STEM-HAADF ($L = 125 \text{ nm}$) de la lame BU61-1 (interface $\text{Zr}|\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$), avec repérage des grains analysés (en fonction des différentes zones repérées en partie III.1.1.2).

Concernant la lame BU61-2 centrée sur l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$, les analyses ont été ciblées sur des grains localisés à cette interface, ainsi que des grains de combustible accrochés à la zircone et quelques grains dans la matrice zircone (fig. III.55). Si la matrice ZrO_2 est essentiellement composée de la phase quadratique (on rappelle que seule la zone D implantée en PF est présente ici), on observe un mélange de grains de structures quadratique et monoclinique sur l'interface elle-même (grains numérotés de 1 à 6 sur la figure III.55).

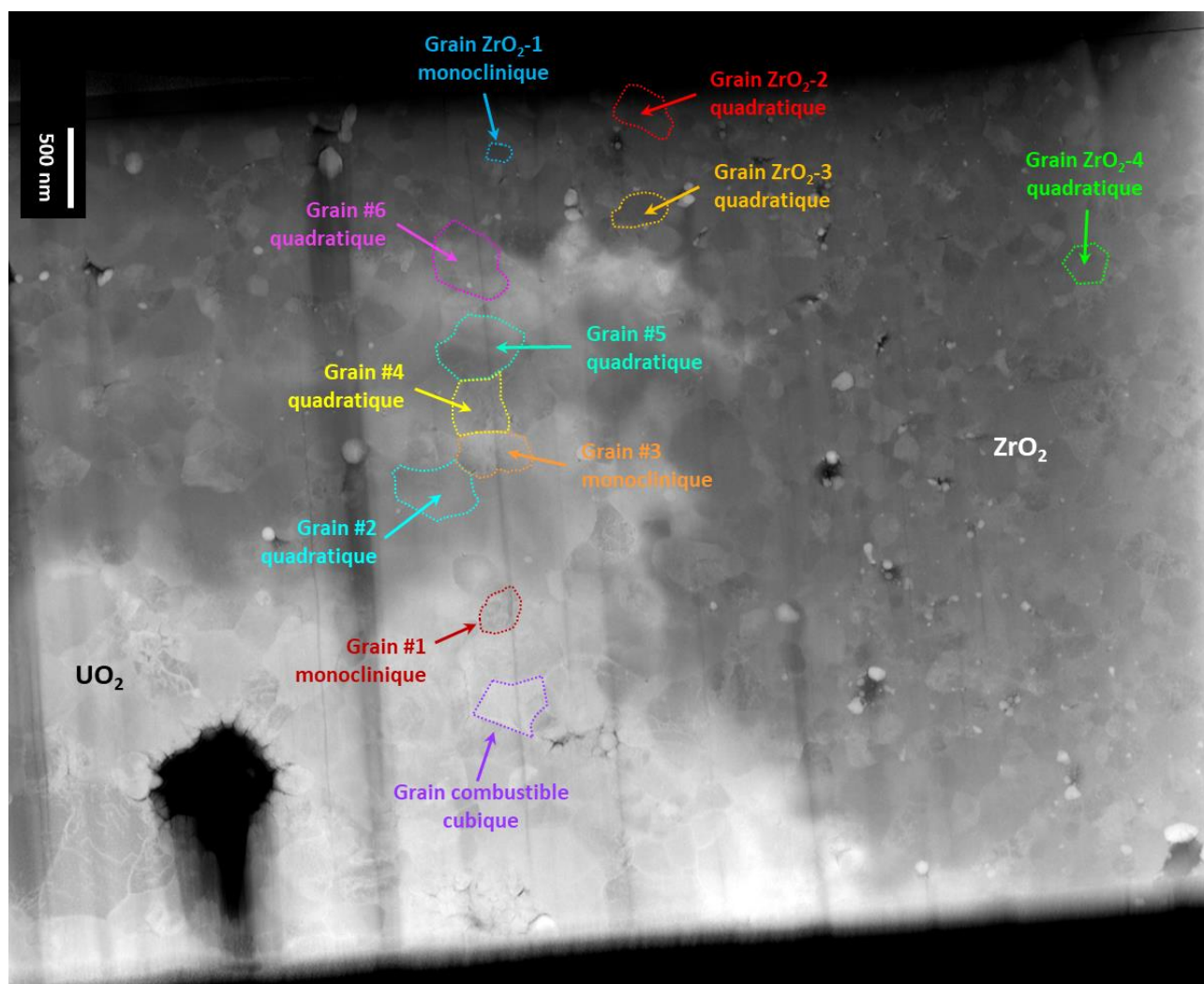


Figure III.55. Échantillon BU61 – Cliché STEM-HAADF ($L = 125 \text{ nm}$) de la lame BU61-2 extraite à l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$ de l'échantillon BU61, avec repérage des grains analysés et leur structure cristallographique.

La phase monoclinique présente les paramètres de maille moyens (\pm écart-type) suivants :

- $a_m = 5,250 \pm 0,269 \text{ \AA}$
- $b_m = 5,403 \pm 0,064 \text{ \AA}$
- $c_m = 5,494 \pm 0,137 \text{ \AA}$
- $\beta = 100,01^\circ \pm 1,49^\circ$

La phase quadratique a pour paramètres de maille moyens (\pm écart-type) :

- $a_t = b = 3,774 \pm 0,069 \text{ \AA}$
- $c_t = 5,417 \pm 0,098 \text{ \AA}$

Les grains d' UO_2 à proximité ou en contact immédiat avec la zirconne sont déformés par rapport à ce qui est observé sur du combustible vierge standard, avec une augmentation de la taille des mailles de +5 à +12%.

On rappelle que l'incertitude de mesure est comprise entre 0,10 à 0,30 \AA selon les clichés.

3.3 Conclusion de la partie

Les clichés de diffraction électroniques ont permis d'étudier les phases présentes dans les différentes couches de la zirconne et d'amener à une estimation des paramètres de maille grain par grain, en particulier dans la zone à proximité de l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$.

Il a ainsi pu être constaté que les phases monocliniques et quadratiques sont présentes dans chaque zone de la couche, et ce, que ce soit à moyen taux ou à fort taux de combustion, avec toutefois une phase systématiquement minoritaire par rapport à l'autre.

Les paramètres de maille mesurés sont différents d'un échantillon à l'autre : l'échantillon BU37 de plus faible taux présente globalement des paramètres de mailles plus élevés que ceux du BU61, de plus fort taux.

4. Propriétés mécaniques de l'interface pastille-gaine

Les propriétés mécaniques de l'interface PG ont été étudiées par la technique de nanoindentation. Cette dernière partie s'attache à présenter les résultats obtenus sur l'échantillon BU61.

4.1 Essais de nanoindentation

La dureté et le module de Young des matériaux gaine, zircone et combustible présents au niveau de l'interface PG, ont été étudiées à l'échelle nanométrique via des essais de nanoindentation.

Des mesures très locales au sein de ces matériaux ont été effectuées afin d'étudier notamment l'existence ou non d'un gradient de propriétés mécaniques au sein de l'épaisseur de la couche de zircone interne. La méthodologie des acquisitions expérimentales (protocole, modèle mathématique, calibration) est présentée partie II.6 de ce mémoire. Les essais de nanoindentation ont été réalisés sur les échantillons BU37, BU61, et comparés à ceux de l'échantillon de référence de zircone vierge Y-TZP.

Les acquisitions sur l'échantillon BU37 ne sont pas présentées dans ce manuscrit. En effet, lors du dépouillement, la détection d'un problème technique survenu au cours d'essai nous a conduit à invalider les résultats. La nouvelle campagne n'a pas pu être menée en raison d'une panne de l'équipement au démarrage.

Pour les acquisitions sur l'échantillon BU61, seuls les indents présentant une courbe sans « accident » ont été pris en compte ici. 120 essais ont été effectués sur quatre lignes. 71 essais d'indentation ont présenté une courbe avec un « accident » (pop-in, pile-up, fissuration, etc.) et ont donc été considérés comme invalides compte-tenu de l'objectif des présentes mesures ; ainsi, seuls 49 essais d'indentation sans accident ont été acquis. Parmi eux, 43 indentations avec une position connue ont été prises en compte dans cette étude pour la détermination de la dureté et du module de Young (6 indentations dans le Zy-4, 22 dans la zircone, et 15 dans le combustible).

L'anisotropie des matériaux et l'irradiation (avec la formation de défauts) peuvent impacter le coefficient de Poisson qui est un paramètre intrinsèque au matériau, c'est pourquoi on justifie ici les coefficients de Poisson utilisés pour cette étude :

- **Pour la gaine** : la phase en contact avec la zircone étant de l' α -Zr, le coefficient de Poisson prit ici est $\nu_{Zr} = 0,33$ qui correspond à celui de cette phase suivant [19] ;
- **Pour le combustible** : Terrani et al. [140] ayant montré qu'une variation de 25% du coefficient de Poisson ne conduisait qu'à une variation de 4% du module de Young calculé, il a été considéré ici que le coefficient de Poisson de l' UO_2 restait stable à $\nu_{UO_2} = 0,3$ [41] ;
- **Pour la zircone** : suivant les références [27–30], le coefficient de Poisson des phases monoclinique et quadratique de la zircone est d'environ 0,3. Dans cette étude, nous avons choisi de suivre le conseil de Pabst [30] qui recommande de prendre la valeur $\nu_{ZrO_2} = 0,31$ lorsque la composition exacte de la zircone n'est pas connue.

Les valeurs moyennes de dureté et de module de Young obtenues pour l'échantillon de zirconie vierge (Y-TZP) sont les suivantes : $\bar{H}_{Y-TZP} = 16,1$ GPa et $\bar{E}_{Y-TZP} = 258$ GPa.

4.2 Dureté et module de Young du BU61

La figure III.56 montre une image MEB de l'une des quatre lignes d'indentation réalisée à travers l'interface combustible-gaine de l'échantillon BU61. Les empreintes d'indentations des essais à charge constante (15 mN) sont indiquées par des flèches jaunes sur la figure III.57. La ligne d'indentation traverse l'interface PG avec une orientation presque parallèle à celle de la couche de zirconie afin d'acquérir un nombre significatif de points au sein de la couche de zirconie, en respectant un pas suffisant entre chaque indent afin de s'affranchir de l'interaction entre les empreintes. La couche de ZrO_2 a une épaisseur moyenne de $12 \mu m$ avec des circonvolutions qui s'étendent localement jusqu'à une épaisseur de $16 \mu m$. La périphérie du combustible présente une forte densité de cavités (bulles) qui est caractéristique de la HBS (fig. III.57). De plus, des microfissures ($1-5 \mu m$ de longueur) sont observées le long de l'interface $Zr|ZrO_2$.

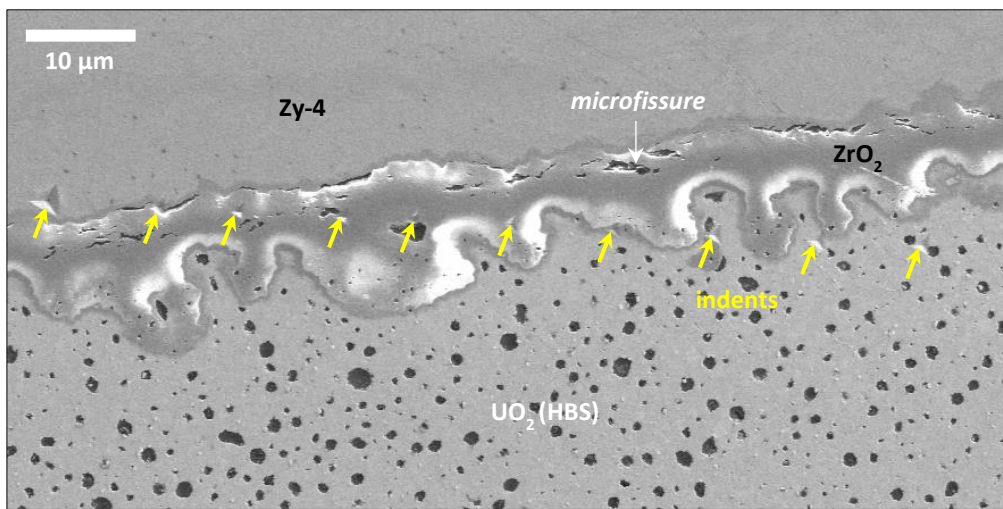


Figure III.56. Echantillon BU61 – Image MEB (SE) d'une ligne d'indentation à l'interface PG (charge appliquée de 15 mN).

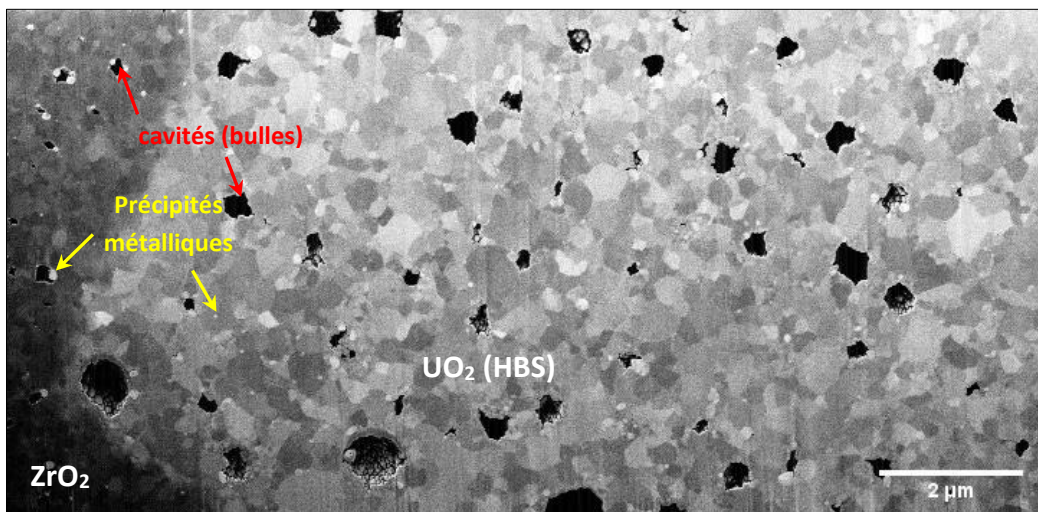


Figure III.57. Echantillon BU61 – Image MEB (SE) de la HBS à l'interface $ZrO_2|UO_2$ (image issue d'une séquence 3D).

La dureté et des modules de Young ont été déterminés à partir d'un traitement suivant le modèle d'Oliver et Pharr (cf. partie II.6.1.1) des courbes d'indentation acquises. Les valeurs calculées sont présentées sur la figure III.58 en fonction des positions d'indentation par rapport à l'interface $Zr|ZrO_2$.

Dans la gaine Zy-4 irradiée, une dureté moyenne de $\bar{H}_{Zr} = 4,2 \pm 1,0$ GPa et un module de Young moyen de 103 ± 12 GPa ont été mesurés. Ces valeurs mesurées sont relativement stables quelle que soit la distance à l'interface Zr|ZrO₂. Dans le combustible HBS, les mesures de dureté et de module de Young présentent des valeurs comprises respectivement entre 10,4 GPa et 14,4 GPa, et entre 138 GPa et 185 GPa. Ainsi, la valeur moyenne de dureté est $\bar{H}_{UO_2} = 12,6 \pm 1,1$ GPa et la moyenne du module de Young est $\bar{E}_{UO_2} = 164 \pm 12$ GPa. Dans la couche de zircone, à partir de l'interface Zr|ZrO₂, les mesures de dureté et de module de Young augmentent de façon continue, pour atteindre un plateau autour de 18 GPa et 174 GPa respectivement.

Les duretés moyennes obtenues à partir de l'analyse de la taille des indents (cf. partie II.6.1.1, Eq. II.14) sont : $\bar{H}'_{Zr} = 3,1 \pm 0,6$ GPa dans la gaine, $\bar{H}'_{ZrO_2} = 14,7 \pm 1,8$ GPa dans la zircone, et $\bar{H}'_{UO_2} = 9 \pm 1,4$ GPa dans le combustible. Dans chaque matériau, la mesure de dureté issue de la taille des indents est plus faible que celle déduite des courbes par la méthode de Oliver et Pharr (fig. III.59), avec un rapport $\bar{H}_{curve}/\bar{H}'_{indent}$ autour de 1,4, semblable pour les différents matériaux. L'évolution de la dureté issue de la taille des empreintes en fonction de la position est également similaire à celle issue du traitement des courbes d'indentation.

Les mesures dans la couche de zircone sont plus dispersées, par rapport aux mesures dans le Zr, et même dans l'UO₂. Cette dispersion est probablement due aux nombreux défauts de cette couche, tels que les bulles, les produits de fission et les microfissures, ainsi qu'à l'hétérogénéité du matériau, où différentes phases ont été observées (cf. partie III.3).

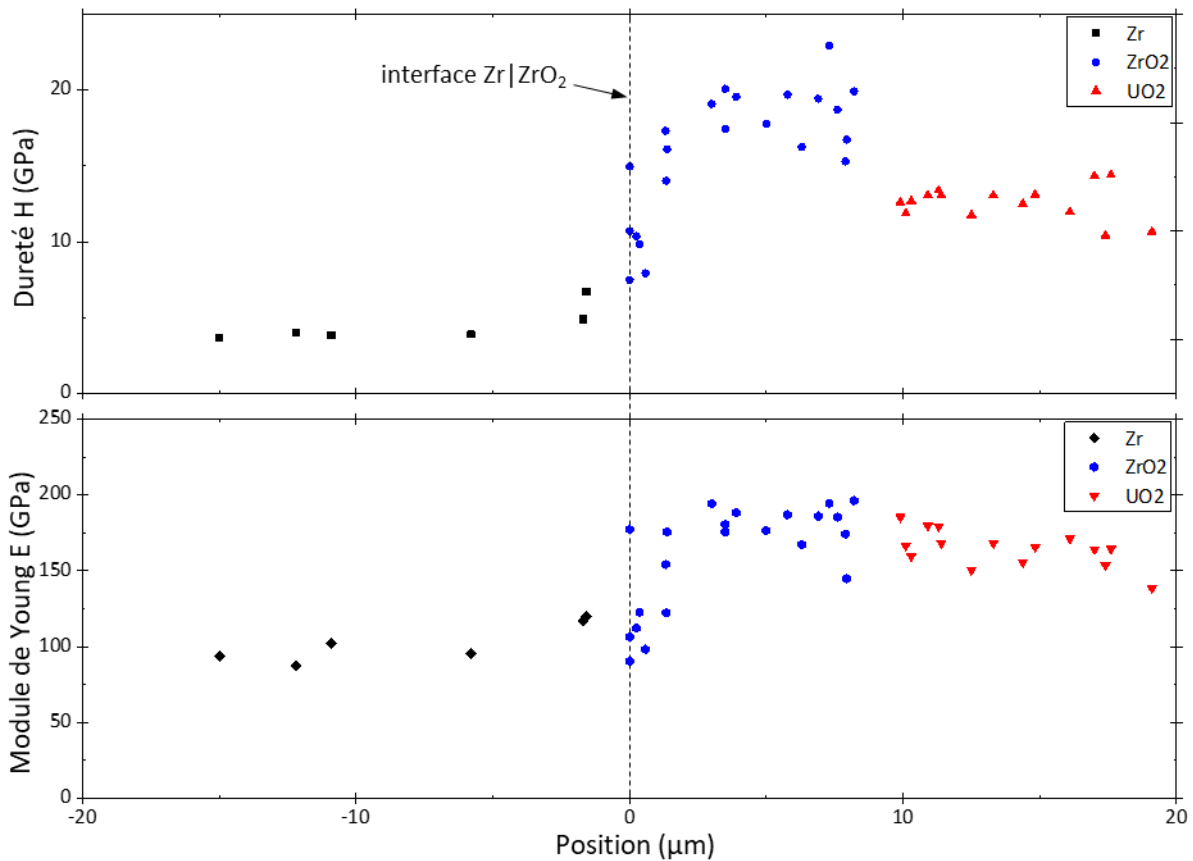


Figure III.58. Échantillon BU61 – Variations a) de la dureté et b) du module de Young pour chaque matériau le long de l'interface pastille-gaine (charge appliquée = 15 mN).

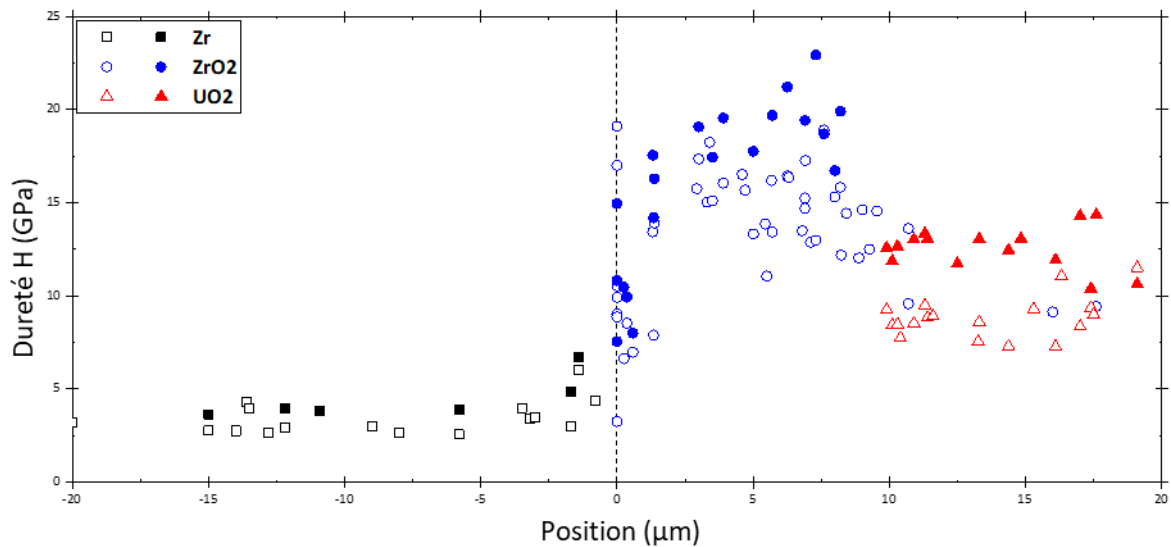


Figure III.59. Échantillon BU61 – Comparaison entre la dureté provenant des mesures de la taille de l'empreinte (symboles vides) et celle provenant des courbes (symboles pleins).

4.3 Conclusion de la partie

Des mesures de nanoindentation ont été réalisées à l'interface PG de l'échantillon BU61 et comparées aux mêmes mesures sur un échantillon non irradié de Y-TZP. L'objectif ici était d'étudier le changement des propriétés mécaniques à travers l'épaisseur de la couche de zircone au regard des caractérisations microstructurales préalablement réalisées. Ainsi, près de la gaine, la dureté de la zircone H_{ZrO_2} tend vers la dureté du zirconium H_{Zr} . Ensuite, la dureté de la zircone augmente significativement, jusqu'à atteindre un plateau au milieu de la couche de zircone, où la dureté maximale est obtenue. Suivant la même tendance, le module d'élasticité augmente progressivement dans la couche de zircone et atteint un plateau près de la périphérie du combustible.

5. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de présenter l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse. Ainsi, des échantillons à différents taux de combustion ont fait l'objet de caractérisations microstructurales 2D et 3D par MEB-FIB qui ont mis en évidence la complexité de la morphologie de la couche de zircone et de ses interfaces. En effet, il apparaît que l'on distingue quatre zones au sein de cette couche pourtant relativement restreinte en épaisseur et ce, quel que soit le taux de combustion. L'analyse des clichés de diffraction des électrons ont révélé que les phases monoclinique et quadratique se retrouvent sur toute l'épaisseur de zircone avec cependant une variation du rapport majoritaire/minoritaire. L'analyse des microstructures permet donc d'observer zone par zone que :

- **Zone A** : à l'interface $Zr|ZrO_2$ (d'une épaisseur entre 0,8 et 1,4 μm), la zircone présente des grains colonnaires de phase monoclinique s'étendant radialement avec des grains équiaxes nanométriques minoritaires (de phase quadratique) et des microfissures.
- **Zone B** : cette zone d'une épaisseur moyenne de 1,2 μm , est composée de grains équiaxes nanométriques majoritairement monoclinique.
- **Zone C** : composée d'un mélange de grains de taille moyenne et de grande taille majoritairement quadratique, il s'agit d'une zone intermédiaire.

- **Zone D** : à l'interface $ZrO_2|UO_2$, les circonvolutions de la zircone (constituant le reste de la couche de zircone) sont composées de grains réguliers de taille moyenne en majorité de phase quadratique, et sont implantées par de nombreux produits de fission sous forme de précipités métalliques et de bulles.

La combinaison des techniques MEB-FIB, microsonde et EDX ont permis d'acquérir de nouvelles informations sur les PF. En effet, les PF implantés se présentent sous différentes formes : certains éléments sont dissous dans la matrice tandis que d'autres constituent des systèmes en trois parties (bulle, coque, et particules métalliques en couronne). Les caractérisations chimiques de la zircone par microsonde et EDX ont montré que chaque élément prend une place particulière dans ces systèmes :

- **les éléments métalliques précipitent et s'agglomèrent** : **Mo, Tc, Ru et Rh** de manière préférentielle et **Pd et Sn** (ce dernier étant un élément d'alliage de la gaine),
- **l'iode et le césium** se déposent sur les parois des cavités formant une **coque en périphérie**,
- **le Xe** forme des bulles disposées en trois populations : en **sub-nanobulles** dans les grains et le long des joints de grain, en **nanobulles de plus grandes** dimensions accrochées aux précipités métalliques, et en **bulles de plusieurs dizaines à centaines de nanomètres** faisant partir des systèmes décrits précédemment.

CHAPITRE IV

DISCUSSIONS

Ce chapitre est dédié à la discussion des résultats précédemment exposés et leur confrontation à différents modèles existants. Pour ce faire, trois parties sont proposées s'articulant autour de l'interface pastille-gaine : la première partie s'intéresse à la zircone elle-même, la deuxième, aux propriétés mécaniques de l'interface PG, et enfin la troisième partie porte plus spécifiquement sur l'interaction entre la zircone et le combustible.

1. La zirconie

La zirconie est le cœur de ce travail. Cette partie s’applique à l’examiner sous toutes les coutures.

1.1 Croissance de la zirconie

Au niveau de l’interface PG, la gaine est oxydée par diffusion de l’oxygène provenant du combustible UO_2 . La formation de zirconie à la surface du zirconium est une oxydation anionique, c’est-à-dire qu’elle se produit au niveau de l’interface métal/oxyde (M/O) par migration des ions oxygènes O^{2-} au travers de la couche d’oxyde. Ce déplacement anionique est un phénomène diffusif. La diffusion de l’oxygène a, de fait, été largement étudiée dans le cadre des recherches sur l’oxydation des alliages de zirconium.

Le dioxyde d’uranium se décompose au niveau de l’interface milieu oxydant/zirconie, puis les ions O^{2-} diffusent à travers l’oxyde, en volume et le long de court-circuit (tels que les joints de grains, les pores, etc.), jusqu’à atteindre l’interface M/O et à oxyder le métal, ce qui entraîne la croissance de l’oxyde (vers le métal) [32,41].

La diffusion des O^{2-} se fait via le réseau lacunaire de l’oxyde ; en effet, les ions oxygènes ayant un diamètre atomique trop important pour une diffusion interstitielle, ils migrent à travers la couche d’oxyde, grâce aux lacunes (V) issues de l’oxydation du métal.

L’oxydation du zirconium est de ce fait limitée par la diffusion de l’oxygène. De nombreux auteurs se sont penchés sur la diffusion de l’oxygène à travers la zirconie afin de comprendre les mécanismes de formation de la zirconie [8,45,70,174–181]. Le modèle de croissance de la zirconie interne proposé par J.-B. Minne [8] s’appuie sur deux grandes étapes (fig. IV.1) :

1. La formation locale de zirconie sous forme d’îlots de $5 \mu m$ d’épaisseur au niveau de zones de contact pastille-gaine,
2. La croissance lente de la zirconie jusqu’à $10-15 \mu m$ d’épaisseur liée à la diffusion de l’oxygène dans la couche de zirconie déjà formée. Cette formation s’accompagne d’une expansion liée au changement de volume lors de la transformation $Zr-ZrO_2$ (rapport de Pilling-Bedworth valant 1,56).

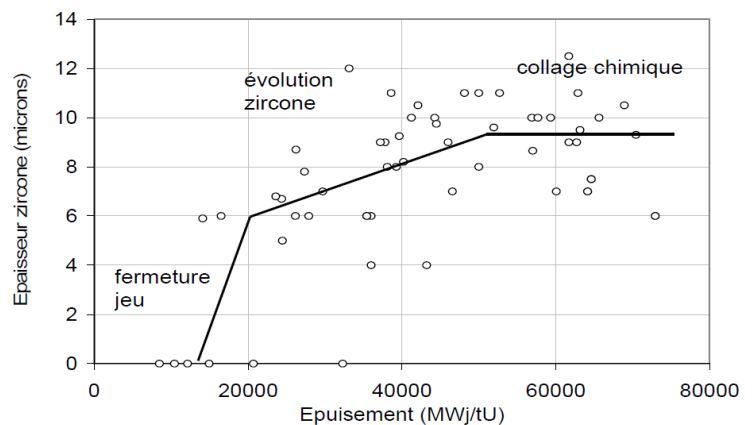


Figure IV.1. Représentation schématique de la cinétique de croissance de la zirconie interne [12].

Selon Minne, et en estimant que l’épaisseur de zirconie ($< 20 \mu m$) est très faible par rapport à celle de la gaine ($> 500 \mu m$), on peut considérer que le problème peut être représenté par la diffusion d’une unique espèce mobile (l’oxygène) dans un milieu semi-infini 1D (la gaine) avec une interface mobile (interface M/O). Cette vision permet ainsi de négliger le rayon de courbure de l’interface. Trois équations régissent alors la croissance de la zirconie :

- **La diffusion de l’oxygène :**

1. Diffusion de l’oxygène **dans la couche de zirconie** (d’épaisseur variable $e(t)$ telle que $0 < x < e(t)$) :

$$\frac{\partial c_{ox}(x, t)}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 c_{ox}(x, t)}{\partial x^2} \quad (IV. 1)$$

Avec l'épaisseur de zircon $e(t)$, c_{ox} la concentration en oxygène dans la zircon et D_{ox} le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircon.

2. Diffusion de l'oxygène **dans la couche de zirconium non-oxydé** ($x > e(t)$) :

$$\frac{\partial c_{met}(x, t)}{\partial t} = D_{met} \frac{\partial^2 c_{met}(x, t)}{\partial x^2} \quad (IV.2)$$

Avec c_{met} la concentration en oxygène dans le métal et D_{met} le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal.

A noter que les coefficients de diffusion sont supposés ne dépendre que de la température.

- La **conservation de la masse d'oxygène** à l'interface zircon/métal :

$$(c_2 - c_1) \frac{de}{dt} = -D_{ox} \left(\frac{\partial c_{ox}(x, t)}{\partial x} \right)_{e+\delta x} + D_{met} \left(\frac{\partial c_{met}(x, t)}{\partial x} \right)_{e-\delta x} \quad (IV.3)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\begin{aligned} c_{met}(+\infty, t) &= c_{met}(x, 0) = c_0 \\ c_{met}(e, t) &= c_1 \text{ à l'interface Zr|ZrO}_2 \text{ (côté Zr)} \\ c_{ox}(e, t) &= c_2 \text{ à l'interface Zr|ZrO}_2 \text{ (côté ZrO}_2\text{)} \\ c_{ox}(0, t) &= c_3 \text{ à l'interface ZrO}_2\text{|UO}_2 \end{aligned}$$

Soit ici [7] :

$$\begin{aligned} c_0 &= 0 \\ c_1 &= 464 \text{ kg. m}^{-3} \\ c_2 &= 2242 \text{ kg. m}^{-3} \\ c_3 &= 2277 \text{ kg. m}^{-3} \end{aligned}$$

Avec les coefficients de diffusion de l'oxygène suivants pour des températures inférieures à 700°C :

$$D_{ox} = 1,05.10^{-3} \exp\left(-\frac{122591}{RT}\right) [175]$$

$$D_{met} = 6,61.10^{-2} \exp\left(-\frac{184096}{RT}\right) [177]$$

L'évolution de l'épaisseur de zircon avec le temps est donnée par : $e(t) = 2\gamma\sqrt{D_{ox}t}$ (IV.4)

Où γ est solution de l'équation suivante :

$$\frac{c_3 - c_2 \exp(-\gamma^2)}{c_2 - c_1 \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\gamma)} - \frac{c_1 - c_0 \exp(-\gamma^2 \phi^2)}{c_2 - c_1 \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\gamma \phi)} = 0 \quad (IV.5)$$

Avec $\phi^2 = \frac{D_{ox}}{D_{met}}$.

En prenant en compte le changement de volume existant entre le Zr et le ZrO₂, il faut alors appliquer le rapport de Pilling-Bedworth à l'épaisseur de la zircon, de sorte que :

$$e_{ZrO_2}(t) = e(t)(1 + \varepsilon_{rr}) \quad (IV.6)$$

Avec $\varepsilon_{rr} = 0,43$ issu du tenseur de déformation de transformation de phase utilisé pour la zircon interne [8].

Le calcul de l'épaisseur de la zirconite a été réalisé pour une température constante de 400°C et après fermeture du jeu pastille-gaine (qui intervient environ 500 jours après l'introduction en réacteur). En comparant les épaisseurs de zirconite données par ces différents modèles aux épaisseurs moyennes de zirconite mesurées sur nos échantillons, on peut observer des tendances similaires du bon ordre de grandeur comme le montre la figure IV.2, avec une croissance très rapide de la zirconite au début de la fermeture du jeu. Les points de mesure intègrent la variabilité de l'épaisseur mesurée de la couche de zirconite (selon la zone de la périphérie de la pastille) et l'incertitude sur l'instant de fermeture du jeu (de l'ordre de plus ou moins 100 jours⁸).

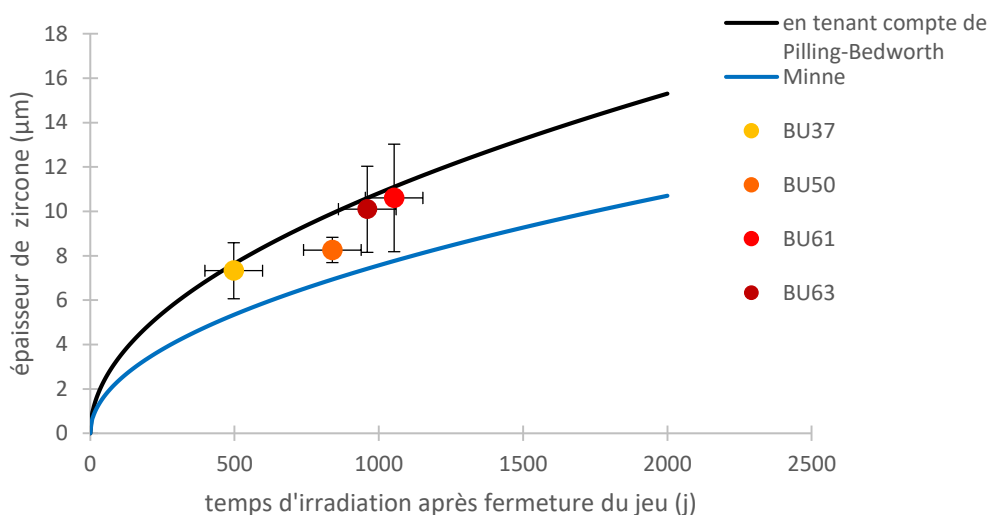


Figure IV.2. Croissance de la zirconite en fonction du temps à partir de la fermeture du jeu pastille-gaine.

L'expansion de la zirconite est possible au début de sa formation car elle est peu contrainte mécaniquement, ce qui n'est pas le cas ensuite. Ceci expliquerait que les mesures d'épaisseur de zirconite en réacteur soient rarement inférieures à 5 µm.

Les modèles proposés ici sont à température et pression constantes, ce qui ne correspond pas à la réalité en REP (les variations de température et de pression attendues sont néanmoins faibles). Ils ne tiennent pas compte non plus de l'irradiation, connue pour accélérer le processus d'oxydation en raison de la création de défauts lacunaires [182] qui favorisent la diffusion de l'oxygène à travers la couche de zirconite [180].

1.2 Taille et forme des grains

1.2.1 Comparaison avec la littérature

Le développement de la zirconite interne est mécaniquement limité par le combustible en contact avec elle, ce qui conditionne sa croissance (le combustible est la source d'oxygène). Néanmoins, plusieurs similitudes peuvent être observées entre les couches de zirconite interne et externe à l'interface Zr|ZrO₂. L'oxyde « ordinaire » (issu de la corrosion aqueuse du Zr) présente une microstructure avec un mélange de petits grains de type équiaxe, et des grains colonnaires [10,67,100,102–108] ; et cette microstructure spécifique peut être observée quel que soit le type d'irradiation (électronique, ionique ou neutronique) [67,102–104,110]. Par ailleurs, l'interface M/O dans des échantillons d'alliage de zirconium oxydé en autoclave étudiés par Liao et al. [105] a montré de petits grains équiaxes (diamètre de plusieurs dizaines de nanomètres) et des grains colonnaires (longueur ~100 nm). Hu et al. [102] ont comparé de la zirconite formée en autoclave sous

⁸ L'incertitude sur la fermeture du jeu pastille-gaine est liée à la variabilité des historiques de puissance et à la cinétique de fluage d'irradiation différente de la gaine entre le Zy-4 pour le BU61, et le M5_{FRAMATOME} pour les BU50 et BU63.

irradiation par des ions avec de la zirconite externe provenant d'une gaine en Zr-1%Nb irradiée pendant environ un an dans un REP. Dans ces deux expériences, la zirconite présente des grains colonnaires allongés dans le sens de la croissance de la couche d'oxyde jusqu'à 200-300 nm de longueur et 50-70 nm de largeur, ainsi que de nombreux petits grains équiaxes de 40-50 nm de diamètre. Garner et al. [110] qui ont comparé les effets de l'irradiation sur des échantillons de Zy-2 oxydés (irradiation par protons et irradiation en réacteur nucléaire atteignant des taux de combustion de 35 et 50 GWj/tU respectivement), ont observé des grains colonnaires de 200-300 nm de long et 50 nm de large, et des grains équiaxes de 50 à 100 nm de diamètre. Toutes ces observations sont cohérentes avec la présente étude : dans chaque échantillon BU37, BU50 et BU61, la zone A à l'interface Zr|ZrO₂ présente des grains colonnaires à une profondeur de ~ 1 µm d'épaisseur avec une longueur variable entre 200 et 700 nm, et une largeur entre 60 et 90 nm.

Les petits grains équiaxes sont les premiers à se former à l'interface M/O. Certains croissent selon une orientation préférentielle conduisant à la formation de grains colonnaires. La structure colonnaire peut s'expliquer par l'orientation des grains d'oxyde les plus récents, qui est probablement contrôlée d'une part, par l'orientation du substrat métallique (épaisseur enrichie en oxygène, c'est-à-dire le substrat α-Zr(O)) selon une relation d'épitaxie à l'interface M/O, et d'autre part, par le développement de contraintes liées à l'oxydation elle-même. Après une croissance de l'oxyde de quelques dizaines de nanomètres, la nucléation suivant l'orientation du substrat métallique devient minimale et de nouvelles orientations des grains apparaissent (déstabilisation de la structure colonnaire en grains nanométriques équiaxes), cette fois-ci dictée par les contraintes locales. A ce stade, le métal est fortement contraint et l'orientation de l'oxyde n'est plus contrôlée par l'orientation des grains d'α-Zr (de la gaine), mais par les contraintes au sein du substrat [99,101].

Cizak et al. [127] ont étudié un échantillon provenant du même crayon combustible que l'échantillon BU61, mais avec un taux de combustion moyen section inférieure (58,7 GWj/tU) et avec des circonvolutions atteignant 15 à 20 µm d'épaisseur (l'échantillon est issu d'une section différente du crayon). Ils ont noté que la zone de zirconite en contact avec le combustible était la seule des trois phases observées à contenir des précipités métalliques de PF en quantité significative ; elle présentait également des diamètres de grains compris entre 200 et 800 nm, ce qui est cohérent avec la zone D et une partie de la zone C identifiées dans notre étude. Ils ont également identifié une phase intermédiaire constituée de grains plus petits (100-200 nm). La dernière zone en contact avec la gaine était composée de très petits grains, avec des diamètres inférieurs à 100 nm, ce qui suggère qu'il pourrait s'agir d'une zone à grains équiaxes (correspondant à la zone B avec une partie de la zone A de notre étude). Grâce à l'amélioration de la méthodologie de notre étude, il a été possible de confirmer l'existence de grains colonnaires près de l'interface Zr|ZrO₂. Lach et al. [114] a considéré un échantillon à fort taux de combustion (~ 70 GWj/tU) et a également distingué trois zones dans la couche de zirconite (se présentant sous la forme de circonvolutions d'environ 15 µm). Comme Cizak et al. [127], ils ont montré que les PF étaient exclusivement présents dans la couche de ZrO₂ en contact avec UO₂. Ils ont également mis en évidence la même distribution de tailles de grain au sein de l'épaisseur de la couche de zirconite. Plus précisément, les premiers 5,5-6 µm de zirconite en contact avec le combustible (correspondant à la zone implantée par les PF) sont composés de grains réguliers dont la taille est de 261 ± 13 nm. Au-delà de cette région, il existe une zone de transition avec des grains plus petits sur une distance de 1,5-2 µm et comprenant un mélange de deux types de grains, une population avec un diamètre moyen de 226 ± 11 nm, et une population avec un diamètre moyen de 167 ± 8 nm. Les derniers microns de zirconite près de l'interface de gaine sont presque exclusivement composés de grains de taille inférieure à 100 nm, avec quelques grains d'environ 160 nm de diamètre, ce qui est en accord avec Cizak et al. [127] et ce qui a été observé dans la zone B de cette étude. Les tailles de grain identifiées dans notre travail et dans ces études sont rapportées dans le tableau IV.1. Toutes les mesures sont cohérentes avec ces deux études. Globalement, il apparaît que la taille des grains dans la couche de zirconite diminue de l'interface du combustible vers la gaine, proportionnellement

à la concentration des défauts induits par l'irradiation. Lach et al. [114] attribuent le gradient de taille de grain à l'endommagement par irradiation et au taux d'endommagement, ce qui peut favoriser la croissance des grains avec l'augmentation de la concentration en lacunes. En effet, la surconcentration en lacunes permet d'augmenter le transfert de masse vers les joints de grains (qui croissent), ce qui entraîne une augmentation de la taille des grains. Bien que la zone B soit hors de portée de l'implantation de PF, la taille des grains y reste faible malgré les conditions (P,T) à travers la couche de zircone [114]. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'absence de lacunes d'oxygène maintient cette petite taille de grain [114,183].

Plusieurs auteurs ont observé une croissance des grains sous irradiation dans une couche de zircone [67,103,183]. Zhang et al. [183] ont étudié la croissance des grains d'échantillons de zircone cubique nanocristalline sous irradiation ionique ; ils ont observé que la taille des grains augmentait de 200 à 560 % par rapport à la taille initiale. Cette croissance est attribuée à une instabilité mécanique aux joints du grain due à la migration des défauts induits par l'irradiation. Une comparaison zone par zone de la microstructure entre BU37 et BU61 montre que chaque zone présente le même type de grains avec des tailles équivalentes. Dans la zone A, la taille des grains est équivalente pour les échantillons BU37 et BU61. La taille des grains dans la zone B semble augmenter de ~ 70 à 85 nm avec le taux de combustion (+ 21%). Dans la zone C, les grains moyens sont relativement stables entre BU37 et BU61 (~180 à 210 nm respectivement), tout comme les gros grains, qui ne varient que de ~ 420 à ~ 510 nm. Dans la zone D (zone implantée en PF), la taille des grains est stable avec le taux de combustion, montrant des diamètres moyens de 254 nm et 260 nm respectivement pour BU37 et BU61. Cet écart est inclus dans notre incertitude de mesure (environ ± 30 nm), ce qui ne semble pas montrer un effet du taux d'irradiation sur la croissance des grains tout au moins au-delà d'un certain taux.

Enfin, il faut remarquer que les épaisseurs des zones A, B et C semblent être relativement stables quel que soit le taux de combustion, alors que la zone D s'étend avec le développement des circonvolutions.

Tableau IV.1. Comparaison des tailles de grains et phases au sein de la zircone avec la littérature. La proportion de chaque phase l'une par rapport à l'autre est indiquée par M = majoritaire et m = minoritaire.

Référence Echantillon	Taux moyen crayon (GWj/tU)	Taux local* (GWj/tU)	Zone (Zr → UO ₂)	Phases de ZrO ₂ (Zr → UO ₂)	Taille de grain (nm) [min-max]	Epaisseur de la zone (μm)
BU37	37	16	A	α-ZrO ₂ (M) β-ZrO ₂ (m)	210-680 40-120	0,6-1,2
		19,5	B	α-ZrO ₂ (M) β-ZrO ₂ (m)	40-120	0,5-1,2
		25	C	α-ZrO ₂ (m) β-ZrO ₂ (M)	70-385 250-580	1,7-3
		31	D	α-ZrO ₂ (m) β-ZrO ₂ (M)	100-380	0,6-3
Ciszak et al. [127]	59		A + B	β'-ZrO ₂	<< 100	1,3-4,2
			B + C	α-ZrO ₂	100-200	0,8-2,5
			C + D	β-ZrO ₂	200-800	2,2-12
BU61	61	7	A	α-ZrO ₂ (M) β-ZrO ₂ (m)	200-630 40-200	0,7-1,4
		25	B	α-ZrO ₂ (M) β-ZrO ₂ (m)	40-200	0,8-1,7
		42	C	α-ZrO ₂ (m) β-ZrO ₂ (M)	70-490 180-750	1,3-3,6
		75	D	α-ZrO ₂ (m) β-ZrO ₂ (M)	100-420	4-9,8
Lach et al. [114]	70		B	α-ZrO ₂	160-180	*
			C	α-/β-ZrO ₂	210-240	1,5-2
			C + D	β-ZrO ₂	250-270	5,5-6

* absence d'information.

+ le taux de combustion local est ici estimé à partir des données microsonde par extrapolation de la concentration en Nd suivant la position.

1.2.2 Evolution des grains équiaxes

On s'intéresse dans cette partie à la **distribution des tailles des grains équiaxes** au sein de la couche de zircone (**zones B, C et D**) et du combustible en contact.

L'échantillon BU37 présente une épaisseur de zircone très fine (4-6 μm en moyenne). La figure IV.3 montre la distribution des tailles de grains équiaxes pour chaque zone caractéristique au sein de la zircone. Les grains nanométriques de la zone B sont régulièrement distribués en taille entre 40 et 110 nm hormis un pic de nombre de grains ayant un diamètre compris entre 60 et 70 nm. Ils sont répartis spatialement de manière homogène. Les zones C et D présentent des distributions en taille assez semblables entre 80 et 600 nm pour la zone C, et 80 à 520 nm pour la zone D : on peut néanmoins constater que la zone C montre une évolution

de la taille de grains qui croit de la bordure de la zone B vers la limite avec la zone D, où sont observés les plus gros grains de la couche (cf. fig. III.3). Ce gradient de taille confère un caractère transitoire à cette zone C.

Les quelques grains restructurés d'UO₂ montrent quant à eux une dispersion assez étendue avec peu de variations de densités dans les tailles (distribution relativement homogène des gammes de taille).

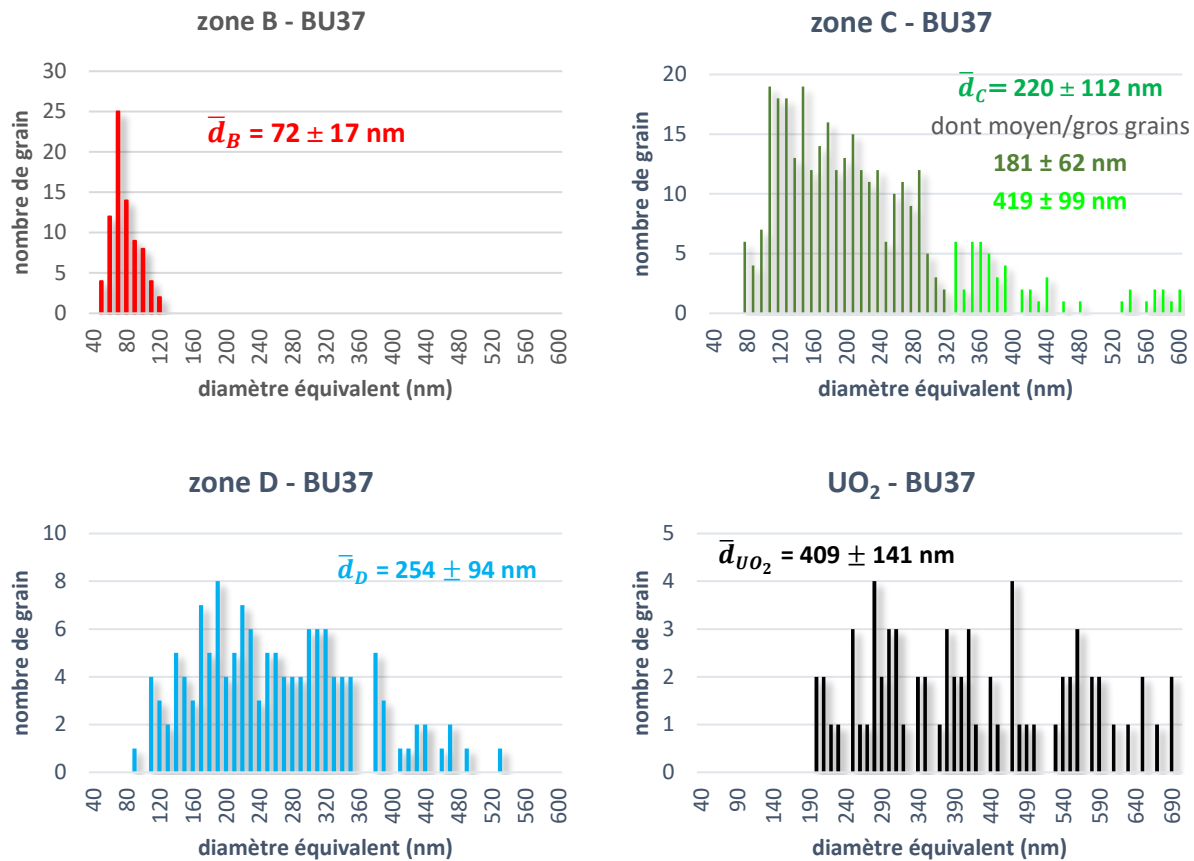


Figure IV.3. Distributions des tailles de grains équiaux pour chaque zone de la zircone de l'échantillon BU37.

La distribution des tailles de grains équiaux pour chaque zone de l'échantillon BU61 (fig. IV.4) permet de mieux se rendre compte de l'évolution de la microstructure au sein de la couche de zircone (cf. fig. III.5). Ainsi, on observe très clairement une distribution entre 25 et 160 nm en forme de gaussienne pour les grains nanométriques de la zone B. Comme dans l'échantillon BU37, les zones C et D présentent des distributions très semblables plutôt de type « gaussienne » ; la différence réside dans l'évolution spatiale des tailles de grains. En effet, cet échantillon confirme que la zone C est une zone de transition dans laquelle un gradient de taille est observé : les grains croissent de la limite avec la zone B vers la bordure de la zone D (limite d'implantation des PF), où sont observée les plus gros grains de la couche.

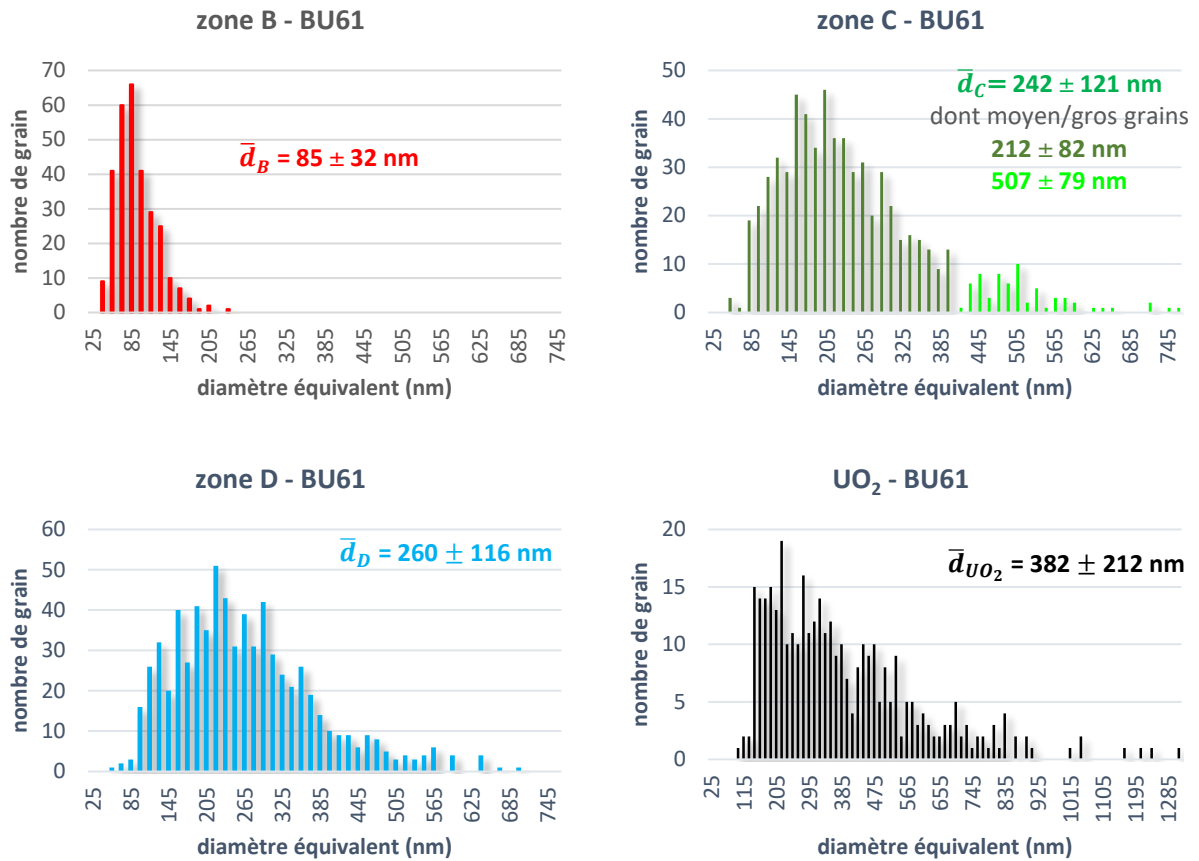


Figure IV.4. Distributions des tailles de grains équiaxes pour chaque zone de la zircone de l'échantillon BU61.

Si l'on compare maintenant les échantillons BU37 et BU61 zone par zone, on peut constater que les diamètres moyens sont relativement proches, suggérant une certaine stabilité, bien que les DCE moyens augmentent très légèrement de l'échantillon moyennement irradié à celui à fort taux, ce qui semble aller dans le sens de la littérature sur la croissance des grains équiaxes de la zircone externe avec l'irradiation [67,103]. On observe néanmoins qu'il existe des différences de distribution pour les zones B et le combustible, tandis que les zones C et D montrent des similitudes entre les deux échantillons :

- **Zone B** : la distribution des tailles de grain dans cette zone de l'échantillon BU37 est régulière, excepté un pic très net tandis que pour la même zone dans l'échantillon BU61, une distribution plus « gaussienne » est observée.
- **Zone C** : comme évoqué précédemment, cette zone est une zone de transition microstructurale entre les zones B et D. Les histogrammes des deux échantillons montrent une distribution en forme de gaussienne centrée autour de 220-240 nm, et une double distribution pour les gros grains en bien moindre quantité, qui forment la limite avec la zone D.
- **Zone D** : les distributions des tailles de grain pour les deux échantillons sont très proches avec une dispersion légèrement plus étendue pour le BU61 de 55 nm à 700 nm (circonvolutions plus étendues), contre 89 nm à 526 nm dans le BU37. Quel que soit le taux de combustion, l'implantation des PF semble conduire à une taille de grain « optimale » de la zircone autour de 257 nm en moyenne.
- **UO₂ (HBS)** : la distribution des tailles de grains d'UO₂ restructurés accrochés à la zircone dans l'échantillon BU37 est assez « clairsemée » : on ne trouve aucun grain de taille inférieure à 190 nm de diamètre, et leur nombre par classe de taille est assez stable jusqu'à 700 nm de diamètre. Cela peut s'expliquer par le faible nombre de grains accrochés, puisqu'il s'agit des prémices de la restructuration

du combustible. Dans l'échantillon BU61 en revanche, l' UO_2 en contact avec la zirconite est totalement restructuré (HBS), et présente une large distribution allant de 90 à 1310 nm de diamètre.

Il est important de souligner deux effets qui peuvent grandement impacter ces distributions. Premièrement, il s'agit de mesures planes et il n'est pas impossible qu'une reconstruction 3D des grains pourrait mettre au jour des formes de grains telles que leur diamètre équivalent sphérique (DSE) pourrait complètement changer les valeurs (on peut tout à fait imaginer que les petits grains observés puissent être une section d'un grain plus grand). Deuxièmement, il faut considérer que seules quelques images ont été analysées dans cette étude, et il serait nécessaire de réaliser des analyses complémentaires afin de renforcer ces premiers résultats.

1.3 Structure de la zirconite

1.3.1 Phases

L'analyse par diffraction électronique de lames issues de deux échantillons à moyen et fort taux de combustion a révélé la présence des phases monoclinique et quadratique au sein de la couche de zirconite. Ces deux phases coexistent dans les différentes zones mais on observe systématiquement qu'une des deux phases est nettement minoritaire par rapport à l'autre. Ainsi, les grains colonnaires majoritaires à l'interface avec la gaine dans la zone A sont de phase monoclinique tandis que les grains nanométriques équiaxes dans cette zone sont de phase quadratique et inversement dans la zone D, la phase quadratique est largement majoritaire.

Lors de l'étude de deux échantillons irradiés, Cizak et al. [127] ont révélé une succession de phases, de la gaine vers le combustible : quadratique endommagé β - ZrO_2 , monoclinique α - ZrO_2 et quadratique β - ZrO_2 (petits grains similaires aux observations de Hu et al. [102] et Liao et al. [105]). Ils ont observé que la zirconite interne était systématiquement implantée par des PF issus de la périphérie de la pastille combustible dans les premiers microns en contact avec UO_2 (jusqu'à près de 10 μm au niveau des circonvolutions les plus étendues), correspondant à la zone D dans notre étude. Lach et al. [114] et Liu et al. [184] ont également distingué trois zones dans la couche de zirconite. Ils ont observé successivement les phases suivantes, de la gaine vers l' UO_2 : α - ZrO_2 , un mélange hétérogène d' α -/ β - ZrO_2 , et β - ZrO_2 en contact avec le combustible. Comme Cizak et al. [127], les PF sont exclusivement observés dans la zirconite quadratique en contact avec l' UO_2 .

La présence de la phase quadratique peut être corrélée à un effet de l'irradiation. Gibert et al. [77] ont examiné les effets de l'irradiation sur la zirconite, en particulier la transformation monoclinique-quadratique. Des irradiations ioniques ont ainsi été réalisées sur de la zirconite monoclinique (en utilisant du Zircaloy-4 commercial oxydé) et sur des échantillons de combustible nucléaire irradiés en REP de 1 à ~ 5 ans. Leur étude montre que l'irradiation ionique favorisait toujours la transformation partielle de l' α - ZrO_2 en β - ZrO_2 . De plus, ils ont observé une couche de zirconite continue de 8 μm d'épaisseur au niveau de l'interface PG dans l'échantillon à taux de combustion intermédiaire, qui était entièrement composée de β - ZrO_2 . Plus récemment, Cizak et al. [127] ont mis en évidence la transformation d'une structure monoclinique en une structure quadratique dans des échantillons de Zy-4 oxydés jusqu'à une épaisseur de zirconite d'environ 4 μm puis irradiés par des ions. Par ailleurs, différentes études réalisées sur de la zirconite externe [102,105] indiquent que la zirconite est formée de grains colonnaires monocliniques avec de nombreux petits grains équiaxes quadratiques à l'interface M/O. Simeone et al. [78,79] ont étudié le rôle joué par les lacunes d'oxygène (les principaux défauts induits par l'irradiation) dans la transformation monoclinique $\alpha \rightarrow$ quadratique β sous irradiation ionique. Leurs travaux ont confirmé l'influence décisive des lacunes d'oxygène et le fait que la proportion de β - ZrO_2 dépend de plusieurs paramètres directement liés à l'irradiation : le type d'ions, leur énergie incidente et leur fluence [80]. Les ions de faibles énergies semblent endommager le sous-réseau cationique de la zirconite. Le désordre généré associé à l'apport d'énergie des ions permet aux cations Zr^{4+} d'occuper des sites interstitiels inoccupés et normalement inaccessibles dans le réseau cristallin, ce qui conduit à la structure quadratique

[78,82]. De plus, les lacunes d'oxygène et les cations Zr^{4+} interstitiels induisent un champ de contraintes locales au sein du réseau. La déformation induite dans l' α - ZrO_2 abaisserait la température critique de changement de phase, conduisant à la formation de β - ZrO_2 [79]. La stabilisation de la phase quadratique serait donc due au nombre de défauts induits par les cascades de déplacement liées à l'irradiation. Ceci établit clairement le rôle de l'endommagement, et confirme l'effet de l'irradiation dans la transition de phase de la zirconne.

Lach justifie la présence majoritaire de la phase monoclinique à proximité du métal par la très faible teneur en PF implantés combinée au mécanisme de corrosion (oxydation anionique à l'interface M/O) [114]. Au-delà de la zone limite d'implantation des PF, la zirconne ne subit qu'une irradiation par neutrons et particules γ , ce qui implique que le taux d'endommagement est inférieur au taux de recombinaison (élimination des nouveaux défauts). Par conséquent, il est trop faible pour stabiliser la phase quadratique ou conduire à la croissance des grains, favorisant ainsi la phase monoclinique. C'est ainsi que le front d'oxydation se déplace lors de la croissance de la couche de zirconne, s'éloignant de la zone d'implantation des produits de fission. La phase quadratique n'étant plus influencée par les effets stabilisateurs des PF, la phase monoclinique apparaît donc majoritaire [114,127]. A l'interface $Zr|ZrO_2$, la présence de la phase β - ZrO_2 peut être observée : de manière similaire à ce qui est relevé à l'interface M/O [127] de la zirconne externe. Cette phase β - ZrO_2 peut être stabilisée par les contraintes de compression [100,101,105,128], les éléments d'alliages issus de la gaine [102,110,131], ou encore la taille des grains [129].

De plus, la taille des grains de β - ZrO_2 diminue proportionnellement à la concentration des défauts induits par l'irradiation. La taille des grains serait influencée par le taux de dommages, ce qui pourrait contribuer à la stabilisation de la phase quadratique. Bien que la zone intermédiaire ne contienne pas de précipités de PF, il y a des grains de zirconne quadratique ; cette observation peut être expliquée par un taux d'irradiation suffisant qui stabilise la phase β - ZrO_2 , malgré une faible implantation de PF à une telle distance [114,127].

L'ensemble des résultats des travaux [114,127,184] sont cohérents avec les résultats des analyses des lames BU37 et BU61 présentés dans le chapitre III (parties III.1.1 et III.2.2). Les nuances observées peuvent s'expliquer par l'utilisation de techniques expérimentales différentes (spectroscopie Raman pour Cizsak et al. [127]). Néanmoins, on observe que, quel que soit le taux de combustion, la microstructure de la zone A est similaire à celle de la zirconne externe avec des phases α - ZrO_2 (grains colonnaires) et β - ZrO_2 (petits grains équiaxes à l'interface $Zr|ZrO_2$). La microstructure de la zone B est cohérente avec un mélange de petits grains équiaxes de phases quadratique et monoclinique (cette dernière étant majoritaire). La zone C est une couche intermédiaire avec un mélange de petits grains de α - ZrO_2 et de plus gros grains de β - ZrO_2 (qui deviennent majoritaires). Enfin, la zone D en contact avec le combustible est une couche de phase majoritairement quadratique, stabilisée par l'implantation des PF.

Il est toutefois nécessaire de mentionner que les résultats issus de la technique de diffraction électronique sur lame mince peuvent être légèrement biaisés en raison d'artefacts liés au procédé de fabrication par FIB. En effet, des études ont montré que deux phénomènes antagonistes peuvent être induit par ce type de préparation :

- l'implantation d'ions Ga^+ dans la lame peut entraîner la transformation de la phase monoclinique en phase quadratique de la zirconne [110,185] : ce problème peut-être anticipé en utilisant l'énergie adéquate lors du micro-usinage, soit une tension d'accélération de 2 kV comme c'est notre cas (cf. partie II.4.2.3), de façon à minimiser l'implantation en gallium dans l'épaisseur de la lame. Un nettoyage des lames au PIPS II permet également de réduire encore la potentielle contamination de surface.

- la relaxation des contraintes internes due à la géométrie de la lame peut conduire à la transformation de la phase quadratique en phase monoclinique [132], particulièrement en bordure de lame où elle est la plus fine (jusqu'à 10 nm d'épaisseur).

1.3.2 Paramètres de maille

A partir des clichés de diffraction électronique acquis sur les lames issues des échantillons BU37 et BU61, des paramètres de maille indicatifs ont été estimés. Tout échantillon confondu, on constate que :

- la phase monoclinique présente des paramètres de maille suivant : $a_m = 5,233 \pm 0,500 \text{ \AA}$, $b_m = 5,469 \pm 0,508 \text{ \AA}$ et $c_m = 5,543 \pm 0,213 \text{ \AA}$ avec un angle β de $99,98 \pm 3,52^\circ$,
- la phase quadratique est assez proche avec des paramètres de maille : $a_t = b_t = 3,808 \pm 0,075 \text{ \AA}$ et $c_t = 5,495 \pm 0,177 \text{ \AA}$.

Ces valeurs sont toutes supérieures aux paramètres de références qui donnent pour la phase monoclinique $a_m = 5,1463 \text{ \AA}$, $b_m = 5,2135 \text{ \AA}$ et $c_m = 5,3110 \text{ \AA}$ avec un angle β de $99,2^\circ$ [23], et pour la phase quadratique $a_t = 3,64 \text{ \AA}$ et $c_t = 5,27 \text{ \AA}$ [25].

La structure cristallographique de la zircone irradiée a fait l'objet de différentes analyses par diffraction des rayons X [78,82,186,187]. Ces travaux tendent à montrer que les paramètres de maille de la zircone quadratique et monoclinique sont globalement relativement stables sous irradiation ionique (tab. IV.2). Une analyse plus détaillée des paramètres de maille en fonction de la fluence permet néanmoins de constater quelques différences. En effet, la zircone monoclinique voit son paramètre b_m augmenter avec la fluence, et ce quel que soit le type d'ions utilisés. En revanche, les résultats sur les paramètres a_m et c_m sont plus contrastés : C. Gibert [187], qui a réalisé des irradiations aux ions Ar^+ , constate que ces paramètres diminuent légèrement de 0,01-0,02 Å avec la fluence en raison de la création de défauts conduisant à une augmentation des microcontraintes et un changement de phase monoclinique → quadratique (réarrangement des mailles causé par les défauts d'irradiation). Toutefois, les irradiations aux ions Bi et Xe de Simeone et al. [78,82] semblent à l'inverse indiquer une augmentation de l'ensemble des paramètres, pour les mêmes raisons que Gibert. En ce qui concerne la structure quadratique de la zircone, il apparaît que les paramètres de maille évoluent très peu, de sorte que $3,618 < a_t < 3,636 \text{ \AA}$, et $5,17 < c_t < 5,20 \text{ \AA}$. En réacteur, le flux de neutrons dans le combustible est de 10^{13} - $10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, et le flux de PF au niveau de l'interface PG est de l'ordre de $10^{11} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Dans notre étude, nous avons constaté que les paramètres de maille diminuaient globalement entre les échantillons BU37 et BU61. Etant donné que le volume des mailles monocliniques est inférieur à celui de la quadratique, et que la teneur en phase quadratique augmente avec la croissance de la zircone (extension de la zone D), on pourrait penser que la structure monoclinique se réarrange de manière à coïncider avec la phase quadratique, conduisant à une augmentation des contraintes au sein de la zircone monoclinique et donc à une diminution des paramètres de maille. Cependant, le détail des analyses zone par zone ne corrobore pas tout à fait cette hypothèse.

Tableau IV.2. Paramètres de maille de la zirconne irradiée dans la littérature. *m* = monoclinique et *t* = quadratique.

Référence	ions	Energie (keV)	Fluence (ions/cm ²)	phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Schuster et al. [186]	U ⁴⁺	11100	1.10 ¹³	m	5,296	5,094	5,326	99,4
				t	3,63	3,63	5,139	90
Gibert [187]	Ar ⁴⁺	80000	0	m	5,149	5,169	5,341	99,42
			4,2.10 ¹⁴	m	5,148	5,168	5,34	99,35
			1,7.10 ¹⁵	m	5,137	5,184	5,323	99,17
	Bi ²⁺	800	5.10 ¹⁶	m	5,256	5,317	5,424	99,2
			1.10 ¹⁶	t	3,635	3,635	5,189	90
			1.10 ¹⁶	m	5,201	5,268	5,314	99,1
Simeone et al. [82]	Bi ²⁺	800	5.10 ¹⁵	t	3,625	3,625	5,198	90
			5.10 ¹⁵	m	5,209	5,260	5,378	99,1
			5.10 ¹⁵	t	3,626	3,626	5,170	90
	Xe ⁺	400	1.10 ¹⁵	m	5,210	5,239	5,374	99,1
			1.10 ¹⁵	t	3,626	3,626	5,175	90
			5.10 ¹⁶	m	5,228	5,247	5,358	99,2
Simeone et al. [78]	Xe ⁺	400	1.10 ¹⁶	t	3,633	5,178	5,178	90
			1.10 ¹⁶	m	5,198	5,265	5,369	99,1
			1.10 ¹⁵	t	3,630	3,630	5,176	90
	Xe ⁺	400	1.10 ¹⁵	m	5,168	5,219	5,338	99,1
			1.10 ¹⁵	t	3,634	3,634	5,174	90
			5.10 ¹⁶	t	3,622	3,622	5,186	90
Xe ⁺	400	1.10 ¹⁶	t	3,620	3,620	5,189	90	
		5.10 ¹⁵	t	3,621	3,621	5,193	90	
		1.10 ¹⁵	t	3,618	3,618	5,175	90	

En effet, une analyse détaillée de chaque zone microstructurale des échantillons BU37 et BU61 révèle des différences de paramètres de maille et une évolution liée à la localisation des grains (tab. IV.3). On observe une légère augmentation de volume de la maille monoclinique entre les zones A et B. Les valeurs de la maille quadratique entre les zones C et D du BU61 sont identiques.

De manière assez intéressante, on peut voir que le paramètre *c* moyenné sur l'ensemble des grains monocliniques et des grains quadratiques est respectivement de 5,543 Å et 5,495 Å, ce qui est proche. On note également que ce paramètre est voisin de celui de l'UO₂, à 5,47 Å.

Tableau IV.3. Paramètres de maille moyens zone par zone (seules les phases majoritaires indiquées) pour les échantillons BU37 et BU61 (\pm écart-type). m = monoclinique et t = quadratique.

Echantillon	Burnup local ⁺ (GWj/tU)	Structure	Zone	$\bar{a} \pm \sigma$ (Å)	$\bar{b} \pm \sigma$ (Å)	$\bar{c} \pm \sigma$ (Å)	$\beta \pm \sigma$ (°)	v (Å ³)
BU37	16	m	A	5,678 (± 0)	5,285 (± 0)	5,438 (± 0)	99 (± 0)	161,18
	19,5		B	5,310 (± 0)	5,850 (± 0)	5,940 (± 0)	99 (± 0)	182,25
	25	t	C	3,808 (± 0)	3,808 (± 0)	5,438 (± 0)	90	85,92
	31		D	3,849 $\pm 0,027$	3,849 $\pm 0,027$	5,847 $\pm 0,089$	90	86,71
BU61	7	m	A	5,150 $\pm 0,051$	5,409 $\pm 0,084$	5,484 $\pm 0,111$	100,85 $\pm 1,30$	150,01
	25		B	5,385 $\pm 0,366$	5,394 $\pm 0,007$	5,506 $\pm 0,164$	98,9 $\pm 0,90$	157,86
	42	t	C	3,756 $\pm 0,070$	3,756 $\pm 0,070$	5,355 $\pm 0,062$	90	77,07
	75		D	3,787 $\pm 0,070$	3,787 $\pm 0,070$	5,463 $\pm 0,062$	90	78,35
global	*	m		5,233 $\pm 0,500$	5,469 $\pm 0,508$	5,543 $\pm 0,213$	99,98 $\pm 3,52$	156,68
		t		3,808 $\pm 0,075$	3,808 $\pm 0,075$	5,495 $\pm 0,177$	90	79,68

* le taux de combustion local est ici estimé à partir des données microsonde par extrapolation de la concentration en Nd suivant la position.

Toutefois, ces résultats doivent être considérés avec précaution compte tenu du nombre insuffisant de clichés de diffraction acquis, et donc de grains analysés, ainsi que de l'incertitude de mesure (de 0,10 à 0,30 Å selon les clichés), afin de discuter avec certitude de ces premiers résultats. Une analyse par rayons X, qui est la technique la plus adéquate pour la détermination de structure cristallographique, est de toute évidence nécessaire pour en discuter.

1.4 Produits de fission

1.4.1 Implantation des produits de fission

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, de nombreux produits de fission issus du combustible sont présents au niveau de l'interface PG (fig. IV.5).

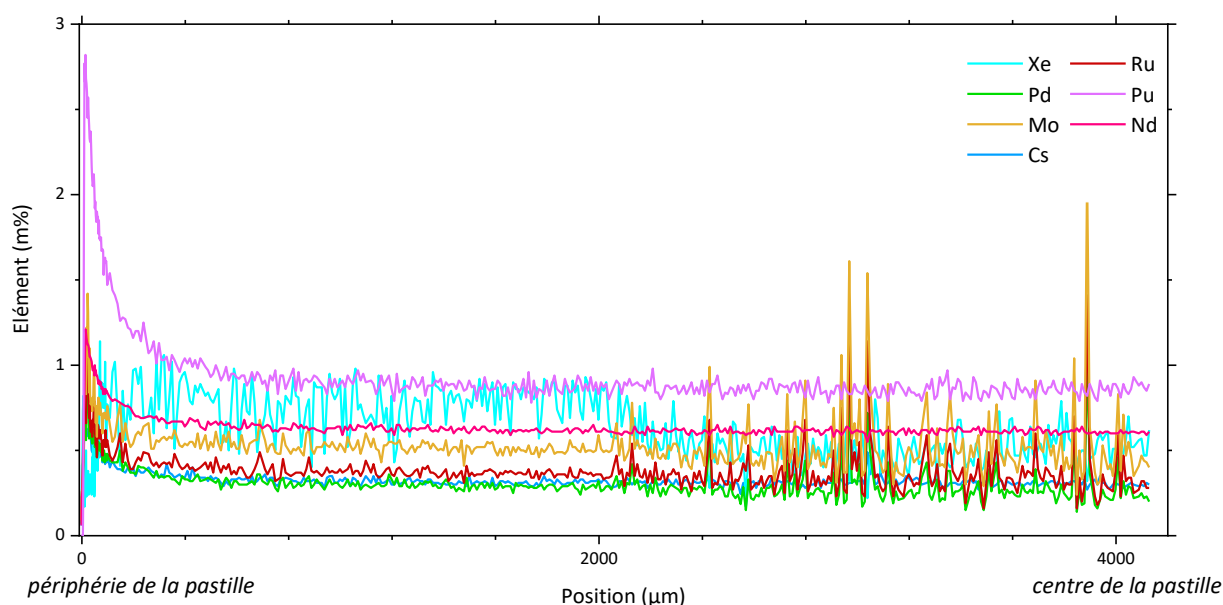


Figure IV.5. Profils microsonde (en %m) de quelques PF caractéristiques sur le rayon de l'échantillon BU61.

Nous avons également constaté qu'aucun PF n'était visible dans la gaine. Pourtant, des PF sont générés par les réactions de fission dès le début de l'irradiation, dont certains s'implantent par recul. Cette apparente contradiction pourrait s'expliquer par le processus de corrosion du zirconium. En effet, la réaction d'oxydation étant anionique, le front d'oxydation se déplace vers l'intérieur de la gaine. Les PF implantés n'étant pas impactés par l'oxydation (l'oxygène ne s'attaque qu'au zirconium de la matrice, cf. diagramme d'Ellingham chapitre I, fig. I.46), ils restent à la position de leur implantation en surface interne de la gaine, et ils se retrouvent peu à peu englobés dans la zircone. Cette couche d'oxydation grossissant, les PF restent au niveau des premiers grains de ZrO_2 formés, c'est-à-dire de ceux en contact avec le combustible. Le taux d'irradiation augmentant avec le temps en réacteur, la zircone continue de s'étendre, et l'ensemble des PF s'implantent dans cette couche sans plus pouvoir atteindre la gaine (pour le détail des profils à l'interface PG, cf. fig. III.30 et III.31).

Cela nous conduit à considérer que les PF s'implantent uniquement dans la zircone. Par ailleurs, et afin de simplifier les calculs, nous faisons le choix de nous affranchir du temps en considérant une implantation instantanée des PF à la fin de l'irradiation, alors que le processus est bien entendu progressif, tout comme l'évolution de l'épaisseur de la couche de zircone avec le temps, qui augmente néanmoins très rapidement en début d'irradiation (5-6 μm en 200 jours) et varie peu ensuite. L'hypothèse d'une implantation instantanée des PF dans une couche de zircone d'épaisseur constante n'est donc pas irréaliste.

J.-B. Minne [8] a établi un modèle simplifié décrivant leur implantation à partir du moment où le jeu pastille-gaine est totalement fermé. Pour ce faire, il considère que l'interface $ZrO_2|UO_2$ est un plan entre deux milieux infinis et que la trajectoire des PF est rectiligne depuis le combustible vers la zircone, sans changement de direction. Un produit de fission créé dans la pastille à une position x_p de l'interface sort de la pastille avec une énergie E_i suivant un angle θ et vient s'implanter à une position x_g de l'interface. Ce PF parcourt donc une distance totale δ (distance de recul), tout en perdant de l'énergie par freinage électronique et nucléaire, jusqu'à atteindre l'énergie seuil de déplacement de l'ordre de 40 eV. Cette distance de recul est évidemment la donnée la plus délicate à déterminer, puisqu'elle qu'elle dépend de la position initiale du PF, et de son parcours à travers les deux matériaux UO_2 et ZrO_2 .

La concentration totale de produit de fission implantés en un point est alors donnée par :

$$c^{recul}(x) = \frac{1}{2\delta} \int_0^{x_p^{max}} c^{gén}(x) dx \quad (IV.7)$$

Avec x_p^{max} la position de recul maximale dans la pastille suivant un angle nul, et $c^{gén}$ la concentration du PF générée avant recul.

Le flux de PF sortant de la pastille (détail des calculs dans la thèse de J.-B. Minne) est donné par :

$$\phi = \frac{1}{2} \int_0^{\delta} c^{gén}(x) \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) dx \quad (IV.8)$$

A titre d'exemple, la concentration totale en Mo a été calculée avec le code de calcul PRODHÉL, dont la figure IV.6 montre l'évolution après recul dans les 100 derniers microns en périphérie de pastille comparativement au profil de création. La distance de recul retenue est de 9 μm . Elle est calculée avec SRIM par J.-B. Minne et correspond également aux distances mesurées par MEB (cf. partie IV.1.4.2).

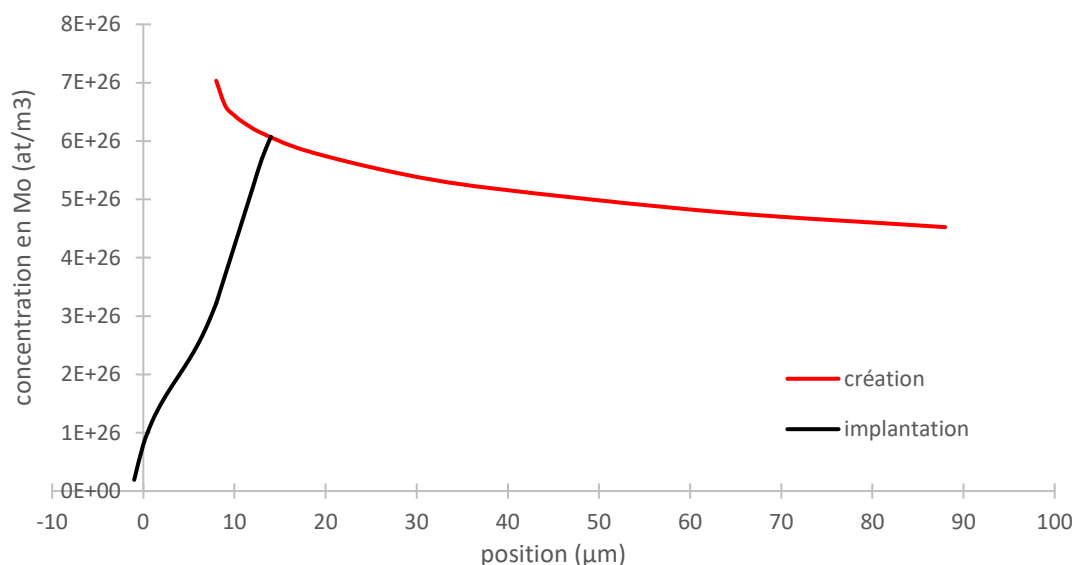


Figure IV.6. Exemple de profils radiaux de concentration en Mo calculés avec PRODHEL (création) et après recul dans l'interface PG du crayon BU63.

A partir de calculs PRODHEL et des équations ci-dessus, nous avons pu reproduire les profils de concentration de certains PF acquis par microsonde sur l'échantillon BU61 (fig. IV.7). Pour ce faire, nous avons considéré une distance de recul maximale de 9,5 µm (voir partie suivante pour la justification). On peut constater que les courbes obtenues sont globalement en bon accord avec les points expérimentaux, en particulier au niveau de la zircone. Les profils de création du Nd, du Mo et du Pd sont représentatifs de ce qui est observé expérimentalement, tandis qu'on peut constater une différence pour le Cs. Cette différence pourrait être due au caractère plus volatil du Cs, dont une partie a pu être relâchée pendant l'irradiation ou a pu être perdue lors de la préparation de l'échantillon (comme pour le Xe, voir ci-après).

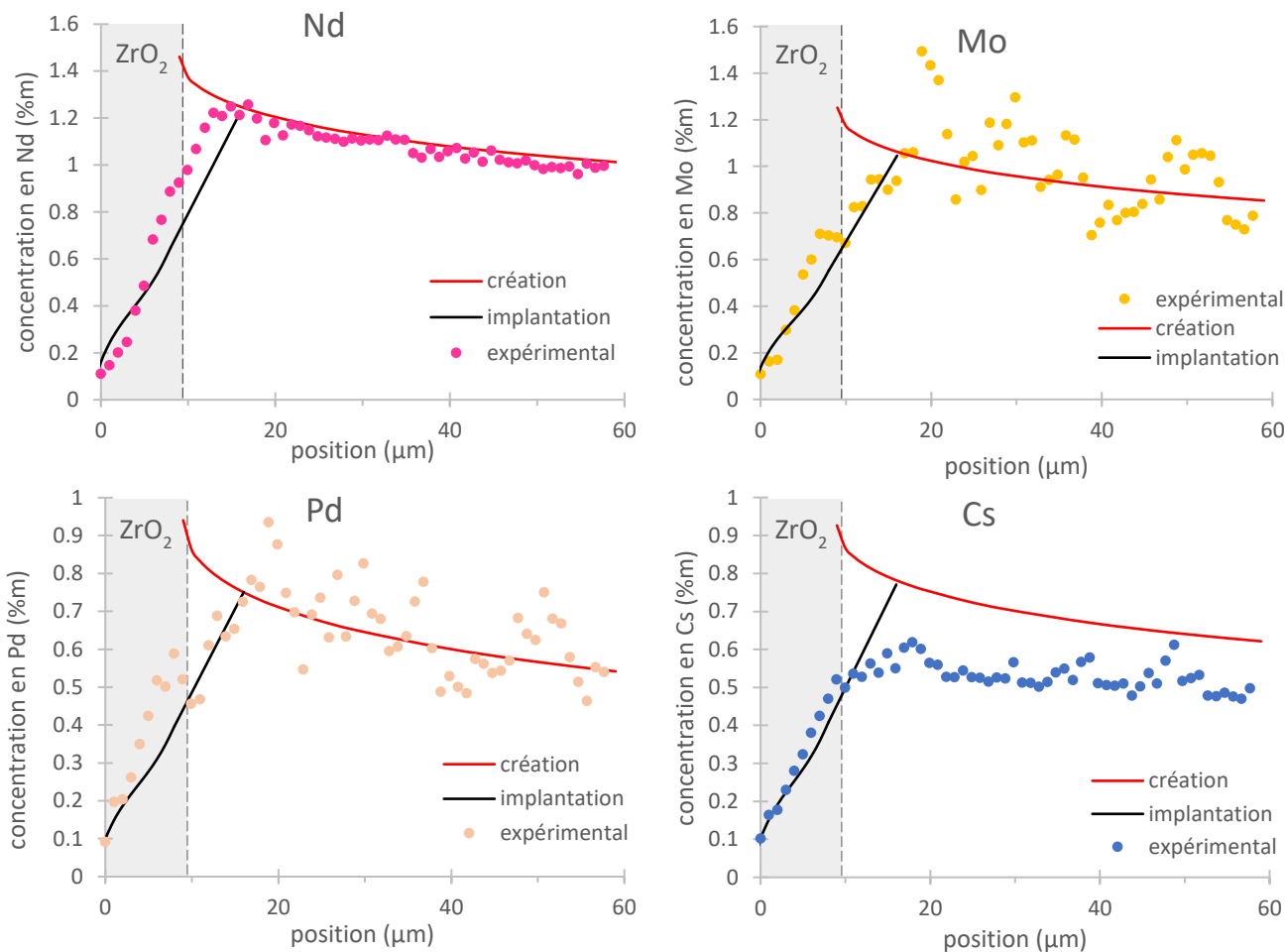


Figure IV.7. Comparaison du modèle d'implantation des PF et des résultats expérimentaux pour quelques éléments au niveau de l'interface PG pour l'échantillon BU61.

Qu'en est-il des PF gazeux tel que le Xe ? Le modèle de J.B. Minne s'ajuste relativement bien sur la fin du profil de Xe correspondant à la couche de zircone (hors circonvolution), mais ne permet pas de bien retrouver le profil au niveau des circonvolutions (fig. IV.8) en raison de la perte de gaz due au perçage des bulles lors du polissage de l'échantillon (d'où la différence).

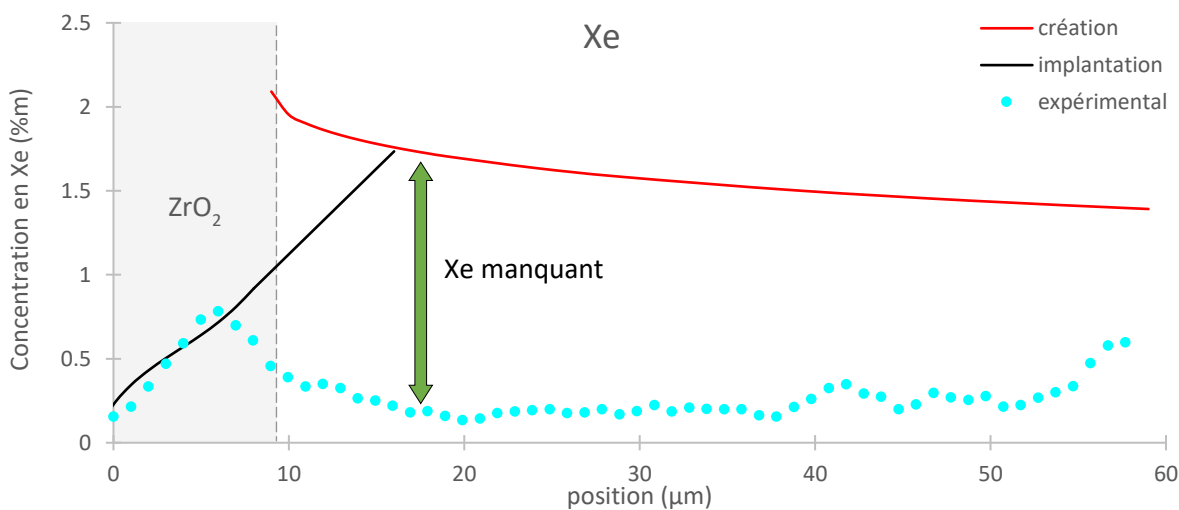


Figure IV.8. Comparaison du modèle d'implantation du Xe et des résultats expérimentaux au niveau de l'interface PG pour l'échantillon BU61.

1.4.2 Distribution des produits de fission

Sans surprise, les distributions obtenues par tomographies MEB-FIB montrent globalement que la densité en cavités est nettement plus faible que celle des précipités métalliques (fig. IV.9). On constate par ailleurs que la densité volumique des précipités montre une diminution avec le taux d'irradiation. Deux phénomènes antagonistes peuvent expliquer cette diminution :

- D'une part, la quantité de PF augmente avec l'irradiation, et donc leur implantation dans la zircone proche du combustible, ce qui conduit à un accroissement de la densité de PF au sein des circonvolutions ;
- D'autre part, l'épaisseur de la zircone continue de croître dans la gaine (oxydation anionique), et cette partie est hors d'atteinte des PF.

C'est pourquoi la densité de PF implantés diminue avec l'augmentation du taux de combustion, en raison de l'accroissement de l'épaisseur de zircone, proportionnellement plus important que celui de l'implantation elle-même.

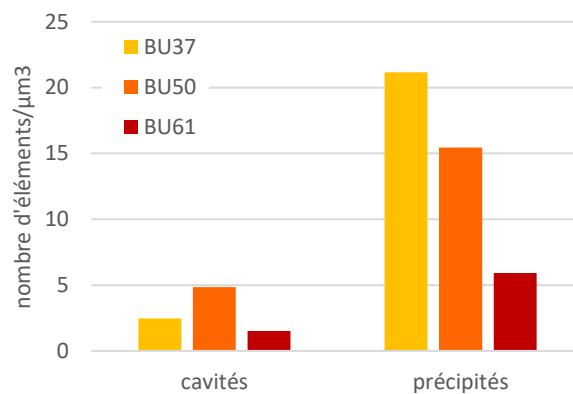


Figure IV.9. Comparaison des distributions des bulles et précipités entre différents échantillons.

Bien que la distribution des PF soit assez similaire d'un échantillon à l'autre (fig. IV.10), on peut constater des différences relatives à l'épaisseur de la couche de zircone. En effet, on peut voir que les échantillons BU37 et BU50 qui ont des épaisseurs de zircone proches présentent la même distribution, tandis que l'échantillon BU61 présente une distribution bien plus étendue, du fait des circonvolutions qui s'étendent au-delà de 8 µm.

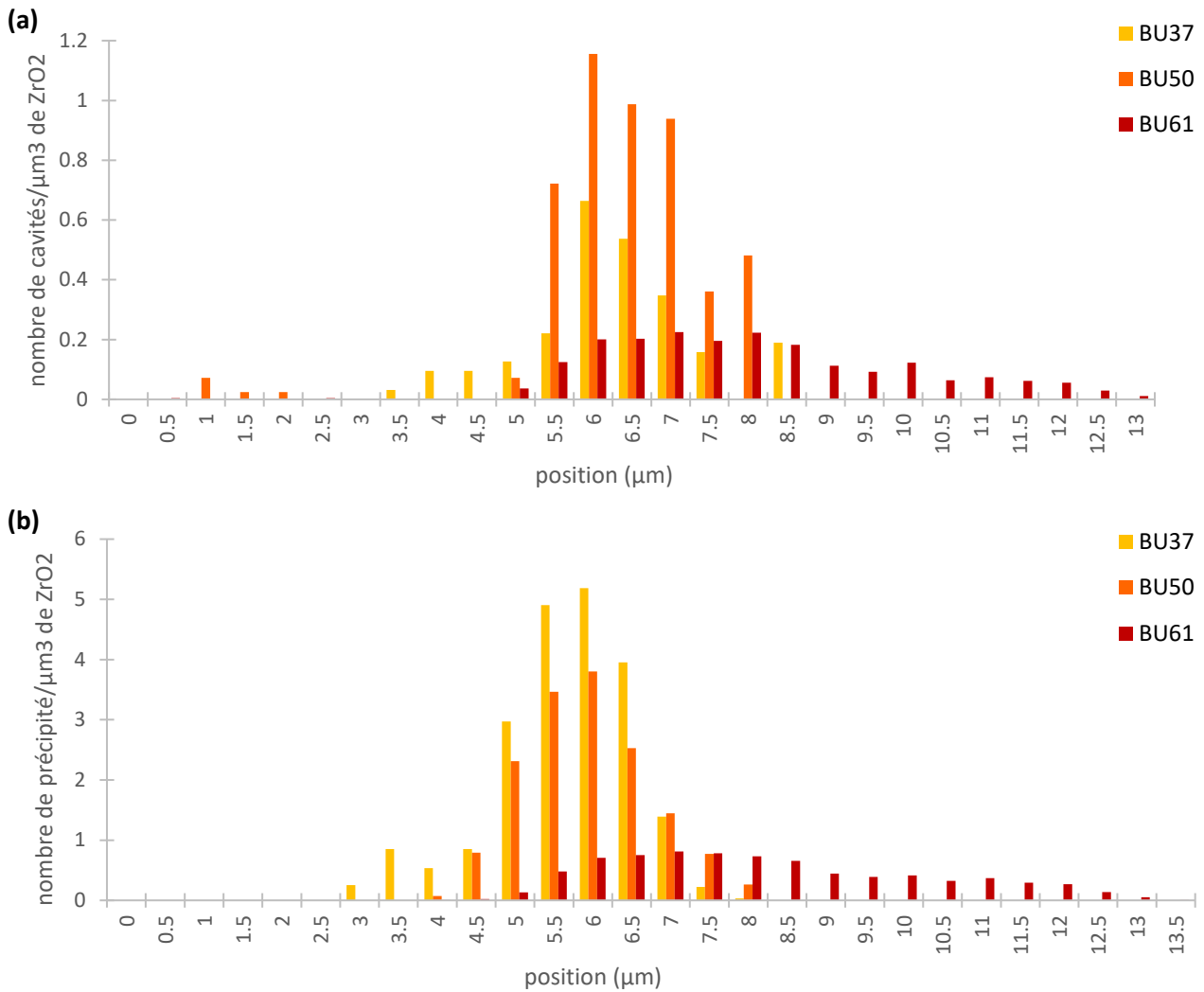


Figure IV.10. Comparaison de la distribution de PF au sein de chaque échantillon : a) densité de cavités et b) densité de précipités.

Le volume global des précipités métalliques est supérieur à celui des cavités dans les échantillons BU37 et BU61, et à peu près équivalent pour l'échantillon BU50 (tab. IV.4). La particularité de ce dernier échantillon est que la quasi-totalité de ses bulles sont aplaties, ce qui peut expliquer leur DSE très faible. Par ailleurs, il faut également souligner le faible volume sondé dans l'échantillon BU50 (720 nm d'épaisseur) par rapport aux deux autres échantillons (des épaisseurs de 1,15 μm dans BU37 et 8,2 μm dans BU61).

Tableau IV.4. Récapitulatif des tailles moyennes des précipités et bulles pour chaque échantillon analysé.

échantillon	DSE moyen bulle (nm)	DSE moyen précipité (nm)	Volume moyen bulle (μm³)	Volume moyen précipité (μm³)	%V bulles	%V précipités
BU37	74,6	59,2	1,02E-03	1,97E-04	37,8	62,2
BU50	52,1	55,3	3,21E-04	2,53E-04	33,3	66,7
BU61	88,1	66,6	1,44E-03	5,03E-04	42,1	57,9

Enfin, la distance d'implantation maximale des PF dans les échantillons BU37 et BU50 est de 5 μm depuis l'interface ZrO₂|UO₂, et de 9 μm dans l'échantillons BU61.

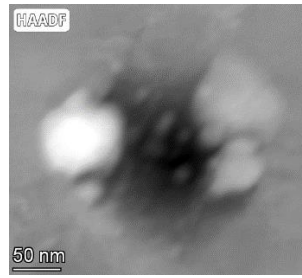
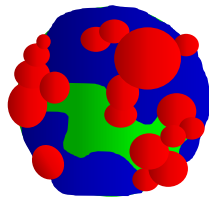
1.4.3 Constitution des produits de fission

La tomographie par coupes sériées de nos échantillons a mis en évidence une structure complexe des produits de fission implantés au sein de la zircone, quel que soit le taux de combustion (partie III.1.1). En effet, nous avons identifié des systèmes PF constitués d'une cavité ou bulle, d'une coque et de précipités métalliques en périphérie de celle-ci (fig. IV.11.a). La comparaison de ces structures avec les analyses EDX permet d'identifier la composition chimique de chacune de ces parties :

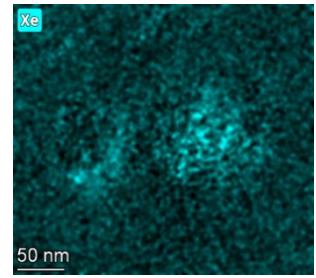
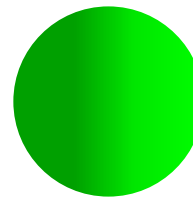
- **Cavité/bulle** : les bulles non percées lors de la préparation de l'échantillon renferment les PF gazeux comme le xénon (fig. IV.11.b).
- **Coque** : le césium et l'iode, parfois accompagnés de tellure, ont été identifiés en dépôt sur les parois des cavités, ce qui laisse à penser que ces éléments constituent la coque visible par MEB (fig. IV.11.c).
- **Précipités métalliques** : ils contiennent les PF métalliques classiques du combustible, Mo, Tc, Ru, Rh et Pd. De plus, un nouvel élément a pu être détecté au sein de ces particules : l'étain, qui est un élément d'alliage de la gaine (fig. IV.11.d).

Une analyse EDX focalisée sur des systèmes PF particuliers de l'échantillon BU61 a permis de révéler la localisation précise de chaque élément et de faire apparaître des couples qui restent co-localisés : Mo et Tc, Ru et Rh, Pd et Sn.

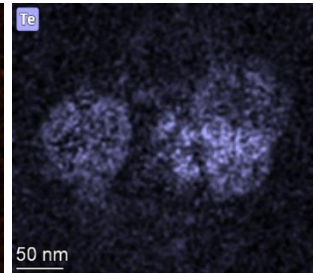
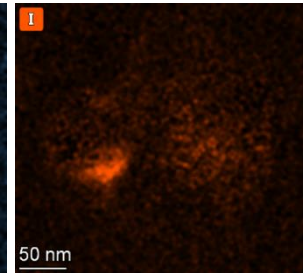
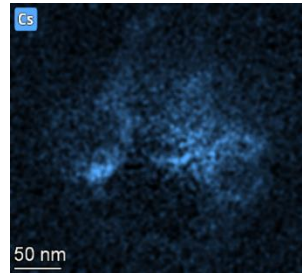
(a) Système PF global



(b) Bulle



(c) Coque



(d) Précipités métalliques

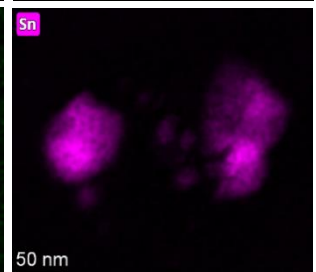
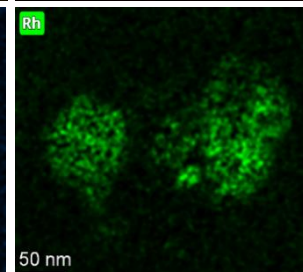
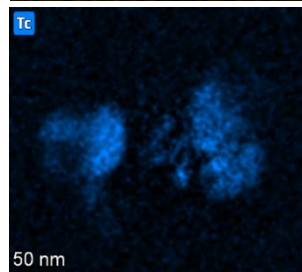
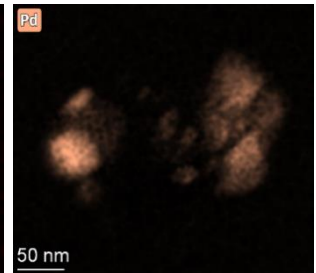
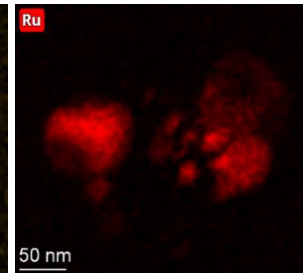
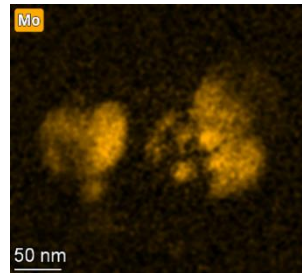
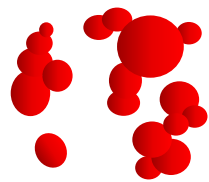


Figure IV.11. Système PF et identification élémentaire (en %at) par comparaison avec un système PF caractéristique de l'échantillon BU61 : a) système global, b) bulle, c) coque et d) précipités métalliques.

- **Bulle et coque**

Dans notre étude, nous avons pu observer une forte densité de bulles distribuées en deux populations distinctes : des bulles accrochées aux précipités métalliques et des nanobulles en position intragranulaire et le long des joints de grains (c'est-à-dire en position intergranulaire). Ces bulles ont été identifiées comme étant des bulles de Xe par microsonde et EDX (voir paragraphe suivant).

Ces résultats sont semblables à ce qui est observé dans le combustible [83,188–191]. En effet, à l'exception de l'étain, des précipités de phase ϵ composés par Mo-Tc-Ru-Rh-Pd ainsi que des bulles de Xe sont couramment étudiés dans le combustible irradié.

Le composé CsI est couramment étudié dans le domaine du nucléaire pour la problématique de la corrosion sous contrainte par l'iode qui peut conduire à la rupture de la gaine. Dans notre étude, les analyses EDX montrent que les cavités des différents échantillons sont recouvertes du composé CsI. Il n'y a rien d'étonnant

à trouver ces éléments ici, le césium et l'iode étant connus pour se condenser conjointement en un composé stable [133].

A noter que nous observons ici des échantillons « froids » : en effet, les crayons de cette étude ont refroidi pendant plusieurs d'années (14 à 26 ans au moment de la rédaction de cette thèse). En condition réacteur, le Xe, le Cs et l'I se trouvent sous forme gazeuse, mais en refroidissant, le Cs et l'I se condensent tandis que le Xe reste gazeux (voire solide selon la pression interne des bulles).

- **Précipités métalliques**

Il existe de nombreuses études traitant des précipités métalliques composés des cinq éléments Mo-Tc-Ru-Rh-Pd [83,133,134,191–196]. Ces éléments sont connus pour former un composant, la phase ϵ , à maille élémentaire hexagonale compacte.

Middleburgh et al. [196] ont étudié la structure de ce composé (à des températures inférieures à 630°C) par DFT. Ils ont montré que cette structure change suivant la teneur en molybdène : pour des concentrations en Mo supérieures à 50 %at, c'est la phase σ (quadratique) qui apparaît, tandis que pour de faibles concentrations en Mo (< 30 %at), la phase cubique face centrée est favorisée, si bien qu'au final, la phase ϵ n'est observée que pour des teneurs en Mo comprises entre 30 et 50 %at. Par ailleurs, ils ont également étudié l'insertion des autres éléments issus des fissions dans la phase ϵ : il en ressort que le Cs, le Xe et le Kr ne peuvent pas faire partie de cette phase. Ils restent localisés à l'extérieur, ce qui pourrait expliquer la formation de bulles de Xe et Kr. Enfin, l'étude du Te et du Sn révèle qu'une petite partie peut s'insérer dans la phase ϵ , mais une réaction avec d'autres éléments afin de former de nouveaux composés est plus favorable.

Bien que plusieurs clichés de nanodiffraction électroniques aient été acquis sur différents précipités, seuls deux clichés acquis sur le système PF présenté fig. III.48 ont pu être indexés dans une structure monoclinique :

- Au niveau du plus gros précipité : $a = 4,21 \text{ \AA}$, $b = 3,96 \text{ \AA}$, $c = 4,08 \text{ \AA}$ et $\beta = 89^\circ$
- Au niveau de la cavité : $a = 5,56 \text{ \AA}$, $b = 5,63 \text{ \AA}$, $c = 5,84 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,2^\circ$

Ces valeurs doivent toutefois être considérées avec précaution dans la mesure où la matrice entourant les précipités a pu être également sondée.

De plus, nous avons constaté dans notre étude, que l'étain et le palladium s'associaient. La quantification élémentaire révèle qu'ils se trouvent soit en même proportion au sein des précipités métalliques (composé PdSn), soit selon un rapport Pd:Sn = 20:80 (PdSn₄). Ces deux composés se forment aux températures observées en REP [197].

Le tellure est un élément particulier : de récentes observations ont montré qu'il semble parfois accompagner ces particules métalliques [135,136,198,199]. D'autres travaux rapportent qu'il peut être associé aux éléments Cs et I [83,119,133,194,200]. Dans notre étude, nous avons pu constater que le Te se trouve aussi bien avec les uns qu'avec les autres, ce qui tend à confirmer expérimentalement les résultats de Middleburgh et al. [196]. Toutefois, il reste délicat d'établir si cet élément est mélangé avec les autres éléments, ou s'il se place autour de ceux-ci.

1.4.4 Bulles

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il existait trois familles de bulles au sein de la zircone qui peuvent être classées par taille :

- des amas lacunaires contenant du Xe, de diamètres inférieurs au nanomètre, au sein des grains et le long des joints de grain ;
- des bulles nanométriques accrochées aux précipités métalliques (eux-mêmes de tailles $\leq 10 \text{ nm}$) ;
- des bulles de quelques dizaines à la centaine de nanomètre faisant partie d'un système PF complexe.

Les profils microsonde complétés par les cartographies EDX ne laissent pas beaucoup de doute sur la composition de ces bulles où une concentration significative en xénon est observée (fig. IV.12), particulièrement au niveau des circonvolutions. Il est par ailleurs important de souligner que les analyses, que ce soit par microsonde ou par EDX, tendent à sous-estimer la quantité réelle en PF en raison du perçage des bulles au cours de la préparation des échantillons (polissage mécanique de la pastille, et abrasion ionique par FIB pour les lames MET), conduisant à une perte de gaz, en particulier au niveau du rim.

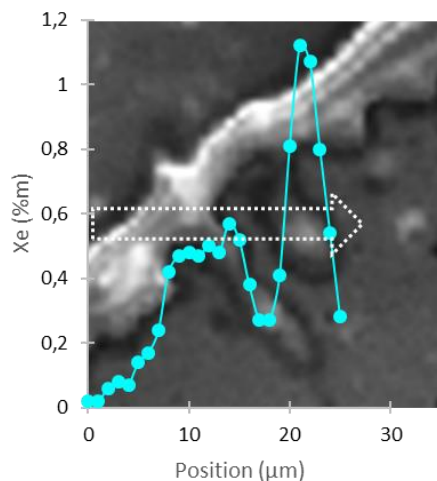


Figure IV.12. Profils de concentration massique du Xe superposé à l'image électronique d'une circonvolution dans l'échantillon BU63. Le passage du faisceau de la microsonde est repéré par la flèche en pointillé.

Un autre point à aborder ici est la forme des bulles les plus grandes. En effet, il apparaît que la géométrie des bulles change avec l'épaisseur de la zircone et le taux d'irradiation. L'échantillon BU37 présente des bulles qui, bien que pouvant paraître au demeurant sphériques sur des clichés 2D, se sont révélées être en réalité des bulles plates semblables à celles majoritairement observées dans l'échantillon BU50 (fig. IV.13.a). Ces bulles ont la particularité d'être allongées perpendiculairement à l'interface avec le combustible, et présentent des précipités métalliques de part et d'autre de leur plus grande longueur (fig. IV.13.b). C'est également dans cet échantillon que des bulles sphériques sont visibles. Enfin, l'échantillon BU61 montre principalement des bulles assez sphériques, avec néanmoins quelques bulles allongées au sein des circonvolutions, orientées plus aléatoirement (fig. IV.13.c).

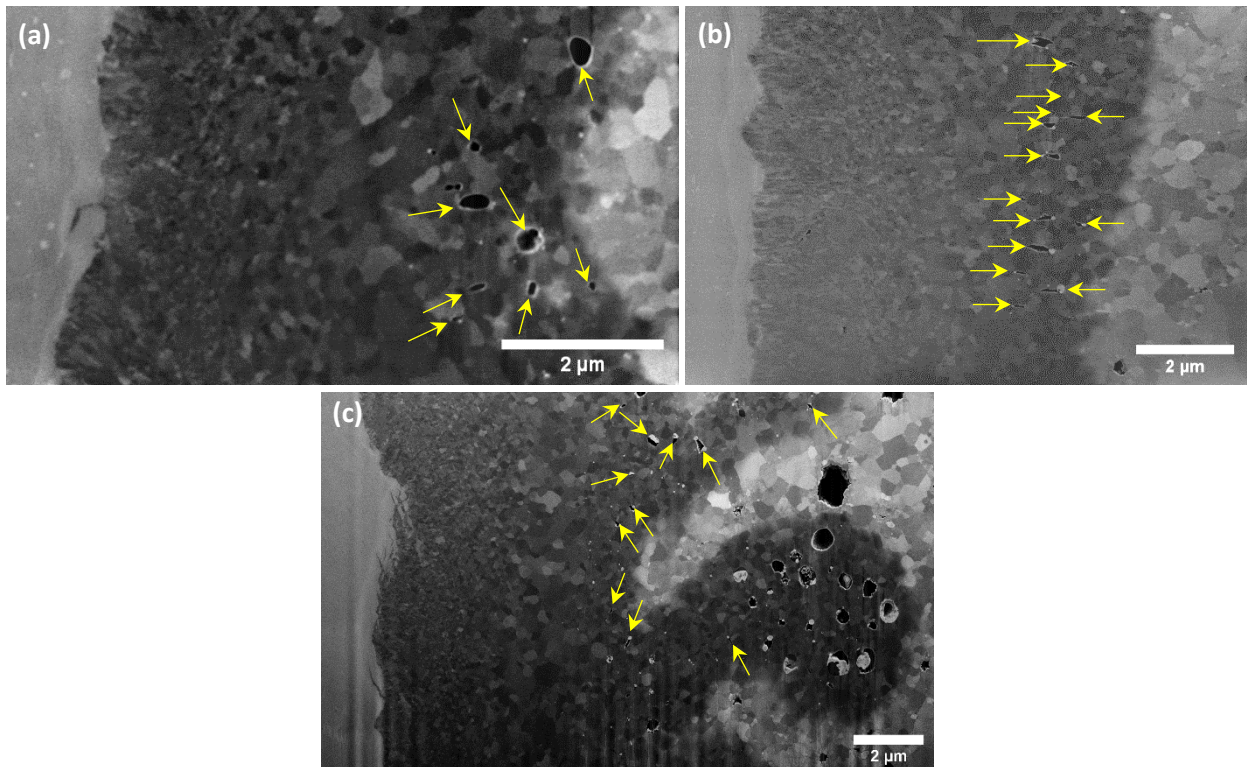


Figure IV.13. Bulles dans la zirconie : a) BU37, b) BU50 et c) BU61. Les bulles plates sont repérées par les flèches jaunes suivant l'axe de leur plus grande longueur.

L'ensemble de ces observations suggère que la formation de ces bulles pourrait s'initier au contact de précipités métalliques qui agiraient alors comme centre de nucléation. En effet, le Xe après s'être implanté dans la zirconie, formerait dans un premier temps des bulles sub-nanométriques, qui s'agglomèreraient pour former des bulles nanométriques à proximité des précipités métalliques. En grossissant, ces bulles s'étendraient d'abord suivant une direction préférentielle, puis leur géométrie tendrait à se stabiliser sous une forme sphérique qui semble être la plus favorable vis-à-vis de l'équilibre du système PF.

1.5 Conclusion de la partie

Cette partie a été consacrée à l'analyse de la croissance de la zirconie, puis à l'analyse de sa structure (grains, phases), et enfin de sa chimie, avec l'ensemble des produits de fission implantés.

La taille de grain évolue au sein-même de la couche de zirconie, qui est pourtant une zone extrêmement fine, et ce, quel que ce soit l'échantillon ou la zone de l'interface PG analysée. A l'interface Zr|ZrO₂, des grains colonnaires sont observés, suivis d'une deuxième zone composée de très petits grains équiaxes (< 100 nm). La troisième zone est une zone intermédiaire, composée d'un mélange de nombreux grains de taille moyenne, et de gros grains, en plus faible quantité. Enfin, la dernière zone en contact avec le combustible présente la même distribution régulière de grains. Les phases monoclinique et quadratique sont observées dans chaque zone, avec un caractère majoritaire/minoritaire pour chaque zone.

Les mêmes produits de fission que ceux du combustible sont observés dans la zirconie (Mo, Ru, Rh, Pd, Te, Cs, I, Xe), avec toutefois un nouvel élément : l'étain, un élément d'alliage qui réagit préférentiellement avec le Pd. Ces PF sont organisés en systèmes complexes constitués de 3 parties : la bulle (Xe), la coque (dépôt CsI) et les précipités métalliques (Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Sn). On note que le tellure se trouve en partie avec la coque, mais également avec les précipités métalliques. Différents types de bulles ont par ailleurs été observées, classées par taille, potentiellement liées à différents stades de croissance.

2. Mécanique de l'interface pastille-gaine

L'enjeu est de comprendre le comportement d'une interface à trois matériaux qui, bien que différents, sont intimement liés.

2.1 Dureté et module de Young

2.1.1 Propriétés mécaniques et microstructures

Dans cette partie, la discussion se concentre sur la corrélation entre les résultats des essais de nanoindentation et la microstructure/les phases des quatre zones identifiées dans la couche de zircone.

La figure IV.14 donne l'évolution de la dureté et du module de Young dans les différentes zones de la couche de zircone.

En ce qui concerne la dureté (fig. IV.14.a), la zone A présente une dispersion élevée avec une dureté comprise entre 7,5 et 15 GPa en raison de la proximité avec la gaine. La zone B présente une dureté augmentant de 14 GPa à 19 GPa. Dans la zone C, la dureté semble avoir atteint un plateau autour de 19 GPa. La dureté moyenne est de 18,3 GPa dans la zone D à proximité de l'interface $ZrO_2|UO_2$. Cependant, les mesures sont plus dispersées dans la zone D que dans la zone C. Les points de dureté dans la zircone près du combustible ont une dureté plus élevée que ceux dans le rim de l' UO_2 .

Une évolution assez similaire à celle de la dureté est observée pour le module de Young (fig. IV.14.b). La zone A à l'interface $Zr|ZrO_2$ présente des modules de Young compris entre 90 GPa (valeur proche de celui du Zr), et 177 GPa. Dans la zone B, une augmentation similaire à celle relevé pour la dureté est observée, de 123 GPa à un plateau autour de 180 GPa. Dans la zone C, des valeurs relativement stables comprises entre 175 et 188 GPa sont obtenues. Dans la zone D, les mesures sont à nouveau dispersées avec une valeur maximale de $E = 196$ GPa et une valeur minimale de $E = 145$ GPa (valeur moyenne de 177 ± 18 GPa). Les points proches du combustible ont un module d'élasticité du même ordre que celui de l' UO_2 HBS (valeur moyenne de 164 ± 12 GPa).

La densité de bulles et de PF atteint un maximum à environ $6 \mu m$ de l'interface $Zr|ZrO_2$ (dans la zone D), où H et E sont les plus élevés. Cette densité diminue progressivement jusqu'à l'interface $ZrO_2|UO_2$, tandis que les PF précipitent et que la taille des bulles augmente (cf. partie III.1.1.1).

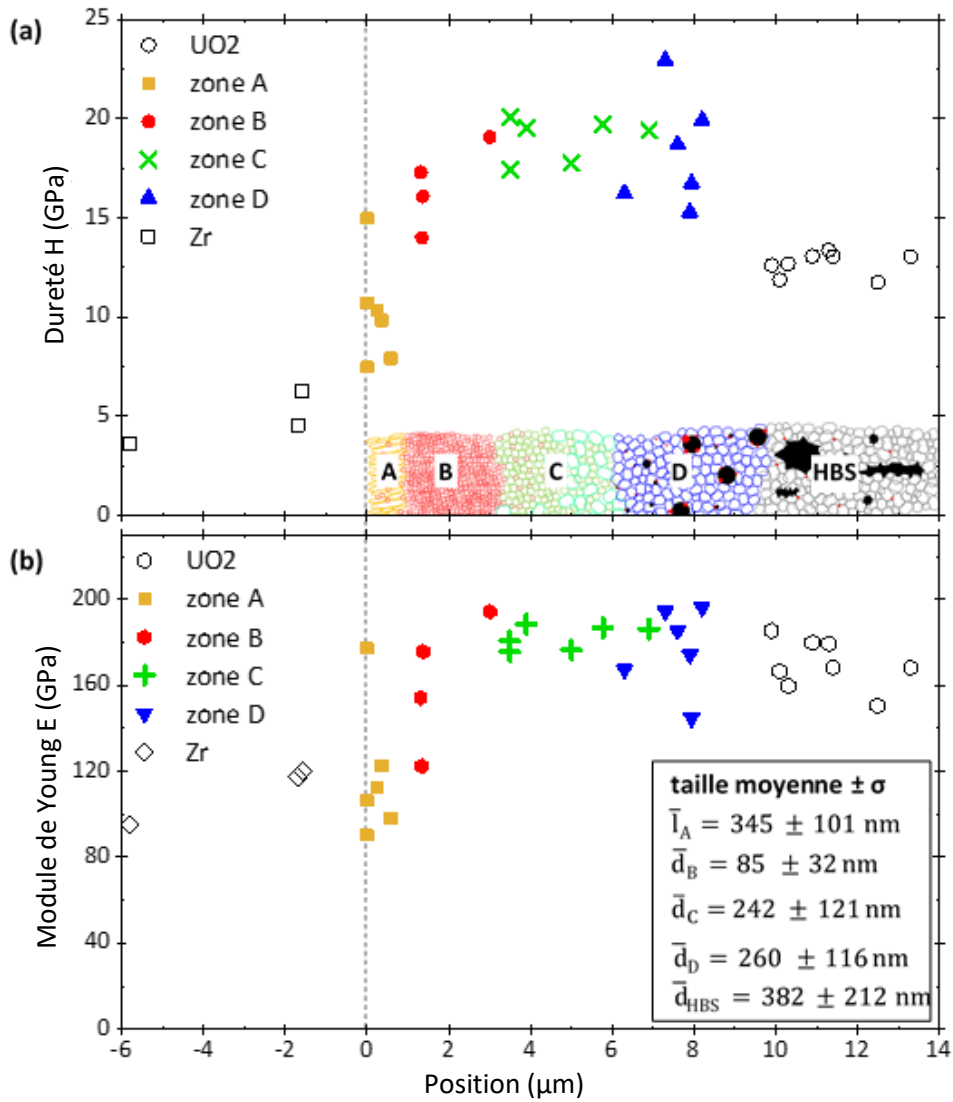


Figure IV.14. Échantillon BU61 – a) Dureté et b) module de Young en fonction de la position vis-à-vis de l'interface Zr|ZrO₂ et suivants les zones A, B, C et D identifiées dans la couche de zircon (charge appliquée de 15 mN). \bar{d}_i est le diamètre équivalent circulaire moyen des grains équiaxes et \bar{l}_A la longueur moyenne des grains colonnaires zone A.

Le tableau IV.5 synthétise les résultats présentés dans les parties III.1.1 et III.4.1. qui concernent, dans chaque zone de l'interface PG, la dureté moyenne, le module d'élasticité moyen, l'épaisseur, la taille moyenne des grains et la phase majoritaire.

Tableau IV.5. Synthèse des résultats expérimentaux obtenus à charge constante de 15 mN (σ est l'écart-type).

Zone	$\bar{H} \pm \sigma$ (GPa)	$\bar{E} \pm \sigma$ (GPa)	Nombre d'indents	Épaisseur de la zone (μm)	Taille de grain (nm)	Phase majoritaire
Zr	4,2 ± 1,0	103 ± 12	6	*	*	*
ZrO ₂ – A	10,2 ± 2,4	118 ± 28	6	0,7-1,4	$l^1 : 345 \pm 101$ $L^1 : 61 \pm 6$	α-ZrO ₂
ZrO ₂ – B	16,6 ± 1,8	162 ± 35	4	0,7-1,7	85 ± 32	α-ZrO ₂
ZrO ₂ – C	19 ± 1,0	182 ± 5	6	1,8-3,7	242 ± 121	β-ZrO ₂
ZrO ₂ – D	18,3 ± 2,6	177 ± 18	6	2-9,8	260 ± 116	β-ZrO ₂
UO ₂ (HBS)	12,6 ± 1,1	164 ± 12	15	*	382 ± 212	α-UO ₂

* absence d'information. ¹grains colonnaires : l = longueur et L = largeur.

En dépit de différences significatives de microstructures au sein des différentes zones identifiées dans la couche de zircon, seule la zone A présente une dureté et un module d'élasticité moyens qui se distinguent réellement de ceux des autres zones. Plus précisément, la zone A présente des propriétés intermédiaires entre l'alliage de Zr (et en particulier la phase α -Zr de la gaine) et la zircon dans les zones B, C et D. La dispersion des mesures peut s'expliquer par la localisation de la zone A à l'interface entre deux matériaux. La présence de microfissures à cette interface peut également expliquer la forte dispersion dans les mesures et les valeurs plus faibles obtenues par rapport aux autres zones. La microstructure est caractéristique de la croissance sous contrainte de la zircon avec des grains colonnaires probablement issus de petits grains équiaxes à l'interface métal/oxyde qui croissent dans une orientation préférentielle contrôlée par le substrat métallique (gaine) selon une relation d'épitaxie [99,101].

Malgré une certaine dispersion des mesures, l'interprétation des résultats expérimentaux a pu être donnée sur la base de la microstructure. Ainsi, par rapport à la zone A, la zone B présente un changement de microstructure avec l'apparition de grains équiaxes nanométriques. Une microstructure similaire est observée dans la zone C, avec cependant des tailles de grains plus grandes. Une augmentation de la dureté et du module d'élasticité est relevée de la zone B à la zone C. Chaim et Hefetz [146] ont montré sur des échantillons de Y-TZP que, pour les échantillons dont la taille de grain était comprise entre 100 et 500 nm, le module de Young et la dureté augmentent lorsque la densité des joints de grain diminue (c'est-à-dire lorsque la taille de grain augmente). Ceci est généralement attribué au comportement mécanique plus faible des joints de grains [146,147]. Cette tendance est également conforme aux résultats de Lucas et al. [31] sur la zircon quadratique avec des diamètres de grain compris entre 350 et 575 nm. Ainsi, l'augmentation de la taille des grains dans la zone C conduit à une « stabilisation » de la dureté et du module de Young, atteignant les valeurs moyennes les plus élevées dans la couche de zircon : $H = 19 \pm 1$ GPa et $E = 182 \pm 5$ GPa.

Par rapport à la zone C, la zone D présente une légère diminution de la dureté et du module de Young, qui n'est toutefois pas significative. De plus, la taille des grains dans la zone D est similaire à celle des plus petits grains de la zone C.

La différence majeure entre la zone C et la zone D est la présence dans cette dernière de PF et de bulles implantées. La formation de précipités métalliques est connue pour contribuer au durcissement du matériau [201,202], alors que la porosité de la zircon est connue pour conduire à son adoucissement [203,204]. En outre, la morphologie-même de l'interface $ZrO_2|UO_2$ pourrait contribuer à une diminution de la dureté mesurée dans la zone D : en effet, les circonvolutions, et la présence potentielle du combustible sous la zircon, sont susceptibles d'adoucir les valeurs de dureté dans la zone D en raison de la plus faible dureté dans l' UO_2 avec 12,6 GPa, comparativement à la zone C (19 GPa). La zone D présente pourtant une dureté moyenne et un module d'élasticité très proches de ceux mesurés dans la zone C.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette apparente absence d'évolution des propriétés mécaniques en dépit de fortes différences de conditions d'irradiation : la première est qu'il peut y avoir une compensation entre le durcissement lié à la présence de PF et l'« adoucissement » lié à la porosité ou à la présence d' UO_2 sous la zircon. La seconde est que le volume de matériau sondé par les mesures est suffisamment petit (mesures très localisées) pour rendre compte de chacune des différentes microstructures. Quoiqu'il en soit, nous avons dans cette étude atteint les limites techniques de notre instrument, c'est pourquoi seule la modélisation pourrait permettre de trancher sur la question.

A l'interface $ZrO_2|UO_2$, une nette différence de dureté est observée entre la zone D et le combustible, alors que leurs modules de Young sont voisins. Les microstructures des deux matériaux sont pourtant similaires avec de nombreuses bulles et PF, et la présence de grains équiaxes dont les diamètres équivalents moyens

sont assez proches : 260 et 382 nm, respectivement. Ainsi, la différence de dureté est cohérente avec le fait que la zircone non-irradiée est un matériau intrinsèquement plus dur que l' UO_2 [205].

2.1.2 Comparaison avec la littérature

2.1.2.1 La zircone à l'interface PG

Les mesures de nanoindentation obtenues dans ce travail sont comparées dans le tableau IV.6 à celles d'autres articles publiés sur le combustible UO_2 irradié, et la zircone commerciale. Les données sont en outre limitées aux essais de nanoindentation (Berkovich), car des effets de taille peuvent être attendus lors de la comparaison avec l'indentation Vickers. Étant donné que les valeurs précédemment rapportées pour la zircone interne ne tenaient pas compte des différentes microstructures identifiées ici, la dureté et le module d'élasticité moyens dans la couche de zircone de notre étude sont également indiqués dans le tableau IV.5. Notons que les méthodes expérimentales dans les essais de nanoindentation diffèrent entre les auteurs et peuvent affecter les mesures. Pour cette raison, les méthodes sont également indiquées.

Tableau IV.6. Comparaison des duretés et modules de Young mesurés dans cette étude avec d'autres travaux de la littérature (σ est l'écart-type).

Echantillons	Présente étude		Littérature	
	Y-TZP	BU61	Kese et al. [139]	Terrani et al. [140]
Technique expérimentale	Charge constante $\text{HB}_{0.015}$		Charge constante $\text{HB}_{0.005}$	Profondeur constante $h = 200 \text{ nm}$
Taux de combustion moyen section (GWj/tU)	0	61	70	72
Dureté $\bar{H} \pm \sigma$ (GPa)				
Alliage Zr	*	$4,2 \pm 1,0$	$4,36 \pm 0,1$	5
ZrO ₂ – zone A	$16,1 \pm 0,8$	$10,2 \pm 2,4$	*	16
ZrO ₂ – zone B		$16,6 \pm 1,8$		
ZrO ₂ – zone C		$19 \pm 1,0$		
ZrO ₂ – zone D		$18,3 \pm 2,6$		
ZrO₂ (moyenne de la couche)		$16,0 \pm 4,2$		
ZrO₂ (moyenne des zones B, C, D)	$18,1 \pm 2,1$			
UO₂(HBS)	*	$12,6 \pm 1,1$	*	8
Module de Young $\bar{E} \pm \sigma$ (GPa)				
Zr alloy	*	103 ± 12	109	100
ZrO ₂ – zone A	258 ± 12	118 ± 28	*	160
ZrO ₂ – zone B		162 ± 35		
ZrO ₂ – zone C		182 ± 5		
ZrO ₂ – zone D		177 ± 18		
ZrO₂ (moyenne de la couche)		160 ± 34		
ZrO₂ (moyenne des zones B, C, D)	174 ± 19			
UO₂ (HBS)	*	164 ± 12	*	120

* absence d'information

Dans la gaine en alliage de Zircaloy-4 de l'échantillon BU61, la dureté et les modules d'élasticités mesurés ($4,2 \text{ GPa}$ et 103 GPa , respectivement) sont en bon accord avec d'autres mesures de la gaine dans la littérature [139,140]. Ainsi, Kese et al. [139] ont rapporté $4,36 \text{ GPa}$ et 109 GPa pour la dureté moyenne et le module de

Young, respectivement, tandis que Terrani et al. [140] ont obtenus $H_{Zr} = 5$ GPa et $E_{Zr} = 100$ GPa. À l'interface Zr|ZrO₂, la dureté moyenne est d'environ 10 GPa. Ces mesures sont cohérentes avec celles de Négyesi et al. [206] qui ont étudié la dureté à l'interface Zr|ZrO₂ par indentation Berkovich (charge appliquée de 8 mN) sur du zirconium oxydé non-irradié (alliage E110). Ils ont obtenu des valeurs de dureté comprises entre 11 et 12,6 GPa. Ceci tend à indiquer que le comportement spécifique de la zone A est lié aux contraintes internes induites par le mode de croissance de la zircone plutôt qu'aux défauts induits par l'irradiation.

Dans la couche de zircone, la dureté moyenne (moyenne des zones A, B, C et D) est de $16 \pm 4,2$ MPa. Cette valeur est comparable à celle mesurée par Terrani et al. [140] : dureté moyenne de 16 GPa sur un échantillon de combustible au taux de combustion moyen proche (72 GWj/tU). En ne considérant que les zones B, C et D pour limiter l'effet lié à l'interface de la gaine, la dureté moyenne dans la couche de zircone de l'échantillon BU61 est de $18,1 \pm 2,1$ MPa et l'écart-type est significativement réduit.

Le module d'élasticité moyen de la couche de zircone mesuré dans cette étude est de 174 ± 19 GPa, encore une fois comparable aux mesures de Terrani et al. [140], 160 GPa (aucun écart-type fourni). La différence pourrait être liée au protocole d'essai, contrôlé par la profondeur de l'empreinte (h_{max} constant à 200 nm) au lieu d'être contrôlé par la charge dans ces travaux (P_{max} constant à 15 mN), et/ou à l'espacement des empreintes (9 μ m ici contre 1 à 5 μ m pour Terrani et al.), qui sont des paramètres influençant les résultats [207].

2.1.2.2 HBS en extrême périphérie

Bien que notre étude se soit concentrée sur la couche de zircone, quelques mesures ont été réalisées dans le combustible BU61 au contact de la zircone. Une dureté et un module d'élasticité moyens de $12,6 \pm 1,1$ GPa et 164 ± 12 GPa respectivement ont été obtenus. Contrairement à la zircone et au Zr, ces valeurs mesurées dans le combustible sont supérieures à celles obtenues par Terrani et al. $H_{ZrO_2} = 8$ GPa et $E_{ZrO_2} = 120$ GPa bien que les profondeurs d'indentation soient proches (environ 200 nm) [140]. Les différences avec les travaux de Terrani et al. pourraient être liées à l'emplacement des mesures : nos mesures ont été effectués très près de l'interface PG (sur une distance inférieure à 20 μ m de l'interface Zr|ZrO₂), alors que Terrani et al. ont effectué des mesures sur le rayon entier de la pastille à partir desquelles les valeurs moyennes ont été rapportées [140].

Nos mesures sont cependant en bon accord avec celles précédemment obtenues par microscopie acoustique où une diminution moyenne du module de Young d'environ 220 GPa à 150 GPa a été enregistrée pour une augmentation du taux de combustion de 0 à 100 GWj/tU [143,144,208].

Une diminution du module de Young dans le combustible, est bien attendue avec l'augmentation du taux de combustion [140]. Un échantillon de combustible UO₂ non-irradié (grains d'environ 10 μ m de diamètre) a été étudié dans notre laboratoire, et les mesures (acquises avec une charge de 40 mN) ont conduit à : $\bar{H}_{UO_2}^{unirr.} = 9$ GPa et $\bar{E}_{UO_2}^{unirr.} = 248$ GPa. Ainsi, la comparaison des mesures sur l'UO₂ non-irradié et sur l'échantillon BU61 indique une diminution du module de Young de 248 GPa à 164 GPa (tab. IV.6). Cependant, Pujol et al. [145] ont obtenu des résultats différents lors de tests Knoop sur de l'UO₂ implanté en PF et traité thermiquement (SIMFUEL⁹) afin de reproduire expérimentalement du combustible usé à 25, 70, 115, 150 et 200 GWj/tU. Ils ont rapporté une augmentation de E avec le taux de combustion, qu'ils ont expliquée par la présence de PF :

⁹ SIMFUEL : « SIMulated high-burnup nuclear FUEL ». Il s'agit de combustibles expérimentaux simulants les forts taux de combustion par ajout de radionucléides (lors de la fabrication de la pastille combustible et/ou par implantation en accélérateur) et traitements thermiques.

les atomes résultant des fissions remplacent les atomes d'uranium dans le réseau cristallin et la rigidité du système augmente.

Cette augmentation du module d'élasticité n'est pas observée dans les échantillons réels (irradiés), mais il faut souligner que les échantillons SIMFUEL diffèrent des échantillons réels pour les raisons suivantes :

Premièrement, l'impact des gaz de fission dans les matériaux irradiés est décisif puisqu'ils augmentent la porosité du matériau (comme dans le rim/HBS), ce qui entraîne une diminution du module de Young [141,142,209–211] et de la dureté. En effet, Spino et al. [141] ont observé en effectuant des tests de microindentation Vickers ($HV_{0,5}$) sur trois combustibles irradiés en REL à 40, 67 et 80 GWj/tU, que la dureté diminue avec l'irradiation en raison de l'augmentation de la porosité (en réacteur, il y a compétition entre le durcissement par PF et l'adoucissement dû à la porosité). Plus précisément, cet « adoucissement » du combustible se produit pour un taux de combustion local ≥ 70 GWj/tU. Ainsi, Spino et al. rapportent une dureté $\bar{H}_{HBS} \sim 8-9$ GPa pour un taux de combustion moyen de 40 et 67 GWj/tU, alors qu'à 80 GWj/tU, ils ont observés $\bar{H}_{HBS} \sim 5,5$ GPa [141]. En ce qui concerne la dureté Berkovich de la périphérie du combustible de l'échantillon BU61, la valeur moyenne de 12,6 GPa a été obtenue, ce qui est assez élevé. Les mesures déduites de la taille des empreintes révèlent également une dureté relativement élevée de 9 GPa. Des travaux précédents ont montré une diminution significative de la dureté Vickers dans l' UO_2 HBS [141,212], la diminution de la dureté au sein de cette microstructure provient principalement de l'effet de la porosité. Ainsi, il est probable que dans notre étude, la taille des indents impacte les mesures et limite l'effet attendu de la porosité et de la microstructure HBS, en raison de la différence de la charge utilisée dans la technique de nanoindentation (Berkovich/Vickers). Notre étude donne une information très localisée, entre les bulles de la HBS, alors que l'indentation Vickers à 735 mN est plus sensible à la porosité qui « adoucit » le matériau (taille de l'indentation ~ 12 μm par indentation Vickers à 735 mN, contre ~ 1 μm par indentation Berkovich à 15 mN, voir fig. IV.15). Cela peut expliquer le durcissement entre le combustible non-irradié et l'échantillon BU61 observé dans cette étude, la dureté passant de 9 à 12,6 GPa avec l'augmentation du taux de combustion.

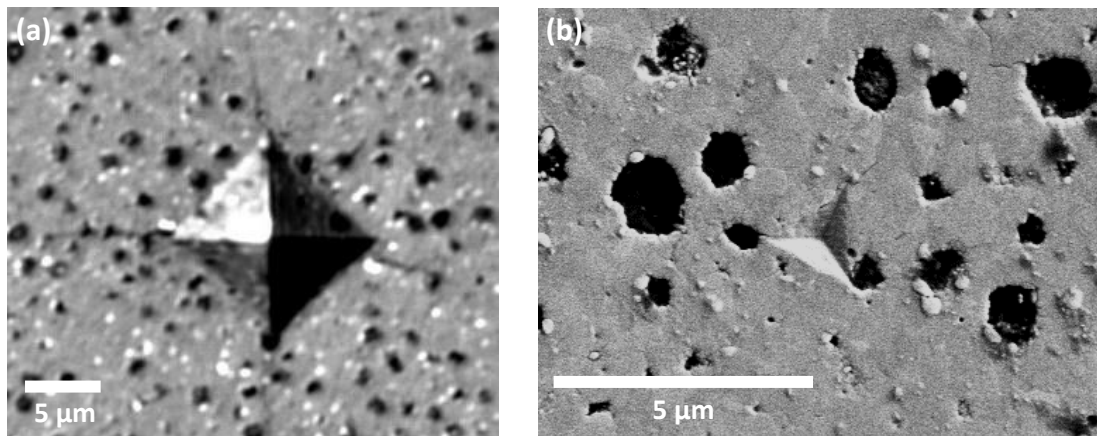


Figure IV.15. Comparaison de la taille d'indentation dans l' UO_2 HBS : a) indentation Vickers – charge de 735 mN [212], et b) indentation Berkovich – charge de 15 mN.

Deuxièmement, dans les matériaux dits "modèles", la subdivision des grains due à l'irradiation n'est pas prise en compte. De fait, cette subdivision au sein de la HBS peut conduire à une augmentation de la dureté car la densité des joints de grains augmente. En effet, l'accumulation de dislocations aux joints de grains peut conduire à un durcissement global du matériau : Gong et al. [213] ont obtenu par des tests de nanoindentation sur un échantillon d' UO_2 vierge avec une taille de grains de l'ordre de 165 nm de diamètre, $H = 12,5 \pm 0,5$ GPa et $E = 244 \pm 7$ GPa, alors qu'un échantillon composé de grains micrométriques présentait une dureté de $8,5 \pm 0,7$ GPa et un module de Young de 227 ± 23 GPa.

Ainsi, dans la présente étude, la dureté augmente avec la diminution de la taille des grains dans le combustible, tandis que le module de Young diminue en raison des défauts induits par l'irradiation, et en particulier, l'augmentation de la porosité pour laquelle le module de Young est connu pour être dépendant [209–211].

2.2 Effet des produits de fission sur les propriétés mécaniques

Le dernier point de discussion sur les propriétés mécaniques concerne l'impact des produits de fission (implantation, défauts induits...) sur la dureté et le module d'élasticité de la zirconie.

Les mesures de dureté et de module de Young ont été comparées aux taux de combustion locaux extrapolés (en raison de la résolution de l'analyse, nous avons ici recalculé les taux locaux à partir de l'extrapolation des concentrations de Nd obtenues par microsonde, cf. partie III.2.1), comme le montre la figure IV.16. Il est difficile de dégager une tendance générale d'évolution de ces propriétés compte tenu de la grande dispersion des mesures. C'est pourquoi nous nous intéresserons plus particulièrement à l'effet de l'irradiation sur la zirconie elle-même en comparant les zones C et D.

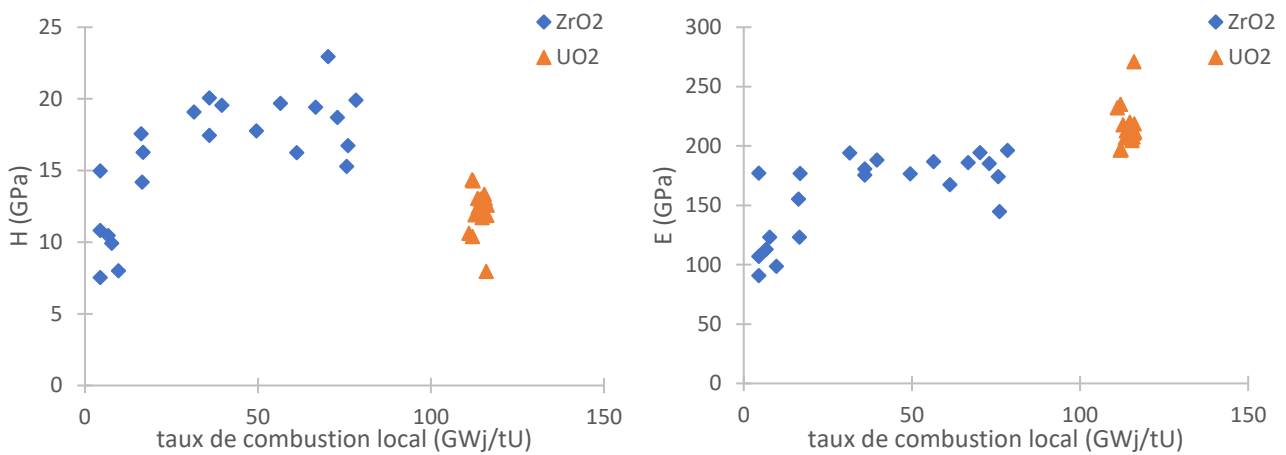


Figure IV.16. Évolution de : a) la dureté et b) du module d'élasticité en fonction du taux de combustion local (extrapolé).

En raison de leur proximité à l'interface ZrO₂|UO₂, et donc par rapport à l'UO₂ où ont lieu les réactions de fission, les zones C et D sont particulièrement intéressantes pour analyser les effets induits par l'irradiation. La zone D est la plus proche de l'UO₂, et donc la plus irradiée (du fait qu'elle soit implantée en PF). La zone C est suffisamment éloignée du combustible pour n'être que faiblement impacté par la présence des PF. En comparant d'abord ces zones avec l'échantillon Y-TZP non-irradié (voir tab. IV.5), il apparaît que la dureté de la zirconie est légèrement supérieure dans les zones C et D (d'environ +18% et +14%, respectivement). Des travaux antérieurs effectués sur de la zirconie cubique irradiée ont montré un durcissement induit par l'irradiation (augmentation de la dureté de +8% à +15% suite à l'implantation d'ions Xe) [214,215]. Ainsi, la plus grande dureté dans les zones C et D pourrait être le résultat des dommages causés par l'irradiation.

Une évolution opposée du module de Young de la zirconie avec l'irradiation est obtenue dans notre étude (tab. IV.4). En effet, le module d'élasticité dans les zones C et D est inférieur d'environ 30% à celui de la zirconie non-irradiée, ce qui constitue une différence significative malgré l'écart-type élevé (± 18 GPa dans la zone D). Selon la littérature, le module d'élasticité de la zirconie peut ne pas changer [215] ou peut diminuer avec l'irradiation [216], une tendance que certains auteurs expliquent par l'amorphisation de la zirconie sous irradiation [216,217]. Ici, cette amorphisation au sein de la couche de zirconie n'a pas été observée (matériau entièrement cristallisé), bien que de nombreuses bulles soient visibles dans la zone D, un paramètre de premier ordre pour l'évolution du module de Young [209–211]. Les différences liées à la microstructure plutôt que les dommages dus à l'irradiation sont donc probablement le paramètre qui impacte le plus l'évolution du module de Young.

2.3 Conclusion de la partie

Cette partie a permis de discuter des résultats de nanoindentation obtenus au niveau de l'interface PG. Une variation de la dureté et du module d'élasticité est observée au sein de la couche de zircone, en dépit de sa faible épaisseur. L'impact de l'irradiation a également été discuté ; il semble que les propriétés soient davantage impactées par la microstructure que par l'implantation de PF sous forme de précipités et de bulles. Ainsi, les grains colonnaires de la zone A à l'interface Zr|ZrO₂ présentent des valeurs très dispersées, cette zone servant d'intermédiaire entre la gaine et la zircone « massive ». Avec l'augmentation du diamètre moyen des grains équiaxes depuis la zone B vers la zone D, on observe une augmentation de la dureté et du module de Young. On note enfin que la présence de PF implantés dans la zone D conduit à une plus grande dispersion des valeurs.

3. Interaction ZrO₂|UO₂

Quelle relation entretient la zircone avec le combustible ? C'est à cette question que l'on se propose de répondre dans cette partie.

3.1 Interdiffusion

3.1.1 Modélisation

Comme nous l'avons vu dans la partie III.2.2, les profils microsondes semblent indiquer une interdiffusion à l'interface entre la zircone et le combustible. Pour la modélisation de l'interdiffusion à l'interface ZrO₂|UO₂, nous proposons de nous appuyer sur les modèles existants et en particulier, sur les travaux de Nicolas Béreard [3] sur la diffusion athermique d'U dans des plaquettes de Zr pur et pré-oxydées, à 450°C et 550°C.

Béreard modélise ainsi les profils de concentrations en U et en Zr mesurés par l'expression, solution de l'équation de diffusion en milieu plan semi-infini :

$$c_i(x, t) = c_i^0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (\text{IV. 9})$$

Avec c_i^0 la concentration atomique de l'élément i (en g.g⁻¹), x la profondeur de diffusion (en cm), D_i le coefficient de diffusion de l'élément i (en cm².s⁻¹), et t le temps (en s).

Béreard relie ses mesures de coefficients de diffusion à celles de Matzke pour l'interdiffusion de l'U et du Pu dans l'UO₂ en réacteur, où la relation suivante a été établie :

$$D_i = A\tau \quad (\text{IV. 10})$$

Avec $A = 1,3 \cdot 10^{-29}$ cm.fission⁻¹, et τ le taux de fission. Le taux de fission du combustible en REP est de l'ordre de 10^{13} fissions.cm⁻³.s⁻¹.

A titre d'exemple, ce modèle a été appliqué à l'interface de l'échantillon BU61. En s'appuyant sur les données du crayon, on a :

- taux de fission (PRODHÉL) : $\tau = 9,86 \cdot 10^{12}$ fissions.cm³.s⁻¹
- coefficient de diffusion : $D_i = 1,28 \cdot 10^{-16}$ cm².s⁻¹
- concentration en U : $c_U^0 = 0,86$ g.g_{UO₂}⁻¹
- concentration en Zr : $c_{Zr}^0 = 0,74$ g.g_{UO₂}⁻¹

- facteur correctif $f = 0,9$ dû à la transmutation de l'U au cours des fissions (diminution de sa teneur en périphérie de la pastille en raison du plus grand nombre de fissions).

Il apparaît que la comparaison des profils de concentration en U et Zr produits par le modèle aux acquisitions expérimentales microsonde (fig. IV.17) montre une excellente correspondance entre les deux.

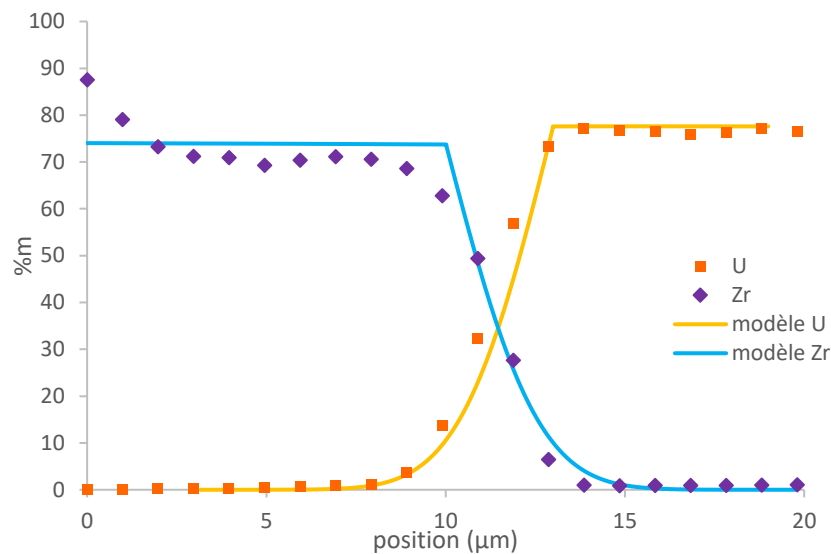


Figure IV.17. Comparaison du modèle d'interdiffusion U-Zr aux résultats acquis par microsonde à l'interface ZrO_2/UO_2 de l'échantillon BU61.

Ce modèle, basé sur des essais menés hors réacteur, parvient donc à bien reproduire les profils de concentrations à l'interface PG ; mais, comme nous l'avons vu, la morphologie de cette interface est complexe, aussi, est-il vraiment fidèle à la réalité ? C'est de cette question que nous allons maintenant discuter.

3.1.2 Littérature de l'interface PG

Les profils microsondes (cf. fig. III.30 et III.33) suggèrent une interdiffusion à l'interface PG sur une épaisseur moyenne de 2 µm. Cette analyse va dans le sens de la littérature sur le sujet, qui a notamment évoqué une « phase grise » à cette interface. Pour ne citer que quelques travaux, Nogita et al. [112,113,189] et Une et al. [96] ont montré la présence d'une couche intermédiaire $(U,Zr)O_2$ à l'interface pastille-gaine sur des crayons irradiés en REB à 42, 49 et 83 GWj/tU. Sur le crayon irradié à 49 GWj/tU, Nogita et al. [112] remarquent également un enrichissement local en UO_2 à l'interface $Zr|ZrO_2$ qu'ils ne parviennent pas à expliquer. Par ailleurs, Kim et al. [120] ont relevé la présence d'une couche $(U,Zr)O_{2-x}$ par microsonde sur des crayons à 35 et 53 GWj/tU. A la vue de ces différentes observations et des travaux dernièrement publiés [1,114,125] sur ce sujet, on peut supposer que ces couches intermédiaires correspondraient à du combustible se trouvant sous la zone d'analyse. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la zircone forme des circonvolutions qui s'interpénètrent (en volume) avec le combustible ; l'observation de la surface d'une coupe radiale ne permettant pas de déterminer la morphologie exacte des matériaux sous-jacents (que ce soit une circonvolution de ZrO_2 , ou une poche d' UO_2), il n'est pas impossible que les différents éléments observés, notamment par microsonde (dont la poire d'interaction est de l'ordre de 1 µm³), ne soient en réalité que la détection de circonvolutions en profondeur (ce qui, par ailleurs, expliquerait les enrichissements en UO_2 au niveau de l'interface $Zr|ZrO_2$ par la présence d'une poche de combustible, ainsi que constatés par Nogita et al. [112]).

De toute évidence, la résolution de la microsonde est insuffisante pour véritablement établir la composition réelle à l'interface PG. C'est pourquoi la technique EDX en STEM qui permet une analyse plus fine a été utilisée en complément dans cette étude sur des lames MET.

3.1.3 Une question d'échelle

Afin de tenter de mieux connaître la répartition des éléments à l'interface $ZrO_2|UO_2$, nous nous concentrerons dans cette partie sur les résultats des analyses STEM-EDX et de diffraction électronique obtenus sur la lame E06-2, synthétisés dans le tableau IV.7. Comme le montrent les figures IV.18 et 19, l'interface $ZrO_2|UO_2$ visible sur cette lame est remarquable de par l'imbrication entre la zircone et le combustible sur une zone extrêmement fine ($< 4 \mu m$).

Les profils de concentrations atomiques du zirconium et de l'uranium au niveau de l'interface (fig. IV.18) montrent une zone complexe où se succèdent par alternance des phases riches en Zr et en U distinctes. Liu et al. [184] ont observé par une analyse EDX combinée à du MET haute résolution, un composé monophasé $(U, Zr)O_2$ au niveau d'un grain de l'interface $ZrO_2|UO_2$ dans lequel certains sites du réseau UO_2 seraient occupés par des atomes Zr. Ainsi, l'interdiffusion pourrait effectivement avoir lieu, mais sur une échelle bien moindre que ce qui a été observé jusqu'ici ($\leq 100 \text{ nm}$).

La question est donc de déterminer si les phases détectées sont des composés $(U, Zr)O_2$ comme le suggère la littérature, ou bien si elles correspondent à un empilement de différentes couches de ZrO_2 et d' UO_2 dans l'épaisseur de la lame.

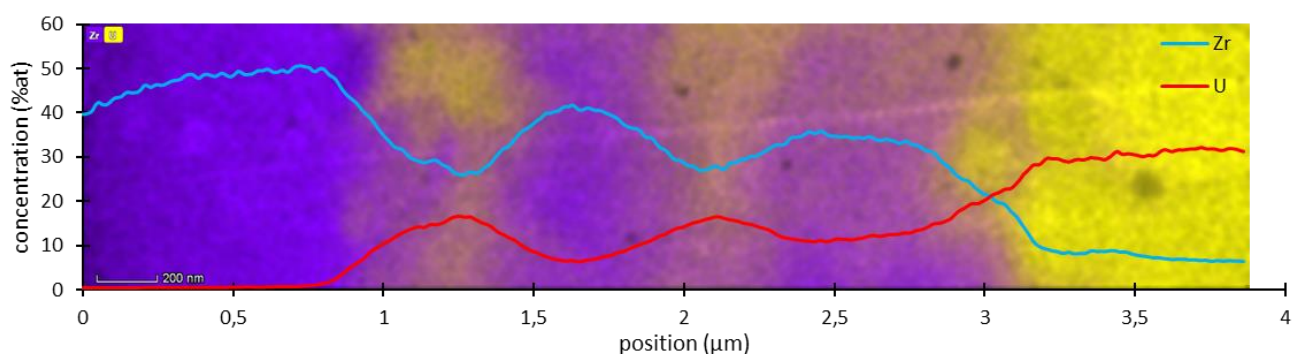


Figure IV.18. Profils des concentrations atomiques en O, Zr et U au niveau de l'interface $ZrO_2|UO_2$ de la lame E06-2.

Etant donné que la teneur atomique en oxygène est relativement homogène dans l'ensemble de la lame (cf. partie III.2.2.2), nous ne considérerons ici que les teneurs relatives en U et en Zr. Différents grains présents dans la zone d'interface ont été analysés individuellement par EDX. La composition et les paramètres de maille ainsi déterminés varient d'un grain à un autre. Les grains peuvent être rattachés à 3 zones distinctes en fonction de leur teneur en U (tab. IV.7 et fig. IV.19) :

- **Combustible** : teneur en U supérieure à 50 %at :

Le grain « combustible » (comb.) sélectionné présente une maille de structure cubique anormalement grande avec $a = 6,1 \text{ \AA}$. En effet, le paramètre de maille de l' UO_2 de type fluorine est bien connu et reste relativement stable autour de $5,47 \text{ \AA}$. Plusieurs études ont montrées que cette valeur pouvait augmenter avec l'irradiation, mais elle ne semble jamais dépasser $5,482 \text{ \AA}$ dans le rim de combustibles fortement irradiés [218–220], soit une différence de $0,62 \text{ \AA}$ par rapport à notre étude. La présence dans ce grain de 10 %at en Zr révélée par l'analyse EDX, suggère que l'insertion de cet élément est à l'origine de la déformation de la maille. Néanmoins, il a été remarqué que le dopage de l' UO_2 par divers éléments, et en particulier par du Zr ou du ZrO_2 , conduisait à une diminution du paramètre de maille [221–223]. Notre analyse ne portant que sur un seul grain, il apparaît nécessaire de réaliser des mesures supplémentaires pour établir avec exactitude le paramètre de maille de la

structure cubique dans cette zone. Le second grain étudié (#1) présente une teneur de près de 25 %at en Zr et une structure monoclinique avec un angle β de 97°.

- **Interface $ZrO_2|UO_2$** : teneur en U comprise entre 0,4 et 50 %at :

Les grains situés à l'interface (#2–#6) montrent des paramètres de maille assez proches les uns des autres : le paramètre a est compris entre 3,55 Å (#4) et 3,80 Å (#3), et le paramètre c varie de 5,08 Å (#4) à 5,85 Å (#6). Une diminution notable du paramètre c est observé avec l'augmentation de la teneur en U. Les grains #2, #4, #5 et #6 sont de structure quadratique, tandis que le grain #3, qui est plus riche en U que ses deux voisins de structure quadratique, est quant à lui de structure monoclinique.

- **ZrO_2 (matrice)** : teneur en U inférieure à 0,4 %at :

Les 3 grains quadratiques de la matrice zircone présentent des valeurs homogènes pour leur composition (en moyenne 99,87 %Zr), ou encore leurs paramètres de maille ($a = b = 3,84$ Å et $c = 5,45$ Å). Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles de la zircone quadratique non-irradiée ($a = 3,64$ Å et $c = 5,27$ Å [25]), la différence pouvant s'expliquer par l'implantation en produits de fission dans cette zone. Le grain monoclinique (ZrO_2 -1) montre des paramètres a, b et c extrêmement proches, tandis que son angle β vaut 98,9°.

Tableau IV.7. Comparaison des compositions U et Zr et structures au niveau de l'interface $ZrO_2|UO_2$ – lame BU61-2 (c = cubique, t = quadratique et m = monoclinique).

Grain	Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	U %at	Zr %at
Comb.	c	6,10	6,10	6,10	90	89,9	10,1
1	m	5,00	5,40	5,60	97	75,6	24,4
2	t	3,77	3,77	5,80	90	17,5	82,5
3	m	3,80	5,76	5,57	93	35,7	64,3
4	t	3,525	3,525	5,08	90	23,9	76,1
5	t	3,57	3,57	5,57	90	14,9	84,1
6	t	3,78	3,78	5,85	90	14,3	85,7
ZrO_2 -1	m	5,26	5,25	5,20	98,9	0,33	99,67
ZrO_2 -2	t	3,90	3,90	5,37	90	0,06	99,94
ZrO_2 -3	t	3,78	3,78	5,49	90	0,18	99,82
ZrO_2 -4	t	3,84	3,84	5,48	90	0,13	99,87

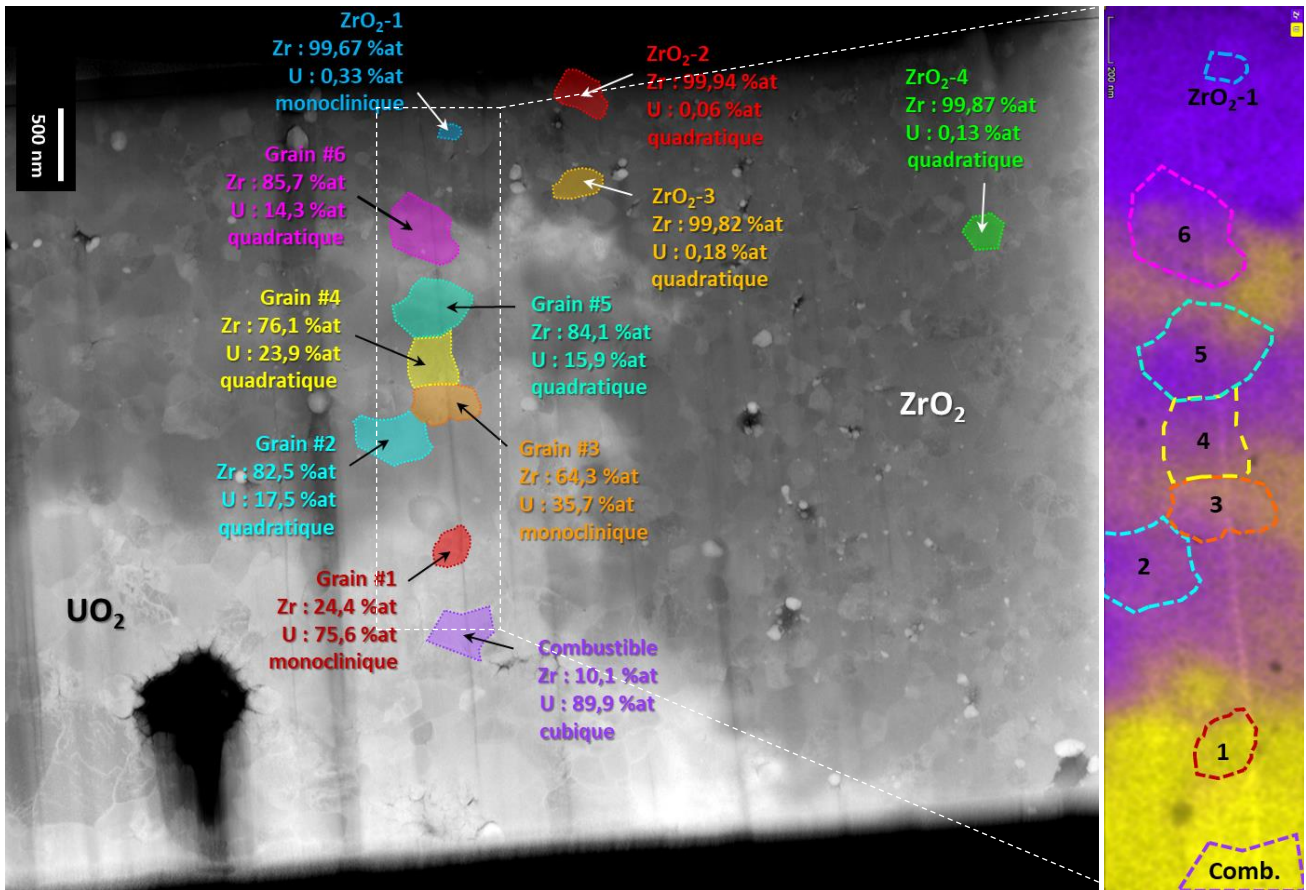


Figure IV.19. Lamelle E06-2 interface ZrO₂/UO₂ – repérage des grains analysés avec leur composition et leur structure cristallologique.

Les structures cubiques et quadratiques sont des structures cristallines proches (la structure quadratique étant un cube déformé suivant l'axe c). Par ailleurs, nous avons pu constater dans cette étude que les paramètres de mailles de l'UO₂ et du ZrO₂ (quadratique et monoclinique) sont très similaires. C'est pourquoi le choix a été fait ici d'utiliser la loi de Vegard d'une manière assez peu conventionnelle, c'est-à-dire en considérant les paramètres a et c de l'ensemble des mailles (cubique, quadratique et monoclinique).

Cette loi empirique permet de prédire l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition de chaque grain pour les solutions solides. Ainsi, le paramètre de maille d de la solution solide varie de façon linéaire entre les paramètres de la maille d_A et d_B respectifs des deux composés purs A et B en fonction de la teneur de chaque composant, tel que :

$$d = d_A \times A (\%at) + d_B \times B (\%at) \quad (IV.11)$$

Dans notre cas, A correspond à l'UO₂ et B au ZrO₂, et l'on suppose que le mélange de ces composés est une solution solide. Etant donné que les structures analysées sont majoritairement quadratiques, on se concentre sur les paramètres a et c. Les paramètres retenus pour être appliqués à la loi de Vegard sont les suivants : d_{UO₂} = 5,47 Å, et d_{ZrO₂}^a = 3,80 Å et d_{ZrO₂}^c = 5,42 Å (valeurs moyennes des paramètres de maille a et c de la phase quadratique déterminées par diffraction électronique au sein du BU61, cf. partie III.2.3.2).

La comparaison entre la loi de Vegard et les résultats expérimentaux (fig. IV.20.a) montre que :

- les paramètres a des grains de zircone qui constituent l'interface sont inférieurs à ceux calculés avec la loi de Vegard avec un écart maximal à la loi de l'ordre de 0,65 Å (grain n°4).
- les paramètres c, suivent la loi de Vegard avec un écart maximal de 0,4 Å (grain n°6).

Le rapport des paramètres c/a (fig. IV.20.b) montre clairement l'augmentation de la taille des mailles avec la diminution de la teneur en U (et donc l'augmentation du taux de Zr).

Cohen et Schaner [54] ont étudié l'interaction entre l' UO_2 cubique et la zirconite quadratique à hautes températures. Bien que les paramètres cristallographiques qu'ils ont obtenus soient nettement inférieurs à nos résultats, leur analyse DRX a montré que les paramètres a de chaque maille diminuaient avec l'insertion d' UO_2 dans du ZrO_2 .

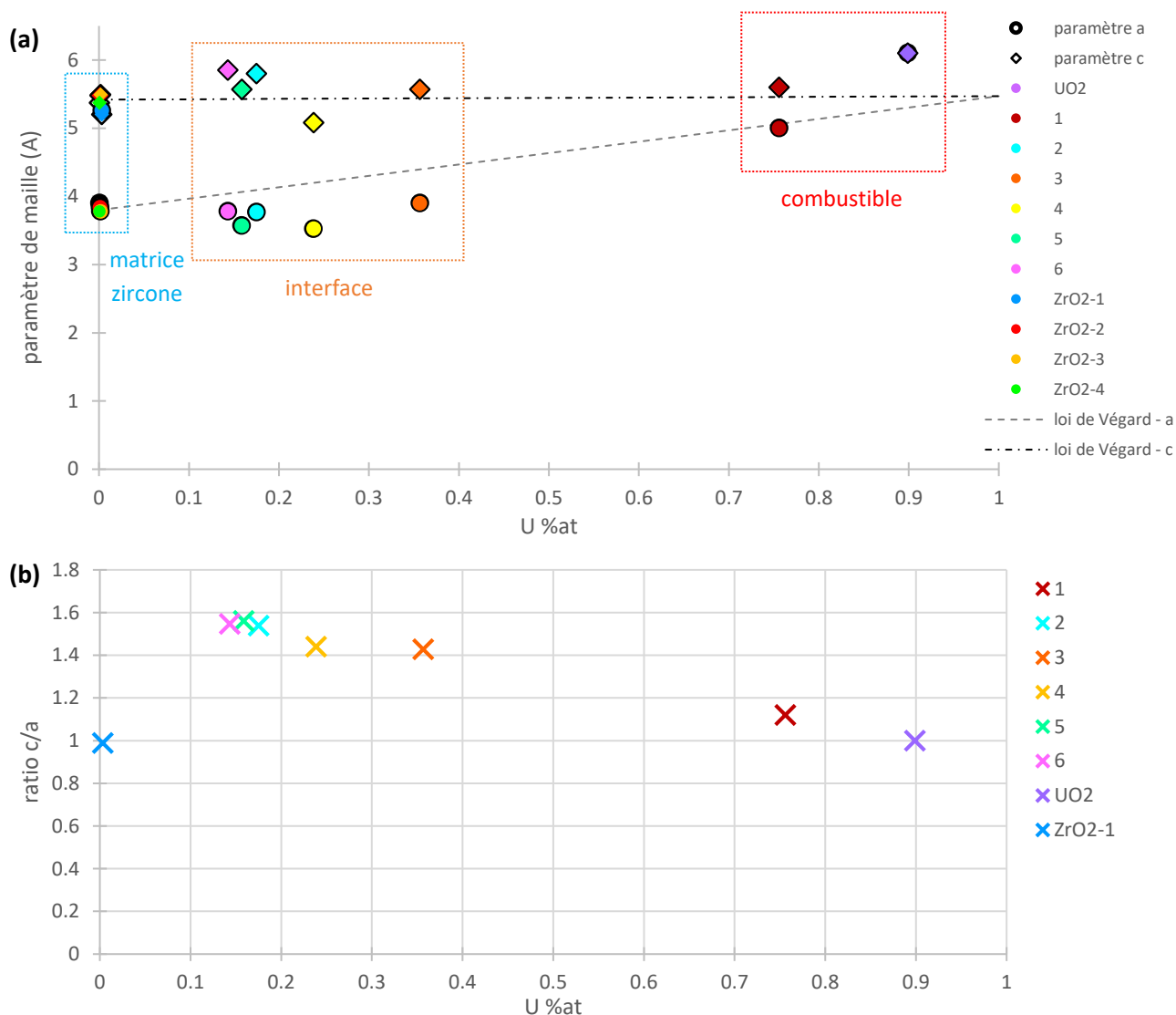


Figure IV.20. Évolution des paramètres de maille en fonction des concentrations atomiques en U et en Zr : a) comparaison avec la loi de Vegard, et b) rapport des paramètres c/a .

Ces variations des paramètres a et c suggèrent clairement une distorsion des mailles élémentaires. Un composé intermédiaire U-Zr-O pourrait-il être à l'origine de ces valeurs de paramètres de maille ?

Nous pouvons faire appel aux prédictions de la thermodynamique pour discuter autour de cette question. Le diagramme ternaire U-Zr-O (fig. IV.21) élaboré via FactSage [224] à 350°C (température de la gaine en REP) et sous une pression de 155 bar (pression externe à la gaine à l'intérieur du réacteur) montre qu'il n'existe pas de forme monophasée constituée des trois éléments U-Zr-O dans ces conditions précises. La répartition sur ce diagramme des grains analysés dans le combustible et à l'interface montre la présence systématique de ZrO_2 et U pour tous les grains, auxquels s'ajoutent de l' UO_2 pour les deux grains du combustible ($35\% \text{at} > \text{U \%at}$, et $30\% \text{at} < \text{Zr \%at}$), et du Zr pour les grains à l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$.

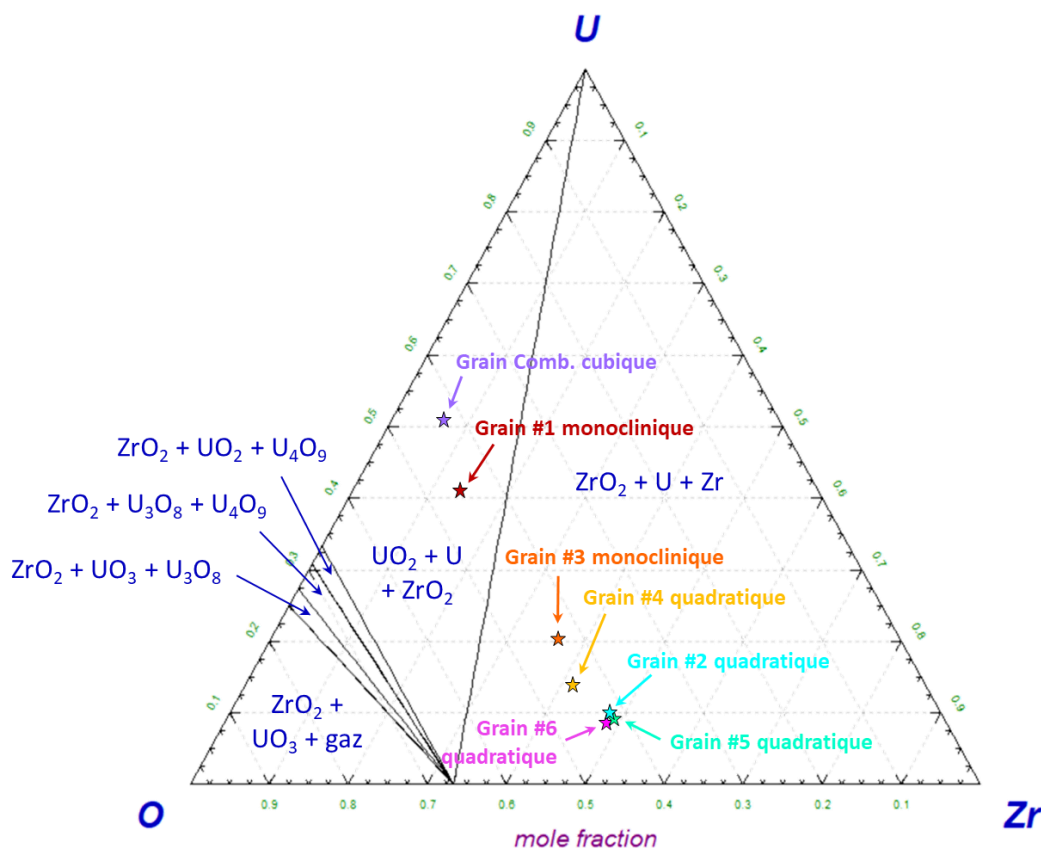


Figure IV.21. Diagramme de phase ternaire U-Zr-O à 350°C et 155 bar obtenu par FactSage¹⁰ [224].

La fig. IV.22 montre comment se situent les structures identifiées sur le diagramme de phase binaire $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ [54], on peut s'apercevoir que les grains de structure quadratique sont en bon accord avec les structures prédites dans le diagramme de phase, ce qui n'est pas le cas des deux grains de structure monoclinique observés. Il faut néanmoins tenir compte de la faible pression à laquelle a été élaboré le diagramme de phase, qui ne correspond pas à la forte pression existante au sein d'un REP. Les paramètres de maille obtenus au niveau de ces grains sont en fait assez proches de ceux de la structure quadratique. Cela peut laisser penser que ces grains pourraient être initialement de structure quadratique mais endommagée et contrainte à l'interface de par la déformation de l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$ (circonvolution).

On peut toutefois remarquer que les structures observées ici sont en bon accord avec des études menées à très hautes températures ($\geq 1200^\circ\text{C}$). En effet, l'étude des solutions solides de type $\text{U}_{x-1}\text{Zr}_x\text{O}_2$ notamment montre que la structure cristallographique peut évoluer suivant la valeur de x [54,225–230]. Ainsi, il apparaît que pour des teneurs en U inférieures à 20 %at, la structure quadratique est observée, tandis que lorsque la concentration atomique en U est supérieure à 83 %at, la structure cubique est favorisée [228]. Entre 20 %at et 82 %at, la solution solide $\text{U}_{x-1}\text{Zr}_x\text{O}_2$ peut prendre les structures cubique, quadratique ou monoclinique [225–230]. Néanmoins, on note des différences entre les paramètres de maille disponibles dans la littérature et ceux obtenus dans la présente étude, avec pour la structure quadratique, des valeurs similaires pour le paramètre a_t tel que $3,525 \leq a_t \leq 3,735 \text{ \AA}$ ($3,57 \leq a_t \leq 3,78 \text{ \AA}$ dans ces travaux), et des paramètres c_t compris entre 5,08 et 5,324 \AA contre $5,57 \leq c_t \leq 5,85 \text{ \AA}$ ici. Concernant la structure monoclinique, les paramètres a_m pour des teneurs en U allant de 20 à 59 %at sont compris entre 5,194 et 5,218 \AA , et les paramètres c_m sont compris entre 5,360 et 5,403 \AA [228,229], ce qui est inférieur à ce qui a été obtenu dans la présente étude.

¹⁰ Les calculs réalisés avec le logiciel FactSage ont été menés avec une de ses bases de données associée qui est la « pure substances database » (SGPS) maintenue par le Scientific Group Thermodata Europe (SGTE).

Ces différences de valeurs de paramètres de maille observées ici pourraient notamment être dues à la présence de PF dissous dans la matrice (notamment le Nd), qui contribueraient à une plus grande déformation des mailles cristallines. Toutefois, il est important de rappeler que la technique de diffraction électronique utilisée ici pour la détermination des paramètres de maille, bien que permettant de dégager des tendances, n'est pas la plus indiquée en raison de l'incertitude de mesure (de l'ordre de 0,025 Å).

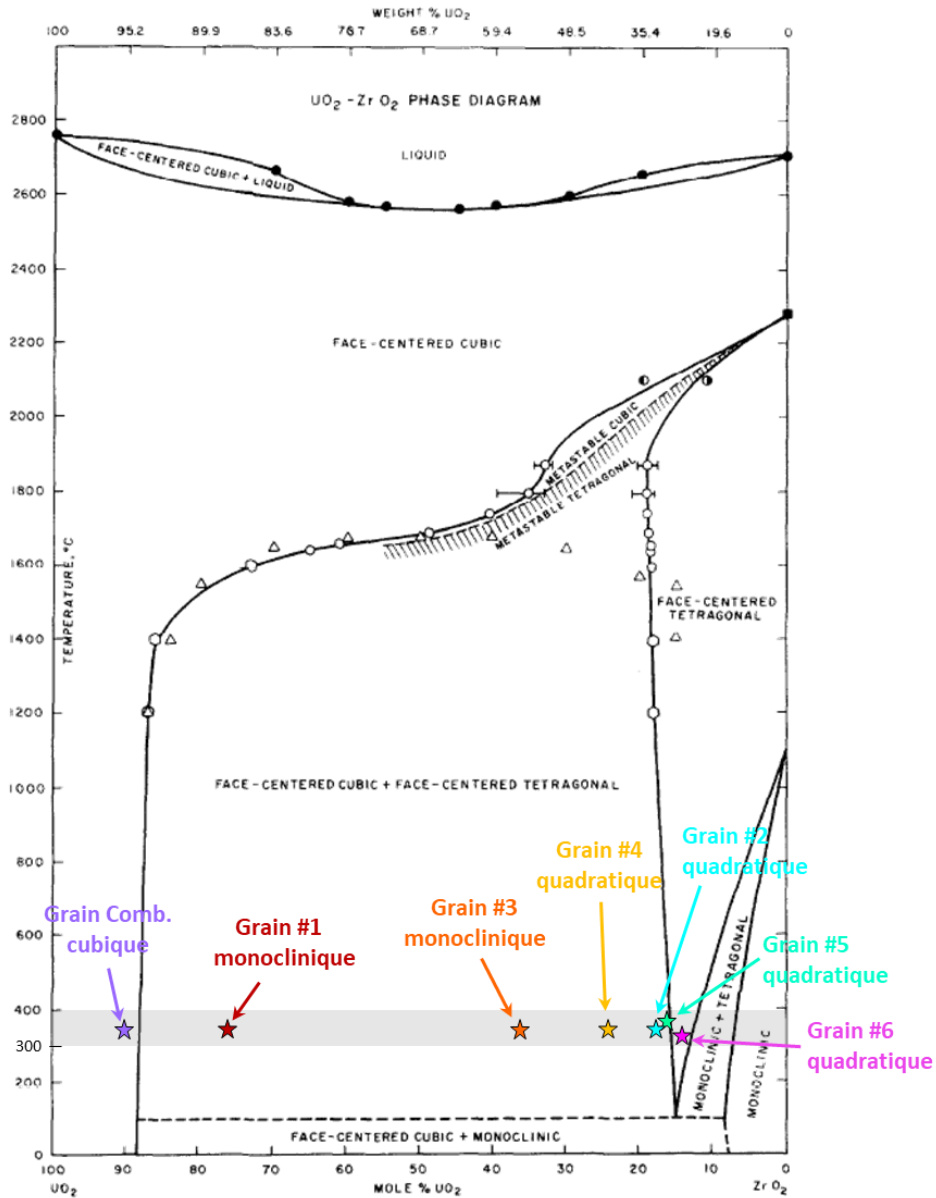


Figure IV.22. Diagramme de phase UO_2-ZrO_2 selon Cohen et Schaner [54] ($P = 1 \text{ atm}$). Les structures identifiées à l'interface $ZrO_2|UO_2$ de la lame E06-2 sont repérées.

Ainsi, bien qu'une phase intermédiaire de type U-Zr-O à l'interface PG n'ait pu être clairement identifiée, des grains de l'interface $ZrO_2|UO_2$ montrent une composition variable en Zr et en U qui pourrait s'expliquer par l'insertion solide d' UO_2 (ou d'U) dans les mailles ZrO_2 . Il y a donc vraisemblablement interdiffusion U/Zr au niveau de la couche « monograin » formant l'interface $ZrO_2|UO_2$.

Une analyse complémentaire par affinement de Rietveld sur des diagrammes de diffraction permettrait de déterminer la position des atomes au sein des mailles.

Outre la composition de l'interface $ZrO_2|UO_2$, celle-ci se caractérise également par sa structure extrêmement irrégulière sous la forme de circonvolutions.

3.2 Formation des circonvolutions

La formation des circonvolutions à l'interface PG est un phénomène complexe qui est encore loin d'être expliqué. Elle semble néanmoins corrélée à la croissance radiale contrainte de la zircone. Celle-ci est en effet comprimée en raison de l'espace restreint à l'interface PG. Malgré cela, les circonvolutions atteignent parfois des dimensions importantes (une dizaine de microns) avec une forme majoritairement sphérique. La première question qui se pose est quels sont donc les moteurs de la croissance des circonvolutions ? Deux explications nous semblent possibles :

- D'une part, la diffusion de l'oxygène à travers la zircone déjà formée engendre une expansion volumique importante qui pourrait être entièrement reportée sur l'interface $ZrO_2|UO_2$ en considérant que la zone HBS présente une souplesse suffisante pour accommoder la croissance de la zircone. Le front d'oxydation est en effet fortement contraint dans la direction ortho-radiale par le métal sous-jacent, ce qui ne permet pas une expansion suffisante dans la gaine, obligeant l'interface « externe » de la zircone à croître dans le combustible.
- D'autre part, l'implantation des PF accélère cette expansion en augmentant le volume (gonflement solide et gazeux) proportionnellement à la teneur en PF implantés. En effet, la présence de nombreux précipités métalliques dans les circonvolutions et de bulles de gaz de fission vont dans ce sens. L'interface $ZrO_2|UO_2$ prend la forme sphérique qui est la géométrie la plus stable avec l'augmentation de la surface d'interaction en raison d'un gonflement isotrope. Par ailleurs, l'implantation pourrait avoir pour conséquence d'accroître cette sphéricité étant donné que la surface externe augmentée viendrait exacerber l'implantation des PF et ainsi de suite.

Nous allons donc tenter dans cette partie d'évaluer la variation de volume des circonvolutions, en prenant en compte l'impact de l'implantation des PF sur celles-ci.

Pour ce faire, il faut d'abord définir la géométrie initiale. La zircone évolue en trois temps : d'abord sous forme d'îlots, qui s'étendent pour former une couche continue, qui croît enfin en circonvolutions. Étant donné que la couche continue n'est qu'une géométrie plane intermédiaire, et que des circonvolutions ont été observées y compris au sein-même d'îlots suffisamment étendus (BU37), nous ne considérerons ici que la géométrie « îlot ». Cette géométrie d'un îlot de zircone peut être assimilée à une sphère tronquée (calotte, fig. IV.23), de sorte que son volume et sa surface sont définis par :

$$V_i = \left(R - \frac{h}{3}\right) \pi h^2 \quad (IV.12)$$

$$S_i = 2\pi R h \quad (IV.13)$$

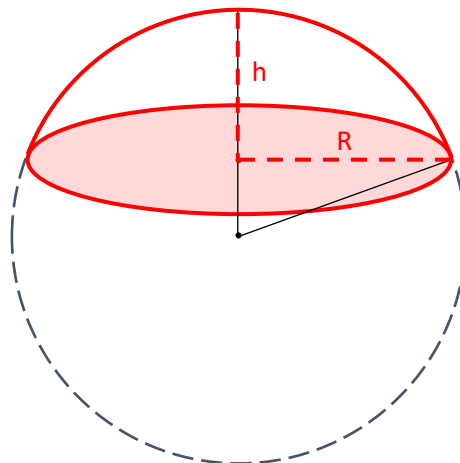


Figure IV.23. Schéma d'un îlot de zircone utilisé pour la modélisation.

Il faut alors prendre en compte l'implantation des PF qui contribuent à l'accroissement du volume des circonvolutions. Comme nous l'avons vu, les PF se présentent sous forme dissoute, solide (précipités), et gazeuse (bulles). Nous négligerons ici les PF dissous, leur contribution étant relativement faible [231–233].

Pour simplifier la modélisation de l'implantation, nous considérerons d'autre part un flux de PF ϕ constant du combustible vers la zircone, donné par l'expression suivante :

$$\phi = 2\tau\delta \quad (\text{IV. 14})$$

Avec τ le taux de fission et δ la distance de recul.

La quantité de PF Q_{PF} implantés dans la circonvolution pendant un intervalle de temps Δt est déterminée à partir du flux de PF ϕ , de la surface externe S_c de la circonvolution (ou îlot au départ) et de la fraction des PF f_i formés sous une forme ou une autre lors des fissions, tel que :

$$Q_{PF} = \phi\Delta tS_c f_i \quad (\text{IV. 15})$$

Les fractions des PF solides et gazeux formés lors des fissions sont : $f_{solide} = 0,84$ et $f_{gaz} = 0,16$.

La variation de volume associée est : $\Delta V = V_{at}Q_{PF}$ (IV. 16)

Le volume actualisé de la circonvolution est alors donné par : $V_i + \Delta V = \frac{3R-h_i-\Delta h}{3}\pi(h_i + \Delta h)^2$ (IV. 17)

duquel il est possible de déduire la hauteur actualisée de la circonvolution (en supposant que son rayon reste inchangé).

Les **précipités métalliques** étant les plus nombreux ($\sim 80\%$ des PF implantés dans l'échantillon BU61), on commence par ceux-ci. Nous considérons un îlot de zircone initial de $4 \mu\text{m}$ de rayon et $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur, l'évolution de la hauteur d'une circonvolution implantée en PF solide (fig. IV.24) donnée par l'équation IV.20 montre un très faible grossissement avec une augmentation de $6,5\%$ au bout de 800 jours.

Ensuite, nous prenons en compte les **bulles de gaz de fission** ($\sim 20\%$ des PF implantés dans BU61). Le xénon étant plus abondant, on néglige ici la contribution du krypton. On considère que le Xe est maintenant sous forme gazeuse et contenu dans des bulles en équilibre avec la pression interne du crayon. Pour cette première estimation, on prend la masse volumique du Xe à 20°C et sous une pression de 1 bar, qui vaut $0,005761 \text{ g.cm}^{-3}$. En supposant qu'il se comporte comme un gaz parfait, sa masse volumique à 400°C et sous une pression de 50 bars (pression interne typique dans un crayon) vaut $0,144 \text{ g.cm}^{-3}$. Le volume occupé par un atome de Xe est donc de $1,76.10^{-9} \mu\text{m}^3$. Dans ces conditions, en 800 jours, la zircone atteint près de $8 \mu\text{m}$ de hauteur d'après le modèle (fig. IV.24).

L'accélération de la croissance vient de l'augmentation de la surface de la circonvolution et donc du flux de PF ; il s'agit donc d'un aspect purement géométrique. Bien que le modèle proposé ici soit une première estimation, il semble que la contribution des PF gazeux expliquent vraisemblablement la croissance de l'interface. Par ailleurs, il faut aussi souligner que ceci est possible grâce à la souplesse de la zone HBS et au relâchement des gaz de fission de cette zone qui libère l'espace nécessaire à la croissance des circonvolutions.

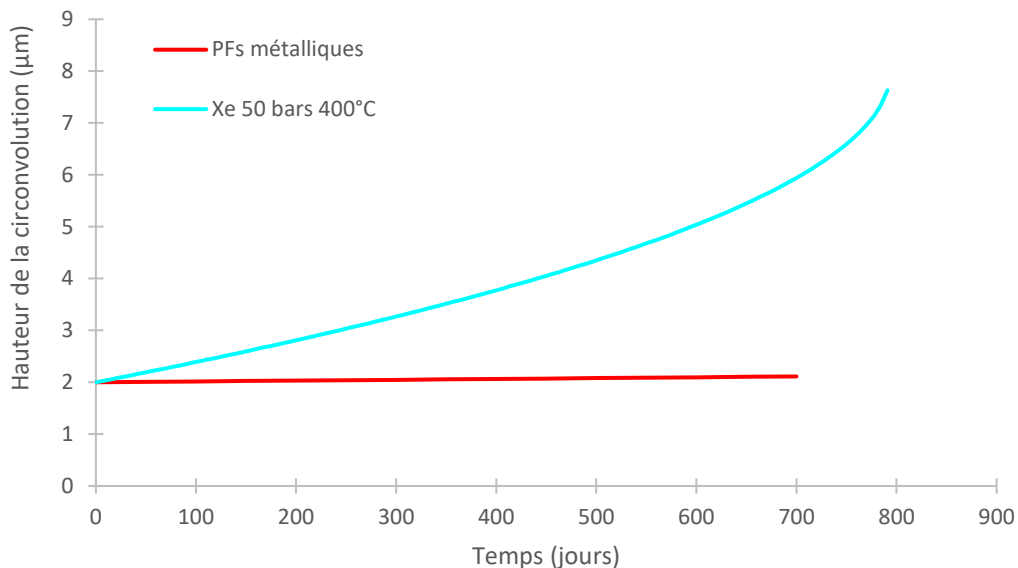


Figure IV.24. Évolution de la hauteur d'une circonvolution implantée en PF appliquée à l'échantillon BU61.

3.3 Critère d'accrochage

On définit l'accrochage entre la zircone et le combustible comme le phénomène conduisant à une rupture dans le combustible lors de la réouverture du jeu (si réouverture il y a), qui coïncide avec une fermeture totale du jeu à l'interface PG et une imbrication intime entre la zircone et l'UO₂.

Lors de la réouverture du jeu pastille-gaine, on constate que la rupture entre le combustible et la gaine ne se produit qu'au niveau des grains non-restructurés (généralement à la limite de la zone restructurée). Les grains d'UO₂ restructurés restent quant à eux bien accrochés à la zircone (fig. IV.25).

Dès les premiers instants du contact entre la gaine et le combustible, l'oxygène de l'UO₂ migre vers la gaine et forme de la zircone. Or, comme nous l'avons vu dans la partie IV.3.1.3, un phénomène d'interdiffusion à l'interface ZrO₂|UO₂ se produit sur l'échelle d'une couche de grain d'une épaisseur de l'ordre de 100 nm environ. Par ailleurs, nous avons pu constater que la formation de circonvolutions était étroitement liée à la restructuration du combustible. En effet, la zircone se déforme en croissant pour s'arranger dans l'espace extrêmement contraint à l'interface avec le combustible, accélérant le phénomène de restructuration. Plus le temps passe en réacteur, plus la zircone croît, plus la périphérie du combustible se restructure. Grâce à l'implantation des PF, la zircone présente un caractère « plus plastique », et se déforme plus facilement pour s'arranger avec la périphérie du combustible, mais est forcée à un moment donné de croître dans le combustible, c'est alors qu'apparaissent les circonvolutions.

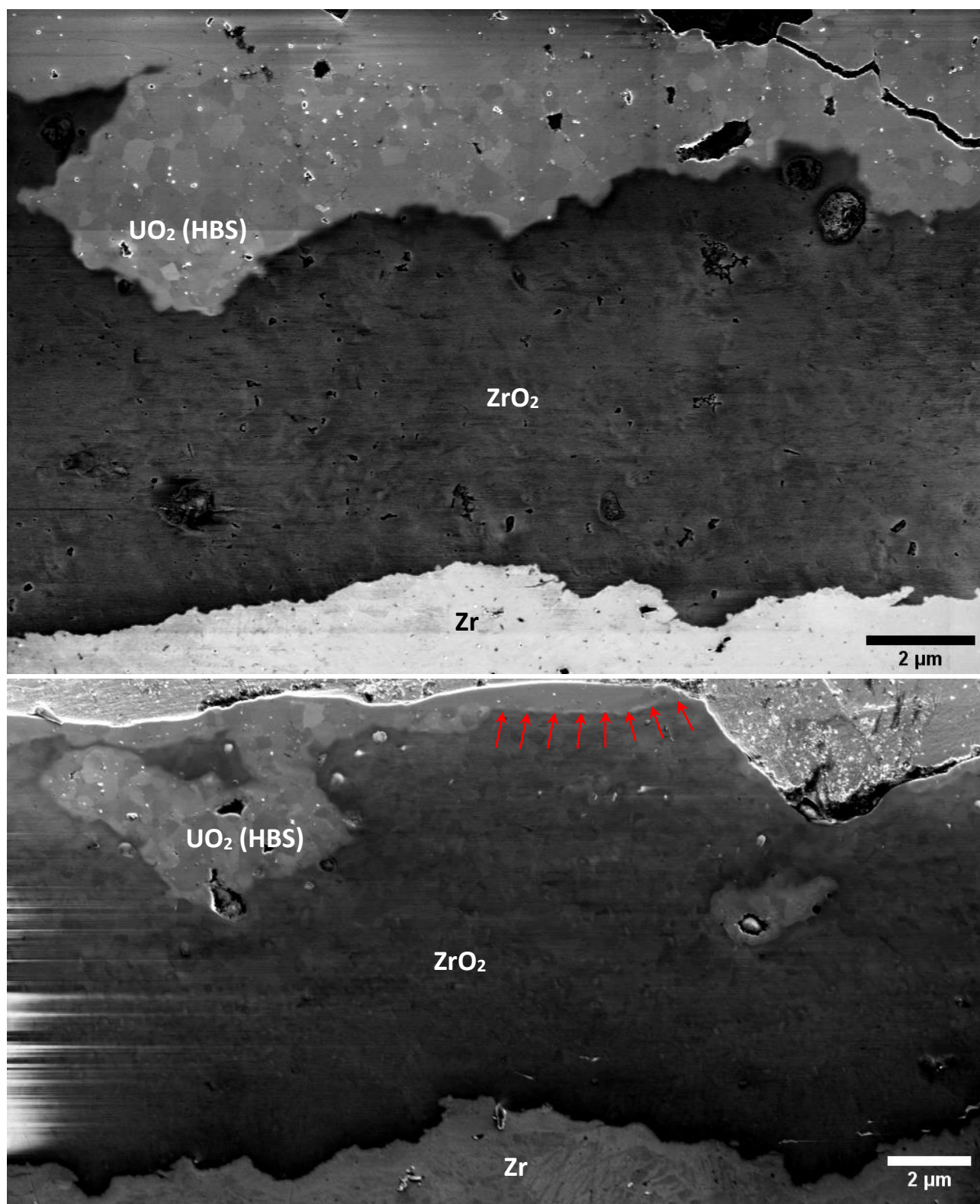


Figure IV.25. Clichés MEB (SE) de l'interface PG de l'échantillon BU37. La restructuration du combustible en contact avec la zircone est visible (couche « monograin » du combustible en cours de restructuration repérée par les flèches rouges).

L'ensemble de ces observations tendent à montrer que l'accrochage pastille-gaine s'initie dès le début de l'irradiation avec la formation des premiers îlots de zircone : il débute par la présence d'une couche d'interdiffusion sous la forme d'une rangée de grains d' UO_2 restructurés. En quelque sorte, cette première couche enclenche alors le processus d'accrochage entre la gaine et le combustible.

3.4 Conclusion de la partie

Nous avons vu dans cette partie les interactions entre la zircone et le combustible. Ainsi, bien que les résultats microsonde, en accord avec la littérature, tendent à montrer une interaction chimique entre ces deux matériaux sur une épaisseur de 2 à 4 μm , l'analyse EDX de lames MET a permis de mettre en évidence que seule la couche constituée de l'épaisseur d'un grain (~ 100 nm) à l'interface est composée de mailles d' UO_2 avec insertion de ZrO_2 , et inversement, de ZrO_2 avec insertion d' UO_2 . De plus, nous avons également vu dans cette partie, que la croissance de la zircone conduit à la formation des circonvolutions, qui correspond à un réarrangement de la zircone avec le combustible restructuré. Il apparaît que l'accrochage de la zircone avec le combustible ne semble possible qu'à condition que le combustible se soit restructuré, ne serait-ce que sur une couche d'épaisseur « monograin » (couche d'interdiffusion).

4. Conclusion du chapitre

La zircone à l'interface entre la gaine et le combustible présente une structure complexe (fig. IV.26), dans tous les sens du terme :

- sa croissance est conditionnée par la diffusion de l'oxygène depuis le combustible vers la gaine ;
- sa microstructure est constituée d'une succession de grains de formes et tailles différentes, avec au contact de la gaine, des grains principalement colonnaires de phase monoclinique qui peuvent s'expliquer par un mode de croissance épitaxiale. Ces grains se déstabilisent en grains équiaxes nanométriques (de même phase) une fois hors du champ des contraintes induit par la gaine, puis ils croissent jusqu'à l'interface avec le combustible où la phase quadratique est stabilisée par l'implantation des PF issus de la pastille.
- sa géométrie évolue avec le temps puisque l'accrochage avec le combustible et l'implantation de PF gazeux conduit à la formation de circonvolutions.

Les produits de fission qui s'implantent dans la couche de zircone forment des précipités métalliques et des bulles. Ces PF sont organisés en systèmes complexes constitués de 3 parties : la bulle (Xe), la coque (dépôt CsI) et les précipités métalliques (Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Sn). Le tellure est également présent, accompagnant la coque, mais également les précipités métalliques. Les bulles observées peuvent être classées en trois familles en fonction de leurs tailles (< 1 nm, 10^0 nm, 10^1 - 10^2 nm). Ces classes de tailles pourraient être liées à différents stades de croissance.

L'interdiffusion U-Zr n'intervient que sur l'épaisseur d'une couche « monograin » à l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$, contenant différents teneurs en U et Zr. Cette couche est nécessaire au collage de la zircone et de l' UO_2 . La restructuration des grains de combustible accrochés à la zircone et le mode de croissance contraint et sous irradiation de la zircone (implantation de PF) conduit à une imbrication locale des deux matériaux avec la formation des circonvolutions. Toutefois, l'utilisation d'un modèle de diffusion a permis de rendre compte des résultats microsonde. La croissance de la zircone et son accrochage avec le combustible ont également été évoqués. Les modèles ont montré que la formation des circonvolutions est intimement liée à l'implantation des PF volatils dans la zircone, qui forment des bulles, augmentant ainsi significativement son volume.

Les propriétés mécaniques montrent une évolution au sein de la couche de zircone. Bien qu'une certaine dispersion des mesures ait été constatée, en particulier dans la zone implantée en PF, on observe que les valeurs de dureté et de module d'élasticité semblent particulièrement impactées par la microstructure interne de la zircone, tandis que les effets d'irradiation sont quant à eux assez peu évidents. Ainsi, la zone A à

l'interface Zr|ZrO₂ (d'une épaisseur entre 0,8 et 1,4 μm) est composée de grains colonnaires de phase monoclinique s'étendant radialement avec des grains équiaxes nanométriques minoritaires (phase quadratique). Cette zone présente des propriétés mécaniques intermédiaires entre le Zircaloy et la zirconne (valeurs dispersées). La zone B, qui est d'une épaisseur moyenne de 1,2 μm avec des grains équiaxes nanométriques majoritairement monoclinique, constitue une zone de transition où la dureté et le module de Young augmentent significativement. La zone C (~ 4 μm d'épaisseur) qui est composée d'un mélange de grains de taille moyenne et de grande taille majoritairement quadratiques, présente la dureté et le module de Young moyens les plus élevés (19 ± 1 GPa et 182 ± 5 GPa, respectivement) au sein de la couche de zirconne. Enfin la zone D, à l'interface ZrO₂|UO₂, contient les circonvolutions (constituant le reste de la couche de zirconne) qui sont composées de grains réguliers de taille moyenne en majorité de phase quadratique, et sont implantées par de nombreux produits de fission sous forme de précipités et de bulles. En dépit de la forte hétérogénéité de composition (due aux PF implantés) conduisant à un écart-type plus élevé, la dureté moyenne et le module de Young ne montrent pas de changements significatifs vis-à-vis de la zone C. La zirconne reste donc globalement plus rigide que la zone de combustible restructuré (son module d'élasticité est plus élevé que celui de l'UO₂).

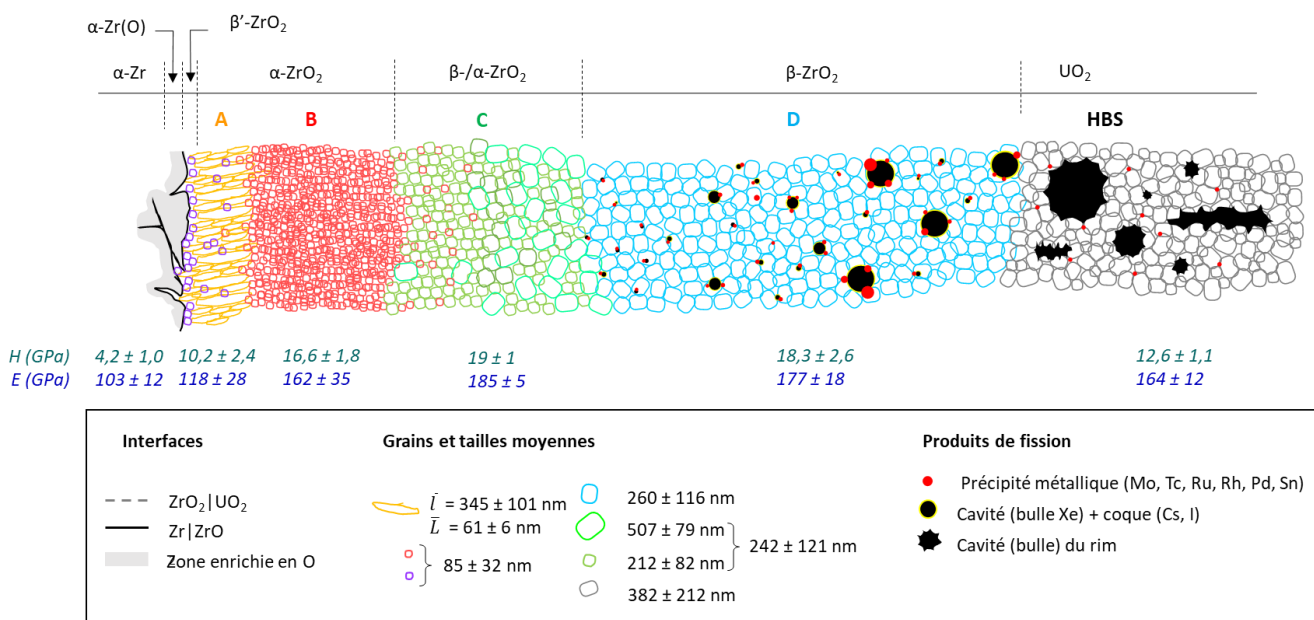


Figure IV.26. Schéma récapitulatif de la microstructure de la zirconne et de ses interfaces (sont répertoriées les données de l'échantillon BU61).

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

Toutes les bonnes choses ont une fin.

Au cours de sa vie en réacteur, le crayon combustible est soumis à des conditions extrêmes (température, pression, irradiation) et subit de profondes modifications notamment au niveau de l'interface entre le combustible et la gaine. Le gonflement des pastilles de combustible concomitant au fluage de la gaine en alliage de zirconium, conduit à la fermeture du jeu initial de fabrication entre ces deux matériaux et à leur mise en contact. Ce phénomène entraîne l'oxydation de la face interne de la gaine avec la formation d'une couche de zircone à l'interface pastille-gaine. Un « accrochage » physico-chimique dans un premier temps, puis mécanique dans un second temps, se produit alors entre la gaine et le combustible.

Ces travaux de thèse avaient pour objectif d'apporter des éléments de réponse sur les mécanismes régissant cette interaction entre le combustible et la gaine, à différentes échelles, et d'évaluer les propriétés mécaniques de l'interface pastille-gaine.

Dans cette perspective, les travaux ont été axés sur la réalisation et l'interprétation de caractérisations microstructurales, physico-chimiques et mécaniques de la zone d'interface combustible/gaine d'échantillons de crayons irradiés en REP à différents taux de combustion.

Pour ce faire, de nouveaux protocoles ont été mis en œuvre, notamment pour s'adapter à l'environnement nucléaire, et l'ensemble des expériences réalisées ont permis de progresser dans la connaissance des propriétés de la zone d'interface gaine/combustible et de l'accrochage entre les deux matériaux.

La zircone à l'interface entre la gaine et le combustible présente une structure complexe. Les caractérisations 2D et 3D par MEB-FIB ont permis de distinguer quatre zones au sein de cette couche quel que soit le taux de combustion. L'analyse des clichés de diffraction des électrons a révélé que les phases monoclinique et quadratique sont conjointement présentes sur toute l'épaisseur de la couche avec cependant une variation de leur rapport de répartition. Une corrélation entre les microstructures et les évolutions des valeurs de dureté et de module d'élasticité déduites d'essais de nanoindentation a pu être établie pour chacune des quatre zones :

- **Zone A** : cette zone d'une épaisseur de 0,8 à 1,4 μm est en contact avec l'interface $\text{Zr}|\text{ZrO}_2$. La zircone présente des grains colonnaires de phase monoclinique s'étendant radialement, des grains équiaxes nanométriques minoritaires (de phase quadratique) et des microfissures. Cette zone présente des propriétés mécaniques intermédiaires entre le Zircaloy et la zircone (valeurs dispersées).
- **Zone B** : d'une épaisseur moyenne de 1,2 μm , cette zone est composée de grains équiaxes nanométriques majoritairement monocliniques, et elle est assimilée à une zone de transition où la dureté et le module de Young augmentent significativement.
- **Zone C** : cette zone est composée d'un mélange de grains de taille moyenne et de grande taille majoritairement quadratiques, et elle s'étend sur une épaisseur d'environ 4 μm . Elle présente la dureté et le module de Young moyens les plus élevés au sein de la couche de zircone (19 ± 1 GPa et 182 ± 5 GPa, respectivement).
- **Zone D** : implantée en PF, cette zone constitue le reste de la couche de zircone au niveau de l'interface $\text{ZrO}_2|\text{UO}_2$ et elle contient les circonvolutions de la zircone qui s'entremêlent avec le combustible restructuré). Elle est composée de grains avec une taille moyenne intermédiaire, dans lesquels la phase quadratique est majoritaire. De nombreux produits de fission sous forme de précipités et de bulles sont implantés dans cette zone. La dureté moyenne et le module de Young ne montrent pas de changements significatifs vis-à-vis de la zone C en dépit de la forte hétérogénéité de composition (due aux PF implantés) conduisant à un écart-type plus élevé.

Le couplage des techniques MEB-FIB, microsonde et EDX a permis d'acquérir de nouvelles informations sur la répartition et la nature des PF implantés dans la zircone. Ils se présentent sous différentes formes : certains éléments sont dissous dans la matrice tandis que d'autres forment des systèmes en trois parties (bulle, coque, et particules métalliques en couronne). Les caractérisations chimiques par microsonde et EDX montrent un agencement particulier des éléments au sein de ces systèmes :

- **les éléments métalliques précipitent et s'agglomèrent : Mo, Tc, Ru et Rh** de manière préférentielle et **Pd et Sn** (ce dernier étant un élément d'alliage de la gaine),
- **l'iode et le césium** se condensent sur les parois des cavités, formant une **coque en périphérie lors du retour à froid**,
- **le Xe** forme des bulles disposées en trois populations : des **amas** au sein des grains et le long des joints de grain (**< 1 nm**), des **nanobulles** de plus grandes dimensions (**de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres**) accrochées aux précipités métalliques, et enfin des **bulles** nettement plus grandes (**plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres**), faisant partie de systèmes plus complexes.

Un phénomène très local d'interdiffusion U-Zr intervient à l'interface PG : en effet, ce phénomène semble limité à l'épaisseur d'une couche monograin à l'interface $ZrO_2|UO_2$, avec des grains contenant différents teneurs en U et Zr. La présence de cette couche est la signature d'un accrochage physico-chimique de la zircone et de l' UO_2 . A une échelle plus macroscopique, la restructuration des grains de combustible accrochés à la zircone et le mode de croissance contraint et sous irradiation de la zircone (implantation de PF) conduit à une imbrication locale des deux matériaux avec la formation des circonvolutions. La croissance de celles-ci est intimement liée à l'implantation des PF volatils dans la zircone, et en particulier le Xe qui forme des bulles, augmentant ainsi significativement son volume.

Toutefois, ces travaux de thèse ne sont pas totalement achevés puisque des analyses par DRX destinées à affiner la connaissance des phases et des structures cristallines au sein de la zircone n'ont pas pu être valorisées à temps. Grâce à la première expérience réalisée sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, nous avons pu procéder à une seconde expérience à l'ESRF sur la ligne ID11 dédiée à la caractérisation des matériaux. Les échantillons BU50 et BU61 ont été caractérisés en combinant la DRX et la SFX à une énergie de 44 keV et des tailles de faisceau très fines de 100 nm x 100 nm et 200 nm x 200 nm. L'analyse des résultats devrait permettre d'obtenir une information extrêmement précise sur la présence et la répartition des phases.

La détermination des propriétés mécaniques de l'interface pastille-gaine est également un point à approfondir. En effet, les mécanismes de frottement à l'interface pastille-gaine jouent un rôle prépondérant vis-à-vis de l'amplitude des contraintes de cisaillement interfaciales qui, elle-même engendrent des contraintes circonférentielles élevées dans la gaine. Plus le coefficient de frottement pastille-gaine augmente, plus le niveau de contrainte dans la gaine augmente. Or, le temps passé en réacteur, le taux de combustion et le développement de circonvolutions doivent affecter de manière significative l'évolution de l'interface, et de ce fait, jouer sur le frottement. C'est pourquoi un premier axe d'étude consisterait à estimer à l'échelle macroscopique la contrainte d'adhérence pastille/gaine sur des échantillons irradiés au-delà de 3 cycles. Des essais mécaniques de dégainage permettront d'évaluer un coefficient de frottement grâce à l'utilisation d'un banc d'essai nucléarisé. Un travail de définition de l'essai, de conception et de suivi de fabrication, a été mené au cours de cette thèse, conduisant à la mise en place en cellule du banc d'essai DECRIR (DEgainage de CRayons IRradiés). Un second axe d'étude concerne la ténacité de la liaison ZrO_2-UO_2 . Des essais de flexion sur micro-poutres usinées par MEB-FIB à l'interface pourraient fournir des informations microscopiques complémentaires aux essais de dégainage. La combinaison de ces résultats à différentes échelles permettrait ainsi d'avoir une vision globale des propriétés mécaniques du crayon. Ces données quantitatives permettront

à terme d'améliorer la modélisation de l'accrochage pastille/gaine en REP, étant donné que la modélisation actuelle du contact à l'interface pastille-gaine est uniquement basée sur une évolution du coefficient de frottement avec le taux de combustion (sans prise en compte de la présence de la zircone). Enfin, ces données permettraient également d'apporter des connaissances complémentaires sur le niveau d'accrochage pastille-gaine dans le cadre des recherches menées pour le transport et l'entreposage des combustibles usés, nécessitant de connaître finement les propriétés mécaniques de la gaine irradiée en tant que première barrière de confinement.

REFERENCES

- [1] C. Cizak, Etude de l'accrochage combustible-gaine dans les crayons des réacteurs à eau pressurisée, CEA, Université de Bourgogne, 2017.
- [2] C. Lemaignan, Science des matériaux pour le nucléaire, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, EDP Sciences, Les Ulis, France, 2004.
- [3] N. Béreard, Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone, phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2003.
- [4] H. Dawson, Friction stir welding of ODS steels for future generation nuclear reactors, University of Manchester, 2017.
- [5] F. Ribeiro, "Comportement des matériaux sous irradiation", cours M2 Matériaux - parcours "Matériaux pour l'énergie", Aix-Marseille Université, (2017).
- [6] IRSN, Les composants d'un réacteur en détail, (n.d.). https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/3-reacteurs-nucleaires-France-Description-detaillee.aspx#.XGvYzuhKjaQ (accessed February 19, 2019).
- [7] CEA/DEN, Les combustibles nucléaires, Le Moniteur Editions, 2008.
- [8] J.-B. Minne, Contribution à la modélisation du couplage mécanique-chimique de l'évolution de l'interface pastille-gaine sous irradiation, Université de Bourgogne, 2013.
- [9] Fabriquer du combustible haute précision, Sfen. (n.d.). <https://new.sfen.org/rgn/fabriquer-combustible-haute-precision/> (accessed December 1, 2021).
- [10] C. Cizak, L. Desgranges, P. Garcia, C. Sabathier, L. Fayette, S. Chevalier, On the origins and the evolution of the fuel-cladding bonding phenomenon in PWR fuel rods, *Journal of Nuclear Materials*. 520 (2019) 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.015>.
- [11] L. Desgranges, Et la zircone interne apparut, CEA Cadarache, 1996.
- [12] L. Desgranges, Internal corrosion layer in PWR fuel, in: *Proceedings of the Seminar on Thermal Performance of High Burn-up LWR Fuel*, OECD (NEA), CEA Cadarache, 1998: pp. 187–196.
- [13] C.T. Walker, W. Goll, T. Matsumura, Further observations on OCOM MOX fuel: microstructure in the vicinity of the pellet rim and fuel — cladding interaction, *Journal of Nuclear Materials*. 245 (1997) 169–178. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00009-3).
- [14] J. Sercombe, Modélisation de l'évolution avec l'irradiation des conditions de frottement à l'interface pastille gaine, CEA, 2009.
- [15] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.03.004>.
- [16] S. Suman, Mohd.K. Khan, M. Pathak, R.N. Singh, Investigation of elevated-temperature mechanical properties of δ -hydride precipitate in Zircaloy-4 fuel cladding tubes using nanoindentation, *Journal of Alloys and Compounds*. 726 (2017) 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.321>.
- [17] M. Ito, H. Muta, D. Setoyama, M. Uno, S. Yamanaka, Nanoindentation studies of high-temperature oxidized Zircaloy-4 with and without hydrogen, *Journal of Alloys and Compounds*. 446–447 (2007) 639–642. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.070>.
- [18] C. Evans, *Micromechanisms and Micromechanics of Zircaloy-4*, Imperial College of London, 2014.
- [19] P.F. Weck, E. Kim, V. Tikare, J.A. Mitchell, Mechanical properties of zirconium alloys and zirconium hydrides predicted from density functional perturbation theory, *Dalton Trans*. 44 (2015) 18769–18779. <https://doi.org/10.1039/C5DT03403E>.
- [20] H. Okamoto, O-Zr (Oxygen-Zirconium), *J Phs Eqil and Diff*. 28 (2007) 498–498. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9154-2>.

- [21] O.A. Graeve, Zirconia, in: J.F. Shackelford, R.H. Doremus (Eds.), *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, Springer US, Boston, MA, 2008: pp. 169–197. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73362-3_10.
- [22] C. Ricca, A. Ringuedé, M. Cassir, C. Adamo, F. Labat, A comprehensive DFT investigation of bulk and low-index surfaces of ZrO₂ polymorphs, *Journal of Computational Chemistry*. 36 (2015) 9–21. <https://doi.org/10.1002/jcc.23761>.
- [23] ICDD 00-036-0420, (2017).
- [24] ICDD 00-037-1484, (2017).
- [25] ICDD 00-042-1164, (2017).
- [26] ICDD 01-081-1551, (2017).
- [27] R.P. Ingel, D.L. Iii, Elastic Anisotropy in Zirconia Single Crystals, *Journal of the American Ceramic Society*. 71 (1988) 265–271. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05858.x>.
- [28] B.-K. Jang, Influence of low indentation load on Young's modulus and hardness of 4mol% Y₂O₃-ZrO₂ by nanoindentation, *Journal of Alloys and Compounds*. 426 (2006) 312–315. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.086>.
- [29] X.-S. Zhao, S.-L. Shang, Z.-K. Liu, J.-Y. Shen, Elastic properties of cubic, tetragonal and monoclinic ZrO₂ from first-principles calculations, *Journal of Nuclear Materials*. 415 (2011) 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.05.016>.
- [30] W. Pabst, G. Tichá, E. Gregorová, Effective elastic properties of alumina-zirconia composite ceramics - part 3. calculation of elastic moduli of polycrystalline alumina and zirconia from monocystal data, (2004) 8.
- [31] T.J. Lucas, N.C. Lawson, G.M. Janowski, J.O. Burgess, Effect of grain size on the monoclinic transformation, hardness, roughness, and modulus of aged partially stabilized zirconia, *Dental Materials*. 31 (2015) 1487–1492. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.014>.
- [32] Y. Gaillard, M. Anglada, E. Jiménez-Piqué, Nanoindentation of yttria-doped zirconia: Effect of crystallographic structure on deformation mechanisms, *Journal of Materials Research*. 24 (2009) 719–727. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0091>.
- [33] G.A. Gogotsi, B.A. Ozerskii, O.B. Oksametnaya, Behavior of polycrystalline zirconium dioxide and single crystals during indentation, *Refractories*. 33 (1992) 453–461. <https://doi.org/10.1007/BF01282963>.
- [34] E.Y. Fogaing, Y. Lorgouilloux, M. Huger, C.P. Gault, Young's modulus of zirconia at high temperature, *Journal of Materials Science*. 41 (2006) 7663–7666. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0593-7>.
- [35] J. Eichler, U. Eisele, J. Rödel, Mechanical Properties of Monoclinic Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*. 87 (2004) 1401–1403. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07748.x>.
- [36] S.-K. Chan, Y. Fang, M. Grimsditch, Z. Li, M.V. Nevitt, W.M. Robertson, E.S. Zouboulis, Temperature Dependence of the Elastic Moduli of Monoclinic Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*. 74 (1991) 1742–1744. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07177.x>.
- [37] ICDD 00-041-1422, (2017).
- [38] H. Okamoto, O-U (Oxygen-Uranium), *J Phs Eqil and Diff*. 28 (2007) 497–497. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9153-3>.
- [39] Calcium fluoride, Wikipedia. (2019). https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Calcium_fluoride&oldid=881635335 (accessed February 20, 2019).
- [40] M. ElBakhshwan, Determination of UO₂ thin films mechanical properties under heavy ion irradiation using nanoindentation and finite element modeling, University of Illinois, 2013.
- [41] UO₂ - NIST Ceramics Data Portal, (n.d.). <https://srdata.nist.gov/CeramicDataPortal/Elasticity/UO2> (accessed July 30, 2020).
- [42] CEA/DEN, *Corrosion et Altération des Matériaux dans le Nucléaire*, Editions du Moniteur, 2010.
- [43] R. Verlet, Influence de l'irradiation et de la radiolyse sur la vitesse et les mécanismes de corrosion des alliages de zirconium, Saint-Etienne, EMSE, 2015.
- [44] C. Wagner, Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs, *Z. Physik. Chem.* B21 (1933) 25–41.
- [45] E.A. García, Dynamical diffusion model to simulate the oxide crystallization and grain growth during oxidation of zirconium at 573 and 623 K, *Journal of Nuclear Materials*. 224 (1995) 299–304. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00073-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00073-9).

- [46] M. Tupin, M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle, A. Frichet, P. Barberis, Differences in reactivity of oxide growth during the oxidation of Zircaloy-4 in water vapour before and after the kinetic transition, *Journal of Nuclear Materials*. 317 (2003) 130–144. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01704-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01704-X).
- [47] G. Zumpicchiati, *Modélisation numérique de la diffusion-corrosion des alliages de zirconium*, Paris Sud, 2015.
- [48] C.C. Dollins, M. Jursich, A model for the oxidation of zirconium-based alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 113 (1983) 19–24. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(83\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(83)90161-7).
- [49] M.W. Mallett, A.F. Gerds, A.W. Lemmon, D.L. Chase, The kinetics of the zirconium-uranium dioxide reaction, 1955. <http://www.osti.gov/servlets/purl/4352262-79I1Up/> (accessed February 23, 2015).
- [50] A.A. ed Bauer, *An Evaluation of the Properties and Behavior of Zirconium-Uranium Alloys*, Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio, 1959. <http://www.osti.gov/scitech/biblio/4212394> (accessed April 20, 2015).
- [51] C.J. Parga, I.J. van Rooyen, E.P. Luther, Fuel – clad chemical interaction evaluation of the TREAT reactor conceptual low-enriched-uranium fuel element, *Journal of Nuclear Materials*. 512 (2018) 252–267. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.028>.
- [52] W.A. Lambertson, M.H. Mueller, Uranium Oxide Phase Equilibrium Systems: III, UO₂–ZrO₂, *Journal of the American Ceramic Society*. 36 (1953) 365–368. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1953.tb12819.x>.
- [53] P.E. Evans, The System UO₂-ZrO₂, *Journal of the American Ceramic Society*. 43 (1960) 443–446. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1960.tb13695.x>.
- [54] I. Cohen, B.E. Schaner, A metallographic and X-ray study of the UO₂-ZrO₂ system, *Journal of Nuclear Materials*. 9 (1963) 18–52. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(63\)90166-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(63)90166-1).
- [55] P. Hofmann, C. Politis, The kinetics of the uranium dioxide—Zircaloy reactions at high temperatures, *Journal of Nuclear Materials*. 87 (1979) 375–397. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90575-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90575-0).
- [56] D.R. Olander, The UO₂-Zircaloy chemical interaction, *Journal of Nuclear Materials*. 115 (1983) 271–285. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(83\)90318-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(83)90318-5).
- [57] Y. Adda, C. Mairy, P. Bouchet, *Etude de la diffusion Uranium-Zirconium*, CEA, 1957.
- [58] Y. Adda, J. Philibert, *Diffusion de l'uranium avec quelques métaux de transition*, CEA, 1958. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/38/063/38063261.pdf?r=1&r=1 (accessed October 28, 2019).
- [59] Y. Adda, J. Philibert, H. Faraggi, Étude des phénomènes de diffusion intermétallique dans le système uranium-zirconium, *Rev. Met. Paris*. 54 (1957) 597–610. <https://doi.org/10.1051/metal/195754080597>.
- [60] J.F. Cornet, Résolution des équations de l'effet Kirkendall, *Revue de Physique Appliquée*. 8 (1973) 293–305. <https://doi.org/10.1051/rphysap:0197300804029300>.
- [61] C. Remy, M. Dupuy, D. Calais, Diffusion chimique et effet Kirkendall dans la phase cubique centrée du système plutonium zirconium, *Journal of Nuclear Materials*. 34 (1970) 46–58. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(70\)90006-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(70)90006-1).
- [62] J.A. Gordillo, R.A. Pérez, M. Iribarren, N. Di Lalla, Experimental determination of U diffusion in α -Zr, *Journal of Nuclear Materials*. 462 (2015) 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.037>.
- [63] R.A. Pérez, J.A. Gordillo, M. Iribarren, N. Di Lalla, Comparative study of Uranium diffusion in Zry-4 and pure α -Zr, *Matéria*. 23 (2018) (online).
- [64] N. Béreard, *Zirconium surface modification under fission product irradiation. Application to nuclear fuel cladding tubes*, (2001).
- [65] N. Béreard, 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. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.03.043>.
- [66] G.M. Hood, Point defect diffusion in α -Zr, *Journal of Nuclear Materials*. 159 (1988) 149–175. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90091-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90091-8).
- [67] M. Reyes, P. Wang, G. Was, J. Marian, Determination of dose rate effects on Zircaloy oxidation using proton irradiation and oxygen transport modeling, *Journal of Nuclear Materials*. 523 (2019) 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.039>.

- [68] 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. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.045>.
- [69] M. Tupin, R. Verlet, K. Wolski, S. Miro, G. Baldacchino, M. Jublot, K. Colas, P. Bossis, A. Ambard, D. Kaczorowski, M. Blat-Yrieix, I. Idarraga, Understanding of Corrosion Mechanisms after Irradiation: Effect of Ion Irradiation of the Oxide Layers on the Corrosion Rate of M5, in: 2018: pp. 415–447. <https://doi.org/10.1520/STP159720160081>.
- [70] V.I. Perekhovzhev, A.I. Polyakov, Influence of niobium content, heat treatment, and reactor irradiation on the diffusion coefficient of oxygen in zirconium, *Atomnaya Energiya*. 68 (1990) 516–517. <https://doi.org/10.1007/BF02073302>.
- [71] M. Nakatsuka, T. Nomata, H. Umehara, Development of the Ultra-microhardness Technique for Post Irradiation Examination of Fuel Cladding Tubes, *Journal of Nuclear Science and Technology*. 35 (1998) 344–352. <https://doi.org/10.1080/18811248.1998.9733870>.
- [72] M.C. Wittels, F.A. Sherrill, Fission Fragment Damage in Zirconia, *Phys. Rev. Lett.* 3 (1959) 176–177. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.176>.
- [73] 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. [https://doi.org/10.1016/0368-3230\(62\)90130-1](https://doi.org/10.1016/0368-3230(62)90130-1).
- [74] 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. [https://doi.org/10.1016/0368-3265\(59\)90117-3](https://doi.org/10.1016/0368-3265(59)90117-3).
- [75] J. Adam, B. Cox, Neutron and Fission Fragment Damage in Zirconia, *Phys. Rev. Lett.* 3 (1959) 543–544. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.543>.
- [76] K.E. Sickafus, H.J. Matzke, Th. 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. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00041-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00041-0).
- [77] F. Gibert, C. Couvreur, D. Damien, M. Gautier-Soyer, N. Thromat, M.J. Guittet, Y. Serruys, S. Bouffard, E. Elkaim, Study of irradiation effects on the crystallographic nature of zirconia, (1999).
- [78] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, S. LeCaër, L. Mazerolles, Impact of radiation defects on the structural stability of pure zirconia, *Phys. Rev. B*. 70 (2004) 134116. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.134116>.
- [79] 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. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.04.092>.
- [80] 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. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.03.157>.
- [81] D. Simeone, D. Gosset, A. Chevarier, G. Baldinozzi, Etude de la transition de phase de la zircone soumise à des irradiations ioniques de faible énergie cinétique, in: 2002: p. 5.
- [82] 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. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00701-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00701-2).
- [83] 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. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90457-V](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90457-V).
- [84] K. Nogita, K. Une, Radiation-induced microstructural change in high burnup UO₂ fuel pellets, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 91 (1994) 301–306. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96235-9](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96235-9).
- [85] J. Spino, A.D. Stalios, H. Santa Cruz, D. Baron, Stereological evolution of the rim structure in PWR-fuels at prolonged irradiation: Dependencies with burn-up and temperature, *Journal of Nuclear Materials*. 354 (2006) 66–84. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.095>.

- [86] J. Spino, K. Vennix, M. Coquerelle, Detailed characterisation of the rim microstructure in PWR fuels in the burn-up range 40–67 GWd/tM, *Journal of Nuclear Materials*. 231 (1996) 179–190. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(96\)00374-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(96)00374-1).
- [87] J. Spino, D. Papaioannou, Lattice contraction in the rim zone as controlled by recrystallization: Additional evidence, *Journal of Nuclear Materials*. 372 (2008) 416–420. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.173>.
- [88] J. Noirot, L. Desgranges, J. Lamontagne, Detailed characterisations of high burn-up structures in oxide fuels, *Journal of Nuclear Materials*. 372 (2008) 318–339. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.04.037>.
- [89] A. Romano, M.I. Horvath, R. Restani, Evolution of porosity in the high-burnup fuel structure, *Journal of Nuclear Materials*. 361 (2007) 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.09.016>.
- [90] F. Cappia, D. Pizzocri, A. Schubert, P. Van Uffelen, G. Paperini, D. Pellottiero, R. Macián-Juan, V.V. Rondinella, Critical assessment of the pore size distribution in the rim region of high burnup UO₂ fuels, *Journal of Nuclear Materials*. 480 (2016) 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.08.010>.
- [91] T.J. Gerczak, C.M. Parish, P.D. Edmondson, C.A. Baldwin, K.A. Terrani, Restructuring in high burnup UO₂ studied using modern electron microscopy, *Journal of Nuclear Materials*. 509 (2018) 245–259. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.077>.
- [92] J. Noirot, Y. Pontillon, S. Yagnik, J.A. Turnbull, T. Tverberg, Fission gas release behaviour of a 103GWd/tHM fuel disc during a 1200°C annealing test, *Journal of Nuclear Materials*. 446 (2014) 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.002>.
- [93] D.D. Baron, L. Hallstadius, 2.19 - Fuel Performance of Light Water Reactors (Uranium Oxide and MOX), in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 481–514. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00040-9>.
- [94] 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. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00056-7).
- [95] J. Spino, M. Coquerelle, D. Baron, Microstructure and fracture toughness characterization of irradiated PWR fuels in the burnup range of 40–67 GWd/tM, (1998). http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:29054753 (accessed January 7, 2016).
- [96] K. Une, K. Nogita, S. Kashiba, T. Toyonaga, M. Amaya, Effect of irradiation-induced microstructural evolution on high burnup fuel behaviour, in: Portland, 1997: pp. 478–489.
- [97] 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. <https://doi.org/10.1080/18811248.1997.9733726>.
- [98] M. Mogensen, J.H. Pearce, C.T. Walker, Behaviour of fission gas in the rim region of high burn-up UO₂ fuel pellets with particular reference to results from an XRF investigation, *Journal of Nuclear Materials*. 264 (1999) 99–112. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00474-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00474-7).
- [99] R.A. Ploc, Transmission electron microscopy of α ZrO₂ films formed in 573 K oxygen, *Journal of Nuclear Materials*. 61 (1976) 79–87. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(76\)90100-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(76)90100-8).
- [100] H. Li, M.G. Glavicic, J.A. Szpunar, A model of texture formation in ZrO₂ films, *Materials Science and Engineering: A*. 366 (2004) 164–174. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00787-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00787-6).
- [101] E. Polatidis, P. Frankel, J. Wei, M. Klaus, R.J. Comstock, A. Ambard, S. Lyon, R.A. Cottis, M. Preuss, Residual stresses and tetragonal phase fraction characterisation of corrosion tested Zircaloy-4 using energy dispersive synchrotron X-ray diffraction, *Journal of Nuclear Materials*. 432 (2013) 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.025>.
- [102] J. Hu, A. Garner, P. Frankel, M. Li, M.A. Kirk, S. Lozano-Perez, M. Preuss, C. Grovenor, Effect of neutron and ion irradiation on the metal matrix and oxide corrosion layer on Zr-1.0Nb cladding alloys, *Acta Materialia*. 173 (2019) 313–326. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.055>.
- [103] X. Iltis, F. Lefebvre, C. Lemaignan, Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor Part i: Impact of irradiation on the microstructure of the zirconia layer, *Journal of Nuclear Materials*. 224 (1995) 109–120. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00070-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00070-4).

- [104] J. Liu, G. He, J. Hu, Z. Shen, M. Kirk, M. Li, E. Ryan, P. Baldo, S. Lozano-Perez, C. Grovenor, Irradiation-induced amorphization in the zirconium suboxide on Zr-0.5Nb alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 513 (2019) 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.11.015>.
- [105] J. Liao, Z. Yang, S. Qiu, Q. Peng, Z. Li, J. Zhang, The correlation between tetragonal phase and the undulated metal/oxide interface in the oxide films of zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 524 (2019) 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.039>.
- [106] C. Roy, B. Burgess, A study of the stresses generated in zirconia films during the oxidation of zirconium alloys, *Oxid Met.* 2 (1970) 235–261. <https://doi.org/10.1007/BF00614620>.
- [107] A. Garner, A. Gholinia, P. Frankel, M. Gass, I. MacLaren, M. Preuss, The microstructure and microtexture of zirconium oxide films studied by transmission electron backscatter diffraction and automated crystal orientation mapping with transmission electron microscopy, *Acta Materialia*. 80 (2014) 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.062>.
- [108] International Atomic Energy Agency (IAEA), Corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, IAEA, Vienna, Austria, 1993. https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_684_web.pdf (accessed July 16, 2019).
- [109] M. Jublot, G. Zumpicchiati, M. Tupin, S. Pascal, C. Berdin, C. Bisor, M. Blat-Yrieix, Influence of Hydride Precipitation on the Corrosion Kinetics of Zircaloy-4: Effect of the Nanostructure and Grain Boundary Properties of the Zirconium Oxide Layer on Oxygen Diffusion Flux, in: 2018: pp. 350–384. <https://doi.org/10.1520/STP159720160073>.
- [110] A. Garner, F. Baxter, P. Frankel, M. Topping, A. Harte, T. Slater, P. Tejland, J. Romero, Darby, A. Cole-Baker, M. Gass, M. Preuss, Investigating the effect of zirconium oxide microstructure on corrosion performance: a comparison between neutron, proton and non-irradiated oxides, in: STP 1597, 2018: pp. 491–523. <https://doi.org/10.1520/STP159720160069>.
- [111] N. Ni, S. Lozano-Perez, M.L. Jenkins, C. English, G.D.W. Smith, J.M. Sykes, C.R.M. Grovenor, Porosity in oxides on zirconium fuel cladding alloys, and its importance in controlling oxidation rates, *Scripta Materialia*. 62 (2010) 564–567. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.12.043>.
- [112] 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. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00100-0](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00100-0).
- [113] 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.
- [114] T.G. Lach, D.J. Edwards, E.C. Buck, B.K. McNamara, J.M. Schwantes, R.A. Clark, Fission recoil-induced microstructural evolution of the fuel-cladding interface [FCI] in high burnup BWR fuel, *Journal of Nuclear Materials*. 521 (2019) 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.044>.
- [115] S. Van den Berghe, A. Leenaers, B. Vos, L. Sannen, M. Verwerft, Observation of a pellet-cladding bonding layer in high-power fuel, in: Bruxelles, 2003. http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:37021745 (accessed February 25, 2015).
- [116] H. Kleykamp, The chemical state of LWR high-power rods under irradiation, *Journal of Nuclear Materials*. 84 (1979) 109–117. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90154-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90154-5).
- [117] S.K. Yagnik, A.J. Machiels, R.L. Yang, Characterization of UO₂ irradiated in the BR-3 reactor, *Journal of Nuclear Materials*. 270 (1999) 65–73.
- [118] J. Bazin, J. Jouan, N. Vignesoult, Comportement et état physico-chimique des produits de fission dans les éléments combustibles pour réacteur à eau pressurisée, B.I.S.T. CEA. (1974) 55–71.
- [119] D. Cubicciotti, J.E. Sanecki, Characterization of deposits on inside surfaces of lwr cladding, *Journal of Nuclear Materials*. 78 (1978) 96–111. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90508-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90508-1).
- [120] K.-T. Kim, UO₂/Zry-4 chemical interaction layers for intact and leak PWR fuel rods, *Journal of Nuclear Materials*. 404 (2010) 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.07.013>.
- [121] P. Hofmann, H. Uetsuka, E.A. García, A. Denis, New determination of the UO₂/Zircaloy reaction kinetics and calculation of the oxygen diffusion coefficients, *Journal of Nuclear Materials*. 189 (1992) 46–64. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90418-K](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90418-K).
- [122] P. Hofmann, D. Kerwin-Peck, P. Nikolopoulos, Explanation of the UO₂/Zircaloy-4 Reaction layer sequence in terms of the total interfacial energy of the system, *Journal of Nuclear Materials*. 124 (1984) 114–119. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(84\)90015-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(84)90015-1).

- [123] P. Hofmann, D. Kerwin-Peck, UO₂/Zircaloy-4 chemical interactions from 1000 to 1700°C under isothermal and transient temperature conditions, *Journal of Nuclear Materials*. 124 (1984) 80–105. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(84\)90013-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(84)90013-8).
- [124] P. Hofmann, J. Spino, Chemical interactions between simulated fission products and zircaloy-4 at elevated temperatures, including influence on ductility and time-to-failure, *Journal of Nuclear Materials*. 102 (1981) 117–134. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(81\)90552-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(81)90552-3).
- [125] X. Liu, M.N. Cinbiz, B. Kombaiah, L. He, F. Teng, E. Lacroix, Structure of the pellet-cladding interaction layer of a high-burnup Zr-Nb-O nuclear fuel cladding, *Journal of Nuclear Materials*. 556 (2021) 153196. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153196>.
- [126] J. Lamontagne, C. Esseyric, L. Desgranges, Ch. Valot, J. Noirot, T. BLAY, I. ROURE, B. Pasquet, Study of structural material resulting from the nuclear fuel cycle using SEM-WDX, EPMA and SIMS techniques, *Microchim. Acta*. 161 (2007) 355–362. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0852-6>.
- [127] C. Cizak, M. Mermoux, S. Miro, G. Gutierrez, F. Lepretre, I. Popa, K. Hanifi, I. Zacharie-Aubrun, L. Fayette, S. Chevalier, Micro-Raman analysis of the fuel-cladding interface in a high burnup PWR fuel rod, *Journal of Nuclear Materials*. 495 (2017) 392–404. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.08.038>.
- [128] C. Roy, G. David, X-ray diffraction analyses of zirconia films on zirconium and zircaloy-2, *Journal of Nuclear Materials*. 37 (1970) 71–81. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(70\)90183-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(70)90183-2).
- [129] R.C. Garvie, Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 218–224. <https://doi.org/10.1021/j100491a016>.
- [130] X. Iltis, F. Lefebvre, C. Lemaignan, Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor part 11: Impact of the chemical evolution of intermetallic precipitates on their zirconia environment, *Journal of Nuclear Materials*. 224 (1995) 121–130. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00069-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00069-0).
- [131] D. Pêcheur, F. Lefebvre, A.T. Motta, C. Lemaignan, J.F. Wadier, Precipitate evolution in the Zircaloy-4 oxide layer, *Journal of Nuclear Materials*. 189 (1992) 318–332. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90385-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90385-X).
- [132] T. Denneulin, W. Maeng, C.-B. Eom, M. Hÿtch, Lattice reorientation in tetragonal PMN-PT thin film induced by focused ion beam preparation for transmission electron microscopy, *Journal of Applied Physics*. 121 (2017) 055302. <https://doi.org/10.1063/1.4975114>.
- [133] H. Kleykamp, The chemical state of the fission products in oxide fuels, *Journal of Nuclear Materials*. 131 (1985) 221–246. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90460-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90460-X).
- [134] 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. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(68\)90045-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(68)90045-7).
- [135] R.A. Clark, M.A. Conroy, T.G. Lach, E.C. Buck, K.L. Pellegrini, B.K. McNamara, J.M. Schwantes, Distribution of metallic fission-product particles in the cladding liner of spent nuclear fuel, *Npj Materials Degradation*. 4 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0107-0>.
- [136] S.H. Kessler, T.G. Lach, K.E. Garrett, M.A. Conroy, D.G. Abrecht, J.M. Schwantes, R.A. Clark, Direct observations of Pd–Te compound formation within noble metal inclusions in spent nuclear fuel, *Journal of Nuclear Materials*. 538 (2020) 152249. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152249>.
- [137] J.M. Schwantes, A new non-diffusional gas bubble production route in used nuclear fuel, (2020).
- [138] W. Gutowski, Thermodynamics of Adhesion, in: L.-H. Lee (Ed.), *Fundamentals of Adhesion*, Springer US, 1991: pp. 87–135. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2073-7_2.
- [139] K. Kese, P.A.T. Olsson, A.-M. Alvarez Holston, E. Broitman, High temperature nanoindentation hardness and Young’s modulus measurement in a neutron-irradiated fuel cladding material, *Journal of Nuclear Materials*. 487 (2017) 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.02.014>.
- [140] K.A. Terrani, M. Balooch, J.R. Burns, Q.B. Smith, Young’s modulus evaluation of high burnup structure in UO₂ with nanometer resolution, *Journal of Nuclear Materials*. 508 (2018) 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.04.004>.
- [141] J. Spino, J. Cobos-Sabate, F. Rousseau, Room-temperature microindentation behaviour of LWR-fuels, part 1: fuel microhardness, *Journal of Nuclear Materials*. 322 (2003) 204–216. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00328-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00328-3).

- [142] F. Cappia, D. Pizzocri, M. Marchetti, A. Schubert, P. Van Uffelen, L. Luzzi, D. Papaioannou, R. Macián-Juan, V.V. Rondinella, Microhardness and Young's modulus of high burn-up UO₂ fuel, *Journal of Nuclear Materials*. 479 (2016) 447–454. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.07.015>.
- [143] M. Marchetti, D. Laux, L. Fongaro, T. Wiss, P. Van Uffelen, G. Despaux, V.V. Rondinella, Physical and mechanical characterization of irradiated uranium dioxide with a broad burnup range and different dopants using acoustic microscopy, *Journal of Nuclear Materials*. 494 (2017) 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.041>.
- [144] D. Laux, D. Baron, G. Despaux, A.I. Kellerbauer, M. Kinoshita, Determination of high burn-up nuclear fuel elastic properties with acoustic microscopy, *Journal of Nuclear Materials*. 420 (2012) 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.09.010>.
- [145] M.C. Pujol, M. Idiri, L. Havela, S. Heathman, J. Spino, Bulk and Young's modulus of doped UO₂ by synchrotron diffraction under high pressure and Knoop indentation, *Journal of Nuclear Materials*. 324 (2004) 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.10.002>.
- [146] R. Chaim, M. Hefetz, Effect of grain size on elastic modulus and hardness of nanocrystalline ZrO₂-3 wt% Y₂O₃ ceramic, *Journal of Materials Science*. 39 (2004) 3057–3061. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000025832.93840.b0>.
- [147] J. Lian, J.E. Garay, J. Wang, Grain size and grain boundary effects on the mechanical behavior of fully stabilized zirconia investigated by nanoindentation, *Scripta Materialia*. 56 (2007) 1095–1098. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.02.027>.
- [148] J. Noirot, I. Zacharie-Aubrun, T. Blay, Focused ion beam–scanning electron microscope examination of high burn-up UO₂ in the center of a pellet, *Nuclear Engineering and Technology*. 50 (2018) 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.net.2017.12.002>.
- [149] R. Dowek, Les gaz de fission dans les combustibles REP irradiés : un état détaillé à fort taux de combustion, Aix-Marseille Université, 2021.
- [150] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D.J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nat Methods*. 9 (2012) 676–682. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>.
- [151] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature Methods*. 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [152] R. Dowek, C. Cagna, J. Noirot, I. Zacharie-Aubrun, T. Blay, K. Hanifi, P. Bienvenu, I. Roure, M. Cabié, M. Dumont, Determination of the pressure in micrometric bubbles in irradiated nuclear fuels, *Journal of Nuclear Materials*. 543 (2021) 152591. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152591>.
- [153] M. Klinger, A. Jäger, Crystallographic Tool Box (CrysTBox): automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers, *J Appl Crystallogr*. 48 (2015) 2012–2018. <https://doi.org/10.1107/S1600576715017252>.
- [154] M. Klinger, More features, more tools, more CrysTBox, *J Appl Cryst*. 50 (2017) 1226–1234. <https://doi.org/10.1107/S1600576717006793>.
- [155] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2nd edition, Springer, 2009.
- [156] P.D. Nellist, S.J. Pennycook, The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging, in: P.W. Hawkes (Ed.), *Advances in Imaging and Electron Physics*, Elsevier, 2000: pp. 147–203. [https://doi.org/10.1016/S1076-5670\(00\)80013-0](https://doi.org/10.1016/S1076-5670(00)80013-0).
- [157] D.E. Jesson, S.J. Pennycook, Incoherent imaging of crystals using thermally scattered electrons, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*. 449 (1995) 273–293. <https://doi.org/10.1098/rspa.1995.0044>.
- [158] “high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy” | JEOL, JEOL. (n.d.). https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=high-angle%20annular%20dark-field%20scanning%20transmission%20electron%20microscopy (accessed June 30, 2021).
- [159] SOLEIL en 3 questions | Centre de rayonnement synchrotron français, (n.d.). <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/qui-sommes-nous/quest-ce-que-soleil/soleil-en-3-questions#1> (accessed July 6, 2021).

- [160] P. Bleuet, E. Welcomme, E. Dooryhée, J. Susini, J.-L. Hodeau, P. Walter, Probing the structure of heterogeneous diluted materials by diffraction tomography, *Nature Materials*. 7 (2008) 468–472. <https://doi.org/10.1038/nmat2168>.
- [161] G. Artioli, T. Cerulli, G. Cruciani, M.C. Dalconi, G. Ferrari, M. Parisatto, A. Rack, R. Tucoulou, X-ray diffraction microtomography (XRD-CT), a novel tool for non-invasive mapping of phase development in cement materials, *Anal Bioanal Chem*. 397 (2010) 2131–2136. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3649-0>.
- [162] M. Álvarez-Murga, P. Bleuet, J.-L. Hodeau, Diffraction/scattering computed tomography for three-dimensional characterization of multi-phase crystalline and amorphous materials, *J Appl Cryst*. 45 (2012) 1109–1124. <https://doi.org/10.1107/S0021889812041039>.
- [163] A. Borbély, P. Cloetens, E. Maire, G. Requena, Submicron Tomography Using High Energy Synchrotron Radiation, in: F.A. Lasagni, A.F. Lasagni (Eds.), *Fabrication and Characterization in the Micro-Nano Range: New Trends for Two and Three Dimensional Structures*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011: pp. 151–170. https://doi.org/10.1007/978-3-642-17782-8_7.
- [164] G. Guillonéau, *Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température*, 2012.
- [165] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res*. 7 (1992) 1564–1583.
- [166] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res*. 19 (2004) 3–20.
- [167] E. Broitman, Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview, *Tribol Lett*. 65 (2016) 23. <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0805-5>.
- [168] T. Ebisu, S. Horibe, Analysis of the indentation size effect in brittle materials from nanoindentation load–displacement curve, *Journal of the European Ceramic Society*. 30 (2010) 2419–2426. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.006>.
- [169] D. Frazer, M.D. Abad, D. Krumwiede, C.A. Back, H.E. Khalifa, C.P. Deck, P. Hosemann, Localized mechanical property assessment of SiC/SiC composite materials, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 70 (2015) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.11.008>.
- [170] G. Guillonéau, G. Kermouche, S. Bec, J.-L. Loubet, Determination of mechanical properties by nanoindentation independently of indentation depth measurement, *Journal of Materials Research*. 27 (2012) 2551–2560. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.261>.
- [171] J. Woïrgard, J.-C. Dargenton, An alternative method for penetration depth determination in nanoindentation measurements, *J. Mater. Res*. 12 (1997) 2455–2458. <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0324>.
- [172] O. Maciejak, P. Aubert, *Mesure de dureté par nano-indentation*, *Techniques de l'Ingénieur*. (2007). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/nanosciences-concepts-simulation-et-caracterisation-42194210/mesure-de-durete-par-nano-indentation-nm7200/> (accessed March 20, 2019).
- [173] S. Kossman, D. Chicot, A. IOST, Indentation instrumentée multi-échelles appliquée à l'étude des matériaux massifs métalliques, *Matériaux & Techniques*. 105 (2017) 104. <https://doi.org/10.1051/mattech/2017007>.
- [174] D.L. Douglass, *Corrosion mechanism of zirconium and its alloys - diffusion of oxygen in zirconium dioxide*, U.S. Atomic Energy Commission, 1962.
- [175] J. Debuigne, *Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal*, Université de Paris, 1966.
- [176] N. Béreard, N. Moncoffre, A. Chevarier, Y. Pipon, H. Faust, H. Catalette, Thermal- and radiation-enhanced diffusion of uranium in oxidised zirconium, *Surface and Coatings Technology*. 196 (2005) 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.076>.
- [177] I.G. Ritchie, A. Atrens, The diffusion of oxygen in alpha-zirconium, *Journal of Nuclear Materials*. 67 (1977) 254–264. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(77\)90097-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(77)90097-6).
- [178] C. Bisor, *Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP – Impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4*, Université d'Evry, 2010.

- [179] F.J. Keneshea, D.L. Douglass, The diffusion of oxygen in Zirconia as a function of oxygen pressure, *Oxid Met.* 3 (1971) 1–14. <https://doi.org/10.1007/BF00604736>.
- [180] B. Cox, Effects of irradiation on the oxidation of zirconium alloys in high temperature aqueous environments: A review, *Journal of Nuclear Materials.* 28 (1968) 1–47. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(68\)90055-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(68)90055-X).
- [181] E.A. García, J. Kovacs, Diffusion model for the oxidation of zirconium at 573 and 623 K, *Journal of Nuclear Materials.* 210 (1994) 78–83. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90225-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90225-9).
- [182] G.J. Dienes, A.C. Damask, Radiation Enhanced Diffusion in Solids, *Journal of Applied Physics.* 29 (1958) 1713. <https://doi.org/10.1063/1.1723032>.
- [183] Y. Zhang, W. Jiang, C. Wang, F. Namavar, P.D. Edmondson, Z. Zhu, F. Gao, J. Lian, W.J. Weber, Grain growth and phase stability of nanocrystalline cubic zirconia under ion irradiation, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 184105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.184105>.
- [184] X. Liu, M.N. Cinbiz, B. Kombaiah, L. He, F. Teng, E. Lacroix, Structure of the pellet-cladding interaction layer of a high-burnup Zr-Nb-O nuclear fuel cladding, *Journal of Nuclear Materials.* (2021) 153196. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153196>.
- [185] F. Baxter, A. Garner, M. Topping, H. Hulme, M. Preuss, P. Frankel, Phase stability of zirconium oxide films during focused ion beam milling, *Journal of Nuclear Materials.* 504 (2018) 176–180. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.03.037>.
- [186] B. Schuster, F. Fujara, B. Merk, R. Neumann, T. Seidl, C. Trautmann, Response behavior of ZrO₂ under swift heavy ion irradiation with and without external pressure, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 277 (2012) 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.12.060>.
- [187] C. Gibert, Influence de l'irradiation et de la présence de lithium sur la nature cristallographique de la zirconie dans le cadre de l'étude de la corrosion du zircaloy 4 en milieu réacteur à eau pressurisée, Centrale Paris, 1998.
- [188] T. Wiss, H. Thiele, A. Janssen, D. Papaioannou, V.V. Rondinella, R.J.M. Konings, Recent Results of Microstructural Characterization of Irradiated Light Water Reactor Fuels using Scanning and Transmission Electron Microscopy, *JOM.* 64 (2012) 1390–1395. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0483-1>.
- [189] K. Nogita, K. Une, High resolution TEM of high burnup UO₂ fuel, *Journal of Nuclear Materials.* 250 (1997) 244–249. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00282-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00282-1).
- [190] D.R. Olander, Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements, California Univ., Berkeley (USA). Dept. of Nuclear Engineering, 1976. <https://doi.org/10.2172/7343826>.
- [191] H. Kleykamp, J.O. Paschoal, R. Pejsa, F. Thümmeler, Composition and structure of fission product precipitates in irradiated oxide fuels: Correlation with phase studies in the Mo-Ru-Rh-Pd and BaO-UO₂-ZrO₂-MoO₂ Systems, *Journal of Nuclear Materials.* 130 (1985) 426–433. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90329-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90329-0).
- [192] S. Yamanaka, K. Kurosaki, Thermophysical properties of Mo–Ru–Rh–Pd alloys, *Journal of Alloys and Compounds.* 353 (2003) 269–273. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01211-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01211-2).
- [193] E.C. Buck, E.J. Mausolf, B.K. McNamara, C.Z. Soderquist, J.M. Schwantes, Nanostructure of metallic particles in light water reactor used nuclear fuel, *Journal of Nuclear Materials.* 461 (2015) 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.001>.
- [194] J. Bazin, J. Jouan, N. Vignesoult, Behavior and physical-chemical state of fission products in fuel elements of PWR type reactors, (1974). http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:6178382 (accessed February 25, 2015).
- [195] H. Kleykamp, Constitution and thermodynamics of the Mo-Ru, Mo-Pd, Ru-Pd and Mo-Ru-Pd systems, *Journal of Nuclear Materials.* 167 (1989) 49–63. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(89\)90424-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(89)90424-8).
- [196] S.C. Middleburgh, D.M. King, G.R. Lumpkin, Atomic scale modelling of hexagonal structured metallic fission product alloys, *Royal Society Open Science.* 2 (2015) 140292. <https://doi.org/10.1098/rsos.140292>.
- [197] H. Okamoto, Pd-Sn (Palladium-Tin), *J. Phase Equilib. Diffus.* 33 (2012) 253–254. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0025-0>.

- [198] J.M. Schwantes, J.L. Bair, E.C. Buck, R. Devanathan, S.H. Kessler, T.G. Lach, J.M. Lonergan, B.K. McNamara, C.J. Palmer, R.A. Clark, A new non-diffusional gas bubble production route in used nuclear fuel: implications for fission gas release, cladding corrosion, and next generation fuel design, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 6086–6099. <https://doi.org/10.1039/C9CP05363H>.
- [199] D. Cui, V.V. Rondinella, J.A. Fortner, A.J. Kropf, L. Eriksson, D.J. Wronkiewicz, K. Spahiu, Characterization of alloy particles extracted from spent nuclear fuel, *Journal of Nuclear Materials.* 420 (2012) 328–333. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.015>.
- [200] S. Imoto, Chemical state of fission products in irradiated UO₂, *Journal of Nuclear Materials.* 140 (1986) 19–27. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(86\)90192-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(86)90192-3).
- [201] S. Lopez-Esteban, T. Rodriguez-Suarez, F. Esteban-Betegón, C. Pecharromán, J.S. Moya, Mechanical properties and interfaces of zirconia/nickel in micro - and nanocomposites, *J Mater Sci.* 41 (2006) 5194–5199. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0441-9>.
- [202] M.A. Borik, V.T. Bublik, M.Yu. Vilkova, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, P.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabockina, N.Yu. Tabachkova, S.N. Ushakov, Structure, phase composition and mechanical properties of ZrO₂ partially stabilized with Y₂O₃, *Modern Electronic Materials.* 1 (2015) 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2015.10.001>.
- [203] A. Fregeac, F. Ansart, S. Selezneff, C. Estournès, Relationship between mechanical properties and microstructure of yttria stabilized zirconia ceramics densified by spark plasma sintering, *Ceramics International.* 45 (2019) 23740–23749. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.090>.
- [204] A.K. Gain, H.-Y. Song, B.-T. Lee, Microstructure and mechanical properties of porous yttria stabilized zirconia ceramic using poly methyl methacrylate powder, *Scripta Materialia.* 54 (2006) 2081–2085. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.03.009>.
- [205] M.S. Elbakhshwan, Y. Miao, J.F. Stubbins, B.J. Heuser, Mechanical properties of UO₂ thin films under heavy ion irradiation using nanoindentation and finite element modeling, *Journal of Nuclear Materials.* 479 (2016) 548–558. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.07.047>.
- [206] M. Négyesi, O. Bláhová, J. Burda, J. Adámek, J. Kabátová, F. Manoch, V. Rozkošný, V. Vrtílková, Influence of Hydrogen Content on Microstructure and Mechanical Properties of Zr₁Nb Fuel Cladding after High-Temperature Oxidation, *Key Engineering Materials.* (2015) 35–38.
- [207] P. Sudharshan Phani, W.C. Oliver, A critical assessment of the effect of indentation spacing on the measurement of hardness and modulus using instrumented indentation testing, *Materials & Design.* 164 (2019) 107563. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.107563>.
- [208] D. Laux, Ultrasound in complex media. From nuclear ceramics Young's modulus to the viscosity of biologic fluids, *Habilitation à diriger des recherches*, Université de Montpellier 2, 2014. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-02068344> (accessed July 15, 2020).
- [209] J.C. Wang, Young's modulus of porous materials, *J Mater Sci.* 19 (1984) 801–808. <https://doi.org/10.1007/BF00540451>.
- [210] J. Kováčik, Correlation between Young's modulus and porosity in porous materials, *Journal of Materials Science Letters.* 18 (1999) 1007–1010. <https://doi.org/10.1023/A:1006669914946>.
- [211] A.R. Boccaccini, Z. Fan, A new approach for the Young's modulus-porosity correlation of ceramic materials, *Ceramics International.* 23 (1997) 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(96\)00033-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(96)00033-8).
- [212] I. Zacharie-Aubrun, R. Henry, T. Blay, L. Brunaud, JM. Gatt, J. Noirot, S. Meille, Effects of irradiation on mechanical properties of nuclear UO₂ fuels evaluated by Vickers indentation at room temperature, *Journal of Nuclear Materials.* (2021) 152821. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152821>.
- [213] B. Gong, D. Frazer, T. Yao, P. Hosemann, M. Tonks, J. Lian, Nano- and micro-indentation testing of sintered UO₂ fuel pellets with controlled microstructure and stoichiometry, *Journal of Nuclear Materials.* 516 (2019) 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.021>.
- [214] E.L. Fleischer, M.G. Norton, M.A. Zaleski, W. Hertl, C.B. Carter, J.W. Mayer, Microstructure of hardened and softened zirconia after xenon implantation, *Journal of Materials Research.* 6 (1991) 1905–1912. <https://doi.org/10.1557/JMR.1991.1905>.
- [215] K.E. Sickafus, C. J. Wetteland, N. P. Baker, N. Yu, R. Devanathan, M. Nastasi, N. Bordes, A comparison between the irradiation damage response of spinel and zirconia due to Xe ion bombardment, *Materials Science and Engineering: A.* 253 (1998) 78–85. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00712-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00712-6).

- [216] K.E. Sickafus, H. Matzke, K. Yasuda, I. Chodak Paul, R.A. Verrall, P.G. Lucuta, H.R. Andrews, A. Turos, R. Fromknecht, N.P. Baker, Radiation damage effects in cubic-stabilized zirconia irradiated with 72 MeV I^+ ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 141 (1998) 358–365. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00217-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00217-1).
- [217] F. Lu, J. Wang, M. Lang, M. Toulemonde, F. Namavar, C. Trautmann, J. Zhang, R. Ewing, J. Lian, Amorphization of nanocrystalline monoclinic ZrO_2 by swift heavy ion irradiation, *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*. 14 (2012) 12295–300. <https://doi.org/10.1039/c2cp41553d>.
- [218] J. Spino, D. Papaioannou, Lattice parameter changes associated with the rim-structure formation in high burn-up UO_2 fuels by micro X-ray diffraction, *Journal of Nuclear Materials*. 281 (2000) 146–162. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00236-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00236-1).
- [219] K. Une, Y. Tominaga, S. Kashibe, Oxygen Potentials and Lattice Parameter of Irradiated BWR Fuels, *Journal of Nuclear Science and Technology*. 28 (1991) 409–417. <https://doi.org/10.1080/18811248.1991.9731376>.
- [220] M. AMAYA, J. NAKAMURA, T. FUKETA, Measurements of Crystal Lattice Strain and Crystallite Size in Irradiated UO_2 Pellet by X-ray Diffractometry, *Journal of Nuclear Science and Technology*. 45 (2008) 244–250. <https://doi.org/10.1080/18811248.2008.9711433>.
- [221] G.Y. Lee, The interaction between UO_2 pellet and Zr cladding at high temperature, Kyung Hee University, 2019. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:51119249.
- [222] T. Wauters, Investigation of the lattice parameter and sintering characteristics of uranium dioxide doped with zirconia and gadolinia, (2014) 17.
- [223] A. Baena, T. Cardinaels, K. Govers, J. Pakarinen, K. Binnemans, M. Verwerft, Lattice contraction and lattice deformation of UO_2 and ThO_2 doped with Gd_2O_3 , *Journal of Nuclear Materials*. 467 (2015) 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.09.018>.
- [224] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Deckerov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M.-A.V. Ende, Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016, *Calphad*. P1 (2016) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.07.004>.
- [225] G. Trillon, Analyses des phases du corium par diffraction des rayons X, CEA, Cadarache, 2004.
- [226] P. Piluso, G. Trillon, C. Journeau, The UO_2 – ZrO_2 system at high temperature ($T > 2000K$): importance of the meta-stable phases under severe accident conditions, *Journal of Nuclear Materials*. 344 (2005) 259–264. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.052>.
- [227] N.K. Kulkarni, K. Krishnan, U.M. Kasar, S.K. Rakshit, S.K. Sali, S.K. Aggarwal, Thermal studies on fluorite type $Zr_{1-y}U_yO_2$ solid solutions, *Journal of Nuclear Materials*. 384 (2009) 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.10.015>.
- [228] A. Seibert, D. Staicu, D. Bottomley, M. Cologna, J. Boshoven, H. Hein, E. Kassim, S. Nourry, M. Ernstberger, D. Robba, R. Konings, Thermophysical properties of U, Zr-oxides as prototypic corium materials, *Journal of Nuclear Materials*. 520 (2019) 165–177. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.019>.
- [229] S. Mastromarino, A. Seibert, E. Hashem, A. Ciccioli, D. Prieur, A. Scheinost, S. Stohr, P. Lajarge, J. Boshoven, D. Robba, M. Ernstberger, D. Bottomley, D. Manara, Assessment of solid/liquid equilibria in the (U, Zr) O_{2+y} system, *Journal of Nuclear Materials*. 494 (2017) 368–379. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.045>.
- [230] J.O.A. Paschoal, H. Kleykamp, F. Thümmel, Phase equilibria in the pseudoquaternary $BaO-UO_2-ZrO_2-MoO_2$ system, *Journal of Nuclear Materials*. 151 (1987) 10–21. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(87\)90050-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90050-X).
- [231] M.W.D. Cooper, S.C. Middleburgh, R.W. Grimes, Swelling due to the partition of soluble fission products between the grey phase and uranium dioxide, *Progress in Nuclear Energy*. 72 (2014) 33–37. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2013.09.006>.
- [232] S. Middleburgh, R.W. Grimes, K.H. Desai, P. Blair, L. Hallstadius, K. Backman, P. Van Uffelen, Swelling due to fission products and additives dissolved within the uranium dioxide lattice, *Journal of Nuclear Materials*. 427 (2012) 359–363. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.03.037>.

- [233] Institute for Transuranium Elements (Joint Research Centre), D. Parfitt, K.H. Desai, R.W. Grimes, Atomic-scale simulation of soluble fission products in UO₂, Publications Office of the European Union, LU, 2009. <https://data.europa.eu/doi/10.2789/10199> (accessed November 7, 2021).

Titre : Evolution physico-chimique et mécanique de l'interface pastille-gaine des crayons combustibles des réacteurs à eau pressurisée

Mots clés : combustible nucléaire, alliage Zr, zircone, interaction pastille-gaine, interface, propriétés mécaniques

Résumé : Au cours de sa vie en réacteur nucléaire, l'assemblage combustible est soumis à de nombreuses modifications induites par l'irradiation. En particulier, le gonflement des pastilles de combustible qui se produit parallèlement au fluage de la gaine en alliage de zirconium, conduit à la mise en contact de ces deux matériaux, entraînant alors l'oxydation de la face interne de la gaine. D'abord locale avec la formation d'îlots ponctuels, la zircone ainsi créée tend à recouvrir entièrement la surface interne de la gaine avec la durée d'irradiation, jusqu'à former une couche continue d'environ 8 µm d'épaisseur. À fort taux de combustion, des excroissances de zircone s'ancrent dans la périphérie du combustible (qui est sous une forme restructurée) conduisant à un accrochage pastille/gaine. Ces travaux de thèse ont pour objectif d'apporter des éléments de connaissances sur : 1) l'interaction entre le dioxyde d'uranium (combustible) et le zirconium (gaine), à différentes échelles, et 2) les propriétés mécaniques de l'interface pastille-gaine. Pour ce faire, des caractérisations physico-chimiques par microsonde, MEB-FIB, MET et EDX, ainsi que des essais mécaniques par nanoindentation au niveau de l'interface pastille-gaine ont été réalisées sur des crayons combustibles irradiés en réacteur à eau pressurisée. La microstructure de la couche de zircone s'avère complexe car elle a la particularité d'être composée de différentes phases (quadratique et monoclinique), et d'être implantée par de nombreux produits de fission (sous formes métalliques et gazeuses) issus des réactions de désintégrations dans le combustible. Il a pu être établi qu'il existait une interdiffusion U/Zr limitée à l'échelle des grains localisés à l'interface $ZrO_2|UO_2$, et qu'il était nécessaire que le combustible en contact avec la zircone soit restructuré pour qu'il y ait accrochage. Enfin, la dureté et le module d'élasticité varient peu au sein de la zircone, en dépit d'une microstructure et d'une composition hétérogène de la couche.

Title: Physical, chemical and mechanical changes at the fuel-cladding interface of irradiated PWR fuel rods

Keywords: nuclear fuel, Zr alloy, zirconia, pellet-cladding interaction, interfaces, mechanical properties

Abstract: During the fuel irradiation in nuclear reactor, the fuel-cladding assembly is exposed to several irradiation-induced modifications. The fuel swelling coupled with cladding creep leads to a contact between the fuel and the cladding. The oxygen transport from the UO_2 fuel to the zirconium layer induces progressively the Zr cladding oxidation. This oxidation is initially local with the formation of islets. Then, with the increasing burnup of the fuel, it conducts to a continuous layer of about 8-µm thickness, localized at the fuel-cladding interface. At high burnup, zirconia growths anchor themselves in the periphery of the fuel (which is restructured) leading to pellet/cladding interlocking. The objective of this research work is to provide knowledge on: 1) pellet-cladding interaction at different scales, and 2) the mechanical properties of the pellet-cladding interface. To do this, physicochemical characterizations by EPMA, FIB-SEM, TEM and EDS, as well as mechanical tests by nanoindentation at the pellet-cladding interface were carried out on fuel rods irradiated in pressurized water reactors. The microstructure of the zirconia layer is complex because it is composed of different phases (tetragonal and monoclinic), and is implanted by numerous fission products (metallic and gaseous forms) resulting from nuclear reactions in the fuel. There was a limited U/Zr interdiffusion at the scale of the grains located at the $ZrO_2|UO_2$ interface, and that it was necessary that the fuel in contact with the zirconia be restructured in order for there to be bonding. Finally, there was little variation in hardness and elastic modulus within the zirconia layer, despite the heterogeneous microstructure and composition of the layer.