

# DETERMINATION DE LA PRESSION INTERNE DES BULLES DE GAZ DE FISSION PAR LE COUPLAGE DES TECHNIQUES EPMA/MEB SIMS

Une méthode de mesure de la pression des bulles de gaz de fission du combustible irradié a été développée depuis plusieurs années au CEA [45]. Dans le cadre de ces travaux de recherche, cette méthode, basée sur un grand nombre de bulles, a été reprise afin d'être améliorée et complétée par l'analyse d'une bulle unique, isolée sous la surface. Ces deux méthodes sont qualifiées respectivement de « globale » et de « monobulle ». Dans une première partie, des éléments bibliographiques sont donnés sur les notions d'état thermodynamique des bulles et le choix des équations d'état pour le calcul des pressions. Une synthèse des valeurs de pression des bulles obtenues par des techniques expérimentales et par modélisation, sur combustible irradié, est ensuite présentée. Cette synthèse permet de mettre en évidence les niveaux de pression attendus et les zones des pastilles de combustible nécessitant davantage de données expérimentales. Dans une deuxième partie, les caractéristiques des deux combustibles étudiés, choisis dans le but de répondre aux besoins identifiés au préalable et les données expérimentales acquises au SIMS, à l'EPMA et au MEB sont données. La méthode globale de mesure de la pression, avec ses deux approches et la nouvelle méthode « monobulle » sont décrites et appliquées sur les deux cas de combustibles irradiés. Leurs limites et domaines d'application sont explicités.

## 1. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES - DETERMINATION DE LA PRESSION INTERNE DES BULLES DE GAZ DE FISSION

### 1.1. Etat thermodynamique des bulles de gaz de fission

#### 1.1.1. Etat d'équilibre

Lorsqu'un atome de gaz de fission arrive dans la bulle, cette dernière augmente de taille et retrouve l'équilibre par absorption de lacunes. L'équilibre de la bulle est donc étroitement lié au gradient de concentration en lacunes et à leur mobilité.

A l'équilibre, les bulles obéissent à l'équation (3), avec la pression interne  $P$ , la pression hydrostatique  $P_0$ , le rayon  $r$  et l'énergie de surface  $\gamma$  :

$$P = \frac{2\gamma}{r} + P_0 \quad (3)$$

La valeur de l'énergie de surface moyenne de l' $\text{UO}_2$ ,  $\gamma$ , est de  $0,834 \text{ J.m}^{-2}$  [46]. Elle a été établie par des calculs de DFT (Density Functionnal Theory) pour les différentes faces [111], [110] et [100] de l' $\text{UO}_2$ .

### 1.1.2. Sur-pressurisation des bulles

L'état thermodynamique des bulles a été étudié [32] [47] sur des combustibles irradiés. Lorsque la densité en gaz est élevée, la loi des gaz parfaits ne peut s'appliquer. En effet, dans le modèle du gaz parfait, les molécules n'exercent aucune force les unes sur les autres. Pour expliquer les propriétés des fluides réels et prendre en compte les densités élevées, il faut prendre en compte ces forces intermoléculaires. Il a été constaté notamment que les bulles nanométriques possèdent une densité en gaz élevée, (1,6-3,6 g.cm<sup>-3</sup>) et que pour les plus pressurisées, leur densité peut être proche de la densité du xénon solide (3,8 g.cm<sup>-3</sup>). Le paragraphe suivant présente différentes équations d'état du xénon et en particulier celles les plus adaptées, sélectionnées pour le calcul de la pression des bulles de gaz de fission du combustible irradié.

### 1.2. Equations d'état

Diverses équations d'état permettent de lier la pression au volume molaire. Elles sont données en annexe A. Afin de sélectionner les équations adaptées au xénon, les différentes valeurs déduites des équations d'état ont été comparées à des valeurs expérimentales en appliquant la méthodologie employée dans la thèse de Muller-Casanova [48].

Les valeurs tabulées de Ronchi [49], ainsi que les valeurs expérimentales des autres auteurs [50] [51] [52] sont utilisées pour l'analyse des équations. Pour les domaines de haute pression et température, les résultats ont été extrapolés à partir de modèles théoriques. La Figure 19 permet de comparer l'ensemble des données avec les courbes théoriques déduites des équations d'état. Les données sont représentées sous forme de points et les équations d'état sous la forme de lignes.

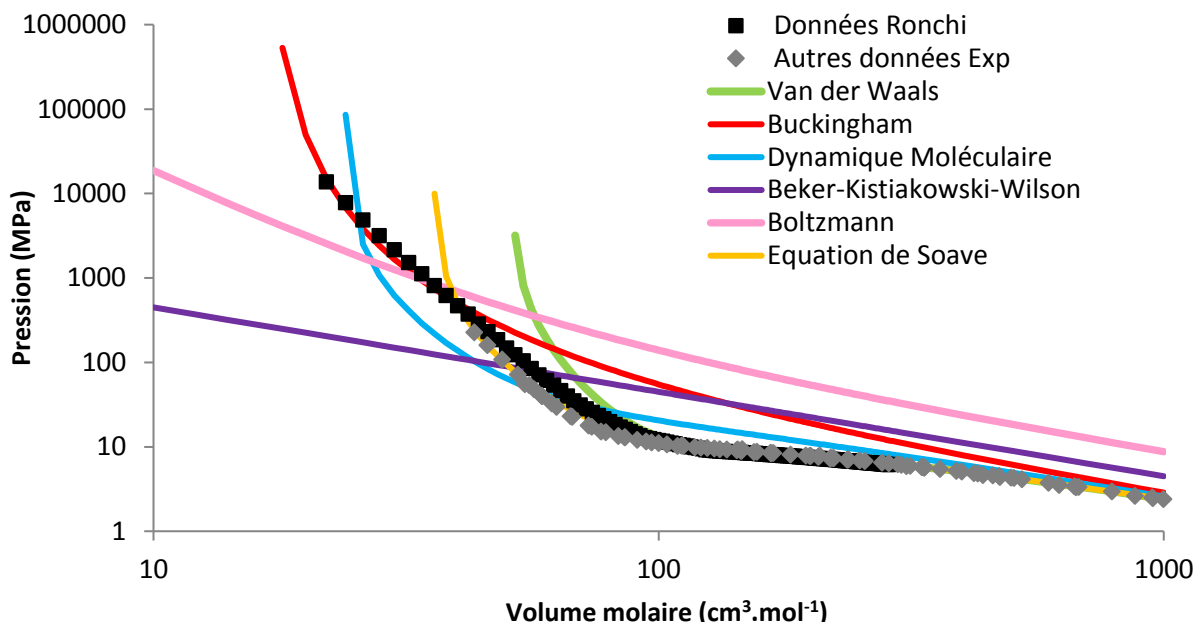


Figure 19 : Comparaison des courbes représentatives des équations d'état du xénon avec les données expérimentales [49, 50, 51, 52] pour l'isotherme 323 K.

Des différences très importantes des valeurs de pression sont constatées, selon le volume molaire et suivant l'équation d'état employée. Une bonne correspondance est observée entre les données expérimentales et l'équation de Buckingham pour les faibles volumes molaires et avec celle de Soave pour les volumes molaires élevés, cela pour différentes températures (annexe A).

Nous retiendrons pour les volumes molaires **inférieurs à 40 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>**, l'équation des sphères dures avec le potentiel modifié de **Buckingham** (cas des bulles nanométriques) (équation (4)). A plus haute densité, les molécules sont plus proches, leurs interactions plus nombreuses et l'interpénétration des sphères rigides devient possible. La théorie des perturbations est alors utilisée accompagnée d'un potentiel répulsif assimilé à une perturbation du potentiel de sphères rigides [53].

$$P_g = \left(\frac{RT}{V_m}\right) \cdot \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \quad (4)$$

avec  $P_g$  : Pression du gaz (Pa)

R : Constante des gaz parfait = 8,314 Pa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

T : Température (K)

$V_m$  : Volume molaire (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

y : Densité réduite du gaz =  $(\pi A_v d^3)/(6V_m)$ ,

$A_v$  : Nombre d'Avogadro

d : Diamètre de la sphère dure =  $\sigma(0,8542 - 0,03996 \ln(kT/\varepsilon))$  avec  $\sigma = 4,45 \cdot 10^{-10}$  m et  $\varepsilon/k = 231,2$  K

Pour les volumes molaires **supérieurs à 40 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>**, l'équation d'état de **Soave** est utilisée (cas des bulles micrométriques) (équation (5)). Elle s'inspire de l'équation d'état de Van der Waals [54] en la modifiant en une équation à deux paramètres dépendant de la température, permettant de bien correspondre aux données expérimentales dans de nombreuses situations [55].

$$P_g = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{(V_m^2 + cbV_m + db^2)} \quad (5)$$

avec  $P_g$  : Pression du gaz (Pa)

R : Constante des gaz parfait = 8,314 Pa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

T : Température (K)

$V_m$  : Volume molaire (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$$a = \frac{a_0 R^2 T_c^2}{P_c} \text{ et } a_0 = 0,42748 \left(1 + f \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/2}\right)\right)^2$$

et  $b = b_0 R \frac{T_c}{P_c}$ ,  $b_0 = 0,08664$  ;  $c = 1$  ;  $d = 0$  ; la température critique,  $T_0 = 289,7$  K ; la pression

critique,  $P_c = 5,84 \cdot 10^6$  Pa et  $f = 0,49258$  à la température critique.

### 1.3. Résultats expérimentaux

Ce paragraphe porte sur les techniques utilisées, jusqu'à présent, pour la détermination de la pression des bulles de gaz de fission : leurs principes, leurs atouts et leurs limites. Expérimentalement, la pression interne des bulles dans un combustible irradié ou implanté est accessible via trois techniques : l'EDX (Electron Diffraction X-ray spectrometry) en MET (Microscopie Electronique en Transmission), la SAX (Spectroscopie d'Absorption des rayons X) et la combinaison de l'EPMA/SIMS/MEB. Ces techniques donnent accès aux pressions des bulles à des échelles différentes.

#### 1.3.1. A l'échelle des bulles nanométriques

##### **Méthode par EDX**

La densité en xénon de bulles nanométriques peut être évaluée par microscopie électronique à transmission, équipé d'un EDX. En effet, pour des échantillons assez minces, une relation provenant de la méthode Cliff-Lorimer [56] existe, (équation (6)), entre les intensités EDX mesurées ( $I$ ), les densités ( $\rho$ ) et les épaisseurs ( $t$ ). Elle permet de remonter à la pression dans la bulle (Figure 20).

$$\frac{\rho_{Xe}}{\rho_{UO_2}} = k_{Xe-U} \frac{I_{Xe}}{I_U} \frac{t_{UO_2}}{t_{Xe}} \quad (6)$$

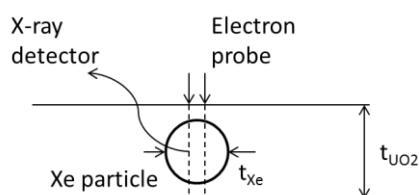


Figure 20 : Schéma d'analyse de la densité en xénon dans les bulles.

Le facteur  $k_{Xe-U}$  dépend de la raie considérée : par exemple, pour la raie  $L\alpha$ ,  $k_{Xe-U}$  vaut 0,524. L'épaisseur de l'échantillon est obtenue par stéréoscopie et celle de la bulle par évaluation de son diamètre au MET.

Plusieurs auteurs [57] [32] montrent par cette méthode que pour des bulles nanométriques, entre 2 et 60 nm, la densité en xénon est de l'ordre 1,6-3,6 g.cm<sup>-3</sup> (proche de l'état solide du xénon). La pression associée s'élève à des niveaux entre 1 et 10 GPa. Dans le cas des travaux de Thomas et al. [57], les mesures ont été obtenues sur combustible UO<sub>2</sub> avec un taux de combustion de 30-40 GWj/t<sub>U</sub> et une température de 1000 °C caractéristique du centre de la pastille. Nogita & Une [32] ont travaillé, quant à eux, sur un combustible UO<sub>2</sub> avec des taux de combustion de 49 et 83 GWj/t<sub>U</sub> et une température de 427 °C.

A la température d'irradiation, ces résultats montrent que la pression des bulles est supérieure à l'équilibre (équation (3)). Dans le cas des bulles inférieures à 50 nm, aucune variation notable n'est observée avec le rayon et le taux de combustion. Il se pourrait que lors d'une irradiation de base, les bulles nanométriques présentent une densité en xénon proche de la valeur à l'état solide et donc

que la pression reste quasi constante avec le taux de combustion. Les résultats obtenus par analyse EDX sont représentés, à 300 K, sur la Figure 21.

### **Méthode par SAX**

La méthode de spectroscopie d'absorption X (SAX) consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Le phénomène physique à l'origine des variations de ce coefficient est l'absorption d'un photon X, suivie de l'éjection d'un électron cœur de l'atome absorbant. Cette technique permet de déterminer l'environnement local des atomes et ainsi leur évolution en fonction du traitement appliqué sur l'échantillon (traitement thermique ou irradiation aux ions). Les résultats sont donnés dans le cas de travaux effectués au synchrotron (ESRF).

Martin *et al.* [58] ont utilisé la technique de caractérisation SAX, sur des échantillons d'UO<sub>2</sub> implantés en xénon (Xe K-edge (34561 eV)). Lors de la formation de bulles et en se plaçant à assez basse température (4-11 K), la distance Xe-Xe et les nombres de coordination sont estimés. En comparant avec le paramètre de maille du xénon CFC (0,613 nm à 5 K), il est possible de remonter à la pression interne de la bulle en utilisant l'équation d'état, Birch–Murnaghan, pour le xénon solide à 0 K déterminée par Asaumi [59]. Pour un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté avec une fluence de 10<sup>17</sup> at(Xe).cm<sup>-2</sup> à 800 keV et des tailles de bulles comprises entre 1 et 10 nm, la pression a été estimée à 2,8 ± 0,3 GPa.

Dans sa thèse, Michel [16] a travaillé avec cette technique sur des échantillons UO<sub>2</sub> implantés avec du krypton, puis recuits à 600 °C-12h, 1000 °C-12h et 1400 °C-4h. Les spectres expérimentaux ont été modélisés à l'aide d'une combinaison de trois environnements locaux susceptibles d'être présents : l'élément agrégat (distance Kr-Kr), les éléments « Kr entouré U » et « Kr entouré O ». Pour les agrégats, la distance Kr-Kr a été déterminée. L'équation d'état à 0 K obtenue par Anderson et Swenson [60] donne les pressions suivantes : 1,1 ± 0,9 GPa pour une taille de bulle d'environ 0,8 nm (pression d'équilibre de 2,5 GPa) et 4,1 ± 1,3 GPa pour une taille de bulle de 2 nm (pression d'équilibre de 1 GPa). Les bulles de 0,8 nm sont sous-pressurisées et les bulles de 2 nm sur-pressurisées.

Cette technique n'a pas été appliquée sur combustible irradié car la ligne MARS du synchrotron SOLEIL n'est pas encore en service. Les mesures de pression réalisées sur matériaux implantés en gaz et non irradiés, ne figurent pas sur la Figure 21 de comparaison qui se restreint aux résultats sur combustibles irradiés.

#### 1.3.2. A l'échelle des bulles micrométriques

Cette méthode a été mise au point sur combustible irradié pour la caractérisation de l'inventaire total de xénon le long du rayon d'une pastille [61]. Elle s'appuie sur le couplage des trois techniques de micro-analyse : l'EPMA, le SIMS et le MEB. Le principe des techniques est donné en annexe B et la méthodologie est décrite en détails dans la partie 3 de ce chapitre. Le MEB est utilisé pour déterminer le volume total des bulles et leur distribution en tailles. Le SIMS permet d'obtenir la quantité de gaz

présente dans les bulles et en solution dans la matrice. La microsonde est utile pour la calibration des mesures SIMS du xénon afin d'obtenir des données quantitatives. Le couplage des résultats de ces trois techniques permet la quantification de la concentration totale en xénon et ainsi de la pression dans les bulles à travers les équations d'état données dans le paragraphe 1.2. La méthode est appliquée majoritairement à des bulles de la zone HBS (16 points sur 20), et à des zones centrale et intermédiaire comprenant des bulles inter et intragranulaires.

C. Valot [62] et J. Noirot [38] ont appliqué cette méthode au combustible irradié à un taux de combustion de 67 GWj/t<sub>U</sub>. Dans une zone d'extrême périphérie du combustible avec une structure HBS, les deux auteurs estiment, pour des bulles de taille d'environ 0,8 µm, la pression entre 6 et 11 MPa, à température ambiante, soit environ 90 MPa à 500 °C.

Pour un taux de combustion de 65 GWj/t<sub>U</sub> et à partir d'une analyse SIMS similaire en périphérie (HBS), Walker [63] a obtenu une pression de 45 MPa, pour des bulles de taille 0,76 µm et une température de 400 °C.

En ce qui concerne le centre de la pastille, sur le même combustible que précédemment et avec la même méthode, C. Valot [62] a obtenu, une pression de 20 MPa à 530 °C, pour des bulles d'une taille moyenne de 0,6 µm.

Cette méthode s'appuie sur des résultats obtenus à partir d'un grand nombre de bulles. Les résultats sont donnés sur la Figure 21.

### 1.3.3. Bilan des résultats expérimentaux

La Figure 21 résume les données expérimentales de pression des bulles de gaz de fission sur combustible irradié, à 300 K. Le choix de cette température s'explique par le fait que les mesures menées sur combustible irradié, dans la suite de ces travaux de recherche, sont effectuées à température ambiante. Les données calculées à la température d'irradiation sont données en annexe C.

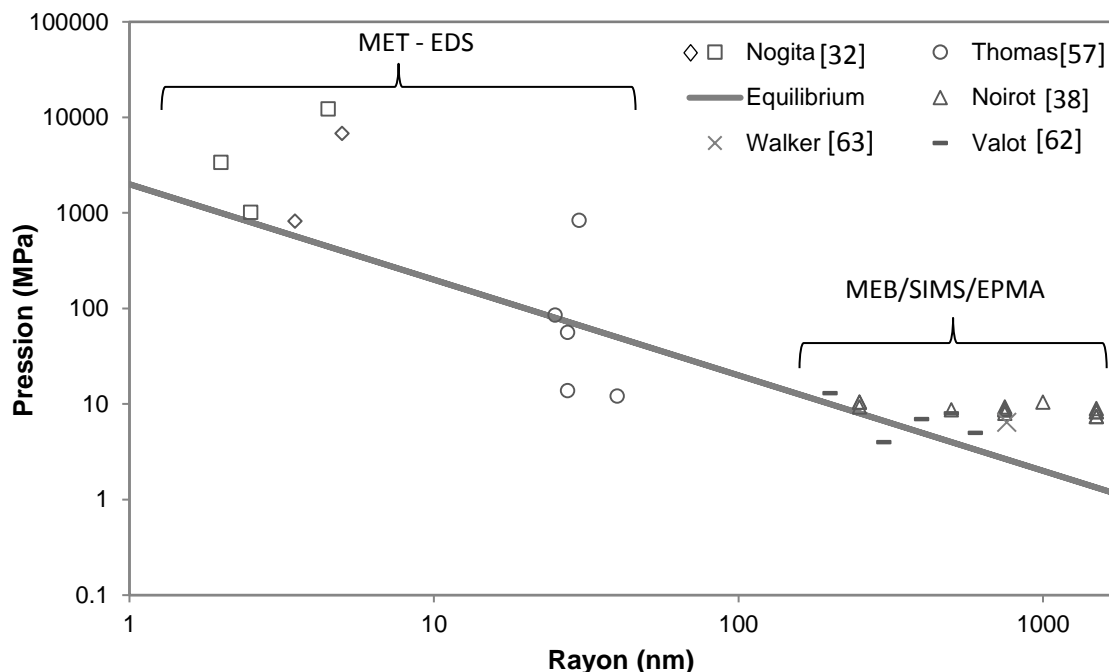


Figure 21 : Evolution de la pression des bulles de gaz de fission obtenues par diverses techniques expérimentales en fonction du rayon des bulles, à 300 K.

Les valeurs de pression des bulles de gaz de fission sont regroupées à la température de mesure, de l'ordre de 300 K et obtenues par les techniques décrites précédemment. Ces dernières permettent de parcourir un spectre large de tailles de bulles, de 2 à 1500 nm de rayon. Les techniques employées sur les bulles nanométriques, donnent une information sur une bulle bien définie. Quant aux techniques employées sur les bulles micrométriques, la pression, moyenne, porte sur un spectre de bulles. A 300 K, les pressions sont globalement proches de l'équilibre ou légèrement sur-pressurisées, avec quelques points sous-pressurisés vers 40 nm. Une grande dispersion des valeurs de pression est observée avec la taille de bulle : une pression supérieure à 1 GPa pour les plus petites bulles et une pression entre 5 et 50 MPa pour les plus grosses bulles.

Cette première synthèse montre qu'il existe peu de données expérimentales de la pression des bulles sur combustible irradié, excepté pour les bulles de la zone HBS. La synthèse indique donc un besoin d'acquérir de nouvelles données expérimentales dans les autres zones de la pastille.

#### 1.4. Résultats du modèle MARGARET

Le code de calcul MARGARET [64] est un modèle qui décrit le comportement des gaz de fission dans les combustibles nucléaires et vise à rassembler les phénomènes prépondérants. Il ne se contente pas de décrire le transfert des gaz. Il permet aussi de calculer une évolution de la microstructure du combustible sous irradiation. Il part d'un état vierge d'irradiation et peut traiter les cycles d'irradiation ainsi que les rampes de puissance. Il tient compte de quatre types de cavités : les pores de fabrication intra et intergranulaires et les bulles de gaz de fission intra et intergranulaires créées lors de l'irradiation. Les équations constitutives permettent de décrire l'évolution de la concentration en gaz de fission dissous, piégés dans les bulles et dans les pores ainsi que l'évolution

de la densité des bulles. Suivant la température, ce modèle adapte les mécanismes de grossissement des bulles intra ou intergranulaires et sélectionne ceux qui sont prépondérants (diffusion, migration et coalescence ou capture d'atomes et/ou lacunes).

Un certain nombre de données d'entrée sont nécessaires pour décrire la microstructure initiale, telles que la taille de grains, une fraction volumique de pores de fabrication inter et intragranulaires.

Les résultats de calcul sont validés par des données expérimentales telles que le relâchement des gaz, le gonflement du combustible par la mesure du diamètre de la gaine et de la densité du combustible, la répartition du gaz mesurée par microsonde et SIMS et la distribution en taille de la porosité obtenue par analyse des images MEB.

Concernant l'évolution des bulles, MARGARET considère, tout d'abord, une population décrite par une taille de bulles intragranulaires moyenne et une taille de bulles intergranulaires. Une seconde population de bulles intragranulaires apparaît avec un rayon de 10 nm et un volume atomique identique aux autres bulles intragranulaires, afin de décrire une distribution de bulles bimodale, à partir d'un certain taux de combustion et température. Les bulles évoluent ensuite selon les équations du modèles. La remise en solution étant plus difficile pour des bulles plus grosses, ces dernières sont avantagées, gardent plus de gaz et finissent par concentrer une part importante du gaz.

MARGARET permet ainsi de calculer les valeurs de volume atomique et donc de pression de la population de bulles après une irradiation de base ou une rampe de puissance en fonction de la taille des bulles et cela pour différentes positions radiales dans la pastille.

Des calculs ont été faits en irradiation de base, Figure 22a, puis en rampe de puissance, Figure 22b, pour divers combustibles. En fin de calcul, les pressions des bulles sont déterminées à la température de 300 K. L'évolution du volume atomique en fonction de la taille de bulle et celle de la pression à haute température sont données en annexe C.



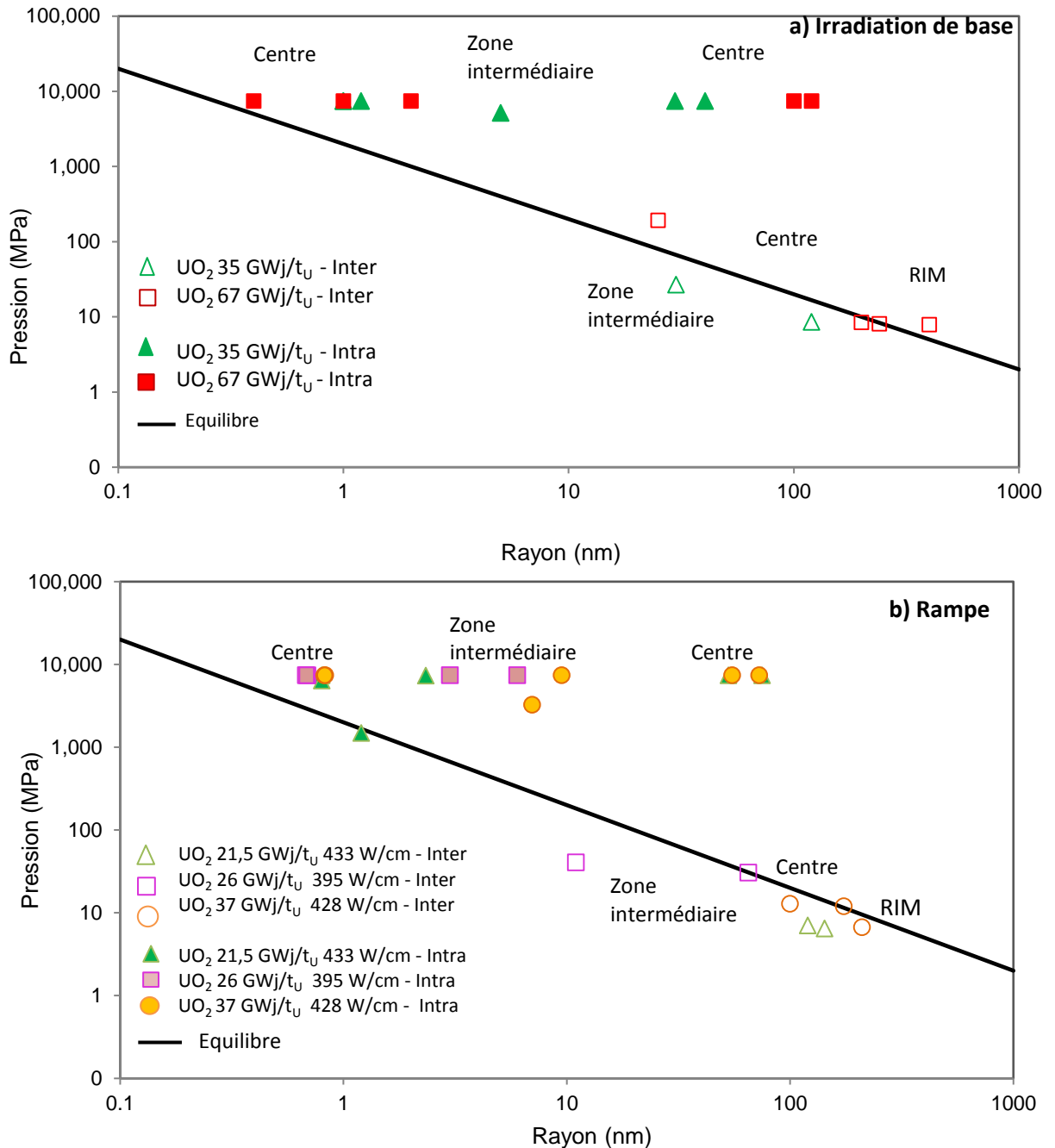


Figure 22 : Evolution de la pression des bulles (a) Irradiation de base b) Rampe, calculée par MARGARET à 300 K en fonction du rayon des bulles pour divers combustibles irradiés.

Les pressions ont été déduites des volumes atomiques à partir des équations d'état décrites dans le paragraphe 1.2.

La Figure 22 montre tout d'abord que les pressions des bulles de gaz de fission calculées après rampe sont du même ordre de grandeur que les pressions obtenues après une irradiation de base, et cela pour différents taux de combustion.

Des bulles intergranulaires sont présentes à partir d'une taille de 10 nm jusqu'à 500 nm de rayon, sur l'ensemble de la pastille (centre, zone intermédiaire et périphérie (HBS)). A 300 K, ces bulles

sont proches de l'équilibre et sous-pressurisées, entre 7 et 200 MPa. Il faut noter que des bulles de rayon de l'ordre du micromètre ont déjà été observées expérimentalement [33] [35] [36]. Or MARGARET qui calcule une taille de bulle moyenne, ne permet pas de couvrir le spectre de taille de bulles au-delà d'environ 500 nm.

Des bulles intragranulaires sont présentes au centre et en zone intermédiaire des pastilles. Elles sont globalement sur-pressurisées, entre 1 et 10 GPa, en particulier dans le cas de la seconde population du centre de 30 à 100 nm de rayon. Les hautes pressions des bulles intragranulaires sont liées à la diffusion des atomes de xénon dans un volume libre donné par un défaut de Schottky. La bulle revient à l'équilibre lorsqu'elle absorbe des lacunes. Cela nécessite que les lacunes soient suffisamment mobiles pour atteindre la bulle. Cette diffusion est plus efficace pour les bulles intergranulaires que pour les bulles intragranulaires. Cependant, la référence [65] suggère que pas seulement une mais deux lacunes se déplacent avec un atome de xénon. Cette nouvelle hypothèse diminuerait davantage les niveaux de pression.

#### 1.5. Résultats à partir du mécanisme de « dislocation punching »

D'autres auteurs ont cherché à calculer la pression des bulles, en particulier celles en périphérie du combustible, dans la structure HBS. Dans certains modèles, la croissance de bulles moyennes de 0,5  $\mu\text{m}$  entre 400 et 500 °C, est expliquée par un mécanisme de «dislocation punching» [17] [66], lequel sous-entend que la pression est supérieure à la pression d'équilibre (équation (3)).

Le Tableau 1 récapitule les résultats de pression des bulles obtenus à partir de ce mécanisme.

Auteurs	Taille moy. de bulle (µm)	Température – Burn up	Pression (MPa)	Mécanisme
Nogita [30]	0,5 – 2	400 °C - 23 GWj/tu	48 - 194	Dislocation punching – $P_{excès} = \mu b/r$
Koo [67]	0,5	~500 °C - 67 GWj/tu	477	Dislocation punching – Van der Waals $P_{excès} = C/r$ avec C une constante à déterminer en fonction de la température et du taux de combustion.
Liu [66]	0,5	~500 °C - 72 GWj/tu	94	Dislocation punching – Van der Waals $P_{excès} = C/r$ avec C une constante à déterminer en fonction de la température et du taux de combustion.
Une [68]	0,5	~500 °C - 80 GWj/tu	90-210	Dislocation punching – Ronchi $P_{excès} = C/r$ avec C une constante à déterminer en fonction de la température et du taux de combustion.
Gao [69]	0,5	~500 °C - >90 GWj/tu	110	Dislocation punching – Ronchi $P_{excès} = C/r$ avec C une constante à déterminer en fonction de la température et du taux de combustion.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des calculs de pression des bulles de gaz de fission de la zone HBS et mécanismes associés.

Ainsi, pour des bulles de taille moyenne de 0,5 µm, la pression est évaluée entre 50 et 200 MPa, à la température caractéristique de la zone HBS, de 500 °C. Une exception est observée pour Koo qui a évalué la pression à environ 500 MPa, valeur surévaluée par une erreur dans la distribution des bulles considérée. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les bulles d'HBS de diamètre supérieur à 100 nm avec le modèle MARGARET.

## 1.6. Discussion

Les données expérimentales et de modélisation sont comparées et analysées sur la Figure 23. Elle montre l'évolution de la pression des bulles en fonction de leur rayon pour les résultats présentés précédemment, à 300 K. Les données calculées à la température d'irradiation sont présentées en annexe C.

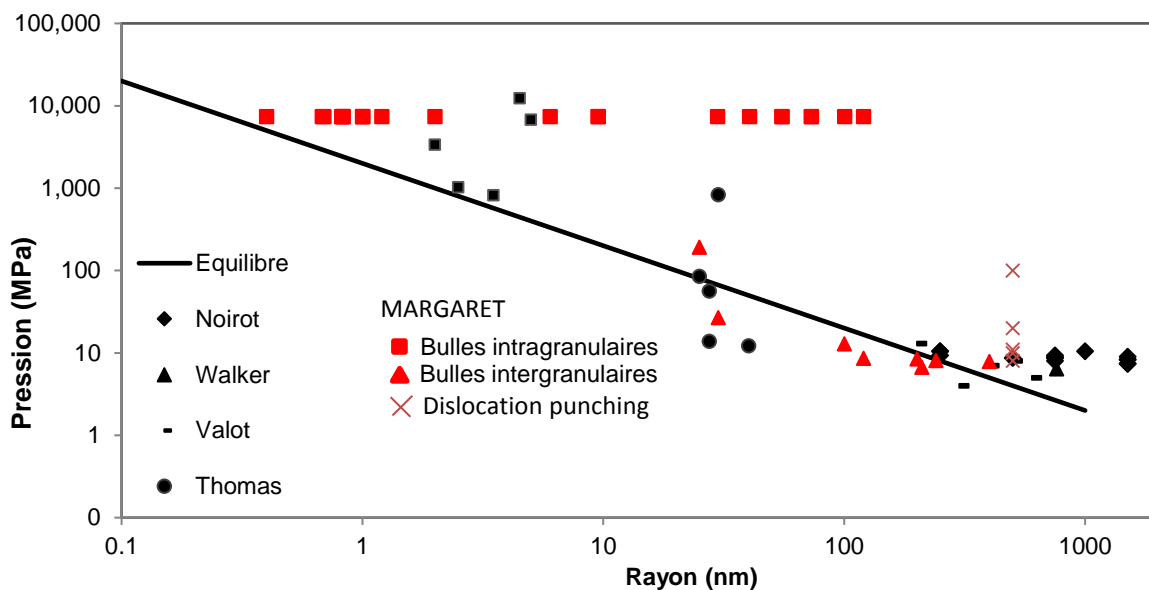


Figure 23 : Pression en fonction du rayon des bulles : comparaison des résultats expérimentaux et de modélisation, à 300 K.

La comparaison de l'ensemble des données expérimentales (symboles noirs) et de modélisation (symboles rouges) montre que les valeurs de pression obtenues en fonction de la taille de bulles sont globalement en accord. La distinction entre les bulles inter ou intragranulaires est claire dans le cas des valeurs de MARGARET et pour les bulles provenant d'une zone HBS. Pour les mesures expérimentales, les bulles de rayon inférieur à 100 nm sont intragranulaires, pour les autres, aucune distinction n'est faite.

La principale différence porte sur les bulles intragranulaires de la zone centrale de la pastille. En effet, MARGARET introduit une seconde population de bulles avec une taille entre 10 et 100 nm, sur-pressurisées à 300 K. Cependant, dans ce domaine de taille de bulle, les données expérimentales sont manquantes. Seuls les résultats de Thomas [57] sont disponibles et montrent, pour des bulles intragranulaires, des valeurs de pressions dispersées, autour de l'équilibre à température ambiante.

De plus, les tailles de bulles données par MARGARET ne dépassent pas environ 500 nm de rayon pour les bulles intergranulaires et environ 150 nm pour les bulles intragranulaires, même dans le cas des bulles intragranulaires du centre des pastilles avec des taux de combustion supérieurs à 50 GWj/tu.

Il sera intéressant d'investiguer ce domaine de **bulles intragranulaires de taille supérieure à 10 nm du centre des pastilles**.

## 2. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIES

La synthèse bibliographique a montré qu'il serait intéressant d'apporter des mesures de pression complémentaires, dans le cas de bulles intragranulaires, de rayon supérieur à 10 nm, situées au centre de la pastille, que ce soit sur un combustible en irradiation nominale ou rampé. Ce domaine a été peu étudié expérimentalement et la modélisation prévoit des pressions très élevées. Les deux cas d'étude sont présentés dans les paragraphes suivants.

## 2.1. Combustible UO<sub>2</sub> fort taux de combustion

Ce combustible UO<sub>2</sub> irradié 6 cycles avec un taux de combustion de 72,7 GWj/tu, présente une taille de grain moyenne de 8  $\mu\text{m}$  avec la méthode des intercepts, dans sa zone centrale. Un examen métallographique est disponible dans la référence [36]. La macrographie de l'échantillon est présentée sur la Figure 24 avec deux détails, de la zone intermédiaire et du centre.

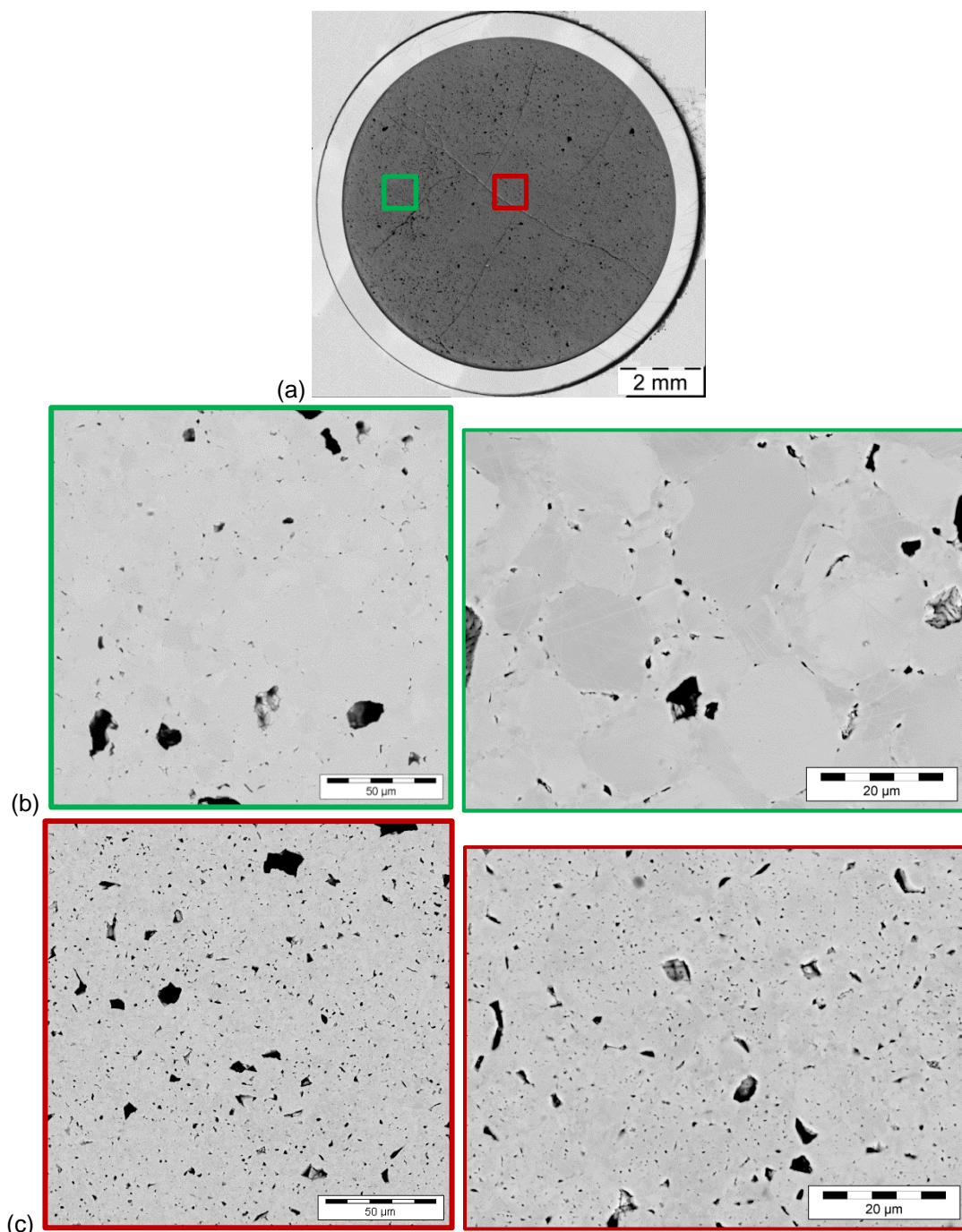


Figure 24 : (a) Macrographie optique de l'échantillon à fort taux, (b) Image MEB BSE de la zone avant précipitation et zoom associé (c) Image MEB BSE du centre et zoom associé.

La zone intermédiaire, Figure 24(b), montre des bulles intergranulaires de forme lenticulaire visibles aux joints de grains. Cette porosité dessine le contour des grains. Aucune porosité intragranulaire n'est observée.

Le cliché Figure 24(c), du centre de la pastille, met en évidence une importante porosité. Des bulles intergranulaires sont présentes, de forme lenticulaire. Quelques joints de grain se distinguent mais le contour des grains n'est pas facile à déterminer sans attaque chimique. La taille moyenne des porosités est estimée à environ 1  $\mu\text{m}$ . Des bulles intragranulaires sont aussi observées, majoritairement non sphériques. Leur diamètre moyen est de 400 nm.

## 2.2. Combustible $\text{UO}_2$ rampé

Le second échantillon provient d'un combustible avec un taux de combustion moyen de 38,8  $\text{GWj/tu}$ , rampé à une puissance de  $470 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$  pendant 12 h. La taille de grain moyenne est de 64  $\mu\text{m}$ . Un examen métallographique est disponible dans la référence [70]. La Figure 25 présente la macrographie de la coupe radiale après attaque chimique et deux images MEB de la zone intermédiaire et de la zone centrale. Cette attaque chimique permet de révéler la fine précipitation des bulles (zone sombre).

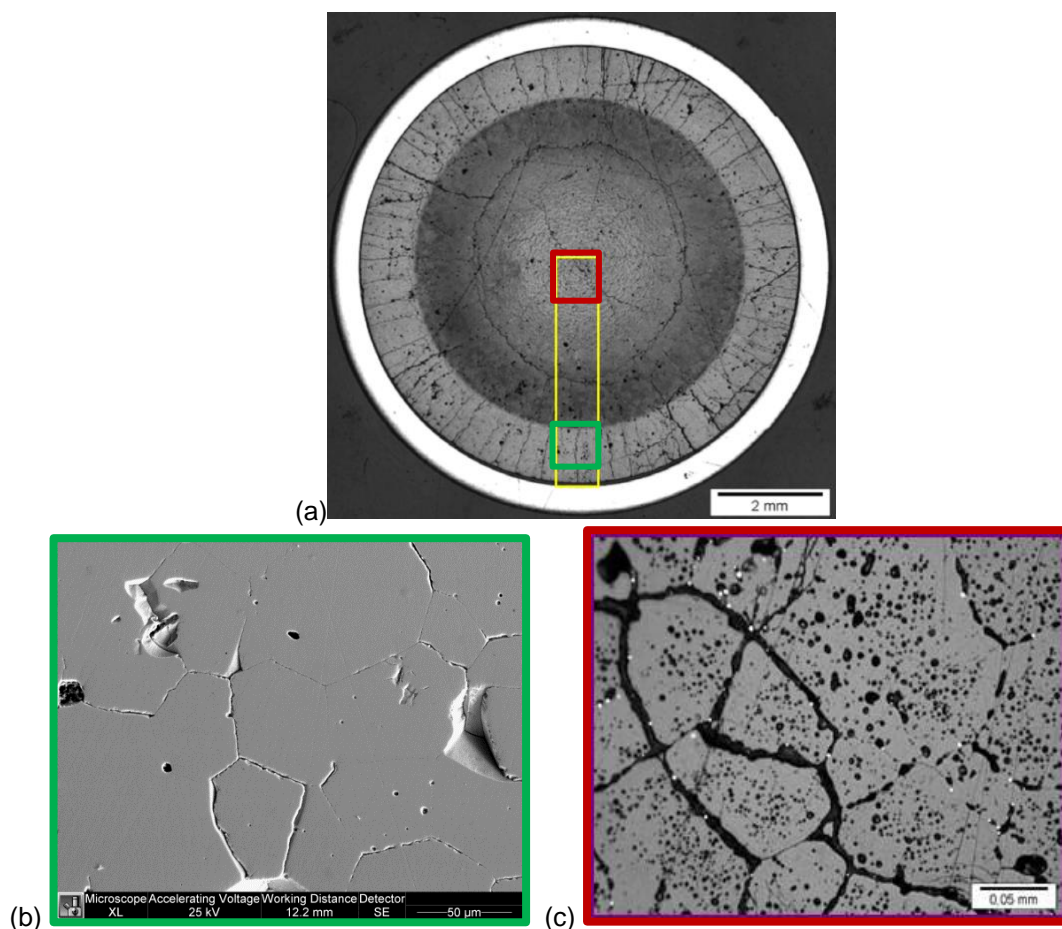


Figure 25 : (a) Macrographie de la coupe radiale de l'échantillon rampé après attaque chimique, (b) Image MEB de grains en zone intermédiaire, (c) Image MEB au centre - répartition hétérogène des bulles intra-granulaires.

Plusieurs zones sont mises en évidence, avec  $R$  le rayon de la pastille :

- entre  $1 R$  et  $0,75 R$ , peu de bulles observées,
- à  $0,75 R$ , une limite de précipitation des gaz de fission,
- de  $0,75$  à  $0 R$ , une évolution radiale de la microstructure avec, à partir de  $0,53 R$ , des bulles intergranulaires décorant les joints de grains. Les bulles intragranulaires se sont accumulées d'un côté du grain, le côté le plus chaud. Leur diamètre moyen est de  $1,5 \mu\text{m}$ .

Les méthodes de mesure de la pression sont ainsi appliquées sur ces différents cas, au niveau de la zone centrale.

### 3. METHODE GLOBALE

Les références [45] et [62] présentent la méthode utilisée afin de déterminer de manière quantitative la concentration en gaz de fission dans le combustible à partir des mesures couplées EPMA, SIMS et MEB. Les paragraphes qui suivent expliquent le principe des deux approches (pression moyenne et pression en fonction de la taille de bulle) suivant le traitement utilisé, dans le cas de bulles au centre de la pastille de l'échantillon  $\text{UO}_2$  fort taux. Les résultats obtenus sur l'échantillon  $\text{UO}_2$  rampé sont en annexe D.

#### 3.1. Mesure SIMS

L'objectif de cette partie est de déterminer la quantité de gaz de fission présente dans les bulles. Le principe des mesures SIMS est donné ainsi que le traitement des données et leur calibration.

##### 3.1.1. Analyse et traitement des profils en profondeur SIMS

Sur combustibles irradiés, le SIMS permet de mesurer, entre autres, les gaz de fission dont le xénon. Le principe de la technique est donné en annexe B.

Pour chaque point de mesure, c'est-à-dire pour chaque abrasion SIMS, une partie du xénon est collectée en fonction du temps de pulvérisation, ce qui permet d'obtenir un profil en  $^{132}\text{Xe}$ .

Sur le profil du  $^{132}\text{Xe}$  acquis lors de la pulvérisation au SIMS du combustible, de nombreux pics plus ou moins intenses sont repérés (Figure 26). Ils correspondent au perçage de bulles de gaz de fission. Ces pics se superposent à une ligne de base associée au  $^{132}\text{Xe}$  dissous ou nano-précipité dans le combustible.

Le profil brut de l'acquisition donne une intensité en fonction du temps,  $i(t)$ , en  $\text{c.s}^{-1}$ . Dans la suite, afin d'appliquer un traitement statistique, les intensités  $i(t)$ , sont transformées en intensités,  $I(t)$  exprimées en coups, c'est-à-dire multipliées par le temps d'acquisition,  $t_{acq}$ , tel que  $t_{acq} = 0,2 \text{ s}$ .

La Figure 26 présente, à titre d'exemple, les profils  $^{132}\text{Xe}$  en fonction du temps, sur les deux combustibles  $\text{UO}_2$  fort taux et rampé, au centre des pastilles.

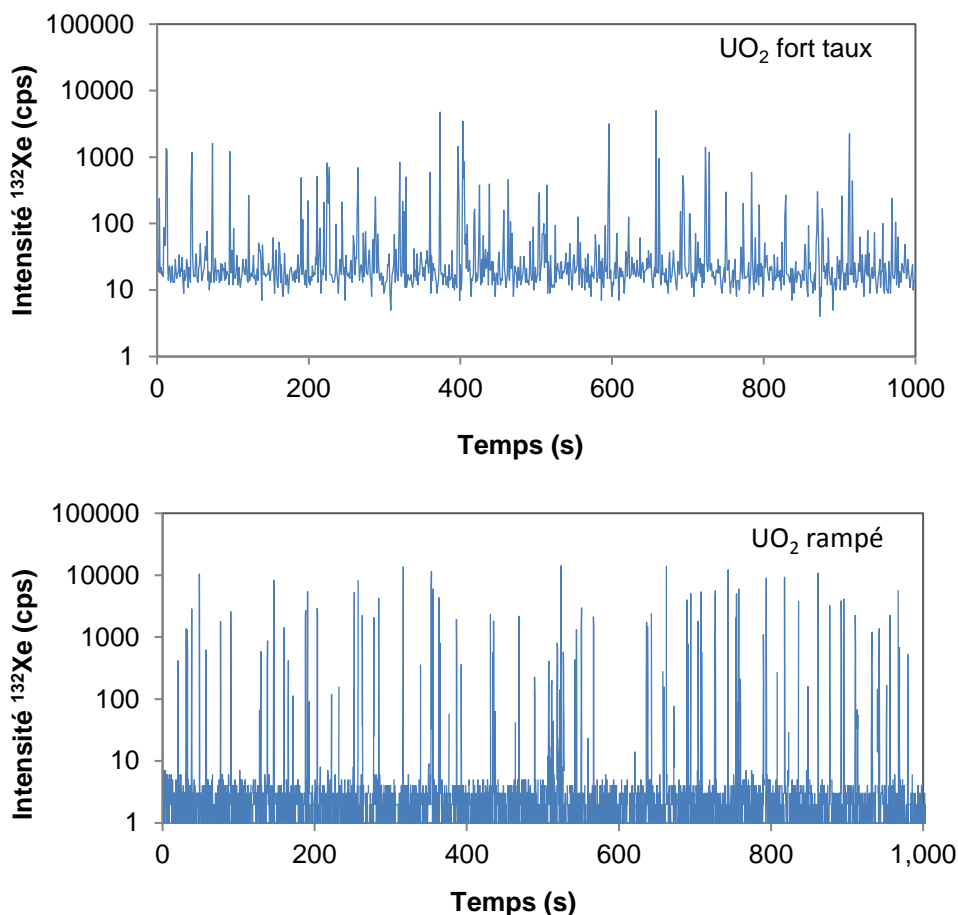


Figure 26 : Profils en profondeur du xénon  $^{132}\text{Xe}$  mesuré sur l'échantillon  $\text{UO}_2$  fort taux et l' $\text{UO}_2$  rampé.

Nous constatons que dans le cas de l'échantillon  $\text{UO}_2$  fort taux, la ligne de base est à 20 coups et que les pics ont des intensités comprises pour l'essentiel entre 100 et 1000 coups. Dans le cas de l'échantillon  $\text{UO}_2$  rampé, la ligne de base est faible ( $< 10$  cps) et les pics sont situés entre 100 et 10000 coups.

La pulvérisation de l'échantillon conduit à la formation d'un cratère. La mesure de son volume est décrite par la suite.

### 3.1.1.1. Normalisation de l'intensité

Le courant primaire et le volume des cratères peuvent varier d'un cratère à un autre lors d'une même série de mesures. En effet, la quantité de gaz rendue disponible pour l'analyse locale, en plus de dépendre de la concentration locale, dépend du volume pulvérisé. D'autre part, l'ionisation du xénon a lieu par interaction avec le faisceau d'ions primaire. Pour tenir compte de ces variations, l'intensité du signal est normalisée par rapport au courant primaire et par rapport à la quantité de matière pulvérisée, soit le volume des cratères (équation (7)).



$$I(t)_{Norm} = I(t) \left( \frac{I_{p,moy}}{I_{p,cratère}} \right) \left( \frac{V_{moy}}{V_{cratère}} \right) \quad (7)$$

avec  $I(t)$ , l'intensité brute en xénon 132 du point considéré (coups),  $I_{p,moy}$ , l'intensité moyenne du courant primaire entre le début et la fin de l'analyse (nA),  $I_{p,cratère}$ , l'intensité du courant primaire du point considéré (nA),  $V_{moy}$ , la moyenne des volumes des différents points et  $V_{cratère}$ , le volume du cratère du point considéré (m<sup>3</sup>).

La quantité de matière pulvérisée peut être estimée à partir d'une mesure par profilométrie des volumes des cratères formés. En l'absence de telles mesures, ce volume est considéré comme dépendant linéairement du courant primaire et est fonction de la vitesse de pulvérisation de l'UO<sub>2</sub> dans les conditions opératoires mises en œuvre pour les analyses SIMS (équation (8)) [71].

$$V_{cratère} = t_p V_p \frac{I_{p,Début} + I_{p,Fin}}{2\rho_{combustible}} 1000 \quad (8)$$

avec  $V_p$  le taux de pulvérisation (1,4.10<sup>-12</sup> g.nA<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) obtenu sur plusieurs mesures sur UO<sub>2</sub>,  $t_p$  le temps de pulvérisation (s),  $I_{p,Début}$  et  $I_{p,Fin}$ , les courants primaires au début et à la fin de l'analyse (nA), respectivement et  $\rho_{combustible}$  la masse volumique du combustible (g.m<sup>-3</sup>).

### 3.1.1.2. Traitement du profil SIMS

Le profil SIMS obtenu est traité selon les étapes suivantes :

1. Dans un premier temps, l'inventaire total en <sup>132</sup>Xe mesuré (Xe précipité et Xe dissous) est calculé en moyennant les intensités mesurées sur l'ensemble du profil normalisé suivant les étapes précédemment décrites, (équation (9)).

$$I_{Moy,norm} = \frac{\sum_{t=0}^{t=t_{fin}} I(t)_{Norm}}{n} \text{ en coups} \quad (9)$$

avec n le nombre de points mesurés (~5000).

2. Un histogramme est créé à partir des points expérimentaux, en fonction de classes d'intensité.
3. Le signal correspondant à la « ligne de base » (Xe dissous) est déterminé à partir d'un traitement statistique des données qui consiste à ajuster la distribution des intensités mesurées à une loi gaussienne. On en déduit l'intensité moyenne de la ligne de base.
4. Le signal moyen dû aux bulles est extrait en retirant la valeur moyenne de la ligne de base à la valeur moyenne du signal total.

Un exemple de traitement des résultats obtenus pour l'échantillon UO<sub>2</sub> fort taux est présenté sur la Figure 27 et dans le Tableau 2. Les résultats sur l'UO<sub>2</sub> rampé sont en annexe D.

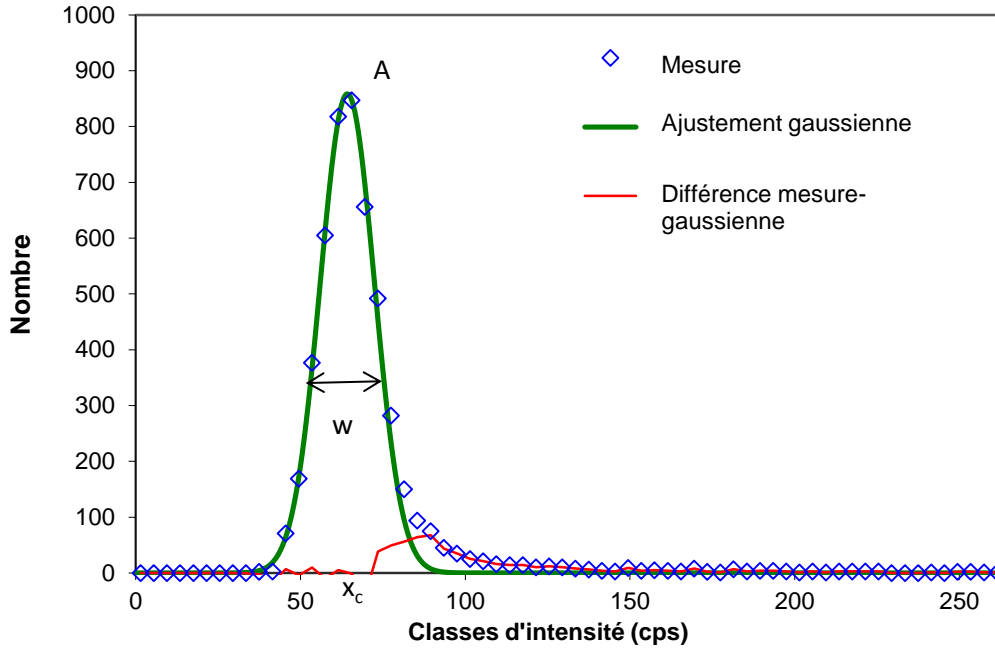


Figure 27 : Histogramme des intensités  $^{132}\text{Xe}$  mesurées (UO<sub>2</sub> fort taux).

La distribution des valeurs expérimentales (mesure) en fonction des classes d'intensité est donnée par les symboles bleus. Un ajustement par une fonction gaussienne (équation (10)) est appliqué afin de déterminer l'intensité de la ligne de base ( $\text{Xe}$  dissous) et l'intensité correspondant à des pics significatifs, par rapport à cette ligne de base, associés au  $\text{Xe}$  précipité dans les bulles. Cet ajustement est affiné en considérant que la ligne de base suit une loi de Poisson dont l'espérance et la variance sont toutes deux égales à  $X_c$ , la largeur à mi-hauteur est  $W$  et l'amplitude est  $A$ .

$$y = Ae^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-X_c}{W}\right)^2} \quad (10)$$

La gaussienne verte est ainsi la représentation de la ligne de base. L'abscisse du maximum de la gaussienne correspond à l'intensité moyenne de la ligne de base.

La courbe rouge est la différence entre les valeurs mesurées et la ligne de base. Elle correspond au xénon présent dans les bulles (pics du profil).

Ainsi, après ajustement de la gaussienne, nous obtenons les paramètres du Tableau 2 pour le profil de la Figure 27.

Gaussienne verte	$X_c$ , abscisse de A - ligne de base (en cps)	64
	$W$ , largeur à mi-hauteur (en cps)	16
Courbe rouge	Nombre de bulles mesurées	553
	Intensité totale $I_{Total, norm}$ (en cps)	2,1E5

Tableau 2 : Résultats obtenus après ajustement de la gaussienne pour le cas de l'UO<sub>2</sub> fort  
taux.

3.1.2. Détermination du RSF (Relative Sensitivity Factor)

Il s'agit de calibrer la mesure SIMS du  $^{132}\text{Xe}$  pour la rendre quantitative et obtenir une concentration en xénon total. Dans le cadre de la méthode utilisée, seul l'isotope 132 est analysé au SIMS et seule une partie, ionisée au-dessus de la surface, est détectée. Une évaluation quantitative de la concentration de xénon dans un échantillon de combustible irradié est possible en utilisant les résultats expérimentaux obtenus à la microsonde [45]. En effet, la microsonde permet d'obtenir la concentration en xénon le long du rayon de la pastille par l'utilisation d'un étalon. Le principe de la technique est donné en annexe B.

Cette calibration est optimale dans des zones où l'inventaire total en xénon est mesurable par les deux techniques, c'est-à-dire sous forme dissoute ou dans de très petites bulles ( $<0,01 \mu\text{m}$ ) détectables à la microsonde. Dans le cas de la coupe radiale du crayon  $\text{UO}_2$  fort taux, les points utilisés sont ceux situés entre **0,5 R et 0,7 R** (0 R est le centre et 1 R est la périphérie). La microsonde y mesure tout le xénon créé comme le montre la Figure 28. Le profil de création du xénon est estimé à partir du profil de Nd étant un élément de référence, conservant un taux constant et du rapport Xe/Nd estimé par un code de calcul d'évolution neutronique du combustible.

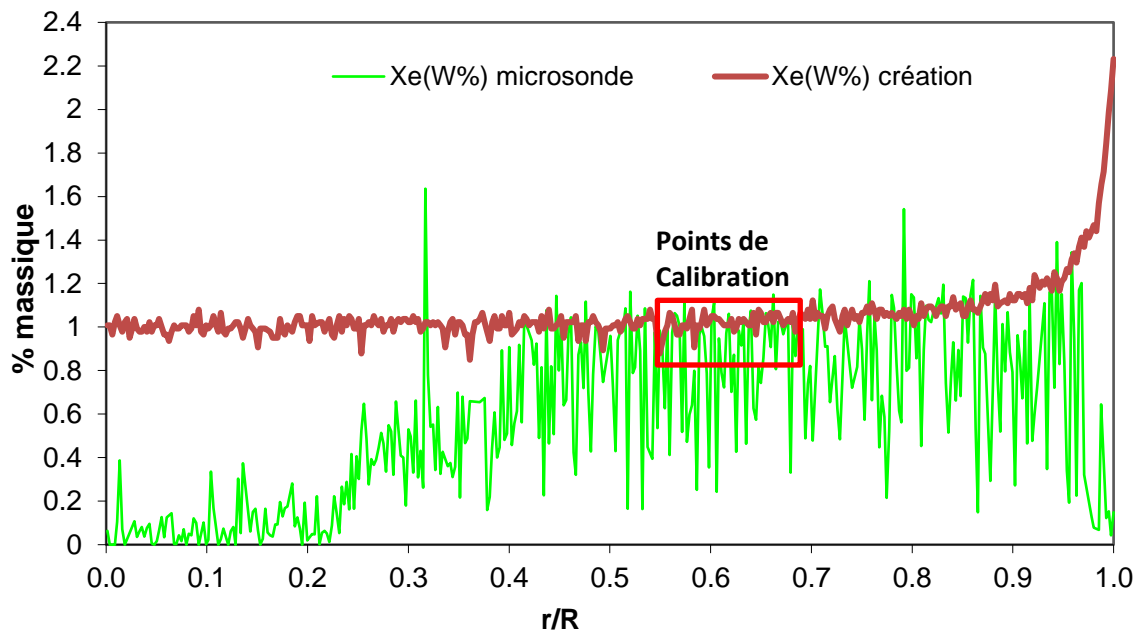


Figure 28 : Evolution radiale de la teneur en Xe créé et de la teneur en Xe mesurée par microsonde sur le combustible  $\text{UO}_2$  fort taux (R le rayon de la pastille).

Dans le cas de l' $\text{UO}_2$  rampé, les points utilisés sont ceux situés entre **0,8 R et 0,9 R** (annexe D). Dans ces zones, il n'y a pas de bulle donc la microsonde mesure bien tout le xénon créé. Les profils en profondeur ne révèlent d'ailleurs pas de pic significatif, confirmant l'absence de bulle. Pour avoir une meilleure statistique de mesure, plusieurs profils sont acquis.

Les intensités totales de chaque profil sont données dans le Tableau 3, après normalisation ainsi que le volume des cratères.

	Cratère 1	Cratère 2	Cratère 3	Moyenne UO <sub>2</sub> fort taux
$I(^{132}\text{Xe})_{Total, norm}$ (c)	3,0.10 <sup>5</sup>	3,1.10 <sup>5</sup>	3,1.10 <sup>5</sup>	3,1.10 <sup>5</sup>
$V_{cratère}$ (μm <sup>3</sup> )	5097	5034	5027	5053

Tableau 3 : Valeurs des intensités totales après normalisation pour les 3 points en zone intermédiaire (zone de calibration) et les volumes associés.

Dans la même zone, la concentration moyenne en xénon,  $\langle w\%(Xe)_{\mu\text{sonde}} \rangle$ , mesurée à la microsonde est de 0,90 w% dans le cas du combustible fort taux (Figure 28) et de 0,55 w% pour le cas du combustible rampé (annexe D).

La constante de recalage notée  $RSF_{\text{molaire}}$  (en mol.c<sup>-1</sup>), entre la mesure microsonde (en pourcentage massique) et l'intensité totale de la mesure au SIMS, s'exprime selon l'équation (11). Cette constante permet de faire le lien entre le résultat microsonde et le résultat SIMS. Elle est à déterminer à chaque nouvel échantillon étant donné qu'elle dépend des conditions d'analyse SIMS. Dans le cas du combustible UO<sub>2</sub> fort taux :

$$RSF_{\text{molaire}} = \frac{\langle w\%(Xe)_{\mu\text{sonde}} \rangle V_{\text{moy}} \rho_{\text{UO}_2}}{\langle I_{\text{Total, norm}} \rangle \cdot 100 M_{\text{Xe}}} = 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ mol.c}^{-1} \quad (11)$$

avec  $\langle I_{\text{Total, norm}} \rangle$ , l'intensité totale moyennée sur les 3 points dans la zone où il n'y a que peu de bulles de gaz détectées au SIMS, soit 3,1.10<sup>5</sup> coups.

$\langle w\%(Xe)_{\mu\text{sonde}} \rangle$ , le pourcentage massique moyen de xénon mesuré à la microsonde dans la même zone d'analyse.

$V_{\text{moy}}$ , le volume moyen des cratères des 3 points (m<sup>3</sup>),  $\rho_{\text{UO}_2}$ , la masse volumique de l'UO<sub>2</sub> (10,36.10<sup>6</sup> g.m<sup>-3</sup>) et  $M_{\text{Xe}}$ , la masse molaire du xénon (132 g.mol<sup>-1</sup>).

Dans le cas du combustible UO<sub>2</sub> rampé,  $\langle I_{\text{Total, norm}} \rangle$ , l'intensité totale moyennée sur les 3 points dans la zone où il n'y a que peu de bulles de gaz détectées au SIMS, est de 3,7.10<sup>5</sup> coups.

Le  $RSF_{\text{molaire}} = 9,5 \cdot 10^{-18} \text{ mol.c}^{-1}$ .

### 3.1.3. Quantification des résultats de mesure SIMS

La quantité en xénon  $n_{\text{Xe}}$  (mol) est obtenue avec la relation, (équation (12)).

$$n_{\text{Xe}} = I_{\text{norm}} RSF_{\text{molaire}} \quad (12)$$

avec  $I_{norm}$  l'intensité normalisée du pic au point considéré (coups), les valeurs obtenues sont  $n_{Xe} = 2,3 \cdot 10^{-12}$  mol (pour  $I_{Total,norm} = 2,1 \cdot 10^5$  coups) dans le cas de l'UO<sub>2</sub> fort taux et  $n_{Xe} = 2,8 \cdot 10^{-12}$  mol (pour  $I_{Total,norm} = 3,0 \cdot 10^5$  coups) dans le cas de l'UO<sub>2</sub> rampé.

### 3.2. Acquisition MEB - Analyse d'images

L'objectif de cette partie est de déterminer le volume global occupé par les bulles de gaz de fission. Pour cela, plusieurs images MEB sont acquises dans la zone d'intérêt choisie au centre du combustible.

Afin de déterminer la distribution de porosité par analyse d'images, le choix des conditions d'observation au MEB est important. La Figure 29 donne plusieurs clichés MEB pris à différentes tensions avec les deux détecteurs BSE et SE. Le principe de la technique est donné en annexe B.

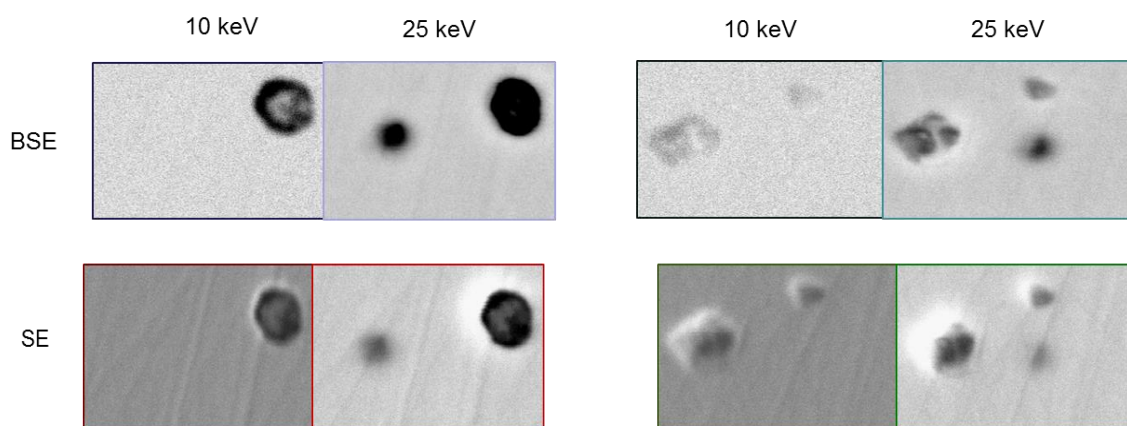


Figure 29 : Images MEB (10-25 kV) avec les détecteurs SE et BSE pour deux bulles ouvertes et sous la surface.

Nous observons qu'une tension d'accélération de 25 kV révèle des bulles sous la surface. Par contre à 10 kV, ces bulles ne sont plus visualisées. De plus, le détecteur BSE permet d'obtenir un meilleur contraste et une meilleure définition des bulles.

Pour mesurer la porosité dans le plan d'examen donc une porosité ouverte, il est donc préférable d'acquérir des images MEB, telles que sur la Figure 30, avec le **détecteur BSE et une faible tension de 10 kV.**

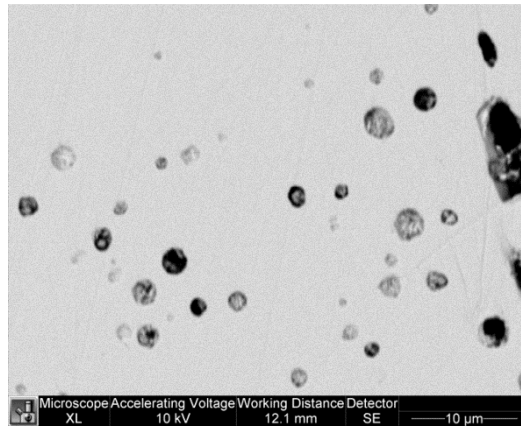


Figure 30 : Image MEB - BSE (10 kV) utilisée pour l'analyse d'image.

Les images sont traitées par le logiciel AnalySIS. Cela consiste à seuiller les images en niveaux de gris et à les binariser (Figure 31) afin de transformer les bulles en objets que le logiciel est capable d'analyser : comptage, mesure du DCE (diamètre circulaire équivalent), de l'aire et de la forme.

Il est alors possible de déterminer la fraction surfacique,  $f_s$ , des bulles. De même, des histogrammes en nombre de bulles par unité de surface et en pourcentage surfacique en fonction de la taille des bulles sont obtenus. Les histogrammes 2D sont transformés par l'outil présenté dans la note [72] vers une information volumique (histogrammes en nombre par unité de volume et pourcentage volumique en fonction du diamètre équivalent).

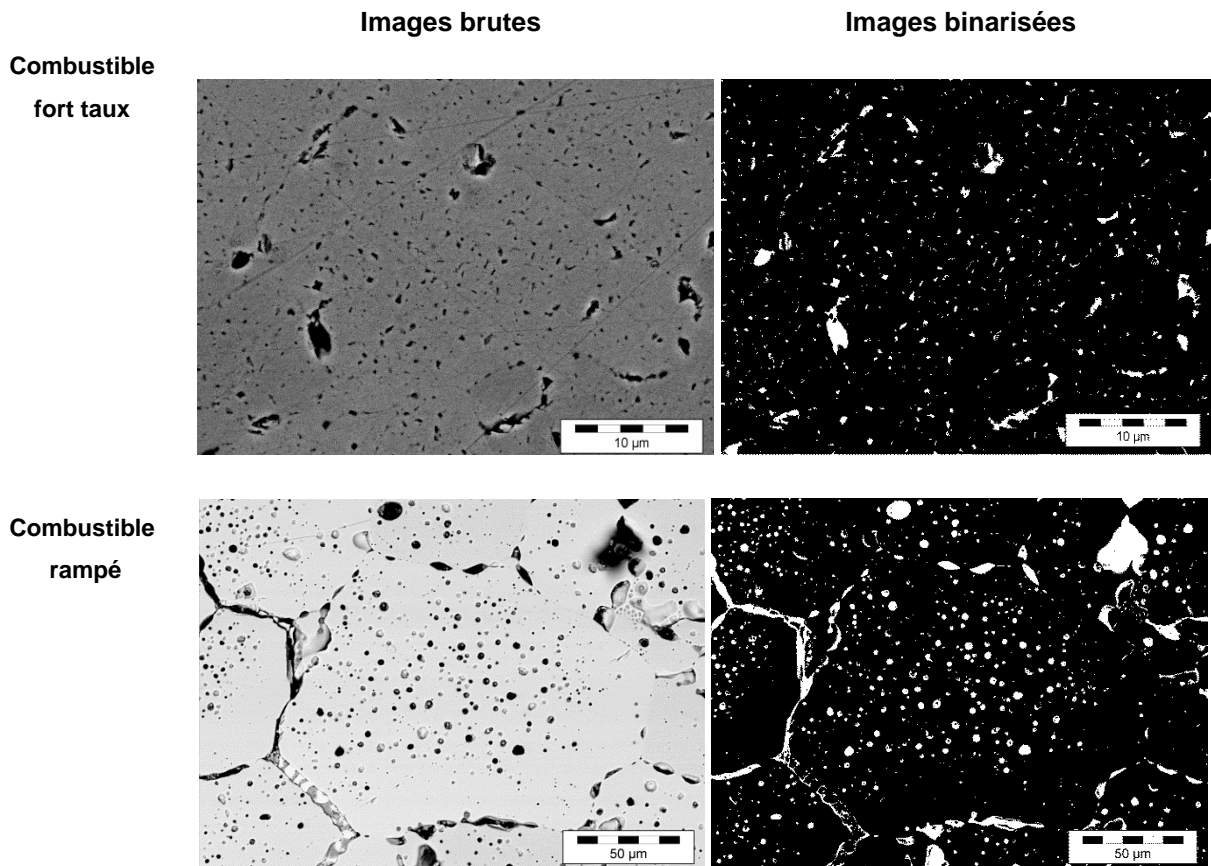


Figure 31 : Analyse d'images : Images MEB brutes et images seuillées et binarisées pour les deux combustibles fort taux et rampé.

Pour l'UO<sub>2</sub> fort taux, les grosses bulles de diamètre supérieur à 3,5 µm ne sont pas prises en compte, étant donné qu'il est peu probable qu'elles participent à la mesure SIMS de par leur taille. Pour l'UO<sub>2</sub> rampé, seule la fraction surfacique des bulles intragranulaires est prise en compte car les bulles intergranulaires sont très interconnectées et que le gaz des bulles est probablement déjà parti à la préparation et donc ne participe pas à l'inventaire des gaz lors de la pulvérisation SIMS.

La fraction surfacique est de 2,5 % pour les deux échantillons UO<sub>2</sub> fort taux et rampé. Ces valeurs sont en accord avec des mesures réalisées par ailleurs et référencées dans les notes [36] et [70]. Sachant que  $f_s=f_v=S_{bulles}/S_{image}$  [7], alors la fraction volumique,  $f_v$ , est de même égale à 2,5 %.

Le nombre de bulles par unité de surface et la fraction surfacique sont aussi extraits des images. Du traitement statistique, les histogrammes de la fraction volumique des bulles et du nombre de bulles par unité de volume en fonction de la taille de bulles sont déterminés [72] (Figure 32).

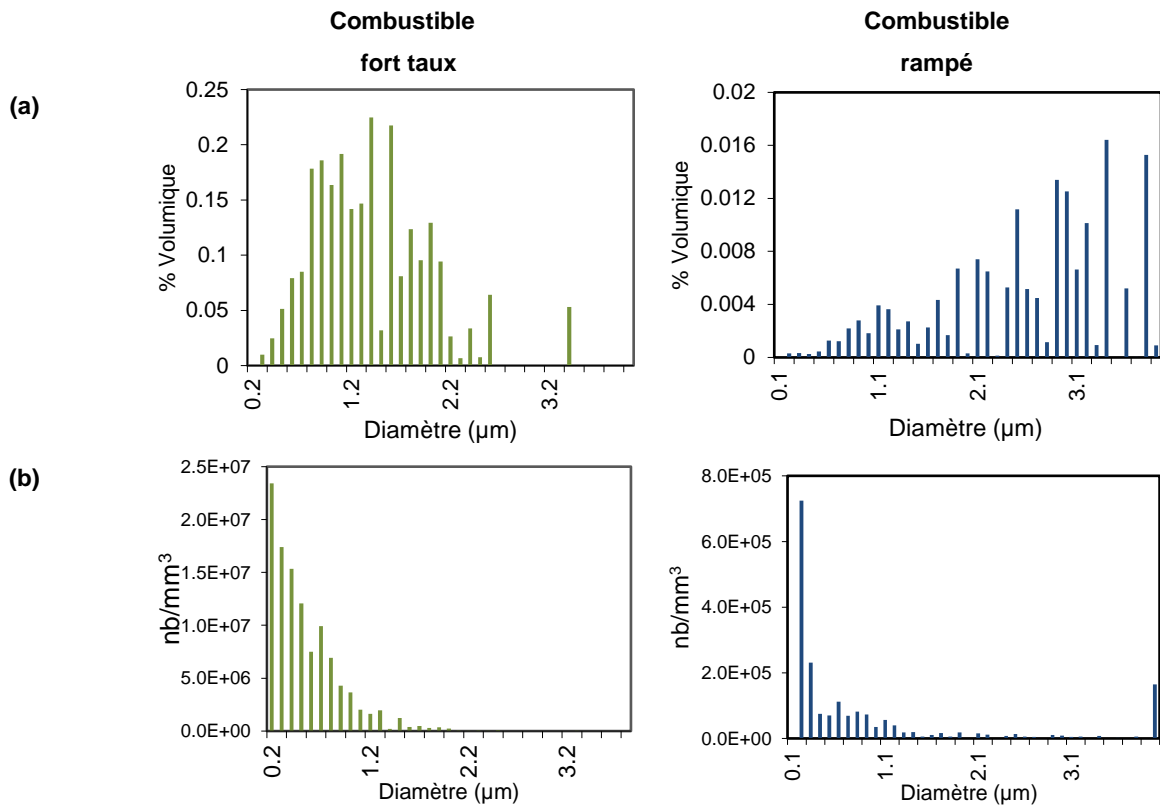


Figure 32 : Histogrammes de la fraction volumique en bulles (a) et du nombre de bulles par mm<sup>3</sup> (b) pour la zone centrale des combustibles UO<sub>2</sub> fort taux et rampé, en fonction du diamètre.

Le traitement statistique considère que les bulles sont quasi sphériques. Toutefois, il faut noter que les observations montrent des bulles non sphériques pour l'échantillon d'UO<sub>2</sub> fort taux.

### 3.3. Détermination de la pression dans les bulles

Dans cette partie, deux méthodes de calcul de la pression dans les bulles sont présentées. La première donne la pression moyenne de l'ensemble des bulles percées au SIMS. La seconde donne

la pression des différentes bulles ouvertes en fonction de leur diamètre à partir de traitement d'histogrammes de quantité de gaz et de taille de bulle.

### 3.3.1. Pression moyenne des bulles (Approche 1)

Cette méthode consiste à mesurer la quantité de gaz provenant des bulles dans le volume pulvérisé et à l'associer à la fraction volumique de bulles dans ce même cratère afin d'obtenir une pression moyenne.

Le volume molaire est obtenu par l'équation (13).

$$V_m = \frac{f_v * V_c}{n_b} \quad (13)$$

avec  $f_v$ , la fraction volumique des bulles (%),  $V_c$ , le volume du cratère ( $m^3$ ) et  $n_b$  la quantité de gaz dans les bulles (mol).

Le xénon n'est pas le seul élément présent sous forme de gaz à température ambiante [9]. En effet, le krypton doit être aussi pris en compte dans le calcul de la pression. Un rapport,  $a$ , est utilisé entre le Xe et le Kr obtenu à partir de calculs neutroniques CESAR [73] pour chacun des combustibles, soit environ 9, en supposant le même comportement pour les deux gaz, soit l'équation (14).

$$n_b = n_{Xe} \left(1 + \frac{1}{a}\right) \quad (14)$$

- Au SIMS, le profil SIMS obtenu au centre est traité comme décrit précédemment. L'abrasion SIMS forme un cratère de volume  $V_{cratère}$  ( $5054 \mu m^3$  pour l' $UO_2$  fort taux et  $8177 \mu m^3$  pour l'échantillon  $UO_2$  rampé).
- La quantité,  $n_b$ , de xénon et krypton dans la totalité des bulles est obtenue par la relation (14) et vaut  $2,3 \cdot 10^{-12}$  mol pour l'échantillon  $UO_2$  fort taux et  $2,8 \cdot 10^{-12}$  mol pour le combustible  $UO_2$  rampé.
- L'analyse d'image du centre permet d'obtenir la même fraction volumique ( $f_v = 2,5$  % pour l'échantillon  $UO_2$  fort taux et pour l' $UO_2$  rampé).
- Ainsi, d'après l'équation (13), le volume molaire vaut  $5,0 \cdot 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$  (soit un volume atomique de  $8,4 \cdot 10^{-29} m^3$ ) pour l'échantillon  $UO_2$  fort taux et  $6,4 \cdot 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$  (soit un volume atomique de  $1,1 \cdot 10^{-28} m^3$ ) pour le combustible  $UO_2$  rampé.
- La pression est obtenue grâce à une équation d'état adaptée (voir paragraphe 1.2.). Le volume molaire étant supérieur à  $40 cm^3 \cdot mol^{-1}$ , l'équation d'état à utiliser est celle de Soave. **La pression moyenne des bulles ainsi calculée vaut 68 MPa pour l' $UO_2$  fort taux et 24 MPa pour le combustible  $UO_2$  rampé à 300 K.**

### 3.3.2. Pression des bulles à partir d'histogrammes (Approche 2)

Cette approche permet d'obtenir l'évolution de la pression dans les bulles en fonction de leur taille.

La méthode est décrite et appliquée dans le cas du combustible fort taux, au centre de la pastille.

Cette méthode consiste à comparer :



- L'histogramme du nombre de bulles par unité de volume en fonction des classes d'intensité (coups), provenant du traitement des données SIMS,
- L'histogramme du nombre de bulles par unité de volume suivant leur taille, obtenu par analyse d'images MEB.

Cette méthode n'est pas totalement aboutie et a été simplement appliquée lors de ces travaux de recherche.

### 3.3.2.1. *Traitements des profils en profondeur*

Comme cela a été décrit dans le paragraphe 3.1., lors du traitement des mesures du xénon au SIMS, pour chaque point de mesure, un histogramme des nombres de coups mesurés est établi (Figure 27). A partir de cet histogramme, le niveau de la ligne de base est déterminé par l'ajustement d'une gaussienne.

Une étape supplémentaire proposée par cette approche est de corriger l'histogramme afin de tenir compte de l'empilement de bulles (annexe E).

Tout d'abord, plusieurs bulles peuvent être ouvertes pendant la même période de mesure. La méthode décrite dans l'annexe E permet de corriger le nombre total de bulles. Cette étape entraîne une faible diminution du nombre de grosses bulles et une augmentation plus nette du nombre de petites bulles qui sont les plus nombreuses et qui vont, par empilement, former ce qui dans les mesures est pris comme de plus grosses bulles.

Ensuite, il faut créer un histogramme qui tient compte des bulles supplémentaires et qui soit en accord avec l'histogramme initial mesuré au SIMS. Dans un premier temps, en tenant compte du nombre total de bulles corrigé par la prise en compte de l'empilement, un histogramme réel est créé (courbe verte). Dans un second temps, plusieurs profils en profondeur SIMS sont simulés, c'est-à-dire ligne de base et pics des bulles, à partir de cet histogramme et des paramètres de la gaussienne, par une méthode de Monte-Carlo. Ainsi, de nouveaux histogrammes sont obtenus à partir de ces profils. La moyenne des histogrammes simulés (courbe rouge) est comparée à l'histogramme mesuré (courbe bleue). L'histogramme réel créé initialement est modifié jusqu'à superposition des courbes rouges et bleues. La Figure 33 rassemble les trois histogrammes.

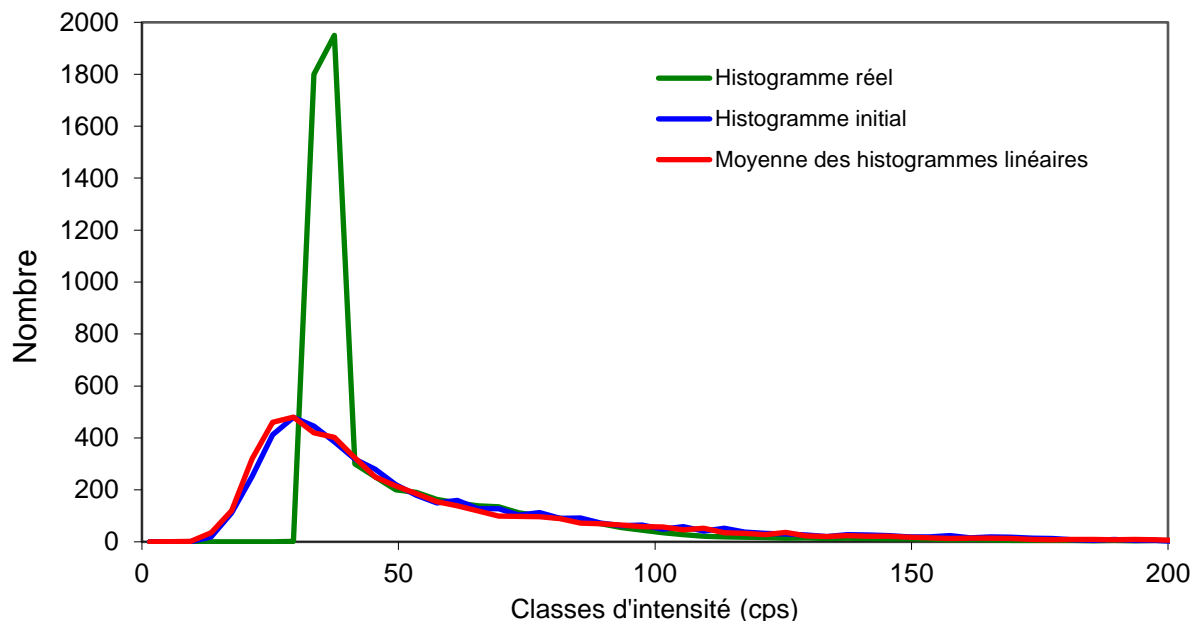


Figure 33 : Histogramme réel des bulles (en vert) et la moyenne de 5 histogrammes issus d'un tirage aléatoire utilisant l'histogramme des bulles (en rouge) et histogramme mesuré (en bleu).

Des améliorations deviennent nécessaires pour déterminer, d'une part, un critère de comparaison entre l'histogramme mesuré et l'histogramme moyen et d'autre part, pour mettre en place une méthode automatisée d'amélioration de l'histogramme réel initial.

### 3.3.2.2. Calcul de la pression des bulles

L'évaluation de la pression consiste à comparer les histogrammes provenant du SIMS et de l'analyse d'images. Pour cela, les histogrammes sont considérés comme équivalents, permettant d'associer, pour chaque limite de classes, les nombres de coups dans une bulle (et donc les quantités de gaz) et les tailles de ces bulles. De plus, on considère que les plus grosses bulles correspondent aux classes de contenu de gaz les plus élevées.

Pour faire se correspondre les histogrammes SIMS et MEB, il est nécessaire de vérifier que les valeurs de nombre de bulles par unité de volume, obtenues par les deux techniques, soient proches. Dans le cas du combustible fort taux, le nombre de bulles par  $\text{mm}^3$  obtenu par les données SIMS est de  $1 \cdot 10^9$  bulles. $\text{mm}^{-3}$  et celui obtenu par l'analyse d'images est de  $9,7 \cdot 10^8$  bulles. $\text{mm}^{-3}$ . L'écart de 3 % entre les deux mesures du nombre de bulles est raisonnable et la comparaison est commencée du côté des grosses bulles. La quantité de gaz est associée à la taille de bulle, de façon décroissante, jusqu'aux plus petites bulles.

Ainsi, il est possible de calculer le volume molaire en fonction du diamètre des bulles. La pression est obtenue à partir de l'équation d'état de Soave (paragraphe 1.2.). La Figure 34 donne l'évolution du volume atomique et de la pression en fonction du rayon des bulles du combustible  $\text{UO}_2$  fort taux à 300 K.

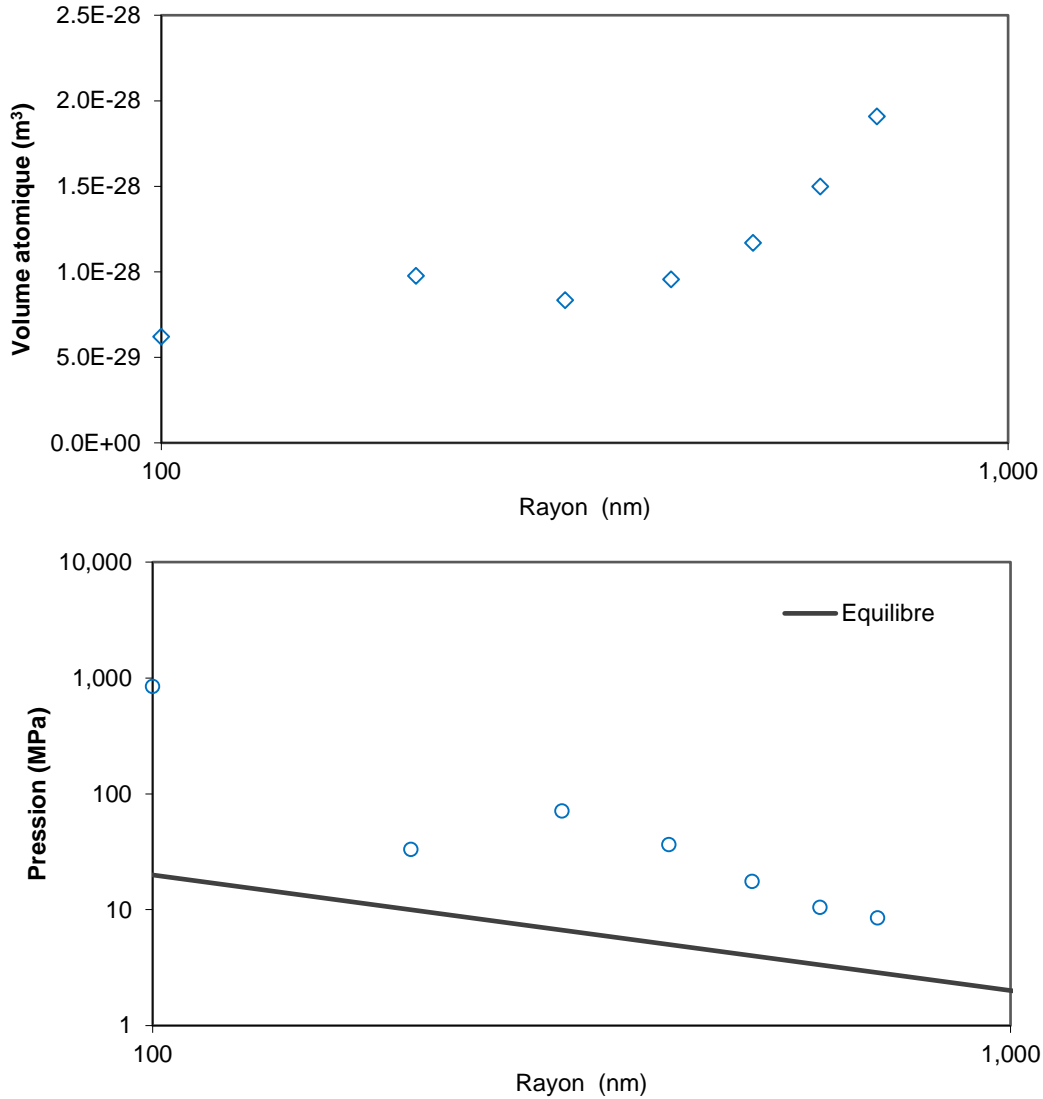


Figure 34 : Evolution du volume atomique et de la pression des bulles en fonction du rayon, cas du combustible  $\text{UO}_2$  fort taux - méthode globale par comparaison d'histogrammes à 300 K.

Nous constatons que la pression a tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille de bulle et reste au-dessus de la droite d'équilibre même à 300 K.

Il faut noter le fait que les bulles du combustible  $\text{UO}_2$  fort taux ne sont pas sphériques, ce qui introduit un biais dans l'histogramme des tailles de bulles obtenu au MEB.

### 3.3.2.3. Difficultés rencontrées dans le cas du combustible $\text{UO}_2$ rampé

Plusieurs difficultés ont été mises en évidence, empêchant l'application de cette méthode sur le combustible  $\text{UO}_2$  rampé :

- Le niveau de la ligne de base est trop faible (~1 coup par période de comptage dans notre cas). En effet, la zone centrale présente très peu de gaz dissous. Les tirages à 0 coup rendent le calcul des histogrammes simulés plus complexe,
- Le combustible rampé possède une répartition hétérogène des bulles au centre : des bulles intragranulaires se concentrent au centre ou d'un côté des grains laissant des zones sans bulles proches des joints de grains (Figure 24b). Une taille de sonde SIMS plus importante serait nécessaire afin d'augmenter la statistique.
- Enfin, il y a certainement une différence de limite de détection des bulles au MEB et au SIMS (le SIMS détecte des bulles plus petites par rapport à la résolution spatiale du MEB). Ainsi, une différence de nombre de bulles totale entre l'analyse d'image et le SIMS est observée ( $5.10^7$  et  $1.10^8$ ).

Dans tous les cas, il faut garder en mémoire que cette comparaison d'histogrammes ne peut être parfaite. En effet, les bulles de grandes tailles étant peu nombreuses, leur densité (en nombre par unité de volume) est déterminée avec une forte incertitude, pour les deux techniques. De plus, la mesure au SIMS ne donne pas accès aux plus grosses bulles. Enfin, l'impossibilité pour le SIMS de distinguer les plus petites bulles de la ligne de base (si de telles petites bulles existent) et l'impossibilité de voir et surtout de bien mesurer les plus petites bulles au MEB (< 200 nm) rendent aussi la comparaison difficile.

## 4. METHODE « MONOBULLE »

Les paragraphes suivants décrivent les principes de la méthode « monobulle » développée dans le cadre de ce travail de recherche. Elle a pour objectif de compléter les méthodes globales par la mesure du gaz provenant d'une bulle, unique, isolée sous la surface. Il ne s'agit plus de déterminer la pression des bulles d'un cratère mais d'une seule bulle ouverte par le SIMS. Après une phase d'optimisation des paramètres d'acquisition du SIMS, chaque étape de la méthodologie est donnée et appliquée aux deux échantillons étudiés.

### 4.1. Méthodologie

Le schéma, Figure 35, présente la méthodologie établie pour la méthode « monobulle ».

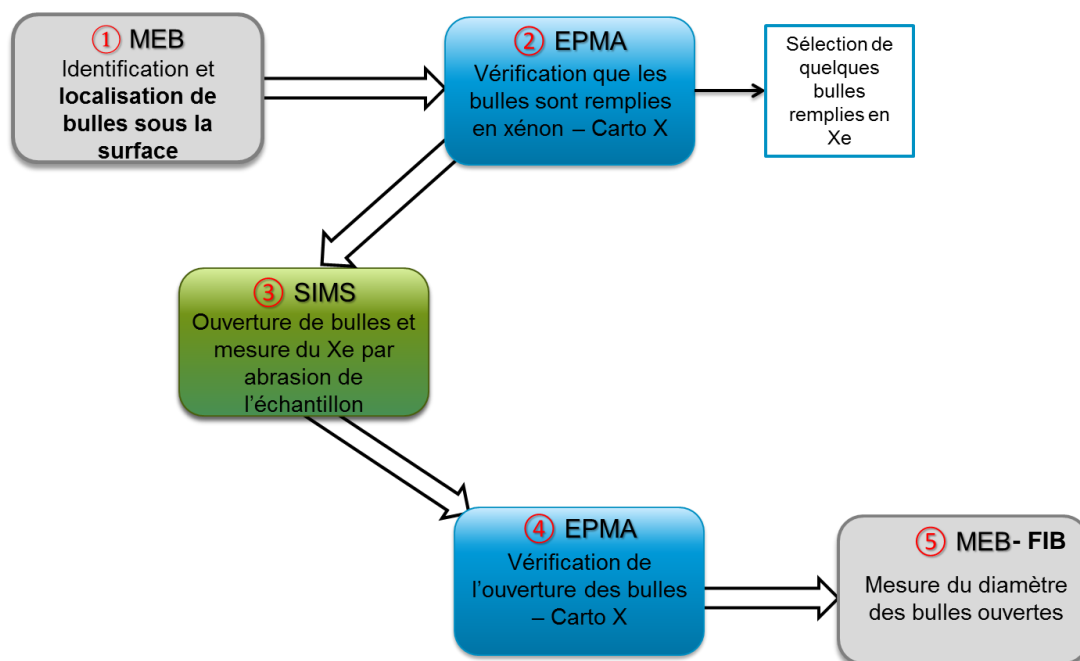


Figure 35 : Méthodologie pour l'analyse « monobulle ».

Le premier passage au MEB et à la microsonde a pour but de caractériser l'état initial et de sélectionner les grains d'intérêt sur lesquels l'ensemble des examens vont s'effectuer. Des images au MEB de ces grains permettent de localiser les bulles sous la surface. L'examen à la microsonde permet de visualiser les bulles remplies en xénon. Une abrasion au SIMS permet d'ouvrir quelques bulles, les plus proches de la surface et de mesurer le gaz présent. Le second passage à la microsonde permet de déterminer les bulles qui se sont ouvertes lors de l'examen au SIMS et de les repérer pour la mesure de leur diamètre par le MEB (en 2D ou en 3D).

De plus, des mesures SIMS et EPMA sont réalisées dans une zone sans bulle afin de réaliser la calibration, comme décrit dans le paragraphe 3.1.3.

#### 4.2. Optimisation des paramètres d'acquisition SIMS

La méthode standard développée au LEMCI sur combustibles irradiés pour l'étude du xénon utilise les conditions présentées dans le Tableau 4.

Source	HT primaire (kV)	HT secondaire (kV)	Ip (nA)	Fente en énergie (eV)	Offset (V)	Temps d'acquisition (s)
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+15	+5	60	25	+50	0,2

Tableau 4 : Conditions standards d'analyse du <sup>132</sup>Xe sur combustible.

Il est important d'optimiser le faisceau SIMS afin de réduire la taille de la sonde et donc la zone analysée. En effet, il est intéressant de travailler à des courants primaires (Ip) inférieurs à 60 nA et de vérifier que l'analyse du signal du xénon est encore possible.

L'étude consiste à choisir l'isotope du xénon le plus favorable (abondant sans interférence) et à sélectionner un courant primaire qui permet de diminuer la taille de sonde tout en ionisant le xénon. Cette étude est effectuée sur le combustible UO<sub>2</sub> fort taux.

#### 4.2.1. Choix de l'isotope du xénon

Le SIMS peut mesurer la plupart des isotopes du xénon. L'abondance des principaux isotopes formés par fission est donnée dans le Tableau 5, à partir du calcul CESAR [73] sur un combustible UO<sub>x</sub> avec un taux de combustion de 72 GWj/t<sub>U</sub>.

Isotopes	Abondance en at/tMLi	Abondance relative en %	Interférences potentielles
<sup>131</sup> Xe	3,1E+24	6	<sup>99</sup> Tc <sup>16</sup> O <sub>2</sub>
<sup>132</sup> Xe	1,2E+25	23	<sup>100</sup> Mo <sup>16</sup> O <sub>2</sub>
<sup>134</sup> Xe	1,4E+25	27	<sup>134</sup> Cs, <sup>134</sup> Ba
<sup>136</sup> Xe	2,2E+25	43	<sup>136</sup> Ba

Tableau 5 : Isotopes majeurs du xénon dans le combustible irradié : abondances théoriques (Calcul César) et interférences potentielles.

L'isotope mesuré jusqu'à présent est le <sup>132</sup>Xe. Cependant, nous constatons, dans le Tableau 5, que l'isotope le plus abondant est le <sup>136</sup>Xe et que chaque isotope peut être affecté par des interférences potentielles liées à d'autres produits de fission ou molécules.

La Figure 36 présente un spectre de masse obtenu entre les masses 130 et 139. Il met en évidence les principaux pics qui apparaissent dans le domaine de masse des isotopes du xénon.

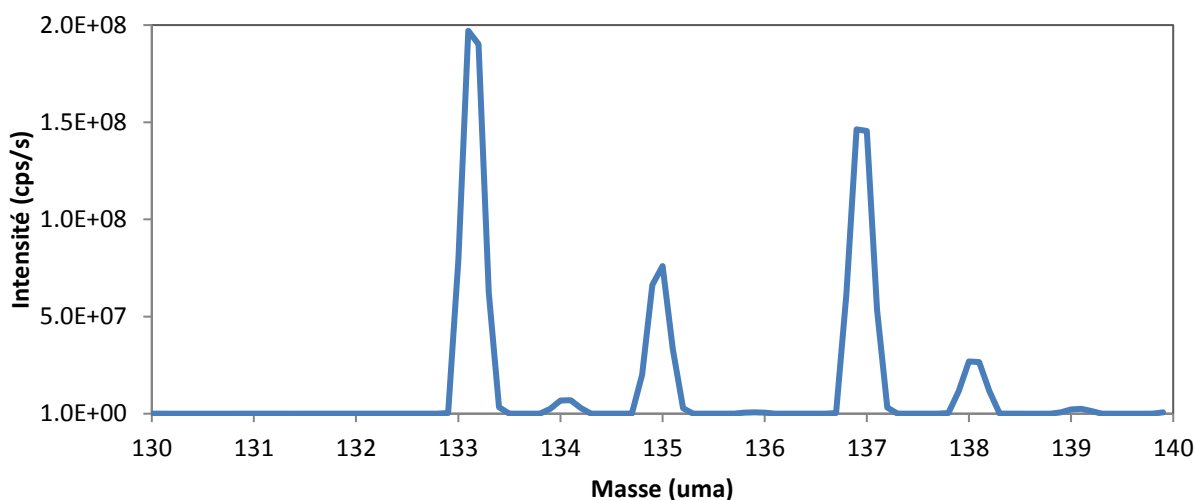


Figure 36 : Spectre de masse enregistré entre les masses 130 et 139.

Nous constatons que les principaux pics sont situés aux masses 133, 134, 135, 137 et 138 correspondant aux isotopes du césium et baryum.

Détection du xénon :

Le xénon est ionisé en partie au-dessus de la surface, alors que les autres éléments sont majoritairement ionisés lors de leur pulvérisation à la surface. En modifiant la tension de polarisation de l'échantillon, il est possible de privilégier la détection des espèces ionisées au-dessus de la surface. Pour cela, leur passage est favorisé au centre de la fenêtre en énergie du spectromètre. Dans le cas du xénon, un offset de + 50 V est appliqué et les ions, détectés dans une fenêtre en énergie de  $50 \pm 25$  eV, sont sélectionnés [74].

L'effet de l'offset est montré sur les Figure 37 et Figure 38.

La Figure 37 présente les spectres en énergie enregistrés pour les masses correspondant aux isotopes majoritaires du xénon (131, 132, 134 et 136) avec l'emplacement de la fenêtre en énergie (offset + 50 V).

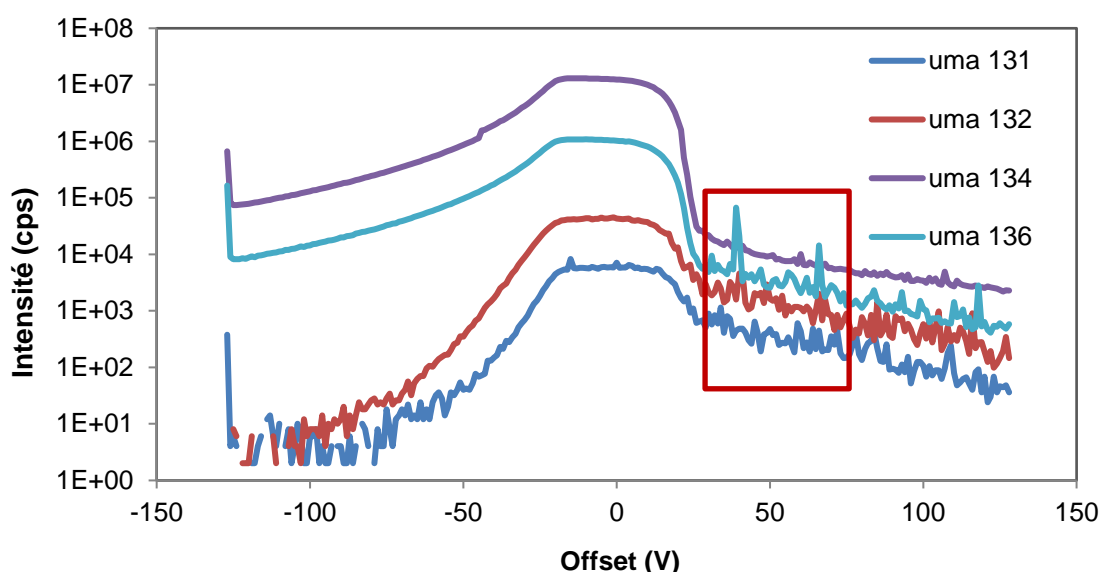


Figure 37 : Spectres en énergie à 100 nA pour les masses 131, 132, 134 et 136 et fenêtre en énergie (offset + 50 V).

En l'absence d'offset (0 V), des signaux très intenses sont observés et correspondent principalement à des éléments ionisés à la surface de l'échantillon. Pour les masses considérées ici, il s'agit principalement du Ba ( $^{134}\text{Ba}$ ,  $^{136}\text{Ba}$ ), du Cs ( $^{134}\text{Cs}$ ) dans une moindre mesure, mais aussi d'espèces polyatomiques telles que  $^{99}\text{Tc}^{16}\text{O}_2$  à la masse 131 et  $^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}_2$  à la masse 132.

Pour un offset positif de 50 V, les niveaux d'intensités sont nettement plus faibles et de petits pics sont observés, qui correspondent aux bulles de xénon qui sont ouvertes au cours de l'analyse. Dans ces conditions, nous pouvons ainsi détecter le xénon, ionisé au-dessus de la surface, et limiter des interférences par les autres éléments.

Ainsi, compte des interférences à la masse 134 et du faible niveau d'intensité mesuré à la masse 131, **le choix est à faire entre les isotopes 136 et 132, isotopes intermédiaires pour lesquels des bulles sont observées de façon très nette.**

Afin de déterminer, entre l'isotope 136 et 132, lequel est le plus adapté, nous avons étudié, plus en détails, la présence d'interférences. Pour cela, la Figure 38 représente les spectres de masses entre

130 et 140 avec et sans offset. Une échelle logarithmique est utilisée pour comparer les deux spectres.

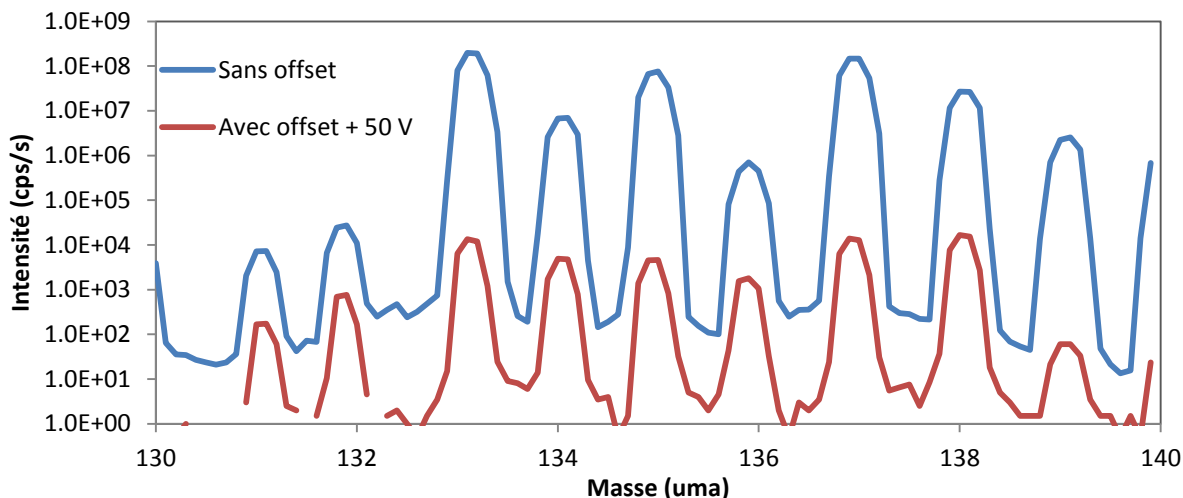


Figure 38 : Spectres de masse enregistrés entre les masses 130 et 140 uma avec et sans offset.

L'application de l'offset (50 V) entraîne une diminution des pics liée à la déviation des ions produits en surface de l'échantillon hors du centre de la fenêtre en énergie. Des pics significatifs apparaissent cependant encore pour toutes les masses. Afin de vérifier si l'offset permet néanmoins de corriger efficacement les interférences qui affectent la mesure des isotopes du Xe, il peut être intéressant de s'appuyer sur les données fournies par les codes de calcul concernant les quantités de produits de fission formés dans les combustibles irradiés. Ainsi, Tableau 6 compare les rapports de concentrations des isotopes du Xe estimés à partir du code CESAR [73] pour le combustible fort taux considéré ici avec les rapports mesurés au SIMS, avec et sans offset.

	CESAR	Sans Offset	Avec offset (+ 50 V)		
	Rthq	Rmes	Rmes	Rcor Cs	Rcor Cs + Ba
$^{131}/^{132}\text{Xe}$	0,26	0,28	0,24		
$^{134}/^{132}\text{Xe}$	1,17	265	7,13	7,11	1,21
$^{136}/^{132}\text{Xe}$	1,86	22	2,24		1,56

Tableau 6 : Rapports isotopiques, théoriques et mesurés et corrigés (\* Cs+Ba, \*\*Ba)

En l'absence d'offset, le rapport mesuré  $^{131}/^{132}$  est assez proche du rapport théorique alors que les rapports  $^{134}/^{132}$  et  $^{136}/^{132}$  sont nettement supérieurs. Avec l'offset, le rapport  $^{131}/^{132}$  diminue légèrement, tout en restant cohérent avec la valeur théorique, tandis que les deux autres rapports diminuent très fortement. Pour les isotopes  $^{131}\text{Xe}$  et  $^{132}\text{Xe}$ , l'homogénéité des rapports mesurés avec et sans offset peut s'expliquer par le fait que leurs interférents majeurs, respectivement  $^{99}\text{TcO}_2$  et  $^{100}\text{MoO}_2$ , sont liés à des isotopes présents en quantité assez proches dans le combustible irradié et que ces espèces polyatomiques sont éliminées dans la même proportion par l'offset. Pour les rapports impliquant les isotopes  $^{134}\text{Xe}$  et  $^{136}\text{Xe}$ , les valeurs obtenues avec offset restent plus élevées que les valeurs estimées par le code, ce qui signifie que l'application de l'offset ne semble pas



suffisante pour éliminer totalement les interférences par les isotopes du Cs et du Ba en particulier. Pour essayer d'aller plus loin dans ce raisonnement, il est possible d'appliquer des corrections mathématiques pour soustraire la contribution des interférents identifiés sur les intensités mesurées aux masses 134 et 136 notamment, en s'appuyant sur les données du code CESAR et sur les résultats de mesure (équation (16)).

$$I(136)_{mes} = I(136Xe)_{mes} + I(136Ba)_{mes} \quad (15)$$

$$\text{et } I(136Ba)_{thq} = I(138Ba)_{mes} \cdot \frac{N(138Ba)_{thq}}{N(136Ba)_{thq}} \quad (16)$$

avec N, le nombre d'atomes et le rapport  $N(138 Ba)/N(136 Ba)$  donné par le code CESAR [73].

Les résultats des calculs après correction (Tableau 6) montrent que cette approche permet d'obtenir une valeur du rapport 134/132 en très bon accord avec la valeur théorique, l'écart observé finalement n'étant que de 4%. Pour le rapport 136/132, le résultat s'avère significativement plus faible que la valeur théorique, de l'ordre de 20 % ; ce qui signifie que la correction apportée n'est pas vraiment satisfaisante.

Cette méthode de correction, classique en spectrométrie de masse, reste cependant assez délicate dans le cas présent puisque la détection des différents isotopes sur le SIMS utilisé n'est pas simultanée et que des bulles de gaz contenant du Xe peuvent être ouvertes ponctuellement pendant la durée d'enregistrement du spectre de masse (~ 200 s pour l'exemple présenté ici). Ainsi, le signal d'un isotope du Xe provenant d'une bulle peut apparaître au moment de sa mesure à un instant t alors que les autres isotopes du Xe détectés à des instants différents sont issus de la matrice ou d'une autre bulle éventuellement. De même, la mesure des isotopes d'autres éléments susceptibles de provoquer des interférences, Cs et Ba en l'occurrence, est décalée dans le temps par rapport à celle des isotopes du Xe, ce qui ne permet pas là encore une correction rigoureuse des interférences si une partie du Xe est issue d'une bulle ouverte pendant l'acquisition du spectre.

Compte tenu de ces observations, nous avons conclu que l'application d'un offset permet effectivement de privilégier la détection du Xe ionisé au-dessus de la surface de l'échantillon au détriment des autres éléments et espèces ionisés en surface mais que ce procédé n'est pas suffisant pour éliminer totalement les interférences isobariques induites par des isotopes du Cs et du Ba en particulier, présents en quantités relativement élevées dans les combustibles irradiés. Le recours à des corrections mathématiques n'est pas vraiment adapté pour ce type d'examen et les résultats ainsi obtenus pour estimer la valeur en  $^{136}Xe$  se sont d'ailleurs avérés insatisfaisants. **En définitive, nous avons conclu que le  $^{132}Xe$  reste l'isotope de choix pour les mesures du Xe par SIMS dans les combustibles irradiés** et nous avons donc poursuivi l'étude en ne considérant que cet isotope.

4.2.2. Choix du courant du faisceau SIMS

Afin d'obtenir un faisceau SIMS le plus fin possible, et ainsi travailler sur un nombre le plus restreint possible de bulles, le courant primaire doit être diminué. Cependant, étant donné que l'intensité du signal du xénon dépend en partie du courant primaire, un compromis est nécessaire entre la taille du faisceau et le courant. Nous avons acquis des profils en profondeur pour l'isotope  $^{132}\text{Xe}$  à faible courant, 1, 10 et 20 nA, afin de déterminer à partir de quelle valeur le signal Xe devient mesurable et le profil peut être post-traité. La Figure 39 représente les profils obtenus au centre de la pastille avec un zoom sur la ligne de base.

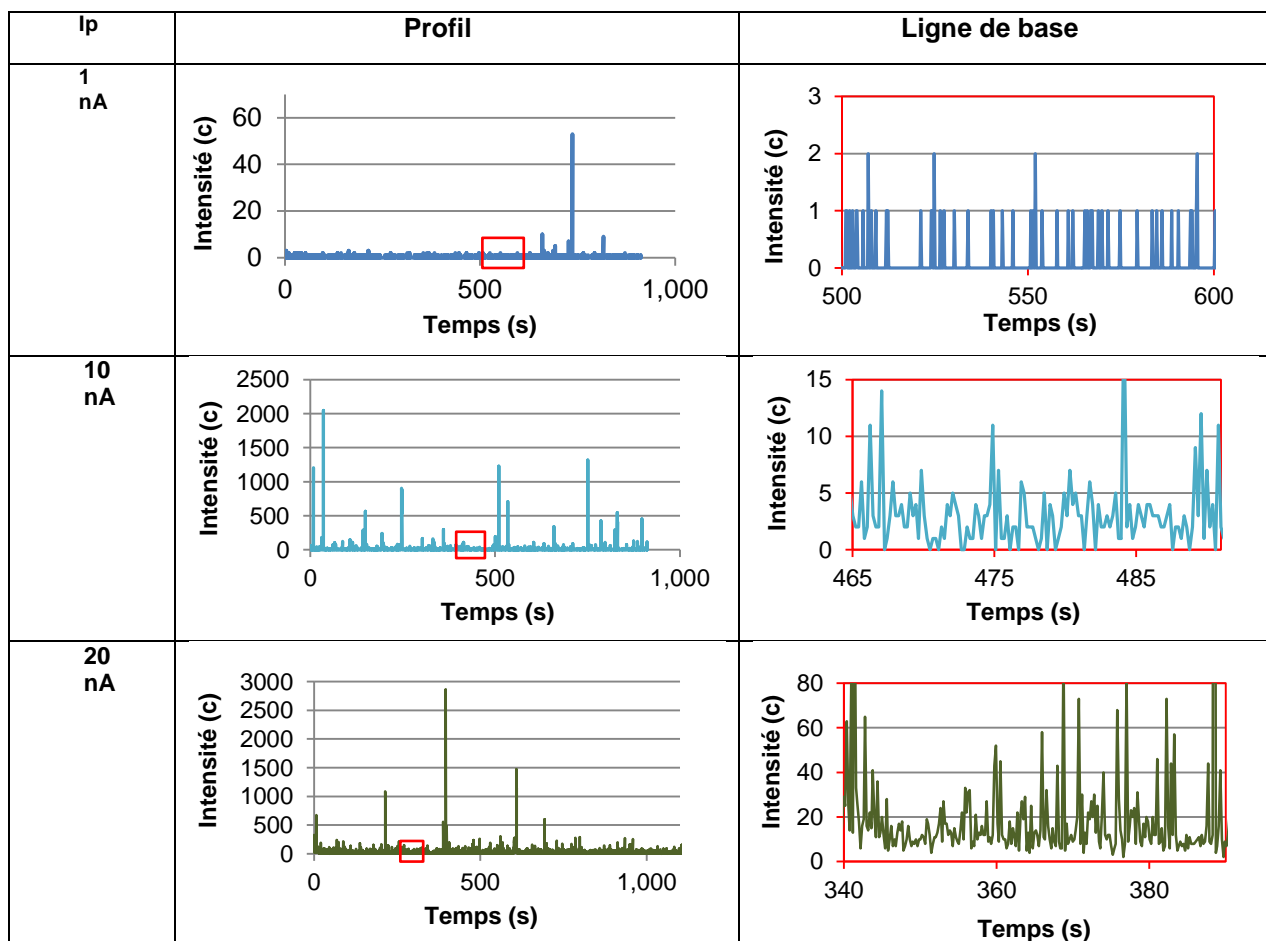


Figure 39 : Profils du  $^{132}\text{Xe}$  pour les courants primaires 1, 10 et 20 nA obtenus au centre de la pastille avec un zoom de la ligne de base (zone encadrée en rouge).

Tout d'abord, nous constatons qu'à faible courant (1 nA), l'ionisation du xénon est possible : des pics sont visibles. Cependant, les intensités des pics deviennent très faibles et la ligne de base possède une majorité de points entre 1 et 0 coups, ce qui rend les profils inexploitable. De même à 10 nA, même si les plus grands pics sont intéressants, l'intensité de la ligne de base reste trop faible (~ 5 coups). Le traitement des profils n'est pas satisfaisant. A 20 nA, les pics présentent des intensités jusqu'à 3000 coups et une ligne de base mesurable autour de 10 coups. A ce courant, l'exploitation des profils est possible.

Dans un second temps, nous avons fait varier le courant entre 20 et 100 nA pour deux positions, le centre et à mi-rayon de la pastille. Les profils d'acquisition SIMS sont traités afin d'étudier l'évolution de l'intensité totale en fonction du courant.

Les Figure 40 et Figure 41 donnent l'évolution de l'intensité totale en xénon en fonction du courant primaire au carré, d'une zone en mi-rayon et de la zone centrale, respectivement.

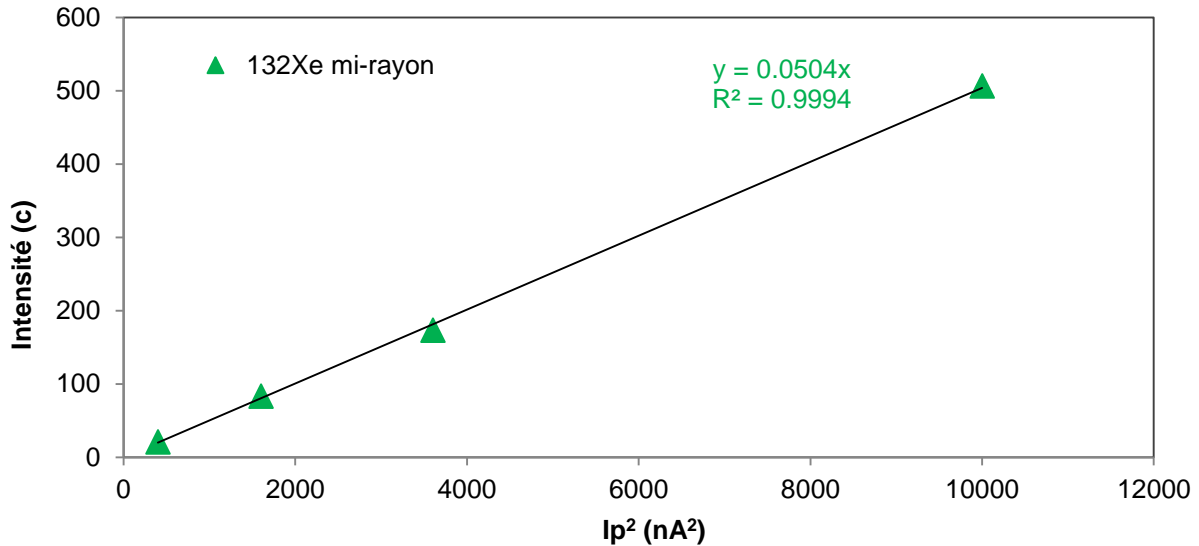


Figure 40 : Intensités totales en fonction du courant primaire au carré, à mi-rayon de la pastille.

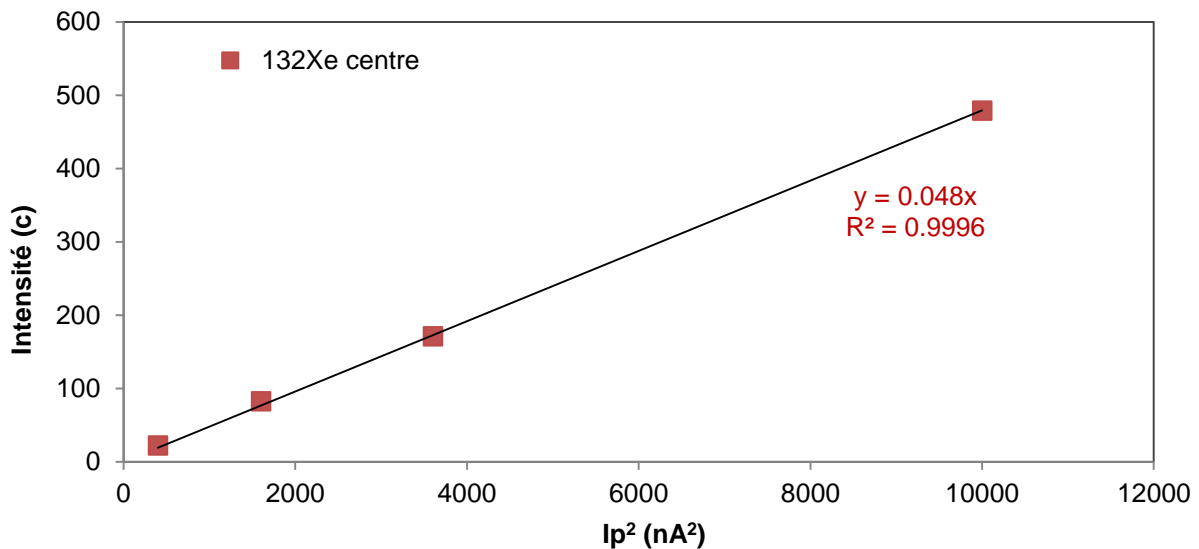


Figure 41 : Intensités totales en fonction du courant primaire au carré, au centre de la pastille

Dans les deux cas, on constate que l'intensité mesurée augmente suivant une loi de la forme  $I = a.I_p^2$  avec un excellent coefficient de corrélation. Il est intéressant de remarquer en outre que la pente des droites est quasiment identique au centre et à mi-rayon, ce qui montre que cette relation est valide indépendamment de la forme du Xe (dissous ou précipité).

Les Figure 40 et Figure 41 mettent ainsi en évidence la dépendance de l'intensité du  $^{132}\text{Xe}$  au courant primaire au carré. Ce type de relation a déjà été décrit dans la littérature pour d'autres gaz rares, en particulier par Ray *et al.* [75] qui l'ont expliqué par un mécanisme selon lequel le xénon serait extrait de l'échantillon sous forme d'atomes neutres, puis ionisé par des collisions inélastiques dans la phase gaz. Ainsi la relation parabolique observée s'expliquerait par le fait que ce sont des ions primaires différents qui provoqueraient la pulvérisation de l'échantillon et l'ionisation des atomes de Xe.

Par rapport à l'objectif visé dans cette étude, en l'occurrence diminuer la taille de la sonde en diminuant le courant primaire, ce point est intéressant car il montre que la mesure du Xe à des valeurs de 20 nA, voire même plus basses, obéit aux mêmes phénomènes de pulvérisation et d'ionisation du Xe que dans les conditions habituelles d'analyse effectuées à plus fort courant.

#### 4.2.3. Observation des cratères SIMS par profilométrie

Les cratères formés au SIMS, avec les différents courants primaires, ont été mesurés par profilométrie. Pour ce faire, un profilomètre STIL est utilisé avec un crayon optique de 130  $\mu\text{m}$ , un pas d'acquisition de 1  $\mu\text{m}$  et une vitesse d'acquisition de 100 Hz.

La Figure 42 montre les images des cratères SIMS, en mode focalisé, obtenues au profilomètre et les images MEB associées.

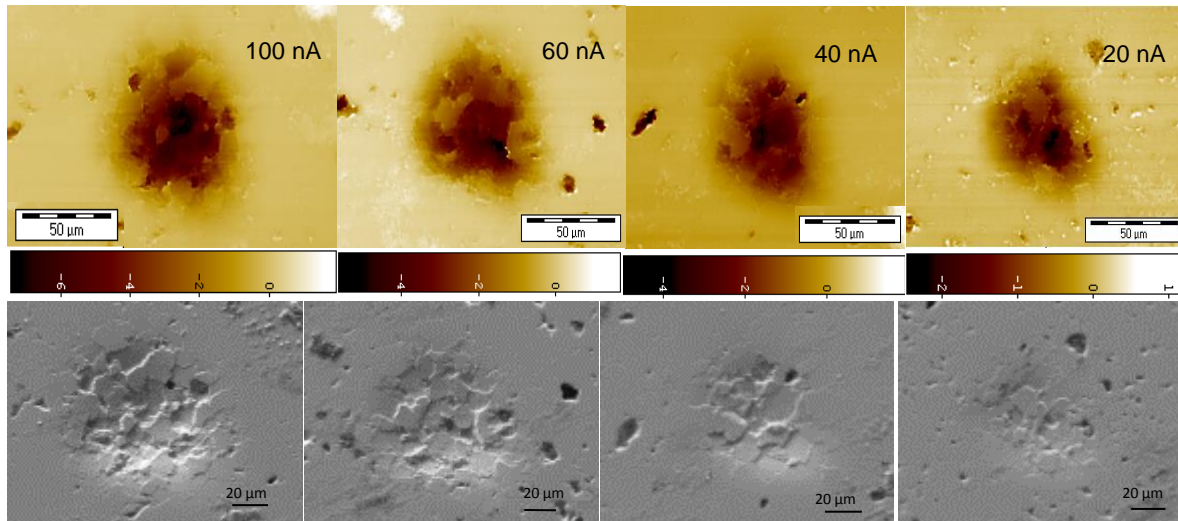


Figure 42 : Profilométrie et images MEB des cratères SIMS obtenus pour des courants primaires entre 20 et 100 nA pour une abrasion de 1000 s.

Les cratères présentent, en surface, une forme relativement arrondie et nous constatons que le taux d'abrasion est différent suivant l'orientation des grains. Une information utile pour la méthodologie « monobulle » est le diamètre du faisceau. Sur la Figure 42, le faisceau est focalisé et le diamètre maximal des cratères passe d'environ 80  $\mu\text{m}$  pour 100 nA à 40  $\mu\text{m}$  pour 20 nA. Lorsque le faisceau est parallèle, à 20 nA, le diamètre maximal passe à 75  $\mu\text{m}$ . La Figure 43 compare les vues 3D de cratères obtenus à 20 nA avec un faisceau en mode focalisé et en mode parallèle.

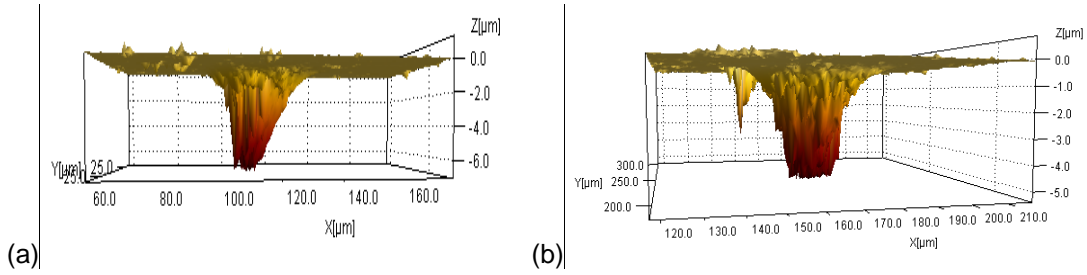


Figure 43 : Vues 3D des cratères SIMS à mi-rayon obtenus à 20 nA avec un faisceau focalisé (a) et faisceau parallèle (b).

La forme des cratères est modifiée et passe d'une forme pyramidale en faisceau focalisé à une forme cylindrique en faisceau parallèle. Ainsi, l'avantage du mode focalisé est, qu'initialement, le diamètre du faisceau est plus fin, évalué à environ 25  $\mu\text{m}$  pour un courant de 20 nA. Etant donné que lors de l'application de la méthode « monobulle », les temps d'abrasion sont faibles, ce mode est donc privilégié.

#### 4.2.4. Répétabilité et reproductibilité de la mesure SIMS

Nous nous sommes intéressés à la répétabilité et à la reproductibilité des mesures SIMS.

##### 4.2.4.1. Répétabilité de la mesure SIMS

La répétabilité de la mesure SIMS est vérifiée par l'acquisition de 5 profils en profondeur dans 2 zones différentes du combustible  $\text{UO}_2$  fort taux : au centre et en zone intermédiaire, dans les conditions définies pour la méthode « monobulle ». La Figure 44 présente l'intensité moyenne et l'intensité de la ligne de base selon la position radiale, pour chaque profil.

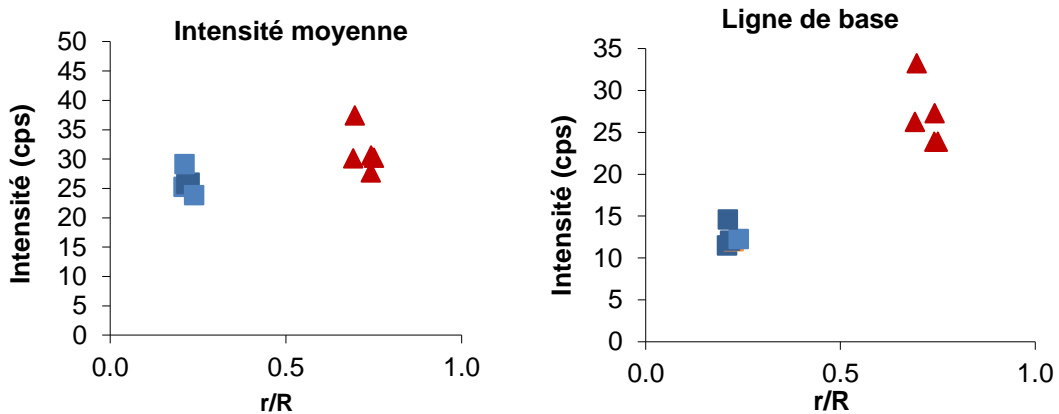


Figure 44 : Tests de répétabilité sur l'intensité moyenne et l'intensité de la ligne de base à deux positions différentes sur la pastille.

Nous constatons que les points sont bien groupés que ce soit au centre ou en zone intermédiaire. Le Tableau 7 donne les valeurs d'écart types relatifs calculés pour les 5 points acquis dans les 2 zones étudiées :

Profils	Intensité moyenne (cps)		Intensité de la ligne de base (cps)	
	Centre	Inter	Centre	Inter
<b>1</b>	25,2	27,7	11,5	23,9
<b>2</b>	25,9	30,6	11,9	27,3
<b>3</b>	25,7	37,4	12,1	33,2
<b>4</b>	29,1	30,1	14,6	26,2
<b>5</b>	23,8	30,2	12,3	23,9
<b>Moyenne (c)</b>	<b>26,0</b>	<b>31,2</b>	<b>12,5</b>	<b>26,9</b>
<b>Ecart type</b>	<b>1,9</b>	<b>3,6</b>	<b>1,2</b>	<b>3,8</b>
<b>Ecart type relatif (%)</b>	<b>7,4</b>	<b>11,6</b>	<b>9,7</b>	<b>14,3</b>

Tableau 7 : Ecarts types relatifs des 5 points acquis au centre et en zone intermédiaire.

Les écarts types sont plus élevés en zone intermédiaire qu'au centre du fait d'un point qui sort du lot. Les tests sur ces zones montrent tout de même une bonne répétabilité des mesures SIMS. Si le point élevé en zone intermédiaire est exclu, **l'écart type relatif de répétabilité est de l'ordre de 10 %**.

#### 4.2.4.2. *Reproductibilité*

Différents points de mesure ont été acquis le long du rayon de la pastille, avec un temps de comptage de 0,2 s et un courant de 30 nA. La Figure 45 compare l'évolution de la teneur relative en gaz dans les bulles selon le rayon pour une acquisition effectuée en 2003 et une acquisition effectuée en 2015 dans les mêmes conditions.

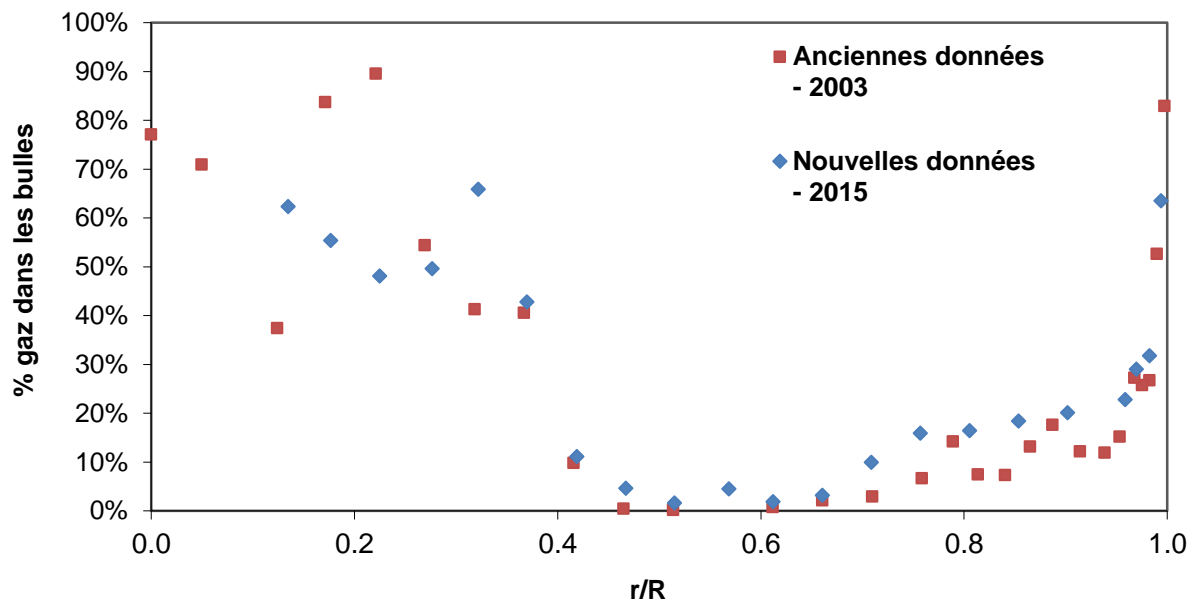


Figure 45 : Pourcentage de gaz dans les bulles par rapport au total mesuré selon la position radiale, pour des données obtenues en 2003 et 2015.

Nous constatons que les valeurs sont globalement très cohérentes depuis la périphérie, 1 R jusqu'à 0,3 R. Au centre, les nouvelles valeurs sont moins dispersées et semblent plus cohérentes. La reproductibilité est finalement très satisfaisante.

#### 4.2.5. Bilan

- L'étude des isotopes du xénon a montré que l'isotope à privilégier pour les mesures SIMS est le  $^{132}\text{Xe}$ .
- Le traitement des profils en profondeur acquis pour des courants primaires, entre 10 et 100 nA a permis de montrer qu'un courant de 20 nA est satisfaisant pour détecter et mesurer correctement le xénon.
- L'observation des cratères en profilométrie a permis de sélectionner le mode focalisé afin de travailler avec un diamètre de faisceau fin, de l'ordre de 25  $\mu\text{m}$ .
- L'étude de la répétabilité et reproductibilité des mesures SIMS montre des résultats satisfaisants.

**Pour la méthode monobulle, les conditions SIMS ainsi retenues sont l'isotope 132 du xénon avec un courant primaire de 20 nA en mode focalisé.**

#### 4.3. Optimisation de la mesure du volume des bulles

Les méthodes de détermination du volume d'une bulle employées sont décrites. Ensuite, nous verrons, suivant la microstructure du combustible, la méthode la plus adaptée, permettant d'assurer une incertitude de mesure la plus faible possible.

#### 4.3.1. Données 2D

Il s'agit d'estimer le volume des bulles ouvertes à partir d'images MEB 2D, en considérant des bulles de forme sphérique. Pour cela, le choix de la tension d'accélération du MEB et du détecteur est important. En effet, ces paramètres sont optimisés de telle sorte à effectuer la mesure du diamètre au niveau du plan médian de la bulle.

La Figure 46 montre comment il est possible de déterminer la localisation de la surface de l'échantillon par rapport au plan médian des bulles.

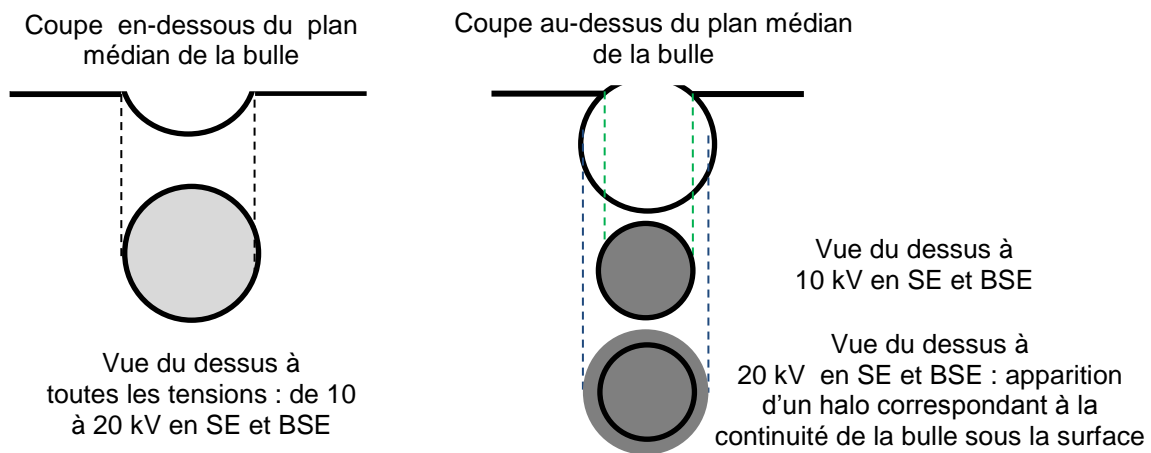


Figure 46 : Schémas illustrant la localisation du plan médian suivant la tension et le détecteur du MEB.

Si à faible tension (10 kV) et à plus haute tension (20 kV), les deux détecteurs SE et BSE, font apparaître les bulles avec le même diamètre, alors la surface de l'échantillon est située après le plan médian de la bulle. Si au contraire, avec l'augmentation de la tension, le diamètre augmente et fait apparaître un halo autour de la bulle (cela est souvent plus visible avec le détecteur BSE), la coupe est située avant le plan médian.

Ainsi, pour déterminer le volume d'une bulle ouverte, il est nécessaire de travailler à forte tension. Il a été vu par ailleurs dans le paragraphe 3.2., que le détecteur BSE a une meilleure profondeur de pénétration, ainsi plus adapté.

#### 4.3.2. Données 3D

Le MEB est équipé d'une sonde ionique focalisée (FIB) qui projette un faisceau d'ions focalisés de gallium sur un échantillon pour effectuer du micro-usinage en pulvérisant les atomes de la surface suivant un patron pré-établi. Le principe est donné en annexe B.



Le FIB permet des découpes par tranches successives, dans un volume donné, afin d'observer les bulles sous la surface et ainsi déterminer leur volume. Le volume abrasé est un cube de dimension de l'ordre de 10 à 20  $\mu\text{m}$  de côté. Au préalable, un dépôt de platine permet de protéger la surface et une première abrasion dégage le front de la face étudiée (Figure 47).

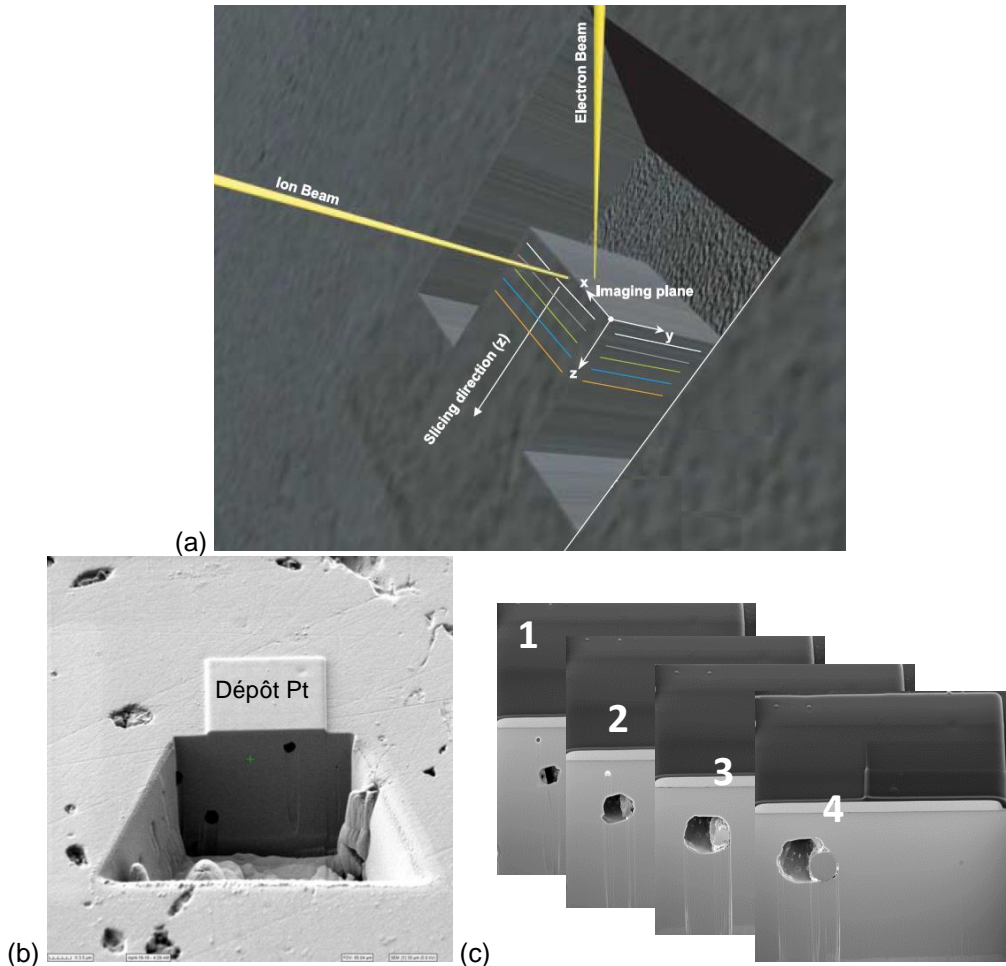


Figure 47 : Schéma du principe des découpes de tranches successives avec la position des faisceaux d'ions et d'électrons [76](a), illustration de la préparation pour une abrasion FIB (b) et images MEB acquises lors d'abrasions successives (c).

Cette méthode nécessite de localiser la bulle sous la surface et une mise en œuvre plus longue.

#### 4.3.3. Choix entre les données 2D et 3D

Nous cherchons à déterminer suivant la microstructure de la zone étudiée, quelle méthode, de l'analyse d'images 2D ou de l'observation 3D, est la plus adaptée pour mesurer le volume d'une bulle à peine ouverte au SIMS par la méthode « monobulle ».

Tout d'abord, dans le cas de l'analyse d'images MEB 2D, nous avons vu que, pour l'observation de bulles sous la surface, l'utilisation du détecteur BSE à une tension de 20 kV, est nécessaire. Le schéma Figure 48 montre plusieurs bulles sphériques de tailles différentes, à peine ouvertes, situées directement sous la surface de l'échantillon.

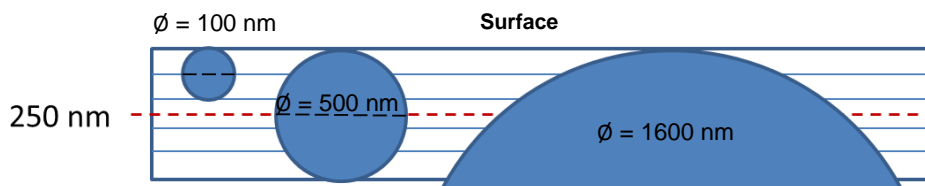


Figure 48 : Schéma illustrant la position du plan médian des bulles suivant leur diamètre par rapport à une profondeur de pénétration des électrons de 250 nm.

Par simulation Monte-Carlo [77], à 20 kV, nous estimons que la densité maximale d'électrons provient d'une profondeur d'environ 250 nm dans l'UO<sub>2</sub>. Nous constatons ainsi que l'analyse d'images 2D permet la mesure du diamètre des bulles inférieur à 500 nm, c'est-à-dire si le rayon de la bulle considérée sphérique est inférieur à la profondeur de pénétration des électrons. Par contre, elle sous-estime la mesure du diamètre de la bulle lorsque ce dernier est supérieur à environ 500 nm. L'incertitude de la mesure introduite par l'analyse d'images 2D, dans le cas des bulles de diamètre inférieur à 500 nm, est de l'ordre de  $\pm 80$  nm, écart-type obtenu sur plusieurs mesures de DCE (diamètre du cercle équivalent) en faisant varier le seuillage de l'image. L'incertitude sur le volume, en considérant des bulles sphériques, est de l'ordre de  $\pm 40$  nm<sup>3</sup>.

L'observation 3D des bulles sous la surface par abrasion FIB devient donc nécessaire lorsque le diamètre de la bulle est supérieure à 500 nm. Un exemple est donné Figure 49, montrant pour la même bulle, l'image 2D en BSE et l'image en profondeur après l'abrasion FIB.

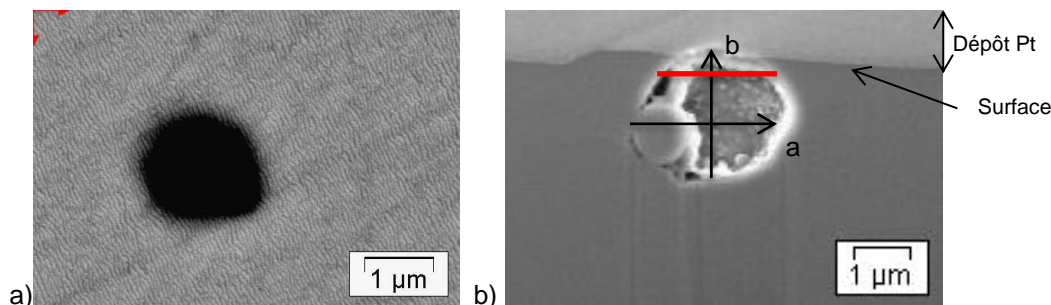


Figure 49 : Image BSE-20 kV d'une bulle sous la surface et image SE de la même bulle après abrasion FIB.

La mesure du diamètre de la bulle à partir de l'image 2D donne  $D_{2D} = 1,68$  µm. Ce diamètre est représenté en rouge sur la Figure 49b, à une profondeur de l'ordre de 240 nm, proche de la profondeur maximale de pénétration des électrons à 20 kV. Le calcul du diamètre équivalent de la même bulle, à partir de l'évaluation de son volume, d'après la succession d'images pendant l'abrasion FIB, donne  $D_{3D} = 2,60$  µm. Soit une erreur relative de 55 % qui se propage ensuite dans le calcul de la pression. Si le précipité, observé dans la bulle, n'est pas pris en compte, l'erreur s'élève à 59 %.

Lorsque l'observation 3D est choisie, l'intérêt est de visualiser le volume exact de la bulle sans avoir à faire d'hypothèse sur sa forme. L'analyse 3D montre une bulle ellipsoïde qui contient plusieurs précipités qui sont à déduire du volume. Prenons l'exemple de la bulle, Figure 49. Une première

méthode consiste à mesurer les diamètres a et b, lorsqu'ils atteignent leur maximum et de calculer le diamètre c à partir des images sur lesquelles la bulle commence à apparaître puis à la fin de son abrasion (le pas étant connu entre chaque image ~40 nm). La bulle possédant une forme d'ellipsoïde, à partir des diamètres a, b et c, le volume obtenu, après soustraction du volume du précipité, est de 6,64  $\mu\text{m}^3$ .

Une seconde méthode est de reconstituer la bulle via un logiciel de reconstruction 3D, ORS Visual. Le volume obtenu est de 5,60  $\mu\text{m}^3$ . L'écart entre les deux mesures du volume est de 18 %.

L'observation 3D permet ainsi de travailler directement avec le volume de la bulle et de prendre en compte le volume du ou des précipités éventuels présents à l'intérieur. L'incertitude de la mesure du volume avec la seconde méthode provient du pas d'acquisition et du traitement des images (uniformisation, seuillage ...). Suivant le niveau de seuillage utilisé, l'incertitude est de l'ordre de  $\pm 10 \text{ nm}^3$ .

En conclusion, dans le cas de la méthode « monobulle », une simple analyse d'images, acquises avec le détecteur BSE à 20 kV, convient pour les microstructures présentant des populations de bulles de diamètre inférieur à 500 nm. La forme de la bulle est assimilée à une sphère. Une observation 3D, par abrasion FIB est nécessaire au-delà des 500 nm de diamètre pour éviter la sous-estimation du volume de la bulle et prendre plus précisément en compte leur forme exacte.

#### 4.4. Application de la méthode « monobulle »

Afin de mettre en œuvre la démarche et compléter les données expérimentales disponibles sur combustibles irradiés, le centre des pastilles est donc la zone privilégiée.

##### 4.3.1. Observation de la zone d'intérêt au MEB

L'observation initiale au MEB permet de repérer des bulles sous la surface. Les conditions optimales pour cette étape sont discutées dans le paragraphe 4.3. La recherche de bulles sous la surface au MEB est réalisée en BSE (Back Scatter Electron) à 20 kV.

La Figure 50 donne un exemple de zone choisie sur chaque combustible, formée aux joints de grains de bulles lenticulaires et en son centre de bulles intragranulaires.

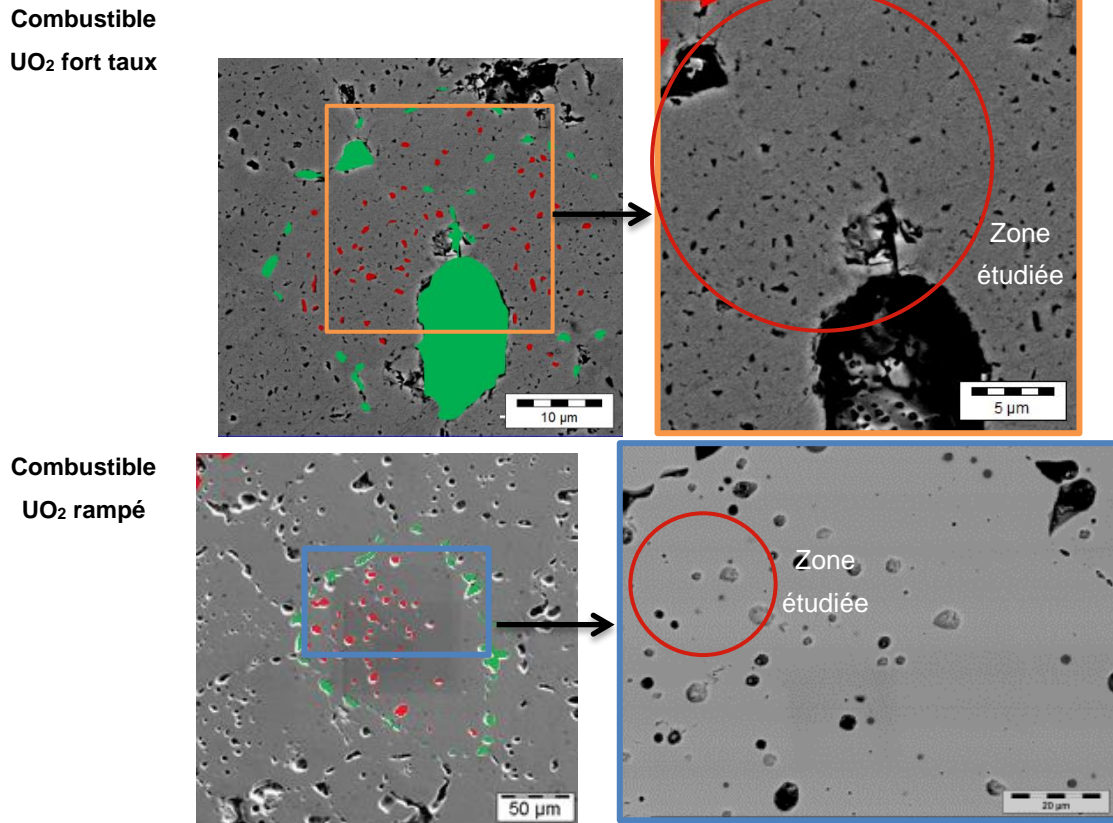


Figure 50 : Images MEB-20kV des grains sélectionnés au centre de la pastille (vert : bulles intergranulaires et rouge : bulles intragranulaires) pour les combustibles  $UO_2$  fort taux et rampé.

En rouge sont entourées les zones choisies pour l'étude et ciblées lors de l'abrasion SIMS.

#### 4.3.2. Observation de la zone d'intérêt à la microsonde

La microsonde permet de vérifier que les bulles sous la surface sont fermées et remplies de xénon. Des cartographies X du xénon (Figure 51) du grain analysé sont réalisées avant le passage au SIMS.

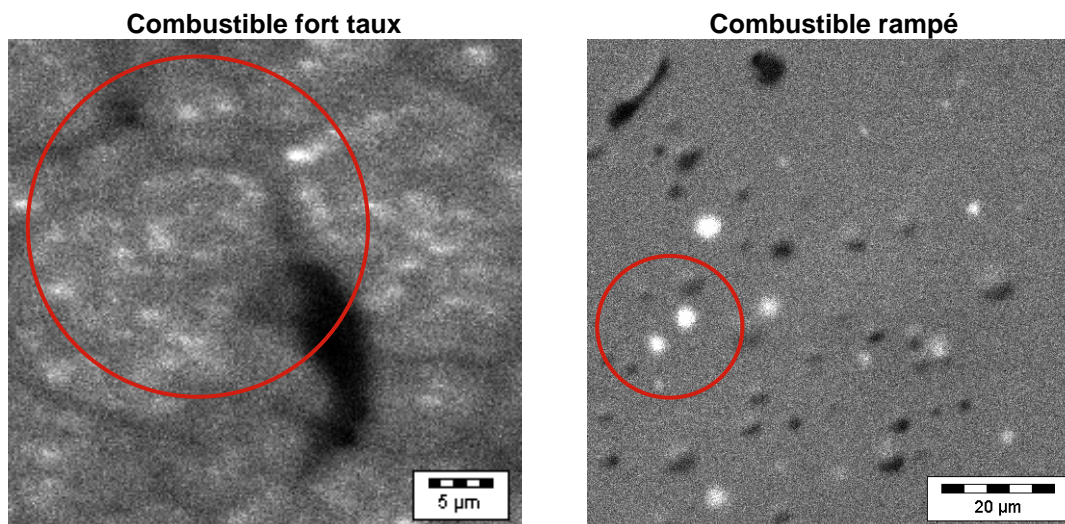


Figure 51 : Cartographies X du xénon à la microsonde (30 kV) pour les combustibles  $\text{UO}_2$  fort taux et rampé.

Les bulles en « blanc » sont remplies de gaz et donc se situent sous la surface. Les bulles en « noir » sont vides et donc ouvertes. En rouge sont entourées les zones étudiées.

#### 4.3.3. Mesure SIMS

Le faisceau SIMS est focalisé sur la zone sélectionnée, avec une intensité de 20 nA. Le Tableau 8 donne les conditions d'acquisition finales.

Source	HT primaire (kV)	HT secondaire (kV)	$\Phi$ sonde ( $\mu\text{m}$ )	$I_p$ (nA)	Fente en énergie (eV)	Offset (V)	Temps d'acquisition (s)
$\text{O}_2^+$	+15	+5	-25	20	25	+50	0,2

Tableau 8 : Conditions d'analyse du profil en  $^{132}\text{Xe}$  sur l'échantillon rampé.

Un profil est acquis avec le SIMS sur chaque zone étudiée. L'acquisition est arrêtée dès qu'un pic avec une intensité élevée est observé correspondant à l'ouverture d'une bulle. La Figure 52 présente les profils obtenus sur les zones étudiées des combustibles  $\text{UO}_2$  fort taux et rampé.

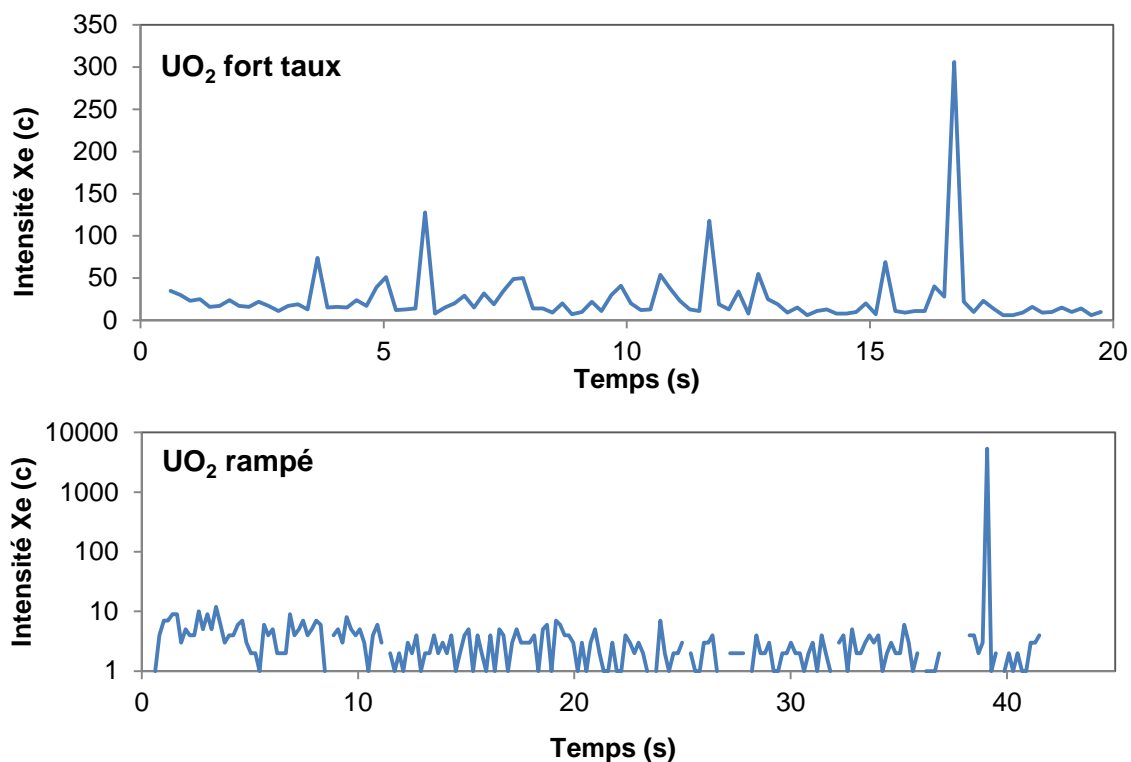


Figure 52 : Profils sur les zones centrales du combustible UO<sub>2</sub> fort taux et rampé.

Le profil du combustible à fort taux (Figure 52-fort taux) présente une ligne de base moyenne à 12 coups, trois pics avec une intensité entre 50 et 130 coups et 1 pic, plus intense après 16 secondes, à 306 coups. Le profil du combustible rampé (Figure 52-rampé) présente une ligne de base moyenne de 7 coups et un pic d'une intensité de 5350 coups à 39 secondes.

#### 4.3.4. Microsonde et identification des bulles au MEB

Après le passage au SIMS, les échantillons sont réexaminés à la microsonde afin de s'assurer que les bulles ont été effectivement ouvertes. De plus, un second passage au MEB permet de déterminer par analyse d'images le volume des bulles ouvertes.

##### 4.3.4.1. Cartographies microsonde

La Figure 53 présente les images MEB et cartographies X du xénon superposées obtenues sur la zone d'étude avant et après la pulvérisation avec le SIMS, pour les deux combustibles. Avec le MEB, l'étude a été effectuée avec le détecteur BSE à 20 kV. Les cercles rouges indiquent les zones abrasées au SIMS. La cartographie EPMA en Xe montre que des bulles, proches de la surface, sont remplies en Xe (points lumineux) avant le passage au SIMS. Certaines d'entre elles sont modifiées par l'abrasion SIMS et correspondent aux pics observés, Figure 52.

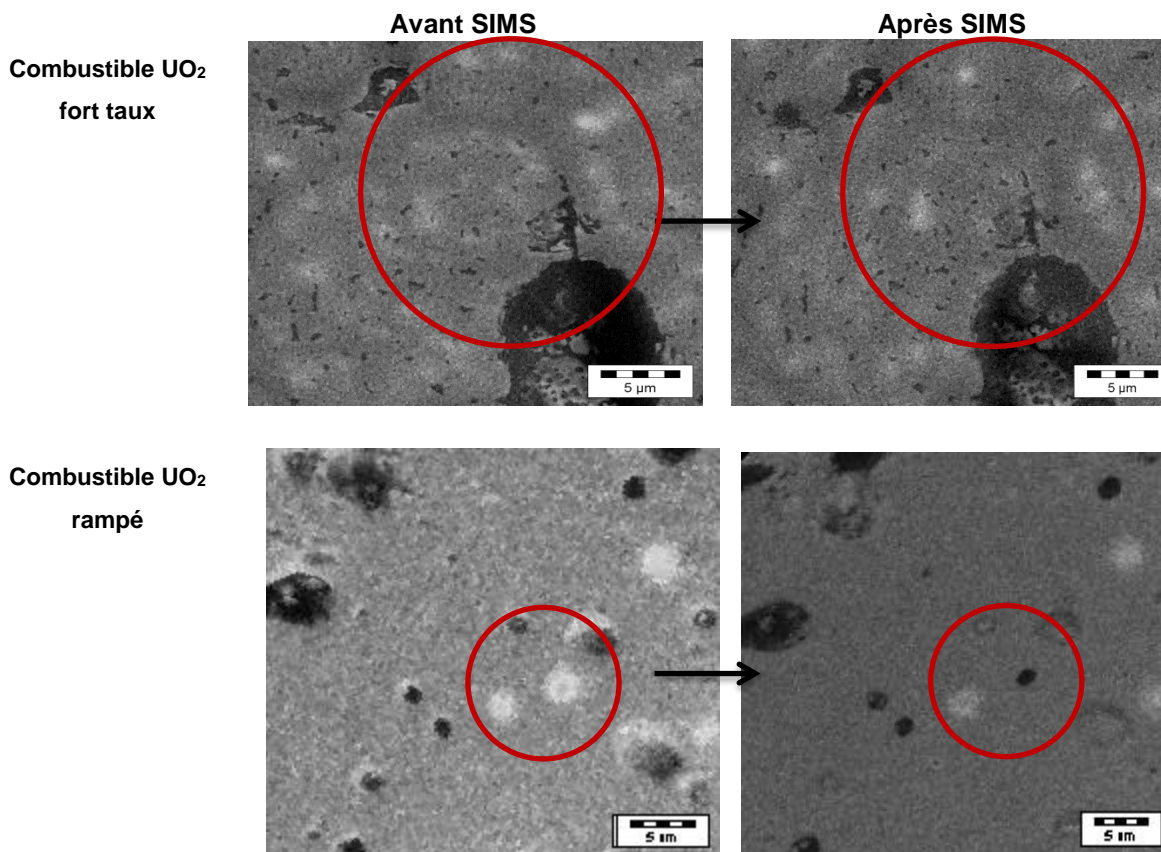


Figure 53 : Images MEB et cartographies X superposées avant et après le passage au SIMS (les zones abrasées sont entourées en rouge) pour les combustibles UO<sub>2</sub> fort taux et rampé.

La recherche des bulles ouvertes est délicate lorsque leur taille diminue et se rapproche de 100 nm de diamètre (limite de résolution). Dans le cas du combustible UO<sub>2</sub> rampé, la bulle abrasée est facilement identifiable (Figure 53-rampé) et correspond au pic sur le profil, Figure 52-rampé. En ce qui concerne le combustible UO<sub>2</sub> fort taux, une zone est distinguable avec des « points lumineux » moins nombreux (bulles ouvertes). Cependant, l'identification des bulles ouvertes au SIMS est plus compliquée, de par le nombre important de bulles présentes dans la zone abrasée (Figure 53-fort taux).

#### 4.3.4.2. Mesure du volume des bulles ouvertes - MEB

L'étape suivante est la mesure au MEB du volume des bulles ouvertes au SIMS.

##### **Cas du combustible UO<sub>2</sub> fort taux :**

Le diamètre des bulles est mesuré par analyse d'images, à partir des **images MEB, BSE à 20 kV**. La Figure 54 est l'image MEB-BSE de la zone abrasée au SIMS.

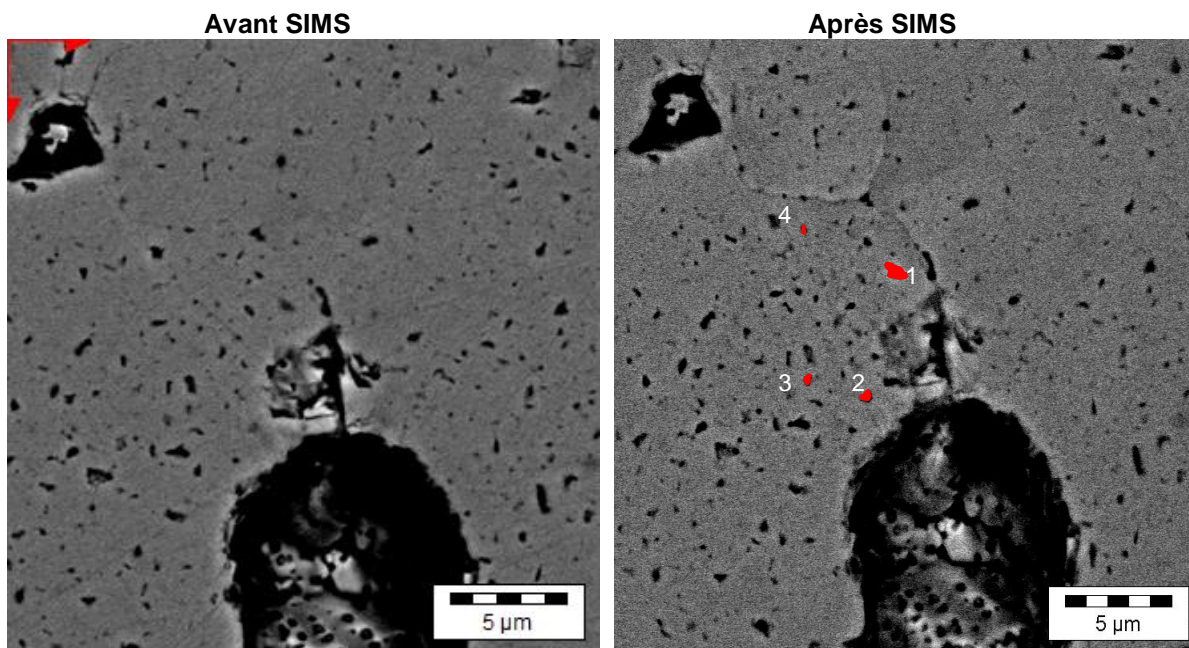


Figure 54 : Image MEB-BSE à 20 kV de la zone avant et après abrasion au SIMS sur le combustible fort taux (en rouge sont représentées les bulles sélectionnées).

Dans la zone abrasée, nous constatons que plusieurs bulles ont été ouvertes. En effet, le profil SIMS (Figure 52-rampé) montre au moins 4 pics. La comparaison des images MEB avant et après abrasion, Figure 53-rampé, confirme que des bulles se sont ouvertes mais la résolution des cartographies X ne suffit pas à distinguer individuellement les bulles. De plus, les bulles sont petites, avec un diamètre inférieur à 700 nm et nombreuses, ne permettant pas de distinguer, sans ambiguïté, la totalité des bulles ouvertes au SIMS.

Le Tableau 9 donne les résultats obtenus sur les quatre bulles possédant les plus grands diamètres de la zone étudiée. Les diamètres sont déterminés par une analyse d'images 2D (voir paragraphe 4.3.) Ils sont associés aux quatre plus grands pics du profil SIMS. Les volumes sont calculés en considérant que les bulles sont sphériques.

Pics	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	V ( $\mu\text{m}^3$ )
1	0,65	1,44E-1
2	0,57	9,69E-2
3	0,55	8,71E-2
4	0,42	3,88E-2

Tableau 9 : Diamètres des bulles ouvertes après le passage au SIMS sur le combustible fort taux

Nous constatons que les diamètres des trois plus grosses bulles de la zone sont supérieurs à 500 nm. Or il a été montré, dans le paragraphe 4.3, qu'au-delà de cette valeur, il est probable que l'analyse 2D sous-estime la mesure du diamètre et qu'une observation 3D est nécessaire. Ainsi dans la suite, nous ne prendrons en compte que la bulle associée au pic 4 afin d'assurer l'erreur la plus faible possible sur la détermination de la valeur de pression.



**Cas du combustible UO<sub>2</sub> rampé :**

Le volume de la bulle est obtenu à partir d'images MEB après des abrasions successives au FIB (voir paragraphe 4.3.). Le volume abrasé est de dimensions 20 x 20 x 10 µm avec un pas de 40 nm. La Figure 55 est une image de la zone abrasée au FIB, avec la piscine, le dépôt de protection et une image MEB-SE de la bulle ouverte au SIMS, lorsque l'abrasion atteint son diamètre maximum. La reconstitution de la bulle en 3D permet de mesurer son volume. Un précipité est observé et n'est pas pris en compte dans la mesure du volume de la bulle.

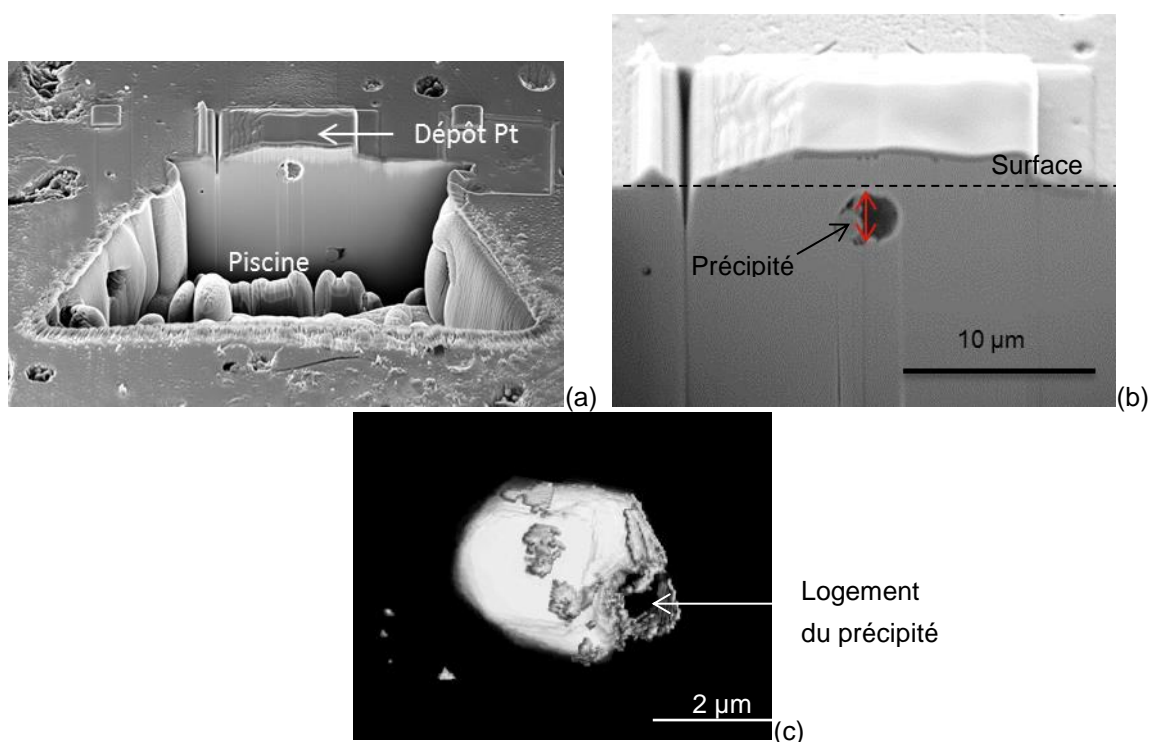


Figure 55 : Image MEB-SE de la zone abrasée (a) et de la bulle ouverte au SIMS (b) avec la reconstitution 3D de la bulle (c).

Le Tableau 10 donne le volume mesuré après reconstruction 3D et le diamètre de la bulle associée au pic du profil SIMS observé sur la Figure 52(a).

Pic	V (µm <sup>3</sup> )	Diamètre équivalent (µm)
1	5,6	2,2

Tableau 10 : Volume et diamètre équivalent de la bulle ouverte après le passage au SIMS sur le combustible rampé

4.3.4.3. Association pic d'intensité et bulle

Dans le cas de l'échantillon UO<sub>2</sub> fort taux, se présente la problématique de l'association d'un pic d'intensité <sup>132</sup>Xe, du profil SIMS, à une bulle. Une première méthode consiste à associer les grosses bulles aux plus grands pics d'intensité. Cette hypothèse a été étudiée. Une méthode consiste à associer les 4 premiers pics et les 4 plus grosses bulles identifiées précédemment (Tableau 9, Figure

52). Le Tableau 11 montre l'évolution des valeurs de pression en fonction du pic que l'on associe à une taille de bulle.

Pression (MPa)	Pic 1 (294 coups)	Pic 2 (116 coups)	Pic 3 (106 coups)	Pic 4 (62 coups)
<b>Bulle 1 (325 nm)</b>	<b>275</b>	9	8	7
<b>Bulle 2 (285 nm)</b>	2454	<b>18</b>	14	8
<b>Bulle 3 (275 nm)</b>	4938	25	<b>19</b>	9
<b>Bulle 4 (210 nm)</b>	26400	2305	1413	<b>56</b>

Tableau 11 : Evolution de la pression suivant l'association bulle-pic choisie pour l'échantillon UO<sub>2</sub> fort taux (4 premiers pics).

De fortes variations de pression suivant le pic choisi, sont observées pour chacune des bulles. Lorsque l'hypothèse de la plus grosse bulle associée au plus grand pic est appliquée, les valeurs de pression sont en gras.

En ce qui concerne le pic 1, c'est-à-dire le pic le plus intense, pour chacune des bulles auxquelles il est associé, la pression est très élevée par rapport aux résultats des méthodes globales. Il est possible qu'une des bulles soit effectivement très pressurisée mais il est plus probable que ce résultat provienne d'une sous-estimation du diamètre des bulles. En effet, c'est ce qui est constaté pour des mesures par analyse d'images 2D, en particulier pour des diamètres supérieurs à 500 nm (paragraphe 4.3.).

Nous confirmons le choix d'associer le pic 4 à la quatrième bulle. Dans le cas des autres bulles, dont le diamètre est supérieur à 500 nm, nous ne pourrions pas conclure sans introduire un biais important dans la valeur de pression.

#### 4.3.5. Calibration des mesures SIMS

Comme dans les méthodes globales, il faut aussi calibrer les mesures du xénon au SIMS. Les mesures SIMS sont recalées avec celles de la microsonde avec les mêmes données que dans les paragraphes 3.1.2 et 3.1.3.

Les profils SIMS (Figure 52) permettent d'obtenir l'intensité en xénon 132 de chacun des pics (Tableau 10 et Tableau 9). L'utilisation du  $RSF_{\text{molaire}}$  donne ainsi le nombre de moles de xénon et la relation (14) donne le nombre de moles de xénon et krypton pour chacun des pics (Tableau 12).

Pic (combustible fort taux)	Quantité de gaz Xe+Kr (mol)	Pic (combustible rampé)	Quantité de gaz Xe+Kr (mol)
4	7,37E-16	1	1,03E-13

Tableau 12 : Quantités de xénon et krypton en mol, associées à chacun des pics des profils obtenus sur combustible UO<sub>2</sub> fort taux et rampé.

#### 4.3.6. Estimation de la pression dans les bulles

A partir de la quantité de gaz mesurée au SIMS et du volume de bulle mesuré au MEB, il est possible d'obtenir un volume molaire de gaz pour la bulle avec la relation (17) :

$$V_m = \frac{V}{n_b} \quad (17)$$

Afin de calculer la pression, les équations d'état adaptées (paragraphe 1.2.) sont utilisées. Les résultats pour chaque combustible étudié sont rassemblés dans les Tableau 13 et Tableau 14. Une seconde bulle est ajoutée dans le cas du combustible UO<sub>2</sub> rampé, obtenue sur un grain voisin avec la même méthode.

Pic (combustible fort taux)	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	V <sub>at</sub> (m <sup>3</sup> )	Pression (MPa)
4	52,6	8,7.10 <sup>-29</sup>	56

Tableau 13 : Valeurs des volumes molaire et atomique et de la pression obtenues par la méthode « monobulle » pour le combustible UO<sub>2</sub> fort taux.

La méthode a été appliquée sur un point supplémentaire (Bulle 2 de volume 14,1 μm<sup>3</sup>) obtenu sur un autre grain situé à proximité du grain décrit précédemment.

Bulle (combustible rampé)	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	V <sub>at</sub> (m <sup>3</sup> )	Pression (MPa)
Bulle 1	55	9,1.10 <sup>-29</sup>	45
Bulle 2	87	1,4.10 <sup>-28</sup>	11

Tableau 14 : Valeurs des volumes molaire et atomique et de la pression obtenues par la méthode « monobulle » pour le combustible UO<sub>2</sub> rampé.

## 5. DISCUSSIONS

### 5.1. Choix de la méthode de détermination de la pression

La première méthode de calcul de la pression moyenne considère une fraction volumique de bulles et l'ensemble du gaz provenant des bulles. Cette valeur moyenne permet une estimation de la pression moyenne des bulles.

La seconde méthode prend en compte les empilements des bulles lors du passage au SIMS et met en place une méthode d'association des histogrammes des tailles de bulles et quantité de gaz. Elle ne consiste pas seulement à prendre les valeurs moyennes mais à associer les valeurs par classe d'unité de volume, avec l'hypothèse que toutes les bulles d'une taille donnée contiennent la même quantité de gaz et que les plus grosses bulles contiennent plus de gaz que les petites.

La méthode « monobulle » s'intéresse à des bulles isolées sous la surface, en associant directement le volume d'une bulle à la quantité de gaz mesurée.

L'étude nous permet de définir la méthode la plus efficace pour le calcul de la pression des bulles de gaz de fission suivant la microstructure du combustible étudié.

La première méthode, donnant une valeur de pression moyenne de bulles, est applicable sur la plupart des microstructures, tant que les bulles sont compatibles avec la résolution spatiale du MEB (taille supérieure à 100 nm). Dans ce cas, les grosses bulles ou celles qui sont interconnectées, d'une taille de l'ordre du diamètre du faisceau, ne sont pas prises en compte (limitation de la mesure SIMS). Elle représente donc un moyen de calcul plus rapide mais global.

Suivant la microstructure du combustible, un choix est à faire entre une méthode par comparaison d'histogrammes et la méthode « monobulle ».

Dans le cas d'une microstructure proche de celle présentée sur le combustible UO<sub>2</sub> rampé, c'est-à-dire, **une taille de grain élevée supérieure à 20 µm et une population de bulles micrométriques, avec une densité faible permettant d'isoler une bulle facilement**, la méthode « monobulle » est adaptée. Elle permet de vérifier à la microsonde la présence de xénon et l'ouverture d'une bulle unique au SIMS. De plus, elle est associée à une mesure du volume de la bulle par FIB, garantissant une faible incertitude de mesure par rapport à une analyse d'images 2D.

Dans le cas d'une microstructure proche de celle présentée sur le combustible UO<sub>2</sub> fort taux, c'est-à-dire, **une taille de grain inférieure à 20 µm et une population de bulles avec un diamètre moyen de l'ordre de la centaine de nanomètres et une densité élevée**, la méthode globale par comparaison d'histogrammes est plus efficace que la méthode « monobulle ». En effet, de par cette microstructure, le SIMS couvre plusieurs grains et ouvre rapidement plusieurs bulles. L'identification des bulles ouvertes est difficile et non exhaustive. De plus, l'association d'un pic à une bulle devient problématique, en particulier pour les plus petites d'entre elles. Enfin, la résolution de la microsonde ne permet pas de distinguer individuellement si une bulle est remplie en xénon.

Une analyse d'images classique de la porosité à 10 kV est suffisante pour déterminer la distribution de taille de bulles. Les deux résultats SIMS et MEB peuvent être associés pour le calcul de la pression en fonction de la taille de bulle.

## 5.2. Résultats des méthodes de détermination de la pression

La Figure 56 rassemble sur un même graphe les données de la littérature disponibles sur combustibles irradiés [32], [38], [63] et les résultats de la méthode « monobulle » mise en œuvre dans cette étude sur le combustible rampé et sur le combustible fort taux. De plus, les résultats des méthodes globales (pression moyenne et méthode des histogrammes) sont ajoutés. Le graphique représente l'évolution de la pression en fonction du rayon des bulles à 300 K.

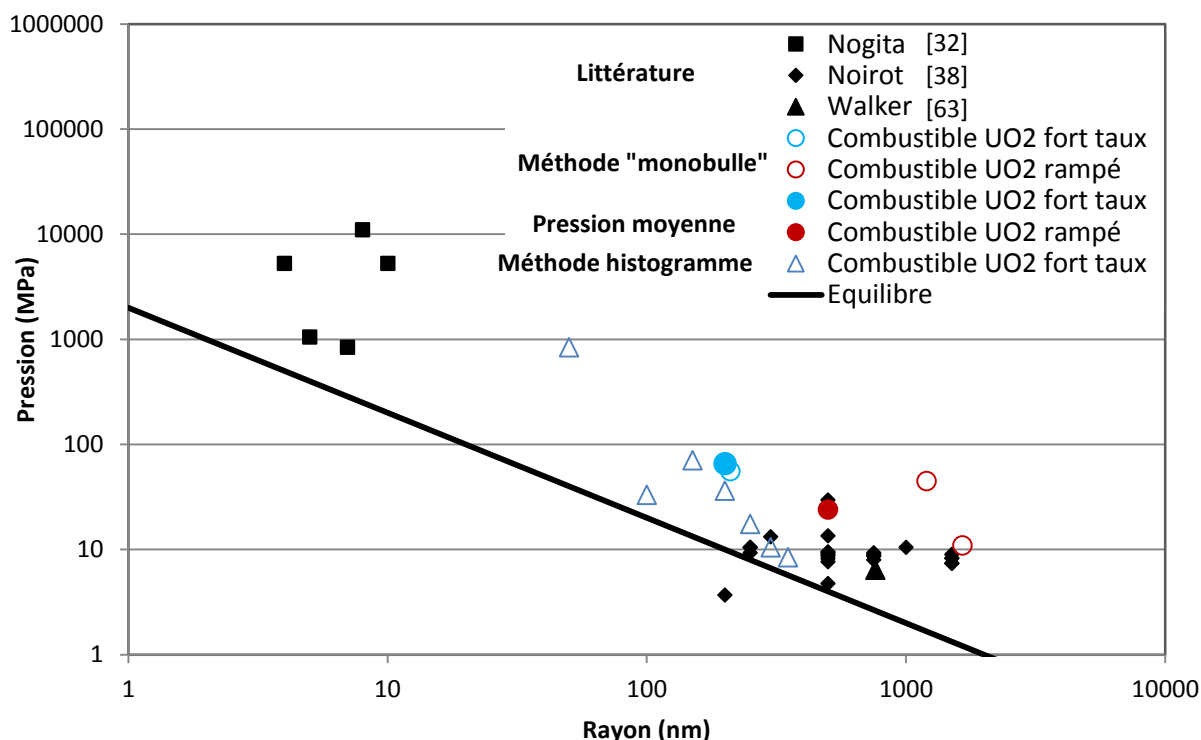


Figure 56 : Comparaison des valeurs de pression en fonction du rayon des bulles à 300 K. Données de la littérature et résultats expérimentaux « monobulle » et méthodes globales sur les combustibles rampé et fort taux.

Tout d'abord, nous constatons que pour les deux combustibles, les pressions des bulles se situent plutôt au-dessus de la droite d'équilibre, avec des bulles qui sont donc surpressurisées. Ces pressions sont en accord avec la littérature qui donne des pressions globalement à l'équilibre ou surpressurisées autour de 10 MPa pour des bulles entre 200 et 1500 nm de rayon.

Dans le cas du combustible rampé, seules deux méthodes ont été employées : la pression moyenne est de l'ordre de 20 MPa et la méthode « monobulle » sur deux bulles micrométriques (rayon supérieur à 1  $\mu\text{m}$ ) donne des pressions autour de cette moyenne.

Dans le cas du combustible fort taux, les trois méthodes donnent des résultats cohérents.

Ainsi, nous constatons que, les pressions de bulles intragranulaires du centre des pastilles sont moins élevées que les résultats de la modélisation et ne confirment pas les pressions de l'ordre du gigapascal obtenues avec MARGARET.

Les sources d'incertitudes des méthodes de détermination de la pression des bulles de gaz de fission par SIMS/MEB/EMPA, ont été identifiées. Le calcul de la pression comprend l'évaluation du volume molaire du gaz et le choix de l'équation d'état. En ce qui concerne, le volume molaire, il est déterminé à partir de la mesure de la quantité de gaz et celle du volume des bulles. Les incertitudes proviennent ainsi, d'une part, des erreurs de mesures SIMS, microsonde et de profilométrie et d'autre part des erreurs de mesures du volume des bulles effectuées au MEB. Un travail récent a permis de déterminer des niveaux d'incertitude pour chacune des sources et attribue ainsi une incertitude entre 30 et 40 % pour la mesure du volume molaire de gaz. Ce travail n'en est qu'à son début. L'évaluation des erreurs de mesures est un travail en soi qui demande à être poursuivi et approfondi.

## 6. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de déterminer les niveaux de pression des bulles attendus pour différentes tailles de bulles et d'identifier des besoins de données complémentaires sur des bulles intragranulaires dans les zones centrales des combustibles. Des méthodes de détermination de la pression dans les bulles de gaz de fission, à partir du couplage des techniques SIMS/MEB/EPMA, ont été appliquées sur deux combustibles UO<sub>2</sub> irradiés, l'un à fort taux, l'autre rampé, qui présentent des microstructures différentes et comportant des bulles intragranulaires au centre des pastilles. Une méthode appelée « globale » car portant sur un grand nombre de bulles, avec ses deux approches développées ces dernières années sont détaillées, l'une donnant une pression globale moyenne, l'autre donnant l'évolution de la pression en fonction de la taille de bulles. Dans le cadre de la thèse, une nouvelle méthode, appelée « monobulle », est mise en place et permet l'analyse d'une bulle isolée sous la surface. Leur application sur deux combustibles, en zone centrale des pastilles, a permis de déterminer la méthode la plus adaptée suivant la microstructure.

Le principe de la méthode « monobulle » est décrit et les premiers résultats sont donnés. Une phase d'optimisation des mesures SIMS a permis de déterminer les conditions optimales :

- L'isotope 132 du xénon (moins sujet à des interférences que le 136),
- Un courant primaire de 20 nA,
- Un faisceau focalisé.

Certaines sources d'incertitudes ont été identifiées et étudiées d'une part lors de la mesure de la quantité de xénon au SIMS et d'autre part lors de la mesure du volume des bulles.

- La répétabilité de la mesure SIMS sur 5 points, au centre et en zone intermédiaire, est satisfaisante, avec un écart type relatif de 10 %,
- Bonne reproductibilité entre les nouvelles mesures radiales et celles de 2003 dans les mêmes conditions,
- La mesure du volume des bulles et l'association des pics aux bulles sont deux étapes décisives pour le calcul de pression. Elles permettent de déterminer si une méthode est préférable à l'autre.

Cette étude a permis de déterminer les champs d'application de chaque méthode :

- Le calcul de la pression moyenne est applicable, pour la plupart des microstructures, pour une estimation rapide de la pression,
- La seconde méthode globale est utilisable et fonctionne convenablement lorsque la microstructure est homogène (bulles intragranulaires réparties uniformément et proches d'une forme sphérique) afin d'assurer une comparaison convenable des histogrammes SIMS et MEB. La population de bulles peut posséder une taille pouvant être faible, jusqu'à environ 100 nm. Cependant, il est nécessaire qu'il reste du gaz en solution solide pour le traitement des profils en profondeur SIMS,

- La méthode « monobulle » demande plusieurs allers-retours SIMS-MEB-EPMA mais est applicable dans le cas de microstructures avec une répartition des bulles hétérogène. Elle demande une densité faible de bulles pour faciliter le repérage d'une bulle isolée sous la surface et des bulles micrométriques. De plus, elle permet de se dispenser de la localisation du plan médian des bulles, en mesurant leur volume après abrasion FIB.

La comparaison de l'ensemble des résultats montre que les valeurs de pression à 300 K sont au-dessus de la courbe d'équilibre pour les deux combustibles irradiés. Dans le cas du combustible rampé, les niveaux de pression sont de l'ordre de 20 MPa pour des bulles micrométriques avec un diamètre moyen de 1  $\mu\text{m}$ .

Dans le cas du combustible fort taux, la taille moyenne de bulles est de 400 nm. Les résultats des trois méthodes sont en accord et montrent une évolution des pressions de 850 à 8 MPa pour des tailles de bulles allant de 100 à 700 nm.

Enfin, nous constatons que contrairement aux résultats de la modélisation, les pressions de bulles intragranulaires du centre des pastilles sont moins élevées et ne confirment pas les pressions de l'ordre du gigapascal obtenues avec le modèle de gaz MARGARET.

*CHAPITRE 2 : DETERMINATION DE LA PRESSION INTERNE DES  
BULLES DE GAZ DE FISSION PAR LE COUPLAGE DES  
TECHNIQUES EPMA/MEB/SIMS*