

DES BULLES QUI FONT VIEILLIR

A. FABRE, J. DEMOMENT, S. CONTRERAS, S. THIÉBAUT
CEA - Valduc

Le tritium réagit avec de nombreux métaux pour former des trituries. Ceux-ci peuvent être ioniques, covalents ou métalliques, selon la nature de la liaison. Le stockage du tritium sous forme de trituriure métallique permet de récupérer le tritium gazeux avec un minimum de pollution par d'autres gaz, en particulier par l'hélium issu de la décroissance radioactive du tritium qui reste piégé dans le réseau métallique.

La présence de ces atomes d'hélium 3 dans le métal, qui ont tendance à se regrouper sous forme de bulles, entraîne le vieillissement de ces matériaux. La connaissance des modules élastiques du trituriure de palladium et des caractéristiques des bulles d'hélium 3 permettent la modélisation de ce vieillissement. Leurs études sont donc cruciales pour améliorer notre compréhension du phénomène.

Nous avons développé une technique in situ novatrice, basée sur la détection des fréquences de résonance d'un microlevier, pour mesurer les modules élastiques de matériaux. Cela nous a permis de les déterminer pour l'hydrure, le deutériure, et le trituriure de palladium. Ces mesures ont mis en évidence des différences d'élasticité suivant l'isotope d'hydrogène présent dans le matériau. Le module élastique du trituriure a également été suivi en fonction du temps. L'ensemble des mesures sur le trituriure de palladium sont des premières mondiales. Par ailleurs, la taille et la répartition des bulles d'hélium ont été observées, jusqu'à 8 mois de vieillissement, par microscopie électronique en transmission. Les différentes observations ont mis en évidence l'importance cruciale du premier mois de vieillissement.

Il reste maintenant à mettre en commun ces propriétés mécaniques et microstructurales pour progresser dans la compréhension des mécanismes de réarrangement de l'hélium de décroissance dans le trituriure de palladium.



Les trituriures sont ainsi nommés par analogie avec les hydrures dont ils présentent notamment tous les avantages vis-à-vis du stockage du tritium, que ce soit en termes de réversibilité, de compacité ou de sécurité.

Le piégeage de l'hélium 3 est à l'origine du vieillissement des trituriures

Le piégeage de l'hélium 3 issu de la décroissance radioactive du tritium est une propriété exclusive des trituriures. Cette caractéristique est à l'origine du vieillissement de ce matériau. En effet, les atomes d'hélium 3, initialement générés en position interstitielle, ont tendance à se réorganiser dans la matrice sous forme de bulles dont la nucléation et la croissance au cours du temps altèrent l'ensemble des propriétés initiales des trituriures. Nous cherchons à appréhender ce phénomène de vieillissement au moyen de modèles prédictifs afin de maîtriser nos

dispositifs de stockage et d'en concevoir de nouveaux. La période radioactive du tritium (12,32 ans) impose un délai important dans l'aboutissement d'une étude expérimentale exhaustive.

Le modèle, développé dans le cadre d'une collaboration entre le CEA - Valduc et l'École des Mines de Saint-Etienne, s'appuie sur des paramètres d'entrée et de recalage directement issus d'expériences clés dont voici deux exemples.

Élasticité du trituriure de palladium

À l'échelle macroscopique, les propriétés élastiques des trituriures métalliques représentent des données fondamentales pour la partie mécanique du modèle de vieillissement. Le peu d'études expérimentales disponibles dans la littérature à propos des trituriures se justifie par la difficulté à manipuler du tritium, et par les limites intrinsèques des méthodes standards

lorsqu'elles sont appliquées au cas des trituries. En effet, la manipulation des trituries métalliques impose de savoir gérer un système biphasé solide-gaz. L'idéal consiste à accéder aux constantes élastiques de ces matériaux *in situ*, c'est-à-dire sous une atmosphère tritiée, si possible minimisée. La solution trouvée a été la suivante : soumettre l'une des extrémités d'un microlevier fabriqué à partir du métal étudié à une excitation mécanique. Des ondes acoustiques se propagent alors le long du matériau, et, pour certaines fréquences particulières et caractéristiques de l'échantillon, les oscillations deviennent résonantes. Ces fréquences de résonance dépendent de la géométrie et des dimensions du levier, de la densité du matériau, et de ses modules élastiques. La détection et la mesure de la fréquence des modes résonants se propageant dans le levier permettent de déterminer le module d'Young du matériau, à condition que les autres caractéristiques citées précédemment soient connues. La partie la plus originale du système a été la mise au point d'une cellule de mesure de faible volume, étanche, constituée de matériaux durablement compatibles avec le tritium, dans laquelle un microlevier peut vibrer. Une mesure par diode laser et détection synchrone des vibrations de l'échantillon a achevé la conception du dispositif. Celui-ci apporte une solution à de nombreux problèmes de mesures de propriétés élastiques de matériaux sous atmosphère réactive ou en milieu liquide (figure 1). Ce prototype a été validé en termes de sensibilité thermique, d'effets de régimes de gaz, de géométrie de microleviers, de préparation et de texture d'échantillons polycristallins, de matériaux tests, etc.

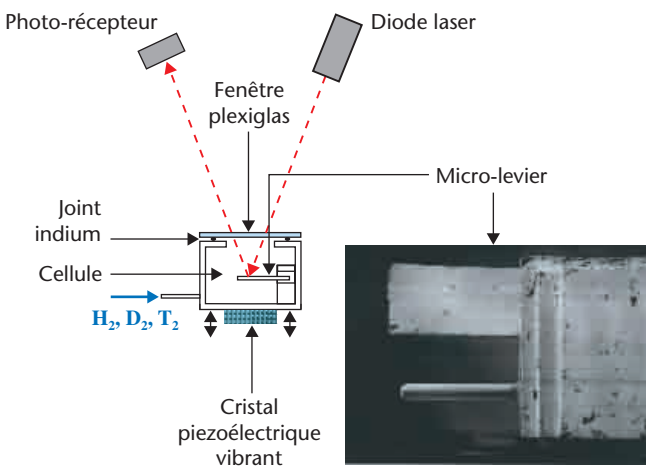


Figure 1
Schéma de principe du dispositif expérimental développé.

Les conséquences de l'hydruration, ainsi qu'un effet isotopique sur le module d'Young de l'hydrure et du deutéride de palladium ont été confirmés avant d'être étendus, pour la première fois, au cas du tritium. Les valeurs mesurées sont respectivement de 112, 117 et 119 GPa. De plus, les effets du vieillissement sur ce dernier ont été suivis en continu jusqu'à deux ans après le chargement initial en tritium (figure 2). Ce suivi fait clairement apparaître l'importance du premier mois, puisque la majeure partie de l'évolution a lieu au cours de cette période.

Caractérisation des bulles d'hélium

Au niveau de l'échelle microscopique, la taille et la répartition des bulles d'hélium sont des observables fondamentales pour le modèle. Ces caractéristiques ont été mesurées jusqu'à 8 mois de vieillissement, par microscopie électronique en transmission (figure 3). Elles ont confirmé, comme cela avait été vu sur l'évolution du module d'Young, l'importance cruciale du premier mois de vieillissement. L'homogénéité et la densité de la distribution des bulles semblent acquises dès ce premier mois. Les atomes d'hélium nouvellement créés au cours du temps participent ensuite, vraisemblablement, à la légère augmentation du diamètre nanométrique des inclusions et de leur pression interne, cette dernière restant un paramètre clé. C'est d'ailleurs là un axe majeur de travail : ces études d'observation sont actuellement complétées par une investigation de la densité atomique de l'hélium dans les bulles, par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons, qui doit permettre d'évaluer la pression intra-bulle.

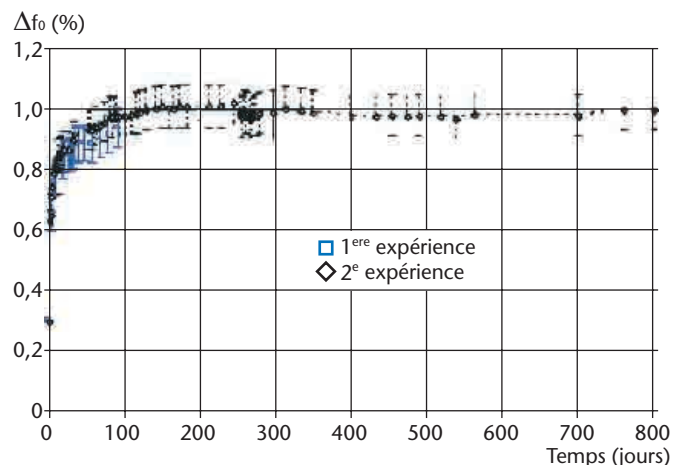


Figure 2
Évolution du module d'Young d'un échantillon de trituration de palladium (*en phase β*) en fonction du temps de vieillissement sous tritium.

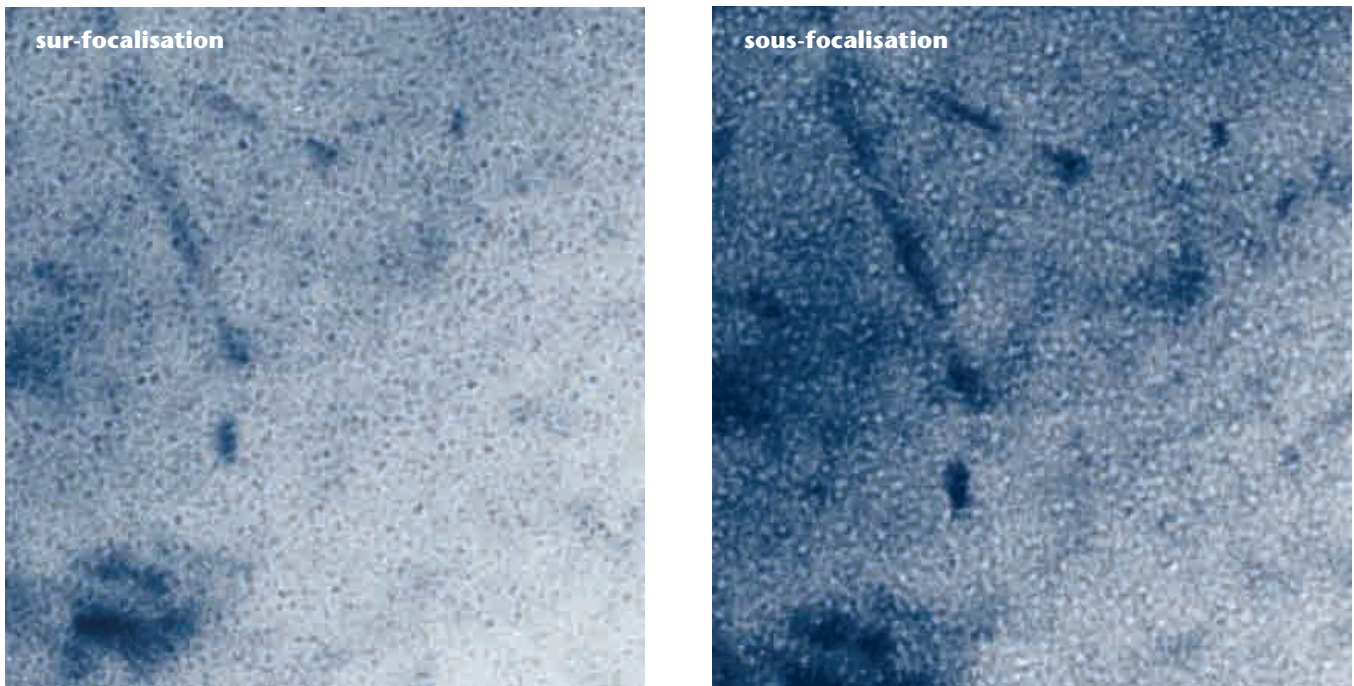


Figure 3

Image MET révélant une distribution homogène de bulles d'hélium nanométriques dans une matrice de palladium, après vieillissement d'un mois sous tritium. Les bulles apparaissent comme des points noirs sur fond clair sur le cliché de sur-focalisation, et comme des points blancs sur fond sombre sur le cliché de sous-focalisation, conformément aux contrastes de cavités attendus.

Il nous faut dorénavant caractériser les bulles d'hélium au-delà de 8 mois de vieillissement

Il nous faut poursuivre ces travaux, tant en termes de caractérisations mécaniques qu'en termes de caractérisation expérimentale des bulles, en étudiant le phénomène pour des temps de vieillissement plus longs.

Références

- [1] A. FABRE, B. DÉCAMPS, E. FINOT, J.-M. PÉNISSON, J. DEMOMENT, S. THIÉBAUT, S. CONTRERAS, A. PERCHERON-GUÉGAN, "On the correlation between mechanical and TEM studies of the aging of palladium during tritium storage", *J. of Nucl. Mat.*, **342**, p. 101-107 (2005).
- [2] F. MONTHEILLET, D. DELAPLANCHE, A. FABRE, E. MUNIER, S. THIÉBAUT, "A mechanical analysis of metallic tritide aging by helium bubble growth", *en attente de soumission à Acta Materialia*.
- [3] A. FABRE, E. FINOT, J. DEMOMENT, S. CONTRERAS, J.-P. GOUDONNET, "A new method for in situ measuring mechanical properties of materials under reactive atmosphere", *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, issue 10 (2001).