

## Effets de l'Irradiation et de la Diffusion

Ont plus particulièrement participé à la rédaction de ce document :

CENBG-Bordeaux : Denis Horlait

CSNSM-Orsay: Frederico Garrido et Aurélie Gentils

IPHC-Strasbourg : Rémi Barillon

IPN-Lyon : Nathalie Moncoffre

Subatech-Nantes : Johan Vandenborre

### Résumé

Les effets de l'irradiation et la diffusion dans les matériaux d'intérêt nucléaire définissent les caractéristiques clefs essentielles à l'évaluation du comportement à long terme des solides irradiés: (i) leur stabilité structurale et chimique sous irradiation; (ii) leur capacité de confinement vis-à-vis des radioéléments piégés ; (iii) leur comportement à l'interface solide-liquide. Ces différents aspects sont simulés expérimentalement *via* l'emploi de faisceaux d'ions accélérés, qui permettent la reproduction de conditions d'irradiation complexes en l'affranchissant de toute radioactivité effective, ainsi que l'incorporation et le suivi d'analogues stables de radionucléides d'intérêt. L'idée force est l'emploi de systèmes modèles simplifiés et une approche à caractère paramétrique (choix des projectiles et de leur énergie, flux, fluence, et étude séparée de ces paramètres). Les accélérateurs et implanteurs d'ions présents dans les laboratoires de l'IN2P3, dans une gamme d'énergie comprise entre le keV et le GeV, apparaissent comme des outils performants et parfaitement adaptés à cette démarche expérimentale. Le choix des matériaux nucléaires étudiés est à la fois dicté par (i) des aspects purement technologiques (e.g. systèmes métalliques pour les aciers de cuve et de gaines de combustibles, céramiques comme combustibles, matrices de transmutation et de confinement, solides covalents comme modérateur tels que le carbure de bore et le graphite), qui s'intègrent dans les appels à projets lancés par les programmes nationaux et européens, (ii) mais également par la volonté de comprendre les mécanismes des réorganisations microstructurales et structurales qui s'opèrent à l'échelle atomique, dans le but de prédire le comportement d'une classe donnée de solides, voire de prévoir la synthèse des matériaux aux propriétés améliorées. Ce document relate de manière non exhaustive les principaux axes de recherche de nos laboratoires sur cette thématique.

## Enjeux scientifiques

Le domaine définissant les effets de l'irradiation dans les matériaux du nucléaire a pris son essor avec l'avènement des premiers réacteurs nucléaires pour la production d'énergie dans les années cinquante. De nombreux travaux de recherche sont alors consacrés, à la fois d'un point de vue expérimental et au plan théorique, aux effets de l'interaction des particules avec la matière et à leurs effets. Les premières modélisations correspondent aux travaux de Kinchin et Pease à Harwell (première estimation du nombre de déplacements créés par un neutron dans un solide), puis sous l'impulsion de Jens Lindhard (Ecole de Aarhus), poursuivant les travaux pionniers de Niels Bohr. L'utilisation de petits accélérateurs et d'implanteurs d'ions, présents notamment au sein des laboratoires de l'IN2P3 (Lyon, Orsay, Strasbourg), permet rapidement l'investigation de l'endommagement induit par les collisions balistiques, associé à la formation de cascades de déplacements. L'ouverture du GANIL au début des années quatre-vingt, et le choix délibéré de réserver une fraction significative du temps de faisceau à des activités dites 'péri-nucléaires'<sup>1</sup> donne une impulsion majeure à ce domaine, permettant une exploration systématique des effets de l'excitation électronique dans les solides. Avec la loi Bataille de 1991 et sa révision de 2006, l'investigation du comportement sous irradiation de matériaux pour le nucléaire prend une dimension nouvelle (GDR PACEN, PACE), puisque le CNRS, et notamment l'IN2P3, sont amenés à conduire des recherches structurées dans ce domaine, selon les trois axes définis par la loi.

Si les mécanismes élémentaires de création de défauts dans les solides sont désormais essentiellement connus – à l'exception notable des effets de synergie –, le comportement d'un matériau dans des conditions d'irradiation données ne l'est généralement pas car il dépend directement de paramètres 'matériau', tels que la réorganisation des défauts élémentaires (paires de Frenkel, défauts électroniques) en défauts plus complexes (e.g. amas de défauts, régions amorphes), qui définissent *in fine* sa stabilité structurale (amorphisation, transformation de phase, polygonisation). L'enjeu majeur de ce domaine est ainsi de faire le lien entre les mécanismes de production de défauts à l'échelle atomique (dimensions caractéristiques de l'ordre du nanomètre et du femto et pico seconde) et la réorganisation du solide en termes de structure et de microstructure (échelle macro et durée comprise entre la seconde et le million d'années). Si différentes approches expérimentales sont permises, l'idée force est fréquemment de s'intéresser à une classe de solides donnée, de sorte d'en déduire des comportements de portée plus générale (grandes classes d'aciers, oxydes de structure fluorine et apparentées).

La Chimie et la Physique des effets d'irradiation doivent servir à construire des modèles quantitatifs capables de prédire l'évolution des propriétés physico-chimiques des matériaux nucléaires, dont dépendent en grande partie la sûreté et la durée de vie des installations, et concevoir des matériaux de résistance améliorée pour les filières actuelles et futures. La validation expérimentale est indispensable pour conforter les modèles physiques élémentaires, les alimenter en paramètres fondamentaux et confirmer la cohérence entre les modèles aux différentes échelles. L'irradiation avec des particules chargées s'impose par ses avantages décisifs que sont la courte durée des essais, la souplesse de paramétrisation, la facilité de manipulation des échantillons (généralement non radioactifs) en vue de leur caractérisation, et par conséquent le coût et la durée considérablement inférieurs à ceux d'irradiations en réacteurs. Les conditions d'irradiation auxquelles sont soumises un matériau en réacteur, ou un matériau de stockage ou d'entreposage<sup>2</sup> sont souvent complexes et mélangent des contributions d'ordre purement balistique - la création de défauts d'irradiation et leur réorganisation - et purement chimique - la formation de produits de fission ou de noyaux fils de recul -, dont il est très difficile, voire généralement impossible, de quantifier l'importance sur la microstructure finale du solide irradié. Dans ce cadre, une partie importante des études conduites dans les laboratoires de l'IN2P3 est axée sur la *simulation expérimentale des effets de l'irradiation*, et cherche à reproduire, autour d'un ensemble de machines accélératrices, de manière contrôlée, les conditions d'irradiation prévalentes dans une situation réelle - voire les caractéristiques physiques et

<sup>1</sup> Ce choix avait notamment été très fortement défendu par Yves Quéré, alors Directeur de l'actuel Laboratoire des Solides Irradiés de l'Ecole Polytechnique.

<sup>2</sup> Le vocabulaire de la communauté des matériaux du nucléaire distingue le terme *entreposage*, qui sous-entend une solution temporaire de confinement des éléments radiotoxiques dans le solide considéré, du terme *stockage* pour lequel les radioéléments incorporés sont censés y être piégés de manière définitive.

chimiques de matériaux irradiés - avec une approche à caractère paramétrique. L'idée force consiste ainsi à varier les paramètres de manière séparée afin de déterminer dans des conditions d'irradiation données les paramètres essentiels qui gouvernent le comportement du solide irradié (par exemple les défauts d'irradiation créés par la contribution élastique), puis à étudier, le cas échéant les éventuels effets de synergie entre les différentes contributions identifiées. Dans ce contexte, l'irradiation à l'aide de faisceaux de particules accélérées (accélérateur ARAMIS 2 MV et implanteur d'ions IRMA 190 kV de la plateforme SCALP du CSNSM, accélérateur Van de Graaff 4MV et implanteur d'ions de la plateforme ANAFIRE de l'IPNL, accélérateur GANIL, cyclotron ARRONAX de Nantes, cyclotron CYRCÉ de l'IPHC), offre plusieurs possibilités majeures, qui en font un outil de choix :

- (i) L'irradiation ionique permet de simuler les effets de l'irradiation intervenant en réacteur, dans son proche environnement, ou plus généralement pour des matériaux sous irradiation (matrices de confinement par exemple). Le choix de la nature et de l'énergie du faisceau dicte les conditions de ralentissement et *in fine* la nature des défauts créés:
- Des conditions de ralentissement électronique pur sont réalisées par l'emploi de grands accélérateurs nationaux d'ions (GANIL, Tandem de l'IPNO), capables d'accélérer des ions avec des énergies cinétiques supérieures à  $1 \text{ MeV.uma}^{-1}$ ; ces conditions simulent notamment la production de défauts induite par les fragments de fission de l'uranium (énergie cinétique de l'ordre de 100 MeV) ou par les particules alpha énergétiques issues de réactions de désintégration alpha d'un noyau lourd présent dans le solide (environ 5 MeV) . La simulation des particules alpha énergétiques peut également se faire auprès des accélérateurs de plus basse énergie des laboratoires IN2P3.
  - Les conditions de ralentissement de basse énergie, typiquement pour des projectiles d'énergie cinétique inférieure à  $100 \text{ keV.uma}^{-1}$ , sont reproduites sur de petits accélérateurs électrostatiques; les cascades de collisions, responsables de la dissipation de l'énergie du projectile, simulent l'effet du noyau de recul lors d'une désintégration alpha (l'énergie cinétique est typiquement de l'ordre de 100 keV), l'effet du ralentissement des fragments de fission en fin de parcours, voire l'irradiation avec des neutrons (contrairement aux idées reçues les ions lourds de basse énergie reproduisent de manière assez réaliste le spectre en énergie des atomes déplacés par des neutrons incidents, alors que l'irradiation avec des ions légers s'en écarte totalement ; l'équivalence entre irradiation aux neutrons et leur simulation par des ions est un enjeu depuis le début de l'ère électronucléaire et se positionne de nouveau comme un thème d'actualité depuis peu).
  - En dehors des conditions de ralentissements électroniques ou élastiques quasiment purs, le régime d'énergie intermédiaire correspond à un domaine pour lequel les deux types de ralentissement existent en proportion appréciables et sont susceptibles de renforcer leurs effets séparés par des mécanismes de synergie. Ces effets, encore très méconnus, sont au cœur de la démarche entreprise autour des plateformes JANNuS à Orsay et Saclay.
  - L'irradiation permet également de simuler les effets de radiolyse des liquides et des gaz aux interfaces avec les solides irradiés ou non et de mesurer l'influence de la production des radicaux sur les solides situés dans un environnement proche. La radiolyse de l'eau joue notamment un rôle prépondérant dans le comportement sous irradiation du combustible, de la gaine et des éléments de cuve à leur interface. La radiolyse correspond à une décomposition chimique sous irradiation qui conduit à la formation de produits radicalaires. Pour l'ensemble des particules et rayonnements ionisants, le phénomène de radiolyse se déroule en trois étapes : physique, physico-chimique et chimique. Au cours des deux premières étapes, les molécules ionisées ou excitées instables se dissocient pour former des espèces radicalaires et les électrons secondaires éjectés excitent et ionisent d'autres molécules. Au cours de l'étape chimique, les radicaux interagissent entre eux pour former des espèces moléculaires. Cette étape peut être divisée en une suite de phénomènes primaires et secondaires. L'étape primaire se caractérise par une chimie hétérogène le long des trajectoires des particules ou rayonnements ionisants. La diffusion des espèces créées, radicalaires et moléculaires, conduit à leur distribution homogène dans tout le système. Puis, lors de l'étape secondaire, une chimie homogène débute dont les réactions aboutissent à la production de molécules et radicaux secondaires. Le milieu radiolysé contient donc un mélange complexe de produits de réactions. Pour chacun d'entre eux, on définit le rendement primaire G qui est égal au nombre de molécules ou radicaux formés pour une énergie absorbée de 100 eV. Ce rendement varie avec différents paramètres tels que le débit de dose, le pH (lorsque le milieu irradié est une solution) et le pouvoir d'arrêt électronique du milieu irradié qui, dans le cas des liquides et des gaz, se définit par le Transfert d'Energie Linéique (TEL). Le TEL varie selon le type de rayonnement ionisant: rayonnement électromagnétique, particules  $\alpha$ , faisceaux d'ions, ce qui conduit à des rendements en produits radiolytiques différents. La radiolyse entraîne ainsi la production de produits radicalaires extrêmement réactifs avec leur environnement. Ceci conduit à la formation de nouvelles espèces chimiques et la modification de la concentration de certaines espèces présentes en fonction de la nature

et de l'énergie des rayonnements. En milieu nucléaire, les solides irradiés au contact d'un liquide ou d'un gaz subissent les effets de la radiolyse que l'on peut simuler par des irradiations aux ions. Ces études nécessitent la mise en œuvre de dispositifs spécifiques permettant l'irradiation en mode faisceau extrait. A l'IPNL, plusieurs cellules d'irradiation ont été conçues et réalisées pour mener à bien ces études de radiolyse. Ces dispositifs permettent notamment d'ajuster les valeurs du TEL de manière à produire le maximum d'espèces radicalaires aux interfaces gaz/solide ou liquide/solide. Ainsi, dans le cas des réacteurs nucléaires de première génération de type UNGG dans lesquels le caloporteur était constitué majoritairement de dioxyde de carbone, la radiolyse de ce gaz qui a conduit à la formation d'espèces radicalaires très oxydantes favorisant la corrosion du graphite et donc sa perte de masse en entraînant une forte détérioration de ses capacités à modérer les neutrons a pu être simulée en laboratoire. L'effet de l'irradiation est également crucial pour comprendre la spéciation des radioéléments en solution aqueuse, notamment pour les méthodes d'extraction utilisées en aval du cycle électronucléaire. Il nécessite le développement d'approches dosimétriques spécifiques pour déterminer précisément les rendements de production d'espèces radicalaires comme  $^{\circ}\text{OH}$  ou moléculaire comme  $\text{H}_2$ , en particulier sous rayonnement alpha. Ces développements trouvent aussi des applications directes dans l'étude de molécules d'importance naturelle tels que les carbonates, et de molécules d'intérêt biologique. Ces développements dosimétriques trouvent finalement des applications directes dans des domaines en plein essor comme l'hadronthérapie ;

- (ii) L'implantation ionique, dans sa fonction de dopage, autorise l'incorporation d'une quantité parfaitement définie d'un isotope d'un élément chimique donné dans un matériau. Elle permet par exemple, de simuler la présence d'un produit de fission (PF) donné ou d'un produit d'activation, *via* l'incorporation d'un analogue stable de l'isotope radioactif d'intérêt, et de suivre son devenir dans différentes conditions physico-chimiques, en s'affranchissant de toute radioactivité effective. Il est ainsi possible d'évaluer la capacité de confinement d'une matrice nucléaire, éventuellement soumise à l'irradiation et à la température (de manière couplée ou découplée), propriété essentielle d'un matériau nucléaire. Le comportement d'espèces insolubles dans le solide (tels que les gaz de fission par exemple, xénon et krypton, particulièrement étudiés au CENBG) ou solubles, peut être étudié à toute concentration incorporée, depuis la simple présence d'hétéro-atomes dans le solide considéré jusqu'à la formation de précipités insolubles. Il est à noter que ces deux possibilités - irradiation et dopage - sont intimement liées: le choix de la nature et de l'énergie des ions considérés permettent de se placer dans des conditions d'irradiation pure, de dopage pur, voire de mélanger à souhait la contribution balistique et la contribution chimique. Ce choix offre également une voie d'accès particulièrement originale de synthèse de matériaux sous irradiation, avec notamment la possibilité de créer des amas des dimensions nanométriques dans une matrice et de comprendre leur comportement ultime sous irradiation lorsqu'ils sont formés (par exemple la formation de nano-amas d'oxydes répartis dans des aciers, formant des ODS) ;
- (iii) Les techniques de microanalyse nucléaires, développées autour de petits accélérateurs d'ions, permettent de caractériser la surface d'un solide sur une épaisseur typique de l'ordre de plusieurs micromètres. Elle permettent la caractérisation physique et chimique en termes de composition élémentaire avec une distribution en profondeur de résolution inférieure à 10 nm, *via* le bombardement de la surface avec des ions légers (typiquement protons, hélium, voire des faisceaux de deutérons pour l'obtention d'information sur les éléments légers) puis leur détection après diffusion (spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford, analyse par réaction nucléaire, détection des ions de recul, émission de rayons X par bombardement d'ions légers énergétiques). Bien que la majorité des expériences soient réalisées à l'aide d'un faisceau de dimension typiquement millimétrique, l'emploi d'un micro-faisceau permet l'accès à une résolution latérale inférieure au micromètre (ligne actuellement en cours de développement sur la plateforme SCALP) pour l'étude d'échantillons hétérogènes. Parmi ces différentes techniques, la canalisation d'ions couplée à la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (voire à l'analyse par réaction nucléaire), fondée sur le phénomène de focalisation des ions incidents par les rangées cristallines d'un monocristal, permet de quantifier l'endommagement d'un solide et d'avoir ainsi accès à la distribution en profondeur des atomes déplacés, par exemple sous l'effet de l'irradiation, et la détermination de la nature des défauts engendrés. Cette technique, unique, est, à notre

connaissance, la seule capable de fournir une information spatiale relative à la fraction des atomes d'un solide déplacés sous l'effet de l'irradiation, tout en étant sensible à un sous-réseau donné du solide considéré.

Outre les conditions d'irradiation ou de dopage, le paramètre température est essentiel puisqu'il gouverne la recombinaison des défauts d'irradiation ou la réorganisation des défauts élémentaires en défauts étendus par exemple. L'ensemble des installations accélératrices dispose de porte-échantillons permettant l'irradiation - et même l'analyse par faisceaux d'ions pour certaines d'elles - dans une large gamme de températures, comprises entre 20 et 1000 K. Cette possibilité est essentielle, notamment du fait des phénomènes de diffusion accélérée par l'irradiation: l'irradiation induit une composante dite balistique dans les phénomènes de diffusion d'une impureté par exemple, qui se superpose à la diffusion thermique classique.

L'une des particularités de la plateforme SCALP du CSNSM est de posséder un microscope électronique en transmission (MET) équipé de techniques analytiques, couplé aux deux accélérateurs d'ions IRMA et ARAMIS, permettant l'observation et l'analyse *in situ* des modifications de matériaux sous un ou deux faisceaux d'ions, à une température choisie (-200 à 1300°C). Ce couplage est appelé JANNuS-Orsay (membre du GIS JANNuS), et est notamment ouvert aux utilisateurs extérieurs via les appels à propositions annuels de la Fédération des accélérateurs EMIR (Etude des Matériaux sous Irradiation). Ces expériences permettent par exemple de simuler expérimentalement le comportement d'un matériau en réacteur nucléaire (un faisceau d'ions de l'ordre du MeV simulant le dommage créé par les neutrons, et l'autre, de plus basse énergie (10-20 keV) permettant l'incorporation d'hélium produit par réactions nucléaires en réacteur), tout en observant et analysant par MET *in situ* les modifications structurales et chimiques du matériau considéré, à une température choisie.

Ainsi, les enjeux principaux de ce domaine sont de simuler le comportement sous irradiation des matériaux nucléaires, en termes de stabilité structurale et microstructurale, d'évaluer la capacité de confinement et de rétention de radioéléments piégés, voire de prédire leur comportement à partir à la fois d'expériences modèles et de simulations numériques.

Les principaux matériaux nucléaires d'intérêt se répartissent selon les grandes classes suivantes (cette liste n'est pas limitative et évolue notamment en fonction des priorités définies par les programmes - défi NEEDS par exemple) :

- (i) Matériaux métalliques : les aciers ferrito-martensitiques et austénitiques (pour les réacteurs de génération 4 et les réacteurs de fusion, et aciers de cuve des réacteurs en usage actuellement); aciers de nouvelle génération type ODS ; gaine de zircalloy (zirconium allié) ;
- (ii) Matériaux ioniques et iono-covalents : solides de structure fluorine et de structures apparentées à la fluorine (dioxyde d'uranium - combustible nucléaire -, zircone stabilisée, oxydes de pyrochlores, sesquioxydes de terres rares), envisagés comme matrices de transmutation ou de confinement ;
- (iii) Matériaux covalents : graphite (modérateur des anciens réacteurs UNGG) ; carbures envisagés pour le gainage des combustibles dans les réacteurs à caloporteur gaz (SiC), carbures envisagés comme absorbants dans les réacteurs à neutrons rapides (B<sub>4</sub>C) ;

En outre, ce rapport intègre également les effets de l'irradiation d'un point de vue davantage fondamental, aussi bien quant aux mécanismes physiques de l'interaction ion-matière et les effets de synergie associés, que des effets des rayonnements ionisants à l'échelle moléculaire pour la dosimétrie.

Les prochaines sections décrivent par sous-projet les principales recherches conduites dans nos laboratoires.

## 1. Matériaux métalliques sous irradiation : alliages ferritiques et austénitiques, tungstène

Ces études se focalisent sur le comportement à l'échelle microstructurale des matériaux métalliques sous irradiation ionique (e.g. aciers ferritiques et austénitiques, tungstène) avec en particulier l'étude fine du rôle des défauts (dislocations, boucles de dislocations, bulles/cavités, interaction dislocations/interfaces). Elles nécessitent l'utilisation de plusieurs techniques de Microscopie Electronique en Transmission (MET en champ clair, champ sombre, champ faible) assistées par de la simulation de contraste de ces défauts sur ordinateur. Ces matériaux métalliques sont utilisés ou sont susceptibles d'être utilisés en tant que matériaux de structure des réacteurs nucléaires actuels (internes de cuve, ...), et des réacteurs du futur (Gen IV, fusion). La co-influence de l'irradiation et de la présence d'hélium, produit en réacteur nucléaire, est également un aspect important dans ces études sur les matériaux métalliques sous irradiation. Tous ces résultats permettent de mieux comprendre les phénomènes à l'échelle atomique et d'améliorer les modélisations et simulations notamment sur le vieillissement des composants des systèmes nucléaires. Les observations à l'échelle nanométrique rendent possibles de réels progrès dans la compréhension des phénomènes à l'origine de la dégradation des matériaux. L'objectif de ces études est double: (i) proposer des mécanismes fondamentaux qui s'appliquent à une famille d'alliages et non pas à une composition particulière, (ii) corrélérer, dans la mesure du possible, le comportement microscopique au macroscopique en vue de dégager un aspect prédictif du comportement du matériau.

Les productions scientifiques attendues sont des publications dans des revues à comité de lecture, des présentations lors de conférences internationales, et des thèses.

### 1.1. Genèse et calendrier

Le CSNSM, au niveau du nucléaire, participe activement depuis les années 2007-2008 aux recherches faisant appel à la plateforme JANNuS-Orsay dans le cadre des appels d'offres (Fédération EMIR, consortiums européens EFDA et EUROFUSION) et de contrats européens (GETMAT, PERFORM60, MATISSE et SOTERIA). Depuis septembre 2014, B. Décamps a établi une forte collaboration avec le GPM de Rouen (UMR CNRS 6634) dans le cadre du projet GENESIS (Groupe d'Etudes et de Nanoanalyses des effets d'irradiation). Il est ainsi possible de profiter d'un MET de toute dernière génération et profiter d'une structure dédiée à l'étude poussée des matériaux du nucléaire dans le cadre de collaborations à travers des contrats ou des codirections de recherche de doctorants ou de post-doctorants (Projets européens SOTERIA et MATISSE, Thèses O. Tissot, B. Michaut et L. Belkacémi).

Le projet CoIrrHeSim est quant à lui né d'une rencontre avec EDF R&D en 2009 lors d'une école sur la Microscopie Electronique en Transmission (MET). Il a été financé par l'ANR entre octobre 2011 et juin 2015. Les productions associées sont listées sur le site web <http://www.csnsn.in2p3.fr/CoIrrHeSim>. Les différentes expériences associées à ce projet réalisées sur la plateforme JANNuS-Orsay du CSNSM ont été sélectionnées par le comité scientifique de la Fédération des accélérateurs EMIR (Etude des Matériaux sous IRradiation).

### 1.2. État de l'art

De nombreuses études ont déjà eu lieu sur certains matériaux métalliques soumis à des irradiations depuis des dizaines d'années, notamment les aciers ferritiques et austénitiques. Les techniques de caractérisation évoluant, de nouvelles études ont été lancées ces dernières années dans le cas de projets nationaux (à travers des accords tripartites CEA-EDF-AREVA) et projets européens, sur certains aspects restant encore à élucider (éventuel gonflement de matériaux en réacteurs, nouveaux matériaux pour les futurs réacteurs, etc.).

Bien que la concurrence mondiale soit forte sur la thématique (USA, Japon, UK), le CSNSM bénéficie de l'outil majeur qu'est la plateforme JANNuS-Orsay (Microscope Electronique en Transmission couplé à deux accélérateurs d'ions) qui permet l'observation directe, *in situ*, et l'étude des effets d'irradiation et des modifications structurales et chimiques induites dans les matériaux (par exemple d'une part simulation expérimentale de l'endommagement induit par les neutrons à l'aide d'ions lourds de quelques MeV délivrés par l'accélérateur ARAMIS, et incorporation d'hélium à l'aide de l'implanteur ionique d'autre part, simultanément ou non, *in situ* dans le microscope, et à une température choisie). La spécificité de cette plateforme attire par ailleurs actuellement au CSNSM de nombreux chercheurs français (majoritairement CEA) et étrangers (par exemple Queen's University Canada, University of

Wisconsin USA, Shimane University Japon). Les trois chercheuses impliquées dans cette thématique (cf. §1.3) sont toutes contact local sur la plateforme JANNuS-Orsay et dans ce cadre, accueillent les équipes de recherche et participent à la réalisation d'expériences de microscopie *in situ*, en collaboration ou non. Ceci renforce les liens du CSNSM avec la communauté des systèmes métalliques sous irradiation (alliages ferritiques, austénitiques, zirconium, alliages d'aluminium), et donne au CSNSM une position relativement privilégiée dans le domaine.

### 1.3. Ressources et moyens

Ressources humaines :

Pour le projet CoIrrHeSim, 3 permanents du CSNSM (F. Fortuna (IR), A. Gentils (CR), S. Jublot-Leclerc (CR)), correspondant à 1,6 ETP ; un post-doc (2011-2012). La fraction du CSNSM représente 47% en terme humain dans ce projet qui était en collaboration avec EDF R&D Les Renardières, UMET (UMR Univ Lille et CNRS), et CEA/DEN/DMN/SRMP.

Pour tous ces projets, soutien de l'équipe accélérateur/JANNuS-Orsay/SCALP du CSNSM : 3 AI et 2 IR impliqués à temps partiel (irradiation et implantation ioniques ARAMIS et IRMA, maintenance et développement du MET).

Pour les autres projets, 1 chercheuse permanente du CSNSM (B. Décamps, DR), correspondant à 1 ETP ; entre 2 et 3 étudiants en thèse. Ces projets sont réalisés en collaboration avec le CEA/DEN/DMN, le GPM (UMR Univ Rouen), et le CEMHTI (UPR Orléans).

Ressources financières :

Projet	Coût
CoIrrHeSim (ANR-11-BS09-006) 2011-2015, coordonné par le CSNSM (A. Gentils)	Coût global: 1 745 000 € (incluant les salaires), subvention ANR: 465 k€, dont 250 k€ pour le CSNSM (post-doc, équipement microscope, et fonctionnement accélérateurs) ; autre source de financement : soutien de base (et salaires) IN2P3 et prestations (fonctionnement accélérateurs et MET)
B. Décamps, partenaire des projets : SOTERIA (H2020-EURATOM_GA661913) MatISSE (FP7-EURATOM_GA604862) SAFETY, ARMADA, INDIGO, DIRMAX Projets terminés : ETIC GETMAT (FP7-EURATOM_GA212175) PERFORM60 (FP7-EURATOM_232612)	Budget pour le CSNSM (missions, fonctionnement) : 9 k€ (au total pour la période 2015-2019) 10 k€ (au total pour la période 2013-2017) 12,5 k€ au total, Défi NEEDS-Matériaux 2016  13 k€ sur 2013-2015, Défi NEEDS-Matériaux 23 k€ pour la période 2008-2012 63 k€ pour la période 2009-2013

### 1.4. Réalisations techniques

La thématique nécessite de maintenir la plateforme JANNuS-Orsay (exploitée et développée par le service Sémiramis du CSNSM) en bon état de fonctionnement et, qui plus est, de maintenir son caractère unique et innovant via des développements. Pour la partie microscopie, les projets en cours ou à venir visent (i) à l'acquisition d'une caméra ultra rapide, i. e., à grande vitesse d'acquisition, permettant d'observer finement la dynamique d'endommagement, les mécanismes critiques d'endommagement des matériaux soumis à des faisceaux d'ions étant très rapides (coût estimé 250 k€), (ii) à l'acquisition d'un porte-objet double-tilt rotation estimé à 60k€ pour étendre la gamme de conditions d'observation des défauts créés, et avoir une vision plus complète de l'endommagement créé sous irradiation, (iii) au remplacement du détecteur EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, coût estimé 70 k€) datant des années 1990, utilisé pour l'analyse chimique des matériaux, afin de bénéficier notamment une meilleure résolution en énergie et d'une meilleure fiabilité.

A plus long terme, le remplacement du microscope est également à prévoir, ce dernier étant vieillissant. Un microscope plus récent et plus performant serait par ailleurs un atout pour l'attractivité de la plateforme au niveau international.

### 1.5. Auto-analyse SWOT

Forces : compétences scientifiques et techniques des équipes, caractère unique du MET *in situ* avec des ions, accélérateurs de la plateforme SCALP couvrant une large gamme de possibilités en terme d'implantation/irradiation ionique

Faiblesses : peu de chercheurs permanents, études coûteuses en temps

Opportunités : nombreuses collaborations nationales, y compris avec des industriels, en partie du fait de l'attractivité de la plateforme JANNuS-Orsay

Menaces : pannes potentielles sur microscope

## 2. Compréhension de la synthèse des nano-amas d'oxydes dans les aciers ODS

La présence de nano-amas d'oxydes dans les aciers ODS (*Oxide Dispersion Strengthened Steel*), envisagés pour les gainages des combustibles pour les réacteurs nucléaires du futur (GenIV, fusion), leur confère d'excellentes propriétés mécaniques sous irradiation. En dépit de récentes avancées, quelques points restent incompris en ce qui concerne la formation des nano-oxydes lors de la fabrication des aciers ODS, actuellement basée sur un cobroyage de poudres et des traitements thermomécaniques. L'implantation ionique est une technique de choix que nous utilisons dans ce projet pour simuler expérimentalement l'apparition de ces nano-oxydes et étudier leur formation et croissance suivant différentes conditions, difficilement ou non accessibles par la méthode classique. La compréhension approfondie des mécanismes de précipitation de ces nano-oxydes permettrait alors d'optimiser leur fabrication industrielle, et par la suite leurs propriétés en service. La compréhension de l'influence de la présence de gaz hélium et/ou hydrogène (simultanément ou non à une irradiation) sur le comportement de ces nano-oxydes est également un projet qui débute, sur des aciers ODS industriels et modèles.

Les productions scientifiques attendues sont des publications dans des revues à comité de lecture, des présentations lors de conférences internationales, et des thèses.

### 2.1. Genèse et calendrier

Ce projet est né en 2010 lors de discussions avec J. Ribis (CEA/DEN/DMN/SRMA), lors d'une expérience d'irradiation *in situ* d'aciers ODS sur la plateforme JANNuS-Orsay pour laquelle A. Gentils (CSNSM) était contact local. Il est apparu clairement que ces mécanismes de formation des nano-amas d'oxydes dispersés dans ces aciers ODS étaient encore mal compris. La faisabilité expérimentale d'utiliser des faisceaux d'ions pour synthétiser ces nano-oxydes a été démontrée lors de la thèse de Ce Zheng (2012-2015, ED MIPEGE/PHENIICS, financement Université Paris-Sud / Paris-Saclay, en étroite collaboration avec J. Ribis) dans le cas d'un système modèle (Al,O). La thèse de Martin Owusu-Mensah sur ce sujet vient de débiter (2016-2019, ED PHENIICS, financement Université Paris-Sud / Paris-Saclay), pour comprendre les premières étapes de la formation de ces nano-amas d'oxydes, dans le cas du système (Y,Ti,O), composition chimique « industrielle » de ces oxydes. La caractérisation expérimentale des nano-oxydes formés est effectuée principalement par Microscopie Electronique en Transmission (MET) sur la plateforme JANNuS-Orsay et au CEA/SRMA. Une forte collaboration avec l'équipe de V. Borodin (NRC Kurchatov Institut, Moscou) existe également sur ce projet (PICS/PRC « PROXIMATE » 2015-2017), nous permettant un couplage expériences et simulations numériques, indispensable à la compréhension fine de ces mécanismes. Ce projet a été positivement évalué par le conseil scientifique du CSNSM en mai 2015, et sélectionné en projet à soutenir par le Défi NEEDS Matériaux en 2013 (non soutenu les années suivantes malgré des soumissions aux appels à projet). Les productions scientifiques passées sont indiquées sur la page web du projet <http://www.csnsn.in2p3.fr/Understanding-ODS-formation>.

La compréhension de l'influence de la présence de gaz sur le comportement de ces nano-oxydes (formés par implantation ionique, ou « industriels ») est également un projet qui débute dans le cadre de la thèse d'Olga Emelianova en cotutelle avec l'Université MEPhI (Moscou, Russie).

### 2.2. État de l'art

Peu d'études utilisant les faisceaux d'ions comme moyen de synthèse de ces nano-amas d'oxyde dans des aciers afin de comprendre leur mécanismes de formation ont actuellement lieu dans le monde (la littérature est assez pauvre), mais le sujet est de plus en plus d'actualité, notamment aux Etats-Unis. Une autre équipe française travaille également en concurrence sur cette thématique (coordination CEMHTI, UPR CNRS 3079).

Il est à noter que les résultats obtenus sur un système modèle dans le cadre de la thèse de Ce Zheng (2012-2015) sont complètement applicables aux matériaux industriels (i.e. fabriqués par cobroyage de poudres et traitements thermiques) : en effet l'implantation ionique reproduit les conditions du broyage (incorporation de lacunes et d'éléments chimiques métalliques, tels que Y et Ti ou Al, et de l'oxygène), et les traitements thermiques sont effectués à des températures équivalentes à celles des



traitements thermo-mécaniques industriels. Ainsi de récentes études réalisées au CEA et aux Etats-Unis sur des matériaux industriels montrent les mêmes résultats que les nôtres, à savoir l'apparition dès la phase de broyage de ces nano-oxydes, avec une composition et une structure cristallographique hors-équilibre.

### 2.3. Ressources et moyens

Ressources humaines :

3 permanents du CSNSM (A. Gentils CR1, 0.8 ETP), S. Jublot-Leclerc (CR1, 0.5 ETP depuis 2016), C. Baumier (IR, 0.1 ETP depuis 2016)), et deux doctorants (2016-2019, dont une thèse en cotutelle soit 1,5 ETP), ce qui fait un total de 2.9 ETP. La fraction de l'IN2P3 représente 70 % en terme humain dans ce projet qui est en collaboration avec le NRC Kurchatov Institut et NRNU MEPhI (Moscou, Russie), et le CEA Saclay, DEN/DMN/SRMA/LA2M. Egalement soutien de l'équipe accélérateur JANNuS-Orsay SCALP du CSNSM : 3 AI et 2 IR impliqués à temps partiel (irradiation et implantation ioniques ARAMIS et IRMA, maintenance et développement du MET).

Ressources financières :

Année	Demandé	Obtenu	Détails
2013	55 k€	6 k€	Défi NEEDS-Matériaux (fonctionnement, missions)
2014 et 2016	40 et 47 k€	0	Défi NEEDS-Matériaux (pas d'appel en 2015)
2014		4 k€	AP IN2P3 (fonctionnement et missions)
2015		3 k€	AP IN2P3 (fonctionnement et missions)
2016		2 k€	AP IN2P3 (fonctionnement et missions)
2015-2017		5,8 k€ / an	PICS / PRC Russie (missions)

Les différentes sources de financement de ce projet sont listées par année dans le tableau ci-dessus. Ne sont pas mentionnés : (i) le soutien de base annuel (de l'ordre de 3 à 7 k€ par an, suivant le nombre de personnes travaillant sur le projet) ; (ii) le coût de fonctionnement des accélérateurs et microscope de la plateforme JANNuS-Orsay/SCALP, estimé à environ 30 k€ par an pour ce projet (basé sur le nombre de jours d'utilisation et le tarif académique des machines tel que validé par la DR4) ; (iii) les financements de bourse de thèse, pris en charge par l'Université Paris-Sud / Paris-Saclay (2012-2015 et 2016-2019), et par l'Ambassade de France à Moscou (bourse Vernadski, pour la thèse en cotutelle 2016-2019).

### 2.4. Réalisations techniques

Les réalisations techniques envisagées pour ce projet sont d'une part (i) des développements propres à la préparation, traitements thermiques et stockage sous vide des matériaux, qui seront réalisés en interne suivant le financement disponible, et en partie coordonnés par C. Baumier, IR en charge du MET et travaillant notamment sur ce projet depuis 2016 ; (ii) des développements liés au MET de la plateforme JANNuS-Orsay du CSNSM, décrits dans le précédent paragraphe 1) dédié aux matériaux métalliques sous irradiation.

### 2.5. Auto-analyse SWOT

Forces : compétences scientifiques et techniques des équipes, caractère unique du MET *in situ* avec des ions, accélérateurs de la plateforme SCALP couvrant une large gamme de possibilités en terme d'implantation/irradiation ionique

Faiblesses : études expérimentales coûteuses en temps ... avant de pouvoir publier

Opportunités : collaborations internationales en cours de développement

Menaces : pannes potentielles sur microscope

## 3. Simulation expérimentale des effets de l'irradiation dans les oxydes de structure fluorine et apparentées à la structure fluorine : Dioxyde d'uranium $UO_2$ , zircon cubique stabilisée $ZrO_2$ , oxydes de terres rares, et pyrochlores

Ce projet regroupe l'évolution sous irradiation de céramiques oxydes de structure fluorine et apparentées. Ce groupe d'oxyde comprend des solides d'importance, tel que le combustible nucléaire actuel ( $UO_2$ ), les matrices de transmutation des actinides et de stockage. Il se caractérise par sa très grande stabilité structurale sous irradiation, avec notamment pour nombres d'oxydes leur absence

totale d'amorphisation. Cependant, la microstructure particulière du solide endommagé dépend de nombreux paramètres expérimentaux (conditions d'irradiation précises, présence d'impuretés). Bien que les mécanismes élémentaires de production de défauts soient connus, le rôle respectif des différents paramètres dans la formation d'une microstructure particulière, la déstabilisation du solide et la diffusion des impuretés incorporées reste à explorer expérimentalement. La simulation expérimentale par accélérateur permet de répondre aux questions posées par le contrôle des paramètres d'intérêt (nature et énergie des projectiles, flux, fluence, concentration incorporée, température) et l'utilisation de solides modèles. L'idée majeure de ces études est donc de mieux comprendre les effets de l'irradiation sur des oxydes spécifiques, en cherchant dans la mesure du possible à généraliser leur comportement pour une classe de matériaux plus large.

#### *Oxydes de structure fluorine*

Le dioxyde d'uranium est un solide étudié depuis les tous débuts de l'ère électronucléaire. Son comportement sous irradiation reste cependant mal compris. En particulier, la formation d'une microstructure particulière dite HBS (*High Burnup Structure*) est observée en périphérie des pastilles irradiées en réacteur, caractérisée par une forte diminution de la taille des grains cristallins (de 10  $\mu\text{m}$  to 100 nm), un déficit en gaz de fission dans les grains, et une porosité accrue lorsque le taux de combustion augmente. Ces transformations microstructurales sont initiées par la formation accrue de  $^{239}\text{Pu}$  par capture des neutrons épithermiques. *A contrario* leurs mécanismes à l'échelle atomique restent une question non résolue. Les paramètres clefs de ces transformations comprennent : les ralentissements électroniques et balistiques des fragments de fission, la nature chimique des produits de fission, la température sous irradiation. Des études systématiques ont été conduites depuis plusieurs années sur des monocristaux de dioxyde d'uranium et de zirconium cubique stabilisée:

- (i) Les effets du ralentissement électroniques pur *via* les faisceaux du GANIL. L'endommagement se produit par la formation de zones de matière endommagées le long de la trajectoire rectiligne du projectile (traces), qui se recouvrent progressivement lorsque la fluence d'ions augmente. Le stade final de l'endommagement des oxydes fluorine est alors la formation de nanodomains (taille typique de l'ordre de 50 nm) très faiblement désorientés (angle de l'ordre de 0.1-0.4°). Cette transformation microstructurale monocristal vers polycristal – identique pour les deux oxydes de structure fluorine examinés - reproduit l'une des caractéristiques de la structure dite HBS ;
- (ii) Les effets de l'irradiation à basse énergie (collisions balistiques) ainsi que le rôle joué par la présence de produits de fission sont conduits sur la plateforme SCALP, lors d'expériences réalisées *in situ* couplant l'implanteur d'ions IRMA (pour l'incorporation d'impuretés) et l'accélérateur ARAMIS (en caractérisation d'ions légers pour la canalisation) ou le microscope électronique à transmission. Des études sont conduites en incorporant soit des espèces solubles dans le dioxyde d'uranium (La et Ce), soit des espèces insolubles (Xe) conduisant à la formation de bulles à grande concentration. La déstabilisation du solide, tant sous l'effet des défauts d'irradiation que par les impuretés incorporées, est mesurée sur une très large gamme de fluence (et donc de concentration). Différentes étapes sont observées à température ambiante. L'incorporation d'espèces solubles montre une seule étape dans l'endommagement, à faible nombre de dpa (de l'ordre de 5), liée à transition entre la formation de défauts isolés et petits amas de défauts, produisant une contrainte mécanique dans le réseau cristallin, vers la formation de dislocations puis d'un réseau étendu de dislocations. A l'inverse l'incorporation d'une espèce insoluble produit une seconde étape à très forte concentration d'impuretés incorporée (typiquement de l'ordre de plusieurs pourcents) du fait de la formation de bulles surpressurisées (d'une taille de quelques nm) conduisant à la fracturation du solide irradié. La nature de l'espèce incorporée apparaît décisive dans le comportement du solide. Des expériences similaires mais conduites à 500°C (température en périphérie des pastilles) sont en cours actuellement. Les premiers résultats montrent que la première étape de l'endommagement se produit à plus basse fluence lorsque la température s'accroît, soulignant que l'agglomération des défauts est favorisé.

Il est remarquable que pour l'ensemble des conditions expérimentales étudiées, le comportement de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2$  stabilisée est systématiquement similaire. Si les endommagements des deux dioxydes

différent, la typologie des zones endommagées, les microstructures et les cinétiques sont toujours proches. Ce comportement général permet de conjecturer que les dioxydes isomorphes non accessibles expérimentalement à ces études – notamment les dioxydes d’actinides ( $\text{NpO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{AmO}_2$ ,  $\text{CmO}_2$ ) – possèdent également le même comportement.

L’étude du comportement de certains PF dans  $\text{UO}_2$  est également fondamentale du point de vue de la sûreté. En effet, lors d’un accident dans une installation nucléaire, les radioéléments issus de la fission du combustible peuvent être relâchés et atteindre l’environnement si la progression de la situation accidentelle conduit à mettre en défaut les barrières de confinement successives. L’évaluation de la sûreté de l’installation et sa conduite pendant l’accident mais aussi la gestion de la situation de crise et post-accidentelle impliquent d’être capable de prévoir l’évolution de la quantité, de la spéciation chimique et de l’inventaire isotopique de l’ensemble des radioéléments susceptibles d’être rejetés à l’environnement. Cet ensemble d’informations sur les rejets depuis l’installation vers l’environnement caractérise le terme source à l’environnement. Une base d’expériences d’évaluation du relâchement de ces espèces à haute température depuis des échantillons de combustible irradiés existe (principalement constituée d’essais réalisés au CEA (France - installations VERCORS/VERDON) et AECL (Canada)). Mais l’utilisation de modèles empiriques ne permet pas d’obtenir la finesse et la pertinence d’interprétation nécessaires à l’élaboration de modèles réellement prédictifs et capables d’être appliqués à des situations non couvertes par l’ensemble expérimental disponible. C’est dans ce contexte que l’IPNL, en collaboration avec l’IRSN, s’est orienté vers des études expérimentales à caractère plus fondamental. Il bénéficiait de l’expérience et des méthodologies acquises lors de la thèse de B. Marchand sur le comportement du xénon dans  $\text{UO}_2$ . Ainsi, dans le cadre d’une première thèse débutée en 2014, l’IPNL étudie le comportement du molybdène (Mo) qui est très fortement lié à l’évolution du potentiel d’oxygène dans la matrice combustible. L’un des effets très important de cette évolution du potentiel d’oxygène dans la matrice combustible, parfaitement mis en évidence par les modélisations détaillées, est la variation de la mobilité du Mo. Une étude expérimentale et théorique des mécanismes d’incorporation et de diffusion du Mo dans la matrice  $\text{UO}_2$  stœchiométrique et sur-stœchiométrique est actuellement en cours afin de comprendre finement les mécanismes d’incorporation et de migration de Mo dans la matrice  $\text{UO}_2$ , en fonction de sa stœchiométrie et de déterminer des coefficients de diffusion thermique (et athermique dans la mesure du possible) de ce PF. Ces travaux de recherche se poursuivent dans le cadre d’une seconde thèse cofinancée par l’IN2P3 et l’IRSN sur le comportement du césium (Cs) dans  $\text{UO}_2$ . Que ce soit pour Mo ou Cs, l’implantation ionique demeure l’outil de choix pour mener à bien ces études. L’étude théorique est menée par les calculs de structure électronique qui permettent de caractériser les sites d’incorporation des ions implantés et de fournir des données de bases indispensables au développement de potentiels semi empiriques. Ceux-ci sont nécessaires aux simulations en dynamique moléculaire qui, confrontées aux données expérimentales, conduisent à déterminer les mécanismes de migration.

### *Pyrochlores*

Les pyrochlores sont une famille isostructurale d’oxydes de composition  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (A désignant une terre rare, B un métal de transition), qui peuvent être soit trivalents et tétravalents, soit divalents et pentavalents. La structure cristallographique du pyrochlore est une structure apparentée à la fluorine avec une mise en ordre des cations et la présence d’une lacune dans le sous-réseau oxygène. La stabilité de cette structure est gouvernée par le rapport des tailles des cations  $R_A/R_B$ , qui reste toujours compris entre 1.46 et 1.78. Du fait de leur extrême stabilité sous irradiation, pour certaines compositions toutefois, ces oxydes sont des matrices hôtes potentielles pour les actinides. A ce titre ce sont des oxydes particulièrement riches d’un point de vue chimique et structural puisque le choix des différents cations permet d’accéder expérimentalement à l’importance de certains paramètres tels que les effets de l’ionicité ou de la valence sur la tenue à l’irradiation.

- (i) Dans le domaine de l’excitation électronique, des études systématiques ont été conduites sur les pyrochlores de composition  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  lors d’irradiations conduites au GANIL (des ions Kr à U). La tenue sous irradiation diffère selon les compositions. Alors que la composition  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  s’amorphise directement dans les traces créées par les ions,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  se transforme en une fluorine déficitaire en oxygène (la surstructure fluorine disparaît), stable sous irradiation à l’instar des oxydes de structure strictement fluorine. Les autres compositions présentent un comportement plus complexe pour lequel les transformations structurales pyrochlore  $\rightarrow$  fluorine et pyrochlore  $\rightarrow$

amorphe coexistent. Ces comportements différenciés sont expliqués dans le cadre d'un modèle phénoménologique (*Heterogeneous Track Overlap Model*), qui étend le modèle d'impact direct utilisé classiquement en irradiation à grande énergie. Le modèle tient compte du fait que la morphologie de la trace présente une structure mixte, composée de zones de structure fluorine (transition pyrochlore → fluorine) dans lesquelles sont dispersés des amas amorphes (transition pyrochlore → amorphe). L'amorphisation totale nécessite le passage d'un second ion pour induire la transformation structurale fluorine désordonnée → amorphe. La structure de la trace créée par l'ion et les fractions relatives des phases amorphes et fluorines sont fortement dépendantes de la composition du pyrochlore. En particulier la susceptibilité à l'amorphisation par excitation électronique s'accroît lorsque le rapport  $R_A/R_B$  augmente. Des simulations numériques ont également permis de montrer que la tendance à l'amorphisation des titanates par rapport à leur équivalents zirconates est liée à leur caractère ionique davantage prononcé.

- (ii) Dans le domaine des collisions balistiques le comportement des pyrochlores est plus simple (irradiation avec des ions Au). Les transformations structurales de type pyrochlore → amorphe ( $Gd_2Ti_2O_7$ ) et pyrochlore → fluorine ( $Gd_2Zr_2O_7$ ,  $Nd_2Zr_2O_7$ ) ont été mises en évidence et peuvent être modélisées par un modèle d'impact direct.

Le comportement des pyrochlores sous irradiation présente une richesse en termes de morphologie des traces engendrées par les ions, permise par la diversité des cations possibles. En terme de stabilité structurale, notamment en vue d'applications nucléaires, le résultat le plus frappant est la confirmation de l'importance du caractère ionique : l'amorphisation est un processus fortement lié à la compétition entre les interactions de courte (covalente) et longue (ionique) portée.

#### *Sesquioxides de lanthanides*

Les sesquioxides de lanthanides ( $Ln_2O_3$ , Ln compris entre La et Lu) possèdent une grande diversité de polymorphes selon les conditions thermodynamiques. A ce titre ce sont des systèmes modèles d'intérêt pour la compréhension des transformations structurales des oxydes irradiés. A température ambiante la forme A hexagonale est stable pour les terres rares de grand cation (La-Nd), tandis que la forme cubique C (structure bixbyite) existe pour les petits cations (Sm-Lu). Une forme monoclinique B est également observée à haute température au milieu de la série des lanthanides et peut être trempée à température ambiante. Deux autres polymorphes, hexagonal (phase H) et cubique (phase X) ont également été observés à haute température.

Les travaux sur ces oxydes ont débuté très récemment : les effets de l'excitation électronique ont notamment été récemment explorés au GANIL sur la ligne ALIX (irradiation et diffraction X *in situ*) pour la série des oxydes de structure bixbyite. La formation de phase B et parfois de phase X est observée. La fraction de la phase de type B décroît lorsque le numéro atomique du lanthanide s'accroît et une texturation, qui évolue en fonction de la fluence d'irradiation, apparaît, identique pour toutes les compositions.

### 3.1. Genèse et calendrier

L'étude des effets de l'irradiation dans les oxydes d'intérêt nucléaire intéresse les laboratoires de l'IN2P3 (CSNSM, IPNL) depuis le début du programme PACEN. Les différents sous-thèmes ont fait l'objet de multiples évaluations et présentations orales devant les programmes dédiés du CNRS (PRACTIS, NOMADE, MATINEX, NEEDS). Il fait également l'objet de nombreuses présentations orales invitées (13 entre 2013 et 2016). La liste suivante (non exhaustive) donne un aperçu des productions scientifiques récentes.

A. Debelle, A. Boulle, F. Rakotovo, J. Moeyaert, C. Bachelet, F. Garrido, L. Thomé, *J. Physics D*, 46, 045309 (2013)

I. Jozwik-Biala, J. Jagielski, B. Arey, L. Kovarik, G. Sattonnay, A. Debelle, S. Mylonas, I. Monnet, L. Thomé *Acta Materialia* 61, 4669 (2013)

T.H. Nguyen, *Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud* (2013)

G. Sattonnay, N. Sellami, L. Thomé, C. Legros, C. Grygiel, I. Monnet, I. Jozwik-Biala, J. Jagielski, P. Simon *Acta Materialia* 61, 6492 (2013)

Debelle, J. Channagiri, L. Thomé, B. Décamps, A. Boulle, S. Moll, F. Garrido, M. Behar, J. Jagielski, *J. Appl. Phys* 115, 183504 (2014)

A. Debelle, A. Boulle, A. Chartier, F. Gao, W. J. Weber, *Phys. Rev. B* 90, 174112 (2014)

*Meth. B* 326, 228 (2014)

T.H. Nguyen, F. Garrido, A. Debelle, S. Mylonas, L. Nowicki, L. Thomé, J. Bourçois, J. Moeyaert, *Nuclear Instruments and Methods B* 326, 264 (2014)

G. Sattonnay, R. Tétot, *J. Phys.: Condens. Mat.* 26, 055403 (2014)

G. Sattonnay, L. Thomé, N. Sellami, I. Monnet, C. Grygiel, C. Legros, R. Tétot, *Nucl. Instrum.*

D. Bachiller-Perea, A. Debelle, L. Thomé, J.-P. Crocombette, *J. Mater. Sci.* 51, 1456 (2016)

N. Mejai, A. Debelle, L. Thomé, G. Sattonnay, D. Gosset, A. Boulle, R. Dargis, A. Clark, *Appl. Phys. Lett.* 107, 131903 (2015)

S. Moll, Y. Zhang, A. Debelle, L. Thomé, J.-P. Crocombette, Z. Zihua, J. Jagielski, W.J. Weber, *Acta Mater.* 88, 314 (2015)

T.H. Nguyen, A. Debelle, A. Boulle, F. Garrido, L. Thomé, V. Demange, *Journal of Nuclear Materials* 467, 505-511 (2015)

D. Bachiller-Perea, *Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud* (2016)

B. Marchand, *Thèse de Doctorat, Université de Lyon* (2012)

B. Marchand, N. Moncoffre, Y. Pison, N. Béreard, C. Garnier, L. Raimbault, P. Sainsot, T. Epicier, C. Delafoy, M. Fraczkiewicz, C. Gaillard, N. Toulhoat, A. Perrat-Mabillon, C. Peaucelle, *Journal of Nuclear Materials*, 440 (2013) 562

### 3.2. État de l'art

Le domaine des matrices céramiques pour le nucléaire fait l'objet d'une très forte concurrence internationale (Etats-Unis en premier lieu, mais également Chine et Inde). Nos laboratoires gardent une place de choix du fait des plateformes expérimentales dédiées à l'irradiation des solides, notamment à GANIL. Par ailleurs compte tenu de la taille restreinte de nos équipes nous sommes essentiellement dans une logique d'opportunité scientifique et de réponse à des demandes particulières de partenaires, plutôt que d'explorer systématiquement l'ensemble de toutes les conditions d'irradiation possibles pour une classe de solides.

### 3.3. Ressources et moyens

Ressources humaines : 4 physiciens/chimistes du CSNSM permanents (A. Debelle, F. Garrido, G. Sattonnay, L. Thomé) correspondant à 2 ETP ; entre 1 et 2 étudiants en thèse. Soutien de l'équipe accélérateur du CSNSM : 3 AI et 2 IR impliqués à temps partiel dans le projet.

4 physico-chimistes permanents de l'IPNL (N. Béreard, C. Gaillard, N. Moncoffre, Y. Pison) correspondant à 1,5 ETP ; entre 1 et 2 étudiants en thèse. Soutien de l'équipe Faisceau d'Ions de l'IPNL : 1 AI et 1 IE impliqués à temps partiel dans le projet.

Ressources financières : ce projet est supporté par les programmes NEEDS matériaux, DIM OxyMORE (financement d'une thèse) et le soutien de base du CSNSM.

Le coût actuel est de l'ordre de 60 KEuros par an (missions, conférences, financement d'une thèse), sachant que les temps de faisceaux octroyés auprès du JANNuS-Orsay/SCALP et GANIL ne sont pas facturés.

Projet financé par l'IRSN : environ 35 k€/an par thèse pour la période 2014-2019, financement d'une thèse par l'IRSN (2014-2017 : 102k€) et financement d'une seconde thèse (2016-2019 : 102 k€ dont 51 k€ IN2P3 et 51 k€ IRSN).

### 3.4. Réalisations techniques

Les expériences de mesure de l'endommagement dans les cristaux irradiés sont réalisés *via* les techniques principales suivantes : RBS en canalisation, microscopie électronique à transmission, diffraction X, spectroscopie Raman. Le système goniométrique pour la canalisation est en cours de rénovation complète (financement via les TP innovants du LabEx P2IO et le Master Nuclear Energy, coût de l'ordre de 35 K€). L'acquisition d'un diffractomètre pour des expériences de diffraction X en ligne sur la plateforme SCALP du CSNSM dans le domaine des collisions balistiques (à l'instar de l'installation ALIX existante sur la ligne IRRSUD auprès du GANIL pour l'excitation électronique) permettrait de se placer en leader au plan international (coût estimé de l'ordre de 200 K€).

Les expériences d'irradiation sont menées sur l'accélérateur Tandem d'Orsay (une proposition d'expériences soumise et acceptée par an) pour simuler l'effet des PF sur le comportement du Mo dans UO<sub>2</sub> grâce à un dispositif d'irradiation conçu et développé à l'IPNL. Ce dispositif permet d'irradier les matériaux jusqu'à des températures de 1100 °C représentatives de températures accidentelles. L'évolution des profils élémentaires est principalement suivie par microsonde ionique et les modifications structurales sont caractérisées par microscopie électronique en transmission et microspectrométrie Raman.

### 3.5. Auto-analyse SWOT

Forces : compétences scientifiques et techniques des équipes, accélérateurs et implanteurs couvrant toute la gamme en énergie des ions d'intérêt ;

Faiblesses : taille des équipes trop faible, caractère unique et innovant des machines accélératrices à préserver, voire remplacement pour l'IPNL ;

Opportunités : développement de techniques de caractérisation *in situ* sur les lignes de faisceaux, nécessaires pour rester dans la course internationale ;

Menaces : possibilités de recrutement CNRS faible (sections 13 et 15) car profils éloignés du centre de gravité de ces deux sections.

## 4. Propriétés de transport des gaz rares dans les matériaux nucléaires

Dans les réacteurs nucléaires, il est essentiel de bien comprendre l'évolution des propriétés physique et chimique du combustible ainsi que le comportement des produits de fissions gazeux tels que le Kr et le Xe (15% des PF). La compréhension doit être en condition normale de fonctionnement pour optimiser le combustible, mais aussi en situation incidentielle ou accidentelle. Ces gaz pratiquement insolubles dans le combustible vont diffuser et/ou précipiter sous forme de bulles. Le gaz ayant diffusé peut se relâcher à l'extérieur du combustible et participer à l'augmentation de pression, critère important de sûreté d'une centrale. La précipitation du gaz et l'apparition de bulles dans le combustible UO<sub>2</sub> modifient de nombreuses propriétés physiques et chimiques de l'oxyde d'uranium et ont un impact thermomécanique sur les crayons de combustible. Ce genre de problématique concerne aussi plus largement des revêtements (SiC, W, Mo), des matrices de déchets et des combustibles (eg. UC) étudiés pour les futurs réacteurs dits Gen IV.

Ce projet a pour objectif d'étudier les défauts d'irradiation ou d'équilibre, ainsi que les mécanismes de diffusion/agglomération de ces défauts et des gaz rares principalement dans le dioxyde d'uranium. Actuellement, la démarche repose sur des études à effets séparés couplant implantation et caractérisations fines sur différents appareillages (MET- Microscopie Electronique en Transmission, PAS- *Positron annihilation spectroscopy*, NRA-*Nuclear Reaction Analysis*, TDS-*Thermal Desorption mass Spectroscopy*). Des méthodes de modélisation à l'échelle atomique permettront d'identifier les mécanismes afin d'améliorer la compréhension du comportement sous irradiation des combustibles. Ces études se font en collaboration avec le LLCC/CEA-Cadarache (préparation, traitement de surface, irradiation, caractérisation par MET, modélisation) et le CEMTHI-CNRS/Orléans (PAS, NRA). Les études de TDS se faisant au CENBG.

Les gaz rares (Xe et Kr), de par leur caractère insoluble dans l'UO<sub>2</sub>, s'agrègent aisément pour former par la suite des bulles. Les cinétiques de relâchement mesurées par TDS sont probablement affectées par la fraction de gaz piégée lors de l'implantation et du recuit. Afin de mettre en évidence cet effet, les échantillons d'UO<sub>2</sub> sont implantés à des fluences variant de 10<sup>11</sup> à 5.10<sup>14</sup> at.cm<sup>-2</sup> (avec ou sans endommagement préalable), des fluences supérieures étant connues pour conduire à piéger majoritairement les gaz de fission sous forme de bulles. Les relâchements en Kr et Xe sont analysés par TDS en fonction de la concentration implantée. Des études par PAS sont aussi mises en œuvre pour caractériser les défauts créés lors de l'implantation et leur évolution en température en présence de gaz.

La plateforme PIAGARA du CENBG avec la ligne dédiée à l'étude des matériaux est en charge des expériences de TDS. Elle est constituée de fours permettant de faire des recuits isothermes (T<1400°C) sous ultra vide connecté à des spectromètres de masse haute sensibilité. Les profils de relâchements obtenus sont caractéristiques du matériau et des défauts. Ils nous permettent de déterminer les coefficients de diffusions et les énergies d'activation.

Les études actuelles sont néanmoins fortement bridées par la limite en température du système de chauffage conventionnel et aussi gênées par sa nature (chauffage « lent » et imprécis, problèmes de modifications de la stœchiométrie de UO<sub>2</sub> par interaction avec le creuset notamment). En conséquence, une nouvelle ligne de traitement thermique plus adaptée est en construction (projet L2PAON- Ligne Laser Pour l'Analyse Optimisée des matériaux Nucléaires). Elle est basée sur un chauffage laser permettant d'étendre fortement les possibilités d'analyse (température jusqu'à 2000°C, montées en température quasi instantanée, etc.). Cette ligne, décrite ci-après devrait être opérationnelle au 2e trimestre 2017.

#### 4.1. Genèse et calendrier

Depuis une dizaine d'années, le groupe est impliqué dans des programmes internationaux (ACTINET, F-BRIDGE) ou nationaux (PACEN, NEEDS) pour étudier les propriétés de transport des gaz rares dans le combustible  $UO_2$ , mais aussi dans d'autres matériaux d'intérêt du nucléaire (matrices de confinement de déchets, SiC, etc.). Nous offrons ainsi un moyen d'analyse quasi unique et performant des gaz rares relâchés en température par les matériaux étudiés. Dans ce cadre, l'équipe RADEN collabore particulièrement avec le CEMTHI Orléans et le Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles (LLCC) du CEA Cadarache, notamment autour de la thèse de M. Gérardin débutée en 2015. Le récent (automne 2015) renforcement du groupe par un CR2, accompagné de la Chaire d'Installation obtenue ont permis le financement d'une évolution majeure de la ligne matériaux nucléaires (projet L2PAON décrit ci-après) qui permettra d'ajouter encore plus de dynamisme et d'excellence à l'activité *Gaz Rares dans les Matériaux Nucléaire*. Sont listées ci-dessous les publications notables du CENBG liées à l'activité discutée.

*P. Garcia, E. Gilibert, G. Martin, G. Carlot, C. Sabathier, T. Sauvage et al., "Helium behaviour in  $UO_2$  through low fluence ion implantation studies", Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 327 (2014) 113.*

*Z. Talip, T. Wiss, E.A. Maugieri, J.-Y. Colle, P.-E. Raison, E. Gilibert et al., "Helium behaviour in stoichiometric and hyper-stoichiometric  $UO_2$ ", J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 1265.*

*F. Linez, E. Gilibert, A. Debelle, P. Desgardin, M.-F. Barthe, "Helium interaction with vacancy-type defects created in silicon carbide single crystal", J. Nucl. Mater. 436 (2013) 150.*

*A. Ozgumus, E. Gilibert, N. Dacheux, C. Tamain, B. Lavielle, "Study of radiogenic helium diffusion in the  $\beta$ -thorium phosphate diphosphate ceramic", J. Nucl. Mater. 373 (2008) 112.*

*A. Michel, "Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles", Thèse de Doctorat, Université de Caen Basse-Normandie (2011)*

#### 4.2. État de l'art

La plateforme PIAGARA permet la mesure précise de quantités de gaz rares aussi basses que  $10^7$  atomes, ce qui en fait en soi un outil quasi unique au monde. De plus nous sommes la seule équipe spécialisée dans l'analyse spectroscopique des gaz rares à avoir développé une activité tournée vers les matériaux nucléaires.

#### 4.3. Ressources et moyens

3 physiciens/chimistes du CENBG permanents (E. Gilibert, D. Horlait et B. Lavielle) correspondant à un total de 1,5 ETP. 1 IR et 1 AI (CDD termine en 2017) fortement impliqués dans les travaux.

Financement d'une nouvelle ligne d'analyse (projet L2PAON) majoritairement par une bourse « Chaire d'Installation » de 110 k€ accordée par l'IDEX de Bordeaux au nouvel entrant CR (D. Horlait) pour la période 2016-2019 ainsi que par des financements réguliers du CEA (encours de 35k€). Des financements par le programme NEEDS-Matériaux sont aussi régulièrement obtenus (TRANS-COMB ; ClrCombUra ; ENDISIRC) pour quelques milliers d'euros annuels. L'activité dépend aussi des financements de base octroyés par l'IN2P3 (de l'ordre de 4 à 5k€ annuels pour cette activité).

#### 4.4. Réalisations techniques

Les mesures par TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) au CENBG sont réalisées sur une partie de la plateforme PIAGARA constituée de deux fours ( $T_{max}$  850 et 1350°C), d'outils de traitement des gaz et de deux spectromètres de masse à secteur magnétique, le tout sous ultravide.

Sur la période 2016-2018, une nouvelle ligne de traitement thermique développée spécifiquement pour les matériaux d'intérêt du nucléaire sera construite et mise en service (projet L2PAON, financement décrit plus haut). Cette ligne sera articulée autour d'une chambre où pourront être placés plusieurs échantillons (ouvrant donc la possibilité d'étudier plusieurs échantillons par jour contre un seul actuellement). Le chauffage de l'échantillon sera réalisé par un laser continu de puissance  $\geq 300$  W dont le faisceau sera travaillé par un jeu de lentille pour chauffer de manière homogène l'échantillon et la température sera suivie par pyrométrie. Ceci permettra d'accroître les possibilités d'études en température (objectif  $T \geq 2000^\circ C$  pour  $UO_2$ , chauffage quasi instantané et homogène), mais aussi d'améliorer la précision en température (pyrométrie). Pour des questions pratiques et réglementaires, la cellule échantillon sera connectée à sa propre ligne ultravide de traitement de gaz permettant le prélèvement, fractionnement et transfert des gaz émis ainsi que le piégeage des espèces indésirables ( $O_2$ ,  $N_2$  etc.). La réalisation de la ligne L2PAON se fera grâce aux services techniques du CENBG (Etude thermique et conception de la chambre par le bureau d'études; bâti et supports par

l'atelier de mécanique; régulations, automatisations et asservissements par le service d'instrumentation).

#### 4.5. Auto-analyse SWOT

Forces: Équipe spécialiste des gaz rares disposant de moyens d'analyses très performants et adaptés à la thématique de recherche; équipe renforcée récemment; bons financements (récent); collaborations pérennes sur plusieurs années (LLCC, CEMHTI).

Faiblesse: Longue chaîne d'expérimentations (préparations, irradiation, recuits, caractérisations pré- et post irradiation). L'installation PIAGARA demande beaucoup d'entretien pour maintenir la qualité des mesures par rapport à la taille de l'équipe « technique » (1 IR + 1 CDD AI terminé en septembre 2017).

Opportunité: Secteur porteur (nombre de matériaux voués à évoluer dans les réacteurs Gen II à IV) comme montré par les nombreux matériaux candidats déjà étudiés (SiC, UC, W, Mo). Outils utiles pour répondre à des demandes d'analyse dans et en dehors du nucléaire.

Menaces: Machines vieillissantes (eg. spectromètres années 70-80), difficulté de réparation et donc obligation d'évolution (coût, temps).

### 5. Comportement sous irradiation des carbures (SiC et B<sub>4</sub>C)

Ce projet regroupe les études du comportement de SiC et de B<sub>4</sub>C utilisés dans les réacteurs nucléaires de 2<sup>ème</sup> génération (REP) et/ou envisagés dans ceux de 4<sup>ème</sup> génération (principalement RCG et RNR-Na, voire réacteur à fusion).

Le projet SiC consiste à étudier les effets liés à l'irradiation aux ions gaz rares au sein du matériau SiC d'intérêt pour la fission et la fusion nucléaire. Les concepts de réacteurs nucléaires du futur (GenIV et Fusion Magnétique) supposent un saut technologique en terme de matériaux afin d'atteindre des rendements supérieurs. Ces derniers seront soumis à des conditions d'irradiation et de température accrues par rapport aux réacteurs nucléaires actuels. Ajoutons que depuis l'accident de Fukushima, les céramiques réfractaires telles que SiC sont également envisagées pour améliorer la sûreté au sein des réacteurs actuels (génération II et III) par exemple, sous forme de gaine pour le combustible ou de dépôt sur les matériaux environnants. Outre la résistance à l'irradiation et aux très hautes températures, la résistance à l'oxydation et la capacité de rétention de produits de fission, notamment gazeux et à haute fluence, sont autant de caractéristiques cruciales qui nécessitent d'accumuler des données expérimentales. La démarche adoptée à Lyon pour étudier ces effets repose sur l'utilisation d'accélérateurs de particules qui présentent l'avantage de permettre le contrôle des conditions d'irradiation (fluence, nature de l'espèce irradiante, température d'irradiation, etc...) mais aussi la mise en œuvre de techniques d'analyses par faisceaux d'ions (RBS, ERDA, PIXE, NRA); méthodes puissantes au service du suivi des phénomènes générés par l'irradiation. Le couplage de ces techniques avec la microscopie électronique (MEB et MET) réalisée auprès du service commun de l'UCBL CTμ (dirigé par S. Gavarini depuis 2011, membre du groupe ACE), permet une caractérisation chimique, structurale et microstructurale des matériaux étudiés.

Les productions scientifiques attendues en lien avec cette thématique sont de 1 à 2 publications/an dans des revues internationales avec comité de lecture, 1 à 2 participations/an à des congrès internationaux, et 1 thèse tous les 3 ans depuis 2007 (dernière en date démarrée en octobre 2016).

Le carbure de bore B<sub>4</sub>C est majoritairement utilisé comme absorbant neutronique dans l'industrie nucléaire. Dans les REP français, il constitue actuellement l'un des deux absorbants placés dans les barres de commandes (l'autre absorbant étant l'alliage ternaire A.I.C.). Il est d'ailleurs considéré comme absorbant noir de par la très grande valeur de la section efficace du <sup>10</sup>B aux neutrons thermiques (3850 barns). Dans les réacteurs Phénix et Superphénix de technologie RNR-Na, le carbure de bore était le seul absorbant utilisé. Les raisons de ce choix résident en deux points: (i) l'excellente stabilité chimique de ce matériau –que ce soit en contact avec l'inox (matériau de la gaine) ou avec le sodium-, et (ii) la température de fusion élevée de cette céramique (2450°C) répondant ainsi à un critère de sûreté en cas d'accident du cœur. Le carbure de bore a été également choisi comme absorbant du prototype ASTRID (*Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration*) qui doit démontrer la viabilité industrielle de la filière RNR-Na en tant que réacteurs nucléaires de 4<sup>ème</sup> génération.



Le carbure de bore a été beaucoup étudié depuis les années 80 jusqu'à la fin des années 90 et l'arrêt définitif de Superphénix. Les études portaient alors quasi-exclusivement sur le vieillissement du carbure de bore sous irradiation neutronique ainsi que sur le comportement de l'hélium formé par la réaction nucléaire  $^{10}\text{B}(n,^4\text{He})^7\text{Li}$ . La migration de cet élément est complexifiée par la propension de l'hélium à former des bulles qui font gonfler le matériau, le fragilisent et finalement créent des fissurations réduisant fortement sa durée de vie. Depuis les années 2010 et la poussée de la technologie RNR-Na en tant que filière industrielle possible pour le futur, la recherche sur le carbure de bore a repris. Cette recherche est motivée par des conditions d'irradiation qui seront plus pénalisantes dans ASTRID ainsi que par la volonté de comprendre fondamentalement les mécanismes de vieillissement sous irradiation de cette céramique. Pour l'instant, la relative bonne stabilité du carbure de bore sous irradiation (comparé, par exemple, au carbure de silicium qui se déstructure rapidement) n'est pas comprise et pourtant nécessaire afin d'extrapoler la durée de vie de ces céramiques dans les futurs RNR-Na. Il apparaît désormais certain que la structure cristallographique particulière du carbure de bore (icosaèdres reliés entre eux par des chaînes tri-atomiques) joue un rôle primordial. L'enjeu du projet consiste donc à appréhender les mécanismes d'endommagement de cette structure sous des conditions contrôlées d'irradiation et de température. En cela, l'utilisation de différents accélérateurs de particules de l'IN2P3 et des partenaires tels que le CEA se révèle primordial. Il est en effet possible de paramétrer chaque expérience en terme de nature d'ions incidents, d'énergie, de fluence d'irradiation. Les moyens d'analyse (MEB, MET, Raman) sont disponibles et peuvent être utilisés, pour certains, en même temps que l'irradiation (*in situ*). Par exemple, la plateforme de JANNuS-Orsay a été utilisée avec succès dans ce projet pour suivre, par MET *in situ*, l'évolution microstructurale sous irradiation d'ions Or (régime d'endommagement balistique). Les différentes étapes d'endommagement ont ainsi pu être mises en évidence jusqu'au seuil d'amorphisation du  $\text{B}_4\text{C}$ . Des expériences d'irradiations dans d'autres configurations, notamment en régime électronique, sont menées et doivent être poursuivies pour compléter les connaissances acquises jusqu'ici.

### 5.1. Genèse et calendrier

Le projet sur SiC a pour prédécesseur deux autres projets parents qui portaient sur le nitrure de titane (1 thèse sur la période 2007-2010) et le carbure de titane (1 thèse sur la période 2010-2013). Elles ont été suivies en 2013 par une thèse focalisée principalement sur le comportement du xénon dans SiC dans un contexte appliqué essentiellement à la fission nucléaire avec un volet portant sur le comportement de l'hélium dans SiC qui sera poursuivi dans le cadre de la thèse qui démarre en octobre 2016 et dans laquelle d'autres aspects communs à la fission et à la fusion seront traités. Les membres du groupe ACE impliqués dans cette thématique « céramiques nucléaires » ont développé au fil des années une certaine expertise du domaine, notamment sur le plan expérimental. En ce qui concerne les étapes à franchir, il pourrait être intéressant de créer des collaborations avec des équipes présentant une compétence reconnue en termes de modélisation (Dynamique Moléculaire) afin d'établir des corrélations entre résultats expérimentaux et calculs théoriques.

Le projet  $\text{B}_4\text{C}$  a été proposé et financé dans le cadre du grand défi interdisciplinaire NEEDS (PF Matériaux) en 2013 sous la forme d'une collaboration tripartite entre l'IPNL (IN2P3), le CEA Saclay et le SPCTS à Limoges. Ce projet a été reconduit jusqu'en 2015 puis est devenu, en 2016, un projet structurant de NEEDS-PF Matériaux en intégrant d'autres partenaires (Ecole Polytechnique notamment). En parallèle de l'étude NEEDS, des travaux sont effectués en collaboration avec le CEA/DEN/DMN/SRMA dans le cadre d'une co-direction de thèse afin de contribuer à la compréhension des mécanismes de diffusion d'He dans  $\text{B}_4\text{C}$  (coefficient de diffusion premiers stades de germination des amas).

J. Baillet, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, V. Garnier, M. Gherrab, L. Deroncourt, C. Peaucelle, X. Jaurand, S. Cardinal, A. Duranty, C. Bernard, R. Rapegno and T. De Echave, *accepted for publication with minor revision to the Journal of European Ceramic Society* (2016), Ref n° JECS-D-16-00244

S. Gavarini, N. Millard-Pinard, V. Garnier, M. Gherrab, J. Baillet, L. Deroncourt, C. Peaucelle, X. Jaurand and T. Douillard, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 356-357 (2015) 114-128

M. Gherrab, V. Garnier, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41 (2013) 590-596

R. Bes, Y. Pison, N. Millard-Pinard, S. Gavarini, M. Freyss, *Physical Review B* 87, 024104 (2013), DOI: 10.1103/PhysRevB.87.024104

R. Bes, C. Gaillard, N. Millard-Pinard, S. Gavarini, P. Martin, S. Cardinal, C. Esnouf, A. Malchère, A. Perrat-Mabilon, J. Nucl. Mater., 434 (2013) 56–64  
 R. Bes, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, A. Perrat-Mabilon, C. Peaucelle, T. Douillard, Journal of Nuclear Materials 427 (2012) 415-417  
 Thèse de M. Gherrab, Université de Lyon, 2013  
 G. Victor, Y. Pipon, N. Béreard, N. Toulhoat, N. Moncoffre, N. Djourelou, S. Miro, J. Baillet, N. Pradeilles, O. Rapaud, A. Maître, D. Gosset, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Volume 365, Part A, (2015), 30  
 D. Gosset, S. Miro, S. Doriot, G. Victor, V. Motte Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B 365 (2015) 300-304  
 V. Motte, D. Gosset, S. Miro, S. Doriot, S. Surble, N. Moncoffre, EPJ Nuclear Sci. Technol. 1, (2015) 16  
 D. Gosset, S. Miro, S. Doriot, N. Moncoffre, Journal of Nuclear Materials 476 (2016) 198

## 5.2. État de l'art

Dans le cas du SiC, une recherche bibliographique rapide sur les 5 dernières années permet de se rendre compte de l'engouement autour de ce matériau pour des applications dans les réacteurs nucléaires du futur et sous différentes formes. L'utilisation de ce matériau en réacteur sous forme de gaine par exemple a donné lieu à plusieurs dépôts de brevets parmi lesquels on peut citer le concept américain Triplex [1] et le concept français Sandwich [2]. Ce matériau est également envisagé pour servir dans les réacteurs de génération IV de type VHTR (Very High Temperature Reactor) puisqu'il entre dans la composition du combustible TRISO (pour TRistructural ISotropic). Ce dernier concept revêt un enjeu particulier puisqu'il devra permettre la co-génération d'hydrogène, sujet suscitant un grand intérêt de la part des américains notamment. Beaucoup d'études récentes à l'internationale portent sur l'utilisation du matériau SiC dans les réacteurs à Fusion (face au plasma, couvertures tritigènes, divertor), notamment en perspective du projet DEMO, qui fera suite au projet ITER. Précisons enfin que le matériau SiC, de par ses propriétés remarquables, est utilisé dans de nombreux domaines impliquant des conditions extrêmes que ce soit pour l'aéronautique ou l'électronique de puissance.

En ce qui concerne les RNR-Na, la France s'est positionnée clairement comme leader dans la recherche associée. Au plan national, les absorbants sont un enjeu important pour le CEA qui fait partie intégrante du projet dans le cadre de NEEDS. Le carbure de bore est le matériau absorbant de référence, dont l'étude est l'objet d'un projet dit structurant au sein du PF NEEDS Matériau.

[1] H. Feinroth, B.R. Hao, Multi-Layered Ceramic Tube for Fuel Containment Barrier And Other Application In Nuclear And Fossil Power Plants, Brevet WO 2006/076039, 2006.

[2] M. Zabiego, C. Sauder, C. Lorette, P. Guedeney, Tube multicouche amélioré en matériau composite à matrice céramique, gaine de combustible nucléaire en résultant et procédé de fabrication associés. Brevet déposé auprès de l'INPI le 01/08/2011.

## 5.3. Ressources et moyens

Ressources humaines :

IPNL/SiC : 2 permanents (S. Gavarini/ N. Millard-Pinard) – 2 doctorants IPNL (J. Baillet 2013-2016 et L. S. Escobar (2016-2019) correspondant à 3 ETP

IPNL/B4C : 4 permanents (N. Toulhoat / N. Moncoffre / N. Béreard / Y. Pipon) – 1 doctorant IPNL (G. Victor 2013 – 2016), 1 doctorant en co-direction avec le CEA (V. Motte 2014-2017) correspondant à 2,5 ETP

3 ingénieurs à temps partiel des services Faisceaux d'Ions et Mécanique sur ce projet

Ressources financières :

Crédit alloués dans le cadre de l'appel d'offre de la FR FCM (Fusion) pour le projet SiC : 3 k€. L'origine des fonds est le suivant : dotation sur projets du CNRS (subvention d'état notifiée à la FR-FCM en début d'année) et d'autre part de crédits EUROfusion 2015 justifiés en 2016 (WPEDU, paiement au CEA prévu normalement en septembre prochain).

Crédits NEEDS alloués à l'IPNL sur le projet B<sub>4</sub>C :

2013	2014	2015	2016
13275 €	9 000€	10 000€	15 000€

## 5.4. Réalisations techniques

Une refonte de la chambre d'implantation de l'implanteur ionique IMIO400 est en cours de réalisation. Cette nouvelle chambre permettra un meilleur contrôle du faisceau (intensité, position, balayage, etc...) et permettra également de réaliser des implantations à froid (mise en place d'un doigt froid, azote liquide) et à haute température (jusqu'à 1000°C, voire plus, contre 600°C actuellement

atteignable). D'autre part, la spectroscopie Raman est une technique majeure pour l'étude de l'endommagement structural. Il est envisagé d'acquérir cet équipement à l'IPNL.

### 5.5. Auto-analyse SWOT

Les faiblesses sont liées au vieillissement de l'accélérateur 4 MV de l'IPNL.

Les menaces sont venues en partie du devenir du programme NEEDS du CNRS au-delà de 2017.

## 6. Fondamentaux de l'interaction ion-matière : effets de synergie entre contributions balistiques et électroniques du dépôt d'énergie des projectiles

Le transfert d'énergie des particules chargées dans les solides se décompose entre collisions balistiques, dominantes à basse vitesse (typiquement lorsque l'énergie cinétique est inférieure à  $0.1 \text{ MeV.uma}^{-1}$ ), et les effets d'excitation électroniques, dominantes à grande vitesse (énergie supérieure à  $1 \text{ MeV.uma}^{-1}$ ). Les mécanismes primaires des interactions sont bien connus, et correspondent au transfert d'énergie du projectile aux atomes et aux électrons, respectivement, et conduisent à la création de défauts cristallins, à des changements de phases, voire à un recuit des défauts produits. *A contrario*, les effets combinant les deux types de ralentissement sont totalement méconnus. Ils peuvent cependant conduire *a priori* à des effets additifs sur l'endommagement produit, ou au contraire, donner lieu à une compétition entre les mécanismes de recombinaison des défauts, susceptibles de modifier l'endommagement final du solide considéré. Ce sujet connaît un intérêt nouveau depuis peu, du fait de nouvelles possibilités offertes par la modélisation par simulation numérique de la perte d'énergie électronique, d'une part, et la possibilité de réaliser expérimentalement des irradiations en double faisceau, d'autre part. Ces nouvelles possibilités intéressent à la fois les aspects fondamentaux de l'interaction ion-matière, et potentiellement les applications relatives à la tenue sous irradiation des solides irradiés, dont les matériaux pour le nucléaire.

Les premières études conduites sur plusieurs céramiques différentes d'intérêt nucléaire (zircone cubique  $\text{ZrO}_2$ , oxyde de magnésium  $\text{MgO}$ , carbure de silicium  $\text{SiC}$  et le pyrochlore  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) ont comparé les effets de l'endommagement lors d'une séquence d'irradiation séquentielle (i) avec des ions de basse énergie (processus balistiques), puis (ii) la post irradiation avec des ions de grande énergie (processus électroniques), avec le cas où les deux irradiations sont conduites de manière simultanée (les deux faisceaux bombardent simultanément le solide). Pour ce qui concerne la zircone  $\text{ZrO}_2$  et le pyrochlore  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , les endommagements sont simplement additifs, l'endommagement final du solide étant la somme des endommagements séparés de deux contributions électronique et balistique. Les cas de  $\text{MgO}$  et de  $\text{SiC}$  sont en revanche spectaculaires : le ralentissement électronique conduit à un recuit très prononcé de l'endommagement provenant de la contribution balistique du ralentissement. La découverte de cet effet dit de synergie, ouvre la voie vers de très nombreuses expériences nécessaires pour traquer les conditions nécessaires à ce recuit sous irradiation. Les expériences les plus récentes, conduites sur du carbure de silicium (matériau pour lequel l'effet est le plus prononcé), montrent par spectroscopie Raman que le seul effet des collisions balistiques produit une amorphisation totale du solide. L'irradiation subséquente avec des ions de grande énergie n'est pas efficace pour conduire à une recristallisation. *A contrario*, l'irradiation en double faisceau montre la suppression de l'amorphisation, la perte d'énergie électronique étant capable d'induire un recuit partiel des défauts ponctuels et des amas de défauts produits par les collisions balistiques : la région endommagée du cristal présente uniquement la formation de dislocations.

Ce thème de recherche nouveau est clairement très prometteur. De très nombreuses questions restent en suspens, notamment quant aux mécanismes mêmes de ces effets synergétiques. Les premières observations indiquent notamment que l'effet de double faisceau semble d'autant plus prononcé que le solide considéré est peu sensible au ralentissement électronique pur. A terme la compréhension approfondie des mécanismes ouvre la voie vers la synthèse de matrices aux propriétés améliorées capable de réduire intrinsèquement les effets de l'irradiation, *via* le couplage entre les deux types de processus de dépôt d'énergie.

### 6.1. Genèse et calendrier

Ce projet est récent. Les premiers travaux datent de 2013. Ils font l'objet de demandes de temps de faisceaux dans le cadre d'appels à projets du réseau EMIR (temps de faisceau auprès de JANNuS

Saclay) et font l'objet d'une collaboration scientifique entre le groupe PCI du CSNSM et JANNuS Saclay (CEA/DEN/DMN/SRMP).

Principales publications :

*L. Thomé, A. Debelle, F. Garrido, P. Trocellier, Y. Serruys, G. Velisa, S. Miro, Applied Physics Letters 102, 141906 (2013)*

*L. Thomé, G. Velisa, A. Debelle, S. Miro, F. Garrido, P. Trocellier, Y. Serruys, Nuclear Instruments & Methods B 326, 219 (2014)*

*W.J. Weber, D.M. Duffy, L. Thomé, Y Zhang, Current Opinion in Solid State and Materials Science 19, 1 (2015)*

*L. Thomé, G. Velisa, S. Miro, A. Debelle, F. Garrido, G. Sattonnay, S. Mylonas, P. Trocellier, Y. Serruys, Journal of Applied Physics 117, 105901 (2015)*

## 6.2. État de l'art

Il s'agit d'un sujet d'actualité, particulièrement brûlant, pour lequel la concurrence est potentiellement mondiale (Etats-Unis, Japon, Inde et Chine notamment). Cependant les moyens expérimentaux nationaux sont en pointe, bien que situés hors du périmètre de l'IN2P3 (JANNuS-Saclay, faisant partie du GIS JANNuS avec le CSNSM). La taille du groupe travaillant sur le sujet est toutefois critique.

## 6.3. Ressources et moyens

Ressources humaines : 4 physiciens/chimistes du CSNSM permanents (A. Debelle, F. Garrido, G. Sattonnay, L. Thomé) correspondant à 0.5 ETP uniquement.

Ressources financières : ce projet intégralement supporté sur le soutien de base du CSNSM. Le coût actuel est de l'ordre de 10 KEuros par an (missions, conférences), sachant que le temps de faisceau octroyé auprès du JANNuS Saclay n'est pas facturé au CSNSM (collaboration CSNSM-SRMP JANNuS Saclay).

## 6.4. Auto-analyse SWOT

Faiblesses : taille des équipes trop restreintes (Orsay et Saclay) ; difficulté de financer cette thématique très fondamentale ;

Opportunités : l'effet fondamental le plus nouveau dans le domaine de l'interaction ion-matière depuis l'obtention de faisceaux d'agrégats accélérés au lieu des années quatre-vingt-dix : il faut impérativement être présent scientifiquement, des publications à haut facteur d'impact étant notamment attendues ;

Menaces : possibilités de recrutement CNRS faible (sections 15) car profils éloignés du centre de gravité de ces deux sections.

# 7. Dosimétrie et effets des rayonnements ionisants à l'échelle moléculaire

Les recherches dans ce domaine portent sur l'étude fondamentale des modifications chimiques et de la fluorescence induites dans des matériaux organiques et/ou d'intérêt biologique sous rayonnements ionisants. Ces études trouvent des applications directes dans le domaine de la dosimétrie médicale X et de la hadronthérapie (radiothérapie sous faisceau d'ions). L'interaction des rayonnements ionisants avec la matière à l'échelle moléculaire se heurte toujours à des verrous scientifiques sur la compréhension des phénomènes liés au dépôt de dose, au transfert d'énergie et aux mécanismes physico-chimiques qui vont induire une modification chimique et/ou une désexcitation par émission de fluorescence. Ces études fondamentales trouvent également des applications directes dans le domaine de la micro-dosimétrie.

## 7.1. Genèse et calendrier

(i) Nos recherches fondamentales ont conduit au développement d'une dosimétrie X innovante. L'originalité de notre approche repose en particulier sur la prise en compte de l'aspect temporel de la dissipation de l'énergie déposée. La fluorescence radio-induite résulte de la superposition de deux émissions dont l'origine physico-chimique est différente. La première, dite « prompte », est analogue à la fluorescence induite par des photons UV. La seconde, dite « différée », est caractéristique de l'action des rayonnements corpusculaires à haut transfert linéique d'énergie (électrons, ions). Cette seconde émission est due aux états singulets résultant de l'interaction bimoléculaire d'états triplets dans les zones de fort dépôt d'énergie. Les recherches fondamentales menées dans le cadre de trois thèses (M. Munier, T. Sohier, M. Torres) ont conduit au développement d'une dosimétrie X innovante basée sur

des mesures de fluorescence en coïncidence. Cette activité a conduit au dépôt d'un brevet français, étendu à l'Europe et au niveau mondial (Amérique du nord, Asie) [Jung J.M., Sohier T., Munier M., Torres M., Barillon R. « Procédé de détermination de la dose d'irradiation déposée dans un scintillateur par un rayonnement ionisant et dispositif associé. ». Brevet français 1000127870 déposé en 2011, extension internationale en 2012 sous le numéro 1855804 / Numéro de demande PCT : PCT/EP2012/071085. Publication internationale et divulgation en avril 2013], suivie d'un projet de maturation financé par la Satt Conectus Alsace et de la création d'une start-up (Société Fibermetrix) avec laquelle l'IPHC a signé une convention de collaboration. Cette technique innovante a également montré tout son potentiel de dosimétrie en hadronthérapie lors d'essais au HIMAC (Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba, Japan) du NIRS (National Institute of Radiological Sciences) en montrant une meilleure résolution en énergie que les chambres d'ionisation conventionnellement utilisées pour calibrer les faisceaux d'ions destinés à l'irradiation des patients. De nombreux essais cliniques ont également eu lieu dans les domaines de la tomodensitométrie X et de la radiothérapie (cancers du col de l'utérus et de la prostate). Un second brevet est en cours de dépôt au niveau français.

Afin de comprendre et d'exploiter toutes les potentialités de cette nouvelle technique nous prévoyons une étude systématique de scintillateurs organiques existants (oxazoles, oxadiazoles) avec tous les types de rayonnements : rayons X médicaux, rayonnements alpha et protons, ions lourds, neutrons. Après cette première étape, une seconde étape permettra d'étudier la fluorescence de cellules ou rendues scintillantes afin d'en déduire la dose totale déposée et de corrélérer celle-ci aux dégâts moléculaires infligés, voire aux effets létaux à plus long terme.

(ii) En parallèle, nous avons étudié de façon systématique, et les rendements de modifications chimiques dans des polymères modèles (polycarbonate PC, polyéthylène téréphtalate PET, polycarbonate d'allyl diglycol PADC), et les rendements de production des radicaux hydroxyles créés lors de la radiolyse de l'eau, en fonction du Z et de l'énergie de différents ions. Ces études fondamentales ont des implications directes dans le domaine de la micro-dosimétrie.

L'étude sur les polymères se fait en étroite collaboration avec l'Université de Kobe et le NIRS de Chiba. Nous avons accumulé une banque de données unique sur les sections efficaces de ruptures de liaisons chimiques pour des ions allant de H à Xe avec des transferts d'énergie linéique (TEL) variant de 10 à 12 000 KeV.µm<sup>-1</sup>. Ces polymères montrent des comportements radicalement différents sous irradiation ionique ; décroissance ou augmentation ou invariabilité des rendements de modifications chimiques en fonction du TEL. Nous avons été en mesure de simuler ces données expérimentales avec des modèles du dépôt radial de dose déposée par les électrons secondaires créés par l'ion incident. L'étude sur le PADC, le détecteur solide de traces nucléaires le plus utilisé au monde, montre cependant l'insuffisance d'une telle approche pour certains polymères et la nécessité de coupler ces modèles avec l'effet de la radio-oxydation à partir de données expérimentales obtenues en faisant varier la pression en oxygène. Cette nouvelle approche est développée dans le cadre d'une thèse en cotutelle avec l'Université de Kobe (débutée en mars 2015). Nous pensons ainsi mettre en évidence des frontières, en terme de dépôt d'énergie, au delà des quelles les mécanismes de formation de modifications chimiques deviennent spécifiques aux ions.

Le travail sur les rendements de Production des radicaux HO° rentre dans le cadre d'une large étude menée en collaboration avec le Laboratoire d'Etudes des Eléments Légers, et le Laboratoire Interactions, Dynamique et Laser de l'Institut Rayonnement-Matière de Saclay (CEA-CNRS) et le Laboratoire de Radio Toxicologie du CEA de Bruyères-le-Châtel. Ce projet, financé dans les appels d'offres Plan Cancer 2012 et Faidora 2014, a l'ambition de localiser et quantifier, en temps réel dans des cellules, la formation des radicaux HO° produits par des rayonnements d'intérêt en radiothérapie et en radioprotection (g, H<sup>+</sup> et α). La connaissance de la distribution spatio-temporelle de ces espèces radicalaires dans les cellules constitue la clé de la compréhension de l'efficacité des traitements de radiothérapie et des problèmes liés aux effets des faibles doses en radioprotection. Notre tâche dans ce projet consiste à étudier la cinétique et les rendements de formation des radicaux hydroxyles produits par des faisceaux de particules (H et He) de faibles énergies. En collaboration avec l'Institut ICube de Strasbourg, nous avons développé un système d'extraction de faisceau H et He sur leur accélérateur Van de Graaff 4 MV, associé à des mesures in situ de l'absorption UV-visible (en continu) et de la fluorescence (en continu et résolue en temps). Ces nouveaux développements associés aux anciens travaux réalisés sur cette ligne vont nous permettent de disposer d'une plateforme unique pour étudier la cinétique de formation d'espèces radicalaires et leur réactivité vis à vis d'espèces

moléculaires en solution aqueuse, sur une échelle de temps allant de la nanoseconde à la microseconde. De telles études constituent toujours un défi technologique et scientifique. En utilisant la technique du scavenging (capture des radicaux HO° par une sonde chimique de type coumarine) sur cette plateforme, les rendements de production des radicaux HO° ont pu être déterminés, pour la première fois, pour des énergies de H et He de 1 à 3 MeV pour des temps de capture allant de la ns à la ms.

(iii) Forts de notre expérience sur l'interaction des ions avec la matière organique à l'échelle moléculaire, nous débutons une étude systématique sur la radiolyse d'acides aminés et de protéines en solution aqueuse et sous forme de films pour les protéines (thèse débutée en 2015). Les protéines sont l'un des principaux constituants de la cellule, avec un pourcentage massique bien plus élevé que l'ADN. Elles sont donc fortement impactées par les rayonnements ionisants lors d'une radiothérapie ou d'une contamination par un agent radioactif. Or il n'existe à l'heure actuelle quasiment aucune donnée expérimentale sur les sections efficaces de modifications chimiques de ces biomolécules sous irradiation ionique en fonction des caractéristiques du faisceau d'ions (masse, énergie). Nous voulons également étudier le rôle de l'eau et de l'oxygène sur les sections efficaces de modifications chimiques de ces biomolécules.

Notre choix est aussi maintenant d'allier systématiquement l'expérience à la simulation des phénomènes. Pour la partie simulation nous avons débuté une collaboration étroite avec le groupe RAMSES de l'IPHC et le CENBG (S. Incerti) spécialisés dans le développement de code Monte Carlo type Géant 4. La confrontation de la simulation aux données expérimentales précises obtenues sur des petites molécules comme les acides aminés permettra d'améliorer les codes de calcul pour prédire les modifications à l'échelle moléculaire.

Toutes nos études sur les polymères modèles et les biomolécules se retrouvent dans notre projet « Matériaux Biologiques Structurés sous Faisceau alpha-proton. Effets primaires et dosimétrie temps réel » retenu dans le cadre du Plan Cancer (octobre 2016 à septembre 2018), toujours en collaboration avec une équipe du CEA – Saclay. L'ensemble de nos activités liées à l'hadronthérapie se fait maintenant dans le cadre d'une collaboration renforcée avec le NIRS de Chiba. Notre projet *Radiation damage mechanism at molecular level approached with physicochemical technologies* a été lauréat (juin 2015) de l'appel d'offre *New International Open Laboratory (IOL)\** piloté par le NIRS en collaboration également avec l'Université de Kobe et un groupe du Japan Atomic Energy Agency. Nous aurons ainsi régulièrement accès au Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba (HIMAC) qui traite près de 1000 patients par an par hadronthérapie.

\*« *The new IOL is intended to support free-minded research activity through active interactions with researchers abroad, and to develop seeds for high-level studies on innovative ideas in radiological sciences (<http://www.nirs.go.jp/ENG/international/iol/index.html>)* ».

Mori, Y., Yamauchi, T., Kanasaki, M., Hattori, A., Matai, Y., Matsukawa, K., Oda, K., Kodaira, S., Kitamura, H., Konishi, T., Yasuda, N., Tojo, S., Honda, Y. & Barillon, R. (2012), *Applied Physics Express* 5, 086401

Raffy Q., Buisson D.-A., Cintrat J.-C., Rousseau B., Pin S., and Renault J. P., *Angewandte Chemie*, 124, 3014–3017, 2012  
Sohier, T., Munier, M., Torres, M., Sayeh, A., Jung, J., Choquet, P. & Barillon, R. (2012), *Proceedings of the 25th Annual Congress of the European-Association-of-Nuclear-Medicine (EANM), Milan (Italie), 27-31 octobre 2012. European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging* 39: S505-S506

Yamauchi, T., Mori, Y., Morimoto, A., Kanasaki, M., Oda, K., Kodaira, S., Konishi, T., Yasuda, N., Tojo, S., Honda, Y. & Barillon, R. (2012), *Japanese Journal of Applied Physics* 51, 056301

Barillon, R., Mori, Y., Kanasaki, M., Yamauchi, T. & Yasuda, N. (2013), *Radiation Measurements* 50, 38-42

Mori, Y., Yamauchi, T., Kanasaki, M., Hattori, A., Oda, K., Kodaira, S., Konishi, T., Yasuda, N., Tojo, S., Honda, Y. & Barillon, R. (2013), *Radiation Measurements* 50, 97-102

Yamauchi, T., Matsukawa, K., Mori, Y., Kanasaki, M., Hattori, A., Matai, Y., Kusumoto, T., Tao, A., Oda, K., Kodaira, S., Konishi, T., Kitamura, H., Yasuda, N. & Barillon, R. (2013), *Applied Physics Express* 6, 046401

Yamauchi, T., Kaifu, S., Mori, Y., Kanasaki, M., Oda, K., Kodaira, S., Konishi, T., Yasuda, N. & Barillon, R. (2013), *Radiation Measurements* 50, 16-21

Munier M., T. Sohier, N. Muller, J.-M. Jung, F. Carbillet, S. Perlongo, P. Meyer, G. Noel, *Physica Medica* 30 (2014) 129

Barillon R., Yamauchi T., Mori Y., Raffy Q., (2015). *Radiation Measurements* 83, 1-4. Kusumoto T., Mori Y., Kanasaki M., Ueno T., Kameda Y., Oda K., Kodaira S., Kitamura H., Barillon R., Yamauchi T., *Radiation Measurements* 83, 59-62

Kusumoto T., Mori Y., Kanasaki M., Ikenaga R., Oda K., Kodaira S., Kitamura H., Barillon R., Yamauchi T. (2016). *Radiation Measurements* 87, 35-42

Brevet

Jung J.M., Sohier T., Munier M., Torres M., Barillon R. « Procédé de détermination de la dose d'irradiation déposée

dans un scintillateur par un rayonnement ionisant et dispositif associé. ». Ce brevet a été déposé au niveau français (INPI) le 24 octobre 2011 sous le numéro de soumission 1000127870 (Dossier de valorisation CNRS BFF 11P0786/SLE). Extension internationale (Europe, USA/Canada, Asie) effectuée à La Haye le 24 octobre 2012 sous le numéro 1855804 / Numéro de demande PCT : PCT/EP2012/071085. Publication internationale et divulgation en avril 2013.

Conférence invitée

Barillon R. (2014). *Chemical structure of heavy ion tracks in polymers*. 26<sup>th</sup> international conference on Nuclear Tracks in Solids, Kobe, Japan, September 15-19, 2014

## 7.2. Ressources et moyens

Ressources humaines IN2P3

- Groupe Radiochimie IPHC : 3 enseignants-chercheurs R. Barillon (Pr), J.M. Jung (Pr), Q. Raffy (MC), 2 IR (C. Galindo, P. Peaupardin), 1 AI (C. Hoffmann), 2 doctorants (N. Ludwig - Bourse doctorale débutée en 2015 ; T. Kusumoto - Co-tutelle avec Université de Kobe, débutée en 2015). 6,3 ETP jusqu'en 2018.
- Groupe RAMSES IPHC (modélisation Géant4): 1 enseignant-chercheur (N. Arbor) et 1 chercheur (Z. El Bitar). 0,3 ETP
- Collaboration avec le CENBG (modélisation Géant4 DNA) avec 1 chercheur (S. Incerti)

Ressources financières en cours

- Plan cancer octobre 2016- septembre 2018 : 114 k€
- New International Open Laboratory (IOL) 2015-2018, Programme du NIRS de Chiba. Accès au Heavy Ion Medical Accelerator et prise en charge des frais de missions (pour 2 à 4 personnes, 2 fois par an)

Financements obtenus dans les années précédentes

- SATT Conectus Alsace, valorisation d'un brevet (2013-2014) : 210k€
- Plan Cancer (2012- 2014) : 80 k€
- Faidora (2015) : 5 k€

Collaborations

- CEA (Saclay et Bruyère le Châtel)
- Fibermetrix (startup sur la dosimétrie)
- Université de Kobe, JP.
- NIRS (National Institute of Radiological Sciences), Chiba, JP.
- CENBG

## 7.3. Réalisations techniques

Nous avons développé une ligne d'irradiation propre sur un accélérateur Van de Graaff 4MV (ICUBE, Strasbourg) avec une sortie air pour irradier des liquides. Nous disposons de faisceaux H et He continus (avec balayage) ou pulsés ns. La ligne est dotée de techniques spectroscopiques pour le suivi des matériaux en ligne (spectroscopie infrarouge, UV-Visible, fluorescence, fluorescence résolue en temps). Un développement similaire est prévu sur le cyclotron Cyréc (H, 24 MeV).

## 8. Rendements radiolytiques et spéciation en radiochimie

L'ensemble des projets a pour but d'améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels sous irradiation soit en solution, classiquement appelée « radiolyse », soit à l'interface solide/solution. Les projets présentés ici se déclinent donc avec ce dénominateur commun associé à différents systèmes d'études et/ou de méthodologie. Ce projet a comme principal objectif la détermination des rendements d'espèces radiolytiques impliquées dans la spéciation de radionucléides sous rayonnement. Pour répondre à cet objectif, une collaboration entre SUBATECH et le cyclotron ARRONAX (Saint-Herblain, France) installé depuis 2008, a permis l'accès à des faisceaux alpha et proton de haute énergie. Il a fallu développer une dosimétrie spécifique pour ce type de faisceau afin de mesurer les rendements des espèces issues de la radiolyse de différentes solutions afin d'appréhender leur impact sur la spéciation de radionucléides d'intérêt et/ou sur les réactions à l'interface entre la solution irradiée et le solide d'intérêt. Ce projet peut donc se diviser en 5 parties : (1) La dosimétrie pour particule alpha de haute énergie, (2) Le rôle du dihydrogène en tant que produit radiolytique, (3) Le comportement des ions carbonates sous rayonnement, (4) La spéciation des radioéléments sous irradiation, (5) La corrosion radiolytique. Ces projets possèdent différents

domaines d'application en lien avec le nucléaire : le cycle du combustible à différentes étapes (réacteur (2,5), retraitement (3,4), stockage (2,3,5) mais aussi la médecine nucléaire (1,3).

### *(1) Dosimétrie alpha haute énergie*

Avant toute étude de radiolyse alpha haute énergie, les études dosimétriques autour des activités du cyclotron ARRONAX se sont révélées indispensables. Le développement du nucléaire et de ses applications dans les domaines du cycle du combustible ainsi qu'en médecine nucléaire nécessite en préalable de mieux comprendre les mécanismes fondamentaux de la radiolyse en milieux aqueux. L'utilisation conjointe du cyclotron du CEMHTI d'Orléans ainsi que du cyclotron ARRONAX de Nantes offre une occasion unique d'étudier les mécanismes fondamentaux de la radiolyse alpha de l'eau sur une large gamme d'énergie (de 6.7 à 62.1 MeV). L'étude des mécanismes fondamentaux de la radiolyse alpha nécessite au préalable d'évaluer précisément la dose déposée par le rayonnement dans le milieu de propagation. La dosimétrie dite de Fricke est le système le plus utilisé de part sa simplicité et sa fiabilité. Cependant, il n'existe pas de valeur de rendement radiolytique du  $\text{Fe}^{3+}$  ( $G(\text{Fe}^{3+})$ ) pour des énergies de faisceau alpha supérieures à 40 MeV. Afin de quantifier la dose déposée dans nos échantillons par le faisceau alpha fourni par le cyclotron ARRONAX ( $E=67$  MeV), cette étude a été menée d'abord pour des énergies connues ( $<45$  MeV) au cyclotron CEMHTI d'Orléans. Cette méthodologie a permis de développer une expérience de mesure in situ par spectrophotométrie d'absorption UV-Vis. Dans cette étude nous avons comparé les rendements radiolytiques du  $\text{Fe}^{3+}$  sur une large gamme d'énergie (6.7–62.1 MeV) pour des expériences ex situ et in situ.

### *(2) Impact de $\text{H}_2$ en tant que produit radiolytique*

#### *(2.1) $\text{H}_2$ produit de la radiolyse de l'eau*

Avant de pouvoir déterminer le rôle de l'hydrogène radiolytique dans les différents mécanismes à l'interface solide/solution il faut maîtriser sa production par radiolyse de l'eau. Ainsi, une thèse de doctorat a été proposée dont le sujet est la détermination du rendement radiolytique d' $\text{H}_2$  dans l'eau. La radiolyse de l'eau se décompose en 4 étapes successives en fonction du temps (primaire, pré-diffusionnelle, diffusionnelle et homogène) et, ainsi, différentes espèces radiolytiques sont formées. Ces espèces sont « quantifiées » par leur rendement radiolytique qui est le nombre de molécules formées ou disparues pour une énergie déposée de 100 eV ( $\text{molecules}/100 \text{ eV}=1.036 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ ). Un des produits de la radiolyse de l'eau nous intéresse plus précisément, il s'agit du dihydrogène gazeux. En effet, de nombreuses études ont été menées sur la mesure du rendement radiolytique primaire de l'hydrogène  $\text{GH}_2$  lors d'irradiation sous faisceau alpha pour lesquelles le Transfert d'Énergie Linéique (TEL) est peu élevée. La valeur de  $\text{GH}_2=0.43 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$  est acceptée par l'ensemble de la communauté. Les études à haut TEL (rayonnement alpha, ions lourds) qui ont été menées sur la production de l'hydrogène, et plus particulièrement sur le rendement primaire  $\text{GH}_2$ , n'ont pas abouti aux mêmes conclusions puisque de nombreuses valeurs dispersées sont données dans la littérature. Le but de cette thèse est donc d'apporter des éléments de réponse sur l'évolution du rendement primaire  $\text{GH}_2$  en fonction du TEL des particules incidentes. Ce travail consiste à suivre l'évolution du rendement radiolytique de l'hydrogène moléculaire, qui est impliqué dans plusieurs études et en particulier dans celles liées au cycle du combustible nucléaire, en fonction du TEL des particules ionisantes (rayons gamma, protons et hélions). Dans un premier temps, des études ont permis de suivre les évolutions des rendements radiolytiques apparents  $G(\text{H}_2)$  et primaires  $g(\text{H}_2)$  pour une gamme de TEL intégré variant de 0,2 à 150  $\text{keV} \mu\text{m}^{-1}$ . Les résultats montrent que l'utilisation d'un capteur chimique devient inefficace lorsque le TEL devient trop important ( $>120 \text{ keV} \mu\text{m}^{-1}$ ). Dans un second temps, une cellule permettant d'avoir un dépôt d'énergie homogène dans les échantillons a été mise au point. Les expériences, menées à TEL constant, ont permis d'obtenir des résultats directement comparables avec ceux d'un code de simulations Monte Carlo en collaboration avec l'Université de Cergy-Pontoise. On a ainsi pu déterminer que le pic de Bragg représentait environ 40 % dans la production de dihydrogène radiolytique dans le cas d'un faisceau d' $\text{He}^{2+}$  de 68 MeV. Ainsi, la compréhension des mécanismes radiolytiques responsables de la formation de l'hydrogène moléculaire a été permise par l'ensemble de ce travail.

#### *(2.2) à l'interface solide/solution*

En complément de l'étude ci-dessus, une étude a été conduite de la production du dihydrogène à l'interface solide/solution par la radiolyse de l'eau via l'irradiation alpha et gamma. Ce travail a pour objet la valorisation de déchets nucléaires émetteurs des rayonnements alpha pour la production de



l'hydrogène comme source de l'énergie. Ce travail a été financé par La région pays de la Loire dans le cadre de projet PERLE (Pôle Emergent pour La Recherche Ligérienne en Energie). Nous proposons donc un suivi de l'évolution à l'échelle macroscopique et microscopique de l'eau sorbée à l'interface oxyde-eau ainsi que des mécanismes radiolytiques associés. Cette démarche duale permet de progresser dans la compréhension des mécanismes réactionnels, au travers de l'influence des espèces produites lors de la radiolyse de l'eau à la surface du solide afin de proposer et d'acquérir les connaissances fondamentales des phénomènes mis en jeu lors de la formation du dihydrogène moléculaire par la radiolyse alpha et gamma de l'eau. Les irradiations ont été fournies d'une part par une source de  $^{60}\text{Co}$  pour le faisceau gamma au LCP d'Orsay et d'autre par le faisceau alpha ( $E=6.7$  MeV) délivré par le cyclotron du CEMHTI d'Orléans. Il est clair que la présence d'une interface oxyde/eau ( $\text{TiO}_2/\text{eau}$ ) augmente considérablement la valeur du rendement radiolytique en dihydrogène. Des mécanismes réactionnels à l'interface solide/solution prenant en compte cette variation des rendements radiolytiques d' $\text{H}_2$  ont été proposés. L'ensemble de ce travail sur le dihydrogène radiolytique va servir de base pour un projet de recherche à venir, déposé à l'ANR en collaboration avec le CEA/DEN/DRCP, concernant la production radiolytique de dihydrogène à l'interface oxyde d'actinide/eau.

### *(3) Radiolyse des Carbonates*

En milieu naturel les ions carbonates jouent un rôle prépondérant dans la chimie du milieu, c'est pourquoi il a semblé important d'étudier l'impact de la radiolyse de cette espèce en solution et les probables conséquences sur la chimie des actinides en présence. Une thèse de doctorat a été menée afin de répondre à cette question de la radiolyse des carbonates et son influence sur la chimie du Tc. Dans ce cas-ci, la radiolyse directe et indirecte des ions carbonates présents à haute concentration dans le milieu a été étudiée par la radiolyse picoseconde sur l'accélérateur ELYSE durant une collaboration initiée de longue date avec le LCP. Cette étude a permis de mieux cerner le rôle du radical carbonate dans les équilibres redox liés à la spéciation du Tc et a révélé la dégradation des ions carbonates sous faisceau d'électron. Un nouveau champ de recherche a donc été ouvert au laboratoire SUBATECH concernant la radiolyse du milieu carbonate, celui-ci étant massivement présent dans l'environnement et dans les matériaux d'intérêt du cycle électronucléaire tels que les phases cimentaires

En complément de ce travail de thèse de doctorat, un travail de plusieurs années a été initié afin de développer un outil analytique capable de mesurer de façon quantitative les espèces issues de la radiolyse des carbonates telles que les ions oxalates, formiates et acétates pour étudier les mécanismes réactionnels peu étudiés dans la littérature. Une potentielle application de l'ensemble de ce travail est le départ d'une proposition pour un projet Européen proposant l'étude des phases cimentaires sous rayonnement dont SUBATECH est WPLleader. En effet, la carbonatation de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en calcite  $\text{CaCO}_3$  est un phénomène naturel inhérent aux conditions de stockage des colis de déchets composés de phases cimentaires. Le comportement de la calcite sous rayonnement est mal connu, et il est donc à l'heure actuelle difficile de prédire l'évolution des propriétés chimiques du ciment sous rayonnement lorsque celui-ci a subi une carbonatation.

### *(4) Spéciation des radioéléments sous irradiation*

Après l'étude d'espèces radiolytiques telles que  $\text{H}_2$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$  pouvant influencer sur la spéciation, le programme de ces recherches est centré sur la « Spéciation de (radio)éléments à la surface du solide et/ou en solution sous irradiation ». Pour se faire, il s'agit d'étudier les différents états d'oxydations de radioéléments (comme l'uranium, le technétium) ou d'éléments métalliques (comme le fer, le manganèse ou le rhénium en tant que simulants du Tc) sous l'effet des phénomènes de radiolyse.

#### *(4.1) en solution aqueuse*

Ces projets sont poursuivis par le développement de la spéciation de (radio)éléments sous irradiation par 2 thèses de doctorat dont le sujet est la spéciation du Mn, Re et Tc sous irradiation dans un cas en milieu carbonate et dans l'autre en milieu HTFMS. Ce travail a répondu aux attentes scientifiques initiales et a révélé de nombreux champs de recherche en cohérence avec nos activités : La spéciation du Tc sous irradiation en milieu carbonate concentré a montré l'existence d'un complexe de Tc(IV)-Carbonate de structure monomérique. Alors que l'étude fondamentale sur la spéciation du technétium en milieu fortement acide a montré que le Tc(VII) en milieu HTFMS en absence et en présence d'irradiation alpha a été réduit de la même façon. De plus, ces travaux ont permis de développer une

large collaboration entre SUBATECH, l'IPNO pour les calculs de chimie quantique, le synchrotron SOLEIL pour l'identification du complexe par EXAFS et l'Université du Nevada-Las-Vegas (UNLV, USA) pour la spéciation du Tc. Enfin, l'effet de la radiolyse sur les processus redox du Tc a été étudié et a montré son impact sur le comportement du Tc sous irradiation (solubilité, migration dans l'environnement...). Ce travail est donc appelé à être poursuivi pour d'autres radioéléments. Il est à noter qu'en préliminaire des travaux sur le Tc, la spéciation du Mn dans le milieu carbonate a été étudié. Ce travail a montré l'importance des rayonnements sur la formation de colloïdes de Mn(IV) lors des réactions d'oxydation et de réduction sous irradiation. L'ensemble de ce travail a permis de valoriser la spectroscopie UV-Vis in situ (sous irradiation) initiée et développée au laboratoire SUBATECH. En prolongement de ce projet la collaboration avec UNLV devenue pérenne va permettre de continuer à étudier la spéciation du Tc sous rayonnement dans différents milieux.

#### (4.2) en solution organique

Il est à noter qu'au travers d'expériences menées au sein du cyclotron ARRONAX est née une collaboration étroite avec le CEA/DEN/DRCP depuis plusieurs années avec une double étude au travers de travaux de thèses de doctorat sur l'impact de la radiolyse alpha induite par le Pu dans les solutions organiques utilisées dans le procédé de retraitement PUREX. Ainsi les résultats des études de la radiolyse de l'acide nitrique et des oximes ont été valorisés. Cette collaboration sert de socle pour un futur projet portant sur la production de l'hydrogène à la surface des oxydes d'actinides déjà évoqué à la partie (2.2).

#### (4.3) à l'interface solide/solution

Depuis quelques années se développent au laboratoire SUBATECH une nouvelle thématique liée à la radiolyse en phase avec l'arrivée d'un nouveau cyclotron. Ce projet est porté par un intérêt aux mécanismes réactionnels à l'interface solide/solution couplé à l'étude de l'effet de l'irradiation alpha et l'impact de la radiolyse induite sur ces mécanismes. Les deux premières années ont été consacrées à la mise en place expérimentale sur la ligne de faisceau He<sup>2+</sup> du cyclotron ARRONAX. Ce projet se propose ainsi d'étudier par spectroscopie de diffusion Raman in situ les mécanismes à l'interface solide/solution sous irradiation alpha. Ce système expérimental va permettre ainsi la spéciation d'élément chimique d'intérêt tel que l'uranium à l'interface solide/solution sous irradiation. L'étude de la corrosion radiolytique d'UO<sub>2</sub> à l'interface solide/solution a nécessité une importante amélioration du système Raman in situ afin de pouvoir détecter les phases secondaires de corrosion de l'UO<sub>2</sub>. Les premiers résultats obtenus ont permis de détecter la formation de studtite à la surface du solide mais aussi de préciser le rôle inhibiteur du H<sub>2</sub> produit par radiolyse de l'eau, du rôle oxydant de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de la localisation de la corrosion aux joints de grain de UO<sub>2</sub>. Dans le cadre de ce projet, l'étude a été financée d'une part par l'ANR (JCJC CISSRAD ALPHA) dont SUBATECH a été porteur puis par un projet Européen (EURATOM 7ème PCRD, FIRST-NUCLIDES, <http://www.firstnuclides.eu>). De plus, il est à noter que les résultats de ce projet ont été largement diffusés que ce soit dans la communauté de la radiochimie (MIGRATION'13), dans celle de la radiolyse (GORDON CONFERENCE) ou celle des matériaux (E-MRS). Enfin, les résultats ont été jugés suffisamment intéressants pour être présentés au cours d'une conférence internationale invitée organisée par l'Université de Manchester (MILLER 2015). En perspective de ce travail une thèse de doctorat a été financée afin d'étudier le comportement sous rayonnement des oxydes de Np.

### (5) Corrosion radiolytique

#### (5.1) Produits de corrosion du Fer

La spectroscopie Raman in situ développée initialement pour UO<sub>2</sub> a aussi été utilisée dans le cadre de l'étude de la corrosion radiolytique, i.e sous rayonnement, de l'acier faiblement allié P235GH, utilisé actuellement dans le cycle électronucléaire. Les résultats obtenus l'ont été sur les produits de corrosion du Fer. Cette étude préliminaire a été menée sur l'interface Eau/Fer permettant de déterminer le rôle d'espèces radiolytiques telles que H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la corrosion du fer et impliquant la formation d'une phase lepidocrocite.

#### (5.2) Ti sous irradiation

Enfin, un projet structuré autour de l'ANR Matériaux et Procédés (Projet TESAMI, 2013-2017) dont SUBATECH est le porteur nous permet d'étudier la corrosion du Titane sous irradiation. Ce projet est dans la continuité de celui initié que la corrosion radiolytique des aciers développé dans la première période. Il se propose d'étudier le comportement du Ti en phase pure mais aussi d'un alliage

couramment utilisé dans l'industrie (TA6V) sous irradiation. En particulier ce projet étudie l'impact du dihydrogène, pouvant diffuser dans le matériau et ainsi le fragiliser, produit par la radiolyse de l'eau sur le comportement chimique et la tenue mécanique des alliages. A l'occasion de ce projet, un dispositif d'électrochimie in situ (sous irradiation) permettant la mesure de la vitesse de corrosion radiolytique du Ti a été mis en place. Il est important de souligner que ce projet implique de nombreux partenaires académiques (SUBATECH, ICB, CEA/DEN) et industriels (TIMET, EVEA, VALTIMET, DCNS, AREVA TA) apportant une grande richesse de point de vue mais aussi des divergences sur une même sujet de recherche. Les résultats de ce projet touchant un grand nombre de communautés (académique, industriel, matériau, radiolyse), ils ont été largement diffusés dans 3 conférences internationales dont MRS. Suite aux résultats encourageant de ce projet, une proposition sera faite afin de continuer le financement par l'ANR courant 2016.

Costa, C.; Vandenborre, J.; Crumière, F.; Blain, G.; Essehli, R.; Fattahi, M., *Am. J. Anal. Chem.* 2012, 3, 6-11.  
 Crumière, F.; Vandenborre, J.; Essehli, R.; Blain, G.; Barbet, J.; Fattahi, M., *Radiat. Phys. Chem.* 2013, 82, 74-79.  
 Essehli, R.; Crumière, F.; Blain, G.; Vandenborre, J.; Pottier, F.; Grambow, B.; Fattahi, M.; Mostafavi, M., *International Journal of Hydrogen Energy* 2011, 36, 14342-14348.  
 Ghalei, M.; Ma, J.; Schmidhammer, U.; Vandenborre, J.; Fattahi, M.; Mostafavi, M., *J. Phys. Chem. B* 2016, 120, 2434-2439  
 Ghalei, M.; Vandenborre, J.; Blain, G.; Haddad, F.; Mostafavi, M.; Fattahi, M., *Radiat. Phys. Chem.* 2016, 119, 142-150.  
 Denden, I.; Essehli, R.; Fattahi, M., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2013, 1-7  
 Denden, I.; Poineau, F.; Schlegel, M. L.; Roques, J.; Solari, P. L.; Blain, G.; Czerwinski, K. R.; Essehli, R.; Barbet, J.; Fattahi, M., *J. Phys. Chem. A* 2014, 118, 1568-1575.  
 Garaix, G.; Venault, L.; Costagliola, A.; Maurin, J.; Guigue, M.; Omnee, R.; Blain, G.; Vandenborre, J.; Fattahi, M.; Vigier, N., et al., *Radiat. Phys. Chem.* 2015, 106, 394-403.  
 Costagliola, A.; Venault, L.; Deroche, A.; Garaix, G.; Vermeulen, J.; Omnee, R.; Duval, F.; Blain, G.; Vandenborre, J.; Fattahi-Vanani, M., et al., *Radiat. Phys. Chem.* 2016, 119, 186-193.  
 Venault, L.; Garaix, G.; Vandenborre, J.; Moisy, P., *L'Actualité Chimique* 2016, 408-409, 106-108.  
 Traboulsi, A.; Vandenborre, J.; Blain, G.; Humbert, B.; Barbet, J.; Fattahi, M., *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 1071-1080.  
 Traboulsi, A.; Vandenborre, J.; Blain, G.; Humbert, B.; Haddad, F.; Fattahi, M., *J. Nucl. Mat.* 2015, 467, Part 2, 832-839.  
 Vandenborre, J.; Crumière, F.; Blain, G.; Essehli, R.; Humbert, B.; Fattahi, M., *J. Nucl. Mat.* 2013, 433, 124-131.  
 Noirault, S.; Vandenborre, J.; Blain, G.; Haddad, F.; Fattahi, M., *In Situ Electrochemical Behavior of Titanium Alloys (T40, T64) Under 4He2+ Irradiation. In Proceedings of the 13th World Conference on Titanium, John Wiley & Sons, Inc.: 2016; pp 1845-1848.*

#### Conférences invitées

J. Vandenborre, A.Traboulsi, S.Noirault, G.Blain, F.Haddad, M.Fattahi, "Radiolytic corrosion occurring at the solid/solution interface investigated at SUBATECH: example of Uranium and Titanium", MILLER 2015 Conference, 14-18 Mars 2015, Windermere, UK  
 J. Vandenborre, "La spéciation sous irradiation : un outil pour la compréhension de la corrosion radiolytique ", ANF 2015, 13-19 Septembre 2015, Fréjus, France  
 J. Vandenborre, A.Traboulsi, G.Blain, F.Haddad, M.Fattahi, "Radiolytic corrosion occurring at the solid/solution interface investigated at SUBATECH: example of Uranium ", E-MRS, 11-13 Mai 2015, Lille, France

### 8.1. Ressources et moyens

#### Ressources humaines IN2P3

Groupe Radiochimie SUBATECH : 1 enseignant-chercheur M.Fattahi (Pr), 1 chercheur CNRS CR1 J.Vandenborre, 1 IE (G.Blain), 4 post-docs (C.Costa, R.Esehli, A.Traboulsi, S.Noirault), 3 doctorants (F.Crumière, I.Denden, M.Ghalei), 6 stagiaires alternances MASTER 2 (M.Dupleichs, L.Leost, B.Clavier, A.Deroche, M.Herbas, O.Makula). 6,5 ETP (hors stagiaire) sur 2012-2015.

#### Ressources financières :

Budget (k€)	Nom du projet	Période	Sources	Rôle de SUBATECH
400	ALPHARAD	2007-2012	CPER	Responsable
190	FIRST-NUCLIDES	2012-2014	UE	Task Leader
250/900	TESAMI	2013-2017	ANR	Porteur
220	CISSRAD	2011-2014	ANR	Porteur
630	ARRONAX+	2013-2019	EQUIPEX+	Responsable Plateforme

#### Collaborations en cours

Grands Instruments : Cyclotrons ARRONAX, CEMHTI / Synchrotron SOLEIL / Accélérateur ELYSE  
 Académiques : LCP, CEA/DEN, Université Cergy-Pontoise, IRSN, ICB, IMN

IN2P3 : IPNO  
Industriels : ANDRA, AREVA-TA, TIMET, NEOTISS, DCNS  
PME : EVEA  
Internationales : UNLV (USA)

## 8.2. Réalisations techniques

Trois principales réalisations techniques ont été développées sur le cyclotron ARRONAX :

- (i) Les techniques spectroscopiques in situ permettant l'analyse de la surface d'un solide (spectroscopie Raman), la spéciation en solution (spectrophotométrie UV-Vis) et la mesure de la vitesse de corrosion (Electrochimie) pendant l'irradiation du système par les particules alpha.
- (ii) Une réalisation actuellement en cours est la détermination de rendements radiolytiques d'espèces radicalaires possédant un temps de vie de l'ordre de la  $\mu\text{s}$  par la radiolyse pulsée alpha haute énergie qui n'a pas encore été développée dans la communauté scientifique. En complément de cette analyse l'installation dans d'un appareil de Résonance Para Electronique a permis de valider les valeurs de rendements radiolytiques pour les espèces radicalaires.
- (iii) La mise en place sur le site du cyclotron d'un irradiateur gamma a permis la détermination de rendement radiolytique sur une large gamme d'énergie (de l'alpha haute énergie 67 MeV à la particule gamma de faible énergie 660 keV).

## 9. Matériaux covalents : graphite (modérateur des anciens réacteurs UNGG)

Ce projet concerne l'étude des graphites des réacteurs nucléaires de première génération Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG). Ces réacteurs sont tous arrêtés et leur démantèlement générera environ 23000 tonnes de déchets de graphites irradiés. Ces déchets ont été classés par l'ANDRA dans la catégorie des déchets de Faible Activité à Vie Longue (FAVL) et doivent être stockés selon la loi du 28 juin 2006. L'irradiation neutronique du graphite en réacteur conduit à la formation de trois radionucléides qui sont à considérer en vue du futur stockage du fait de leur période ou de leur activité : (i) le  $^{14}\text{C}$  en raison d'une activité initiale élevée et de sa période 5730 ans ; (ii) le  $^3\text{H}$  qui contribue majoritairement à l'activité initiale et qui, du fait de sa courte période de 12,3 ans, peut conduire à un marquage du site de stockage et de l'environnement pendant la période d'exploitation ; (iii) le  $^{36}\text{Cl}$  qui se caractérise par sa très grande période de 302000 ans et sa mobilité dans les argiles de stockage. A tous les stades de la gestion du graphite irradié, le relâchement de ces radionucléides sera fortement conditionné par leur localisation dans la structure du graphite et par leur spéciation ainsi que par leur accessibilité vis-à-vis de la solution aqueuse, notamment au moment de la resaturation en eau du site de stockage. Par conséquent, une bonne connaissance la localisation et de la forme chimique de ces radionucléides permet de mieux appréhender les mécanismes intervenant dans le relâchement de ces éléments hors du graphite nucléaire au cours du démantèlement puis, lors de sa manutention et en phase de stockage.

C'est dans ce contexte que l'IPNL a été amené à étudier le graphite depuis 2007. En utilisant une approche indirecte basée sur l'implantation de  $^{13}\text{C}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  et  $^2\text{H}$  permettant de simuler respectivement la présence de  $^{14}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  et  $^3\text{H}$ , notre objectif est d'élucider les mécanismes qui gouvernent leur comportement en réacteur. Notamment, il s'agit d'évaluer l'impact des effets couplés et découplés de la température, de l'irradiation et de la corrosion radiolytique sur leur migration dans le graphite nucléaire. Les isotopes ont été implantés d'une part dans du graphite nucléaire vierge poreux. D'autre part, nous avons utilisé un graphite modèle de type *Highly Ordered Pyrolytic Graphite* (HOPG) qui présente l'avantage de simuler les grains de coke, constituant majeur du graphite nucléaire, en s'affranchissant des pores qui sont susceptibles de constituer des court circuits de diffusion et de gêner la compréhension des du comportement migratoire des isotopes implantés.

Nos résultats sur le graphite nucléaire ont montré que, alors qu'environ 25% de  $^{37}\text{Cl}$  et moins de 10% de  $^2\text{H}$  était relâché au bout de quelques heures à 500°C (température maximale du graphite atteinte dans les UNGG), des recuits de plusieurs heures à 1600°C n'induisent pas de migration du  $^{13}\text{C}$ , même lorsque la structure du graphite est désordonnée. Des températures supérieures à 1200°C permettent le relâchement complet de  $^{37}\text{Cl}$  et  $^2\text{H}$ . La stabilité en température du  $^{13}\text{C}$  est très probablement liée à son incorporation dans de nouvelles structures (sp<sup>3</sup> ou sp<sup>2</sup>) du fait d'une réorganisation du graphite avec la température.

L'impact de radiolyse du gaz caloporteur et notamment des effets de la corrosion radiolytique a aussi été étudié notamment afin de mieux comprendre les inventaires en  $^{14}\text{C}$  et  $^{36}\text{Cl}$ . En effet, les modélisations d'EDF basées sur du calcul-mesure font apparaître un appauvrissement de leur inventaire lors de leur irradiation en réacteur (pour  $^{36}\text{Cl}$ , la quantité de « chlore explicatif » estimé par EDF ne correspond qu'à 1/100 de la quantité de chlore initial). L'irradiation des interfaces gaz/graphite (implanté en  $^{13}\text{C}$  ou en  $^{37}\text{Cl}$ ) avec des ions ou des photons gamma montre qu'en absence de méthane (gaz protecteur de la corrosion qui est « consommé » lors de l'irradiation) et lorsque les radicaux libres issus de la radiolyse du gaz sont produits à proximité de l'interface d'un échantillon de graphite chauffé à  $500^\circ\text{C}$ , la surface du graphite est corrodée conduisant ainsi à une perte des isotopes implantés. Les quantités relâchées dépendent dans ce cas de la progression du phénomène de corrosion. Il apparaît donc que les effets de la corrosion radiolytique soient très probablement à l'origine de l'appauvrissement d'une partie au moins des inventaires en  $^{14}\text{C}$  et  $^{36}\text{Cl}$ .

Enfin, nous avons cherché à comprendre si l'irradiation du graphite en synergie avec la température pouvait également avoir des effets sur le comportement migratoire de  $^{13}\text{C}$  et  $^{37}\text{Cl}$ . La collision des neutrons avec les atomes de carbone de la matrice induit principalement des dommages balistiques. Cependant, une partie de l'énergie des atomes de recul est également transmise au graphite via des excitations électroniques ou ionisations. En irradiant avec des ions de différentes natures et énergies, nous avons pu montrer qu'une gamme de pouvoirs d'arrêt électronique « modérée » de l'ordre de  $700\text{keV}/\mu\text{m}$  qui correspond à des valeurs « usuelles » de réacteur UNGG, ne favorise pas le relâchement de  $^{13}\text{C}$  et  $^{37}\text{Cl}$ . En revanche, les dommages balistiques favorisent le relâchement de  $^{37}\text{Cl}$  à des températures inférieures à  $400^\circ\text{C}$  du fait de la grande mobilité des interstitiels à cette température.

Finalement, l'ensemble de nos expériences ont permis d'obtenir des renseignements précieux permettant de mieux comprendre le comportement de  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{14}\text{C}$  et  $^3\text{H}$  et d'en tirer des informations utiles en vue d'un futur stockage. Nos résultats mettent en évidence les rôles respectifs ou synergiques de la température et de l'irradiation qui induisent un appauvrissement en  $^{36}\text{Cl}$  contrasté en fonction des zones du modérateur. Le  $^{36}\text{Cl}$  est ainsi plus appauvri dans les zones chaudes à haut flux neutronique et moins appauvri dans les zones moins irradiées et plus froides. En ce qui concerne le  $^{14}\text{C}$ , ni la température ni l'irradiation ne favorisent son relâchement en l'absence de corrosion radiolytique. La température tend au contraire à le stabiliser dans de nouvelles structures. D'autre part, dans les réacteurs ayant subi de fort taux de corrosion radiolytique, il est fort probable que les inventaires en  $^{36}\text{Cl}$  et  $^{14}\text{C}$  proche des surfaces libres aient été appauvris.

### 9.1. Genèse et calendrier

Les études sur le graphite ont débuté en 2007 dans le cadre du groupe de travail graphite entre EDF, Andra, CEA, CNRS (IPNL, Subatech et ENS Paris). Elles ont été soutenues par le PF NEEDS-Déchets. A l'IPNL, elles ont fait l'objet de 5 thèses depuis 2007.

*M. Le Guillou, N. Toulhoat, Y. Pipon, N. Moncoffre, N. Bererd, A. Perrat-Mabilon, R. Rapegno, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 332 (2014), 90*

*M. Le Guillou, J.N. Rouzaud, D. Deldicque, N. Toulhoat, Y. Pipon, N. Moncoffre, Scanning Electron Microscopy and Raman microspectrometry, Carbon, 94, 2015, 277*

*M. Le Guillou, N. Toulhoat, Y. Pipon, N. Moncoffre, H. Kohdja, Journal of Nuclear Materials, 461, (2015) 72*

*N. Toulhoat, N. Moncoffre, N. Béreard, Y. Pipon, A. Blondel, N. Galy, P. Sainsot, J.-N. Rouzaud, D. Deldicque, Journal of Nuclear Materials 464, (2015) 405*

*M.R. Ammar, N. Galy, J.N. Rouzaud, N. Toulhoat, C.E. Vaudey, P. Simon, N. Moncoffre, Carbon Volume 95, (2015), Pages 364-373*

*N. Moncoffre, N. Toulhoat, N. Béreard, Y. Pipon, G. Silbermann, A. Blondel, N. Galy, P. Sainsot, J. N. Rouzaud, D. Deldicque, V. Dauvois, Journal of Nuclear Materials, 472, (2016), 252*

*M. Le Guillou, N. Moncoffre, N. Toulhoat, Y. Pipon, M.R. Ammar, J.N. Rouzaud, D. Deldicque, Nucl. Instr. Meth. B 371 (2016), 307*

### 9.2. État de l'art

Le projet a été mené en concertation nationale et internationale. Il s'intègre dans les projets EURATOM Carbowaste 2008 2013 et CAST14 2014-2018.

### 9.3. Ressources et moyens

Ressources humaines :

IPNL: 4 permanents (N. Toulhoat / N. Moncoffre / N. Bérerd / Y. Pison) – 2 doctorants : M. Le Guillou 2011 – 2014 et N. Galy 2013-2016) et 2 ingénieurs à temps partiel, correspondant à 3,5 ETP

Ressources financières :

Ce projet a été principalement financé par des programmes européens et par la branche ingénierie démantèlement d'EDF appelée aujourd'hui DP2D.

Projet CAST 50 k€

NEEDS-Déchets : 16 k€

Contrat de collaboration EDF 150 k€

#### 9.4. Réalisations techniques

Plusieurs réalisations techniques ont été menées à bien, notamment des cellules d'irradiation dont l'une permet la caractérisation de la surface des échantillons par microspectrométrie Raman in-situ (en collaboration avec le CEMHTI d'Orléans). Le projet CAST s'arrête en 2018 et aucune perspective ultérieure n'est envisagée pour le moment.

#### 9.5. Auto-analyse SWOT

La force demeure de pouvoir se rattacher à des programmes européens, car plusieurs pays en Europe continuent à mener des études sur le graphite nucléaire.

La principale menace sur ce projet est liée au désengagement d'EDF qui retarde le démantèlement des réacteurs UNGG et qui a mis en suspend les études sur le graphite.

Une opportunité serait de mettre en place et de participer à des programmes internationaux tels que des ANR internationales.

## 10. Influence de la radiolyse de l'eau et de l'irradiation sur la tribocorrosion de l'acier 316L

Ce projet original est dédié au suivi de l'évolution des couches passives présentes en surface de certains matériaux sous les effets combinés de la corrosion, du frottement et de l'irradiation. Cette étude fondamentale s'intéresse aux possibles effets synergiques entre ces trois sources d'endommagement. Elle trouve une application pour les matériaux passivables de l'industrie nucléaire (durabilité des crayons combustibles et leur carte de guidage). Le matériau passivable étudié ici est l'acier 316L. Cette recherche a donné lieu à une collaboration entre le groupe ACE de l'IPNL et le groupe Corrls du laboratoire MATEIS (INSA Lyon).

Le programme scientifique a été construit en quatre étapes :

- Développement d'une cellule expérimentale permettant d'étudier l'évolution d'un film passif soumis conjointement à un frottement et à de l'eau radiolysée : Il a été mené en deux phases : le développement d'un prototype permettant de démontrer la faisabilité de l'étude (financé par NEEDS), puis le développement d'une cellule instrumentée permettant d'obtenir des données quantitatives et reproductibles (travail conjoint entre l'IPNL et l'INSA de Lyon).
- Etudes permettant d'évaluer l'influence de chaque paramètre : irradiation de l'eau (corrosion de l'acier 316L sous l'effet de la radiolyse de l'eau induite par un faisceau de protons) et frottement (tribocorrosion)
- La troisième étape consistera en l'étude expérimentale de la tribocorrosion sous irradiation de l'acier.
- La quatrième étape consistera en la modélisation des résultats.

Le projet en est aujourd'hui à l'étape 2.

Les effets de l'irradiation neutronique seront simulés par des pré-endommagements aux ions. L'évolution du film passif sera étudiée à l'aide de méthodes électrochimiques pour mettre en évidence les mécanismes de transfert de charge, donc de migration des espèces oxydantes, à travers le film passif. La microstructure, ainsi que l'état de surface des échantillons, seront étudiés par des méthodes de caractérisation du solide telle que le MET, MEB, DRX rasants, spectrométrie Raman, XPS... Le liquide irradié, lui, sera analysé en ICP-MS afin de quantifier à la fois les éléments chimiques passant du solide à la solution et le peroxyde d'hydrogène, signature de la radiolyse.

Ce projet est innovant et pluridisciplinaire. Il permet une collaboration forte entre physiciens et chimistes. Récemment, le CEA (Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement) a rejoint la collaboration.

#### **10.1. Genèse et calendrier**

Le projet a été initié en 2014 et soutenu par un financement NEEDS blanc car jugé très innovant. La faisabilité technique et expérimentale de l'étude ont été démontrées. Un démonstrateur a été développé à l'IPNL et testé avec un faisceau de protons de faible énergie (3 MeV). Le soutien NEEDS obtenu en 2015 a ouvert la collaboration au CEMTHI à Orléans via le réseau EMIR permettant l'utilisation d'un faisceau de protons de plus forte énergie (15 MeV). Le développement d'une cellule instrumentée est en cours de réalisation.

#### **10.2. État de l'art**

A notre connaissance, l'étude conjointe de l'irradiation, du frottement et de la corrosion sur la passivation des matériaux n'a jamais été réalisée. La collaboration de l'IPNL avec des spécialistes de la corrosion permet le développement de ce dispositif expérimental d'irradiation tout à fait original.

#### **10.3. Ressources et moyens**

Collaboration : Depuis juillet 2016, projet tripartite IPNL, MATEIS /INSA et CEA/DEN/SCCMS + collaboration avec le laboratoire CEMHTI CNRS Orléans.

Ressources humaines IN2P3 : 4 physiciens/chimistes de l'IPNL permanents (N. Bérerd, N. Moncoffre, N. Toulhoat, Y. Pipon) correspondant à 1,5 ETP; soutien des équipes Faisceaux d'Ions, Mécanique et Electronique de l'IPNL : 2 AI à temps partiel

Ressources financières NEEDS : 15 k€ en 2014, 7,5 k€ en 2015 (autant pour le partenaire INSA).

#### **10.4. Réalisations techniques**

Développement et construction d'une cellule de tribocorrosion sous irradiation.

#### **10.5. Auto-analyse SWOT**

Forces : Originalité du sujet, multidisciplinarité de l'étude.

Faiblesse : Accès à des accélérateurs de suffisamment hautes énergies (environ 15 MeV)

Opportunités : Collaboration nouvelle avec le CEA à consolider, collaboration avec le CEMTHI d'Orléans à construire.

Menaces : Financement du projet

## Perspectives

La compréhension du comportement sous irradiation des solides et de leurs interfaces est une thématique pour laquelle les laboratoires de l'IN2P3 apportent une contribution de premier plan au niveau national et international, au travers de très nombreuses collaborations avec les acteurs du domaine, la reconnaissance des groupes et la qualité des publications associées. Le développement de ces recherches très centrées 'Matériaux' a été rendu possible par la compétence historique de l'IN2P3 dans le développement de machines accélératrices ouvertes aux applications non nucléaires, au brassage de compétences à l'interface entre Physique (la destinée du projectile) et Chimie (la destinée du matériau irradié) de l'irradiation, et la qualité du personnel technique autour de ces outils. Cette richesse de l'interdisciplinarité est une force et l'IN2P3 avait magnifiquement su utiliser les opportunités ouvertes avec la loi Bataille pour s'imposer comme un acteur majeur des programmes PACEN.

La poursuite à long terme de cette thématique reste cependant assujettie à un certain nombre de questions :

- (i) Le développement du caractère unique et innovant des machines accélératrices et des dispositifs d'analyse *in situ* en fin de ligne de faisceau (diffraction X, techniques de spectroscopie optique, microscopie électronique à transmission, spectrométrie Raman), devenus la norme dans le domaine des matériaux sous conditions extrêmes. Ces outils sont indispensables pour rester en tête de course internationale ;
- (ii) La taille sous-critique des équipes de recherche, fortement préjudiciable dans un contexte où les sources de financement sont devenues multipolaires, et qui obligent à faire des arbitrages trop souvent au détriment de développements scientifiques plus exploratoires mais néanmoins cruciaux ;
- (iii) La relativement faible participation du CNRS en termes de poste de chercheurs (sections 13 et 15 INC, et à la marge en section 05 INP), au regard des moyens humains mis par l'Université ces dernières années;
- (iv) Le fractionnement de la communauté au sein même de ces commissions du CoNRS (alors que la Radiochimie était historiquement groupée au sein de feu la commission 19) et dans différents départements des Universités (pour ne citer que Paris-Saclay, les départements P2I, PhOM, Chimie, et MEP), pour une communauté de petite taille ;
- (v) La perte de poids politique de l'IN2P3 dans la définition des grandes orientations du domaine de l'irradiation des matériaux nucléaires au plan national, traduite notamment lors du passage entre les GDR du domaine (MATINEX, GEDEPEON) au Défi NEEDS et son projet fédérateur 'Matériaux pour l'énergie nucléaire'. Les acteurs industriels ont progressivement mis l'accent sur les aspects davantage appliqués, voire totalement dirigés vers l'application, sans que les acteurs académiques ne jouent véritablement leur rôle de contrepoids nécessaire pour garantir la pérennité de recherches à caractère fondamental.

De manière plus générale, il serait pertinent de s'interroger sur la politique de l'Institut relative à la question de l'énergie nucléaire, en termes de structuration nationale et locale. Dans un environnement très profondément marqué par le CEA et les industriels du domaine, il est à craindre que notre seule communauté des matériaux pour le nucléaire soit réduite à un rôle de Gentil Membre, certes respecté scientifiquement, avec peu de possibilité de se placer en acteur en amont de la définition des programmes de recherche nationaux et internationaux.



## Pour plus d'informations

### **Introduction pédagogique à cette thématique :**

MOOC *Simulation expérimentale des effets de l'irradiation dans les solides* disponible sur le site FUN (France Université Numérique) de l'Université Paris-Saclay dans le cours *Des particules aux étoiles* (Ecole doctorale PHENIICS) : <https://www.fun-mooc.fr/courses/ParisSaclay/71001/session01/about>

### **Plateformes :**

- ANAFIRE (IPNL) : <http://www.ipnl.in2p3.fr/spip.php?rubrique91>
- ARRONAX (Nantes) : <http://www.cyclotron-nantes.fr/spip.php?rubrique85>
- CIRCÉ (IPHC) : <http://www.iphc.cnrs.fr/-Cyclotron-CYRCE-.html>
- Fédération EMIR : <http://emir.in2p3.fr>
- PIAGARA (CENBG) : <http://www.cenbg.in2p3.fr/-Plateforme-PIAGARA->
- SCALP (CSNSM) : <http://www.csns.in2p3.fr/Accelerateurs> et <http://jannus.in2p3.fr>