



HAL
open science

Caractérisations et modélisation du vieillissement des tritieux métalliques : application au tritieux de palladium

Bérengère Evin

► To cite this version:

Bérengère Evin. Caractérisations et modélisation du vieillissement des tritieux métalliques : application au tritieux de palladium. Autre. Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne - Paris 12, 2021. Français. ⟨NNT : 2021PA120031⟩. ⟨tel-03648103⟩

HAL Id: tel-03648103

<https://theses.hal.science/tel-03648103v1>

Submitted on 21 Apr 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

Bérengère EVIN

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris-Est

École doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

Spécialité : Chimie et Science des Matériaux

CARACTÉRISATIONS ET MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT DES TRITIURES MÉTALLIQUES, APPLICATION AU TRITIURE DE PALLADIUM

Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est, CNRS, UMR 7182

*Thèse codirigée par Valérie PAUL-BONCOUR et Michel LATROCHE co-encadrée par
Éric LEROY et Mathieu SEGARD*

Thèse soutenue le 18 juin 2021 devant le jury composé de :

Myriam DUMONT	Maîtresse de conférence, ENSAM, Lille	Rapportrice
Martin HÏTCH	Directeur de recherche, CEMES, Toulouse	Rapporteur
Marie-Laure DAVID	Maîtresse de conférence, Institut P', Poitiers	Examinatrice
Mathieu KOCIK	Directeur de recherche, LPS, Orsay	Examinateur
Christian MASQUELIER	Directeur de recherche, LRCS, Amiens	Président du jury
Valérie PAUL-BONCOUR	Directrice de recherche, ICMPE, Thiais	Directrice de thèse
Michel LATROCHE	Directeur de recherche, ICMPE, Thiais	Directeur de thèse
Mathieu SEGARD	Ingénieur de recherche, CEA Valduc	Encadrant
Éric LEROY	Ingénieur de recherche, ICMPE, Thiais	Invité

« Vieillir est inéluctable, mais quitte à prendre de la bouteille autant que ce soit avec des bulles »

[Sandrine Fillassier]

*« Des bulles ! Des bulles !!!
Oh ! Les belles petites bulles, les belles petites bulles !
Les bulles à bibi !
Mes bulles !!! »*

[Bubbles, *Le Monde de Néo*, 2003, Disney•Pixar ©]

RÉSUMÉ

Ces travaux de thèse portent sur le stockage des isotopes de l'hydrogène sur la base d'hydrures de palladium réversibles et à basse pression d'équilibre. Ce mode de stockage solide est particulièrement intéressant pour le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène, car il assure sécurité et compacité du stockage. Cependant, la décroissance radioactive du tritium s'accompagne de l'apparition d'hélium-3. L'hélium-3 généré est très peu soluble dans la matrice métallique et les atomes se réorganisent rapidement sous forme de nano-bulles. Ce phénomène, modifiant les propriétés physico-chimiques du tritium de palladium, est appelé vieillissement. Lorsque la concentration en hélium-3 dans le matériau atteint une valeur critique, la rétention en phase solide n'est plus assurée et il se produit alors une désorption massive durant laquelle l'hélium-3 est relargué en phase gazeuse. Durant cette dernière phase, la pression d'hélium dans le dispositif de stockage du tritium peut augmenter rapidement. Ce dernier stade du vieillissement est donc dimensionnant pour les applications de stockage.

Il est fondamental de comprendre et de pouvoir prédire l'évolution des matériaux de stockage au cours du temps et donc les mécanismes de vieillissement. À cette fin, les deux premières phases du vieillissement, la nucléation et la croissance des bulles d'hélium-3, ont été modélisées. La dernière phase du vieillissement, la désorption d'hélium-3, doit encore être modélisée.

Ces travaux sont répartis en deux axes majeurs. Le premier consiste à caractériser l'effet du vieillissement sur des matériaux vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans. Ceci est réalisé par l'étude de la microstructure (MET, tomographie électronique), par des études quantitatives microscopiques (spectroscopie EELS) et macroscopiques (RMN) ainsi que par des études mécaniques de traction. L'ensemble des données récoltées doit permettre d'ajuster les modèles théoriques. Le deuxième axe de cette étude est l'amélioration et la poursuite de la modélisation du phénomène de vieillissement. Précisément, d'ajuster les deux modèles existants à l'aide des paramètres expérimentaux et de proposer un modèle pour la dernière phase du vieillissement, la désorption massive d'hélium-3.

Mots-clés : Tritium – Palladium – Nano-bulles – Vieillissement – Hydrogène – Modélisation

SUMMARY

English title: “Characterizations and modeling of metal tritide aging, application to palladium tritide”

This thesis work deals with the storage of hydrogen isotopes, based on reversible palladium hydride at low equilibrium pressure. This solid storage solution is particularly interesting for tritium, a radioactive isotope of hydrogen, as it ensures both safety and compactness. However, the tritium radioactive decay produces helium-3. The generated helium-3 is insoluble in metal and quickly organizes to form nanobubbles that remain trapped in the metal matrix. This phenomenon leads to the aging process of metal tritide which is characterized by the evolution of its physico-chemical properties. When helium-3 concentration reaches a critical value, helium storage in the solid phase is no longer ensured. This leads to a massive desorption phenomenon during which helium-3 is released in the gas phase. During this last step, helium pressure in the tritide container can rise quickly, this last phase is critical for commissioning the storage container.

It is therefore fundamental to understand and predict material evolution and aging mechanisms. To this end, the two first steps of aging, nucleation and growth of helium bubbles, were already modeled. The last step, namely helium desorption, still needs to be modeled.

This study is divided in two main axis. The first one consists in characterizing the aging process on materials aged under tritium between 6 months and 26 years. This is done by studying microstructure (TEM, electron tomography), by microscopic quantitative studies (EELS spectroscopy), by macroscopic quantification (NMR) and by tensile test mechanical studies. All the collected data aims to adjust the theoretical models. The second axis of this study is the improvement and the pursuit of the modeling of the aging phenomenon. Precisely, our objectives are to adjust the two existing models using the experimental data and to propose one new model to simulate the last aging step, namely the massive helium-3 desorption.

Key-words: Tritide – Palladium – Nano-bubbles – Aging – Hydrogen – Modeling

REMERCIEMENTS

Après avoir demandé à Google la signification du mot « tritiure », passé des entretiens au milieu d'une forêt et signé le (tant-attendu) contrat, les travaux de cette thèse commencent en 2017. Mon entourage me demande alors ce que je fais : "Ah très bien... une thèse sur quoi ? ...sur les tri-quoi ?!...mais à quoi ça sert ?" Finalement, ces mêmes personnes m'ont patiemment écouté m'enthousiasmer, disserter, m'énerver sur les bulles pendant plus de trois ans, sans jamais (ou presque) me redemander "mais à quoi ça sert déjà tes bulles ?!".

Il me sera difficile de remercier tout le monde. En effet, loin d'être un travail solitaire, ces travaux de thèse ont été réalisés grâce au soutien d'un très grand nombre de personnes.

Je commencerais bien évidemment par remercier mes deux encadrant de thèse Éric Leroy et Mathieu Segard. J'ai eu la chance de bénéficier d'une équipe d'encadrement incroyable. Je vous remercie tous les deux pour votre aide et votre patience quotidienne. Je dois la majeure partie de mes connaissances de microscopie à Éric, qui a pris le temps de me les transmettre au cours de nos nombreuses journées passées au Technai. Merci pour ça et pour tout le reste (les pannes de train, le marché de Noël, la grève, le munster, les idées de cadeaux de Noël...) ! Enfin, grâce à la patience de Mathieu, j'ai appris à faire des essais de traction et surtout à utiliser les codes écrits pour la modélisation du vieillissement. Merci pour ton expertise et bien sûr pour les bons moments que nous avons passés ensemble autour d'une bière (ou d'un lait d'amande) et que je n'oublierai pas. Merci à tous les deux !!!

J'adresse mes plus sincères remerciements à ma directrice de thèse Valérie Paul-Boncour. Au-delà de son appui scientifique, elle a toujours été présente pour me soutenir et me conseiller. Si beaucoup de nos discussions ont concerné les bulles, je garderai en mémoire toutes les autres que nous avons pu avoir, notamment sur les expositions en cours. Merci Valérie, pour votre profonde gentillesse et votre grande humanité.

La suite de mes remerciements s'adresse à mon directeur de thèse Michel Latroche. Pour ses multiples conseils, bien sûr, mais aussi pour sa disponibilité, son optimisme, son humour et ses galettes. Merci Michel pour ces trois belles années de travail.

Je tenais à remercier Arnaud Fabre pour la confiance qu'il m'a accordée et ses nombreux encouragements. La rédaction elle-même doit beaucoup aux relectures méticuleuses de Stéphanie Thiébaud, dont les commentaires précis ont rendu le texte final plus clair. Merci pour toutes ces corrections. Enfin, merci à toute l'équipe d'encadrement de thèse (Éric, Mathieu, Valérie, Michel, Arnaud, Stéphanie et Sylvain) qui a été très présente et m'a permis d'avancer sereinement dans ce projet.

Je voudrais remercier vivement Thibault Charpentier et Mélanie Moskura pour toutes ces journées de RMN passées au CEA de Saclay. Merci pour votre expertise, votre gentillesse et pour votre accueil !

Merci à Walid Baaziz et à Ovidiu Ersen pour ces précieuses journées de tomographie à l'IPCMS ! Votre expertise et votre persévérance ont grandement contribué à nos avancées en tomographie.

J'adresse toute ma reconnaissance à celles et ceux qui ont accepté d'évaluer ces travaux de thèse. Je remercie vivement Myriam Dumont et Martin Hýtch d'avoir rapporté cette (longue) thèse. Je remercie également Marie-Laure David et Mathieu Kociak d'avoir examiné ces travaux. Enfin, je remercie Christian Masquelier d'avoir présidé ce jury.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien du CEA Valduc que je remercie pour le financement de ces travaux ainsi que l'ICMPE et le réseau METSA pour leurs appuis financiers.

J'adresse toute ma gratitude à l'ensemble de mes collègues de l'ICMPE. Même si notre quotidien a été quelque peu bousculé cette année, je garde de très bons souvenirs de nos séances de natation avec Benjamin, Valérie et Julie ; de nos discussions sans fin autour des dernières nouveautés à la bibliothèque avec Valérie, Julie et Judith ; des sorties des non-permanents avec Adrien, Maxime et Louise ; des cours d'histoire de l'art ; de la galette des rois sans fin ; de la fête de la musique ; de la chandeleur ou du pique-nique du labo. Merci à tous pour votre accueil chaleureux !

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble de mes collègues du CEA de Valduc ! Merci pour votre accueil bienveillant, votre bonne humeur ! J'ai passé de très bon moments à découvrir ce centre si particulier et la Bourgogne que je ne connaissais pas !

Enfin, merci à l'ensemble des personnes que j'ai pu rencontrer au cours de ces quatre dernières années au CEA, à l'ICMPE ou à l'IPCMS.

Si le fameux adage relève que "faire un thèse c'est devenir le spécialiste d'une question qu'on est le seul à se poser", j'ajouterais que c'est l'occasion d'entraîner dans son sillage un certain nombre de personnes qui n'avait pas forcément demandé à en apprendre autant (sur les bulles donc). Je souhaiterais remercier ma famille, mes proches et ma belle-famille pour leur soutien durant ces années de doctorat.

Particulièrement, un grand merci à mes parents, à qui je dois tout. Merci pour votre soutien inconditionnel, merci d'avoir cru en moi et de m'avoir toujours encouragé à choisir la science. Tout simplement, merci d'être mes parents depuis 27 ans.

Même si j'avais dit qu'à choisir je préférerais un chien, merci les filles d'être là. Vous êtes inspirantes et systématiquement inattendues ! 25 ans après je peux le dire, les parents ont fait le bon choix, c'est bien mieux d'avoir des sœurs.

Et puis, merci à ma Mamie adorée, qui ne comprends peut-être pas vraiment ce que je fais mais qui me demande quand même chaque semaine ce que j'ai fait et qui en est très fière, merci de ton amour.

Merci à mon grand-père, autre docteur et seul scientifique de cette famille, qui ne manque jamais de me dire à quel point il est fier du "Einstein en jupon" que je suis devenu.

Enfin, je voudrais remercier mes précieux.ses ami.e.s qui sont toujours très présent.e.s pour moi (Clémence, Maxime, Cécile, Ariane, Inès, Paul, Youri, Mégane, Pauline, Léanna, Alex, Marine, Amau, Antoine, Marion, Barnabé, Jeehyun, Julien, Claire, le Gcube, les barbus...). Merci pour toutes nos sorties, maintenues qu'il pleuve qu'il vente ou qu'il covid (merci Skype). Merci pour votre enthousiasme, votre bienveillance et votre amitié.

Je terminerai ces remerciements par ceux que j'adresse à JL. Merci pour ton amour, ton soutien et ta confiance absolu (« nan mais c'était sûr que tu allais y arriver »). Et puis surtout, merci d'être encore là après cette folle rédaction de thèse. Pas facile tous les jours d'être le co-signataire de bail d'une thésarde !

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS UTILISÉS	20
INTRODUCTION	23
CHAPITRE 1 – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	27
I – FORMATION DES HYDRURES MÉTALLIQUES	27
I – 1) LE SYSTÈME MÉTAL-HYDROGÈNE	27
I – 2) LE SYSTÈME PALLADIUM-HYDROGÈNE	27
I – 3) EFFET ISOTOPIQUE	29
I – 4) DIFFUSION DE L’HYDROGÈNE DANS LE PALLADIUM	31
II – ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DUE À L’INSERTION D’HYDROGÈNE DANS LE PALLADIUM	33
II – 1) VOLUME DU MATÉRIAU	33
II – 1) A – Évolution du paramètre de maille	33
II – 1) B – Évolution du volume	34
II – 2) DIFFUSION DE L’HYDROGÈNE	35
II – 3) PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	36
II – 3) A – Constantes mécaniques élastiques	36
II – 3) B – Propriétés mécaniques plastiques	37
III – MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT DES TRITIURES MÉTALLIQUES	41
III – 1) PROPRIÉTÉS DE L’HÉLIUM-3 DANS LES MÉTAUX	42
III – 1) A – Positionnement de l’hélium-3	42
III – 1) B – Migration de l’hélium-3 dans les métaux	42
III – 1) C – Coefficient de diffusion dans le palladium	43
III – 2) FORMATION DES BULLES D’HÉLIUM-3	44
III – 2) A – Mécanisme de formation des bulles	44
III – 2) B – Modélisation de la formation des bulles	45
III – 2) C – Influence de la taille des grains	45
III – 3) CROISSANCE DES BULLES D’HÉLIUM-3.....	46
III – 4) DÉSORPTION D’HÉLIUM-3 DES TRITIURES MÉTALLIQUES	47
III – 4) A – Limite de rétention et désorption d’hélium	48

III – 4) B – Rétention d'hélium et résistance de la matrice	51
III – 4) C – Mécanisme de désorption	52
III – 5) MODÈLES ET MESURES	56
IV – EFFETS MICROSCOPIQUES DU VIEILLISSEMENT DU TRITIURE DE PALLADIUM.....	57
IV – 1) PRÉSENCE DE BULLES D'HÉLIUM-3.....	58
IV – 1) A – Taille et densité des bulles d'hélium-3.....	58
IV – 1) B – Pression interne des bulles d'hélium-3.....	60
IV – 2) PROPRIÉTÉS STRUCTURALES.....	65
IV – 2) A – Paramètre de maille.....	65
IV – 2) B – Ordre local autour du palladium.....	66
V – EFFETS MACROSCOPIQUES DU VIEILLISSEMENT DU TRITIURE DE PALLADIUM.....	67
V – 1) GONFLEMENT DU MATÉRIAU	67
V – 2) PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES.....	68
V – 3) PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	70
V – 3) A – Propriétés mécaniques élastiques	70
V – 3) B – Propriétés mécaniques plastiques	71
VI – SYNTHÈSE, OBJECTIFS ET PROGRAMME DE LA THÈSE.....	72
CHAPITRE 2 – TECHNIQUE EXPÉRIMENTALES.....	75
I – PRÉPARATION DES MATÉRIAUX	75
I – 1) ÉLABORATION DES FILS.....	75
I – 1) A – Protocole de recuit	75
I – 1) B – Activation des fils de palladium.....	75
I – 1) C – Hydruration et deutération du palladium	76
I – 1) D – Vieillissement sous tritium	77
I – 2) ÉLABORATION DES POUDRES.....	77
I – 2) A – Décontamination des poudres	77
I – 2) B – Préparation des poudres pour la MET.....	78
I – 2) C – Préparation des poudres pour la RMN	78
II – MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION.....	79

II – 1) PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION	79
.....	
II – 1) A – Interactions électron-matière	79
II – 1) B – Description du microscope	80
II – 1) C – Différents modes d'imagerie	81
II – 1) D – Résolution.....	83
II – 1) E – Appareillage.....	86
II – 2) MESURE SUR LES ÉCHANTILLONS DE PALLADIUM VIELLIS SOUS TRITIUM.....	86
II – 2) A – Conditions d'imagerie MET	87
II – 2) B – Analyse d'images MET	87
II – 2) C – Imagerie STEM-HAADF	89
III – TOMOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE	90
III – 1) PRINCIPE DE LA TOMOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE	91
III – 2) TOMOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE SUR PALLADIUM VIEILLI SOUS TRITIUM.....	91
III – 2) A – Essais préliminaires.....	91
III – 2) B – Résolution, échantillon et contamination	92
III – 2) C – Microscope, correcteur et acquisition.....	92
III – 3) OBTENTION D'UN VOLUME	93
III – 3) A – Alignement des images de la série tiltée	94
III – 3) B – Reconstruction de la série tiltée.....	94
III – 3) C – Résolution.....	97
IV – SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS.....	97
IV – 1) PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS.....	98
IV – 1) A – Diffusion des électrons.....	98
IV – 1) B – Principe d'une expérience EELS.....	98
IV – 1) C – Couplage imagerie-EELS.....	99
IV – 1) D – Mesure d'épaisseur d'échantillon	99
IV – 2) SPECTROSCOPIE EELS ET BULLES D'HÉLIUM-3	100
IV – 2) A – Paramètres des acquisitions EELS.....	101
IV – 2) B – Identification des bulles d'hélium-3.....	103
IV – 2) C – De la spectroscopie à la pression d'une bulle.....	104

V – RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE	106
V – 1) PRINCIPE DE LA RMN PULSÉE.....	106
V – 1) A – Spin, champ magnétique et résonance.....	106
V – 1) B – Phénomènes de relaxation	107
V – 2) RELAXATION ET PRESSION DES BULLES	108
V – 2) A – Principe de l’expérience et appareillage.....	108
V – 2) B – Mise en place des basses températures.....	109
V – 2) C – Séquences d’impulsions	110
V – 2) D – Analyse des données	112
V – 2) E – Théorie B.P.P.....	114
VI – ESSAIS DE TRACTION.....	116
VI – 1) PRÉSENTATION DE L’ESSAI DE TRACTION	116
VI – 1) A – Machine de traction.....	116
VI – 1) B – Déroulement d’un essai de traction	118
VI – 2) ESSAI DE TRACTION SUR PALLADIUM VIEILLI SOUS TRITIUM	119
VI – 3) EXPLOITATION DES RÉSULTATS	119
VII – INTÉRÊT POUR LA PROBLÉMATIQUE DU VIEILLISSEMENT DES TRITIURES MÉTALLIQUES	121
 CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DES BULLES D’HÉLIUM-3	 125
I – TRAITEMENT DES DONNÉES DE TOMOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE	125
I – 1) SEGMENTATION ET CONSTRUCTION DES MASQUES.....	126
I – 1) A – Cadrage et filtrage.....	126
I – 1) B – Segmentation.....	127
I – 2) VISUALISATION DES VOLUMES.....	130
I – 3) MESURES DES INFORMATIONS EN 3D	131
I – 3) A – Mesures des volumes des bulles	131
I – 3) B – Mesures des distances inter-bulles	131
II – TAILLE DES BULLES D’HÉLIUM-3.....	132
II – 1) MESURE DE LA TAILLE DES BULLES PAR MET	132
II – 1) A – Échantillon non vieilli	132
II – 1) B – Échantillon He/Pd _{théorique} =0,06	134

II – 1) C – Échantillons He/Pd _{théorique} =0,24 et He/Pd _{théorique} =0,30	136
II – 1) D – Échantillon He/Pd _{théorique} =0,46	138
II – 1) E – Bilan MET sur la taille des bulles	141
II – 2) MESURE DE LA TAILLE DES BULLES PAR TOMOGRAPHIE.....	143
II – 2) A – Acquisitions d’images et choix d’échantillons	144
II – 2) B – Échantillon non-vieilli	144
II – 2) C – Échantillon He/Pd _{théorique} =0,02	145
II – 2) D – Échantillon He/Pd _{théorique} =0,17	146
II – 2) E – Échantillon He/Pd _{théorique} =0,24	147
II – 2) F – Échantillon He/Pd _{théorique} =0,30.....	148
II – 2) G – Échantillon He/Pd _{théorique} =0,46.....	149
II – 2) H – Bilan tomographie électronique sur la taille des bulles	151
II – 3) ÉVOLUTION AU COURS DU VIEILLISSEMENT	153
III – DENSITÉ DES BULLES D’HÉLIUM-3	155
III – 1) MESURE DE LA DENSITÉ DE BULLES PAR MET	155
III – 1) A – Épaisseur de l’échantillon	155
III – 1) B – Détermination de la densité de bulles.....	156
III – 2) MESURE DE LA DENSITÉ DE BULLES PAR TOMOGRAPHIE.....	157
III – 3) ÉVOLUTION AU COURS DU VIEILLISSEMENT	159
IV – RÉPARTITION SPATIALE ET VOLUMES DES BULLES D’HÉLIUM-3	159
IV – 1) VISUALISATION DE LA RÉPARTITION SPATIALE	159
IV – 2) MESURE DU VOLUME DES BULLES	163
IV – 2) A – Rapport volumique bulle/matériau.....	163
IV – 2) B – Rapport volumique bulle/palladium.....	164
IV – 2) C – Ratio molaire hélium/palladium.....	165
IV – 3) MESURE DES DISTANCES INTER-BULLES	167
IV – 3) A – Composés avec He/Pd _{théorique} =0,02 et He/Pd _{théorique} =0,17	167
IV – 3) B – Composés avec He/Pd _{théorique} =0,24 et He/Pd _{théorique} =0,30	168
IV – 3) C – Composé avec He/Pd _{théorique} =0,46.....	168
IV – 3) D – Bilan sur les distances inter-bulles	169
IV – 3) E – Distances inter-bulles, densités et tailles des bulles	171
V – MICROSTRUCTURE ET VIEILLISSEMENT	174

V – 1) DIAMÈTRES DES BULLES.....	174
V – 2) EVOLUTION DES VOLUMES.....	174
V – 3) DENSITÉ DE BULLES	175
V – 4) DISTANCES INTER-BULLES.....	175

CHAPITRE 4 – CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES DE L'HÉLIUM-3 DANS LES BULLES..... 179

I – CHOIX DES ÉCHANTILLONS ET DE L'ÉQUATION D'ÉTAT 179

I – 1) ÉCHANTILLONS POUR L'ÉTUDE EELS	179
I – 2) ÉCHANTILLONS POUR L'ÉTUDE RMN.....	180
I – 3) ÉQUATION D'ÉTAT DE L'HÉLIUM-3	180
I – 3) A – État de l'hélium-3	180
I – 3) B – Équation d'état basse densité	181
I – 3) C – Équation d'état haute densité	182
I – 3) D – Pressions théoriques.....	183

II – DE LA SPECTROSCOPIE EELS À LA DENSITÉ D'HÉLIUM-3 DANS UNE BULLE..... 183

II – 1) CALCUL DE LA SECTION EFFICACE.....	184
II – 2) INTÉGRATION DES PICS	184
II – 3) CALCUL DE L'ÉPAISSEUR D'HÉLIUM-3 TRAVERSÉE.....	186
II – 4) DU POST-TRAITEMENT DES DONNÉES À LA DENSITÉ D'HÉLIUM-3..	187
II – 4) A – Obtention d'une cartographie de la densité d'hélium-3.....	188
II – 4) B – Détermination de la densité d'hélium-3 dans une bulle.....	189
II – 4) C – Incertitude associée.....	190

III – MESURE DE LA PRESSION D'HÉLIUM-3 BULLE PAR BULLE DANS DES ÉCHANTILLONS DE PALLADIUM VIEILLIS SOUS TRITIUM 190

III – 1) ANALYSE SPECTRALE	190
III – 1) A – Contributions de l'hélium-3 et du palladium.....	190
III – 1) B – Effet de bord.....	191
III – 1) C – Signature de l'hydrogène.....	192
III – 2) ANALYSE DES CARTOGRAPHIES DE L'HÉLIUM-3.....	193
III – 2) A – Localisation de l'hélium-3 retenu.....	194
III – 2) B – Discrimination entre une bulle et une cavité	194

III – 2) C – Superposition de plusieurs bulles	196
III – 3) EVOLUTION RADIALE DE LA DENSITÉ D'HÉLIUM-3.....	196
III – 4) DENSITÉ D'HÉLIUM-3 DES BULLES DANS DU PALLADIUM VIEILLI MOINS DE 10 ANS SOUS TRITIUM.....	197
III – 5) DENSITÉ D'HÉLIUM-3 DES BULLES DANS DU PALLADIUM VIEILLI 26 ANS SOUS TRITIUM	199
III – 6) DISCUSSION QUANT À L'ÉTUDE PAR EELS DE LA DENSITÉ D'HÉLIUM-3 SUR LE PALLADIUM VIEILLI.....	201
III – 7) DÉTERMINATION DE LA PRESSION D'HÉLIUM-3 DANS LES BULLES	203
IV – DÉTERMINATION DE LA PRESSION MOYENNE D'HÉLIUM-3 DANS LES BULLES PAR RMN	204
IV – 1) ACQUISITION TYPE.....	205
IV – 2) PALLADIUM PEU VIEILLI ($HE/PD_{THÉORIQUE}=0,04$)	207
IV – 2) A – Spectre RMN de l'hélium-3	208
IV – 2) B – Évolution du T_1 en température.....	209
IV – 2) C – Évolution du T_2 en température	210
IV – 3) PALLADIUM VIEILLI 6,5 ANS ($HE/PD_{THÉORIQUE}=0,24$).....	211
IV – 3) A – Spectre RMN de l'hélium-3	211
IV – 3) B – Évolution du T_1 en température.....	212
IV – 3) C – Évolution du T_2 en température.....	213
IV – 3) D – Spectre RMN du tritium.....	214
IV – 4) PALLADIUM VIEILLI 26 ANS ($HE/PD_{THÉORIQUE}=0,46$)	215
IV – 4) A – Spectre RMN de l'hélium-3	215
IV – 4) B – Évolution du T_1 en température.....	217
IV – 4) C – Évolution du T_2 en température.....	218
IV – 5) ETAT PHYSIQUE DE L'HÉLIUM-3 DANS LES NANO-BULLES	219
IV – 5) A – Évolution de la susceptibilité magnétique.....	219
IV – 5) B – Pression d'hélium-3 dans les nano-bulles	220
IV – 5) C – Distances inter-spins	221
IV – 5) D – Fraction fluide.....	222
IV – 5) E – Distribution de densité d'hélium-3.....	225
IV – 5) F – Distribution de tailles des bulles et gonflement.....	226
V – ÉTAT DE L'HÉLIUM-3 : TECHNIQUES ET VIEILLISSEMENT.....	229

V – 1) COMPARAISON DES DISTRIBUTIONS DE DENSITÉS MESURÉES PAR EELS ET PAR RMN	229
V – 2) COMPARAISON DES PRESSIONS MESURÉES PAR EELS ET PAR RMN	230
V – 3) EXPLORATION DE L'ÉTAT SOLIDE	231
V – 4) EVOLUTION AVEC LE VIEILLISSEMENT	232
V – 5) PERSPECTIVES	234
V – 5) A – Spectroscopie de perte d'énergie des électrons	234
V – 5) B – Résonance Magnétique Nucléaire	235

CHAPITRE 5 – PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES PLASTIQUES DES HYDRURE ET DEUTÉRURE DE PALLADIUM..... 237

I – CHOIX DES ÉCHANTILLONS	237
II – EFFET DE LA DEUTÉRATION	237
III – INFLUENCE DU RECUIT.....	239
IV – EFFET DE LA TEMPÉRATURE D'HYDRURATION	241
IV – 1) RECUI N°9.....	241
IV – 2) RECUI N°10.....	242
IV – 3) RECUI N°11.....	243
IV – 4) RECUI N°12.....	244
IV – 5) BILAN SUR LA TEMPÉRATURE D'HYDRURATION/DEUTÉRATION... 246	
V – EFFET ISOTOPIQUE	247
VI – ÉCHANGE ISOTOPIQUE	248
VII – BILAN DES EFFETS ÉTUDIÉS	249

CHAPITRE 6 – MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT..... 251

I – NUCLÉATION DES BULLES D'HÉLIUM-3.....	251
I – 1) PRÉSENTATION DU MODÈLE DE L'AUTOMATE CELLULAIRE	251
I – 1) A – États des cellules, règles et initiation	251
I – 1) B – Paramètres d'entrée et de sortie	252
I – 2) PERFORMANCE DU CALCUL.....	253
I – 2) A – Optimisation du temps de calcul.....	253

I – 2) B – Comparaison des versions de l’automate	254
I – 3) RECALAGE SUR LES MESURES EXPÉRIMENTALES.....	256
I – 4) AGRANDISSEMENT DE L’AUTOMATE	258
I – 5) DISCUSSION SUR LE MÉCANISME DE NUCLÉATION	258
II – CROISSANCE DES BULLES D’HÉLIUM-3.....	259
II – 1) MODÈLES MÉCANIQUES.....	259
II – 1) A – Modèle élastique-viscoplastique.....	260
II – 1) B – Modèle plastique écrouissable	261
II – 2) AJUSTEMENT DU MODÈLE ÉLASTIQUE-VISCOPLASTIQUE.....	262
II – 2) A – Influence des constantes plastiques	262
II – 2) B – Influence de la consistance du matériau	264
II – 2) C – Influence de la géométrie du VER.....	265
II – 2) D – Optimisation du calcul.....	266
II – 3) AJUSTEMENT DU MODÈLE PLASTIQUE	268
II – 3) A – Ajouts dans le calcul.....	268
II – 3) B – Influence des constantes plastiques	270
II – 3) C – Influence de la taille du VER.....	271
II – 3) D – Optimisation du calcul.....	271
II – 4) COMPARAISON DES DEUX MODÈLES MÉCANIQUES.....	273
II – 5) DISCUSSION AUTOUR DU MÉCANISME DE CROISSANCE	274
III – DÉSORPTION MASSIVE D’HÉLIUM-3	275
III – 1) PHÉNOMÈNE DE DÉSORPTION	275
III – 2) DESCRIPTION DU MODÈLE	275
III – 2) A – Définition des variables.....	276
III – 2) B – Définition des évolutions temporelles	277
III – 3) CALCULS DE DÉSORPTION	278
III – 3) A – Essais préliminaires.....	278
III – 3) B – Influence du gonflement.....	278
III – 3) C – Influence de la densité d’hélium-3	279
III – 4) DISCUSSION AUTOUR DU MÉCANISME DE DÉSORPTION.....	280
III – 4) A – Gonflement maximal.....	281
III – 4) B – Densité d’hélium-3 optimale	282
III – 4) C – Conclusion sur la désorption	282

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	285
BIBLIOGRAPHIE	291
ANNEXE 1 : DISTRIBUTION DE TAILLES DES BULLES	299
ANNEXE 2 : PROGRAMME DE CARTOGRAPHIE EN EELS .	301

LISTE DES ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS UTILISÉS

ADF : détecteur annulaire en champ sombre (de l'acronyme anglais *Annular Dark Field*)

ART : algorithme de reconstruction algébrique (de l'acronyme anglais *Algebraic Reconstruction Technique*)

ASTAR : technique de diffraction électronique qui permet de cartographier automatiquement les phases/l'orientation cristallographique d'un échantillon dans un MET

B.P.P. : théorie de la relaxation RMN Bloembergen-Purcell-Pound (du nom des trois auteurs)

BF : imagerie de microscopie électronique en transmission en champ clair (de l'acronyme anglais *Bright Field*)

CC : structure cristalline Cubique Centrée

CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives

CFC : structure cristalline Cubique Face Centrée

CMTR : équipe de l'ICMPE Chimie et Métallurgie des Terres Rares

CPMG : séquence d'impulsion utilisée en RMN du nom des auteurs Carr-Purcell-Meiboom-Gill

DF : imagerie de microscopie électronique en transmission en champ sombre (de l'acronyme anglais *Dark Field*)

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (de l'acronyme anglais *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

EELS : spectroscopie de perte d'énergie des électrons (de l'acronyme anglais *Electron Energy Loss Spectroscopy*)

EFTEM : imagerie de microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (de l'acronyme anglais *Energy Filtered Transmission Electron Microscopy*)

FID : décroissance libre de l'induction (de l'acronyme anglais *Free Induction Decay*)

GIF : spectromètre EELS/EFTEM de l'acronyme du constructeur « Gatan Imaging Filter »

HAADF : détecteur annulaire grand angle en champ sombre (de l'acronyme anglais *High Angle Annular Dark Field*)

HC : structure cristalline Hexagonale Compacte

ICMPE : Institut de Chimie de Chimie et des Matériaux Paris Est

IHM : groupe thématique de recherche de l'ICMPE sur l'Interaction Hydrogène-Matière

IPCMS : Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

LSDRM : Laboratoire de Structure et de Dynamique par Résonance Magnétique

M2I : département de l'ICMPE Métallurgie Matériaux Inorganiques

MET : Microscopie Électronique en Transmission

METSA : réseau national de Microscopie Électronique en Transmission et Sonde Atomique soutenu par le CNRS et le CEA

MCMC : équipe de l'ICMPE Métaux et Céramiques à Microstructure Contrôlée

MMC : Mécanique des Milieux Continus

O : structure cristalline Octaédrique

OS-SART : algorithme de reconstruction algébrique par sous-ensemble (de l'acronyme anglais *Ordered-Subset Simultaneous Algebraic Reconstruction Technique*)

ROI : région d'intérêt (de l'acronyme anglais *Region Of Interest*)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SI : Spectre-Image

SIA : atome auto-interstitiel (de l'acronyme anglais *Self Interstitial Atom*)

SIRT : algorithme de reconstruction itératif (de l'acronyme anglais *Simultaneous Iterative Reconstruction Technique*)

STEM : mode d'imagerie de microscopie électronique en transmission en faisceau convergent balayé (de l'acronyme anglais *Scanning Transmission Electron Microscopy*)

Tamb : température ambiante (298 K)

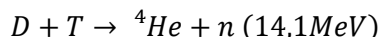
TEM : mode d'imagerie de microscopie électronique en transmission faisceau d'électrons parallèle et fixe (de l'acronyme anglais *Transmission Electron Microscopy*)

TVM : algorithme de reconstruction par minimisation de la variation totale (de l'acronyme anglais *Total Variation Minimization*)

VER : Volume Élémentaire Représentatif utilisé pour la modélisation en mécanique des milieux continus

INTRODUCTION

La demande croissante en énergie nécessite l'exploitation de sources d'énergie alternatives comme la fusion thermonucléaire. La réaction de fusion la plus favorable est celle entre le deutérium (D) et le tritium (T). Son utilisation requière donc le stockage et la manipulation de quantités significatives de ces deux isotopes de l'hydrogène. L'équation chimique associée à la réaction de fusion des deux noyaux d'hydrogène est la suivante :

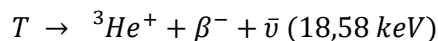


La réaction de fusion produit un noyau d'hélium-4, un neutron et libère une grande quantité d'énergie.

La grande vitesse de diffusion des isotopes de l'hydrogène dans les métaux entraîne des problèmes de confinement de ces gaz sous pression. Ce phénomène, s'il est toléré en quantité limitée, pour l'hydrogène ou le deutérium, ne l'est pas pour le tritium du fait de son caractère radioactif.

Le tritium est donc préférentiellement stocké sous forme de tritiures métalliques réversibles à basse pression d'équilibre. Ce mode de stockage est à la fois plus sûr et plus compact. Parmi les métaux envisagés pour ce stockage, le palladium est particulièrement intéressant du fait de sa stabilité chimique, de sa résistance à l'oxydation et de sa cinétique rapide d'absorption et de désorption du tritium.

Le tritium, du fait de son caractère radioactif, est pourvu d'une certaine instabilité (période de 12,34 ans). Cette décroissance radioactive est à l'origine du phénomène de vieillissement des tritiures métalliques. C'est donc un processus de vieillissement que l'on ne retrouve ni pour l'hydrure ni pour le deutéride de palladium. Par désintégration, le tritium produit de l'hélium-3 selon l'équation suivante :



où β^- représente un électron et $\bar{\nu}$ un antineutrino.

Cette réaction étant faiblement énergétique, elle n'engendre pas de défauts d'irradiation majeur au sein de la matrice métallique. Le vieillissement du matériau vient principalement de la production d'hélium-3. L'hélium-3 généré est très peu soluble dans les tritiures métalliques. Les atomes formés auront donc tendance à s'agglomérer et à précipiter, prenant alors la forme de bulles nanométriques. L'hélium-3 est stocké dans le matériau jusqu'à un stade à partir duquel le tritium ne peut plus le retenir. Il est alors observé une désorption massive de ce gaz. La pression en hélium-3 dans le dispositif contenant le tritium peut alors augmenter drastiquement ce qui peut mener à un risque de rupture du moyen de stockage.

Il est donc fondamental de pouvoir comprendre et prédire les mécanismes de vieillissement des tritiures métalliques. L'analyse du comportement de l'hélium-3 à l'échelle microscopique permet d'anticiper et de comprendre le comportement du matériau à l'échelle macroscopique. La finalité de ces études est de pouvoir optimiser et anticiper les propriétés des matériaux vis-à-vis du stockage du tritium et du vieillissement.

La manipulation du tritium ainsi que le temps nécessaire au vieillissement du matériau rendent difficile l'acquisition de données expérimentales sur le tritium de palladium. C'est dans cette optique que des travaux de modélisation ont été entrepris dès 1998 au CEA. Ils ont depuis été complétés et renforcés par les données expérimentales. La modélisation du phénomène de vieillissement s'articule en trois étapes, la nucléation des bulles d'hélium-3, suivie de la croissance de ces bulles et enfin la désorption d'hélium-3.

La modélisation qui simule l'étape de nucléation des bulles d'hélium-3 s'appuie sur un automate cellulaire. Cet automate permet de calculer la répartition spatiale des nano-bulles et de l'hélium-3 dans le matériau de stockage en début de vieillissement.

Le modèle de croissance des bulles s'appuie, lui, sur la Mécanique des Milieux Continus (MMC). Ce calcul permet d'accéder aux propriétés mécaniques et géométriques du tritium de palladium après plusieurs années de vieillissement.

La dernière étape du vieillissement du tritium de palladium, la désorption massive d'hélium-3, n'a pas encore été modélisée.

Tous ces modèles nécessitent des données d'entrée et de recalage pour fournir des résultats au plus proches des conditions de stockage. Afin d'améliorer les modèles et notre compréhension du phénomène de vieillissement, une part importante de nos études est consacrée à l'acquisition de données expérimentales.

Ainsi, ces travaux ont pour but de développer les bases de la modélisation de la dernière phase du vieillissement mais également d'acquérir des données expérimentales microscopiques et macroscopiques pour fournir aux différents modèles des données d'entrée et de recalage. Les objectifs du présent travail se découpent donc en deux axes principaux :

- Le renforcement et l'amélioration des modèles existants de nucléation et croissance des bulles par l'acquisition de nouveaux résultats expérimentaux à l'échelle microscopique et macroscopique.
- Le développement des bases de la modélisation de la dernière phase du vieillissement, à savoir, le relâchement accéléré d'hélium-3 en fin de stockage.

Les propriétés mécaniques des hydrure, deutérite et tritium de palladium ont été acquises au sein du CEA de Valduc. Les observations des bulles d'hélium-3 par microscopie électronique en transmission (MET) ainsi que les mesures par spectroscopie de perte d'énergie des électrons ont été menées dans le département Métallurgie Matériaux Inorganiques (M2I) dans le groupe thématique Interaction Hydrogène-Matière (IHM) au sein de l'Institut de Chimie des Matériaux Paris-Est. Les acquisitions de tomographie électronique ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg grâce au soutien du réseau national METSA. Enfin, les mesures par résonance magnétique nucléaire ont été effectuées en collaboration avec le Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique au CEA de Saclay.

Ce mémoire s'articule autour des deux axes détaillés plus haut et est précédé d'une étude bibliographique. L'état de l'art détaillé dans le premier chapitre met en avant la relative rareté des études microstructurales sur le vieillissement du tritium de palladium. Le phénomène est d'autant plus marqué que l'on s'intéresse à des matériaux de vieillissement important (> 10 ans). Cette étude bibliographique mène au programme expérimental de la thèse dont les objectifs sont de poursuivre l'acquisition de données microstructurales sur des matériaux vieillis entre 6 mois et 26 ans. Mais également de consolider les connaissances sur l'état physique de l'hélium-3. Enfin, le dernier volet expérimental s'attache à poursuivre l'étude mécanique des matériaux hydrogénés et deutérés. L'ensemble de ces données doit permettre de renforcer les modèles théoriques des deux premières phases du vieillissement (nucléation, croissance des bulles) et d'appuyer la mise en place d'un modèle pour la dernière phase (désorption massive).

Une seconde partie développe les techniques expérimentales mises en jeu pour la préparation des échantillons, les caractérisations des bulles nanométriques, les caractérisations physiques de l'hélium-3 ainsi que les méthodes de caractérisations mécaniques du palladium vieilli sous tritium.

La troisième partie rassemble les développements expérimentaux opérés en tomographie électronique afin de démontrer la faisabilité de la technique sur les nano-bulles d'hélium-3 des matériaux vieillis. Les résultats

obtenus grâce aux caractérisations microstructurales par MET et tomographie électronique sur du palladium vieilli sous tritium sont décrits. Enfin l'étude de nombreux matériaux vieillis, notamment pour la première fois jusqu'à 26 ans, donc jusqu'à la phase de désorption, permettent de suivre l'évolution de nombreux paramètres microstructuraux pendant les trois phases du vieillissement. Le quatrième chapitre s'articule autour des caractérisations physiques de l'hélium-3. Le chapitre s'ouvre sur la démonstration de faisabilité de la spectroscopie EELS sur des poudres de palladium vieilles jusqu'à 26 ans. Les développements expérimentaux déployés et mesures obtenues par spectroscopies EELS et RMN y sont rassemblés. Enfin, le cinquième chapitre clôture le volet expérimental de ces travaux par les caractérisations mécaniques réalisées sous pression sur du palladium hydrogéné ou deutéré.

Le dernier chapitre de cette thèse est consacré à la modélisation et aux mécanismes de vieillissement du tritium de palladium. L'amélioration des modèles existants de germination et croissance des bulles d'hélium-3 ainsi que le développement du nouveau modèle de désorption d'hélium-3 y sont abordés.

Un bilan du travail effectué ainsi que les perspectives qu'il ouvre clôturent ce mémoire.

CHAPITRE 1 – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre rassemble les données disponibles dans la littérature sur la formation et le vieillissement des trituries métalliques, et plus particulièrement du triturière de palladium.

Cette étude commence par une présentation générale du système métal-hydrogène puis du système palladium-hydrogène et enfin du triturière de palladium. L'influence de l'insertion de l'hydrogène dans le palladium sur ses propriétés sera détaillée. La suite du chapitre est consacrée à la présentation du phénomène de vieillissement des trituries métalliques provoqué par la décroissance radioactive du tritium, et notamment à la formation des bulles d'hélium-3. Enfin nous clôturerons ce chapitre par l'analyse des effets du vieillissement sur les propriétés du triturière de palladium, d'abord sur le plan microscopique, puis sur le plan macroscopique.

Nous concluons en présentant les pistes de recherche développées sur le vieillissement du triturière de palladium afin d'anticiper les dommages potentiels subis par le matériau pendant son stockage.

I – FORMATION DES HYDRURES MÉTALLIQUES

I – 1) LE SYSTÈME MÉTAL-HYDROGÈNE

Le terme hydrure désigne une grande variété de matériaux qui peuvent être définis comme des composés pour lesquels il existe des liaisons entre l'hydrogène et un autre élément. Des termes similaires désignent les composés analogues des isotopes de l'hydrogène, le deutérium ^2H (noté D) et le tritium ^3H (noté T), à savoir, deutéride et triturière. Selon la nature de la liaison métal-hydrogène, les hydrures peuvent être répartis en trois groupes : ionique, covalent ou métallique. La nature de la liaison dépend de la position du métal hôte dans la classification périodique. Les métaux de transition forment ainsi des liaisons métalliques. Ces hydrures métalliques se forment par la réaction chimique réversible [1—1].



où M désigne le métal et c le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés par atome de métal.

Un des intérêts de ces hydrures est leur capacité à stocker d'importantes quantités d'hydrogène dans un faible volume. Les atomes d'hydrogène occupent les sites interstitiels du réseau du métal hôte. Cette insertion d'atome n'est pas sans conséquence et conduit, entre autres, à une réorganisation du réseau métallique. Des diagrammes de phases sont alors établis, on y retrouve la stœchiométrie de l'hydrure donnée en fonction de la température. Le paragraphe suivant est consacré à l'étude des propriétés thermodynamiques du système palladium-hydrogène.

I – 2) LE SYSTÈME PALLADIUM-HYDROGÈNE

Le palladium est le métal de transition de numéro atomique 46, il fait partie du groupe des platinoïdes. Les études sur l'interaction entre le palladium et l'hydrogène remontent à plus d'un siècle. En effet, le palladium est historiquement le premier métal dans lequel il a été possible d'introduire de l'hydrogène de façon réversible. Ainsi, en 1866, il est démontré que le palladium peut stocker 90 fois son volume en hydrogène à des températures inférieures à 100°C. Le palladium est alors qualifié « d'éponge à hydrogène » [GRAHAM 1866]. Par conséquent, son utilisation pour le stockage d'hydrogène sous forme solide est largement documentée.

La maille cristalline du palladium est cubique à faces centrées (CFC) et son paramètre de maille est de $3,8902\text{\AA}$ à température ambiante [AL-MUFACHI 2015]. La maille du palladium contient 4 sites tétraédriques ($r_{\text{tétra}}=0,30\text{\AA}$) et 8 sites octaédriques ($r_{\text{octa}}=0,57\text{\AA}$). Dans cette maille, l'hydrogène occupe préférentiellement les sites octaédriques qui sont représentés sur la figure 1-1.

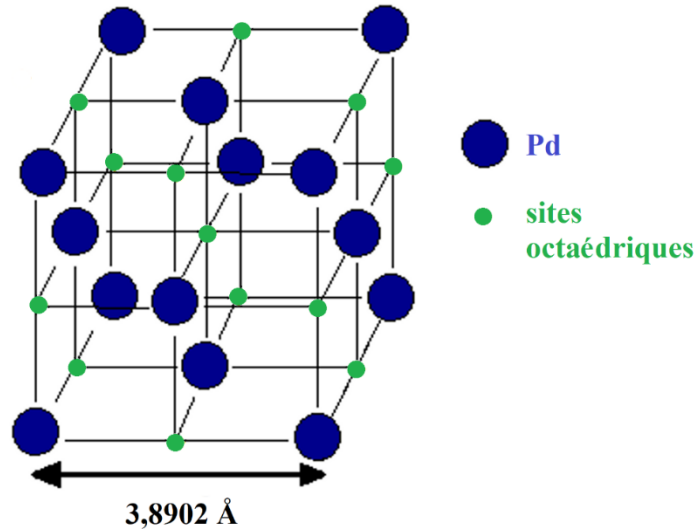


Figure 1-1 – Maille cristalline de structure CFC du palladium et ses sites octaédriques.

L'hydrogène inséré en petite quantité forme une solution solide dans le métal appelée phase α . Quand la concentration en hydrogène augmente et que la limite de solubilité dans le palladium est atteinte, l'ajout d'hydrogène engendre la formation d'une phase β ou hydrure de palladium. La phase β conserve la structure cristalline CFC mais avec une augmentation de volume de maille. Les domaines d'existence des phases α et β sont représentés sur le diagramme de phase du système palladium-hydrogène sur la figure 1-2 [AL-MUFACHI 2015].

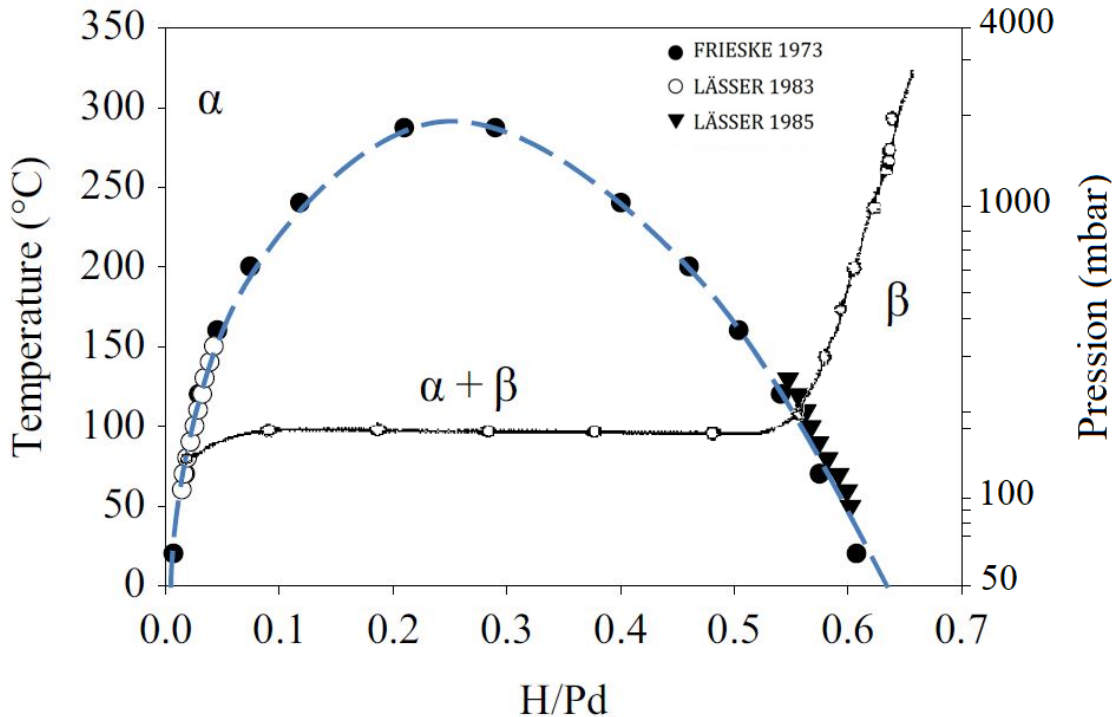


Figure 1-2 – Diagramme de phase du système palladium-hydrogène et limites des phases (courbe bleue) modifié de [AL-MUFACHI 2015] et courbe pression-composition à 90°C d'absorption d'hydrogène dans le palladium issue de [LÄSSER 1987].

La courbe bleue de la figure 1-2 représente les limites des phases du système palladium-hydrogène. Ces limites sont obtenues en joignant les points d'inflexion des isothermes pression-composition réalisées à différentes températures. Sur la figure 1-2, à faible pression d'hydrogène il y a coexistence de deux espèces, le palladium et l'hydrogène (phase α). Quand la limite de solubilité d'hydrogène dans le palladium est atteinte, tout nouvel apport d'hydrogène entraîne la formation de la phase β . La transformation de la phase α en phase β se traduit par un plateau de pression (~ 200 mbar à 90°C sur la figure 1-2) qui est observable sur la courbe d'absorption. D'après la règle des phases de Gibbs, à température donnée, la coexistence des phases α et β implique que la pression plateau soit constante jusqu'à transformation complète de la phase α au profit de la phase β . La pression augmente ensuite, avec l'enrichissement en hydrogène de la phase β .

Le diagramme de phase palladium-hydrogène montre que le palladium n'a pas besoin de haute température ou de haute pression pour absorber de l'hydrogène. Il indique également l'existence d'une température critique au-dessus de 300°C. Au-dessus de cette température, on a une solution solide continue d'hydrogène dans le palladium.

À température ambiante et pression atmosphérique, l'hydrure de palladium de stœchiométrie H/Pd=0,66 peut stocker plus de 800 fois le volume de palladium initial en volume d'hydrogène. L'hydrure de palladium est donc un composé facile à obtenir et qui permet de stocker de grandes quantités d'hydrogène.

I – 3) EFFET ISOTOPIQUE

L'hydrogène possède trois isotopes dont le tritium qui est radioactif. Ceux-ci se distinguent par la composition de leur noyau qui contient respectivement, 0, 1 et 2 neutrons en plus du proton et par conséquent ont des masses différentes. Dans le langage courant, le terme « hydrogène » désigne souvent le protium,

c'est pourquoi dans cette étude nous conserverons cette habitude. Si l'étude du système palladium-hydrogène remonte au XIX^{ème} siècle, les études sur l'insertion des isotopes de l'hydrogène dans le palladium sont plus rares et plus récentes. Pour pallier ce manque d'information, il est donc important d'évaluer les différences potentielles engendrées par ce changement d'isotope.

Du fait de la très grande différence de masse entre les trois isotopes, la plus grande de toutes les séries isotopiques, on peut s'attendre à un effet isotopique important sur les propriétés thermodynamiques du système palladium-hydrogène. Pour les trois isotopes de l'hydrogène, les isothermes, et donc les diagrammes de phase avec le palladium ont une allure semblable comme illustré sur la figure 1-3 issue des travaux de Lässer [LÄSSER 1987].

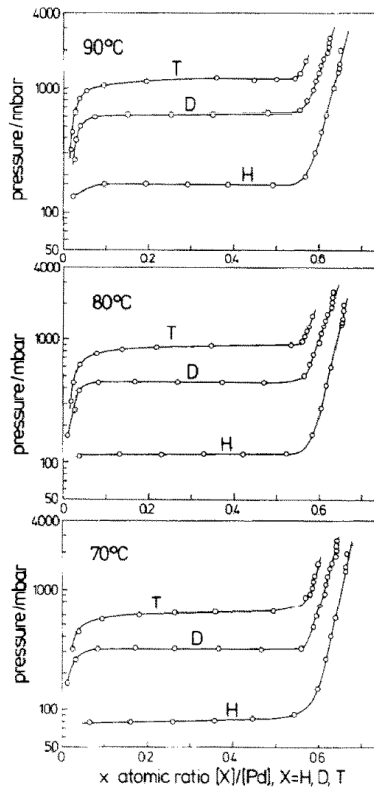


Figure 1-3 – Isothermes de désorption à 70, 80 et 90°C des trois isotopes H, D et T dans le palladium [LÄSSER 1987].

Sur la figure 1-3, on peut noter que les pressions mesurées sur les plateaux des isothermes sont plus élevées pour le tritium que pour le deutérium, elles-mêmes plus élevées que pour l'hydrure. On en conclut que le tritium est moins stable que le deutérium, qui est lui-même moins stable que l'hydrure de palladium.

Dans cette étude, les auteurs présentent les mesures de solubilité du tritium dans le palladium, c'est-à-dire pour un système PdT_x où x est compris entre 0,02 et 0,65. Il a été constaté que :

- À température et pression égales, $x_T < x_D < x_H$, le tritium est donc le moins soluble des isotopes de l'hydrogène dans le palladium
- À température et concentration égales, $p_T > p_D > p_H$ (où p est la pression d'adsorption ou de désorption du système)

Cet ordre de stabilité en fonction des isotopes est également corroboré par la mesure et le calcul des différentes grandeurs thermodynamiques associées aux transitions de phases $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$. Le tableau 1-1

regroupe les enthalpies et entropies d'absorption et de désorption d'hydrogène du palladium retrouvées dans la littérature. Ces mêmes grandeurs ont également été mesurées dans le cas du deutérium et du tritium. Ces mesures issues des études de Lässer et Thiébaud (en gras) ont été déterminées en mesurant les isothermes d'absorption à différentes températures puis calculées par application de la loi de Van't Hoff [LÄSSER 1989 ; THIÉBAUT 1996].

Système	$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$ (kJ/molX ₂)	$\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$ (J/molX ₂ .K)	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ (kJ/molX ₂)	$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ (J/molX ₂ .K)
Pd-H ₂	39,0 ± 0,5	92,4 ± 1,3	-37,4 ± 0,3	-92,5 ± 0,8
Pd-D ₂	35,4 ± 0,5	93,3 ± 1,3	-33,6 ± 0,6	-93,3 ± 1,6
Pd-T ₂	32,3 ± 1,1 (35,8)	90,4 ± 3,2 (97,6)	-28,8	-112,2

Tableau 1-1 – Grandeurs thermodynamiques des systèmes Pd-H₂ Pd-D₂ et Pd-T₂ [LÄSSER 1989] et en gras [THIÉBAUT 1996].

Les grandeurs thermodynamiques proposées par les deux études sont globalement en accord, l'écart observé sur les grandeurs liées à la désorption du tritium pouvant s'expliquer par la différence de gamme de température utilisée pour la mesure des isothermes [THIÉBAUT 1996]. Les enthalpies associées à la transition $\beta \rightarrow \alpha$ révèlent un fort effet isotopique confirmant l'ordre de stabilité des hydrures formés par les différents isotopes de l'hydrogène avec le palladium. Les entropies d'absorption-désorption sont peu sensibles à cet effet isotopique, l'entropie reflétant majoritairement la variation de désordre provoquée par l'apparition ou la disparition d'une mole de gaz.

Cette influence de l'effet isotopique sur les propriétés thermodynamiques est principalement expliquée par la différence des énergies vibrationnelles des molécules de T₂, D₂ et H₂ avec celles des atomes de tritium, deutérium et protium insérés dans les sites octaédriques du réseau de palladium [LÄSSER 1987].

L'absorption d'hydrogène (protium) est donc thermodynamiquement plus favorable que l'absorption du deutérium ou du tritium. Ces propriétés thermodynamiques isotope-dépendantes permettent, entre autres, d'effectuer facilement des échanges isotopiques en remplaçant le tritium par de l'hydrogène ou du deutérium.

I – 4) DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE DANS LE PALLADIUM

La formation de l'hydrure de palladium est rendue possible par l'adsorption du dihydrogène à la surface du métal, sa dissociation puis par la diffusion d'hydrogène dans le métal. Le mécanisme d'absorption de l'hydrogène gazeux dans le palladium est composé des étapes suivantes illustrées sur la figure 1-4 :

- Approche des molécules de dihydrogène vers la surface métallique
- Adsorption du dihydrogène sur la surface du métal
- Dissociation de la molécule de dihydrogène par la réaction suivante : $H_2 \rightarrow 2H_{ads}$
- Diffusion des atomes d'hydrogène dans le métal

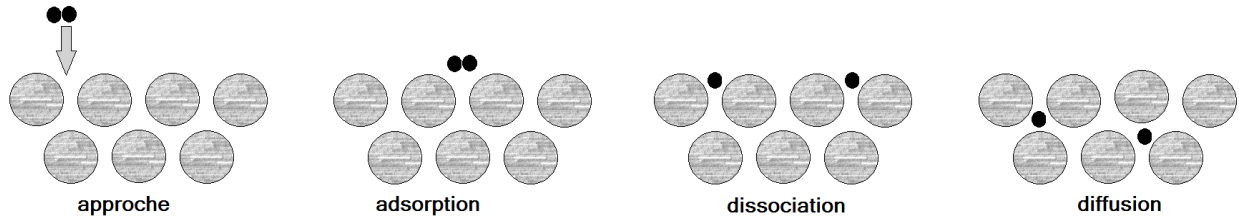


Figure 1-4 – Illustration du mécanisme d'adsorption de H_2 (noir) à la surface d'un métal (gris).

L'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme peut être soit la réaction de dissociation du dihydrogène à la surface du métal, soit la diffusion atomique de l'hydrogène dans le réseau cristallin. La présence de déformations peut avoir une influence sur l'une ou l'autre de ces étapes. Par ailleurs, l'état de surface du métal, comme la présence d'une couche de passivation, peut influencer la dissociation du dihydrogène [BRASS 1998]. L'absence de couche d'oxyde à la surface du palladium permet d'éviter de faire barrière à l'adsorption d'hydrogène.

Une étude de Sandeep montre que l'étape cinétiquement déterminante de l'absorption de l'hydrogène et du deutérium dans un lit de particules de palladium, est la diffusion atomique dans le réseau métallique pour des températures comprises entre 60 et 150°C [SANDEEP 2017].

Le déplacement de l'atome d'hydrogène dans le réseau cristallin du métal s'effectue par saut de barrière de potentiel d'un site interstitiel à un autre. Dans le réseau cristallin du palladium (de rayon atomique 1,37 Å), le rayon d'un site interstitiel octaédrique est de 0,57 Å. La petite taille de l'atome d'hydrogène (rayon atomique de 0,37 Å) permet donc un déplacement sans grande déformation du réseau.

La diffusion des isotopes de l'hydrogène dans les solides est une fonction exponentielle de la température de type Arrhenius et peut être exprimée par l'équation [1—2] :

$$D_i = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad [1—2]$$

où D_i est le coefficient de diffusion en [$cm^2 \cdot s^{-1}$], D_0 un facteur pré-exponentiel en [$cm^2 \cdot s^{-1}$], E_a l'énergie d'activation pour la diffusion [eV], k la constante de Boltzmann en [eV/K] et T la température en [K].

Une étude d'Alefeld rassemble les valeurs du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium en fonction de la température, mesurées au cours de 25 études réalisées entre 1940 et 1976 [ALEFELD 1978]. Les données issues des 25 études sont plutôt en bon accord, et on retiendra qu'à température ambiante le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium est d'environ $10^{-7} cm^2/s$. À titre de comparaison, ce coefficient est de l'ordre de $10^{-9} cm^2/s$ dans le nickel.

Dans des articles plus récents, on retrouve des valeurs similaires. Ainsi à température ambiante, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium est d'environ $7 \cdot 10^{-7} cm^2 \cdot s^{-1}$ [IWAOKA 2016 ; MANOLATOS 1995].

La loi de diffusion de l'hydrogène interstitiel peut également s'exprimer en fréquence de saut entre sites interstitiels ν présenté par l'expression [1—3] :

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad [1—3]$$

où ν_0 est un facteur pré-exponentiel exprimé en [s^{-1}], E_a l'énergie d'activation pour la diffusion [eV], k la constante de Boltzmann en [eV/K] et T la température en [K].

Du fait de la grande différence de masse entre les trois isotopes de l'hydrogène, on peut s'attendre à la présence d'un effet isotopique sur le coefficient de diffusion dans le palladium. Le tableau 1-2 rassemble les valeurs caractéristiques associées à la loi de fréquence de saut de chaque isotope de l'hydrogène dans le palladium pour des températures supérieures à -173°C [LÄSSER 1989].

Système	$\nu_0 [10^{12}\text{s}^{-1}]$	$E_a [\text{eV}]$
Pd-H	1,9	0,23
Pd-D	1,9	0,21
Pd-T	1,9	0,19

Tableau 1-2 – Paramètres associés à la loi de fréquence de saut des isotopes de l'hydrogène dans le palladium [LÄSSER 1989].

On remarque que $E_a(\text{H}) > E_a(\text{D}) > E_a(\text{T})$, l'énergie d'activation associée au phénomène de diffusion suit l'ordre inverse des masses. Pour cette série isotopique, on observe une diffusion du tritium dans le palladium plus rapide que celle du deutérium, elle-même plus rapide que pour l'hydrogène.

L'évolution des coefficients de diffusion en fonction des isotopes de l'hydrogène, valable en-dessous de 500°C [ALEFELD 1978], a été observée pour la première fois par Bohmholdt [BOHMHOLDT 1967] en 1967 et mesurée en 1971 par Völkl [VÖLKL 1971]. Cet effet isotopique, inverse des masses, est observé dans d'autres métaux de structure CFC comme le nickel et le cuivre mais n'est pas observé dans les métaux de structure cubique centrée (CC) [ALEFELD 1978].

Cet effet isotopique inversé se vérifie pour des températures comprises entre 60 et 150°C dans l'étude plus récente de Sandeep qui montre que l'énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène dans le palladium est de $18,63 \text{ kJ/mol}$ et celle du deutérium de $15,79 \text{ kJ/mol}$ [SANDEEP 2017].

Le palladium est un métal dans lequel l'hydrogène s'insère facilement sans nécessiter de forte pression ni de haute température. L'étude du tritium de palladium nécessite de prendre en compte l'effet isotopique dans les propriétés du matériau. Néanmoins, comme nous l'avons vu, la majeure partie des propriétés thermodynamiques et cinétiques de l'hydrure se retrouvent pour le tritium, assorties d'un léger décalage dû au changement d'isotope. Le caractère radioactif du tritium sera abordé dans un paragraphe dédié (CHAPITRE 1 – III –). Dans la suite, nous allons détailler quelles sont les principales modifications apportées aux propriétés du palladium par l'insertion d'hydrogène.

II – ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DUE À L'INSERTION D'HYDROGÈNE DANS LE PALLADIUM

II – 1) VOLUME DU MATÉRIAU

II – 1) A – Évolution du paramètre de maille

Bien que l'atome d'hydrogène soit suffisamment petit pour occuper un site interstitiel octaédrique, sa présence génère des contraintes au sein du métal, ce qui engendre une augmentation du paramètre de maille du palladium. Les déformations associées à l'ajout d'hydrogène sont représentées sur la figure 1-5.

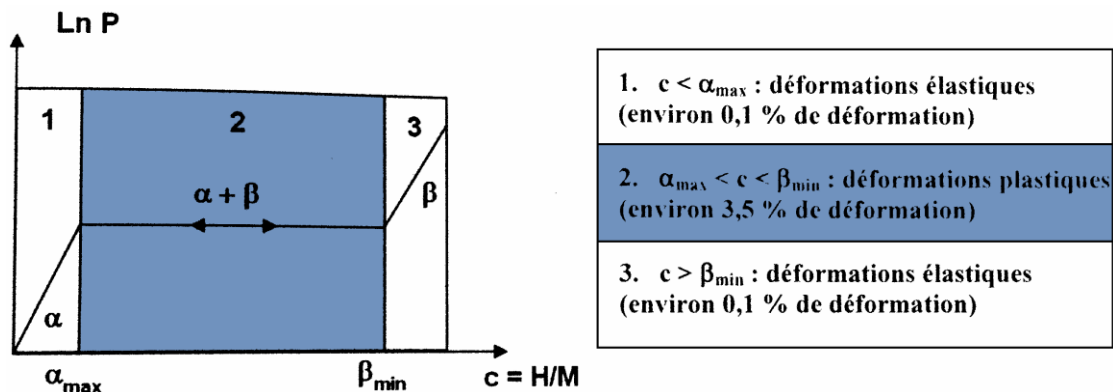


Figure 1-5 – Schéma du diagramme P-c-T de l'hydrogène dans le palladium et des déformations associées [SEGARD 2010].

Sur la figure 1-5, on remarque que tant qu'il n'y pas de changement de phase les déformations du matériau sont élastiques (réversibles). La transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ engendre des déformations plastiques (irréversibles). Enfin, le domaine de la phase hydrure β ne provoque également que des déformations élastiques. Les contraintes importantes générées pendant la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ s'expliquent par une importante différence de paramètre de maille.

Les paramètres de maille du palladium, de ses hydrure, deutéride et tritide ont été déterminés par Diffraction des Rayons X (DRX) à température ambiante et sont regroupés dans le tableau 1-3.

Matériau	Paramètre de maille ($\pm 0,001 \text{ \AA}$) [MAELAND 1964]	Paramètre de maille ($\pm 0,001 \text{ \AA}$) [THIÉBAUT 1998]
Pd	3,890 \AA	3,891 \AA
PdH _{0,015}	3,894 \AA	-
PdH _{0,58}	4,025 \AA	-
PdD _{0,56} PdD _{0,66}	4,027 \AA	4,036 \AA
PdT _{0,66}	-	4,033 \AA

Tableau 1-3 – Paramètres de maille du palladium, et de l'hydrure, deutéride et tritide de palladium à température ambiante.

Dans le tableau 1-3, les résultats de Maeland montrent que l'augmentation du paramètre de maille de l'hydrure de palladium est faible quand le système est encore en phase α mais qu'elle devient importante à la formation de la phase β et vaut 3,5%. L'étude de Thiébaud permet de conclure qu'il n'y pas d'effet isotopique mesurable sur le paramètre de maille entre le deutéride et le tritide de palladium [THIÉBAUT 1998].

II – 1) B – Évolution du volume

Les mesures de paramètres de maille après insertion d'hydrogène permettent de calculer l'augmentation de volume de l'hydrure de palladium. L'évolution relative du volume du matériau due à l'insertion d'hydrogène en fonction de la stœchiométrie est présentée sur la figure 1-6 [ALEFELD 1978].

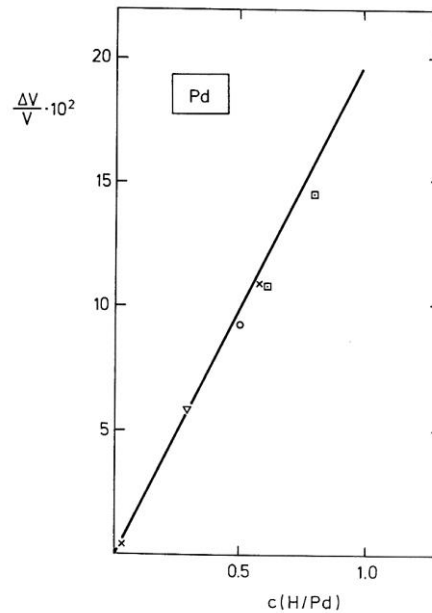


Figure 1-6 – Évolution relative du volume en fonction de la stœchiométrie de l’hydrure de palladium (Alefeld and Völkl, 1978, page 69).

La figure 1-6 montre que pour l’hydrure en phase β ($H/Pd = 0,66$), on retrouve une augmentation du volume d’environ 10%. Cette valeur est en accord avec une étude plus récente qui indique que l’insertion d’hydrogène dans le palladium, et plus particulièrement la formation de l’hydrure en phase β , engendre une augmentation de volume de 10% [GOODS 1992]. Les mesures de Thiébaud complètent ces résultats et indiquent une augmentation de volume de 11,6% pour la formation du deutéride et de 11,4% pour celle du tritiure [THIÉBAUT 1998]. L’effet isotopique sur le volume du matériau reste modéré, ce qui semble cohérent car les rayons des trois isotopes sont proches.

L’expansion relativement importante due à l’insertion d’hydrogène en phase β cause de nombreuses déformations dans la matrice de palladium. Ces observations sur le volume de l’hydrure mettent en évidence les changements provoqués par l’insertion d’hydrogène dans le palladium et soulignent l’importance de l’étude du matériau après hydruration.

II – 2) DIFFUSION DE L’HYDROGÈNE

Le coefficient de diffusion de l’hydrogène dans l’hydrure de palladium en phase β ($PdH_{0,7}$) a été déterminé par RMN pulsée par Seymour [SEYMOUR 1975]. La valeur obtenue à température ambiante est de proche de $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Majorowski présente une mesure des coefficients de diffusion de l’hydrogène (et du deutérium) dans l’hydrure (deutéride) de palladium de stœchiométrie 0,8 [MAJOROWSKI 1982]. À température ambiante, les auteurs concluent à la présence d’un léger effet isotopique pour le deutérium car la diffusion dans le deutéride est légèrement plus rapide que celle de l’hydrogène [MAJOROWSKI 1982].

II – 3) PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Comme nous l'avons vu plus haut, l'insertion d'hydrogène dans le palladium génère des contraintes. Dans ce paragraphe, nous détaillerons les évolutions que cette insertion d'hydrogène engendre sur les propriétés mécaniques du matériau. La relation entre la contrainte appliquée à un solide et la déformation qu'elle engendre permet de définir deux domaines d'étude :

- Le domaine élastique pour lequel les déformations engendrées sont réversibles
- Le domaine plastique pour lequel les déformations engendrées sont irréversibles

Dans l'étude des propriétés mécaniques des systèmes palladium-hydrogène, nous nous intéressons d'abord au domaine élastique puis au domaine plastique.

II – 3) A – Constantes mécaniques élastiques

Tant que la déformation est réversible (élastique), elle est proportionnelle à la contrainte appliquée. Le coefficient de proportionnalité est appelé module d'Young (noté E).

II – 3) A – 1. Palladium et hydrure de palladium

Les valeurs des constantes mécaniques élastiques du palladium et de l'hydrure de palladium retrouvées dans la littérature sont regroupées dans le tableau 1-4. Ces valeurs ont été obtenues par des essais vibratoires.

Matériau	E [GPa]	ν	μ [GPa]	Référence
Pd	-	0,386	-	[ANISIMKIN 1995]
Pd	128	-	-	[FABRE 2003]
PdH _{0,6}	112	-	-	
Pd	-	-	47,2	[COWGILL 2004]
PdH _{0,67}	-	-	45,2	
Pd	112,39*	0,386*	40,5*	[WEI 2013]
PdH _{0,5}	108*	0,40*	37*	

Tableau 1-4 – Valeurs expérimentales des modules d'élasticité du palladium et de l'hydrure de palladium polycristallin (*calcul DFT).

Le tableau 1-4 rassemble les valeurs du module d'Young (E), du coefficient de Poisson (noté ν) et du module de cisaillement (noté μ). Les valeurs obtenues sont cohérentes d'une étude à l'autre. Après formation de l'hydrure, on observe une diminution du module d'Young et du module de cisaillement ainsi qu'une augmentation du coefficient de Poisson.

L'étude effectuée par Fabre [FABRE 2003], montre une diminution de 12,5% du module d'Young de l'hydrure de palladium par rapport au palladium métallique et de 4,2% pour le module de cisaillement. Cette évolution de la réponse élastique du matériau vient de la dilation due au changement de volume lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$.

II – 3) A – 2. Effet isotopique

Des travaux datant de 2003 présentent des mesures *in-situ* de modules d'Young par vibration de microleviers cylindriques réalisées sur les hydrure, deutérure et tritiure de palladium [FABRE 2003]. L'étude montre une augmentation de la valeur du module d'Young de l'hydrure au deutérure puis au tritiure de palladium dont les valeurs sont présentées dans le tableau 1-5.

	Pd	PdH _{0,66}	PdD _{0,66}	PdT _{0,66}
<i>E</i> [GPa]	128	112	117	119
Effet isotopique/H	-	-	4,5%	6,3%
Effet isotopique/D	-	-	-	1,7%

Tableau 1-5 – Modules d'Young du Pd, PdH_{0,66}, PdD_{0,66} et PdT_{0,66} [FABRE 2003].

Un effet isotopique est observé : le tritium présente un module d'Young plus élevé que le deutérium, lui-même plus élevé que l'hydrure. L'écart entre l'hydrure et le deutérium est plus important qu'entre le deutérium et le tritium. Cette évolution des propriétés élastiques en fonction des isotopes est couramment observée pour d'autres paramètres. Cette évolution isotopique peut s'expliquer par une force de liaison hydrogène-métal plus importante dans l'hydrure que dans le deutérium.

II – 3) B – Propriétés mécaniques plastiques

Au-delà d'un certain seuil, appelé limite d'élasticité, la déformation du matériau est irréversible, c'est le domaine plastique. L'essai de traction est une technique classique permettant de déterminer les propriétés mécaniques du matériau dans ce domaine.

L'essai de traction consiste à mesurer la force appliquée F et l'allongement résultant du matériau ΔL . On trace alors la courbe de la contrainte σ ($\sigma = F/S$, où S est la section du matériau) en fonction de la déformation. Cette courbe permet d'identifier la limite d'élasticité σ_0 , la contrainte maximale avant la striction σ_m ainsi que l'allongement à la rupture A_R . La simplicité de mise en œuvre de l'essai de traction en fait une méthode de référence pour la caractérisation mécanique des matériaux.

II – 3) B – 1. Palladium et hydrure de palladium

La formation de l'hydrure de palladium provoque un changement de phase du système palladium-hydrogène. L'hydrure β a un volume supérieur d'environ 10% à celui de la phase α [KRENN 2004]. L'accommodation du matériau au changement de volume engendre des dislocations qui modifient la réponse plastique du matériau.

Afin d'évaluer cet impact, une comparaison des propriétés plastiques de l'hydrure de palladium et de celles du palladium est proposée dans le tableau 1-6. Il regroupe les valeurs des limites d'élasticités σ_0 , contraintes maximales σ_m ainsi que d'allongements à la rupture A_R , mesurées par des essais de traction issus de la littérature.

Matériau	σ_0 [MPa]	σ_m [MPa]	A_R [%]	État du matériau	Référence
Pd	52	148	32	Barreau – Ø1,78 mm Recuit 4h à 1000°C	[GOODS 1992]
PdH _{0,6} (Phase β)	227	254	2,4	Barreau – Ø1,78 mm Recuit 4h à 1000°C Hydruré à 42°C	
Pd	40-50	222-239	23-26	Fil – Ø 0,5 mm, L ₀ =30 mm Recuit 4h à 700°C	[SEGARD 2010]
PdH _{0,6} (Phase β)	170	315	1,2	Fil – Ø 0,5 mm, L ₀ =30 mm Recuit 4h à 700°C Hydruré à 25°C	
Pd	~30	~210	42	Éprouvette – Recuit 48h à 900°C	[CHEN 2015]
PdH _{<0,01} (Phase α)	~40	210-420	37-40	Éprouvette – Recuit 48h à 900°C	

Tableau 1-6 – Valeurs expérimentales des propriétés mécaniques plastiques du palladium et de l'hydrure de palladium.

L'évolution des propriétés mécaniques entre le palladium et l'hydrure de palladium en phase β mesurée par les études de Goods et Segard sont en bon accord. Les résultats présentés dans le tableau 1-6 montrent que la formation de l'hydrure en phase β provoque une forte augmentation de la limite d'élasticité (σ_0), une diminution drastique de l'allongement à la rupture (A_R), donc de la ductilité, ainsi qu'une élévation de la contrainte à la rupture (σ_m). Ces mesures mettent en évidence une fragilisation de l'hydrure de palladium par rapport au palladium. Les écarts observés sur les valeurs s'expliquent du fait des conditions de recuit et des mises en forme variables d'une étude à l'autre.

Contrairement aux études réalisées sur la phase β , les mesures mécaniques sur la phase α dans l'étude de Chen montrent une absence d'effet de l'hydrogène sur la limite d'élasticité [CHEN 2015]. Les auteurs expliquent ces résultats par un effet négligeable de l'hydrogène sur le mouvement des dislocations. Ces essais s'appuient sur le fait que la modification des propriétés mécaniques plastiques du matériau est principalement provoquée par la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$, source de nombreuses dislocations.

Des essais de traction sur des hydrures formés au-delà de la température critique du système ($T_c=300^\circ\text{C}$) ont été effectués par Goods et confirmés par Segard pour conclure sur l'influence de la transition de phase sur les propriétés mécaniques de l'hydrure de palladium. Les essais de traction de Segard sont présentés sur la figure 1-7.

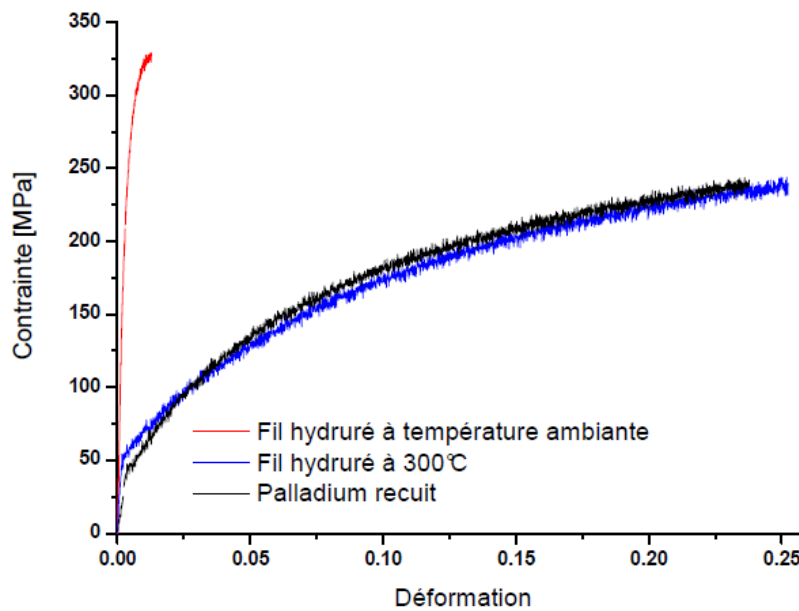


Figure 1-7 – Courbe contrainte-déformation d'un fil de Pd, d'un fil de PdH_x formé à 25°C et d'un fil de PdH_x formé à 300°C [SEGARD 2010].

Sur la figure 1-7, il apparaît clairement que la courbe contrainte-déformation du fil hydruré à 300°C se superpose à celle du palladium et non à celle de l'hydrure à 25°C. Ces essais démontrent que l'hydrogène, inséré sans changement de phase dans le matériau (au-dessus du gap de miscibilité), est sans effet sur les propriétés mécaniques du matériau. Les écarts mesurés entre les propriétés mécaniques du palladium et de l'hydrure de palladium sont donc bien induits par le changement de phase $\alpha \rightarrow \beta$.

Ce n'est donc pas la seule présence d'hydrogène qui modifie les propriétés mécaniques plastiques du palladium mais surtout la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Cette transition provoque une augmentation de volume, l'adaptation du matériau au changement de volume engendre des dislocations et ces dislocations modifient la réponse mécanique du matériau. L'insertion d'hydrogène sans changement de phase dans le palladium n'engendre donc pas de contrainte mécanique forte.

II – 3) B – 2. Effet de la température d'hydruration

Nous avons souligné plus haut que plusieurs études démontrent qu'une hydruration au-delà de la température critique ($T_c = 300^\circ\text{C}$) permet de conserver les propriétés mécaniques du palladium. La question légitime de l'effet de la température d'hydruration sur les propriétés mécaniques plastiques de l'hydrure de palladium se pose alors.

Une étude de Jimenez évalue l'évolution des propriétés mécaniques plastiques du palladium en fonction de la température d'hydruration entre 50 et 350°C [JIMENEZ 2008]. Les évolutions mesurées par les auteurs sur la limite d'élasticité, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture en fonction de la température d'hydruration sont illustrées sur la figure 1-8.

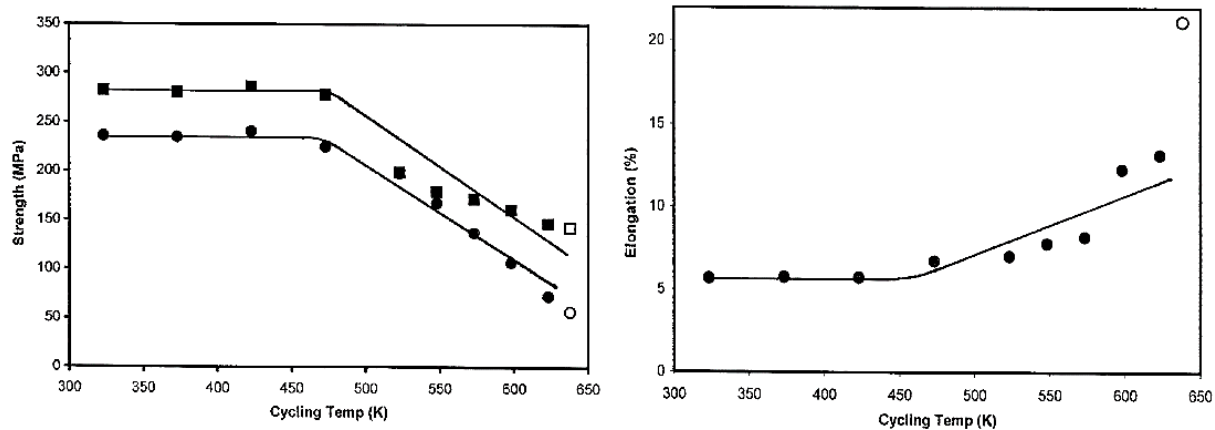


Figure 1-8 – Évolutions de la limite d'élasticité (●) et de la contrainte à la rupture (■) [gauche] et l'allongement à la rupture [droite] de l'hydrure de palladium en fonction de la température d'hydruration [JIMENEZ 2008].

Aucun effet notable de la température n'est visible entre 25 et 200°C sur les propriétés mécaniques plastiques. Au-dessus de 200°C, les auteurs observent une diminution de la limite d'élasticité et de la contrainte maximale ainsi qu'une augmentation de l'allongement à la rupture. Ainsi, en augmentant la température d'hydruration au-dessus de 200°C, les propriétés de l'hydrure se rapprochent de celles du palladium. Les auteurs expliquent qu'une température d'hydruration plus élevée provoque une variation de volume plus faible entre la phase α et β ce qui engendre moins de dislocations et donc préserve les propriétés mécaniques.

Cette préservation des propriétés mécaniques plastiques par augmentation de la température d'hydruration observée par Jimenez au-dessus de 200°C est en accord avec les mesures effectuées au-delà de la température critique par Goods et Segard [GOODS 1992] [SEGARD 2010].

Au cours de cette étude, nous mesurerons les propriétés mécaniques plastiques d'hydrures de palladium formés à différentes températures pour étudier cet effet progressif de la température.

II – 3) B – 3.Effet isotopique

Les travaux de Segard mettent en évidence la présence d'un effet isotopique sur les propriétés mécaniques plastiques entre l'hydrure et le deutéride de palladium [SEGARD 2010]. Les grandeurs mécaniques mesurées sur l'hydrure et le deutéride de palladium sont rassemblées dans le tableau 1-7. Les propriétés du trituriure sont, elles, extrapolées des données obtenues sur le deutéride et l'hydrure grâce à la loi de Voce donnée par l'équation [1—4].

$$\sigma_m = \sigma_\infty - (\sigma_\infty - \sigma_0)e^{-\xi\varepsilon} \quad [1—4]$$

où σ_m est la contrainte maximale, σ_0 la contrainte d'élasticité, σ_∞ la contrainte à saturation, ξ la courbure d'écoulement et ε la déformation.

	σ_0 [MPa]	σ_m [MPa]	Remarque
PdH _{0,67<x<0,73}	171	319	Moyenne des essais de traction
PdD _{0,65<x<0,72}	137	288	Moyenne des essais de traction
PdT _x	115	265	Extrapolées avec la loi de Voce

Tableau 1-7 – Propriétés mécaniques plastiques mesurées de PdH_x, PdD_x et calculées de PdT_x [SEGARD 2010].

Cet effet isotopique est expliqué par la diminution de la largeur du plateau $\alpha + \beta$ en passant de l'hydrogène au deutérium puis au tritium. Cette diminution de largeur du plateau engendre une variation de volume plus faible dans le cas du tritium que dans le cas du deutérium (puis de l'hydrogène). Comme la variation de volume est plus faible dans le cas du deutérium que de l'hydrogène, il y a moins d'écroutissement durant la transition $\alpha \rightarrow \beta$. L'écroutissement moins important du deutérium engendre une différence sur ses propriétés mécaniques par rapport à celle de l'hydrogène.

Une étude plus récente (2013) du CEA Valduc effectuée sur les mêmes composés n'a pas pu mettre en évidence un effet isotopique aussi important entre l'hydrogène et le deutérium de palladium. Ces derniers essais de traction montrent également que l'écroutissement du matériau est accentué par l'étape de désorption ou par le nombre de cycles d'hydruration-déhydruration.

La littérature étant rare sur le sujet des valeurs expérimentales des propriétés mécaniques plastiques de l'hydrogène, et plus encore du deutérium de palladium, un des objectifs de ces travaux est de poursuivre ces mesures pour statuer sur la présence ou non d'un effet isotopique. Les essais effectués jusqu'à présent seront complétés par des mesures sur les hydrogène et deutérium de palladium. Afin de poursuivre le travail en température, une partie des essais de traction sera consacrée à l'influence de la température d'hydruration.

III – MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT DES TRITIURES MÉTALLIQUES

Contrairement à l'hydrogène et au deutérium, le tritium est un élément radioactif dont la période de décroissance est $t_{1/2}=12,32$ ans. La décroissance radioactive du tritium engendre de l'hélium-3 suivant la réaction [1—5].



où β^- est un électron et $\bar{\nu}$ un antineutrino. La désintégration aboutit au noyau d'hélium-3 dans son état normal sans passer par un état excité. Il n'y a donc pas d'émission de rayons gamma. Cette réaction transfère une énergie de 3,4 eV aux atomes d'hélium-3, trop faible pour produire des dégâts d'irradiation.

Cette instabilité du tritium est à l'origine du phénomène de vieillissement, qui est caractérisé par l'apparition d'hélium-3. Du fait du remplissage de ses couches électroniques, l'hélium possède une faible solubilité dans les métaux par rapport à l'hydrogène [LÄSSER 1987]. Les atomes d'hélium diffusent et se rejoignent sous forme de nano-bulles qui sont alors piégées dans la matrice. À titre d'exemple, le palladium peut retenir l'hélium-3 jusqu'à une concentration élevée proche de $\text{He/Pd} \approx 0,35$ [EMIG 1992]. À l'atteinte d'une concentration critique en hélium, qui dépend du métal hôte, le tritium commence à relâcher massivement l'hélium-3 accumulé. Le vieillissement du tritium métallique s'articule autour de trois étapes : (i) la nucléation des bulles, (ii) la croissance des bulles et (iii) la désorption massive de l'hélium-3 du matériau.

La présence d'hélium-3 n'est pas sans conséquence sur les propriétés du tritium de palladium, son étude est fondamentale pour comprendre et anticiper le vieillissement du matériau de stockage. À cette fin, une modélisation du vieillissement du tritium de palladium a été entreprise pour les étapes de nucléation et croissance des bulles [MONTHEILLET 2008 ; SEGARD 2012].

Dans ce paragraphe nous détaillerons en premier lieu les propriétés de solubilité et de diffusion de l'hélium-3, élément central du phénomène de vieillissement. Nous établirons ensuite un état des connaissances sur

les effets, les mécanismes et les modèles associés aux trois grandes étapes du vieillissement des tritures métalliques.

III – 1) PROPRIÉTÉS DE L'HÉLIUM-3 DANS LES MÉTAUX

Le palladium et d'autres métaux retiennent de grandes quantités d'hélium-3. Nous allons commencer par l'étude de la localisation de l'hélium-3 piégé dans le tritium.

III – 1) A – Positionnement de l'hélium-3

Dans un métal, l'hélium-3 peut se retrouver en site interstitiel, substitué à un atome métallique ou encore lié à une lacune. Les différentes énergies microscopiques associées à ces positionnements ont été étudiées par Schroeder dans le nickel et par Zeng dans le palladium et sont rassemblées dans le tableau 1-8.

Métal	E_I^f (eV)	E_S^f (eV)	E_V^B (eV)	E_V^f (eV)	Référence
Ni	4,5	3,1	2,3*	1,8*	[SCHROEDER 1985]
Pd	3,6-4,0	2,3	2,3	1,2	[ZENG 2009]

Tableau 1-8 – Énergies microscopiques associées au comportement de l'hélium-3 dans les métaux (*valeurs mesurées) avec l'énergie de formation d'un hélium-3 interstitiel (E_I^f), substitué (E_S^f), l'énergie de liaison hélium-3-lacune (E_V^B), énergie de formation d'une lacune (E_V^f).

Les résultats obtenus pour les deux études du tableau 1-8 sont en accord et montrent qu'une lacune a une forte capacité à piéger un atome d'hélium-3 ($E_V^f < E_V^B$) et qu'un atome d'hélium-3 est plus stable en position substituée qu'interstitielle ($E_S^f < E_I^f$). De plus, l'étude de Zeng précise qu'un atome d'hélium-3 sera plus stable dans un site octaédrique que dans un site tétraédrique, ce résultat peut se comprendre du fait qu'un site octaédrique est plus grand qu'un site tétraédrique [ZENG 2009].

Cette faible solubilité des atomes d'hélium-3 dans les sites interstitiels est à l'origine de la formation d'amas, puis de bulles d'hélium. Dans le paragraphe suivant, nous développons les phénomènes de migration des atomes d'hélium qui rendent possible cette formation de bulles.

III – 1) B – Migration de l'hélium-3 dans les métaux

La création d'une bulle d'hélium-3 nécessite une migration des atomes jusqu'au site de formation de la bulle. Les trois types de déplacements possibles dans un réseau métallique pour des atomes d'hélium-3 sont schématisés sur la figure 1-9.

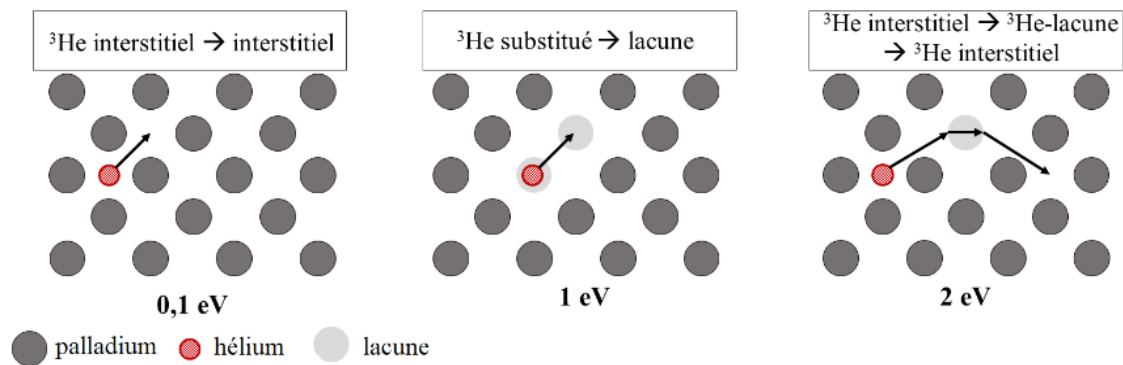


Figure 1-9 – Mécanismes de diffusion de l'hélium-3 dans la maille métallique adaptés de [LÄSSER 1987] et énergies associées.

La migration par sauts entre deux sites interstitiels illustrée sur la figure 1-9 à gauche est la plus favorable d'un point de vue énergétique mais ne peut se produire que dans des matériaux exempts de défaut du fait du fort pouvoir de piégeage des lacunes.

Les énergies de migration des atomes d'hélium-3 à travers les sites interstitiels du palladium ont été étudiées en dynamique moléculaire par Zeng [ZENG 2009]. Les résultats montrent que la migration la plus favorable énergétiquement est celle d'un site tétraédrique vers un site octaédrique, ce qui semble en accord avec la stabilité relative de l'hélium-3 dans ces deux sites.

L'insolubilité de l'hélium-3 dans les métaux explique qu'il existe relativement peu d'études sur ces mécanismes de diffusion en comparaison d'éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. Cependant les deux études présentées ici ont identifié les chemins de diffusion préférentiels de l'hélium-3 dans le palladium.

III – 1) C – Coefficient de diffusion dans le palladium

Le début des études expérimentales sur la diffusion de l'hélium dans les métaux de structure CFC date des années 1980. Nous pouvons citer par exemple la détermination expérimentale du coefficient de diffusion de l'hélium-3 dans des échantillons de nickel implantés par Philipps en 1982 [PHILIPPS 1982].

A priori, il n'existe pas à ce jour de mesure expérimentale du coefficient de diffusion de l'hélium-3 dans le palladium. Certains auteurs évaluent ce coefficient grâce à la densité de bulles d'hélium mesurée et obtiennent une valeur proche de $3.10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$ à 27°C dans le palladium [COWGILL 2004].

Plusieurs études proposent des calculs théoriques de ce coefficient, comme Xia qui évalue le coefficient de diffusion d'un atome d'hélium au joint de grains dans le palladium par dynamique moléculaire [XIA 2006] ou comme Wang [WANG 2011a]. Les valeurs des paramètres de diffusion de l'hélium dans le palladium trouvées dans la littérature sont regroupées dans le tableau 1-9.

E_a (eV)	D_0 (cm^2/s)	Intervalle T ($^\circ\text{C}$)	Conditions	Référence
0,07-0,52	$1,31.10^{-4}$ - $5,5.10^{-2}$	600-910	Diffusion au joint de grain – Dynamique moléculaire	[XIA 2006]
0,94	0,017-0,72	525-1225	Dynamique moléculaire	[WANG 2011a]

Tableau 1-9 – Paramètres de diffusion de l'hélium dans le palladium trouvés dans la littérature avec E_a l'énergie d'activation et D_0 le coefficient pré-exponentiel.

L'extrapolation à température ambiante des résultats obtenus par dynamique moléculaire donne un coefficient de diffusion de l'hélium dans le palladium situé entre 10^{-14} et $10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$. Une revue relativement récente reprend toutes les études sur la mobilité de l'hélium dans les matériaux inorganiques [TROCELLIER 2014]. Cette revue permet aux auteurs de rappeler que de nombreux facteurs peuvent être déterminants dans la cinétique de migration de l'hélium. On peut mentionner de façon non-exhaustive la concentration d'hélium, la température, l'état métallurgique, les défauts ou la microstructure. Les auteurs rappellent l'indispensable prudence quant à l'interprétation des données trouvées dans la littérature, nécessairement conditionnées par de nombreux paramètres. Le coefficient de diffusion de l'hélium dans le palladium reste donc un paramètre encore mal connu.

III – 2) FORMATION DES BULLES D'HÉLIUM-3

Dans un matériau exempt de défauts, les atomes d'hélium-3 diffusent à travers le réseau du tritium métallique par sauts entre sites interstitiels. La nucléation de bulles d'hélium-3 est alors conditionnée par la probabilité de rencontre de deux atomes d'hélium-3.

III – 2) A – Mécanisme de formation des bulles

Un modèle développé par Wilson explique la formation de bulles d'hélium-3 dans le nickel [WILSON 1981]. Les auteurs ont calculé l'énergie de liaison du N^{ième} atome d'hélium-3 à un amas contenant N-1 atomes, pour N compris entre 2 et 20, c'est-à-dire l'énergie de la réaction [1—6] :



Leurs résultats montrent que l'énergie requise pour lier le N^{ième} atome est de 0,2 eV pour le plus petit amas (N=2) et augmente jusqu'à atteindre 2 eV ($9 < N < 20$). Plus l'amas d'hélium-3 est important, plus l'énergie requise est forte. La formation de ces amas provoque une distorsion importante du réseau métallique. Le modèle de Wilson montre dans le cas du nickel qu'à partir de 5 atomes d'hélium-3, il devient plus favorable énergétiquement d'éjecter un atome métallique vers un site interstitiel pour répartir la distorsion sur deux mailles. Cet atome métallique éjecté en position auto-interstitielle devient un défaut appelé SIA, (de l'acronyme anglais *Self Interstitial Atom*). La lacune (notée V) est alors occupée par l'amas d'atomes d'hélium-3 et la formation de la bulle est considérée comme irréversible [COWGILL 2004]. L'équation [1—7] est associée à ce mécanisme dit « d'auto-piégeage » :



Des calculs de dynamique moléculaire de Yang confirment que l'amas d'hélium dans le nickel doit dépasser 5 atomes pour émettre un SIA et montrent que dans le cas du palladium cette limite est de 7 atomes [YANG 2006]. Ce mécanisme d'auto-piégeage a été repris par Cowgill pour modéliser de manière analytique la formation des bulles d'hélium-3 dans le tritium de palladium [COWGILL 2004].

Pour qu'il soit possible d'émettre un SIA, la pression interne de la bulle doit excéder une certaine valeur, donnée par l'équation [1—8] de Trinkaus [TRINKAUS 1983] :

$$P = \frac{2\gamma}{r} + \frac{E_{SIA}^f}{\Omega} \quad [1-8]$$

où γ est la tension de surface du métal [$J.m^{-2}$], r le rayon de la bulle [m], E_{SIA}^f l'énergie de formation d'un SIA [J] et Ω le volume d'une lacune [m^3]

Si la bulle est suffisamment grande (rayon supérieur à 2 nm), il devient plus favorable énergétiquement, d'émettre une boucle de dislocation plutôt que des SIA isolés. La pression interne de la bulle nécessaire pour pouvoir émettre une boucle de dislocation est donnée par l'équation [1—9] [TRINKAUS 1983].

$$P = \frac{2\gamma + \mu b}{r} \quad [1-9]$$

où μ est le module de cisaillement du matériau [GPa], et b la norme du vecteur de Burgers de la boucle de dislocation [nm]. La pression de bulle estimée pour l'émission d'une boucle de dislocation dans le tritium de palladium est de plusieurs GPa [COWGILL 2004].

Une étude par dynamique moléculaire de Wang reprend le phénomène de nucléation des bulles d'hélium dans le palladium [WANG 2009]. Grâce aux calculs, les auteurs constatent que certains atomes d'hélium, initialement en position octaédrique dans le palladium, s'agglomèrent pour former des dimères, ou des trimères d'hélium-3. Ces petits amas se rassemblent ensuite pour en former des plus gros desquels le palladium est exclu car éjecté en position interstitielle, comme prévu par le modèle de Wilson.

III – 2) B – Modélisation de la formation des bulles

La modélisation de la nucléation des bulles d'hélium-3 dans le tritium de palladium a également été réalisée par Segard en se basant sur le mécanisme d'auto-piégeage de Wilson dans un automate cellulaire [SEGARD 2012]. Dans cet automate, chaque cellule peut être occupée par un atome de palladium, de tritium, d'hélium-3 ou peut être vide.

Dans ce modèle, le changement d'état des cellules permet de suivre la formation des bulles. Les règles de changement d'état des cellules suivent simplement les phénomènes physiques impliqués dans la nucléation de la bulle, à savoir : la diffusion du tritium et de l'hélium, la formation d'hélium-3 par désintégration radioactive du tritium et l'auto-piégeage de l'hélium-3. Un des résultats qui peut être obtenu par ce modèle est illustré sur la figure 1-10.

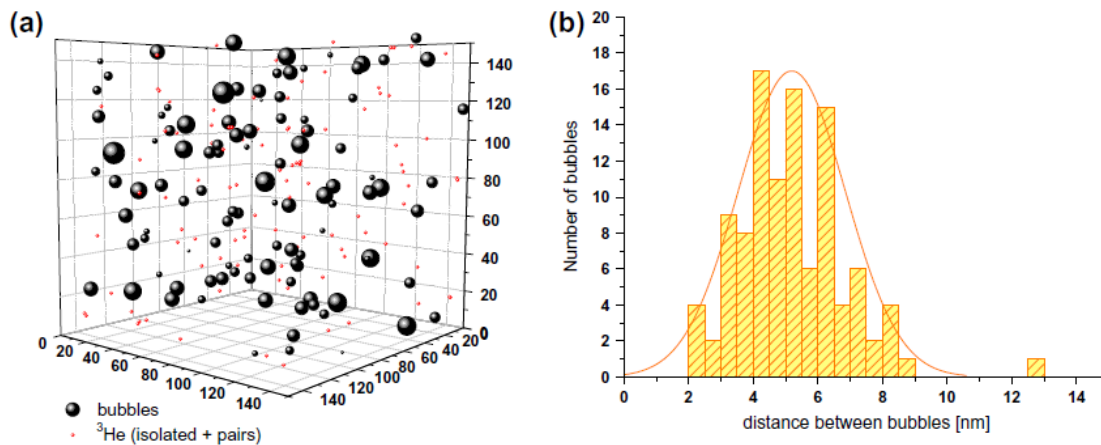


Figure 1-10 – Distribution spatiale des bulles et atomes d'³He (a) et distance entre bulles d'hélium (b) calculées par l'automate cellulaire après 10 jours de vieillissement du tritium de palladium [SEGARD 2012].

Les prédictions de densités de bulles d'hélium dans le tritium de palladium obtenues par l'automate sont d'environ 10^{25} bulles/m³, en bon accord avec ce qui a pu être observé expérimentalement [FABRE 2005]. Les résultats de ce modèle permettent également d'obtenir la répartition spatiale des bulles d'hélium-3 formées et notamment la distance entre ces bulles.

Dans ces travaux, nous continuerons d'affiner l'adéquation entre les prédictions de l'automate cellulaire et les résultats expérimentaux obtenus. L'automate sera décrit plus en détail au chapitre 6.

III – 2) C – Influence de la taille des grains

Au-delà des paramètres « classiques » influant sur la diffusion des atomes d'hélium et donc sur la formation des bulles, nous mentionnons ici un paramètre moins commun dont le rôle sur la nucléation des bulles a été étudié expérimentalement par El-Atwani [EL-ATWANI 2017].

L'effet de la taille des grains, déterminée par diffraction, sur la taille et la densité des bulles a été mesuré par El-Atwani dans le cas du fer et est présenté sur la figure 1-11.

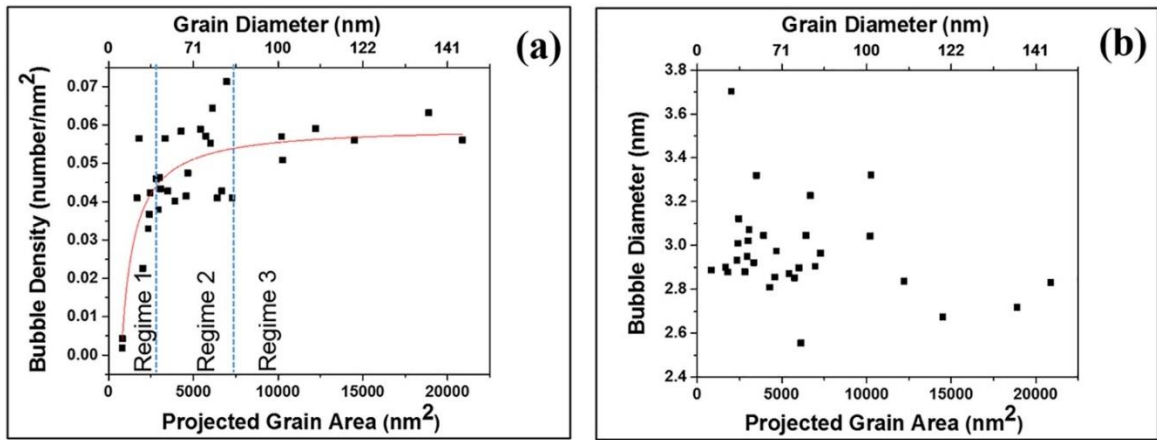


Figure 1-11 – Étude de la densité et de la taille de bulles d'hélium en fonction de la taille des grains du fer [EL-ATWANI 2017].

Les auteurs montrent que les grains de diamètre inférieur à 45 nm présentent des densités de bulles légèrement plus faibles. Cette étude met également en avant l'absence d'effet de la taille des grains sur la taille des bulles d'hélium-3. Le rôle de la taille des grains sur la formation des bulles d'hélium résulte, selon les auteurs, d'une multitude de facteurs dont un effet sur les canaux de diffusion ou sur les déformations locales.

III – 3) CROISSANCE DES BULLES D'HÉLIUM-3

Le modèle de Wilson explique la croissance des bulles d'hélium par interaction entre les amas d'hélium et les lacunes ou les atomes d'hélium isolés. Pour croître, une bulle peut absorber une lacune ou un atome d'hélium. Le phénomène de croissance dépend donc fortement de la diffusion des lacunes et des atomes d'hélium.

La croissance des bulles d'hélium-3 dans le palladium a été abordée par Wang dans une étude en dynamique moléculaire [WANG 2009]. Les auteurs ont pu vérifier que la croissance des bulles d'hélium-3 est accélérée par l'augmentation de la température entre -273 et 525 °C. Ce résultat est en accord avec ce que l'on pourrait attendre d'un mécanisme majoritairement gouverné par la diffusion.

D'autres phénomènes peuvent être avancés pour expliquer la croissance des bulles d'hélium-3 comme la coalescence des bulles ou par un mécanisme de type mûrissement d'Ostwald. Le premier cas impliquerait une diffusion de la bulle, ce qui semble peu probable au regard des tailles impliquées (quelques nanomètres), le deuxième impliquerait une croissance favorisée des grosses bulles aux dépens des plus petites, ce qui n'est pas observé expérimentalement [THIÉBAUT 2000].

Un modèle diffusif semble donc plus en accord avec ce qui a pu être observé expérimentalement. Ce choix est par ailleurs renforcé par les prédictions issues d'un modèle de la mécanique des milieux continus calculant la croissance des bulles d'hélium-3 dans le tritium de palladium [MONTHEILLET 2008]. Ce modèle élastique-viscoplastique utilise la diffusion de l'hélium comme moteur principal de la croissance des bulles et considère que la matrice métallique se plastifie autour de la bulle.

Le modèle viscoplastique prédit des tailles de bulles légèrement plus grandes que ce qui a pu être mesuré expérimentalement et le calcul du gonflement est en bon accord avec les mesures pycnométriques (~20%) [SEGARD 2010]. Cependant, les essais de traction sur hydrure de palladium ont démontré que le matériau présente une faible viscosité, ce qui remet en cause la pertinence de ce modèle. Un deuxième modèle

mécanique a donc été développé par Segard, un modèle plastique écouissable [SEGARD 2010]. Les calculs de rayon de bulles et de gonflement du matériau sont illustrés sur la figure 1-12 et comparés à ceux du modèle viscoplastique.

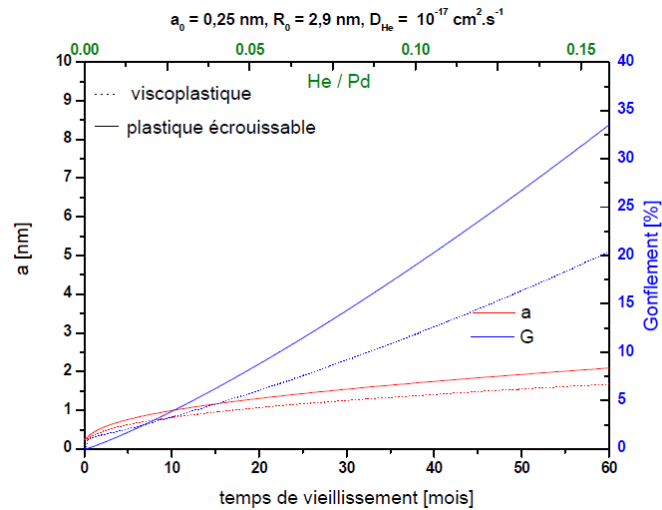


Figure 1-12 – Évolutions du rayon de la bulle (a) et du gonflement (G) du matériau en fonction du vieillissement calculées par les modèles mécaniques viscoplastique et plastique [SEGARD 2010].

Les résultats de ce modèle plastique sont en bon accord avec les mesures expérimentales pour les rayons des bulles de l'ordre du nanomètre. Cependant, le gonflement d'environ 35% est au-dessus de ce qui a pu être mesuré expérimentalement (20%) [SEGARD 2010]. Ce deuxième modèle doit encore être recalé avec les données expérimentales. Ces deux modèles mécaniques feront l'objet de plus amples développements dans le chapitre 6.

Les deux modèles mécaniques développés pour le tritium de palladium fournissent des données comme la pression ou le rayon des bulles d'hélium-3, données qui sont par ailleurs mesurables. Un des objectifs de ces travaux est d'augmenter le nombre de données expérimentales pour permettre d'affiner et de recalé les modèles sur des données directement issues des matériaux de stockage.

À partir d'une concentration limite en hélium-3, qui est fonction du métal, de la taille des grains et de la température de stockage, la quantité d'hélium-3 retenue se stabilise. Il apparaît alors un phénomène de désorption d'hélium dit « accéléré ».

III – 4) DÉSORPTION D'HÉLIUM-3 DES TRITIURES MÉTALLIQUES

Au début du vieillissement, l'hélium-3 généré dans la maille métallique est en grande partie retenu. Le palladium peut retenir l'hélium-3 jusqu'à 19 ans sous certaines conditions de stockage [EMIG 1992]. Au-delà, il apparaît un phénomène de désorption massive. Cette dernière phase du vieillissement est aussi appelée relâchement « accéléré ».

Le temps d'atteinte de cette dernière phase du vieillissement, plus de quinze ans, rend l'acquisition de données expérimentales difficile. Peu d'études théoriques sont disponibles à ce sujet et encore moins d'études expérimentales. En raison du faible nombre de mesures sur la désorption d'hélium, nous avons choisi de ne pas limiter cette partie à l'étude du tritium de palladium et d'y inclure d'autres tritiures

métalliques. Ce paragraphe présente les études liées au relâchement ou à la rétention d'hélium-3 dans plusieurs métaux.

III – 4) A – Limite de rétention et désorption d'hélium

Afin d'appréhender le phénomène de désorption, il convient d'en déterminer l'origine et donc d'étudier la concentration maximale d'hélium-3 admissible dans les métaux. Le tableau 1-10 rassemble les limites de rétention d'hélium retrouvées dans la littérature pour différents tritiures exprimées en He/M qui représente le ratio molaire hélium/métal.

Métal	U	Ti	Er	Pd	Zr
Structure	O	HC	HC	CFC	HC
He/M _{min}	0,11	0,20	0,25	0,25	0,44
He/M _{max}		0,34	0,38	0,4	0,50
Références	[BOWMAN 1977]	[SHANAHAN 2007] [SPULAK 1987] [ZHOU 2014]	[SNOW 2008] [SPULAK 1987]	[LÄSSER 1989] [ZHANG 2012]	[SPULAK 1987] [CHENG 2018]

Tableau 1-10 – Limites de rétention d'hélium minimale et maximale trouvées dans la littérature pour différents tritiures métalliques (He/M ratio molaire hélium/métal).

Les rapports molaires hélium/métal minimal du début du départ d'hélium retrouvés dans la littérature diffèrent légèrement des maxima et mettent en évidence l'influence des conditions de stockage sur cette valeur. Il est remarquable de constater que malgré leur diversité, le titane, l'erbium, le palladium et le zirconium ont des capacités de rétention d'hélium assez similaires. En effet, le rapport molaire hélium/métal maximal atteignable pour chacun de ces métaux est proche de 0,4. La similitude observée entre les différents métaux conforte notre idée de ne pas limiter l'analyse du phénomène de désorption au palladium.

III – 4) A – 1. Désorption d'hélium du tritiure de palladium

Une étude expérimentale sur la désorption d'hélium du tritiure de palladium a été réalisée par Zhang [ZHANG 2012]. Dans cette étude, les auteurs ont mesuré la quantité d'hélium relâchée au cours du vieillissement, le temps de vieillissement est exprimé en fonction du ratio He/Pd. Leurs résultats sont illustrés sur la figure 1-13.

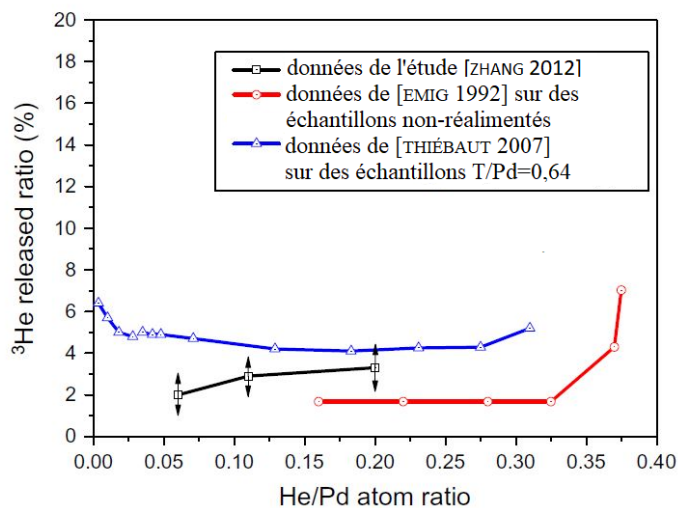


Figure 1-13 - Quantité d'hélium relâchée par le tritiure de palladium vieilli en fonction du ratio He/Pd mesurée par [ZHANG 2012] et comparée avec les données expérimentales de [EMIG 1992 ; THIÉBAUT 2007].

Les auteurs observent une légère désorption d'hélium tout au long du vieillissement et soulignent que la quantité d'hélium relâchée augmente légèrement avec le temps. Sur la figure 1-13 la zone de relâchement d'hélium dite « accélérée » n'est pas atteinte avec ces mesures ($\text{He}/\text{Pd} < 0,25$). Néanmoins on constate qu'environ 2% d'hélium-3 est relâché du tritium de palladium tout au long du vieillissement. Le léger décalage sur le suintement d'hélium observé d'une étude à l'autre (1, 2 ou 3%) peut être un résultat de la granulométrie de la poudre de stockage ou de la stœchiométrie initiale. Cette légère fuite d'hélium-3 du tritium de palladium tout au long du vieillissement peut se comprendre comme résultant de la génération d'atomes d'hélium-3 proches de la surface. Ces atomes sub-surface peuvent diffuser vers la surface et ont donc moins de chance d'être piégés par une bulle.

III – 4) A – 2. Désorption d'hélium du tritium de zirconium

Une étude expérimentale sur la désorption d'hélium du tritium de zirconium a été réalisée par Cheng [CHENG 2018]. Dans ces travaux les auteurs ont étudié la quantité d'hélium perdue par le tritium de zirconium pour des *ratios* He/Zr allant jusqu'à 0,50. Leurs résultats sont illustrés sur la figure 1-14.

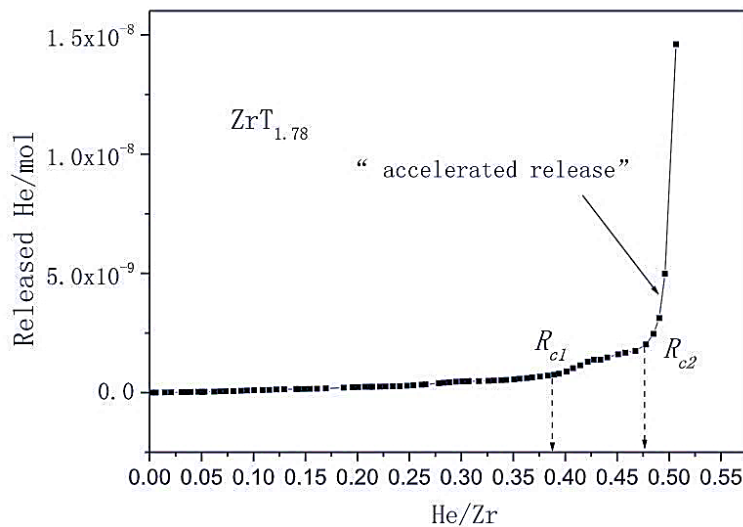


Figure 1-14 – Quantité d'hélium relâché en fonction du ratio He/Zr dans le tritium de zirconium vieilli [CHENG 2018].

Dans cette étude, les auteurs observent une désorption constante mais très faible d'hélium du tritium de zirconium tant que $\text{He}/\text{Zr} < 0,40$. Cette désorption légère d'hélium-3 est proche à celle observée dans l'étude de Zhang sur le tritium de palladium [ZHANG 2012]. À partir du ratio $\text{He}/\text{Zr} = 0,47$, une désorption rapide et importante d'hélium du matériau est observée, le stade de relâchement dit « accéléré » est atteint. Pour les auteurs, les bulles d'hélium créées forment un réseau interconnecté. La désorption massive observée à $\text{He}/\text{Zr} = 0,47$ montre que le réseau de bulles a atteint une surface libre et peut donc libérer l'hélium retenu [CHENG 2018]. Cette étude du relâchement d'hélium du tritium de zirconium envisage un mécanisme dit « de percolation » puis de fracture pour expliquer la désorption massive d'hélium du matériau.

III – 4) A – 3. Désorption d'hélium du tritium de titane

Au cours du vieillissement, le ratio hélium/métal augmente progressivement dans les tritiums métalliques compte tenu de la décroissance radioactive du tritium et de la rétention de l'hélium. La désorption massive d'hélium provoque une stagnation de ce rapport hélium/métal par rapport au ratio hélium/métal théorique que l'on mesurerait si tout l'hélium était retenu. C'est ce ratio hélium/titane qui a été mesuré par Shanahan dans le tritium de titane vieilli jusqu'à environ 10 ans [SHANAHAN 2007]. La figure 1-15 illustre les résultats obtenus par les auteurs.

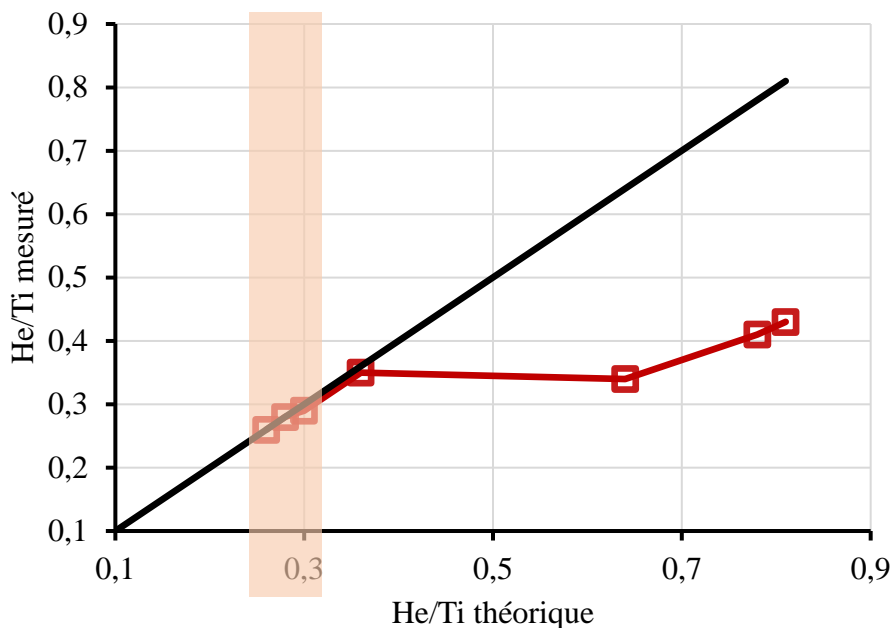


Figure 1-15 – Évolution du ratio He/Ti réel mesuré (courbe \square rouge) en fonction du ratio He/Ti dans le triturié de titane obtenue en utilisant les données de [SHANAHAN 2007] et ratio He/Ti théorique (courbe noire).

À partir de $\text{He/Ti} \approx 0,35$ on observe l'apparition d'un plateau dans l'évolution du ratio hélium/titane mesuré ce qui signe le début de la désorption massive d'hélium. Quand la limite de rétention d'hélium est atteinte, le rapport He/Ti n'augmente quasiment plus. Sur le dernier point donné par les auteurs, le triturié de composition théorique $\text{He/Ti} = 0,81$ n'est en réalité que de $\text{He/Ti} = 0,43$. La différence significative entre la valeur théorique et la valeur mesurée montre l'importante quantité d'hélium relâchée et renforce l'intérêt de la compréhension de cette dernière phase du vieillissement.

La désorption d'hélium du triturié de titane a également été mesurée par Zhou dans une étude relatant l'influence de la stœchiométrie initiale du triturié sur la structure et la capacité de rétention d'hélium [ZHOU 2014]. Les résultats de leurs travaux sont illustrés sur la figure 1-16.

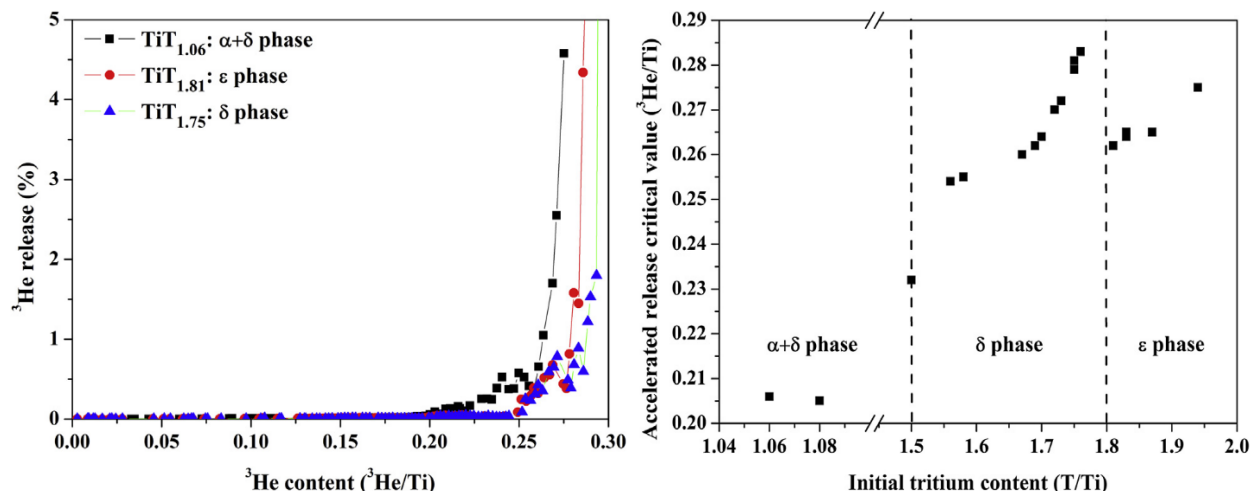


Figure 1-16 – Pourcentage d' ^3He relâché en fonction du ratio He/Ti (gauche) et capacité de rétention d' ^3He en fonction de la stœchiométrie initiale (droite) [ZHOU 2014].

Comme dans les cas évoqués plus haut, on observe une brusque augmentation de la quantité d'hélium relâchée pour des ratios He/Ti limites compris entre 0,20 et 0,25 (figure 1-16 gauche). Les auteurs montrent également que la capacité de rétention d'hélium-3 du triturié de titane dépend de la stœchiométrie initiale du triturié (figure 1-16 droite). Ce dernier résultat n'est pas surprenant compte tenu du fait que la stœchiométrie du triturié définit la phase et donc la structure du matériau de stockage. En revanche, contrairement au triturié de palladium présenté par Zhang [ZHANG 2012], le triturié de titane ne relâche pas d'hélium-3 avant la phase de désorption massive.

Les quatre études expérimentales de la dernière phase du vieillissement présentées montrent qu'une désorption massive d'hélium-3 est observée pour tous les trituriés métalliques (Pd, Zr, Ti). Chaque métal présente une limite de rétention différente mais proche de $\text{He}/\text{M} = 0,4$. Quand l'étape de relâchement d'hélium est atteinte, le ratio hélium/métal se stabilise et évolue peu.

III – 4) B – Rétention d'hélium et résistance de la matrice

Les ressemblances et les différences observées entre les métaux face à la rétention d'hélium-3 interrogent sur l'origine de cette capacité de rétention. En particulier, on peut se demander quelle est l'importance de la structure ou de la résistance mécanique du métal dans la rétention d'hélium. Quelques études ont exploré cette dernière hypothèse, elles sont présentées dans ce paragraphe.

III – 4) B – 1. La profondeur critique

La résistance à la traction du métal (σ) autour de la bulle contrebalance la pression interne exercée par la bulle. Ainsi, plus la bulle est en profondeur dans le matériau, plus la force exercée par le métal qui la contient est importante. La notion de « profondeur critique », définie dans une étude atomistique de Wang, correspond au moment où la pression interne de la bulle est en équilibre avec la résistance à la traction exercée par la matrice métallique [WANG 2011b].

À l'atteinte de cette profondeur critique, la pression dépasse la résistance mécanique. La bulle d'hélium se déforme puis s'allonge pour atteindre la surface et libérer les atomes qui la composent. Le film métallique se fracture et la désorption de l'hélium-3 commence. Ce calcul est illustré sur la figure 1-18, la profondeur critique est atteinte par la bulle sur l'illustration b).

Les auteurs ont alors défini la pression critique, P_c , comme étant la pression interne de la bulle d'hélium à la profondeur critique h_c . Ils précisent que la pression critique permet d'évaluer la résistance à la traction du métal-hôte σ . Avec ces calculs, les auteurs obtiennent des pressions de bulle d'hélium-3 proche de 36 GPa [WANG 2011b]. Il est cependant surprenant de retrouver des pressions internes de ces ordres de grandeur pour les bulles d'hélium-3, dont les valeurs usuelles ne dépassent pas quelques GPa [BOWMAN 1977].

Pendant cette étude, nous effectuerons des mesures de pression interne dans les bulles d'hélium-3. Ces mesures devraient nous permettre de conclure quant à la pertinence de ces calculs de pression interne à partir de la seule résistance à la traction du film métallique.

III – 4) B – 2. Zone sans bulle

Plus que la profondeur critique, l'étude théorique menée par Wang définit l'existence d'une zone proche de la surface exempte de bulle d'hélium-3 dans le triturié de palladium [WANG 2011b]. Dans cette zone sub-surfacique, la résistance mécanique du métal hôte est trop faible pour retenir les bulles et la désorption d'hélium commence spontanément dès que la bulle atteint cette zone. Selon les auteurs, la profondeur de cette zone (« *denuded zone* » en anglais) est égale à la somme de la profondeur critique et du rayon de la bulle d'hélium-3.

Une zone sans bulle a été observée par MET par Snow sur des échantillons de trituration d'erbium : ErT_2 [SNOW 2008]. Selon les auteurs, cette zone sans bulle vient du fait que tous les atomes qui y sont créés diffusent vers la surface métallique. Des mesures de quantité d'hélium-3 rejetée, effectuées par Snow, tendent à montrer qu'il est possible que de l'hélium atomique soit présent dans cette zone. Une micrographie de cette zone est présentée sur la figure 1-17.

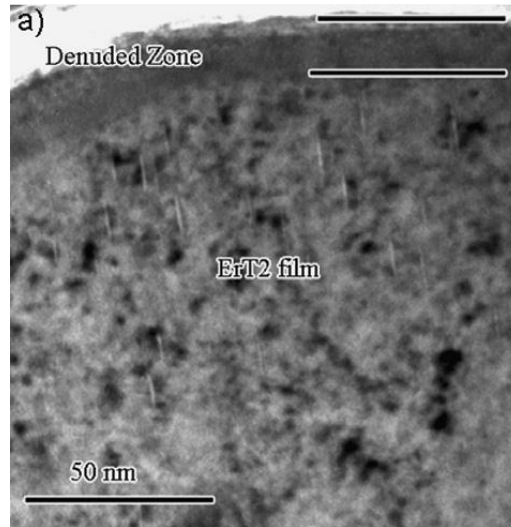


Figure 1-17 – Zone sans bulle visible sur une image MET d'un film d' ErT_2 [SNOW 2008].

Sur la figure 1-17, on peut observer le film de trituration d'erbium et les bulles d'hélium-3 sous forme de traits blancs ainsi qu'une zone sub-surfacique sans bulle. Aucune mesure ne semble, à ce jour, avoir confirmé la présence ou non d'hélium atomique dans cette zone. Cependant, l'hypothèse selon laquelle il n'y pas de bulles d'hélium-3 en sub-surface semble plutôt cohérente avec le fait que l'hélium-3 a plus de chance de diffuser vers la surface que de se faire piéger par une bulle.

L'observation expérimentale d'un tel phénomène permettrait de valider l'hypothèse de la forte incidence de la résistance mécanique du matériau de stockage sur le comportement des bulles, et plus largement sur la désorption d'hélium. Cependant, cette mesure semble atteindre les limites technologiques des appareils disponibles à ce jour.

III – 4) C – Mécanisme de désorption

Les mécanismes théoriques expliquant ce phénomène de désorption dite « massive » peuvent être classés en trois catégories : les modèles par fracture du matériau, les modèles par percolation et migration des bulles le long de canaux de diffusion et enfin les modèles thermodynamiques qui supposent l'atteinte d'un équilibre entre l'hélium en bulle et en interstitiel. Dans ce paragraphe, nous présenterons ces trois types de mécanismes.

III – 4) C – 1. Fracture vers une surface libre

Le mécanisme de désorption des nano-bulles d'hélium-3 de la surface du palladium cristallin a été étudié par dynamique moléculaire par Wang [WANG 2011b]. Les auteurs considèrent que la désorption d'hélium-3 est rendue possible grâce à la fracture de la surface métallique, qui permet de libérer l'hélium de la bulle comme illustré sur la figure 1-18.

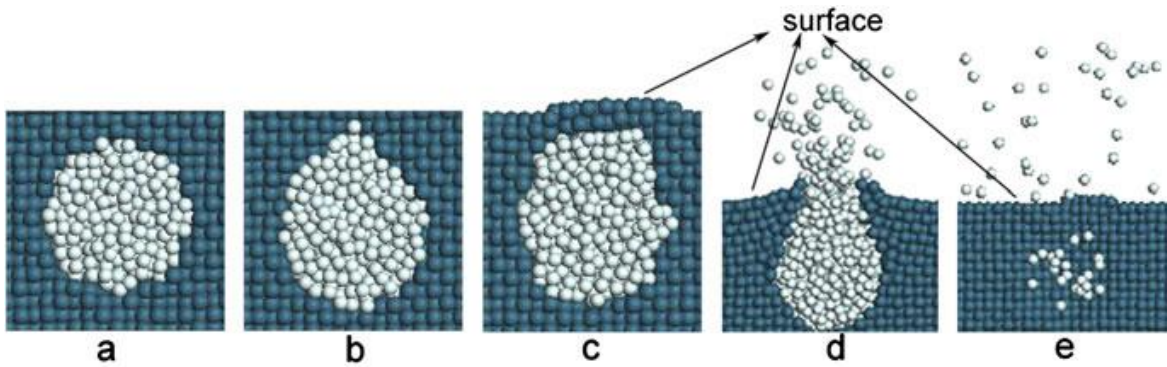


Figure 1-18 – Illustration de la configuration atomique de la bulle d' ^3He contenant 723 atomes d' ^3He (boules blanches) en fonction de la distance par rapport à la surface du Pd a) 4,63nm b) 1,93nm c) 1,54nm à 300K [WANG 2011b].

Selon les auteurs, après l'éjection de la bulle d'hélium-3, un passage préférentiel est créé dans le matériau ce qui permet par la suite aux atomes d'hélium-3 d'atteindre la surface un par un. Avec ce mécanisme, la désorption d'hélium est alternativement accélérée (illustration -d- sur la figure 1-18) puis stationnaire (illustration -e- sur la figure 1-18). Ce mécanisme par fracture indique que plus la pression interne est élevée, plus la vitesse de désorption est importante. Selon les auteurs, quand la surface est atteinte la désorption d'hélium-3 est quasiment instantanée. Ils précisent que le processus est favorisé par la reconstruction de la maille cristalline du palladium.

Une autre étude théorique de mécanisme par fracture est celle de Yang qui a étudié la désorption de bulles d'hélium-3 issue de nano-fils de palladium soumis à une contrainte de traction [YANG 2016]. La diminution de la section du nano-fil soumis à la traction entraîne un relargage d'hélium-3. L'évolution de la quantité d'hélium-3 relâchée en fonction du temps calculée par dynamique moléculaire est illustrée sur la figure 1-19.

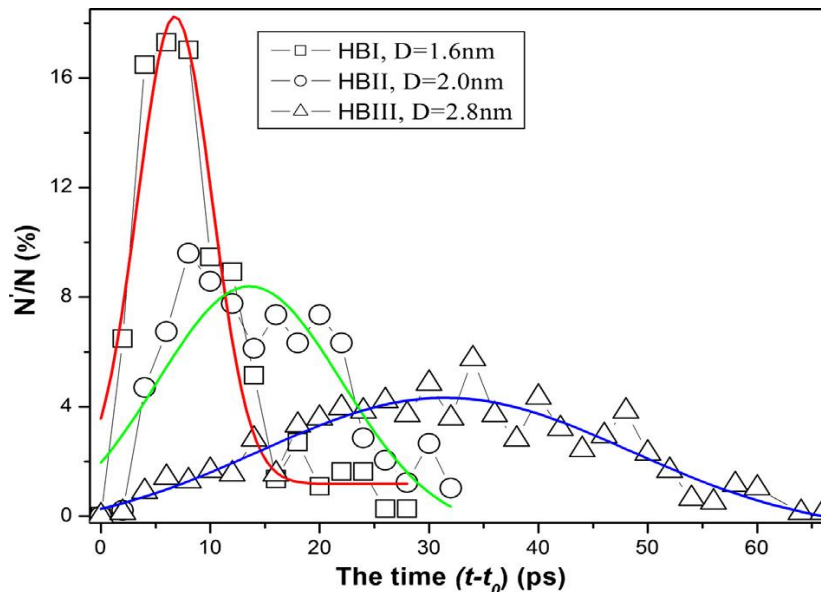


Figure 1-19 – Ratio du nombre d'atomes d' ^3He relâchés par rapport au nombre d'atomes d' ^3He total (N'/N) en fonction du temps pour différents nano-fils de palladium soumis à la traction (D : diamètre des bulles d'hélium-3 dans le nano-fils) [YANG 2016].

Les auteurs expliquent que sous traction, la déformation générée sur le nano-fil de palladium est localisée autour des bulles d'hélium-3, ce qui permet la libération d'atomes d'hélium-3 au niveau de la déformation. La simulation effectuée à température ambiante montre que la vitesse de relâchement passe par un maximum pour finalement diminuer et tendre vers zéro. Ce comportement est observé indépendamment de la taille initiale des bulles d'hélium-3 (de 1,6 à 2,8 nm) et s'explique par la variation de la pression interne de la bulle au cours de la désorption.

La simulation montre également que le maximum atteint par la fraction d'hélium-3 relâchée est plus tardif pour les bulles d'hélium-3 de plus grande taille. Cette observation appuie le fait que la vitesse de relargage des atomes d'hélium-3 dépend de la pression des bulles d'hélium-3 et donc de la taille. Cette remarque est en accord avec celle faite par Wang [WANG 2011b] qui souligne une augmentation de la vitesse de désorption avec la pression interne et donc avec la diminution du rayon de la bulle.

Des calculs de dynamique moléculaire ont été effectués par Liang sur les effets de la température et de la profondeur sur la désorption d'hélium du titane via un mécanisme de fracture [LIANG 2015]. Les résultats des auteurs montrent que quand la distance de la bulle à la surface est inférieure à 1,5 nm, la bulle d'hélium se déforme et relâche son hélium. Ils ajoutent que la température nécessaire pour faire relâcher l'hélium augmente avec la profondeur de la bulle, ce qui suggère assez naturellement qu'une bulle a moins de chance de se déformer si elle est piégée en profondeur dans le matériau.

Le mécanisme par fracture suppose que les bulles s'approchent de la surface et qu'à partir d'un certain seuil, la résistance du métal cède et ne retient plus l'hélium. Pour ces trois études sur le titane, le palladium et les nanofils, la libération de l'hélium-3 dépend des valeurs relatives de la résistance mécanique du métal-hôte et de la pression interne des bulles d'hélium-3. Les deux études sur le palladium s'accordent sur le fait que les variations de pression interne des bulles d'hélium-3 induisent les changements de vitesse de désorption.

III – 4) C – 2. Percolation des bulles

Comme nous avons pu le voir dans le paragraphe précédent, pour arriver à un phénomène de désorption par fracture de la surface métallique il faut que les bulles d'hélium-3 atteignent la surface. Le mécanisme par percolation suppose que les bulles d'hélium-3 formées dans le matériau tendent à se regrouper le long de canaux, ou joints de grain, et forment ainsi des chemins préférentiels de diffusion pour les bulles. Quand l'extrémité d'un canal atteint une surface libre, la désorption des bulles commence.

La présence de ces canaux de bulles est détectable facilement par microscopie. On en retrouve un exemple dans les mesures de Coppola réalisées dans du fer dans lequel a été implanté de l'hélium [COPPOLA 2004]. Une de leurs images MET est rapportée sur la figure 1-20 sur laquelle on distingue très clairement le canal de bulle d'hélium qui est visible sous forme de chaîne de points blancs.

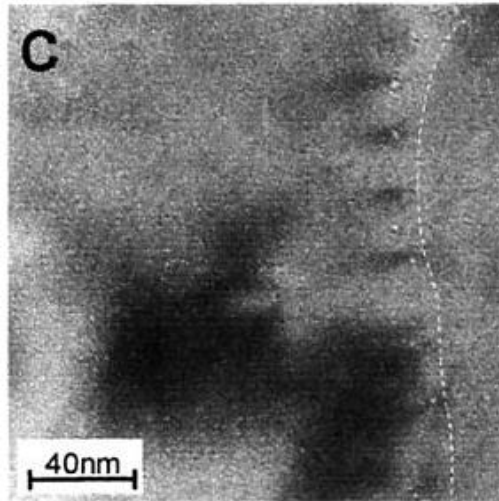


Figure 1-20 – Image MET du fer implanté à 525°C [COPPOLA 2004].

Dans l’hypothèse où ce type de canaux de bulles serait impliqué dans le phénomène de désorption d’hélium-3 du tritium de palladium, nous serions en mesure de le détecter par microscopie électronique en transmission.

III – 4) C – 3.Équilibre physico-chimique

Pour expliquer la rétention d’hélium et la désorption massive qui suit, il est possible d’envisager l’établissement d’un équilibre physico-chimique entre l’hélium-3 piégé dans une bulle et l’hélium-3 en site interstitiel. Cette approche plus thermodynamique est moins commune dans la littérature classique des tritiums métalliques.

Cependant, dans deux études proposées par Alix et Dérès sur l’analyse des bulles d’hélium implantées dans du silicium, nous avons pu retrouver une exploration expérimentale et calculatoire de l’équilibre de l’hélium en nano-bulles [DÉRÈS 2017] [ALIX 2018]. Dans la première, les auteurs montrent grâce à une étude théorique que la densité (pression) maximale atteignable par les bulles est fixée par la résistance de la matrice de silicium, qui subit une amorphisation locale. Ils ajoutent que la matrice de silicium durcit avec l’ajout d’hélium. En confrontant leurs calculs à des mesures expérimentales par EELS, ils observent qu’un meilleur accord est obtenu si les interactions entre les bulles, séparées de quelques nanomètres sont prises en compte. Ce calcul est illustré sur la figure 1-21.

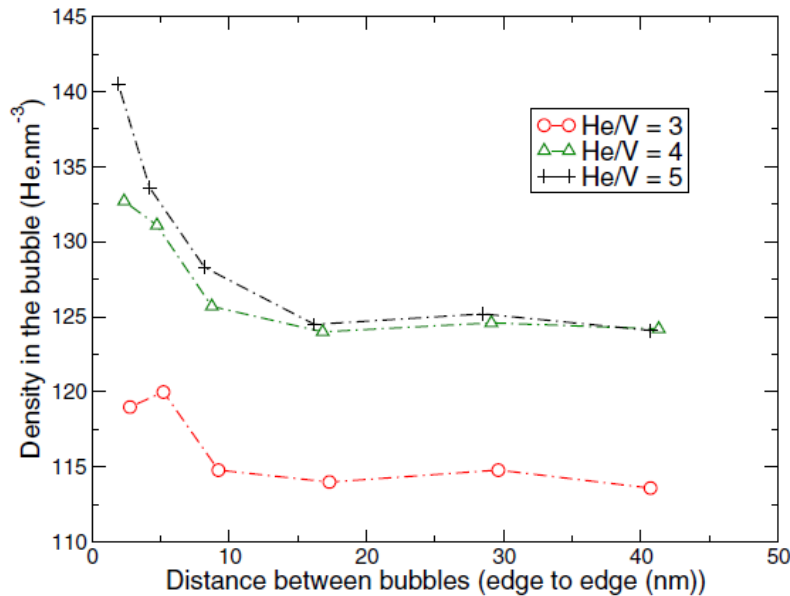


Figure 1-21 – Densités d’hélium dans une bulle de diamètre initial de 6,5 nm en fonction de la distance entre les bulles calculées par dynamique moléculaire pour différents rapports hélium/lacune (He/V) [DÉRÈS 2017].

Les auteurs précisent que pour des distances inter-bulles supérieures à 16,5 nm, les densités des bulles sont stables. En revanche pour des distances inférieures à 5 nm, ils observent une augmentation d’environ 10% de la densité d’hélium dans les bulles. Ces calculs montrent que la densité atteignable par une bulle est essentiellement définie par la plasticité de la matrice qui l’entoure et qu’il y a un effet de confinement des bulles (distance inter-bulle). Cette étude renforce l’intérêt de la détermination de la distance inter-bulle actuellement fournie par les calculs de l’automate cellulaire, mais non mesurée.

Dans le deuxième article, les auteurs couplent une approche théorique par dynamique moléculaire et une approche expérimentale par EFTEM-SI (de l’acronyme anglais Energy Filtered Transmission Electron Microscopy Spectrum Image) pour l’analyse des nano-bulles d’hélium dans le silicium (\varnothing de 7,5 à 20 nm). Leurs résultats montrent que la température requise pour l’émission d’atomes d’hélium des bulles est inférieure à celle nécessaire à la migration des bulles. L’énergie d’activation associée à l’émission d’hélium à partir d’une bulle est de 1,8 eV pour des bulles à moins de 150 He/nm³. Elle a été calculée grâce au modèle de Cerofolini qui décrit les fluides ultra-denses [CEROFOLINI 2000]. Les résultats des auteurs indiquent qu’il est énergétiquement plus favorable pour les bulles de moins de 150 He/nm³ de se vider progressivement que de diffuser et de tendre vers un modèle de percolation/fracture.

La limite de densité de 150 He/nm³ posée par les auteurs correspond à une pression de plusieurs GPa. Pour expliquer la désorption d’hélium, il est donc envisageable de distinguer deux mécanismes qui seraient fonction de la pression des bulles. Le premier pour les bulles très pressurisées proches de la fracture et le deuxième pour les bulles de « seulement » quelques GPa qui se videraient progressivement.

III – 5) MODÈLES ET MESURES

La modélisation de la nucléation, croissance et désorption des bulles d’hélium-3 est primordiale pour comprendre et anticiper le phénomène de vieillissement du tritium de palladium. La modélisation de la nucléation et de la croissance des bulles d’hélium-3 est relativement bien documentée. Ces deux étapes du vieillissement font déjà l’objet de modèles, un automate cellulaire et un modèle mécanique, que nous utiliserons au cours de ces travaux et dont les principes sont illustrés sur la figure 1-22.

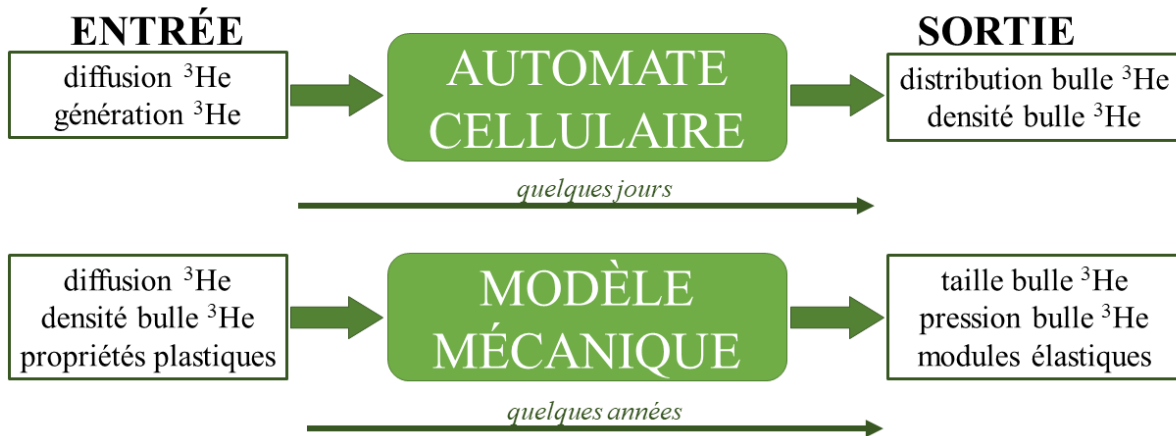


Figure 1-22 – Schéma des entrées et sorties des modèles de nucléation et croissance des bulles d'hélium-3 dans le tritium de palladium vieilli.

L'objectif de cette étude sur les deux premières étapes du vieillissement est d'approfondir les deux modèles existants. Cette amélioration des modèles a pour but de perfectionner la correspondance entre les résultats fournis par les calculs et les données mesurées expérimentalement. Elle sera réalisée par un travail sur les modèles et par l'acquisition de données sur le tritium de palladium vieilli.

Si les mécanismes de nucléation-croissance des bulles d'hélium-3 semblent bien identifiés, le mécanisme de désorption accéléré fait encore largement débat. La rareté des études sur la désorption accélérée d'hélium-3 des tritiums métalliques s'explique par la dizaine d'années nécessaire pour atteindre ce stade de vieillissement. Néanmoins, l'amélioration de la puissance des ordinateurs ces dernières années a permis à plusieurs études de modélisations de voir le jour. Plusieurs hypothèses sur l'origine du phénomène de désorption ont ainsi pu être testées. Ces modèles permettent d'avoir une première évaluation des mécanismes de vieillissement envisagés et identifient les paramètres clés qu'il sera nécessaire de déterminer pendant les études expérimentales.

Dans les dernières études de la littérature, beaucoup proposent un mécanisme de désorption d'hélium, mais peu confrontent ces calculs à des mesures expérimentales. Des mesures ainsi qu'un modèle sont donc nécessaires pour pouvoir conclure sur le mécanisme de désorption de l'hélium-3 dans le tritium de palladium.

L'ambition de ces travaux pour la dernière phase du vieillissement est de proposer un mécanisme et d'initier la modélisation de la désorption d'hélium-3. Des mesures sur un échantillon de palladium vieilli sous tritium ayant atteint la phase de désorption sont également prévues pour pouvoir valider le modèle proposé.

IV – EFFETS MICROSCOPIQUES DU VIEILLISSEMENT DU TRITIUM DE PALLADIUM

Le vieillissement du tritium de palladium engendre l'apparition de bulles d'hélium-3 au sein de la matrice métallique. La présence de ces bulles modifie les propriétés physico-chimiques du matériau de stockage. Dans une optique de compréhension du phénomène de vieillissement du tritium de palladium et de modélisation des mécanismes impliqués, l'étude des nano-bulles d'hélium-3 est nécessaire.

La courte période de décroissance du tritium permet l'obtention de concentrations variées en hélium-3 pour des temps de vieillissement raisonnables, rendant ainsi possible l'étude expérimentale du vieillissement des tritures métalliques. À titre d'exemple, pour une stœchiométrie initiale T/Pd = 0,7, on obtient un ratio de He/Pd = 0,01 en 3 mois de vieillissement [MOYSAN 2001].

Dans ce paragraphe nous présenterons les caractéristiques des bulles d'hélium-3 et les modifications structurales qu'elles engendrent pour la matrice métallique.

IV – 1) PRÉSENCE DE BULLES D'HÉLIUM-3

Nous présenterons dans un premier temps l'étude microstructurale des nano-bulles d'hélium-3 par des techniques comme la Microscopie Électronique en Transmission (MET). Dans un second temps, nous exposerons la quantification de l'hélium-3 qui peut être réalisée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ou par spectroscopie de perte d'énergie (EELS acronyme anglais de *Electron Energy Loss Spectroscopy*).

IV – 1) A – Taille et densité des bulles d'hélium-3

Il est possible de mesurer la taille et la densité des bulles d'hélium-3 par MET. En 1983, Thomas a été le premier à observer directement la présence de bulles d'hélium-3 dans le palladium vieilli sous tritium par MET [THOMAS 1983]. Pour mettre en évidence ces bulles nanométriques, des conditions d'observation particulières sont utilisées : la lentille objectif est défocalisée. En sur-focalisation (focalisation positive), les bulles apparaissent comme des points noirs entourés d'un halo blanc et en sous-focalisation (focalisation négative), elles apparaissent sous forme de points blancs entourés d'un halo noir. Cette technique d'imagerie des bulles est aujourd'hui bien maîtrisée et a permis de nombreuses études sur les tritures comme celle de Thiébaud illustrée sur la figure 1-23 [THIÉBAUD 2007].

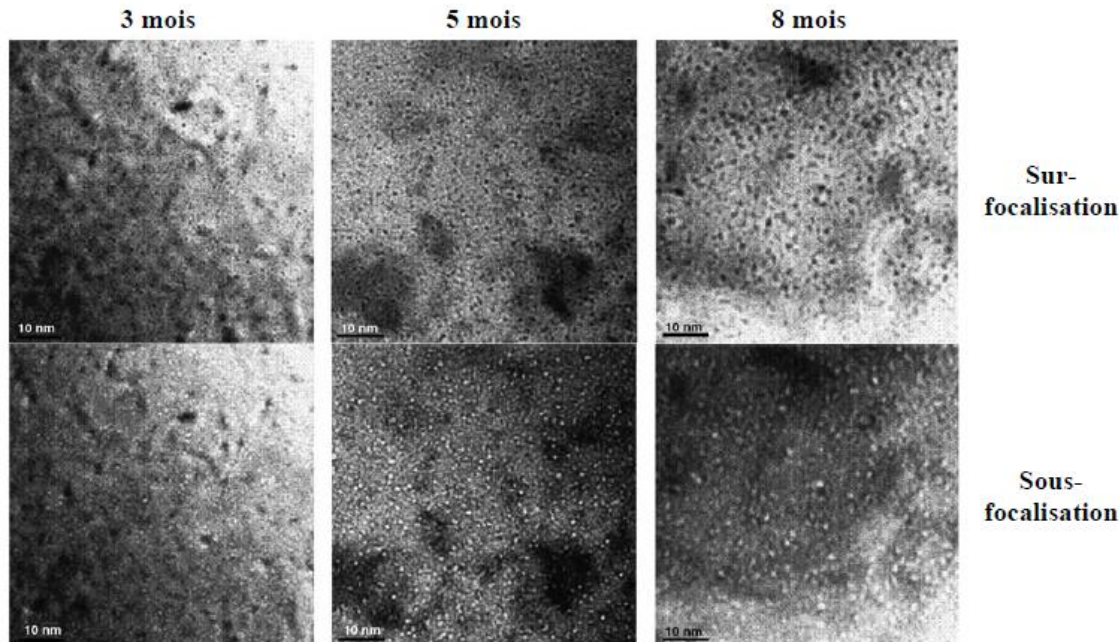


Figure 1-23 – Clichés MET de bulles d'hélium dans du tritium de palladium vieilli 3 mois (He/Pd=0,010), 5 mois (He/Pd=0,016) et 8 mois (He/Pd=0,024) en sur- et sous-focalisations [THIÉBAUD 2000].

L'imagerie MET permet donc de déterminer la taille et la densité des bulles d'hélium-3. Les différentes mesures de la taille et densité des bulles d'hélium-3 dans le palladium vieilli sous tritium sont regroupées dans tableau 1-11.

Référence	[THOMAS 1983]	[FABRE 2005]	[THIÉBAUT 2000]	[SEGARD 2010]
Type échantillon	disque	disque	disque	poudre
Âge (ans)	0,183	0,3-0,67	0,12-0,67	2,5-10
He/Pd	0,006	0,01-0,024	0,003-0,024	0,1-0,3
Densité de bulle (bulle/m ³)	(0,5 – 1)10 ²⁴	(0,5 – 2).10 ²⁵	(0,3 – 2).10 ²⁵	(2 – 5).10 ²³
Diamètre de bulle (nm)	1,5 - 2	1,2 - 1,5	0,8 - 1,5	2,3 - 2,8

Tableau 1-11 – Densité et diamètre de bulle d'hélium-3 mesurés par MET dans le palladium vieilli sous tritium.

Dans les données du tableau 1-11, on remarque qu'en dépit d'une mise en forme (disque, poudre) et d'un vieillissement différent la taille et la densité des bulles varient peu d'une étude à l'autre. La densité de bulle est fixée très tôt pendant le vieillissement. En effet, peu de différences sont observées sur les densités des bulles mesurées pour des échantillons vieillis entre 2 et 10 ans. Les trois études donnent des densités de bulle d'hélium-3 proches de 10²⁴ bulle/m³ et des diamètres de bulles entre 1 et 3 nm.

Les échantillons utilisés pour les études de Thomas, Thiébaud et Fabre sont vieillis moins d'un an et présentent des bulles de diamètre moyen compris entre 0,8 et 2 nm alors que les échantillons de l'étude de Segard, vieillis plusieurs années ont des bulles de diamètre moyen compris entre 2,3 et 2,8 nm. Une augmentation de la taille des bulles est donc visible après 10 ans de vieillissement.

Pour toutes ces caractérisations effectuées par MET, la densité volumique de bulles est déterminée en ramenant la densité surfacique de bulles observée en MET à l'épaisseur de l'échantillon. L'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau d'électron est difficile à estimer et prise égale à l'épaisseur de coupe. Dans les études menées par Thiébaud, Fabre et Segard, il est précisé que l'incertitude liée à la valeur de l'épaisseur de l'échantillon peut expliquer l'intervalle de deux ordres de grandeur (10²³-10²⁵ bulle/m³) pour les densités de bulles calculées [FABRE 2005 ; SEGARD 2010 ; THIÉBAUT 2000].

Dans ces travaux, nous allons essayer de préciser la mesure de l'épaisseur de l'échantillon pour vérifier si cette dernière peut expliquer les écarts de densité observés entre les différentes mesures. Une méthode de mesure envisageable consiste à utiliser la spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Sur le spectre, le rapport entre le pic élastique et l'intensité totale permet de calculer l'épaisseur de l'échantillon traversé [EGERTON 1996]. Cette mesure d'épaisseur utilisant la spectroscopie EELS sera testée sur les échantillons de palladium vieillis sous tritium.

Beaucoup d'autres facteurs peuvent influencer la densité de bulles, nous avons vu au paragraphe III – 3) l'effet de la taille de grain [EL-ATWANI 2017], mais on peut également citer la concentration initiale de défauts dans le matériau qui est suggérée par Fabre et Segard [FABRE 2005 ; SEGARD 2010].

Les études MET fournissent des informations précieuses sur la taille et la densité des bulles d'hélium-3 mais soulignent également les limites de la technique qui résident dans l'incertitude liée à la mesure en volume de la densité de bulle. En effet, la MET livre une projection de l'échantillon traversé et le résultat est une image en 2D d'un échantillon 3D. L'acquisition en 3D peut être effectuée par tomographie électronique, ou MET-3D. Cette analyse permettrait, pour la première fois, d'accéder à la répartition spatiale des bulles, elle sera plus amplement décrite aux chapitres 2 & 3. La répartition spatiale des bulles permettrait de calculer la distance entre les bulles d'hélium qui est une donnée dont la valeur est inconnue et qui est un paramètre important de la modélisation du vieillissement.

Au cours de ces travaux, nous renforcerons les résultats obtenus par de nouvelles mesures MET sur des échantillons de temps de vieillissement différents. Par ailleurs, nous ferons des essais de mesures d'épaisseur d'échantillon en spectroscopie afin de réduire l'incertitude liée à ce paramètre sur la densité de bulles. Une part importante du travail sera consacrée à l'étude de la faisabilité de l'acquisition et du traitement des données en tomographie électronique sur des échantillons de palladium vieillis sous tritium pour la caractérisation microstructurale des nano-bulles d'hélium-3.

IV – 1) B – Pression interne des bulles d'hélium-3

La pression interne des bulles d'hélium-3 permet de recalibrer le modèle de croissance des bulles et semble être un paramètre clef du mécanisme de désorption de l'hélium en fin de vieillissement (voir III – 3) . La mesure de la pression dans les nano-bulles est obtenue par la quantification de l'hélium-3 dans les bulles.

Deux méthodes principales sont trouvées dans la littérature pour la mesure de la pression interne des bulles : la RMN et l'EELS. Ces techniques seront plus amplement décrites au chapitre 2, nous détaillons ici brièvement les principes et résultats associés. La détermination expérimentale de la pression des bulles d'hélium-3 est loin d'être évidente. Aussi, la modélisation offre une alternative intéressante pour son évaluation. Nous terminerons donc ce paragraphe consacré à la pression dans les bulles d'hélium par les résultats obtenus par le calcul.

IV – 1) B – 1. Résonance Magnétique Nucléaire

L'hélium-3 est rarement étudié en RMN car c'est un noyau peu abondant et sa gamme de déplacement chimique est limitée. Néanmoins, son spin $\frac{1}{2}$ permet son étude en RMN et notamment la mesure de la pression interne des bulles d'hélium-3 par RMN pulsée.

Le principe de cette analyse consiste à mesurer les temps de relaxation longitudinal (T_1) et transversal (T_2) de l'hélium-3 à différentes températures. Un changement brusque dans la valeur de T_1 indique la température de transition de phase fluide-rigide, c'est-à-dire un changement d'état, de l'hélium-3. L'utilisation d'une courbe de fusion de l'hélium-4 (en supposant qu'il n'y a pas d'effet isotopique entre l'hélium-4 et l'hélium-3) permet de remonter à la pression moyenne d'hélium dans les bulles. La première étude du noyau d'hélium-3 en RMN pulsée a été rapportée par Bowman en 1977 dans le cadre de travaux sur la distribution des nano-bulles d'hélium dans le tritium d'uranium vieilli [BOWMAN 1977]

Abell et Attalla ont mis en évidence cette transition fluide-rigide de l'hélium-3 en RMN sur des échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 9 ans [ABELL 1987]. L'évolution du temps de relaxation en fonction de la température révèle une discontinuité vers 220 K qui traduit la transition fluide-solide. Ces résultats sont illustrés sur la figure 1-24.

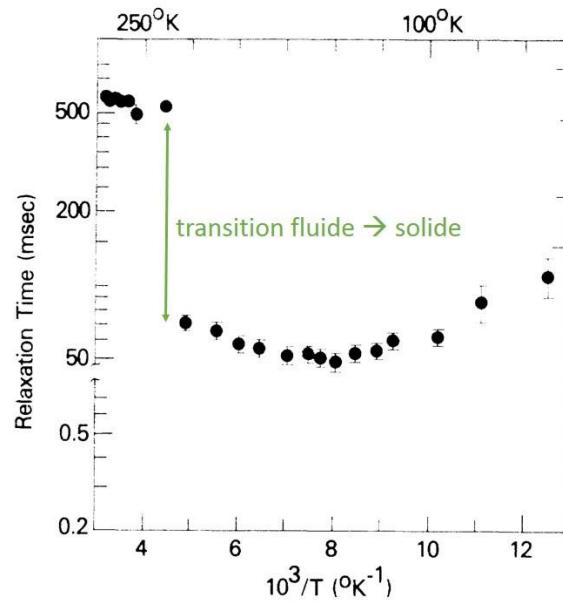


Figure 1-24 – Évolution du temps de relaxation longitudinal de l'hélium-3 en fonction de la température, mesuré sur un échantillon de PdT_{0,62} vieilli sous tritium pendant un an [ABELL 1987].

Ces mesures ont permis de mesurer l'évolution de la densité d'hélium-3 dans les bulles et la pression correspondante en fonction du temps de vieillissement. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 1-12 :

Temps de vieillissement (ans)	0,55	1	2	4	8
Densité d'hélium (mol/m ³)	2,1.10 ⁵	2,0.10 ⁵	1,9.10 ⁵	1,6.10 ⁵	1,5.10 ⁵
Pression interne bulle He (GPa)	11	9	7,5	4	3

Tableau 1-12 – Densité et pression d'hélium dans les bulles en fonction du temps de vieillissement sous tritium dans le palladium issues de [ABELL 1991].

La pression interne des bulles d'hélium-3 passe par un maximum au début du vieillissement, puis elle diminue progressivement. Ces résultats sont en accord avec les observations par MET. Au cours du vieillissement, on observe une légère augmentation de la taille des bulles, ce qui correspond à une diminution de la pression interne.

Emig a étudié le vieillissement du triture de palladium pendant 19 ans [EMIG 1992]. Les variations de volume de deux échantillons, corrélées à la variation en quantité d'hélium-3, ont permis de remonter à une densité de bulle de gaz d'hélium de 1,8.10⁵ mol/m³. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les mesures faites en RMN par Abell [ABELL 1991].

Des essais préliminaires par RMN sur des échantillons de palladium vieillis ont été effectués par Segard [SEGARD 2010]. Ces essais ont été menés sur un spectromètre dédié à la RMN du liquide avec une sonde modifiée pour l'occasion. Les mesures préliminaires ont permis de valider la faisabilité de la mesure des temps de relaxation de l'hélium-3 dans des échantillons de palladium vieillis et sont illustrées sur la figure 1-25.

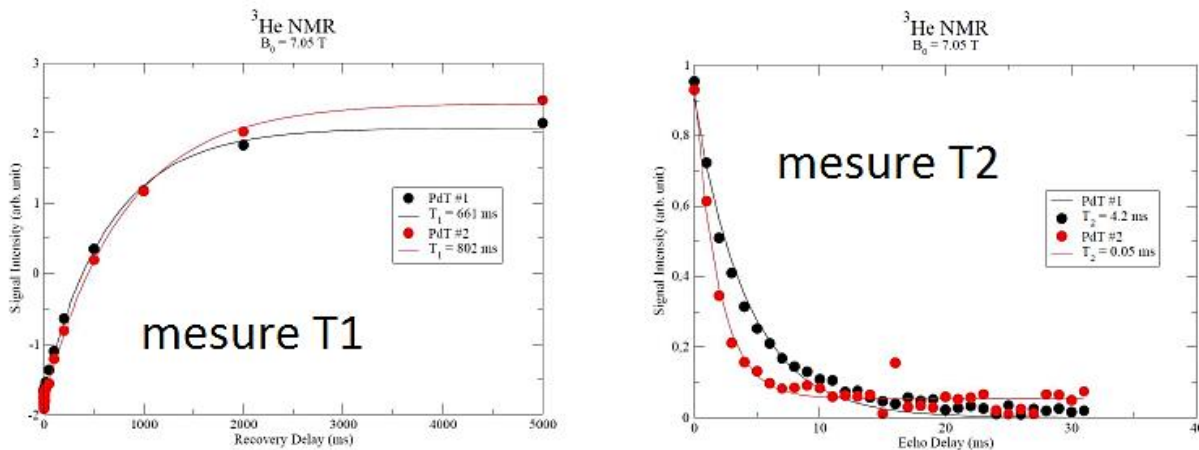


Figure 1-25 – Mesures des temps de relaxation T_1 et T_2 pour deux échantillons de palladium PdT_{0,63} vieillissés sous tritium pendant un an [SEGARD 2010].

La faisabilité de l'utilisation de la RMN de l'hélium-3 sur les échantillons qui seront utilisés dans ces travaux a ainsi été validée. Cette étude a été effectuée au CEA de Saclay au sein du Laboratoire de Structure et de Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM) qui s'est depuis équipé pour faire des mesures à basse température de l'hélium-3 dans des échantillons solides. Les mesures utilisant l'azote liquide comme source froide ont été effectuées entre -173 et 25°C (100 et 300 K) et ont démontré la présence d'une discontinuité du temps de relaxation longitudinal qui a été associée à une pression des nano-bulles d'hélium-3 de quelques GPa.

Nous retiendrons que la pression dans les nano-bulles d'hélium-3 du palladium vieilli sous tritium est de l'ordre du GPa. Pendant ces travaux, nous poursuivrons ces mesures de pression sur des échantillons de vieillissements différents. Le dispositif RMN permet de descendre en température jusqu'à -253°C (20 K), un des objectifs de ces travaux est d'augmenter la gamme de température explorée en utilisant l'hélium liquide comme fluide réfrigérant pour atteindre de plus faibles températures. Cette technique d'analyse sera plus amplement décrite au chapitre 2.

IV – 1) B – 2. Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ou EELS peut être utilisée pour mesurer la pression interne des nano-bulles d'hélium-3. Contrairement à la RMN qui donne une mesure globale de la pression des bulles dans l'échantillon, l'EELS, couplée à l'imagerie MET, permet de mesurer la pression dans chaque bulle. L'EELS mesure la probabilité de diffusion d'un électron après excitation puis transition. La densité d'hélium-3 est déterminée grâce au pic associé à la perte d'énergie $1s \rightarrow 2p$ de l'hélium [EGERTON 1996]. La détermination de la densité et de l'état des bulles d'hélium-3 implantées dans des films d'aluminium a été réalisée par cette méthode d'analyse des spectres EELS par Walsh [WALSH 2000].

La méthodologie appliquée par Walsh permet de convertir la carte des intensités spectrales en une cartographie de la densité d'hélium-3. L'utilisation conjointe de la densité d'hélium mesurée et d'une équation d'état de l'hélium permet aux auteurs de calculer la pression interne des bulles. Les résultats des mesures de pression obtenues par EELS dans des nano-bulles d'hélium-3 et trouvées dans la littérature pour différents matériaux sont rassemblées dans le tableau 1-13.

Matériau (source d'hélium)	Diamètre des bulles d'hélium (nm)	Densité d'hélium (He/nm ³)	Pression des bulles (GPa)	Référence
Pd ₉₀ Pt ₁₀ (tritium)	5-17	15-35	0,1-0,3	[TAVERNA 2008]
Si et Ge (implantation)	5-20	80-170	2-21	[DAVID 2014]
Co (pulvérisation magnétron)	4-20	10-100	0,05-5,0	[LACROIX 2018]

Tableau 1-13 – Densités et pressions de nano-bulles d'hélium mesurées par EELS issues de la littérature.

Les pressions des nano-bulles d'hélium rassemblées dans le tableau 1-13 sont toutes de l'ordre de quelques GPa. Les résultats obtenus sur le disque de tritium Pd₉₀Pt₁₀ par Taverna sont en accord avec l'hypothèse émise par Thiébaud lors d'une observation MET qui avait conduit à une estimation de la valeur maximale de la pression interne à 0,75 GPa [THIÉBAUD 2000].

L'étude de David montre que la densité d'hélium à l'intérieur de la bulle décroît quand le temps de pose du faisceau d'électrons sur une bulle augmente [DAVID 2014]. Autrement dit, le faisceau endommage l'échantillon et entraîne une désorption de l'hélium atomique des bulles provoquant une chute de la densité d'hélium et donc de la pression interne. Ce résultat n'est pas inattendu et s'explique par les collisions entre atomes d'hélium et électrons. En revanche, l'ampleur des variations de densité d'hélium est, elle, surprenante. Ainsi une bulle comprenant initialement 173 He/nm³ passe à 70 He/nm³ pour un temps de pose de 15 secondes [DAVID 2014]. Cette influence du faisceau électronique peut expliquer les valeurs parfois élevées de pression mesurées (~20 GPa).

On retiendra que les pressions associées dans toutes ces nano-bulles d'hélium sont de l'ordre du GPa, ce qui est en accord avec les résultats RMN du paragraphe précédent. Il est néanmoins important de garder à l'esprit que l'EELS donne la pression interne de quelques bulles dans l'échantillon, elle est donc complémentaire de la valeur globale moyenne obtenue par RMN, car elle permet de corréler la pression interne à la taille des bulles.

Dans nos travaux, nous essayerons de mettre en place la mesure de la pression interne des nano-bulles d'hélium-3 par EELS sur des échantillons de poudre de palladium vieillis. La technique EELS sera plus amplement décrite au chapitre 2 et au chapitre 4. La réussite de cette étude permettrait de comparer la valeur globale de la pression obtenue sur un échantillon par RMN avec une mesure de quelques bulles par EELS. Ces deux méthodes d'analyse complémentaires devraient nous permettre de statuer sur la valeur de la pression interne des bulles d'hélium-3 dans le palladium vieilli sous tritium.

Avant d'évoquer la modélisation, nous mentionnons ici une technique de mesure de pression moins répandue : la spectroscopie d'annihilation de positron. Rajaraman a effectué des mesures de densité d'atomes d'hélium dans des échantillons de palladium implantés [RAJARAMAN 1996]. Les pressions mesurées dans ces bulles (Ø 1 à 20 nm) sont comprises entre 0,2 et 10 GPa et sont en accord avec la gamme de pression retrouvée dans la littérature sur des matériaux similaires.

IV – 1) B – 3. Modélisations de la pression interne

Foiles et Hoyt ont effectué une modélisation de la croissance des bulles d'hélium dans le tritium de palladium par dynamique moléculaire [FOILES 2001]. Leurs résultats présentent la variation de la pression

interne des bulles d'hélium-3 en fonction du ratio He/Pd, donc du vieillissement. Les calculs prédisent une évolution de la pression interne de 20 à 3 GPa au cours du vieillissement ($\text{He/Pd}_{\text{max}}=0,40$).

Montheillet a modélisé la variation de la pression interne des bulles d'hélium-3 en fonction du vieillissement en utilisant un modèle mécanique (voir III – 3) [MONTHEILLET 2008]. Les simulations prennent en compte un vieillissement de 0 à 60 mois pour des ratios He/Pd allant jusqu'à 0,16. Les résultats montrent une variation de la pression interne des bulles d'hélium-3 d'environ 12 à 8 GPa.

Les travaux de modélisation de Segard reprennent le modèle mécanique de Montheillet et montrent l'évolution de la pression interne des bulles d'hélium-3 jusqu'à un temps de vieillissement de 60 mois [SEGARD 2010]. Deux modèles ont été mis en place pour simuler le comportement du tritium de palladium, un viscoplastique et un plastique. L'évolution de la pression interne pour ces deux modèles est présentée sur la figure 1-26.

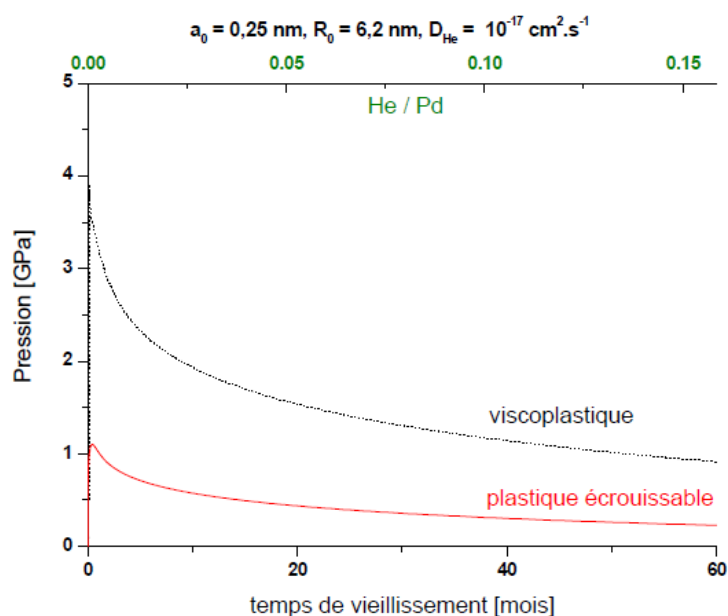


Figure 1-26 – Modélisation de l'évolution de la pression interne d'une bulle d'hélium-3 pour les modèles plastique et viscoplastique en fonction du temps [SEGARD 2010].

L'évolution de la pression interne est identique pour les deux modèles. Elle passe par un maximum en tout début de vieillissement (quelques jours) puis décroît progressivement. Cette évolution est en accord avec les résultats précédents. Cependant, la valeur du maximum atteint par la pression diffère selon les modèles, elle est plus élevée dans le cas du modèle viscoplastique.

Dans ces travaux, nous prévoyons de mesurer la pression interne des bulles d'hélium-3 par EELS et RMN, ce qui permettra de valider et d'ajuster les modèles de croissance des bulles. Une pression proche de 10 GPa conforterait le modèle viscoplastique alors qu'une valeur proche de 1 GPa serait en faveur du modèle plastique.

IV – 2) PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

L'apparition d'hélium-3 au cours du vieillissement du triturié de palladium entraîne une augmentation du volume du matériau. Il est possible de mesurer cet effet à l'échelle microscopique en mesurant le paramètre de maille du réseau de palladium. Cette mesure de la maille métallique ne prend pas en compte l'effet des bulles d'hélium-3 qui se forment « hors » du réseau cristallin, ce gonflement macroscopique sera décrit au paragraphe suivant.

IV – 2) A – Paramètre de maille

Un des effets du vieillissement du triturié de palladium, lié à la formation d'hélium-3, est l'augmentation de la maille métallique. Ce changement peut être caractérisé par DRX. L'analyse des diagrammes de diffraction fournit le paramètre de maille (position des raies de diffraction) mais aussi le type de défauts présents dans le matériau (largeur des raies).

Des mesures *in situ* par DRX ont été menées par Thiébaud sur du triturié de palladium dont la durée de vieillissement est comprise entre 0 et 10,5 ans (ratio He/Pd = 0,38) [THIÉBAUT 2007]. L'évolution relative du paramètre de maille en fonction du taux d'hélium (donc de la durée de vieillissement) du matériau est présentée sur la figure 1-27.

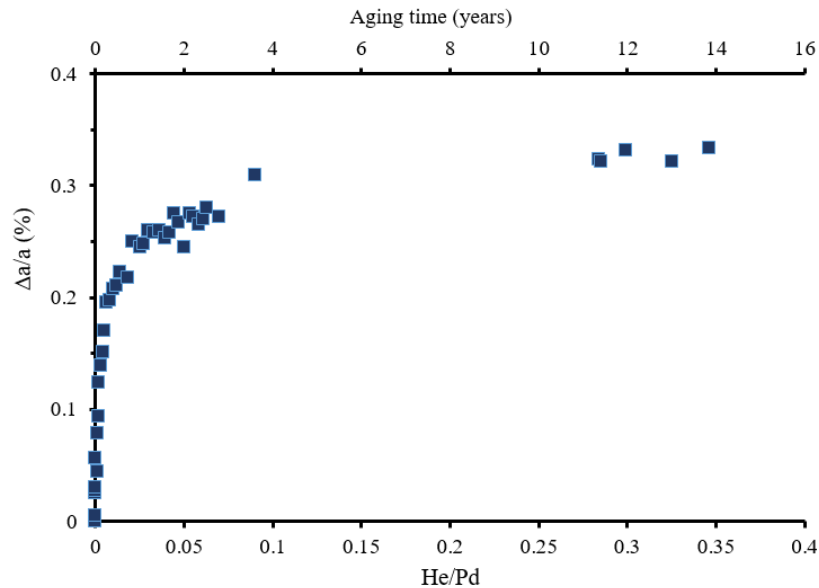


Figure 1-27 – Évolution relative du paramètre de maille du triturié de palladium en fonction du taux d'hélium (vieillissement) [THIÉBAUT 2007].

Pendant les 3 premiers mois ($\text{He/Pd} \leq 0,01$), l'augmentation du paramètre de maille est quasiment linéaire avec une pente très forte, ensuite elle devient plus progressive et devient très faible après 6 mois ($\text{He/Pd} = 0,02$). Cette augmentation importante du paramètre de maille au cours des premiers mois de vieillissement est associée à la formation de défauts de volume fini. Pour des durées de stockage plus importantes, il y a saturation en défauts de volumes finis et augmentation de la densité de dislocations donc peu d'évolution du paramètre de maille.

L'augmentation du paramètre de maille est causée par l'éjection en position interstitielle d'atomes de palladium due à la nucléation-croissance des bulles d'hélium-3. Après 10,5 ans de vieillissement, cet élargissement de la maille de palladium est minime (augmentation volumique de 1,2%) compte tenu de la

quantité d'hélium-3 formée ($\text{He/Pd} = 0,38$). Cette conservation de la maille métallique s'explique par le fait qu'une grande partie de l'hélium-3 est stockée dans les bulles qui sont formées hors du réseau cristallin. La préservation de la maille du réseau métallique peut expliquer la conservation des propriétés de stockage du palladium à long terme.

Une étude a récemment évalué l'évolution du paramètre de maille d'un tritium de palladium ($\text{PdT}_{0,645}$) vieilli pendant 3,5 ans ($\text{He/Pd} = 0,115$) à température ambiante [LIU 2017]. Pour ce tritium de palladium, les auteurs observent une diminution du paramètre de maille de 0,11%. Les auteurs supposent que cette diminution est issue d'un effet de la tension de surface des petites particules métalliques (\varnothing 20 nm) qui compense l'augmentation du paramètre de maille engendrée par le vieillissement. Une autre deuxième situation permet d'observer une diminution du paramètre pendant le vieillissement. En effet, il a été précisé dans l'étude de Thiébaud, datant de 1998, qu'une diminution du paramètre de maille pendant le vieillissement est observée pour les échantillons non-réalimentés, c'est-à-dire pour ceux dont le taux de tritium diminue avec le temps [THIÉBAUD 1998]. En revanche, pour les échantillons dont le taux de tritium est maintenu constant, on observe bien une augmentation du paramètre de maille.

Finalement, le vieillissement du tritium de palladium engendre un léger élargissement de la maille métallique, qui est relativement important en début de vieillissement mais qui se stabilise dès les premiers mois. L'augmentation du volume de la maille est par la suite plus progressive et semble tendre vers la valeur asymptotique de 1,2%.

IV – 2) B – Ordre local autour du palladium

Nous avons vu, avec les mesures de DRX, que le vieillissement du tritium de palladium entraîne une légère augmentation du paramètre de maille. Contrairement aux techniques de diffraction qui caractérisent l'ordre à grande distance, l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures) permet d'étudier l'ordre local autour d'un type d'atome donné.

Des mesures EXAFS ont été réalisées par Thiébaud sur des échantillons de tritium de palladium vieillis jusqu'à 5 ans [THIÉBAUD 2007]. L'évolution du module de la transformée de Fourier pour ces échantillons est illustrée sur la figure 1-28 pour des temps de vieillissement de 0 à 5 ans.

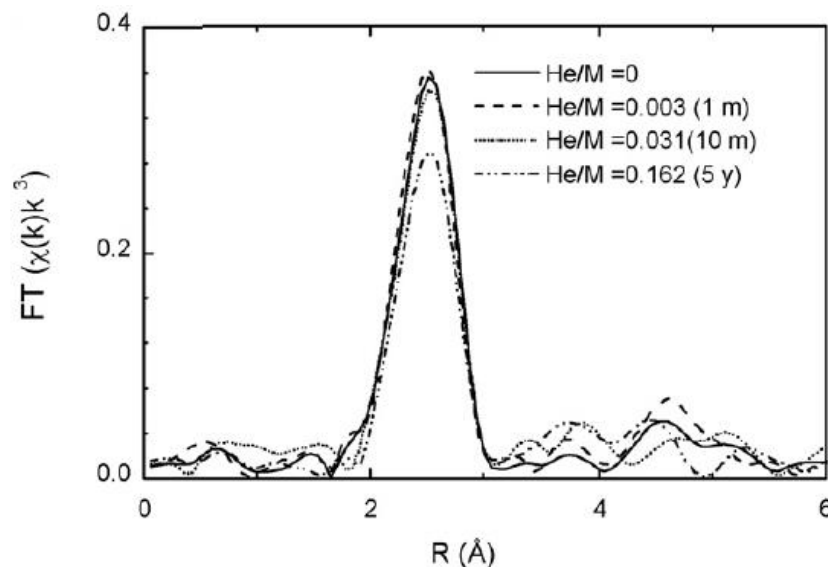


Figure 1-28 – Comparaison des modules des Transformées de Fourier des spectres EXAFS pour des échantillons de palladium vieillis 1 mois, 10 mois et 5 ans [THIÉBAUD 2007].

Sur la figure 1-28, le pic principal correspondant aux distances interatomiques entre les atomes de palladium n'est pas décalé avec le vieillissement. En utilisant l'EXAFS, Thiébaud a pu vérifier qu'après 5 ans sous tritium les distances entre atomes de palladium sont conservées [THIÉBAUD 1996]. La formation de bulles d'hélium-3 n'a donc pas d'influence sur la sphère de coordination des atomes de palladium. Cette préservation de l'ordre local autour du palladium et du paramètre de maille explique la conservation des propriétés de stockage du tritium au cours du vieillissement.

En conclusion, d'un point de vue structural, le vieillissement n'engendre que peu de modifications. La sphère de coordination du palladium reste inchangée et l'augmentation du paramètre de maille est légère. La plus grande évolution provoquée par le vieillissement reste donc l'apparition de bulles d'hélium-3 hors du réseau cristallin.

Au cours de ces travaux, plusieurs échantillons de palladium vieillis sous tritium seront étudiés dans le but d'améliorer notre connaissance des effets du vieillissement. Pour chaque échantillon, nous mesurerons la taille et la densité des bulles d'hélium-3 et nous déterminerons la pression des bulles. En vue de préciser la densité des bulles d'hélium-3, une part de ce travail consistera à lever certaines incertitudes expérimentales, notamment liées à l'épaisseur des échantillons. Pour perfectionner la caractérisation des bulles, une grande partie de ce travail microscopique sera consacrée à l'étude de la faisabilité de la spectroscopie EELS et du développement de la tomographie électronique pour ces échantillons.

V – EFFETS MACROSCOPIQUES DU VIEILLISSEMENT DU TRITIURE DE PALLADIUM

Comme nous avons pu le voir au paragraphe III – , le palladium retient une grande partie de l'hélium-3 formé par décroissance du tritium. Dans une optique de stockage du tritium à long terme, il est fondamental d'évaluer l'impact de cette rétention des bulles d'hélium sur les propriétés volumiques, thermodynamiques et mécaniques du tritium de palladium.

V – 1) GONFLEMENT DU MATÉRIAU

La demi-vie du tritium entraîne un taux de génération d'hélium-3 de $1,8 \cdot 10^{-9} \text{s}^{-1}$ par atome de tritium [DONNELLY 1991]. La quantité importante d'atomes d'hélium-3 créés pour un tritium de stœchiométrie T/Pd=0,6 entraîne un gonflement du matériau [MCCONVILLE 1994]. Le gonflement macroscopique du tritium de palladium est une des conséquences directes de l'apparition des bulles d'hélium-3.

Le gonflement peut être mesuré par dilatométrie et par RMN. La densité d'hélium-3 obtenue par RMN permet de calculer le volume atomique, qui, combiné au rapport He/Pd donne accès au volume occupé par l'hélium-3 et donc au gonflement [FOILES 2001]. Ces mesures sont représentées par les cercles rouges sur la figure 1-29.

Une dernière méthode consiste à mesurer le gonflement de l'échantillon par pycnométrie. Cette technique permet d'accéder au volume global de l'échantillon en injectant, dans une cellule contenant l'échantillon, un gaz de pression connue. Le gaz est ensuite détendu et la loi des gaz parfaits permet de remonter au volume de l'échantillon. Durant ses travaux de thèse, Segard a mesuré le gonflement de plusieurs échantillons par pycnométrie, représentés par les étoiles bleues sur la figure 1-29 [SEGARD 2010].

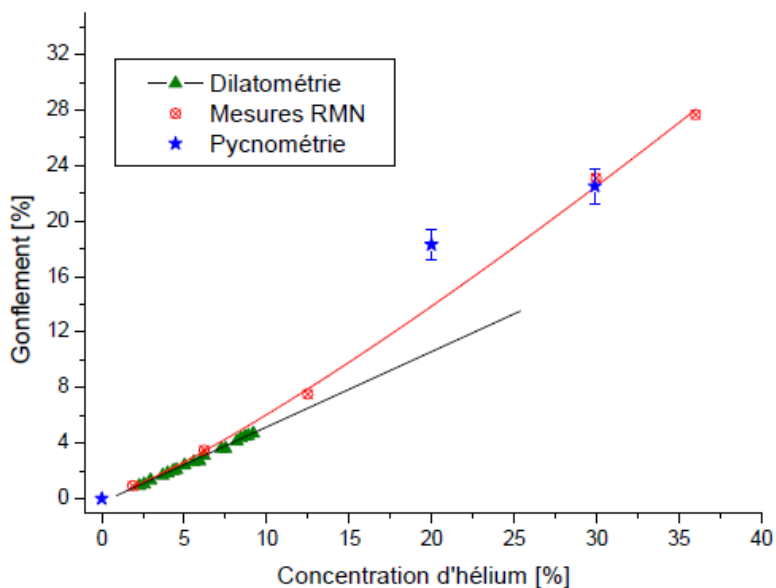


Figure 1-29 – Évolution du gonflement du triturié de palladium en fonction du ratio He/Pd mesuré par dilatométrie (triangle vert), RMN (carré rouge) et pycnométrie (étoile bleue) [SEGARD 2010].

Sur la figure 1-29, les résultats des trois études sont en accord, le triturié de palladium gonfle avec le vieillissement. Une évolution linéaire du gonflement est observée grâce aux mesures de dilatométrie, publiées par Foiles [FOILES 2001]. Cette tendance linéaire n'est cependant pas retrouvée sur des échantillons plus vieux étudiés par pycnométrie et par RMN. Le gonflement s'élève à plus de 20% pour les matériaux de vieillissement avancé ($\text{He/Pd} > 0,265$). Les gonflements obtenus par RMN et par dilatométrie coïncident aux temps courts de vieillissement. Les mesures réalisées par pycnométrie sont cohérentes avec celles obtenues par RMN aux temps longs de vieillissement.

Les mesures de pycnométrie permettent de suivre l'évolution macroscopique du gonflement en fonction du vieillissement du triturié métallique, celui-ci peut atteindre 25% pour des échantillons vieillis 8 ans. Les échantillons qui seront étudiés pendant ces travaux auront auparavant été caractérisés par pycnométrie.

V – 2) PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

Le vieillissement du triturié de palladium a également une influence sur les isothermes d'absorption et de désorption du système Pd-T₂. Les isothermes d'absorption et de désorption, avant et au cours du vieillissement, ont été déterminées par Thiébaud sur des poudres de triturié de palladium à 40°C [THIÉBAUD 2007]. Les résultats de désorption sont résumés sur la figure 1-30.

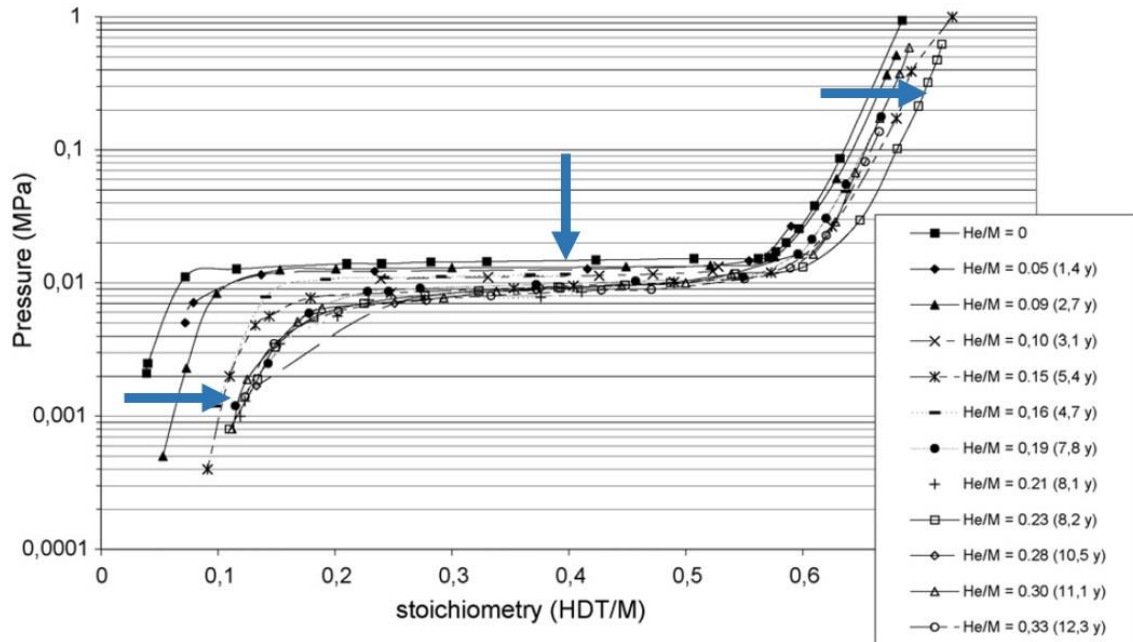


Figure 1-30 – Isothermes de désorption de tritium réalisées à 40°C pour des trituries de palladium vieillis entre 0 et 13 ans, les flèches bleues indiquent l'évolution avec le vieillissement [THIÉBAUT 2007].

Trois modifications majeures sont observables au cours du vieillissement :

- Un abaissement de la pression de plateau en absorption et en désorption
- Un déplacement de la branche α vers les valeurs plus importantes de T/Pd, ce qui correspond au phénomène dit de « piégeage profond » de tritium
- Un déplacement de la branche β vers les valeurs plus importantes de T/Pd

Ces observations sont confirmées par l'étude de Knowles, qui constate un abaissement de la pression d'adsorption de 0,098 à 0,032 bar et de la pression de désorption de 0,032 à 0,024 bar à 25°C pour un échantillon de triturie de palladium de 5,6 ans ($\text{He}/\text{Pd} = 0,15$) [KNOWLES 2017]. Cette étude a également mis en évidence un piégeage profond du tritium dans le matériau vieilli par le déplacement de la branche α .

Zhu dans une étude sur le triturie de palladium entre 35 et 75°C constate le même abaissement de la pression de plateau après trois ans de vieillissement [ZHU 2008]. À 65°C, la pression de plateau décroît de 0,9 bar pour un échantillon non-vieilli à 0,4 bar pour un échantillon vieilli 3 ans. Ces résultats ont par ailleurs été confirmés pour l'absorption d'hydrogène/deutérium dans des échantillons de palladium vieillis jusqu'à 6,5 ans [LIU 2018].

L'abaissement des pressions de plateau est couramment attribué au gonflement de la matrice métallique dû à la présence d'hélium-3 [THIÉBAUT 2007]. Cependant, les calculs théoriques de Gupta montrent que la diminution de la pression sur le plateau est également imputable aux interactions électroniques [GUPTA 2002]. Les auteurs expliquent que la diminution de la quantité de tritium avec le vieillissement abaisse la contribution énergétique de l'interaction : Pd-d et T-s, ce qui engendre une diminution de l'énergie donc une stabilisation du triturie de palladium, d'où un abaissement des pressions d'équilibre du plateau. Ces calculs sont donc valables dans le cas d'échantillons vieillis sans réalimentation et dont la teneur en tritium diminue avec le temps.

L'évolution des isothermes d'absorption-désorption du tritium de palladium avec le vieillissement est connue. Les modifications apportées par le vieillissement sont modérées, et ce, même pour des durées de stockage élevées (13,1 ans [THIÉBAUT 2007]). Les propriétés thermodynamiques du tritium de palladium restent remarquablement préservées.

V – 3) PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

L'augmentation de la teneur en hélium-3 dans le matériau au cours du vieillissement engendre des modifications des propriétés mécaniques du tritium de palladium. La présence d'hélium en solution solide engendre un durcissement de la matrice métallique tandis que la présence de bulles diminue la rigidité du matériau. Ce paragraphe présente les études sur l'évolution des propriétés mécaniques avec le vieillissement.

V – 3) A – Propriétés mécaniques élastiques

Une étude théorique réalisée par Gupta évalue l'influence de l'apparition d'hélium-3 sur les propriétés mécaniques du tritium de palladium [GUPTA 2002]. Elle montre que l'énergie de cohésion entre atomes de palladium est de 3,7 eV dans le palladium, valeur retrouvée par une étude plus récente [DAS 2014]. L'énergie de cohésion calculée pour l'hydru de palladium (H/Pd=0,6) est inférieure d'environ 0,5 eV à celle du palladium seul [ZHOU 2008]. L'énergie de cohésion calculée par Gupta chute à 0,94 eV dans le cas du tritium en présence d'hélium-3. Cette diminution de l'énergie de cohésion affaiblit les liaisons Pd-Pd et rend le matériau fragile, ce qui se traduit par une forte diminution de la ductilité du tritium de palladium.

Une étude de Fabre présente la mesure de l'évolution du module d'Young du tritium de palladium en fonction de la durée de vieillissement illustrée sur la figure 1-31 [FABRE 2005]

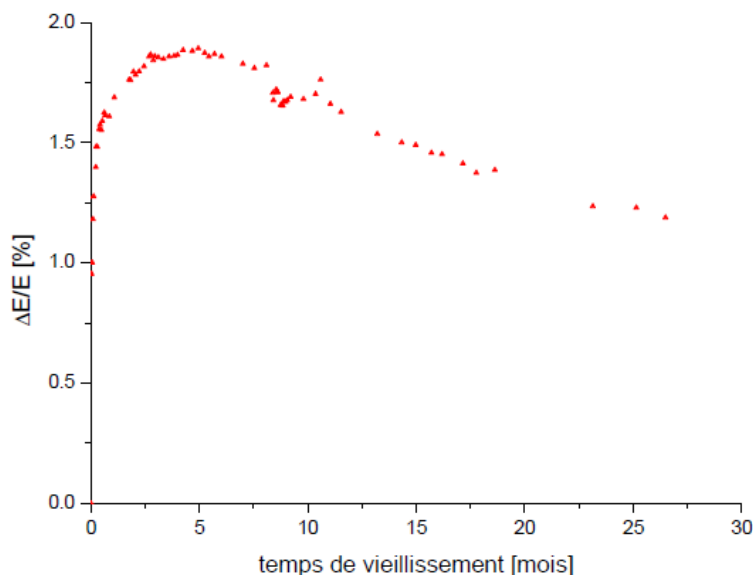


Figure 1-31 – Évolution du module d'Young du tritium de palladium (T/Pd=0,63) de 0 à 30 mois [FABRE 2005].

L'augmentation drastique du module d'Young observée pendant les 5 premiers mois du vieillissement, visible sur la figure 1-31, peut être expliquée par la présence d'atomes d'hélium-3 en solution solide dans le métal, qui provoque un durcissement du matériau. Le module d'Young décroît ensuite, ce qui résulte de

la croissance des bulles d'hélium-3, considérées comme des cavités, qui font gonfler le tritium de palladium et donc diminuer sa rigidité.

Dans la modélisation du phénomène de croissance des bulles d'hélium-3 entreprise par Segard, l'évolution des modules élastiques a également été calculée [SEGARD 2010]. Les modules sont calculés pour un milieu homogénéisé comprenant la matrice et la bulle d'hélium. Pour ce milieu, les résultats montrent qu'en début de vieillissement, la présence d'hélium-3 en solution solide dans le métal compense l'effet de croissance des bulles et fait durcir le matériau donc augmenter les modules d'élasticité. Par la suite, ces modules diminuent du fait de la croissance des bulles d'hélium-3. Les tendances issues de la modélisation sont en bon accord avec les mesures expérimentales de Fabre [FABRE 2005].

Le vieillissement modifie les propriétés mécaniques élastiques du tritium de palladium de deux façons. D'abord la présence d'atomes d'hélium-3 en solution solide provoque un durcissement, ensuite la croissance des bulles d'hélium fait diminuer la rigidité du matériau, donc son module d'Young. Les calculs effectués sur ce phénomène sont en bon accord avec les mesures expérimentales effectuées sur le palladium vieilli sous tritium.

V – 3) B – Propriétés mécaniques plastiques

Il n'existe pas, à notre connaissance de mesure des propriétés mécaniques plastiques du tritium de palladium, aussi nous présentons une étude théorique sur la présence d'hélium dans le vanadium. Ces travaux présentent l'effet de la présence d'hélium la résistance à la traction du vanadium. L'étude de Gui donne le calcul théorique des courbes de contrainte-déformation idéales du vanadium avec et sans hélium, ces courbes calculées sont présentées sur la figure 1-32 [GUI 2013].

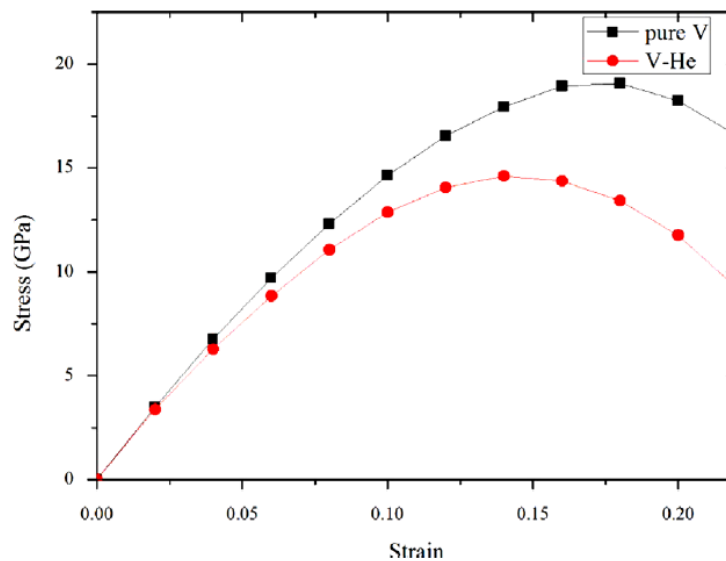


Figure 1-32 – Courbes contrainte-déformation théorique du vanadium avec (cercle rouge) et sans (carré noir) hélium [Gui 2013].

La figure 1-32 montre que la présence d'un atome d'hélium engendre une diminution de 26% de la résistance à la traction du vanadium. On remarque également un léger recul la déformation avec la présence d'hélium. Les auteurs de cette étude ajoutent qu'avec un nombre croissant d'atomes d'hélium la résistance à la traction serait encore plus diminuée [GUI 2013].

Dans une démarche globale de caractérisation du vieillissement, la connaissance de l'évolution des propriétés mécaniques élastiques et plastiques du tritium de palladium au cours du vieillissement est primordiale. Par ailleurs, les propriétés mécaniques plastiques sont des paramètres indispensables à la modélisation de la croissance des bulles.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'essais de traction réalisés sur des tritiums de palladium vieillis. Au cours de ces travaux, nous poursuivrons l'étude de 2010 [SEGARD 2010] sur la détermination des propriétés mécaniques plastiques de l'hydrure et du deutéride de palladium.

VI – SYNTHÈSE, OBJECTIFS ET PROGRAMME DE LA THÈSE

Cette étude bibliographique a permis de rassembler les données disponibles sur l'hydrure, le deutéride et le tritium de palladium. Si le système palladium-hydrogène/deutérium est bien documenté, les données sur le système palladium-tritium sont plus rares du fait de la radioactivité de ce dernier. Les propriétés structurales et thermodynamiques des trois systèmes sont bien connues. Les propriétés mécaniques plastiques de l'hydrure et du deutéride ont été déterminées et la présence d'un effet isotopique doit être confirmée, cependant celles du tritium sont encore inconnues.

En général, le vieillissement des tritiums métalliques est relativement bien documenté et l'évolution des propriétés du tritium de palladium a fait l'objet de certaines études. On y retrouve l'évolution thermodynamique et structurale du tritium de palladium sur les dix premières années de vieillissement.

D'un point de vue microstructural, les bulles d'hélium-3 du tritium de palladium ont un diamètre d'environ 2,5 nm après 10 ans de vieillissement. La densité des bulles d'hélium est comprise entre 10^{23} et 10^{25} bulle/m³ mais il persiste une incertitude liée à l'épaisseur de l'échantillon qui impacte ces valeurs. Par ailleurs, la répartition spatiale des bulles et en particulier les distances inter-bulles, qui sont des données nécessaires à la modélisation de la nucléation des bulles, n'ont pas été mesurées expérimentalement. La pression globale des nano-bulles d'hélium peut être déterminée par RMN. La pression mesurée est de quelques GPa, ce qui est en accord avec les modèles mécaniques de la phase de croissance. Une détermination de la pression par spectroscopie EELS bulle par bulle permettrait d'étudier l'évolution de la pression avec le rayon de la bulle. D'un point de vue mécanique, l'évolution du module d'Young du tritium de palladium a été mesurée pendant les premières années de vieillissement mais aucune donnée n'est disponible sur l'évolution des propriétés plastiques avec le vieillissement. Par ailleurs, il n'a pas été retrouvé d'études expérimentales pour un tritium de palladium ayant atteint la dernière phase du vieillissement.

Au cours de cette étude, nous analyserons expérimentalement plusieurs échantillons de tritium de palladium vieillis et notamment un échantillon dont le stade de vieillissement avancé le situe dans la phase de désorption accélérée d'hélium-3. L'étude de cet échantillon nous permettra de caractériser les effets de la dernière phase du vieillissement sur sa microstructure.

Toutes ces données manquantes mènent au programme expérimental de la thèse, dont les techniques sont décrites au chapitre 2. La première étape de ce programme consistera à poursuivre l'acquisition de données microstructurales sur les bulles (taille, densité...) notamment par MET sur des échantillons de palladium vieillis à différents stades et notamment un échantillon ayant atteint le stade de désorption accélérée d'hélium. Ce programme d'analyse microstructurale sera complété par le développement de la tomographie électronique pour les nano-bulles d'hélium qui pourrait donner accès, pour la première fois, à la répartition spatiale en 3D des bulles. La mesure de la pression des nano-bulles d'hélium fera l'objet de la seconde partie

de ce travail développée dans le chapitre 4 dédié au développement de mesures EELS sur le palladium vieilli ainsi qu'aux mesures RMN. Ce programme expérimental sera clôturé dans le chapitre 5 par des essais de traction visant à consolider la connaissance des propriétés mécaniques plastiques de l'hydrure et du deutéru de palladium.

Le programme de recherche comprend, en parallèle de l'étude expérimentale, une partie théorique. La finalité de tous ces travaux étant d'obtenir une modélisation complète du phénomène de vieillissement du tritium de palladium. Le recalage des modèles de nucléation et de croissance des bulles avec les données expérimentales obtenues ainsi que l'amorce du modèle de la phase de désorption accélérée seront abordés dans le chapitre 6.

CHAPITRE 2 – TECHNIQUE EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, nous rassemblons les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux de thèse. Nous distinguerons la partie préparation des échantillons qui a été menée exclusivement au centre du CEA de Valduc des parties relatives aux caractérisations des matériaux réalisées dans plusieurs laboratoires qui seront spécifiés. Nous aborderons donc d'abord les procédés de préparation des échantillons puis les méthodes de caractérisations microscopiques, enfin nous présenterons les techniques de caractérisation macroscopiques.

I – PRÉPARATION DES MATÉRIAUX

Au cours de ces travaux, nous avons étudié l'hydrure, le deutéruure et le tritiure de palladium. Pour répondre aux spécificités des techniques expérimentales mises en œuvre, ces composés ont été élaborés sous forme de poudres ou de fils. Les fils sont utilisés pour les essais mécaniques, les poudres sont préparées pour toutes les autres analyses (MET, RMN etc...). Les procédés d'élaboration de ces différents types de matériaux sont rassemblés dans ce paragraphe.

I – 1) ÉLABORATION DES FILS

Les fils de palladium sont issus de bobines de palladium commerciales d'Alfa Aesar de diamètre de 0,50 mm de pureté 99,99+%. La bobine est découpée en fils d'une dizaine de centimètres, longueur adaptée à la machine de traction utilisée pour les essais mécaniques.

La mise en forme par tréfilage de la bobine de palladium commerciale modifie la forme des grains et engendre un écrouissage important du métal. Avant l'utilisation des fils de palladium, un recuit de recristallisation est effectué afin d'éliminer les contraintes résiduelles du matériau issues de sa mise en forme et d'homogénéiser la taille des grains.

I – 1) A – Protocole de recuit

Les conditions de température de ce recuit ont été optimisées pendant les travaux de thèse de Segard [SEGARD 2010]. La caractérisation par métallographie optique a permis de voir qu'en dessous de 600°C la microstructure n'est pas totalement transformée (les grains sont encore de forme allongée), et qu'au-dessus de 800°C la taille des grains augmente et devient plus inhomogène. À 700°C, les grains sont équiaxes et la taille des grains est homogène proche de 35 μm , c'est donc la température de recuit retenue.

Ainsi, le protocole retenu pour le recuit est une mise sous vide secondaire des fils puis un chauffage jusqu'à 700°C (en moins d'une heure) suivi d'un palier à 700°C pendant 4h. Le retour à température ambiante se fait naturellement après l'arrêt du four, la mise sous vide évite l'oxydation du palladium. Cette démarche est appliquée à tous les fils de palladium étudiés.

I – 1) B – Activation des fils de palladium

La formation de l'hydrure/deutéruure de palladium est gouvernée par des phénomènes d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène (deutérium) par le palladium qui dépendent fortement de l'état de surface du métal. Le métal est donc préalablement nettoyé par une étape d'activation qui permet d'éliminer de la surface des fils les molécules qui s'y seraient adsorbées. Cette étape consiste à alterner des maintiens sous pression d'hydrogène en phase α et sous vide (désorption)

Le système utilisé pour les étapes d'activation et d'hydruration est représenté sur la figure 2-1. Le protocole d'activation des fils de palladium est le suivant :

- Mise sous vide secondaire de l'échantillon et chauffage à 100°C

- Ajout de 400 mbar d'hydrogène (ou 800 mbar de deutérium) et maintien pendant 1h
- Remise sous vide pendant une heure
- Répétition du cycle vide-hydrogène (deutérium) 2 à 3 fois
- Maintien sous vide à 100°C pendant 15h pour désorber tout l'hydrogène (deutérium)
- Arrêt du chauffage, retour à température ambiante sous vide

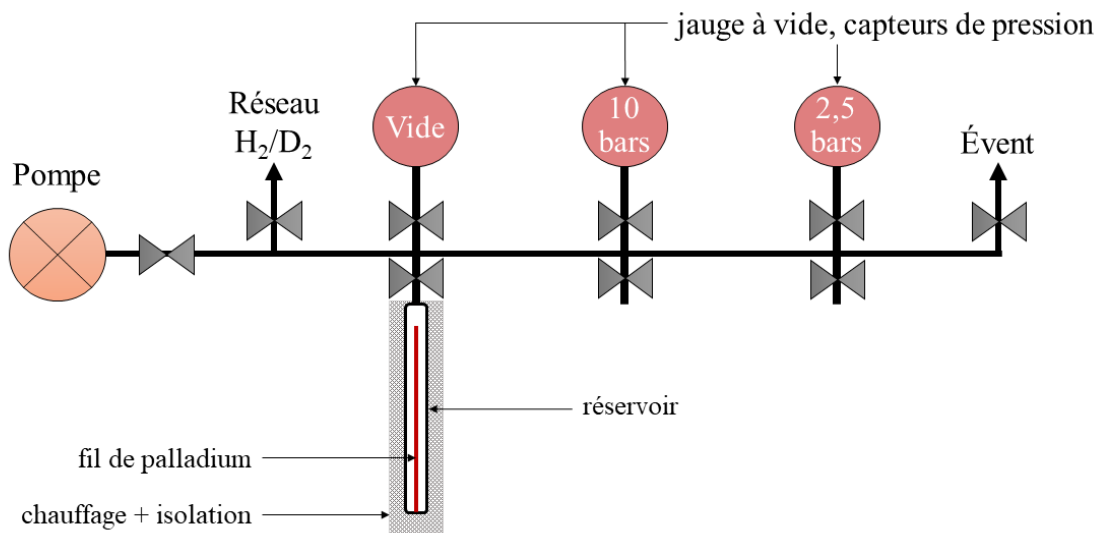


Figure 2-1 – Schéma du banc utilisé pour l'activation et l'hydruration des fils de palladium.

L'étape d'activation en amont de l'hydruration permet d'accélérer la cinétique de cette dernière.

I – 1) C – Hydruration et deutération du palladium

Le fil de palladium activé est ensuite placé à la température souhaitée sous 5 bars de pression d'hydrogène ou de deutérium, provenant d'une détente de gaz du banc, puis isolé. La progression de l'hydruration est suivie grâce à la diminution de la pression (ΔP).

Une stœchiométrie H/Pd > 0,7 est généralement atteinte en quelques heures. Tous les volumes du banc présenté sur la figure 2-1 sont connus et la stœchiométrie finale de l'hydrure se calcule grâce à la loi des gaz parfaits suivant l'équation [2—1].

$$\frac{n_H}{n_{Pd}} = 2 \times \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T} \times \frac{M_{Pd}}{m_{Pd}} \quad [2—1]$$

où ΔP est la variation de pression pendant l'hydruration [Pa], V le volume du banc et du réservoir [m³], R la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température [K], M_{Pd} la masse molaire du palladium (106,4 g.mol⁻¹) et m_{Pd} la masse de palladium dans le réservoir [g].

Remarque : les hydrurations effectuées en-dessous de la température ambiante sont réalisées sur un banc similaire à celui de la figure 2-1 équipé d'une enceinte thermique englobant le réservoir.

Le fil est laissé sous cette pression d'hydrogène finale jusqu'à son utilisation pour les essais de traction. Cette conservation sous pression évite un retour en phase α , source de contrainte mécanique, qui pourrait biaiser les essais mécaniques.

I – 1) D – Vieillissement sous tritium

Dans le cas du tritium de palladium, les fils sont recuits et activés hors boîte-à-gants, pour des raisons de commodité, avec du deutérium en suivant le protocole décrit précédemment (paragraphe I – 1) B –). Ils sont ensuite transférés en boîte-à-gants (permettant de travailler avec des éléments radioactifs) pour être mis en vieillissement sous tritium.

Dans le cadre de cette étude, les fils ont été vieillis entre 6 mois et 2 ans. En fin de vieillissement, la phase gazeuse est évacuée par une mise sous vide grossière (primaire) sans pour autant commencer à désorber le tritium solide afin que le fil reste en phase β . Une pression importante de deutérium (> 10 bars) est ensuite appliquée pour chasser tout le tritium solide et former un deutéride ce qui stoppe le vieillissement. De cette manière, nous assurons le maintien de l'échantillon en phase β . Le cycle alternant l'évacuation de la phase gaz puis l'ajout de deutérium est appliqué plusieurs fois (au moins 15) afin d'éliminer le tritium profondément piégé et de le remplacer par du deutérium. L'avancée de l'échange isotopique est suivie par analyse de la phase gaz (D_2+T_2) par spectrométrie de masse. Tout comme les hydrures et deutérides, les fils vieillis sous tritium sont conservés sous pression de deutérium afin de les maintenir en phase β jusqu'à leur utilisation pour les essais de traction.

Remarque : le vieillissement des matériaux est souvent exprimé en He/Pd, c'est-à-dire en ratio molaire hélium/palladium. La quantité d'hélium-3 est déduite de la stœchiométrie initiale du tritium et de son temps de vieillissement. Cette expression du vieillissement en He/Pd plutôt qu'en temps résulte du fait que la quantité d'hélium restante dépend de la stœchiométrie initiale mais aussi des conditions de vieillissement. Le ratio He/Pd mesuré peut différer de celui attendu par les calculs (théoriques) issus de la décroissance radioactive du tritium. Ces écarts sont, pour la plupart, provoqués par une désorption d'hélium-3 du matériau au cours du vieillissement. Leurs valeurs sont souvent faibles, mais peuvent devenir importantes pour les échantillons ayant atteint la dernière phase du vieillissement. Afin d'éviter tout biais et de conserver une certaine notion de temps de vieillissement dans la mention des échantillons, le ratio He/Pd précisé sera la valeur théorique.

I – 2) ÉLABORATION DES POUDRES

Les poudres de palladium utilisées sont issues de lots commerciaux. Elles sont obtenues par précipitation de $PdCl_2$. Le procédé d'activation-hydruration étant identique à celui utilisé pour les fils, nous détaillerons seulement la préparation des échantillons pour les analyses. Les poudres analysées au cours de ces travaux sont : un échantillon d'hydrure de palladium et plusieurs échantillons de palladium vieillis sous tritium de He/Pd=0,01 à He/Pd=0,46.

I – 2) A – Décontamination des poudres

Les échantillons étant envoyés dans des établissements non nucléaires pour analyse, ils doivent d'abord être décontaminés. Le processus de décontamination, identique à celui décrit pour les fils, consiste à évacuer le tritium par plusieurs cycles d'échange isotopique avec le deutérium à température ambiante. Les matériaux sont conservés en phase β pour limiter l'apparition de contraintes mécaniques. Le remplacement progressif du tritium est suivi par analyse gaz jusqu'à ce que la contamination résiduelle de tritium devienne inférieure au seuil de détection des appareils. Le seuil de détection est de 0,02% volumique pour 100 mtorr dans 2 litres, soit 2.10^{-9} mol de tritium. L'échantillon subit alors encore 5 cycles d'échange isotopique avant la mesure de sa contamination résiduelle (déterminée par désorption thermique et analyse de gaz) préalable à son envoi. À l'expédition, les contaminations des échantillons sont en-dessous des seuils d'exemption (0,4 Bq.cm²).

I – 2) B – Préparation des poudres pour la MET

La quantité de poudre prélevée pour les échantillons destinés à la MET est très faible (typiquement entre 5 et 10 mg). Les grains de poudres de palladium sont trop épais pour être directement observés en MET (de 0,5 à 1,0 μm). Pour obtenir des échantillons plus fins, les poudres de palladium décontaminées sont d'abord enrobées dans une résine époxy durcissant à température ambiante.

Une fois durci, le bloc de résine est découpé pour obtenir une lame mince de l'échantillon transparente aux électrons (typiquement d'épaisseur inférieure à 100 nm, souvent 70 nm). Cette découpe est effectuée à température ambiante par ultra-microtomie sur un appareil Leica UltraCut UCT à l'aide d'un couteau diamanté. Une photo de l'ultramicrotome est présentée sur la figure 2-2.



Figure 2-2 – Photo de l'ultramicrotome Leica utilisé pour la découpe de lames minces (ICMPE).

Une fois découpée, la lame est déposée sur une grille en cuivre de 400 mesh.

I – 2) C – Préparation des poudres pour la RMN

Pour la RMN, les poudres de palladium vieilles sont mélangées avec du TiO_2 à environ 50/50 en volume. Ce mélange permet de limiter les effets de la susceptibilité magnétique du palladium sur les mesures [SEGARD 2010]. La poudre obtenue est alors placée dans un tube en verre pyrex, deux inserts en pyrex sont ajoutés en haut et en bas du tube pour centrer la poudre comme illustré sur la figure 2-3.

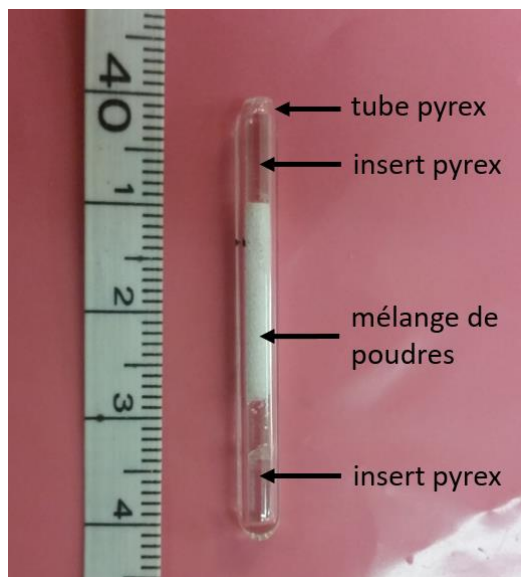


Figure 2-3 – Photographie d'un tube de RMN contenant un mélange de TiO₂ et de poudre de palladium vieillie sous tritium.

Après l'ajout des inserts, le tube est scellé, comme le montre la figure 2-3. Pour ces échantillons seulement 30 mg de palladium vieillis sont nécessaires. L'activité mesurée étant très inférieure à 10 mCi, elle autorise les manipulations dans le spectromètre du CEA de Saclay.

II – MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Dans le premier chapitre, nous avons vu que le vieillissement sous tritium du palladium provoque l'apparition de bulles d'hélium-3 de tailles nanométriques. La Microscopie Électronique en Transmission (MET) est une méthode privilégiée pour la caractérisation de ces bulles et donc du phénomène de vieillissement. Les études MET ont été réalisées à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE).

La MET est un outil incontournable pour la caractérisation des matériaux notamment pour l'imagerie d'objets nanométriques. L'évolution constante de l'instrumentation permet d'atteindre des échelles de plus en plus petites (sub-nanométriques) dans les appareils les plus récents. Dans ce paragraphe, nous développons le principe de la MET ainsi que les différents modes d'imagerie associés, nous précisons ensuite les particularités liées à l'imagerie d'échantillons de palladium vieillis. La plupart des informations techniques de ce paragraphe sont issues de la référence : [WILLIAMS & CARTER 1996].

II – 1) PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Aujourd'hui, la microscopie électronique en transmission (MET) apporte bien plus qu'une résolution spatiale sub-nanométrique. L'utilisation d'électrons comme faisceau incident permet d'explorer de nombreuses interactions et fait de la MET une technique polyvalente.

II – 1) A – Interactions électron-matière

La traversée de l'échantillon par le faisceau d'électrons incidents est appelée phénomène de « transmission ». Les électrons incidents interagissent avec l'échantillon traversé. Ces interactions avec l'échantillon sont généralement classées en deux catégories : élastiques et inélastiques. On parle d'interactions élastiques pour désigner les phénomènes sans perte d'énergie qui sont exploitées par les

techniques d'imagerie et de diffraction. Les interactions inélastiques concernent, elles, les interactions qui modifient l'énergie des électrons incidents. L'énergie perdue par les électrons est analysée par les techniques de spectroscopies (EDS de l'acronyme anglais *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EELS de l'acronyme anglais *Electron Energy-Loss Spectroscopy*). Les interactions entre le faisceau d'électrons et l'échantillon sont résumées sur la figure 2-4.

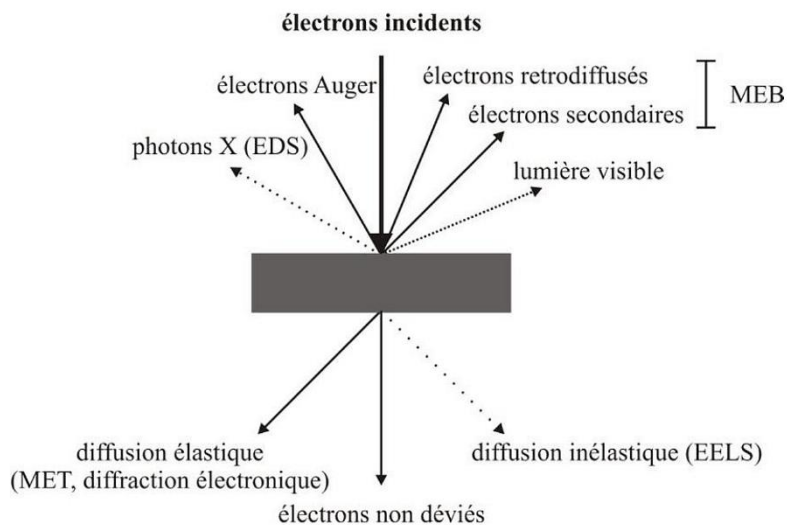


Figure 2-4 – Différentes interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon mince [DAVID 2013].

II – 1) B – Description du microscope

Un microscope électronique est constitué d'une source d'électrons (canon), d'un étage d'accélération et d'un système optique (lentilles électromagnétiques) qui permet de manipuler le faisceau d'électrons. La propagation des électrons s'effectue dans une colonne qui est maintenue sous un vide poussé. Le faisceau d'électrons traverse également des diaphragmes qui limitent le faisceau. Enfin, le MET est équipé de détecteurs qui collectent les électrons après interaction avec l'échantillon. Le schéma de la colonne d'un microscope est présenté sur la figure 2-5.

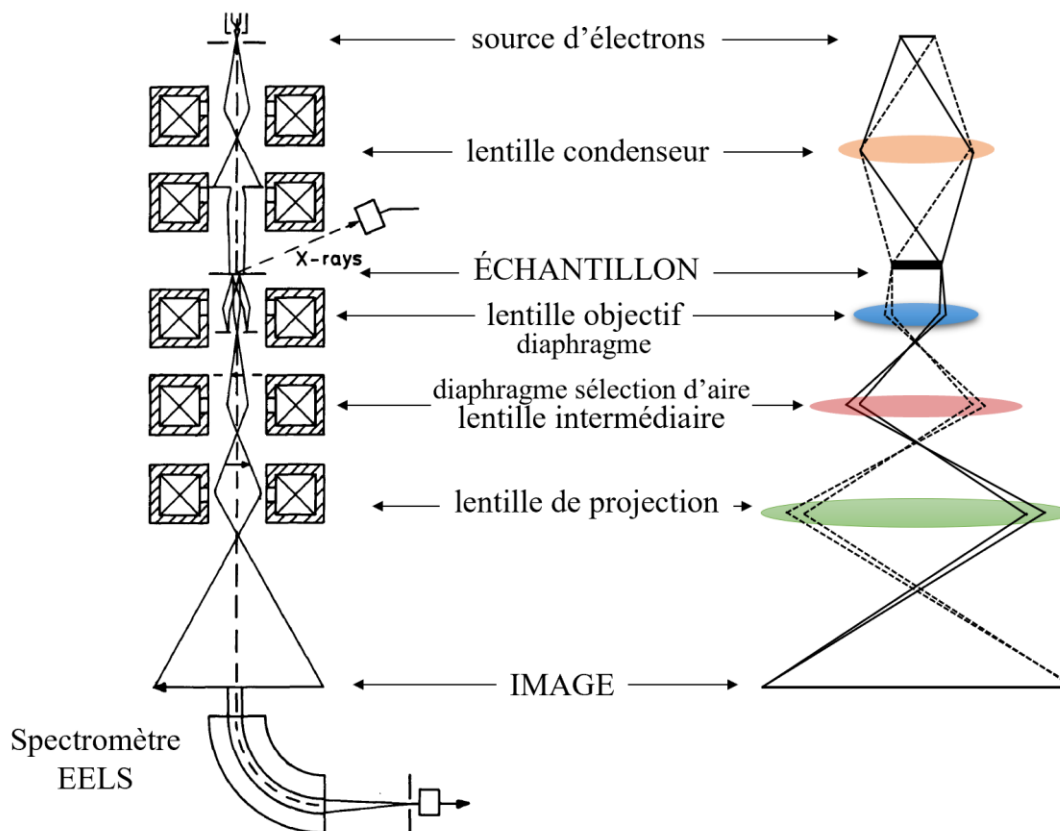


Figure 2-5 – Principe de la microscopie électronique en transmission (gauche) et trajet du faisceau électronique (droite) adapté de [COLLIEUX 1998 REIMER 1993].

Sur la figure 2-5 on distingue trois étages en amont de l'image :

1. la génération d'électrons (canon et accélérateur),
2. le système d'illumination (lentilles condenseur),
3. le système d'imagerie (lentilles objectif, intermédiaire et de projection).

La lentille objectif est l'élément central du microscope puisqu'elle forme l'image de l'échantillon agrandie plusieurs dizaines de fois, qui sera par la suite agrandie. La figure 2-5 montre qu'après traversée de l'échantillon par les électrons, une image agrandie de l'objet est formée dans le plan image de la lentille objectif. Le faisceau d'électrons passe alors par le système d'agrandissement, composé d'un ensemble de lentilles convergentes (lentilles intermédiaires et lentilles de projection) qui forment cette image agrandie sur les systèmes d'observation (écran, caméra...).

II – 1) C – Différents modes d'imagerie

Dans un MET, il est possible de travailler avec un faisceau d'électrons parallèle et fixe (mode TEM, de l'acronyme anglais *Transmission Electron Microscopy*) ou avec un faisceau convergent balayé (mode STEM de l'acronyme anglais : *Scanning Transmission Electron Microscopy*).

Au cours de ces travaux, nous avons travaillé en TEM et en STEM, nous décrivons donc ces deux modes d'imagerie ainsi que les spécificités associées.

II – 1) C – 1.L'imagerie en faisceau parallèle (mode TEM)

En mode TEM, le faisceau d'électrons est fixe et généralement parallèle. L'imagerie TEM conventionnelle consiste à sélectionner une partie des électrons ayant traversé l'échantillon et à projeter ces électrons sur le système d'observation. Les deux techniques d'imagerie sont nommées champ clair (BF de l'acronyme anglais *Bright Field*) et champ sombre (DF de l'acronyme anglais *Dark Field*). Elles sont illustrées sur la figure 2-6.

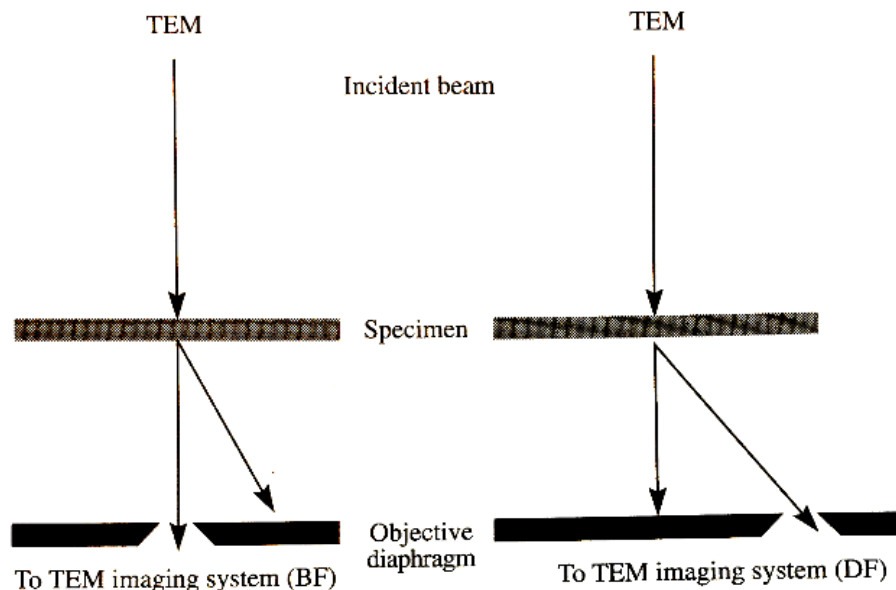


Figure 2-6 – Comparaison des différents types d'imagerie en mode TEM en champ clair (gauche) et en champ sombre (droite) [WILLIAMS 1996].

Comme le montre la figure 2-6, l'utilisation du faisceau d'électrons transmis permet de former l'image en champ clair (BF) et l'utilisation des électrons diffractés (ou diffusés) forme l'image dite de champ sombre (DF). L'origine du contraste en TEM est fonction de la masse, de l'épaisseur et de la diffraction de l'échantillon traversé. En BF, les zones épaisses ou de masse importante ressortent plus sombres que les zones fines et inversement en DF. Le contraste de diffraction peut rendre l'interprétation de l'image compliquée du fait de la simultanéité des effets (masse, épaisseur, diffraction).

Dans ces travaux, nous étudions des échantillons de palladium vieillis polycristallins. Il y a donc présence de contraste de diffraction qui complique parfois l'interprétation des images TEM. Le deuxième mode d'imagerie utilisé, STEM-HAADF, permet de s'affranchir du contraste de diffraction.

II – 1) C – 2.L'imagerie STEM

Parmi les techniques d'imageries développées en microscopie électronique en transmission, nous présentons ici celle que nous utilisons pour la tomographie (voir III –) et la spectroscopie (voir IV –), le mode STEM. Contrairement à l'imagerie « statique » TEM, le mode STEM du microscope est basé sur l'utilisation d'un faisceau convergent qui balaye l'échantillon.

En STEM, la résolution de l'image est seulement déterminée par la taille minimale de faisceau que l'on peut produire pour balayer l'échantillon (taille de sonde). La taille de sonde minimale dépend des performances du bloc condenseur du microscope utilisé. Les techniques d'imagerie en STEM sont illustrées sur la figure 2-7.

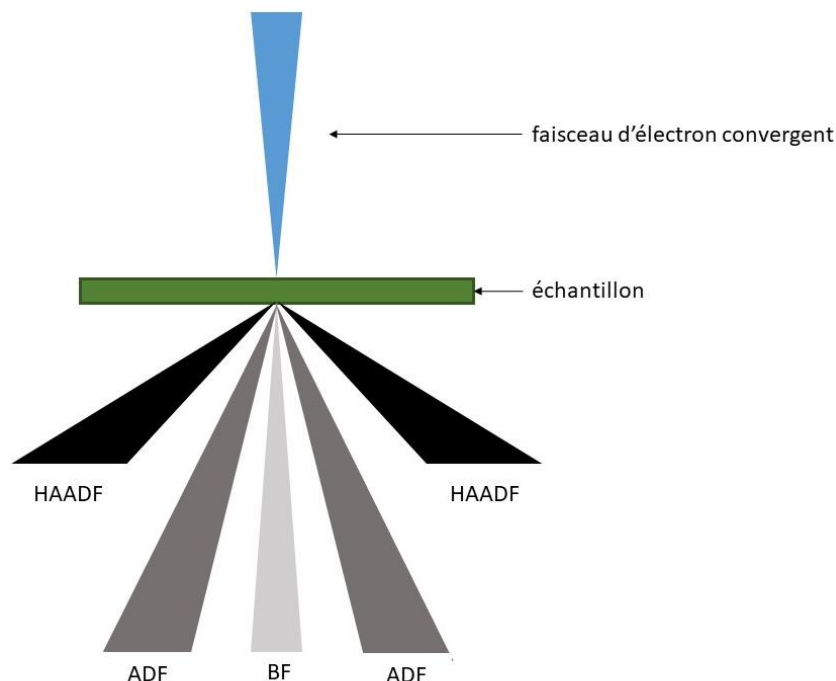


Figure 2-7 – Schéma des différents détecteurs pour l'imagerie STEM. BF : Bright Field, ADF : Annular Dark Field, HAADF : High Angle Annular Dark Field.

La figure 2-7 montre que, comme en TEM, il est possible de travailler en champ clair (BF) et en champ sombre (ADF, de l'acronyme anglais *Annular Dark Field*) en STEM. En STEM, en plus des modes champ clair et champ sombre, il est possible d'utiliser le mode en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF, de l'acronyme anglais *High Angle Annular Dark Field*). L'information collectée pour l'imagerie HAADF provient des diffusions élastiques à grand angle (supérieur à 50 mrad par rapport à l'axe optique). Elle ne contient pas les faisceaux diffractés. En mode HAADF l'intensité obtenue sur l'image augmente avec le numéro atomique de l'élément sous le faisceau. Le contraste est simple à interpréter, il est approximativement proportionnel à Z^2 . Cette méthode d'imagerie étant très sensible au numéro atomique, on parle parfois de « Z-contrast ».

Le grand avantage que présente le mode HAADF est la simplicité d'interprétation de son contraste. En effet, sur un échantillon homogène d'épaisseur constante (typiquement de l'ordre de 70 nm), l'intensité est directement proportionnelle à la masse atomique. Ce mode d'imagerie permet d'identifier très facilement les bulles d'hélium-3 dans les échantillons de palladium vieilli. Sur le microscope utilisé à l'ICMPE, l'inconvénient majeur du mode HAADF est la perte de résolution spatiale. En effet, en mode TEM conventionnel la résolution spatiale est proche de 0,2 nm alors qu'en STEM elle avoisine 1,0 nm (taille de sonde minimale accessible sur l'appareil).

Comme l'acquisition se fait par balayage (en série) et non en parallèle, une autre limite du mode STEM réside dans le temps d'acquisition, nécessairement plus important qu'en TEM. Ce mode d'imagerie est donc conditionné par la tenue et la stabilité de l'échantillon analysé sous le faisceau d'électrons.

II – 1) D – Résolution

La résolution de l'image en mode TEM est conditionnée par la capacité de la lentille objectif à imager l'objet. En STEM la résolution est régie par la taille de la sonde, donc le bloc condenseur du MET. La

résolution spatiale est une question centrale en microscopie électronique puisque la majorité des problématiques qui y sont rattachées ciblent l'imagerie d'un petit objet.

II – 1) D – 1. Défauts des lentilles

Les lentilles électromagnétiques présentent des défauts, souvent appelés « aberrations », qui limitent la résolution du microscope quel que soit le mode d'imagerie. Les lentilles n'étant pas idéales, nous présentons ici les trois imperfections qui limitent significativement les performances d'un microscope à savoir l'aberration chromatique, l'astigmatisme et l'aberration sphérique.

Les électrons du faisceau n'ont pas tous exactement la même vitesse, c'est-à-dire que le faisceau électronique n'est pas parfaitement monochromatique. Cette limite est appelée aberration chromatique. Elle se définit grâce à l'équation [2—2] :

$$r_c = C_c \cdot \frac{\Delta E}{E_0} \cdot \beta \quad [2—2]$$

où r_c est le rayon du disque [mm], C_c est l'aberration chromatique [mm], ΔE la perte d'énergie des électrons [eV], E_0 l'énergie du faisceau incident [eV] et β le demi-angle de collecte [rad].

Cette aberration peut être diminuée en jouant sur la monochromaticité du faisceau incident (utilisation d'une source à émission froide et/ou d'un monochromateur) et sur l'épaisseur de la coupe observée. Elle est globalement négligeable devant les autres aberrations.

L'astigmatisme est un défaut issu de l'inhomogénéité du champ magnétique. Cette inhomogénéité existe car l'usinage de la pièce polaire du microscope n'est pas parfait, mais elle peut également venir de l'environnement. L'astigmatisme se corrige facilement en utilisant des stigmatiseurs qui compensent les inhomogénéités de champs.

Par analogie avec l'optique, l'aberration sphérique est due au fait qu'un rayon proche de l'axe optique ne converge pas dans le même plan qu'un rayon éloigné. Ce principe est illustré sur une lentille concave sur la figure 2-8.

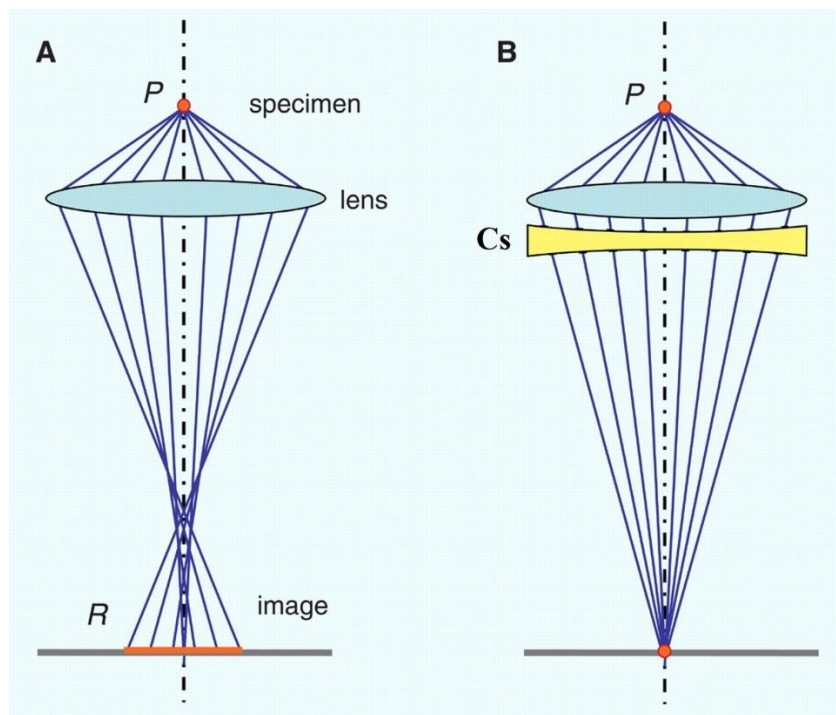


Figure 2-8 – Illustration du phénomène d’aberration sphérique (A) et de l’effet du correcteur C_s (B) [URBAN 2008].

La figure 2-8 illustre, dans le cas de l’optique, l’effet de l’ajout d’une lentille convexe en aval de la lentille concave pour limiter les différences de chemin optique entre un rayon central et un rayon éloigné. La lentille convexe joue le rôle du correcteur d’aberration sphérique dans le cas de l’électronique. Sans correcteur (A) l’image d’un point P devient une tâche R, le correcteur permet de faire converger les rayons en un point (B). En l’absence de correcteur, l’aberration sphérique conduit à une limite de résolution spatiale r_s définie par l’équation [2—3] :

$$r_s = C_s \cdot \beta^3 \quad [2—3]$$

où C_s est le coefficient d’aberration sphérique [mm] et β l’angle d’ouverture [rad]. Le C_s est approximativement égal à la distance focale, qui vaut environ 3 mm dans les MET classiques.

Cette dernière aberration peut donc être corrigée par l’intégration d’un correcteur au microscope qui rectifie la trajectoire des rayons éloignés de l’axe optique pour les faire converger au même point du plan image que ceux proches de l’axe optique. L’utilisation d’un correcteur C_s permet d’éliminer l’aberration sphérique.

L’astigmatisme étant corrigé si l’échantillon est suffisamment fin, seule persiste l’aberration de sphéricité dont les correcteurs sont de plus en plus répandus pour les avantages évidents et nombreux qu’ils apportent aux performances du microscope. Au cours de ces travaux de thèse, nous avons pu travailler sur un microscope corrigé sonde (avec C_s) et un non-correcté, nous continuerons donc d’inclure la problématique de sphéricité dans la suite de ce paragraphe consacré à la résolution.

II – 1) D – 2. Résolution du microscope

La résolution spatiale, notée r , du microscope est conditionnée par deux phénomènes : la limite de diffraction r_D qui représente la limite spatiale théorique (idéale) et l’aberration sphérique r_s qui est associée à l’imperfection des lentilles.

La limite de diffraction est la résolution théorique d'un microscope idéal décrite par l'équation [2—4]. Elle correspond à la faculté de séparer deux taches de diffraction issues de deux points de l'objet initial, soit au rayon de la tâche d'Airy, et porte communément le nom de « critère de Rayleigh ».

$$r_D = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{\beta} \quad [2—4]$$

où λ est la longueur d'onde associée au faisceau d'électrons [pm] et β le demi-angle de collecte [rad].

Ce pouvoir de résolution est proportionnel à la longueur d'onde du rayonnement utilisé (faisceau d'électrons) donc à la tension d'accélération du microscope. La limite de diffraction est prise en compte seulement quand l'ouverture de l'objectif est très petite.

En supposant que l'échantillon est fin et donc que l'aberration chromatique est négligeable, la résolution du microscope peut s'exprimer comme une combinaison quadratique du critère de Rayleigh et de l'aberration sphérique. On a alors :

$$r = \sqrt{r_D^2 + r_S^2} \quad [2—5]$$

$$r_{min} \approx 0,91 \cdot (C_S \lambda^3)^{1/4} \quad [2—6]$$

Cette expression de la résolution conduit à des valeurs de r_{min} proches de 0,1 nm pour des appareils haute-résolution, ce qui permet d'imager les colonnes atomiques.

II – 1) E – Appareillage

Au cours de ces travaux, la plupart des études de MET « classiques » ont été réalisées à l'ICMPE. Le microscope électronique utilisé est un FEI Tecnai G2 F20 (200 kV). Il est équipé :

- D'un canon à émission de champ Schottky (FEG de l'acronyme anglais Field Emission electron Gun)
- D'un dispositif de balayage (STEM) associé à des détecteurs HAADF, BF/DF Gatan
- D'un spectromètre de perte d'énergie des électrons (GIF 2001)
- Une caméra CCD Gatan Orius 1000

Le microscope utilisé à l'ICMPE ne dispose pas d'un correcteur C_s . Comme nous avons pu le voir pour l'imagerie TEM conventionnelle, cela n'est pas problématique, la résolution spatiale atteignable permet de caractériser les nano-bulles d'hélium-3.

En revanche, pour l'imagerie STEM la résolution spatiale de 1 nm ne suffit plus pour clairement identifier les nano-bulles (\varnothing 2 nm). C'est pourquoi les analyses de tomographie en STEM ont été réalisées sur un microscope disposant d'un correcteur et permettant d'atteindre une résolution spatiale de 0,2 nm en STEM. Ces mesures seront plus amplement décrites au paragraphe III – .

II – 2) MESURE SUR LES ÉCHANTILLONS DE PALLADIUM VIEILLIS SOUS TRITIUM

L'imagerie TEM permet d'observer et de mesurer les nano-bulles d'hélium-3 formées dans le palladium vieilli sous tritium. Cependant, la petite taille des bulles et la diffraction du palladium nécessitent quelques ajustements des conditions expérimentales d'observation pour révéler les bulles.

II – 2) A – Conditions d'imagerie MET

En MET, les nano-bulles d'hélium-3 sont considérées comme des cavités dans le matériau du fait de la très faible masse de l'hélium-3 par rapport à celle du palladium. Les plus grosses bulles peuvent être observées directement en focalisant la lentille objectif. Cependant, la plupart des cavités sont révélées en défocalisant la lentille.

En imagerie TEM classique, les bulles d'hélium-3 sont révélées en sous ou sur-focalisant (défocalisation négative/positive). Un exemple d'image TEM de palladium vieilli sous tritium est présenté sur la figure 2-9.

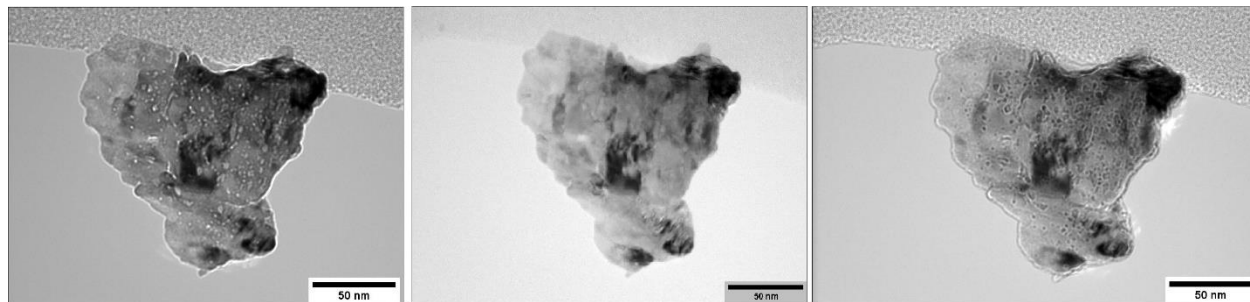


Figure 2-9 – Images TEM d'un échantillon de palladium vieilli 1,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}} = 0,06$) en sous-focalisation (gauche), au focus (milieu) et en sur-focalisation (+/- 1 μm).

La figure 2-9 montre qu'en sous-focalisation les bulles d'hélium-3 apparaissent sous la forme de points blancs entourés d'un halo sombre alors qu'en sur-focalisation elles apparaissent sous la forme de points noirs entourés d'un halo clair. On remarque que le contraste obtenu en TEM est sensible à l'épaisseur et à la diffraction puisqu'il y a de fortes variations d'intensité au sein d'un grain de palladium. Ces images obtenues grâce à l'imagerie TEM « classique » permettent de déterminer la taille et la densité des nano-bulles d'hélium-3.

II – 2) B – Analyse d'images MET

Les images MET sont analysées grâce au logiciel ImageJ [IMAGEJ 2008].

II – 2) B – 1. Taille et densité des cavités

Les tailles de cavités sont mesurées sur les images prises en sous-focalisation. Les diamètres de Féret des cavités sont mesurés manuellement grâce à l'outil « oval » du logiciel ImageJ [SEGARD 2010]. La densité surfacique des cavités est déterminée grâce à la fonction « Local Maxima » utilisée sur les images sous-focalisées. Ces deux techniques sont illustrées sur la figure 2-10.

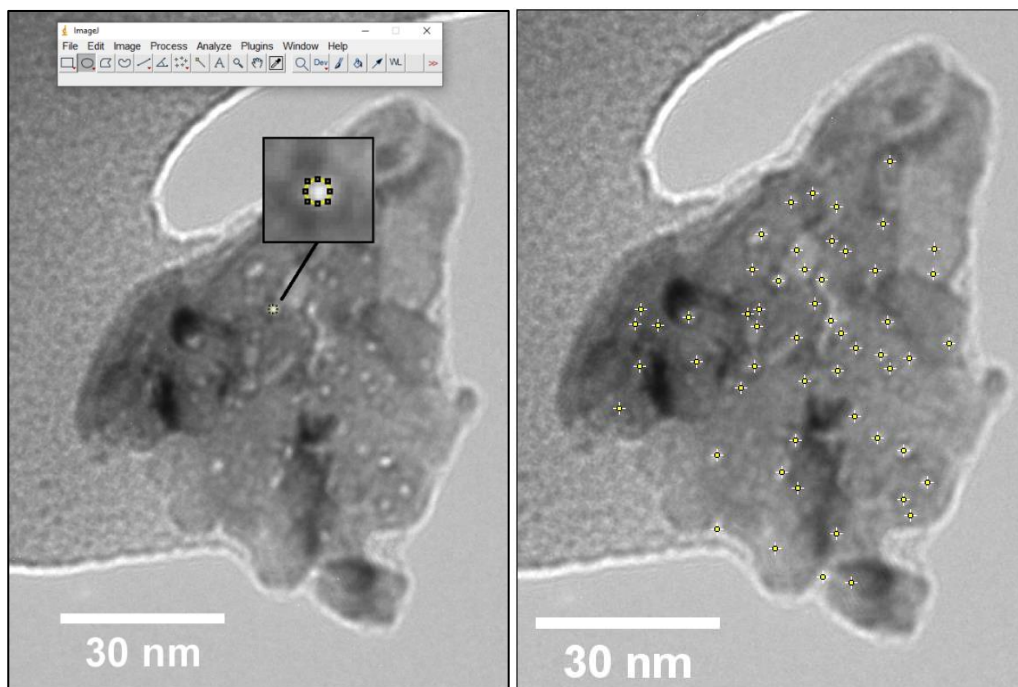


Figure 2-10 – Image sous focalisée d’un grain de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) avec la mesure de la taille d’une cavité (gauche) et la détermination du nombre de cavités (droite).

La partie droite de la figure 2-10 montre le dénombrement des cavités qui, associé à la surface du grain permet de déterminer la densité surfacique de cavités (en bulle/ m^2). La densité volumique de cavités (en bulle/ m^3) est calculée en utilisant l’épaisseur de coupe d’ultramicrotomie ($\sim 70 \text{ nm}$). Comme nous avons pu le voir au premier chapitre, elle est typiquement de l’ordre de 10^{24} bulle/ m^3 [SEGARD 2010].

II – 2) B – 2. Limites et représentativité

Dans le premier chapitre, nous avons évoqué l’incertitude liée à l’épaisseur de l’échantillon qui est utilisée pour calculer la densité de cavités. En effet, elle est prise égale à l’épaisseur de coupe de la lame mais n’est pas mesurée. L’épaisseur de l’échantillon peut être mesurée par spectroscopie EELS, qui sera présentée dans le paragraphe dédié (voir IV –). La détermination de l’épaisseur permettra de lever l’incertitude sur la valeur de l’épaisseur.

Comme pour toute étude de microscopie, la mesure de la taille des cavités pose la question de la représentativité des résultats. La particularité de l’information récoltée en MET à l’échelle d’un matériau fait qu’il n’y a pas d’autre solution que celle d’augmenter la statistique pour être plus représentatif de l’échantillon.

Pour pallier cette limite, nous avons décidé d’étudier plusieurs coupes pour chaque échantillon et pour chaque coupe de prendre des images sur plusieurs zones minces de la grille. Finalement, pour chaque échantillon de palladium, environ 3000 cavités sont mesurées. Ce nombre minimal de cavités a été mis en place à la suite d’une mesure réalisée sur 1000 bulles qui se révéla être légèrement biaisée. La limite de 3000 a été mise en place de façon arbitraire mais représente un bon compromis entre une augmentation significative de la statistique et un temps de mesure raisonnable (rappelons ici que les bulles sont mesurées une par une).

Il serait légitime de se demander s’il n’est pas possible d’automatiser au moins en partie cette étape fastidieuse de mesure de bulles. Cela a été envisagé à plusieurs reprises. Une première étape de semi-

automatisation consisterait à isoler les cavités dans l'image pour en mesurer la taille. Cette étape peut sembler triviale au premier abord puisque les bulles sont sous forme de points blancs dans un palladium gris foncé. Cependant, la présence de contraste de diffraction en TEM rend certaines zones minces du palladium très claires et alors difficilement séparables des cavités. Au contraste de diffraction s'ajoute la présence de la résine, dont la faible intensité se rapproche de celle d'une bulle.

Finalement, à supposer qu'il soit possible d'isoler les cavités du palladium sur les images TEM, ce traitement serait à appliquer pour chacune des images qui, nous le rappelons, sont nombreuses pour augmenter la représentativité des mesures. Faute de solution d'automatisation triviale, et compte-tenu du nombre limité d'échantillons, nous avons poursuivi notre mesure de taille de bulles de façon « manuelle ».

II – 2) C – Imagerie STEM-HAADF

Contrairement à l'imagerie TEM, le mode STEM-HAADF n'est pas sensible au contraste de diffraction. Le contraste dépend alors seulement de la masse et de l'épaisseur de l'échantillon. Sur les images HAADF le palladium apparaît en gris clair et les cavités en noir comme sur la figure 2-11. Les zones de palladium les plus fines ressortent en gris alors que les plus épaisses sont presque blanches.

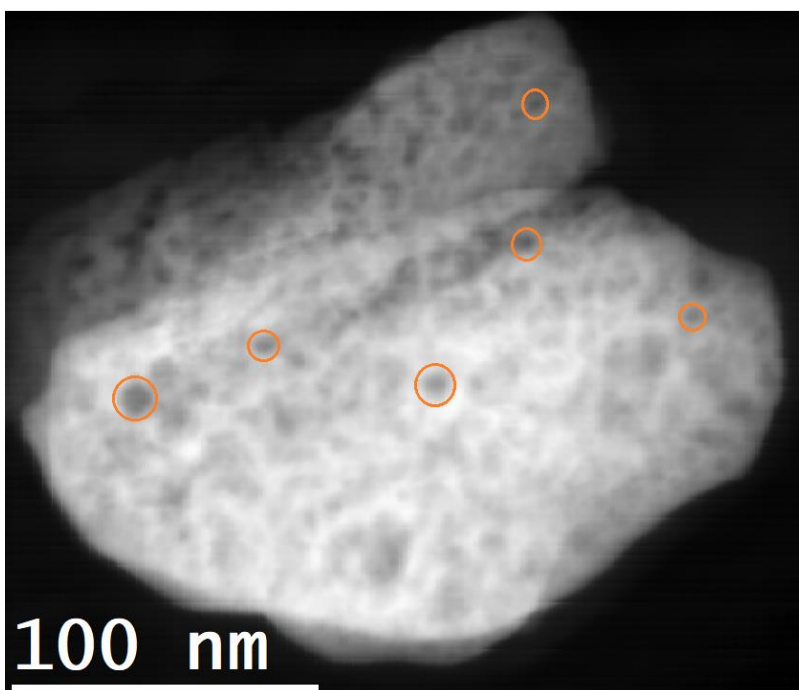


Figure 2-11 – Image HAADF d'un grain de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium avec $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ (x160000).

L'interprétation de l'image présentée sur la figure 2-11 est simple et on distingue facilement les cavités dans le palladium (quelques-unes sont entourées en orange pour l'exemple). Les cavités visibles sont de taille assez importante (> 4 nm) les plus petites n'étant pas accessibles du fait de la résolution spatiale de cette image (3 nm). La limite du mode STEM-HAADF pour notre problématique réside dans cette contrainte liée à la résolution, qui est au mieux de 1 nm sur l'appareil de l'ICMPE. En conséquence, les acquisitions en mode STEM-HAADF ont été réalisées sur un microscope corrigé sonde que nous détaillerons dans la partie consacrée à la tomographie (voir III –).

La MET permet donc de mesurer la densité ainsi que le diamètre des cavités. Une des limites de la MET réside dans le fait que l'on obtient des images 2D d'un échantillon 3D. Les informations TEM qui sont récoltées sont moyennées sur l'épaisseur et n'ont pas de sensibilité à la profondeur. Des données comme la taille des cavités ne sont pas impactées. En revanche, la répartition dans l'espace de ces cavités n'est pas connue. L'interprétation des images doit être réalisée en gardant à l'esprit que l'image obtenue est une projection 2D d'un échantillon 3D. La tomographie électronique, ou MET-3D, permet d'obtenir des informations sur la 3^{ème} dimension.

III – TOMOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE

La tomographie électronique consiste à acquérir des données de microscopie en trois dimensions, elle permet donc de décrire la microstructure dans l'espace de l'échantillon étudié. Cette technique particulière de microscopie en volume se développe depuis seulement une vingtaine d'années [HAYASHIDA & MALAC 2016 MIDGLEY & WEYLAND 2003]. Son développement a entre autres été démocratisé grâce au développement de l'informatique car comme nous allons le voir, le traitement des données de tomographie nécessite un certain nombre de traitements numériques.

Pour notre problématique, la tomographie revêt un intérêt particulier car elle donnerait accès pour la première fois à la répartition spatiale 3D des bulles d'hélium-3. Cette distribution n'est pas accessible en MET-2D et elle permettrait, entre autres, de calculer la distance entre les bulles qui est une donnée fondamentale dans la modélisation de la première phase du vieillissement.

L'apport de la tomographie électronique pour le sujet est indéniable. Bien qu'étant développée dans un MET, l'apport de la 3^{ème} dimension change de nombreux paramètres tant au niveau de l'acquisition que du traitement de l'information. Par ailleurs, le travail sur des poudres de palladium vieilles impose un certain nombre de contraintes. Toutes ces difficultés expliquent que le développement de la tomographie sur les échantillons de palladium vieillis soit plus récent que celui de la MET conventionnelle.

La complexité du développement de la tomographie annonce qu'une grande partie de ce travail en 3D a consisté à valider la faisabilité de la technique sur les poudres de palladium vieilles. Dans cette partie consacrée à la tomographie électronique nous commencerons par détailler le principe de la technique, les particularités liées aux mesures sur les poudres de palladium vieilles ainsi que le traitement des données.

Nous mentionnons ici que différents types de tomographie peuvent être développés dans un microscope électronique. Les acquisitions peuvent être réalisées par de nombreux modes d'imagerie, et les données peuvent être analysées par différentes méthodes. Ces choix techniques dépendent principalement du matériau étudié et des informations recherchées. Afin de ne pas surcharger ce paragraphe, nous avons choisi de limiter cette partie sur la tomographie aux techniques adaptées aux poudres de palladium vieilles.

Les études de tomographie électronique ont été réalisées à l'ICMPE de Thiais dans un premier temps puis à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) dans le cadre d'un projet soumis au réseau national METSA¹.

¹ Microscopie Électronique en Transmission et Sonde Atomique (réseau national financé par le CNRS et le CEA)

III – 1) PRINCIPE DE LA TOMOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE

Par définition, la tomographie est une méthode permettant de reconstruire le volume d'un objet en utilisant une série de projections. La tomographie a pour but de fournir des informations géométriques résolues en trois dimensions.

Développée en microscopie électronique, la tomographie consiste à acquérir des images MET-2D (projections) à plusieurs angles puis à reconstruire le volume 3D de l'échantillon microscopique. Le principe de l'acquisition de tomographie est illustré dans le cas de l'imagerie HAADF sur la figure 2-12.

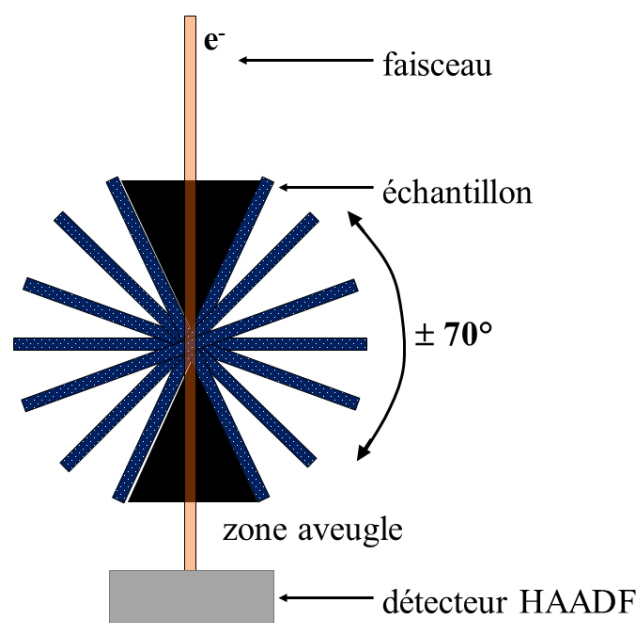


Figure 2-12 – Illustration du principe d'acquisition de la tomographie électronique.

Sur la figure 2-12, il est fait mention d'une zone aveugle. En microscopie, ce sont les bords du porte-échantillon qui empêchent de faire pivoter la grille à plus de 70° et qui engendrent cette zone « d'angles morts ». L'illustration du principe montre également que l'acquisition de tomographie est longue, en effet, pour couvrir $\pm 70^\circ$ avec une image par degré, il faut prendre 141 clichés de microscopie.

III – 2) TOMOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE SUR PALLADIUM VIEILLI SOUS TRITIUM

La mise en place de la tomographie est différente de celle de l'imagerie MET conventionnelle, le temps d'acquisition est plus important et l'analyse des données se fait en 3D. Toutes ces difficultés ainsi que les solutions que nous avons pu y apporter sont détaillées dans le paragraphe ci-dessous.

Plusieurs contraintes expérimentales et techniques ont ralenti le développement de la tomographie sur les échantillons de palladium vieillis. Nous distinguerons les verrous liés à l'acquisition qui sont développés dans la suite du paragraphe de ceux liés au traitement des données qui seront abordés au chapitre 3 – I.

III – 2) A – Essais préliminaires

Des mesures de tomographie électronique ont été réalisées à ICMPE de Thiais en préambule de cette étude. Si la résolution spatiale du microscope disponible à Thiais en mode STEM (~ 1 nm) convient pour observer

les bulles en 2D, elle n'est pas suffisante pour observer en 3 dimensions les nano-bulles d'hélium des matériaux.

Ces essais préliminaires ont néanmoins permis d'identifier deux facteurs critiques qui conditionnent la réussite de l'acquisition de tomographie sur les poudres de palladium vieilles. D'abord la résolution spatiale du microscope en STEM doit être sub-nanométrique pour permettre de voir les bulles d'hélium-3 en 3D. Ensuite, le temps de pose important du faisceau d'électrons engendre de la contamination carbonée issue de la résine époxy enrobant l'échantillon. Cette contamination se dépose sur l'échantillon et empêche de poursuivre une acquisition. Tant qu'il y a de la résine, il n'est pas possible de s'en affranchir totalement, cependant c'est un phénomène qui peut être ralenti.

III – 2) B – Résolution, échantillon et contamination

Afin d'atteindre une résolution spatiale sub-nanométrique, les mesures de tomographie électronique de cette étude ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) dans le cadre d'un projet soumis au réseau national METSA. L'analyse et le traitement des données ont été effectués au CNRS de Thiais.

Le processus de préparation d'échantillon est en tout point identique à celui utilisé pour la MET. Une dernière étape peut être ajoutée pour faciliter le post-traitement des données (alignement, reconstruction). Il est possible de déposer directement sur la grille de l'échantillon de microscopie une goutte d'une solution de nano-billes d'or (\varnothing 5 nm). Ces nano-billes d'or constituent des points fixes de forte intensité sur les images. Cette étape n'est pas obligatoire et nous préciserons quand les acquisitions de tomographie ont bénéficié de ce traitement.

Dans le cas des poudres de palladium vieilles enrobées dans de la résine époxy plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour assurer une bonne acquisition. Premièrement, il faut que le grain de poudre envisagé pour la tomographie soit isolé pour qu'un autre ne se superpose pas à lui pendant l'inclinaison de l'échantillon au cours de l'acquisition, idéalement la forme du grain est alignée avec l'axe de tilt. Ensuite, sous le faisceau d'électrons la résine a tendance à engendrer de la contamination carbonée qui recouvre l'échantillon. Pour minimiser ce phénomène, il est préférable de nettoyer les grilles de microscopie au *plasma cleaner* (Gatan Solarus). Ainsi, avant chaque mesure de tomographie les échantillons sont nettoyés par un mélange H₂/Ar deux fois 5 secondes.

III – 2) C – Microscope, correcteur et acquisition

Les séries de tomographie, souvent appelées « séries tiltées » (« *tilt* » : inclinaison, en anglais), ont été acquises à l'IPCMS de Strasbourg à température ambiante sur un microscope JEOL 2100F corrigé sonde. La présence d'un correcteur C_s permet d'atteindre une résolution de 0,2 nm en STEM.

Chaque acquisition a bénéficié de réglages particuliers qui seront précisés. Néanmoins, les paramètres standards pour ces mesures sont : une variation d'angle de $\pm 70^\circ$, un incrément de 2° , un grossissement de $\times 400000$. L'acquisition d'une série de tomographie dure d'une à deux heures. La configuration du microscope et de ses détecteurs permet d'enregistrer simultanément les images STEM-BF et HAADF comme le montre la figure 2-13.

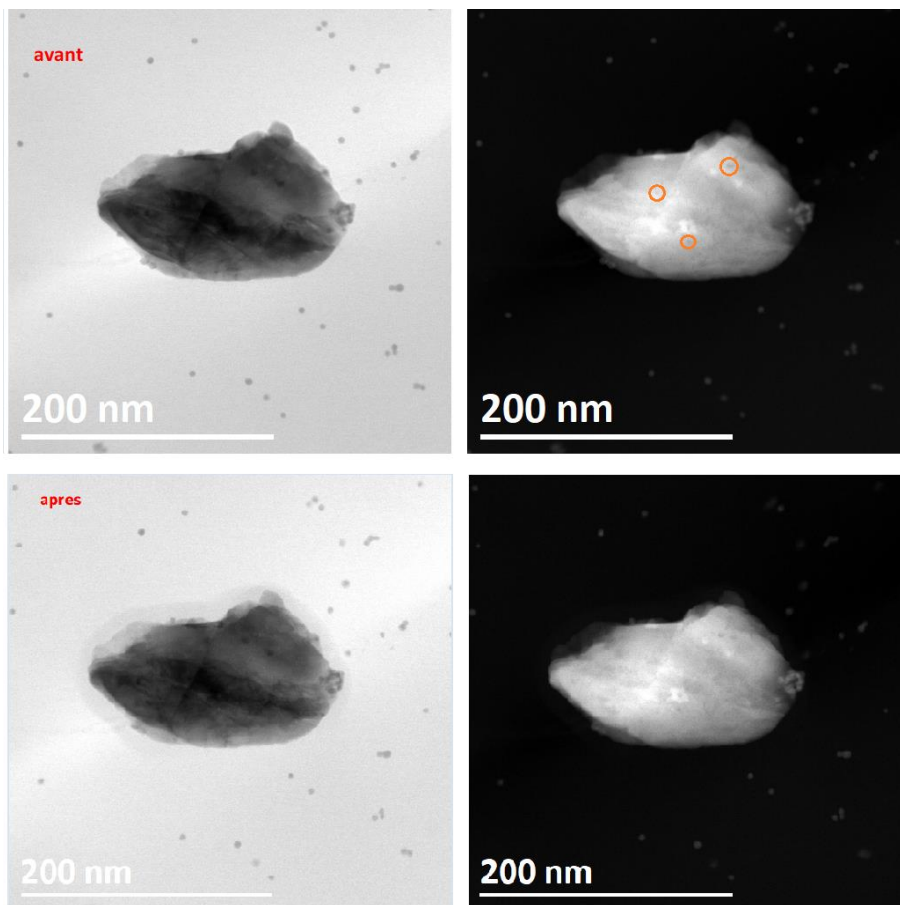


Figure 2-13 – Image BF (gauche) et HAADF (droite) d’un grain de palladium vieilli 6 mois sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,02$) avant et après l’acquisition de tomographie électronique.

Les bulles d’hélium-3 sont visibles sur l’image HAADF (droite) sous forme de points sombres dans le grain (certaines sont entourées en orange pour l’exemple). Les bulles sont également visibles sur l’image BF sous forme de taches plus claires mais cela est moins évident. Sur les images BF (gauche) de la figure 2-13, on peut voir l’effet de la contamination qui forme un halo gris foncé sur le haut du grain de palladium après l’acquisition. Les nano-billes d’or sont visibles sous forme de point dans la résine autour du grain sur les images BF et HAADF.

Finally, the use of a microscope with better spatial resolution and the use of *plasma cleaner* before each acquisition allowed us to validate the feasibility of the acquisition of tomography on aged palladium powders. The images of the series of tilted images like those that can be seen in figure 2-13 allow us to identify the cavities.

III – 3) OBTENTION D’UN VOLUME

L’analyse des mesures en tomographie électronique passe par trois étapes : l’alignement des images, la reconstruction d’un volume puis la segmentation des objets recherchés (nano-bulles). L’alignement consiste à aligner les images entre elles pour corriger les décalages de l’acquisition. La reconstruction consiste à faire une rétroprojection de l’échantillon à partir des images prises pour obtenir l’image 3D de l’échantillon. La

segmentation consiste à isoler dans la reconstruction obtenue les éléments d'intérêt. Dans notre cas cela consiste à séparer les bulles d'hélium-3 du palladium. Cette dernière étape est détaillée dans le chapitre 3.

III – 3) A – Alignement des images de la série tiltée

Les deux premières étapes de post-traitement sont réalisées grâce au logiciel ImageJ [IMAGEJ 2008] et au plugin TomoJ développé par l'Institut Curie (V3 bêta) [MESSAOUDI 2007]. Pour faire la reconstruction d'une série tiltée, il faut d'abord aligner les images. En effet, malgré la correction de dérive à chaque angle, l'échantillon se décale pendant l'acquisition.

Cette étape d'alignement peut être réalisée d'abord grossièrement grâce à une corrélation croisée image par image puis elle peut être affinée en suivant les points d'intensité maximale (ou minimale) des images. Les points de références doivent être répartis sur toutes les images de la série tiltée. Pour obtenir un alignement de qualité, il faut suivre plusieurs milliers de points de référence sur une acquisition.

L'image projetée d'un point en rotation autour d'un axe est une droite perpendiculaire à l'axe de rotation. Si les images de la série tiltée ne sont pas alignées, la trajectoire des points de référence n'est pas linéaire. Le principe d'alignement dans TomoJ consiste à identifier puis à rendre linéaire la trajectoire de chaque point de référence. Le décalage à appliquer sur chaque image permet d'aligner la série.

TomoJ, réalise ces deux opérations sur tous les points détectés. Une fois l'opération réalisée, la série d'images sera alignée et l'axe de rotation déterminé. Pour cette étape d'alignement, la présence de nanobilles d'or est précieuse. En effet, elles constituent des points de référence qui vont être identifiés et traqués par TomoJ. La qualité de l'alignement, et donc de la reconstruction, en sera améliorée.

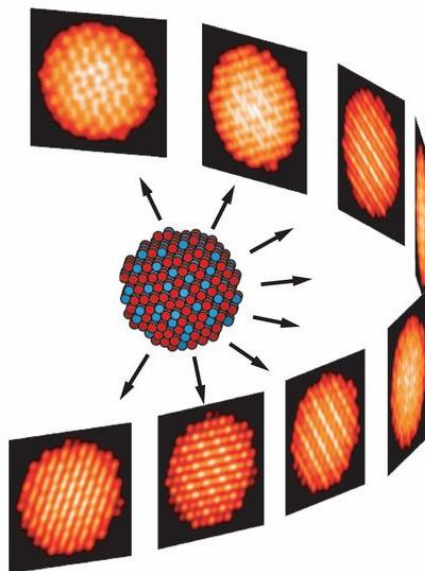


Figure 2-14 – Projection d'un objet à différents angles [MIAO ERCIUS & BILLINGUE 2016].

III – 3) B – Reconstruction de la série tiltée

Quand les images sont bien alignées, l'étape de reconstruction en elle-même peut commencer. Ce calcul est également réalisé avec le plugin TomoJ [MESSAOUDI et al. 2007]. Les méthodes de reconstruction utilisées ici sont itératives. Ces méthodes posent le problème de la reconstruction comme un système d'équations linéaires :

$$P = A \cdot f$$

[2–7]

où P représente les données projetées acquises en tomographie, f les données volumiques recherchées et A la matrice de projection entre les deux.

Les projections acquises en tomographie sont de taille 1024x1024 pixels, A est donc une matrice de très grande taille. En pratique, il n'est pas possible de résoudre le problème de la reconstruction en inversant la matrice A . Le principe des algorithmes de reconstruction est de minimiser l'erreur $|P - Af|$. Le calcul propose une projection, la compare à celle acquise et calcule la différence entre les deux, il s'arrête quand elle est minimale. Le principe de ces algorithmes itératifs est illustré sur la figure 2-15 avec l'exemple de l'algorithme SIRT (*Simultaneous Iterative Reconstruction Technique*).

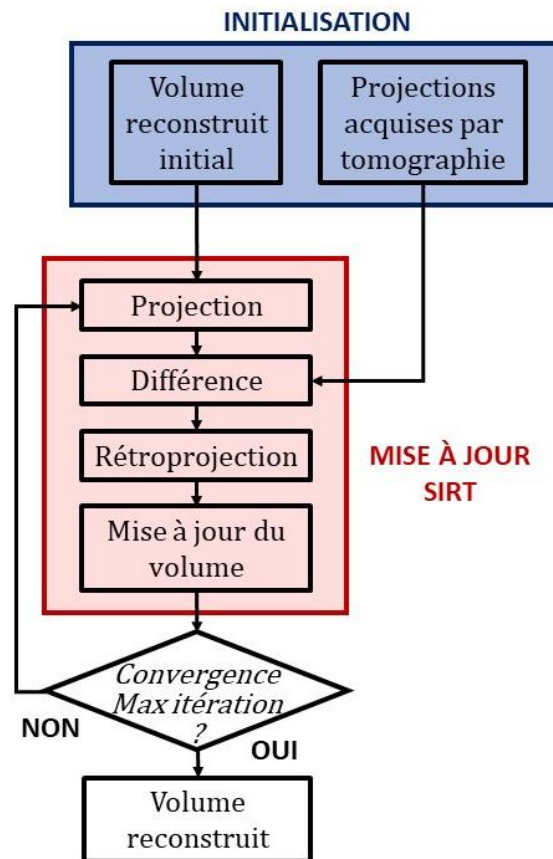


Figure 2-15 – Principe de fonctionnement d'un algorithme SIRT adapté de [BANJAK GRENIER EPICIER KONETI ROIBAN GAY MAGNIN PEYRIN & MAXIM 2018].

Trois algorithmes ont été intégrés pour la reconstruction dans TomoJ : l'ART (de l'acronyme anglais *Algebraic Reconstruction Technique*), le SIRT (de l'acronyme anglais *Simultaneous Iterative Reconstruction Technique*), et l'OS-SART (de l'acronyme anglais *Ordered-Subset Simultaneous Algebraic Reconstruction Technique*). L'ART corrige le volume qu'il propose à chaque projection qu'il en fait (à chaque angle), le SIRT fait toutes les projections et modifie le volume après, pour l'OS-SART l'utilisateur choisit le pas de projection auquel l'algorithme modifie son volume. L'ART et le SIRT sont donc des cas particuliers de l'OS-SART.

D'autres algorithmes de reconstruction sont en cours de développement et sont progressivement intégrés à TomoJ comme le TVM (de l'acronyme anglais *Total Variation Minimization*). Comme nous n'avons pas eu l'occasion de les tester, ils ne seront donc pas décrits mais il est important de noter que des algorithmes alternatifs existent et peuvent fournir une solution de reconstruction pour certains cas difficiles. Ce domaine est en constante évolution et de nouveaux algorithmes sont publiés régulièrement.

Pour l'analyse des acquisitions réalisées à l'IPCMS, l'algorithme ART conditionné par un nombre maximal d'itérations de 100 a fourni des résultats tout à fait satisfaisants. Ce nombre d'itérations est un bon compromis entre un temps de calcul raisonnable et une reconstruction de qualité. Dans l'algorithme ART, un autre paramètre important à choisir est le paramètre de relaxation. Un faible paramètre de relaxation permet de prévenir l'apparition de bruit dans la reconstruction. Le conseil souvent retrouvé stipule qu'un bon choix de coefficient de relaxation est l'inverse du nombre d'itérations, soit 0,01 dans notre cas. Un des résultats qui a pu être obtenu est présenté sur la figure 2-16.

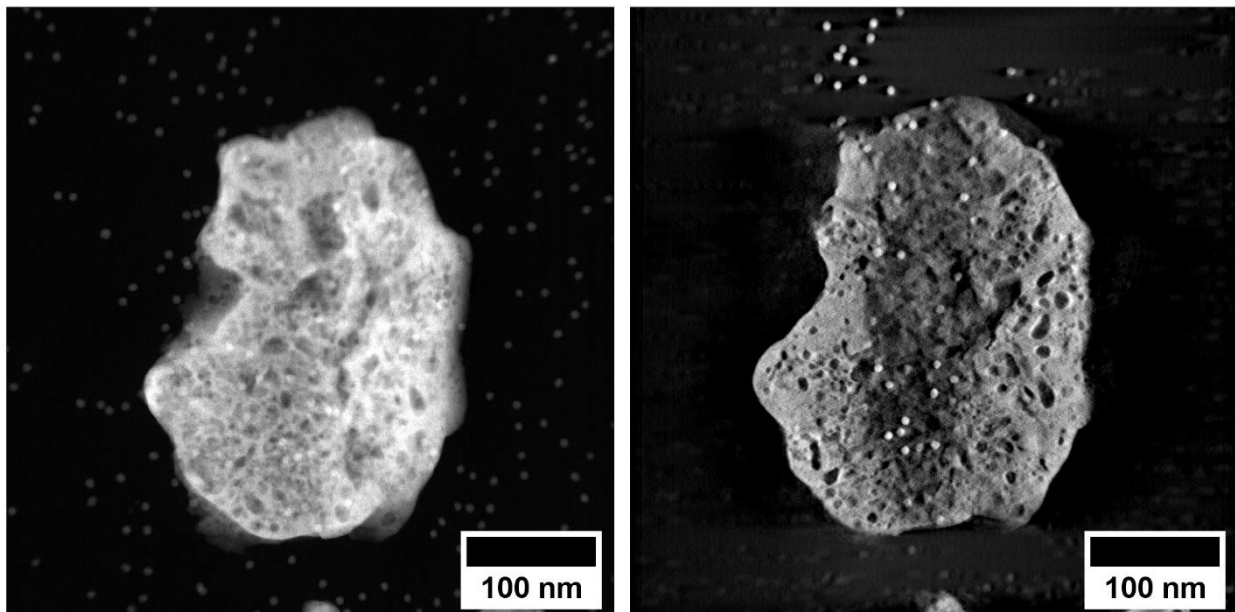


Figure 2-16 – Image de l'acquisition vers 0° (gauche) et une coupe de la reconstruction (droite) d'un grain de palladium vieilli 8,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,30$). Les points gris ou blancs correspondent aux nano-billes d'or.

Une fois la reconstruction obtenue, il faut s'assurer qu'elle est de bonne qualité. Pour juger la qualité de la reconstruction, une méthode simple consiste à repérer des zones sphériques dans l'échantillon plutôt vers le centre, les bords étant souvent un peu distordus du fait des angles manquants et d'en faire les projections selon le plan (X,Z). Si une sphère de la reconstruction est un disque en projection alors la reconstruction est réussie. Cette règle simple a une fois de plus été facilitée par la présence de nano-billes d'or qui forment des sphères parfaites de forte intensité dans les échantillons (et sur nos reconstructions).

La figure 2-16 donne un exemple de ce qui a pu être obtenu grâce aux calculs de reconstruction. Les cavités se distinguent très nettement sur la reconstruction. Par ailleurs, la réussite de ces reconstructions permet d'avancer dans la démonstration de faisabilité de la tomographie sur les poudres. À ce stade, nous disposons des volumes des grains de palladium vieillis tomographiés.

III – 3) C – Résolution

La résolution spatiale du volume obtenu grâce à la reconstruction est anisotrope. La résolution dans le plan parallèle à l'axe de rotation est globalement égale à celle des projections en 2D et donc inférieure au nanomètre en mode STEM à l'IPCMS.

Dans la direction de rotation, la résolution dépend du nombre de projections, de l'intervalle angulaire balayé et de la taille de l'objet [ROIBAN 2010]. Comme nous l'avons vu plus haut, l'intervalle angulaire n'est pas complet car l'inclinaison est plutôt de l'ordre de $\pm 70^\circ$ (cas idéal $\pm 90^\circ$). Dans cette direction, la résolution est dégradée : elle est de l'ordre du nanomètre. La résolution dans la direction d'observation se calcule avec l'expression [2—8].

$$R_z = \frac{\pi \cdot D}{N} \quad [2—8]$$

où D est le diamètre du volume reconstruit [nm] et N le nombre de projections réalisées.

L'acquisition d'images de tomographie électronique a été validée sur les échantillons de palladium vieillis sous tritium. De plus, le post-traitement de ces données permet de reconstruire un volume de l'échantillon et la résolution de la reconstruction est suffisante pour la caractérisation des nano-bulles. L'obtention de la distribution spatiale des cavités nécessite de segmenter le volume obtenu (isoler les cavités), cette dernière étape est présentée au chapitre 3.

IV – SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS

Comme nous avons pu le voir plus haut, la MET et la tomographie électronique permettent de caractériser la microstructure des nano-bulles d'hélium-3 dans les échantillons de palladium vieillis. Cependant, l'analyse microstructurale ne suffit pas pour différencier une cavité vide d'une nano-bulle remplie d'hélium-3. C'est pourquoi nous avons mis en place des mesures de spectroscopie afin d'identifier la présence d'hélium-3 dans les cavités observées.

La spectroscopie EELS permet de déterminer la densité d'hélium-3 bulle par bulle. La pression des nano-bulles d'hélium-3 est une donnée d'importance dans le phénomène de vieillissement puisqu'elle permet de localiser et de quantifier l'hélium-3 retenu dans le matériau. La pression permet également de recalibrer la modélisation de la deuxième phase du vieillissement (le phénomène de croissance des bulles).

Ce paragraphe présente le principe de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons développée dans un microscope électronique en transmission. Nous avons détaillé la partie imagerie au début de ce chapitre (voir II –), nous aborderons ici la partie spectroscopie. Les mesures de spectroscopie de perte d'énergie des électrons ont été réalisées sur un spectromètre GATAN GIF 2001 de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE) de Thiais.

IV – 1) PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS

IV – 1) A – Diffusion des électrons

En microscopie électronique, la diffusion élastique des électrons incidents est utilisée par les techniques d'imagerie tandis que la diffusion inélastique est exploitée pour les méthodes analytiques comme la spectroscopie. Les progrès réalisés en microscopie électronique à transmission permettent d'exploiter ces deux types d'interactions simultanément. Il est donc possible de réaliser conjointement l'imagerie et l'analyse élémentaire d'un échantillon à des échelles sub-nanométriques.

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons consiste à analyser la distribution en énergie d'un faisceau d'électrons après interaction avec l'échantillon [EGERTON 1996].

IV – 1) B – Principe d'une expérience EELS

Les collisions inélastiques entre le faisceau électronique du microscope et l'échantillon sont à l'origine de la mesure en spectroscopie EELS. On distingue trois types d'interactions :

- Dans un métal, les électrons de la bande de conduction peuvent se comporter comme un plasma (gaz d'électrons libres), la collision avec le faisceau d'électrons engendre alors ce que l'on appelle un plasmon, c'est-à-dire une oscillation de ce « gaz d'électron ».
- Une interaction possible est la transition inter/intra bande d'électrons.
- Le faisceau d'électrons incident peut engendrer une excitation d'un niveau de cœur d'un atome de l'échantillon.

La perte provoquée par les excitations des électrons de cœur vers un état inoccupé entraîne l'apparition d'un pic dans le spectre EELS. La perte d'énergie associée dépend de la couche électronique et de l'élément en présence, elle est caractéristique de l'échantillon traversé. Les interactions faisceau-échantillon détectées en EELS permettent donc l'analyse élémentaire de l'échantillon.

Un spectre EELS est enregistré pour chaque pixel de la carte, on y retrouve les pics associés aux interactions mentionnées précédemment (plasmon, transition interbande, excitation...) mais également le pic associé aux électrons qui n'ont pas interagi avec l'échantillon, appelé pic « élastique ». Le pic élastique, ou pic zéro (« *zero-loss peak* », soit ZLP en anglais) est le pic de plus forte intensité sur un spectre EELS.

Le montage du spectromètre EELS sur le microscope ainsi que les données obtenues sont présentés sur la figure 2-17.

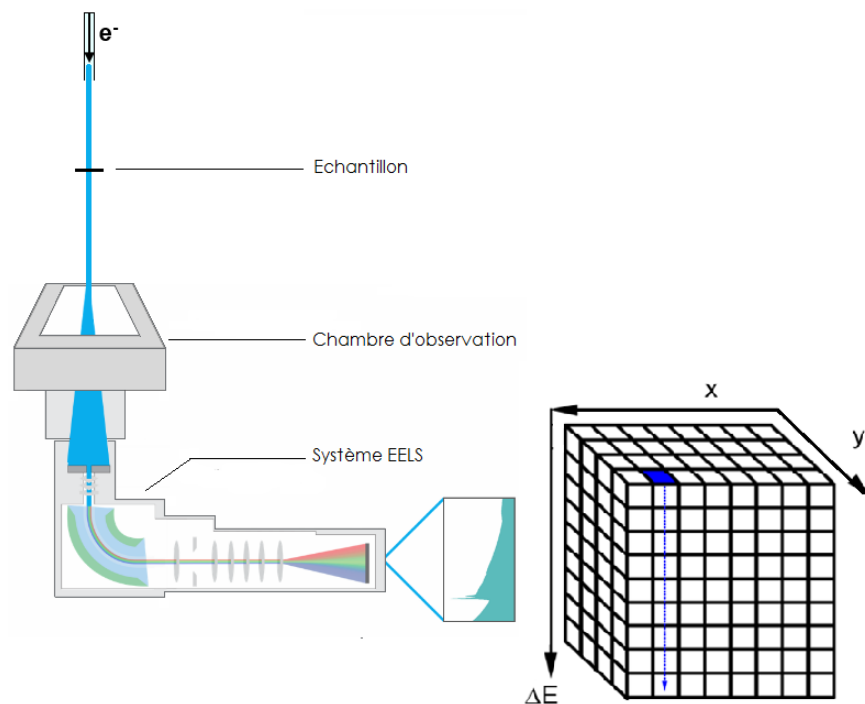


Figure 2-17 – Principe de l'acquisition EELS et du datacube des données obtenues adapté de [GATAN 2020].

La figure 2-17 (gauche) montre le trajet du faisceau électronique, qui après interaction avec l'échantillon est dévié par un prisme magnétique pour pouvoir disperser les électrons en fonction de leur énergie afin de récolter dans le spectromètre la distribution énergétique du faisceau initialement considéré comme monochromatique (voir II –). La figure 2-17 (droite) représente la forme des données obtenues en EELS appelée « *datacube* ». On y retrouve les données de perte d'énergie des électrons (ΔE) qui sont quantitatives mais également les données d'imagerie résolues spatialement (x,y).

IV – 1) C – Couplage imagerie-EELS

Le détecteur EELS est pourvu d'un système d'enregistrement parallèle qui permet de lire le spectre de perte d'énergie en chaque point de l'image. Parmi les techniques d'imageries développées en microscopie électronique en transmission, nous utilisons pour la spectroscopie le mode d'imagerie STEM, dit « à balayage ». En particulier, pour la spectroscopie EELS nous utilisons le mode HAADF qui préserve la relation intensité–masse–épaisseur, et permet d'obtenir un contraste simple à interpréter, approximativement proportionnel à Z^2 . L'enregistrement simultané d'une image et d'un spectre est nommé « spectre-image » (ou « *spectrum-imaging* » en anglais).

Le couplage avec l'imagerie illustre le grand avantage de l'EELS par rapport aux autres techniques spectroscopiques comme la RMN. La mesure permet d'obtenir une caractérisation à la fois structurale (on observe l'image HAADF dans le plan (x,y) de notre échantillon), et quantitative (EELS). Il est alors possible de déterminer simultanément les tailles des bulles (imagerie) et la quantité d'hélium-3 qu'elles contiennent (spectroscopie).

IV – 1) D – Mesure d'épaisseur d'échantillon

Dans la partie consacrée à la microscopie et notamment à la détermination de la densité de bulles d'hélium, nous avons mentionné le fait que l'épaisseur de l'échantillon est mal connue et souvent assimilée à l'épaisseur de coupe. Cette épaisseur est mesurable par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et la

mesure a été mise en place sur les échantillons de palladium vieillis. En EELS, l'épaisseur de l'échantillon traversée est déterminée grâce à la relation [2—9] [EGERTON 1996] :

$$I_0 = I_t e^{-t/\lambda} \quad [2-9]$$

avec I_0 l'intensité du pic élastique, I_t l'intensité totale du spectre, t l'épaisseur de l'échantillon [nm] et λ le libre parcours moyen inélastique [nm].

Le libre parcours moyen λ est calculé par l'équation [2—10] [EGERTON 1996] :

$$\lambda \approx \frac{106F(E_0/E_m)}{\ln(2\beta E_0/E_m)} \quad [2-10]$$

avec λ en [nm], β le demi-angle de collecte en [mrad], E_0 l'énergie du faisceau incident en [keV] qui est de 200 keV sur les appareils utilisés dans cette étude, E_m la perte d'énergie moyenne en [eV] qui dépend donc de l'échantillon et F qui est un facteur relativiste adimensionnel égal à 0,618 pour $E_0=200\text{keV}$.

La spectroscopie EELS permet d'obtenir une image HAADF de l'échantillon et la cartographie associée de l'épaisseur locale sur chaque pixel comme illustré sur la figure 2-18.

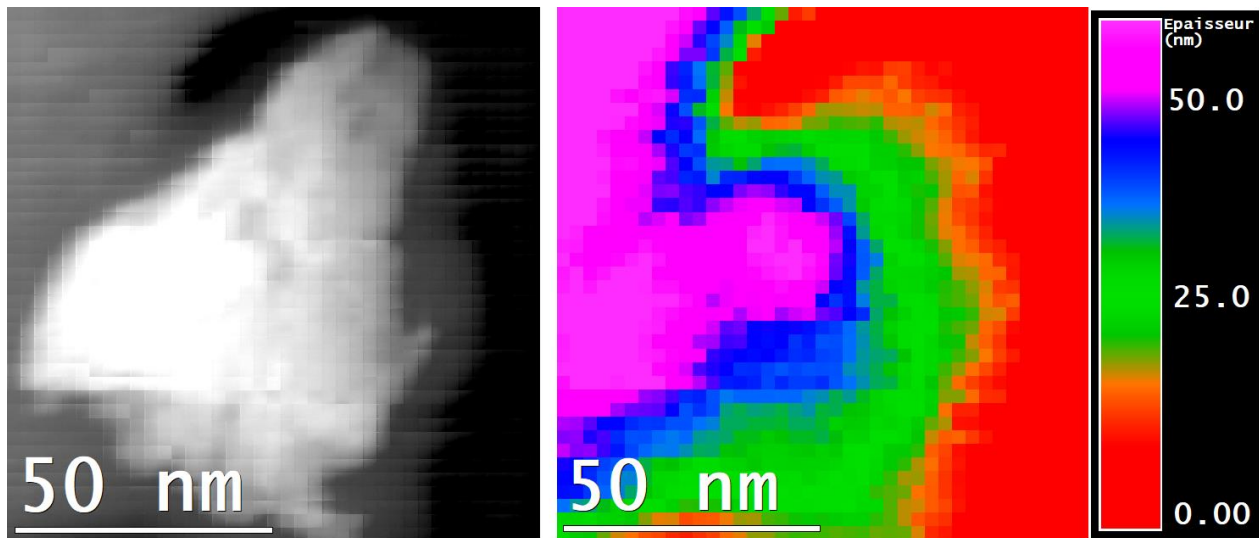


Figure 2-18 – Image HAADF (gauche) et cartographie de l'épaisseur (droite) mesurée par EELS d'un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

La figure 2-18 (gauche) présente l'image HAADF d'un grain de palladium vieilli, le grain est blanc sur l'image, la résine carbonée ressort en gris autour du grain et une zone de vide est visible en noir sur le côté droit. La cartographie de la figure 2-18 de droite montre que l'épaisseur de grain de palladium vieilli est d'environ 50 nm, ce qui est bien de l'ordre de grandeur attendu, on retrouve également une épaisseur quasiment nulle pour la zone vide.

IV – 2) SPECTROSCOPIE EELS ET BULLES D'HÉLIUM-3

Nous avons vu dans le premier chapitre que l'utilisation de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons permet de mesurer la densité atomique d'hélium. L'interaction électron-hélium engendre une transition $1s \rightarrow 2p$. Un spectre EELS acquis sur une bulle présente donc un pic caractéristique de cette transition.

Dans ce paragraphe, nous détaillons les spécificités liées à l'acquisition en spectroscopie EELS sur des échantillons de palladium vieillis sous tritium ainsi que la relation entre la transition d'hélium et la densité d'hélium-3 dans les bulles.

IV – 2) A – Paramètres des acquisitions EELS

Les échantillons utilisés pour les mesures d'EELS sont les mêmes que ceux utilisés pour la MET, c'est-à-dire des poudres de palladium vieilles sous tritium enrobées dans de la résine époxy.

Les expériences ont été menées dans un microscope FEI Tecnai F20 G2 fonctionnant à 200 kV. Les acquisitions STEM-EELS ont été enregistrées via un spectromètre Gatan GIF 2001 avec les paramètres expérimentaux suivants : un courant de faisceau de la sonde électronique de 9,87 nA, une taille de sonde de 1 nm, 1024 canaux, une dispersion d'énergie de 0,1 eV / canal, un temps d'intégration de 0,1 s, une taille de pixel allant de 1 à 2 nm et une résolution énergétique de 1,4 eV.

Les demi-angles de convergence (α) et de collecte (β), illustrés sur la figure 2-19, sont respectivement de 17 mrad et de 5,86 mrad,

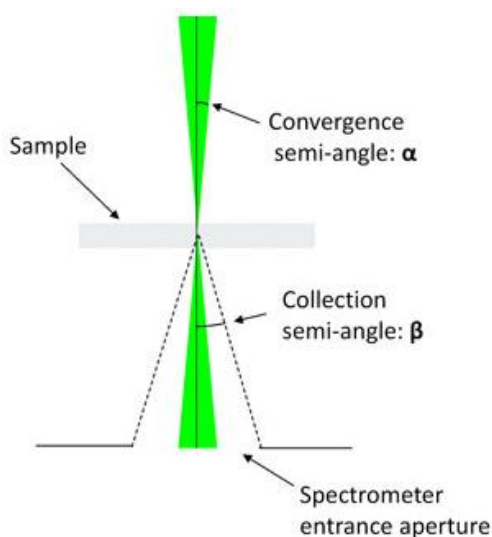


Figure 2-19 – Demi-angles de convergence (α) et de collecte (β) dans un MET [MAIGNE & GATAN 2010]

IV – 2) A – 1. Départ d'hélium

L'hélium-3 est un noyau léger et l'énergie fournie par le faisceau électronique peut suffire à engendrer une désorption d'hélium de la bulle analysée. La vitesse de ce départ d'hélium sous faisceau a été mesurée par David dans des semi-conducteurs [DAVID 2014]. Les auteurs démontrent clairement l'influence du temps de séjour du faisceau sur la densité d'hélium dans les bulles. Ce départ d'hélium peut sembler anecdotique cependant, les auteurs mesurent une chute de densité de 40 He/nm³ à 5 He/nm³ après deux balayages. La mesure de la vitesse de dépiégeage de l'hélium montre que cette dernière augmente avec le courant de sonde. Les auteurs expliquent ce phénomène de dépiégeage par des collisions balistiques entre électrons et atomes d'hélium.

Pour nos mesures, le temps de séjour du faisceau a donc été pensé pour maximiser le signal de l'hélium sur le spectre EELS et pour éviter le départ d'hélium des nano-bulles. Les images HAADF de la zone étudiée en STEM-EELS sont enregistrées simultanément. Un exemple d'acquisition est présenté sur la figure 2-20.

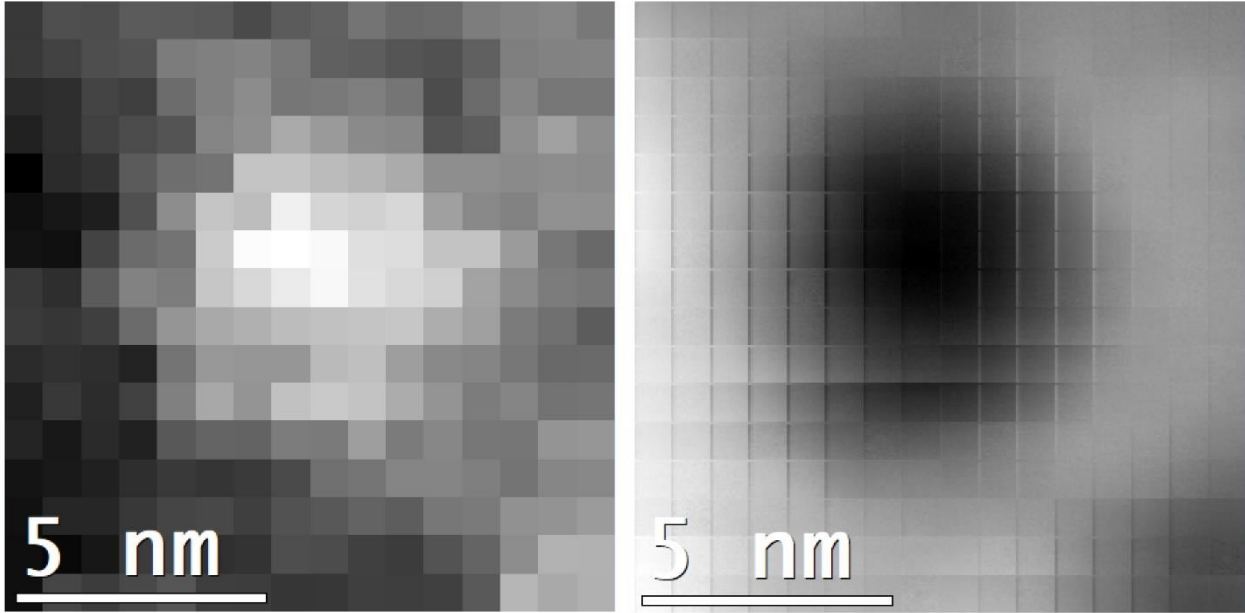


Figure 2-20 – Spectres EELS (gauche) et image HAADF (droite) d'un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

La figure 2-20 présente un exemple d'acquisition réalisée sur une bulle d'hélium-3 dans un échantillon de palladium vieilli sous tritium. Sur l'image HAADF (droite) la bulle d'hélium-3 est visible au centre et identifiable par les pixels noirs. Sur la gauche, chaque pixel représente un spectre EELS et l'intensité du pixel est l'intensité totale du spectre.

On remarque immédiatement que l'intensité des spectres EELS enregistrés sur la bulle (figure 2-20 gauche) est plus importante (pixels plus clairs). Ce n'est pas un effet de l'hélium mais bien un effet de l'épaisseur. Comme nous l'avons précisé plus haut, le pic le plus important du spectre est le pic élastique, qui est d'autant plus grand que l'épaisseur traversée est faible. Cette plus forte intensité au niveau de la bulle n'est donc pas systématiquement retrouvée sur les cavités, elle dépend de l'épaisseur traversée. Cette prédominance du pic zéro dans l'intensité totale du spectre souligne l'importance de l'analyse et du traitement des données d'EELS afin de ne pas se méprendre dans l'interprétation.

IV – 2) A – 2. Stabilité de l'échantillon

Nous avons vu qu'un des paramètres importants à prendre en compte pour l'acquisition est le départ d'hélium. En plus de l'hélium, l'échantillon peut également être déstabilisé par le faisceau. En effet, les grains de métal sont enrobés dans une résine époxy qui résiste au faisceau dans une certaine mesure. Il arrive assez régulièrement que l'échantillon bouge pendant l'acquisition malgré le calcul de dérive automatique programmé pour compenser ces mouvements. Ce problème de stabilité est une des principales limites d'acquisition que nous avons rencontrée sur ces échantillons, qui résistent par ailleurs très bien au faisceau d'électrons.

Pour réduire la probabilité de départ de l'hélium et améliorer la stabilisation de l'échantillon sous le faisceau d'électrons, toutes les expériences ont été menées à des températures allant de 101 K à 141 K avec un porte-échantillon refroidi à l'azote à double inclinaison Gatan modèle 636. Le refroidissement à l'azote liquide réduit significativement les mouvements de l'échantillon sous le faisceau et limite le dépiégeage de l'hélium des bulles.

De plus, l'utilisation d'azote liquide sert également à diminuer la contamination carbonée, problème qui a déjà été abordé dans la partie consacrée à la tomographie (voir III –). En effet, sous le faisceau d'électrons la résine époxy engendre de la contamination qui floute les images STEM. La contamination est majoritairement limitée par le nettoyage préalable de la grille de microscopie au *plasma cleaner*, toutefois sa cinétique est également limitée grâce au froid.

IV – 2) B – Identification des bulles d'hélium-3

Sur une image HAADF, les bulles d'hélium-3 sont identifiables par leur forme sphérique et la faible intensité des pixels qui la composent. L'intensité de l'imagerie HAADF est grossièrement proportionnelle à Z^2 . Or, s'il y a une grande différence de masse entre l'hélium-3 et le palladium, il y en a peu entre l'hélium-3 et le vide (par rapport au métal). Les structures d'une bulle d'hélium-3 et d'une cavité vide sur une image HAADF sont donc identiques. L'absence de différence structurale entre une bulle et une cavité constitue la limite de la MET et de la tomographie et souligne tout l'intérêt de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

En EELS, la transition $1s \rightarrow 2p$ de l'hélium engendre l'apparition d'un pic sur le spectre ce qui permet de distinguer une cavité d'une bulle. La transition $1s \rightarrow 2p$ de l'hélium est située vers 21 eV pour un atome isolé [WALSH 2000]. Dans la littérature, les mesures effectuées sur des nano-bulles d'hélium montrent que ce pic est situé vers 23 eV [TAVERNA 2008]. La signature du palladium est, elle, visible sous forme d'un pic de plasmon (pic gaussien très écrasé) centré vers 25 eV. Un exemple des spectres EELS que l'on obtient selon les zones observées est présenté sur la figure 2-21.

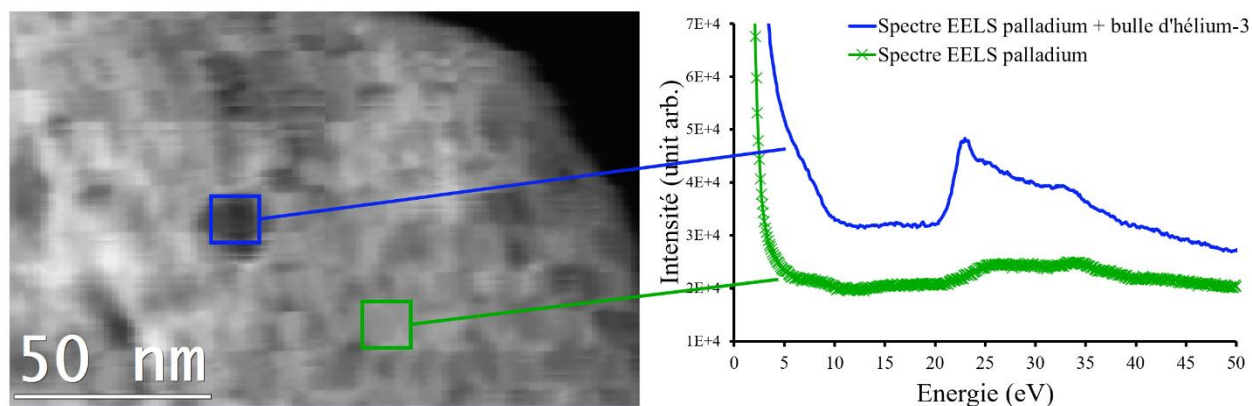


Figure 2-21 – Image HAADF (gauche), spectres EELS associés à une bulle d'hélium dans la matrice de palladium (bleu, haut) et à la matrice de palladium (vert, bas) d'un échantillon de palladium vieilli 8,5 ans sous tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$).

Sur la figure 2-21, on identifie clairement les cavités sur l'image HAADF par les zones sombres et sphériques. Les spectres EELS montrent une zone avec de l'hélium (spectre bleu du haut) et une zone sans hélium (spectre vert du bas). Il est possible d'identifier la zone avec hélium grâce à la présence du pic $1s \rightarrow 2p$ de l'hélium présent vers 23 eV. Cet exemple reflète un cas pour lequel le pic associé à l'hélium est important et très net. Pour certains cas ce pic présente une intensité plus faible et il est alors moins évident d'identifier les bulles d'hélium-3.

Sur les deux spectres présentés sur la figure 2-21, on peut identifier le pic de plasmon du palladium. Cette contribution plasmonique prend la forme d'un pic très étalé centré vers 25 eV. On retiendra que les signatures des deux atomes en présence (hélium et palladium) se superposent.

IV – 2) C – De la spectroscopie à la pression d'une bulle

À partir des données de spectroscopie de perte d'énergie, la densité d'hélium-3 dans une bulle peut être déterminée par deux approches différentes. La première consiste à mesurer le décalage en énergie du pic associé à la transition de l'hélium par rapport à l'hélium atomique (21 eV). La deuxième consiste à mesurer le rapport d'intensité entre le pic de l'hélium et le pic élastique.

IV – 2) C – 1. Décalage en énergie et densité d'hélium

La première méthode de détermination dite de « décalage spectral » relie la densité d'hélium n_{He} au décalage en énergie ΔE du pic d'hélium par rapport à celui d'un atome d'hélium isolé (21 eV). L'équation [2—11] lie la densité et la position spectrale [WALSH et al. 2000].

$$\Delta E = C_n n_{He} + \delta \quad [2—11]$$

avec ΔE le décalage en énergie [eV], C_n et δ deux constantes déterminées expérimentalement et n_{He} la densité d'hélium [He/nm³].

Cette méthode de détermination est assez répandue dans la littérature [TAVERNA et al. 2008], [DAVID et al. 2014], [ATTOUCHI 2014]. Cette approche bien qu'élégante du fait de sa simplicité, n'est pas applicable à tous les cas et présente certaines limites.

Premièrement, le système utilisé (microscope et spectromètre) doit disposer d'une résolution énergétique suffisante pour mesurer un décalage qui n'excède pas 0,5 eV, ce qui n'est pas le cas du microscope de Thiais utilisé dans cette étude dont la résolution en énergie, proche de 1 eV, ne suffit pas pour mesurer une évolution de densité. Une résolution énergétique de l'ordre de 0,02 eV se retrouve sur les appareils les plus récents. Ceci est lié à l'utilisation d'une source électronique à émission de champ froide (cold FEG) et d'un monochromateur.

Ensuite, dans ses travaux de thèse publiés en 2014, Attouchi précise que cette méthode est valable sur des données non (ou peu) traitées. De plus, l'auteur ajoute que la méthode est imprécise pour les grosses bulles ($\varnothing > 10$ nm) pour lesquelles le décalage du pic va dépendre de la position dans la bulle [ATTOUCHI 2014]. La résolution spatiale de l'appareil utilisé pour nos travaux ne permet l'étude que de bulles dont le diamètre est supérieur à 4 nm. Cette méthode peu applicable aux grosses bulles semble donc peu adaptée à nos mesures, réalisées sur des grosses bulles.

Toutes ces limites nous ont amené à préférer la méthode de calcul de densité par rapport d'intensité des pics présentée dans le paragraphe suivant.

IV – 2) C – 2. Rapport d'intensité et densité d'hélium

L'intensité du pic associé la transition $1s \rightarrow 2p$ de l'hélium rapportée à celle du pic élastique permet de calculer la densité d'atomes d'hélium grâce à la relation [2—12] [WALSH et al. 2000].

$$n_{He} = \frac{I_{He}}{I_{ZLP} \sigma_{He} h} \quad [2—12]$$

I_{He} représente le signal intégré de l'hélium, I_{ZLP} est l'intégration du pic élastique, σ_{He} est la section efficace d'interaction et h est l'épaisseur de l'échantillon traversé.

Cette méthode de détermination de densité se retrouve également dans la littérature [ATTOUCHI 2014] [LACROIX 2018].

La section efficace d'interaction représente la probabilité de transition $1s \rightarrow 2p$ d'un électron. On peut retrouver dans la littérature des expressions analytiques de la section efficace d'interaction qui utilisent des

fonctions d'onde de type Hartree-Fock. En pratique, le calcul de cette grandeur a été réalisé grâce à un programme Fortran développé par Egerton appelé « Sigmak3 » [EGERTON 1996]. Ce dernier calcul permet d'inclure les conditions expérimentales et sera plus amplement détaillé au chapitre 4.

Plusieurs difficultés sont soulevées par cette méthode du rapport d'intensité. La première est qu'elle nécessite l'extraction du signal de l'hélium, pour déterminer I_{He} , qui est superposé au plasmon du palladium. La deuxième est qu'il est nécessaire de connaître l'épaisseur d'intérêt h , donc précisément l'épaisseur de la bulle étudiée. Les entraves induites par cette méthode de calcul de la densité d'hélium-3 ont été surmontées et les détails des choix et des solutions apportées seront présentés dans le chapitre 4.

IV – 2) C – 3. De la densité à la pression d'hélium

La connaissance de la densité atomique d'hélium-3, intégrée à une équation d'état adaptée, permet de calculer la pression dans la nano-bulle. La densité retrouvée pour les nano-bulles d'hélium dans la littérature est typiquement de l'ordre de 100 He/nm^3 [DAVID 2014 ; TAVERNA 2008]. À température ambiante, cela correspond à des pressions de plusieurs GPa, l'hélium est alors sous forme de fluide ultra-dense, voire sous forme solide.

Les hautes pressions attendues dans les nano-bulles d'hélium ne permettent pas d'utiliser une équation d'état classique de type gaz parfait. On préférera une équation d'état semi-empirique basée sur un développement du Viriel. L'équation du Viriel [2—13] est une équation d'état des gaz dits « réels » qui prend en compte l'écart à l'idéalité (c'est-à-dire au cas gaz parfait) :

$$P = n_{He} k_B T \left(1 + \frac{B \cdot n_{He}}{N_A} + \frac{C \cdot n_{He}^2}{N_A} + \dots \right) \quad [2—13]$$

avec P la pression, n_{He} la densité d'atomes d'hélium, k_B la constante de Boltzmann [$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$], T la température en [K], N_A le nombre d'Avogadro [$6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$], B et C les coefficients du Viriel dépendant de la température.

Les expressions analytiques des équations utilisées seront explicitées pour tous les calculs de pression au chapitre 4.

La spectroscopie EELS est une technique puissante et sensible aux éléments légers comme l'hélium-3, contrairement par exemple à l'EDX. Elle permet de quantifier la présence d'hélium-3 dans les nano-bulles et d'imager en même temps l'échantillon. Après l'analyse relativement complexe des données de spectroscopie, il est possible de calculer la densité d'hélium-3 dans une bulle. Associée à une équation d'état, la densité permet de déterminer la pression des nano-bulles. La connaissance de la pression des bulles permet de localiser l'hélium-3 retenu dans le palladium vieilli sous tritium. Par ailleurs c'est une donnée fondamentale dans la modélisation de la deuxième phase du vieillissement du tritium (phase de croissance des bulles). De plus, la spectroscopie de perte d'énergie offre une caractérisation bulle par bulle très complémentaire de celle fournie par la RMN (pression globale des bulles de l'échantillon).

V – RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Depuis 2010, une collaboration est établie avec le Laboratoire de Structure et de Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM) du CEA de Saclay et permet que toutes les mesures RMN de ces travaux y soient réalisées.

Du fait de sa faible abondance naturelle ($1,37.10^{-6}\%$), de son coût et de sa gamme de déplacement chimique limitée, l'hélium-3 est un noyau peu étudié en RMN. Dans le premier chapitre, nous avons vu que la mesure de la pression des nano-bulles d'hélium n'a rien de triviale, mais qu'elle peut être déterminée par RMN en mesurant les temps de relaxation du spin de l'hélium-3 aux basses températures. Dans ce paragraphe, nous ferons quelques rappels théoriques sur le principe de la RMN pulsée appliquée à notre problématique, puis nous présenterons la mise en œuvre des mesures.

V – 1) PRINCIPE DE LA RMN PULSÉE

V – 1) A – Spin, champ magnétique et résonance

Les noyaux possèdent un moment angulaire intrinsèque appelé moment de spin nucléaire (\vec{I}) qui est lié au moment magnétique (\vec{u}) par le rapport gyromagnétique γ (pour ${}^3\text{He}$ $\gamma=20,378 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$), propriété intrinsèque du noyau. En l'absence de champ magnétique extérieur, les états magnétiques du noyau sont dégénérés. Cette dégénérescence est levée par application d'un champ magnétique extérieur \vec{B}_0 . L'application du champ magnétique \vec{B}_0 à une population de spins, entraîne l'alignement sur \vec{B}_0 de l'aimantation macroscopique (\vec{M}), définie par [2—14] :

$$\vec{M} = \sum_i \vec{u}_i = \chi_0 \vec{B}_0 \quad [2—14]$$

où χ_0 est la susceptibilité de l'échantillon (donnée par la loi de Curie).

Le champ magnétique du spectromètre utilisé pour les mesures est de 7,05 T. Le moment magnétique du noyau précesse autour du champ \vec{B}_0 avec une vitesse angulaire ω_0 , appelée fréquence de Larmor et définie par l'équation [2—15]. Elle vaut 228 MHz pour l'hélium-3.

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0 \quad [2—15]$$

La mesure RMN consiste à étudier l'évolution temporelle de l'aimantation nucléaire \vec{M} après que celle-ci ait été basculée hors de sa position d'équilibre (équation [2—14]). Pour basculer l'aimantation, on applique un champ radiofréquence (couramment nommé « champ RF ») \vec{B}_1 , perpendiculaire à \vec{B}_0 oscillant à la fréquence de Larmor. Le principe de l'expérience RMN est illustré sur la figure 2-22, l'aimantation macroscopique \vec{M} est représentée par la flèche rouge.

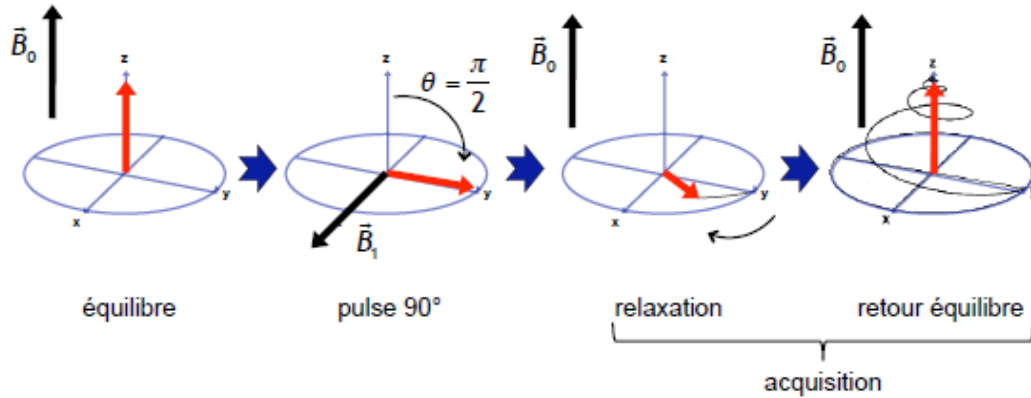


Figure 2-22 – Principe de la RMN pulsée. Évolution de l'aimantation lors de l'application d'une impulsion RF et retour à l'équilibre [AKOKA 2018].

La figure 2-22 montre que l'application d'une impulsion RF fait basculer l'aimantation macroscopique dans le plan transversal (x,y) lorsque que sa durée est bien ajustée (impulsion de 90°). Après l'arrêt de l'impulsion, l'aimantation précesse et revient progressivement à son état d'équilibre parallèle à \vec{B}_0 . L'acquisition est réalisée pendant la précession de l'aimantation dans le plan transverse par une bobine placée autour de l'échantillon (mesure de la tension induite). La dynamique du retour à l'équilibre est caractérisée par deux temps de relaxation caractéristiques de l'échantillon. La relaxation dans le plan transverse, caractérisée par le temps T_2 , correspond au déphasage des aimantations transverses des spins et la relaxation longitudinale, caractérisée par un temps noté T_1 , mesure le temps de retour à l'équilibre de l'aimantation. Ces deux phénomènes sont régis par les équations de Bloch.

V – 1) B – Phénomènes de relaxation

V – 1) B – 1. Relaxation longitudinale

Le temps T_1 correspond au temps caractéristique associé au retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale, suivant la direction \vec{B}_0 . L'évolution de l'aimantation longitudinale M_z est décrite par l'équation de Bloch [2—16] :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad [2—16]$$

où M_z représente l'aimantation longitudinale en [T], M_0 est l'aimantation d'équilibre, t représente le temps en [s] et T_1 le temps de relaxation longitudinale en [s].

Le phénomène de relaxation est appelé aussi relaxation spin-réseau.

V – 1) B – 2. Relaxation transversale

Après excitation par le champ RF $\vec{B}_1(t)$, les spins précessent avec des vitesses légèrement différentes. Cette désynchronisation est l'origine d'un déphasage progressif et irréversible des spins. L'aimantation transversale M_{xy} décroît et s'annule rapidement. Le temps de relaxation transversal T_2 correspond à la durée de décroissance du signal RMN suivant la forme [2—17]. :

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2} \quad [2-17]$$

où M_{xy} représente l'aimantation transversale en [T], t représente le temps en [s] et T_2 le temps de relaxation transversale en [s].

On parle alors de relaxation transversale ou spin-spin.

La relaxation T_2 est causée par le déphasage des spins et ne prend pas en compte les inhomogénéités statiques. Les inhomogénéités statiques (inhomogénéité du champ B_0 , différence de susceptibilité, environnement physico-chimique...) contribuent à ce déphasage. Il est alors possible de définir T_2^* , ce dernier prenant en compte les inhomogénéités statiques. Ces temps de relaxation sont liés par la relation [2-18] :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2(B_0)} \quad [2-18]$$

où T_2 est le temps de relaxation transversale en [s], T_2^* est le temps de relaxation transversale prenant en compte les inhomogénéités en [s] et $T_2(B_0)$ caractérise l'inhomogénéité du champ magnétique statique en [s].

Dans la pratique, il est possible d'éliminer ces inhomogénéités statiques grâce à une séquence d'écho de spin 90° -tau- 180° -tau on a alors $T_2^*=T_2$. L'application d'un train d'impulsion 180° de type CPMG (acronyme tiré du nom des quatre auteurs Carl, Purcell, Meiboom et Gill) permet de récupérer un train d'écho dont l'atténuation donne T_2 .

V – 2) RELAXATION ET PRESSION DES BULLES

Comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre, Abell, Bowman et Atalla ont montré que la variation des temps de relaxation avec la température permet d'identifier l'état de l'hélium-3 mais également de déterminer sa densité, donc la pression des bulles [ABELL 1987 ; BOWMAN 1977]. En effet, en diminuant la température, T_1 montre une discontinuité qui signe la transition de l'hélium-3 d'un état relativement mobile donc fluide (T_1 long) vers un état plus rigide proche du solide (T_1 court). Le report de la température de cette transition sur un diagramme de phase permet de déterminer la densité d'hélium-3.

La mesure de T_1 et T_2 en fonction de la température permet de mesurer la transition fluide-rigide de l'hélium-3 et accéder à la pression interne des bulles.

V – 2) A – Principe de l'expérience et appareillage

L'objectif de ces expériences est donc de mesurer l'évolution en température des temps de relaxation associés au spin nucléaire de l'hélium-3. Sur la base des travaux de Bowman cités en début de paragraphe, Segard a démontré la faisabilité de ces mesures sur les poudres de palladium vieilles grâce à l'expertise du LSDRM du CEA de Saclay [SEGARD 2010]. Depuis, les mesures sur l'hélium-3 ont été poursuivies et un système cryogénique commercial (Spectrostat^{NMR} Oxford Instrument) mis en place permet d'effectuer des mesures à basses températures.

La fréquence de résonance de l'hélium-3 (228 MHz, champs magnétique 7,05 T) ne se situe pas dans les gammes de fréquence classique des sondes commerciales et a nécessité la fabrication d'une sonde dédiée. Le spectromètre du CEA de Saclay utilisé pour ces travaux est un spectromètre Bruker Avance II dédié à l'étude d'échantillons en phase solide. De l'azote ou de l'hélium liquide peuvent être utilisés pour refroidir

l'échantillon. La sensibilité importante du dispositif permet d'étudier des échantillons de palladium vieillis peu de temps et contenant donc peu de noyaux d'hélium-3 ($\text{He}/\text{Pd}=0,04$, soit environ 10^{19} noyaux).

V – 2) B – Mise en place des basses températures

La préparation des échantillons de poudres de palladium vieilles sous tritium pour la RMN a été décrite au premier paragraphe de ce chapitre. Le tube de pyrex scellé contenant l'échantillon est placé dans la sonde et centré dans la bobine pour homogénéiser l'irradiation des spins. La sonde est placée dans l'aimant équipé du système de refroidissement. Le montage est illustré sur la figure 2-23.

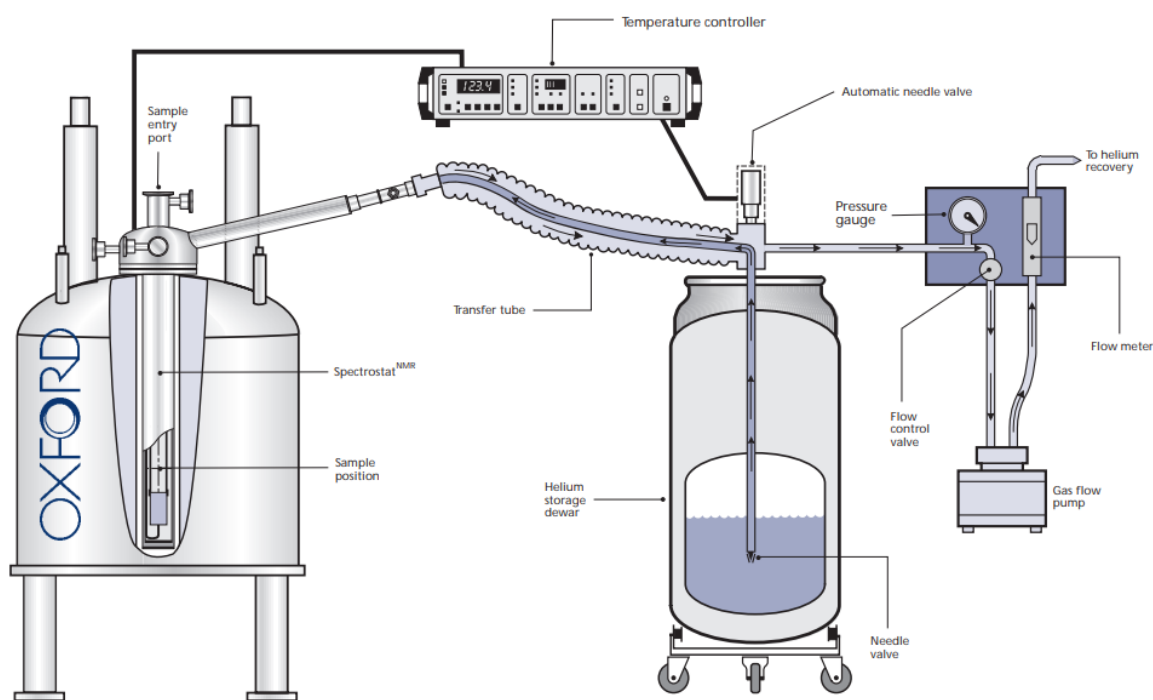


Figure 2-23 – Schéma du montage du spectromètre RMN équipé du système de refroidissement [OXFORD].

Comme le montre la figure 2-23, le système de refroidissement est constitué d'un cryostat autour de la sonde, d'une canne permettant de relier le cryostat à la bouteille de fluide cryogénique. Le système est pourvu d'un dispositif de contrôle relié d'une part au réseau d'azote gazeux et de l'autre au conteneur du fluide cryogénique. Le dispositif de contrôle gère un flux gazeux qui envoie le fluide cryogénique dans le cryostat, la température ainsi que le chauffage.

Le cryostat est d'abord placé sous vide. La température et le flux de gaz sont réglés par le système de commande. La commande envoie le flux de gaz qui pousse le fluide cryogénique dans le cryostat et refroidit l'échantillon. Les rampes de température sont effectuées par refroidissement puis par remontée progressive de la température. Des essais effectués avant ces travaux ont montré que le sens de la rampe de température n'a pas d'influence sur les résultats.

Quand la température est stable (déterminé lorsque l'accord de la sonde est stabilisé car tout le circuit d'accord est aussi refroidi), l'accord de la sonde est réglé sur 228 MHz et les mesures RMN en elles-mêmes peuvent commencer.

V – 2) C – Séquences d'impulsions

Les mesures RMN sont réalisées grâce à des séquences d'impulsions adaptées à chacun des phénomènes que l'on souhaite mesurer. Une séquence est une suite d'instruction élémentaires de type délais ou impulsion.

V – 2) C – 1. Enregistrement du spectre de l'hélium-3

Expérimentalement, le signal de précession libre ou FID (de l'acronyme anglais *Free Induction Decay*) est après une excitation simple (typiquement de l'ordre de $5 \mu\text{s}$ dans nos expériences pour une impulsion de 90°) figure 2-24 :

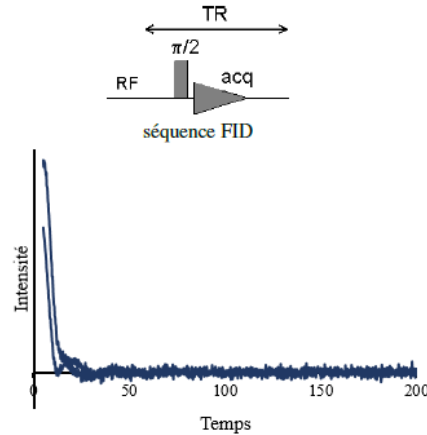


Figure 2-24 – Séquence d'acquisition et signal d'une mesure FID [MAGAT 2008].

L'enregistrement du signal en fonction du temps puis le calcul de la transformée de Fourier de la fonction $M(t)$ permet d'obtenir le signal en fonction de la fréquence.

Toutefois, le signal ne peut pas être enregistré directement après l'impulsion RF. Un court délai doit être respecté (de l'ordre de $5 \mu\text{s}$) afin de ne pas endommager le circuit de réception du signal. Compte tenu de la durée du signal, cette perte des points initiaux entraîne une déformation du spectre. Une méthode pour récupérer ces points est l'écho de spin.

V – 2) C – 2. Mesure de la relaxation longitudinale T_1

Le temps T_1 est mesuré par une séquence de type inversion-récupération qui est constituée de deux impulsions RF. La première à 180° renverse l'aimantation dans la direction $-z$, l'aimantation évolue alors selon l'équation de Bloch [2-16] et revient vers sa position d'équilibre pendant une durée de récupération. La deuxième impulsion bascule l'aimantation dans le plan transversal pour permettre sa mesure. La séquence est schématisée sur la figure 2-25.

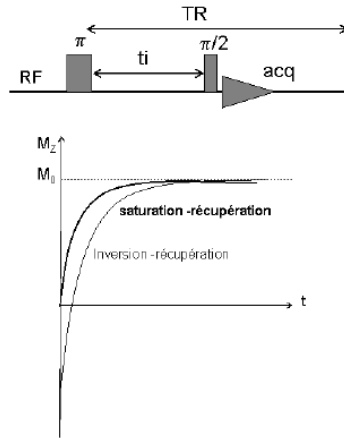


Figure 2-25 – Schéma d'une séquence type d'inversion-récupération et de l'aimantation résultante [MAGAT 2008].

Pour mesurer T_1 , on réalise une série d'inversion-récupération en faisant varier le temps de récupération. La séquence utilisée pour ces mesures est précédée d'une pré-saturation qui assure des conditions initiales identiques. Sur chaque spectre acquis, on mesure l'amplitude du signal $M(t)$ et l'ensemble de la série est ajusté par une fonction exponentielle donnée par l'équation [2—19] :

$$M(t) = M_0 \left(1 - \alpha \cdot e^{-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta} \right) \quad [2—19]$$

où M_0 représente l'aimantation à $t=0$, α, β représentent les paramètres ajustables de la fonction exponentielle, T_1 le temps d'inversion et T_1 le temps de relaxation longitudinal.

Dans le cas idéal $\alpha=2$, mais toute l'aimantation n'est pas renversée de manière homogène. Les ajustements réalisés sur les données expérimentales donnent un paramètre α proche de 1,8. Le cas mono-exponentiel ($\beta=1$), suggère que tout l'hélium-3 est dans la même phase [ABELL 1991]. Expérimentalement, les ajustements sont meilleurs avec un paramètre β proche de 0,8. Cet écart à la situation mono-exponentielle reflète la distribution de densité d'hélium-3 dans l'échantillon. Pour l'ensemble des ajustements RMN réalisés dans ces travaux, β est pris égal à 0,83.

Au cours de cette étude, T_1 a parfois été mesuré par d'autres séquences à titre de comparaison. En particulier, le T_1 nommé « T_1 direct ». Le T_1 *direct* est mesuré avec une séquence pour laquelle l'acquisition du signal est réalisée par une impulsion (acquisition sur un 90°). Cette mesure est complémentaire du T_1 . Nous avons fait la comparaison et validé le fait que le T_1 *direct* (acquis sur un 90°) et le T_1 « conventionnel » (acquis sur un écho de spin) fournissent les mêmes valeurs de T_1 .

Une dernière détermination de T_1 , appelée T_1M dans ces travaux, a parfois été réalisée à l'aide d'une séquence d'écho stimulé (90° -te- 90° -tau- 90° -te-acquisition). Cette mesure complémentaire permet d'étudier les temps intermédiaires et d'identifier l'existence d'un potentiel mécanisme de relaxation supplémentaire. Toutefois, nous n'avons noté aucune différence et donc nous ne discutons pas ces résultats.

V – 2) C – 3. Mesure de la relaxation transversale T_2

Le temps T_2 est mesuré par une séquence de type écho de spin, constituée de deux impulsions (90° -te- 180° -te-acquisition). Le signal est enregistré à T_E (Temps d'Écho). La séquence est schématisée sur la figure 2-26.

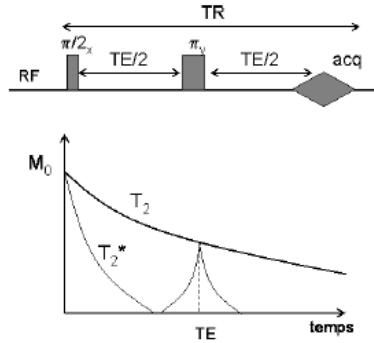


Figure 2-26 – Schéma d'une séquence et du signal type d'une mesure d'écho de spin [MAGAT 2008].

Pour mesurer T_2 , des séries d'écho sont réalisées avec des temps d'écho différents. Pour chaque spectre, l'amplitude du signal $M(t)$ est mesurée et la série est ajustée à l'aide de fonctions exponentielles décroissantes données par l'équation [1—9] :

$$M(t) = M_0 e^{\left(-\frac{T_E}{T_2}\right)} \quad [2—20]$$

où M_0 représente l'aimantation à $T_E=0$, T_E le temps d'écho et T_2 le temps de relaxation transversal.

V – 2) D – Analyse des données

V – 2) D – 1. Traitement d'un spectre de l'hélium-3

Le spectre de l'hélium-3 est ajusté sur une ou plusieurs fonctions de type Gaussienne. Un exemple du signal RMN de l'hélium-3 mesuré dans du palladium vieilli sous tritium est illustré sur la figure 2-27.

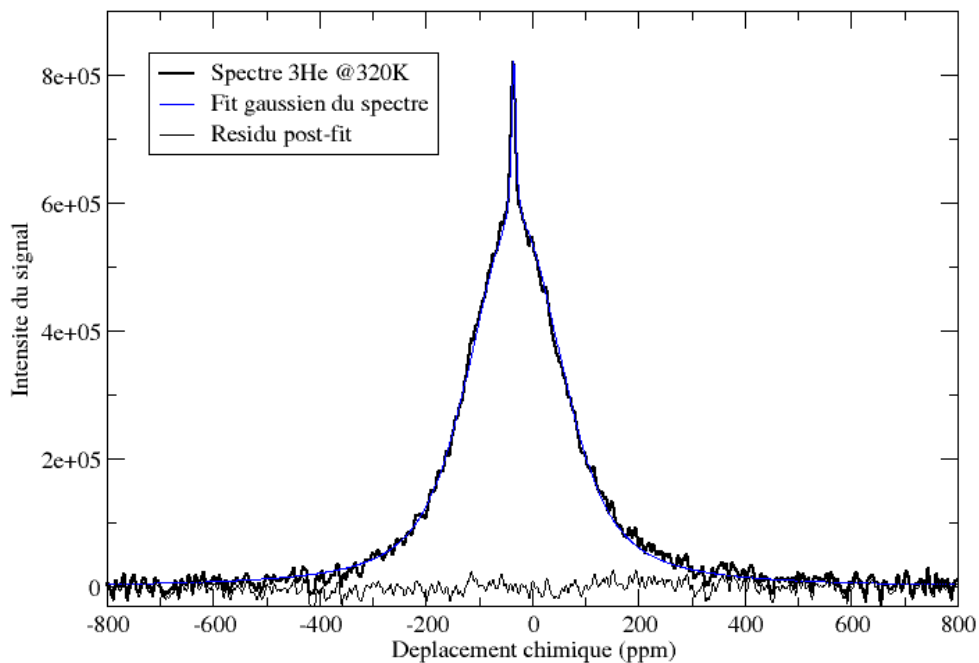


Figure 2-27 – Signal RMN à 7,05 T de l'hélium-3 dans un échantillon de palladium vieilli sous tritium 26 ans.

Le signal RMN de l'hélium-3 est large, ce qui s'explique en partie par l'état métallique du palladium (élargissement induit par la susceptibilité) et le nano-confinement des atomes d'hélium-3 dans les bulles [SEGARD 2010]. Le champ magnétique vu par l'hélium-3 est inhomogène. La raie fine (2%) montre un type d'hélium plus fluide (« gaz ») ou confiné dans une structure plus vaste (fissure ?).

V – 2) D – 2. Détermination du T_1

Pour déterminer T_1 , on mesure l'amplitude du spectre pour chaque temps de récupération et l'ensemble des résultats est ajusté par une fonction exponentielle (équation [2—19]) comme illustré sur la figure 2-28.

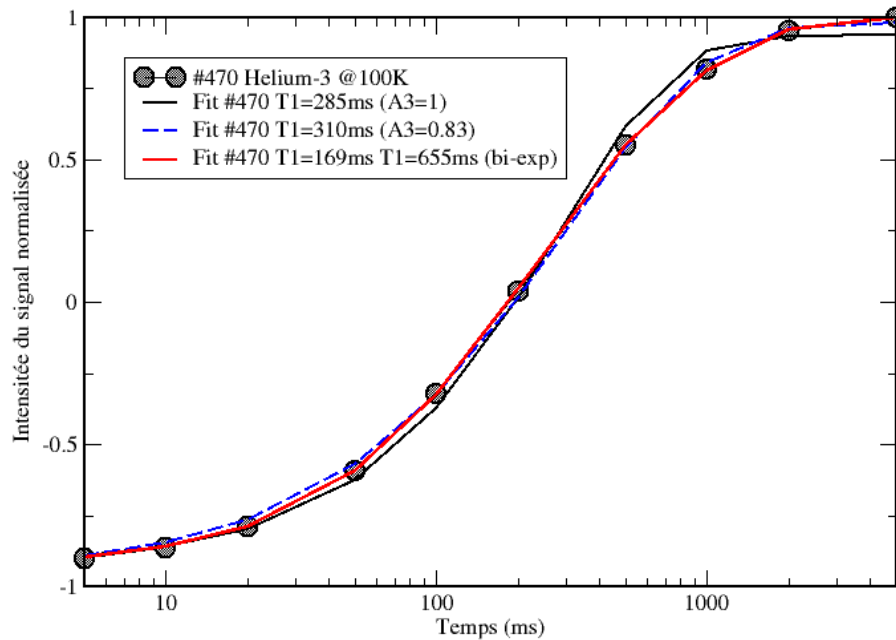


Figure 2-28 – Ajustements exponentiels d'une mesure T_1 réalisée 100 K sur un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

Trois ajustements exponentiels ont été réalisés sur la mesure présentée sur la figure 2-28. Le premier est une mono-exponentielle (équation [2—19]) avec le coefficient $\beta=1$), le second est une mono-exponentielle ajustée d'une puissance (équation [2—19]) avec le coefficient $\beta=0,83$). Le dernier est une fonction bi-exponentielle (ajout d'une deuxième exponentielle dans l'équation [2—19]).

L'ajustement corrigé d'une puissance proche de 0,8 est plus proche des points de mesures que l'ajustement avec une mono-exponentielle. Cette observation s'est vérifiée pour l'ensemble de nos mesures réalisées avant et pendant ces travaux. Pour toutes les expériences réalisées pendant cette étude, le coefficient oscille entre 0,7 et 0,9. Il est fixé à 0,83 pour l'ensemble des mesures. Ce comportement non mono-exponentiel est reporté dans la littérature [ABELL 1991].

La présence de ce coefficient correcteur de la fonction mono-exponentielle peut être le reflet de la distribution de densité d'hélium-3 (donc de tailles) des bulles. Une deuxième interprétation émise par Abell est la présence d'un état rigide et d'un état fluide dans chaque bulle [ABELL et al. 1991].

Pour l'expérience présentée sur la figure 2-28, le temps de relaxation longitudinal est de 310 ms ($\beta=0,83$).

V – 2) D – 3. Détermination du T_2

La détermination du T_2 est réalisée par la mesure de l'amplitude du signal pour chaque temps d'écho et par l'ajustement des résultats sur une fonction exponentielle décroissante comme illustré sur la figure 2-29.

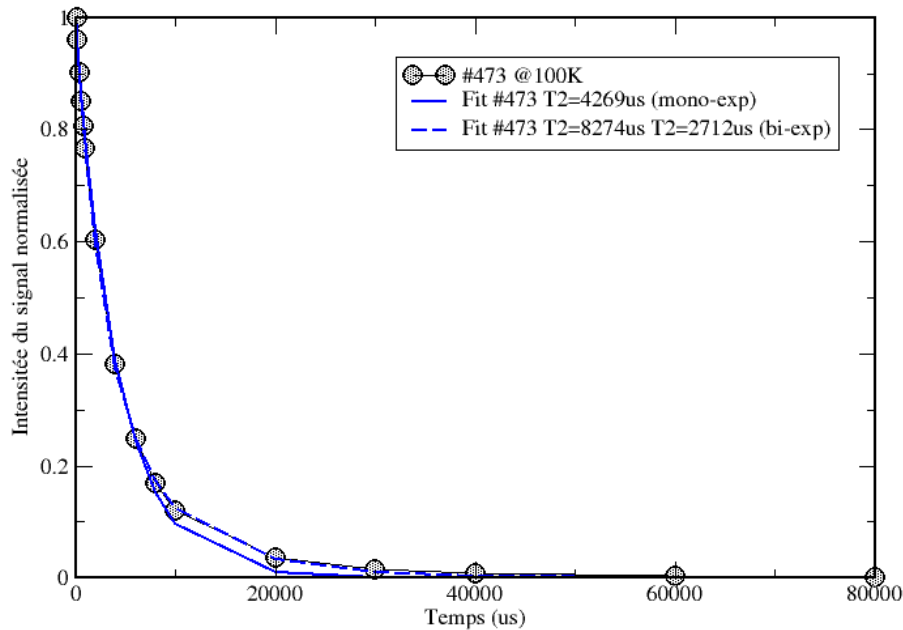


Figure 2-29 – Ajustements mono et bi-exponentiels d'une mesure T_2 réalisée à 100 K sur un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sou tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

La figure 2-29 présente un ajustement exponentiel permettant la détermination du temps de relaxation T_2 . Deux ajustements exponentiels ont été réalisés sur la mesure présentée sur la figure 2-29, un mono-exponentiel et un bi-exponentiel. Le comportement mono-exponentiel est celui prévu et attendu donné par l'équation [1—9]. Cet exemple met en évidence une meilleure adéquation de l'ajustement bi-exponentiel que de celui mono-exponentiel.

La figure 2-29 illustre l'existence de deux composantes, l'une dont le T_2 est court (~ 3 ms) et une dont le T_2 est long (~ 8 ms). Cet ajustement permet d'identifier une population rapide et une population plus lente. Ce phénomène est observé à toutes les températures entre 40 et 320 K. Nous n'avons d'interprétation claire pour ces deux populations. Soit la décroissance de l'écho est une fonction intrinsèquement complexe, soit il y a effectivement deux populations.

Au cours de ces travaux nous avons calculé les deux ajustements et déterminé un T_2 mono-exponentiel, un T_2 bi-exponentiel long et un T_2 bi-exponentiel court pour chaque expérience. Le comportement bi-exponentiel peut-être lié à la présence de deux interactions.

Les temps de relaxation sont ainsi mesurés pour chaque température étudiée. Un changement brusque dans leurs valeurs permet d'identifier la transition d'état fluide-rigide de l'hélium-3. Cette dernière permettant d'accéder à la distribution de densité d'hélium-3 dans les bulles de l'échantillon. Les résultats associés aux mesures de RMN sont présentés en détail au chapitre 4.

V – 2) E – Théorie B.P.P.

La théorie de la relaxation permettant l'interprétation de ces mesures de RMN est appelée théorie B.P.P. (Bloembergen-Purcell-Pound) [BLOEMBERGEN 1948]. Cette théorie permet de comprendre et prédire l'évolution de la relaxation (et des temps caractéristiques qui y sont associés) en fonction de l'état physique de l'hélium. La théorie B.P.P. fait l'hypothèse que la fonction d'autocorrélation des fluctuations microscopiques responsables de la relaxation est mono-exponentielle e^{-t/τ_c} .

Dans le cas d'une relaxation dipolaire (ici les interactions dipolaires homonucléaires $^3\text{He}-^3\text{He}$), les temps de corrélation et de relaxation sont liés par les équations [2—21] et [2—22] :

$$\frac{1}{T_1} = K \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad [2-21]$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{K}{2} \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad [2-22]$$

$$\text{avec } K = \frac{3\mu_0^2 \hbar^2 \gamma^4}{160\pi^2 r^6} \quad [2-23]$$

où ω_0 est la fréquence de Larmor, τ_c le temps de corrélation, T_1 le temps de relaxation spin-réseau et T_2 le temps de relaxation spin-spin, K une constante explicitée par l'équation [2—23] (interactions dipolaires), \hbar la constante de Planck réduite, μ_0 la perméabilité relative du vide et γ le rapport gyromagnétique de l'hélium-3.

L'évolution prévue par la théorie B.P.P. du T_1 et du T_2 en fonction du temps de corrélation est présentée sur la figure 2-30.

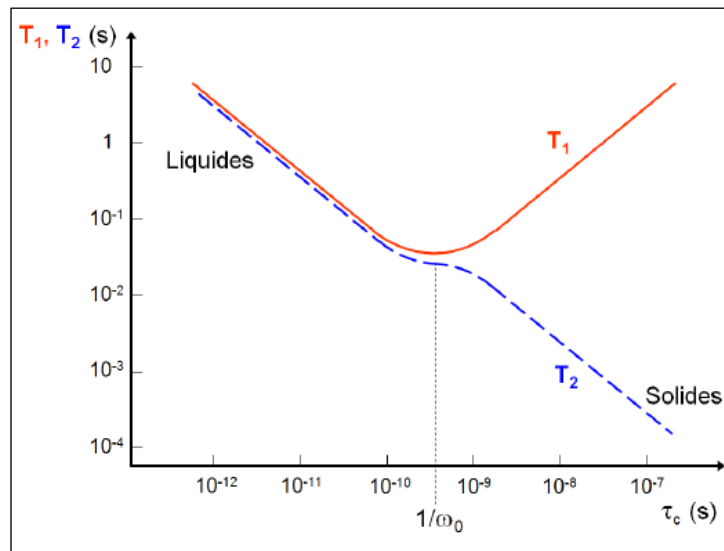


Figure 2-30 – Évolution des temps de relaxation T_1 et T_2 en fonction du temps de corrélation (noté τ_c) selon la théorie B.P.P. [AKOKA 2018].

La figure 2-30 illustre l'évolution de T_1 avec le temps de corrélation τ_c (noté ω). Plusieurs zones sont observées. Pour un noyau « libre », petit et rapide, donc proche de ce qu'on observe pour un fluide, la théorie prévoit un T_1 élevé. Ensuite, quand le temps de corrélation diminue, T_1 décroît jusqu'à atteindre un minimum (cas pour lequel $\omega_0\tau_c=1$). Sur la branche solide, le T_1 remonte, ce qui correspond à un noyau plutôt lent et lié décrivant l'état rigide.

Les mesures des temps de relaxation T_1 et T_2 par RMN permettent de déterminer la pression des nano-bulles d'hélium-3 dans les échantillons de palladium vieillis sous tritium. L'étude de la densité de l'hélium-3 en RMN permet également de caractériser l'état de l'hélium-3. Les résultats fournis par la RMN donnent la densité d'hélium dans toutes les bulles de l'échantillon ce qui constitue une mesure fortement complémentaire des informations microscopiques obtenues par spectroscopie EELS.

VI – ESSAIS DE TRACTION

Dans le premier chapitre, nous avons évoqué le manque de connaissance des propriétés mécaniques plastiques du tritium de palladium et notamment de leur évolution avec le vieillissement. Au CEA de Valduc, une machine de traction qui permet de déterminer les propriétés mécaniques *in situ* de l'hydrure et du deutéride de palladium a été développée [SEGARD 2010]. Cette machine de traction permet de travailler sous pression gazeuse (H_2 , D_2) pour stabiliser les matériaux en phase β . Ce montage sera utilisé pendant ces travaux pour mesurer les propriétés mécaniques de l'hydrure/deutéride et tritium de palladium. Nous décrirons dans un premier temps la machine de traction élaborée pour ces mesures puis dans un second temps la détermination des propriétés mécaniques à partir des résultats de ces essais.

L'essai de traction permet de déterminer les propriétés mécaniques plastiques (limite d'élasticité, contrainte maximale à la rupture, ductilité...) d'un matériau. Cet essai mécanique, relativement simple à mettre en place, consiste à soumettre une éprouvette à une force uniaxiale longitudinale jusqu'à la rupture. Pendant l'essai de traction, la force appliquée ainsi que l'allongement de l'éprouvette sont enregistrés ce qui permet de déterminer le comportement mécanique du matériau.

VI – 1) PRÉSENTATION DE L'ESSAI DE TRACTION

VI – 1) A – Machine de traction

Si l'essai de traction est simple à mettre en œuvre, la mesure sur hydrure, deutéride et surtout tritium de palladium l'est moins. En effet, pour assurer la stabilité des hydrures en phase β , il est nécessaire de les maintenir sous pression gazeuse. Une photo de la machine de traction fonctionnant sous pression est présentée sur la figure 2-31.

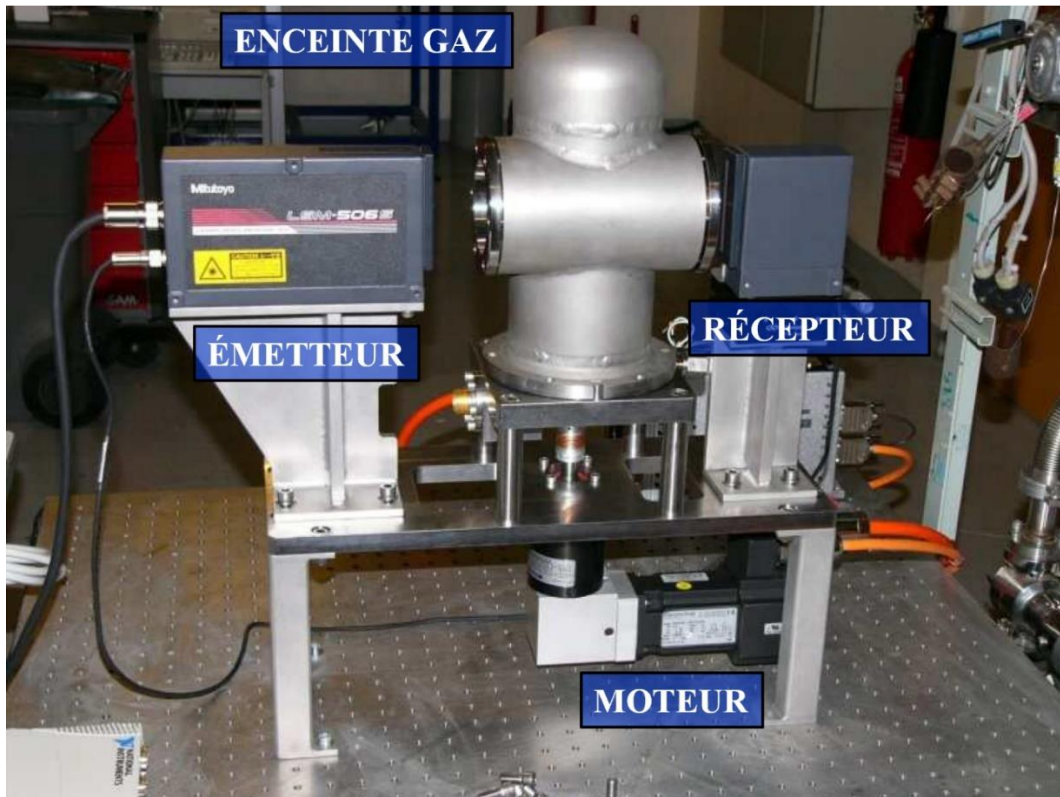


Figure 2-31 – Photo de la machine de traction et de sa cloche permettant de travailler sous pression gazeuse.

La machine montée pour ces essais de traction fonctionne pour des échantillons sous forme de fils et non d'éprouvettes normalisées. Ce choix a été motivé par la difficulté d'hydruration d'une pièce plus massive d'un point de vue cinétique mais également par le coût élevé du palladium qui est un métal noble. Le fonctionnement de la machine de traction sous pression est schématisé sur la figure 2-32.

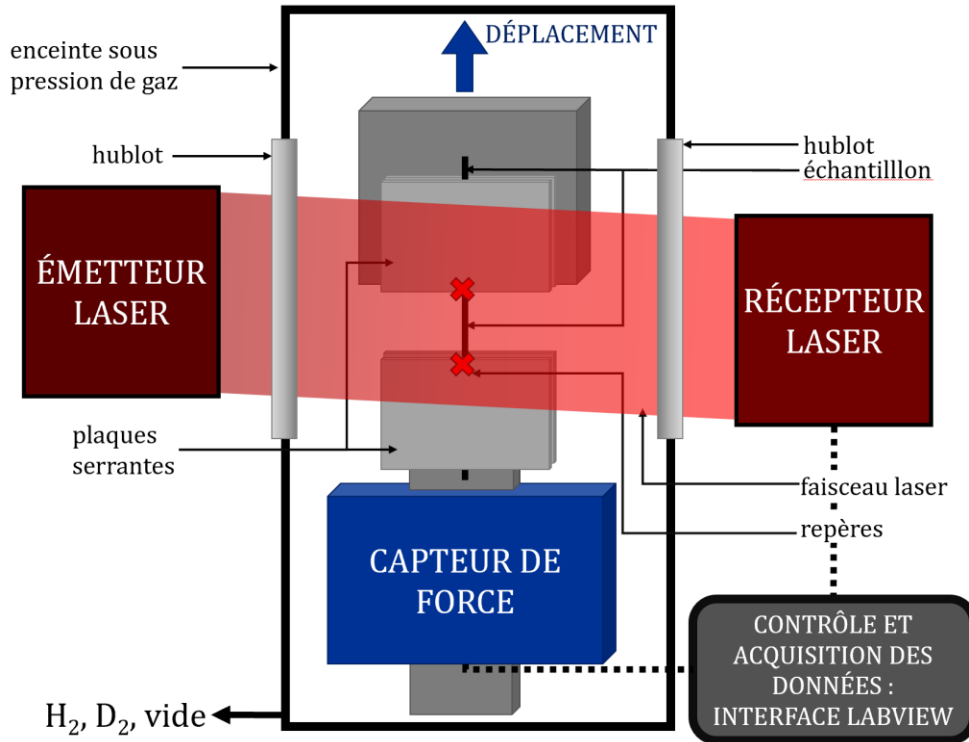


Figure 2-32 – Schéma de la machine de traction et de son enceinte sous gaz.

Comme illustré sur la figure 2-32, l'échantillon est placé à l'intérieur d'une enceinte pouvant tenir sous vide ou sous pression jusqu'à 6 bar. Le fil d'environ 10 cm est placé et maintenu par deux plaques de serrage (ou mors) à chacune de ses extrémités. Le pilotage de l'essai et l'acquisition des données sont contrôlés par une interface Labview. Les données d'intérêt pour la caractérisation mécanique sont l'élongation du fil et la force appliquée par la machine.

Pendant l'essai, la déformation du fil est mesurée par un micromètre laser dont le faisceau traverse l'enceinte par les deux hublots. Avant l'essai, la longueur du fil entre les mors, appelée longueur utile L_0 , vaut 30 mm pour tous les essais. La distance mesurée par le laser est celle comprise entre deux repères soudés sur les mors du fil (initialement proche de 14 mm). L'allongement du fil pendant l'essai est noté ΔL .

La traction est provoquée par le déplacement de la plaque supérieure. Ce déplacement est assuré par une vis entraînée par un moteur électrique monté avec un réducteur de vitesse. La force appliquée est mesurée par un capteur situé dans l'enceinte.

La vitesse de déformation est définie par le rapport entre la vitesse de déplacement de la partie mobile de la machine de traction, réglée sur le moteur, et la longueur utile ($\dot{\epsilon}_0 = \frac{v_{\text{déplacement}}}{L_0}$).

VI – 1) B – Déroulement d'un essai de traction

Le faible temps de manipulation entre la sortie du fil hydruré du réservoir et sa mise sous pression d'hydrogène dans la machine de traction permet de ne pas déstabiliser la phase hydrure. Un essai de traction sous pression suit les étapes suivantes :

- Montage du fil hydruré et serrage des mors
- Positionnement de la cloche, mise sous vide (test d'étanchéité) puis rinçage sous hydrogène/deutérium

- Mise sous 4,5 bar d'hydrogène/deutérium pour stabiliser l'hydrure/deutérure en phase β
- Réglages des paramètres de l'essai de traction sur Labview
- Lancement de l'essai de traction (pilotage moteur et enregistrement des données)
- Rupture du fil, arrêt du moteur, vidange de la cloche, démontage du fil

L'acquisition pendant l'essai fournit l'évolution de la force et de la déformation en fonction du temps.

VI – 2) ESSAI DE TRACTION SUR PALLADIUM VIEILLI SOUS TRITIUM

Les essais de traction sur les fils de palladium vieillis sont réalisés sur la même machine qui a été spécialement transférée dans une boîte à gants ce qui permet de manipuler les fils vieillis sous tritium. Comme pour les hydrures et deutérures, les fils sont maintenus sous deutérium jusqu'à l'essai de traction.

La géométrie des essais de traction en elle-même n'est pas modifiée. Les essais sont réalisés sous pression de deutérium et non de tritium pour des raisons de sûreté car la conception de la machine, notamment en raison de l'utilisation de nombreux joints polymères, pourrait entraîner un taux de fuite trop important.

VI – 3) EXPLOITATION DES RÉSULTATS

Les données d'un essai de traction, la force appliquée F et l'allongement de la longueur utile ΔL , sont couramment représentées sous la forme d'une courbe contrainte-déformation conventionnelle ou rationnelle. Le tracé conventionnel représente la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale, la courbe rationnelle prend en compte la variation de la section du fil jusqu'à la striction. Ces deux représentations sont illustrées sur la figure 2-33.

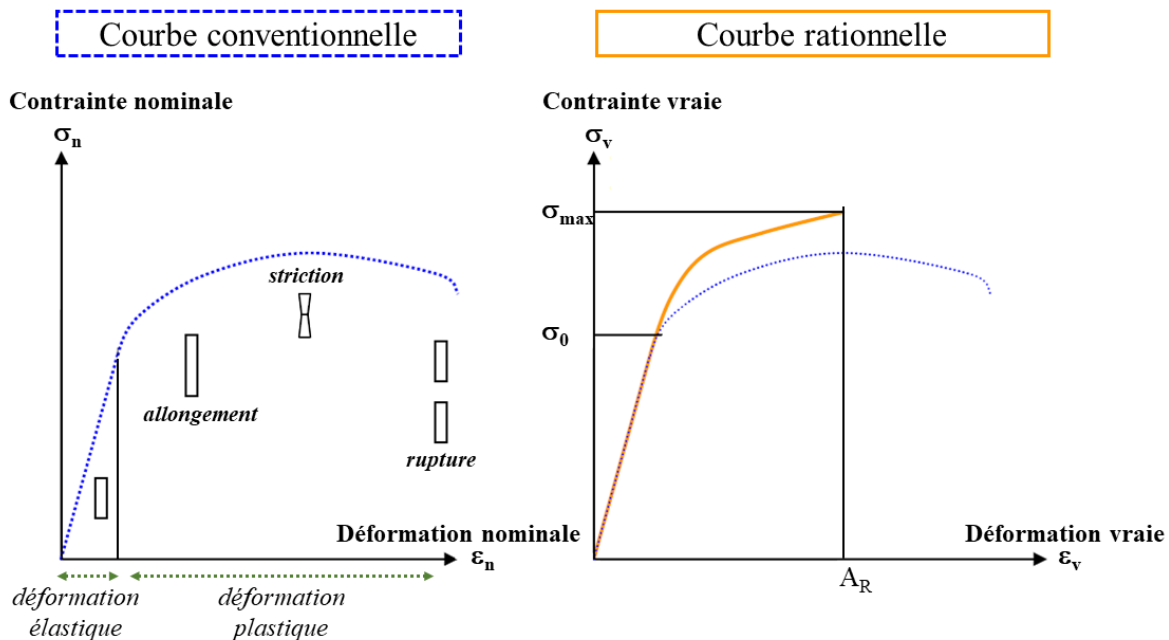


Figure 2-33 – Courbe contrainte-déformation conventionnelle (gauche) et rationnelle (droite) où σ représente la contrainte, ϵ la déformation et A_R l'allongement à la striction.

Sur la courbe conventionnelle, on retrouve la déformation et la contrainte nominales, qui sont définies par :

$$\varepsilon_n = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \sigma_n = \frac{F}{S_0} \quad [2-24]$$

où S_0 représente la section initiale du fil.

Sur cette courbe, on retrouve également le module d'Young (E) qui correspond à la pente du domaine de déformation élastique :

$$E = \frac{F/S_0}{\Delta L/L_0} \quad [2-25]$$

Sur la courbe rationnelle on retrouve la déformation et la contrainte vraies ε_v et σ_v prenant en compte la section instantanée du fil. Elles sont définies par les équations [2-26].

$$\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon_n) \quad \sigma_v = \sigma_n(1 + \varepsilon_n) \quad [2-26]$$

Sur la courbe contrainte-déformation rationnelle, on retrouve les propriétés mécaniques plastiques du matériau : la contrainte à la rupture (σ_{\max}) et la limite d'élasticité (σ_0).

Un exemple des courbes conventionnelle et rationnelle obtenues après un essai de traction sur fil de palladium est présenté sur la figure 2-34.

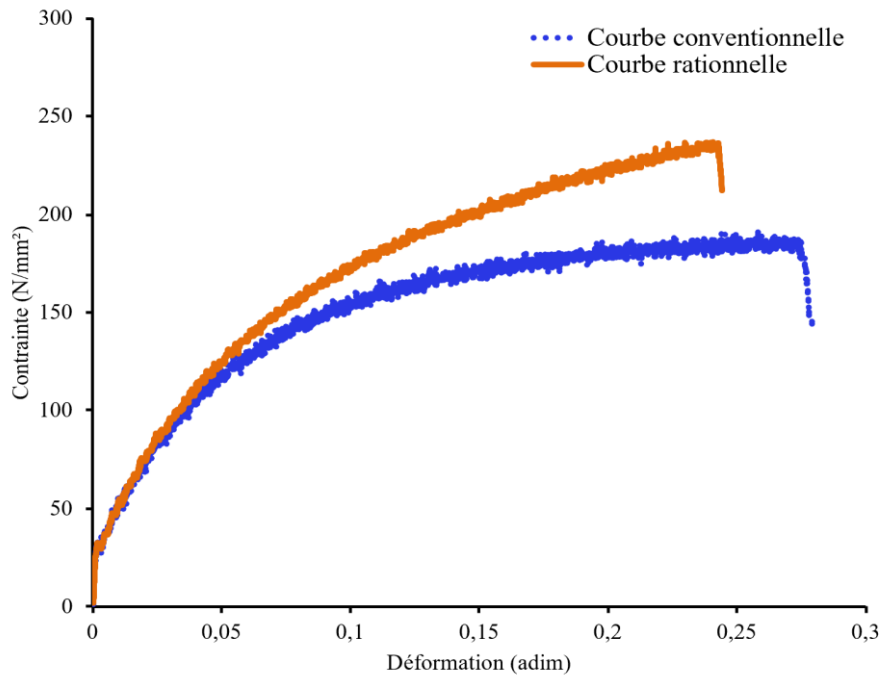


Figure 2-34 – Courbe conventionnelle et rationnelle d'un essai de traction sur fil de palladium recuit.

La courbe rationnelle de la figure 2-34 permet de déterminer sur cet essai que la contrainte maximale du fil de palladium est de 235 MPa (ou N/mm²).

Les essais de traction permettent de déterminer les propriétés mécaniques plastiques des hydrure deutérite et trituration de palladium. La poursuite des essais sur hydrure et deutérite permettra d'étudier l'influence de l'isotope et de la température d'hydruration. De plus, les essais sur les fils de palladium vieillis vont pour la première fois donner accès à l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques.

VII – INTÉRÊT POUR LA PROBLÉMATIQUE DU VIEILLISSEMENT DES TRITIURES MÉTALLIQUES

L'étude du vieillissement du trituration de palladium passe par la modélisation du phénomène. Cette modélisation, segmentée en trois parties (nucléation, croissance, désorption), nécessite de disposer de données d'entrée et de pouvoir recalculer les résultats du calcul avec des données mesurées expérimentalement.

À la fin du premier chapitre nous avons fait un état des données expérimentales manquantes pour la modélisation qui impliquait d'approfondir la caractérisation du phénomène de vieillissement. Ainsi, les objectifs sont :

- de renforcer les données sur les tailles et densités de bulle,
- d'amorcer les mesures de densité d'hélium dans des nano-bulles par EELS,
- de poursuivre et d'approfondir les mesures de pression par RMN,
- de déterminer la répartition spatiale en 3D des cavités dans le palladium,
- d'approfondir les mesures des propriétés mécaniques de l'hydrure, du deutérite et du trituration de palladium.

Ce deuxième chapitre a permis de présenter toutes les techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ces travaux pour mesurer les grandeurs nécessaires aux calculs des modèles. Les techniques ainsi que les données auxquelles elles donnent accès sont rassemblées dans le tableau 2-1.

Données recherchées	Techniques expérimentales
Taille des bulles	MET Tomographie électronique
Densité des bulles	MET EELS Tomographie électronique
Pression des bulles (densité d'hélium-3)	EELS RMN
État de l'hélium	EELS RMN
Répartition spatiale des bulles (distance inter-bulle)	Tomographie électronique
Volume des bulles	Tomographie électronique
Propriétés mécaniques plastiques	Traction

Tableau 2-1 – Techniques expérimentales et caractéristiques du palladium vieilli sous tritium qu'elles permettent de mesurer.

Certaines des méthodes expérimentales présentées sont classiques (MET), d'autres, moins conventionnelles, ont nécessité un développement particulier (EELS, tomographie). Les mesures de RMN et de traction ne

sont pas non plus communes et ont fait l'objet d'un développement particulier lors de travaux précédents et sont ici approfondies [SEGARD 2010].

La suite de ce manuscrit est organisée en quatre parties :

- dans le chapitre 3, nous détaillons les résultats des caractérisations microstructurales des nano-bulles,
- le chapitre 4, est consacré à la quantification et à la caractérisation de l'état physique de l'hélium-3,
- le chapitre 5, est dédié aux caractérisations mécaniques des hydrure, deutérure et tritiure de palladium,
- enfin, le chapitre 6 présente les modèles utilisés pour les calculs ainsi que l'intégration de tous ces nouveaux résultats à la modélisation du phénomène de vieillissement.

CHAPITRE 3 – CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES DES BULLES D’HÉLIUM-3

Dans ce chapitre, nous rassemblons les différents résultats expérimentaux liés à la caractérisation microstructurale des bulles d’hélium-3 formées pendant le vieillissement sous tritium des échantillons de palladium. Les résultats exposés dans ce chapitre sont issus de mesures MET (Microscopie Électronique en Transmission) en imagerie 2D conventionnelle (imagerie champ clair) et 3D par tomographie électronique.

Nous détaillons pour commencer le traitement des données de tomographie électronique développé pour extraire les informations sur les bulles d’hélium-3. Nous présentons ensuite les résultats des mesures de taille des bulles ainsi que leur évolution avec le temps de vieillissement. Nous poursuivons la même démarche avec la densité de bulles dans le matériau. Enfin, ce chapitre est clôturé par la détermination de l’évolution de la répartition en 3D des bulles d’hélium-3 avec le temps de vieillissement.

I – TRAITEMENT DES DONNÉES DE TOMOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE

Dans le chapitre 2, nous avons présenté l’acquisition des données de tomographie électronique ainsi que la reconstruction qui permet, à partir d’une série d’images tiltées, d’obtenir un volume de l’échantillon (figure 3-1).

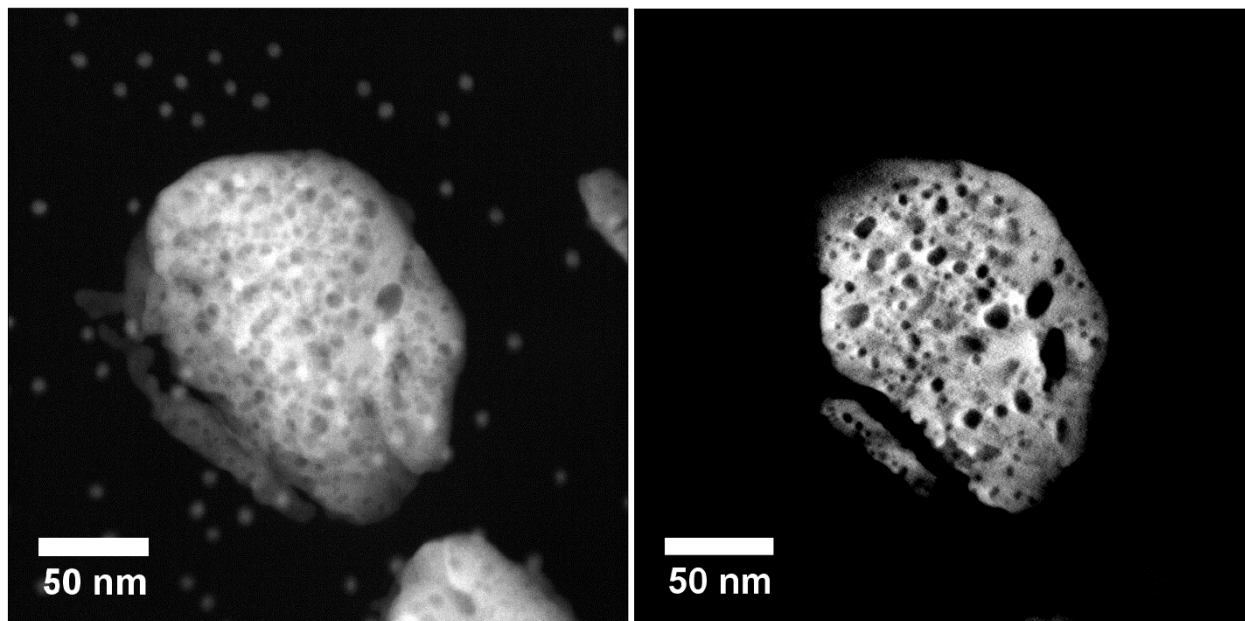


Figure 3-1 – Image HAADF (gauche) de l’acquisition de tomographie (angle de tilt 0°) et coupe de la reconstruction associée (droite), pour l’échantillon de palladium vieilli sous tritium 6,5 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$). Angles d’acquisition $\pm 64^\circ$, pas d’acquisition $= 2^\circ$, 1pixel $= 0,22$ nm.

Pour rappel, sur la figure 3-1, le grain de palladium est gris clair et les bulles d’hélium-3 sont sombres ou noires. L’imagerie HAADF renvoie un contraste proportionnel à Z^2 . Sur l’image HAADF (figure 3-1 gauche), sont également visibles des nano-billes d’or sous forme de points clairs. Enfin, le fond qui est constitué de la résine de carbone est noir.

La dernière étape du traitement de ces données consiste à segmenter les reconstructions pour construire les volumes des différents éléments constituant l’échantillon (bulle/palladium) afin d’en mesurer les

caractéristiques en 3D. Dans un premier temps, nous allons présenter les étapes qui nous ont permis d'obtenir les volumes (segmentations des reconstructions), puis les outils que nous avons utilisés pour mesurer les informations 3D recherchées.

I – 1) SEGMENTATION ET CONSTRUCTION DES MASQUES

Par définition, la segmentation consiste à rassembler des pixels selon un critère prédéfini. La segmentation est une étape de partition d'image appliquée à toutes les coupes de la reconstruction. Afin d'obtenir la répartition spatiale en 3D des bulles dans le palladium vieilli, le critère prédéfini de segmentation (ou partition) est l'isolation des pixels constituant les bulles d'hélium-3.

I – 1) A – Cadrage et filtrage

Avant tout traitement de segmentation, la reconstruction est retaillée afin de diminuer la taille du fichier et donc les temps de calcul à chaque étape. Pour cela, nous avons utilisé le plugin TransformJ d'ImageJ et l'outil « Crop » qui permet un recadrage en trois dimensions [MEIJERING 2015]. C'est sur la version recadrée que sont ensuite effectués tous les traitements.

Les images contiennent toujours un certain niveau de bruit. Afin de faciliter les segmentations et d'homogénéiser le contraste des bulles et du palladium, la reconstruction est filtrée. Le choix du filtre dépend de l'acquisition considérée. Dans ces travaux, nous avons travaillé avec les filtres médian 3D et gaussien 3D intégrés dans la fonctionnalité « 3D Filters » d'ImageJ [OLLION 2013]. Le filtre médian remplace chaque valeur de pixel d'une image par la valeur médiane de ses voisins dans la limite du rayon sélectionné par l'utilisateur. Son application réduit le bruit dans une image. Le rayon de voisinage utilisé pour la valeur médiane influe sur le degré de flou introduit dans l'image : plus il est grand, plus l'image finale sera floue. De la même façon, le filtre gaussien produit un lissage mais dont le profil est gaussien : son utilisation préserve moins les contours qu'un filtre médian.

Dans notre cas, les rayons d'application des filtres médian et gaussien ne dépassent pas 2 pixels. Une étape de filtrage réussie permet de segmenter facilement les bulles en conservant le maximum d'information.

Un exemple des étapes de cadrage et de filtrage est présenté sur la figure 3-2. Sur cette acquisition, deux filtres ont été appliqués. En effet, la seule application du premier ne nous permettait pas de segmenter les bulles, nous avons donc appliqué un deuxième filtre, qui floute un peu plus la reconstruction mais qui permet *in fine* de segmenter les bulles.

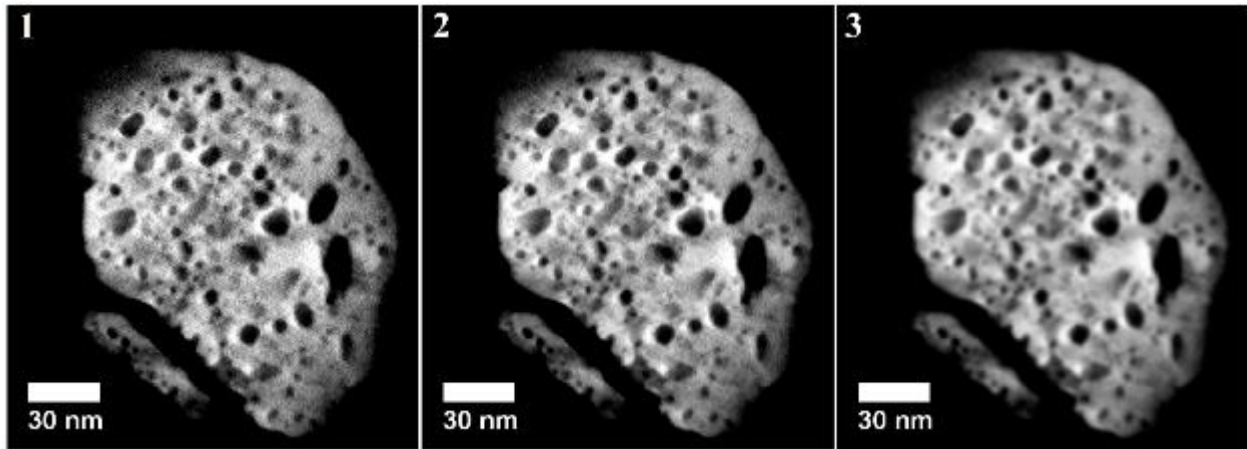


Figure 3-2 – Cadrage (1), application du filtre médian 3D (2), application du filtre gaussien 3D (3) sur une coupe de la reconstruction d'un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

I – 1) B – Segmentation

L'étape de segmentation est cruciale, puisque c'est la sélection des pixels de la reconstruction que l'on souhaite conserver. L'objectif de notre segmentation est d'isoler d'un côté les pixels de la reconstruction associés aux bulles d'hélium-3 (sombres) et de l'autre ceux associés au palladium (clairs).

Cette partition de l'information bulle/palladium peut être réalisée directement grâce aux différences de contraste pour le palladium. En effet, il constitue la totalité des pixels clairs, il est donc possible de le discriminer du reste des éléments afin d'obtenir un masque du palladium.

En revanche, sur les coupes de la reconstruction de la figure 3-2, il apparaît clairement que le contraste (sombre) des bulles est très proche de celui du fond (noir). Segmenter les bulles à partir de cette reconstruction n'est pas directement possible. Il a donc fallu trouver un moyen de différencier les bulles du fond.

I – 1) B – 1. Segmentation par contour

Une première solution consisterait à détourner le contour du grain pour segmenter les pixels sombres à l'intérieur de cette zone de l'image. Cette idée, assez intuitive, est limitée en pratique par le grand nombre de coupes constituant la reconstruction (de 100 à 400 selon les acquisitions et les cadrages). De plus, le contour du grain de palladium bouge d'une coupe à l'autre (puisque l'on le traverse). Cette sélection de contour puis de pixels sombres ne fonctionne que sur une seule coupe et doit être répétée dans chaque coupe de la reconstruction. La fastidieuse répétition de l'étape pour chaque coupe nous a conduit à envisager la segmentation différemment.

Une deuxième idée consiste à utiliser le plugin ABSnake [BOUDIER 2000]. Ce plugin repère les bords d'une zone d'intérêt par différence de contraste à partir de l'indication du centre. Il suffit donc de sélectionner les centres des bulles. Ce plugin fonctionne en 3D, et donc gère la multiplicité des coupes de la reconstruction. En revanche, cela nécessite de sélectionner en amont tous les centres des bulles avec la fonction ROI d'ImageJ (de l'acronyme anglais *Region Of Interest*) qui gère assez mal la multiplicité des zones. Cette solution nous a néanmoins permis de segmenter quelques bulles et peut être envisagée si la segmentation n'implique pas un trop grand nombre d'objets.

Enfin, tous ces tests fondés sur les contours nous ont conduits à la conclusion que la tâche s'annonçait titanesque en raison du nombre de bulles et/ou du nombre d'images.

I – 1) B – 2. Segmentation par seuillage

Nous avons considéré la suppression du fond noir afin de rendre possible une segmentation fondée sur les différences de contraste. Pour cela, nous avons utilisé la fonction « Subtract Background » d'ImageJ [CASTLE 2007]. La solution peut sembler triviale mais a posé des difficultés dans un premier temps. En effet, nous avons d'abord essayé avec l'option « dark background » (car notre fond est sombre) mais cela ne fonctionnait pas sur nos reconstructions. Nous avons fini par sélectionner la fonction « light background » (fond clair) qui nous a permis de supprimer le fond noir.

L'algorithme utilisé est appelé « rolling ball algorithm ». Son fonctionnement consiste à déterminer une valeur du fond pour chaque pixel en faisant la moyenne sur une large zone autour du pixel. Cette valeur est ensuite soustraite de l'image originale. Pour chaque acquisition, le paramètre « rolling ball radius » doit être ajusté, il correspond au rayon de la zone autour du pixel. Son ajustement est facilité grâce à la fonction de prévisualisation « *preview* » du plugin.

Après réglage, l'utilisation de cette fonctionnalité nous a permis d'éliminer le fond noir sans éliminer les bulles sur chaque coupe de la reconstruction en un seul traitement. Un exemple du résultat de ce traitement est proposé sur la figure 3-3.

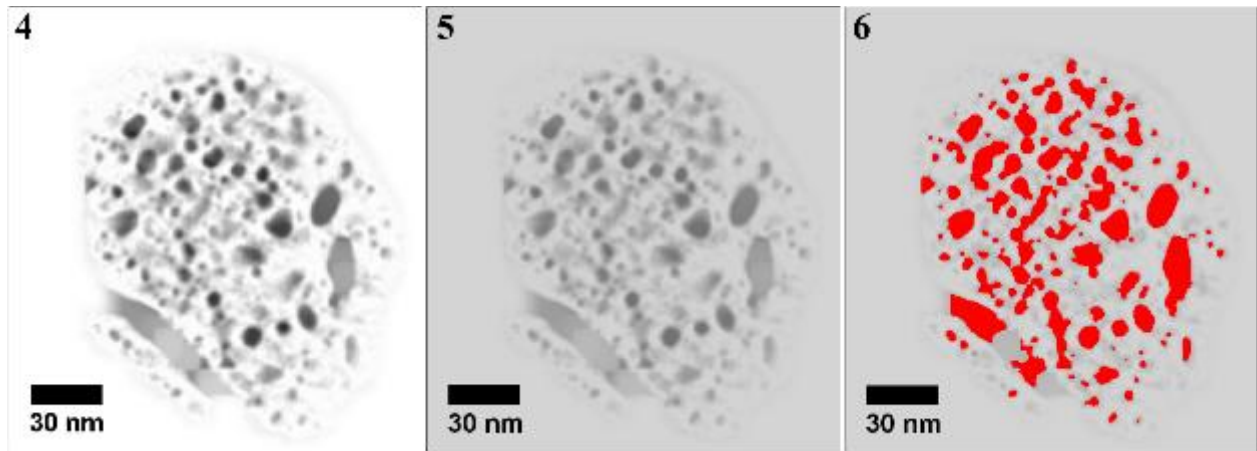


Figure 3-3 – Soustraction du fond (4), ajustement du contraste (5), seuillage des bulles en rouge (6) sur une reconstruction de l'échantillon de palladium vieilli 6,5 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

Une fois le fond noir retiré (image (4) de la figure 3-3), il est souvent nécessaire d'ajuster la luminosité et le contraste pour mettre en valeur toutes les bulles et surtout homogénéiser le plus possible le contraste du grain pour que celui-ci ne soit pas pris en compte dans le seuillage (image (5) de la figure 3-3).

Finalement, il reste à faire le seuillage (image (6) de la figure 3-3). C'est l'étape fondamentale de sélection de la gamme de contraste de pixel intégrée dans le résultat (en rouge). Quand il s'avère impossible d'isoler les bulles, il faut souvent refaire un traitement. Cela peut être un « simple » réajustement de contraste, mais cela peut également nécessiter de revenir à la première étape de filtrage. De façon générale, nous avons pu observer que quand les étapes précédentes sont réussies, l'étape de seuillage des bulles ne pose pas de difficulté majeure. La figure 3-3 illustre la réussite quasi-parfaite de la segmentation des bulles grâce au retrait du fond noir. Le masque des bulles est constitué coupe par coupe de tous les éléments colorés en rouge.

La figure 3-3 met en évidence plusieurs choses qu'il est important de noter pour la suite. D'abord, toutes les bulles ne sont pas segmentées, certaines petites bulles, de faible contraste, sont laissées de côté malgré les nombreux traitements et les nombreuses tentatives d'intégration. Ces bulles représentent la limite de la

technique de seuillage adoptée. Ensuite, *a contrario*, certaines zones de vide (comme celle entre les deux morceaux de grain de la figure 3-3) sont intégrées au seuillage des bulles. Quand ces zones sont étendues, une correction manuelle suffit à les retirer du résultat. Mais il est parfois possible que certaines très petites zones, difficiles à repérer visuellement, soient omises dans la correction manuelle. Enfin, certaines bulles très proches sont difficilement séparées.

Malgré les quelques limites que nous évoquons, la technique de seuillage par contraste précédée de la soustraction du fond est très efficace. Elle permet de segmenter facilement et rapidement la quasi-totalité des bulles. De plus, cette méthode a pu être appliquée à toutes les acquisitions que nous avons traitées.

La segmentation des bulles représentait le dernier verrou technique lié au post-traitement des données de tomographie. La solution apportée ici constitue une des dernières étapes de la démonstration de la faisabilité de la tomographie électronique sur les échantillons de palladium vieillis.

I – 1) B – 3. Post-traitement des masques

Quand le seuillage est satisfaisant, le masque des bulles (ou du grain de palladium) est retravaillé manuellement coupe par coupe pour être le plus fidèle possible à la reconstruction initiale.

En plus de la correction manuelle, nous utilisons, pour cette dernière étape de correction, des outils automatiques comme « Remove Outliers » ou « Fill Holes ». Le premier permet d'éliminer les pixels aberrants sur un contour. Il en résulte un masque des bulles plus lisse, moins pixelisé. Le second permet de remplir des trous éventuels causés par les traitements.

Nous présentons sur la figure 3-4 les résultats obtenus après le seuillage et le post-traitement des masques des bulles et du grain de palladium.

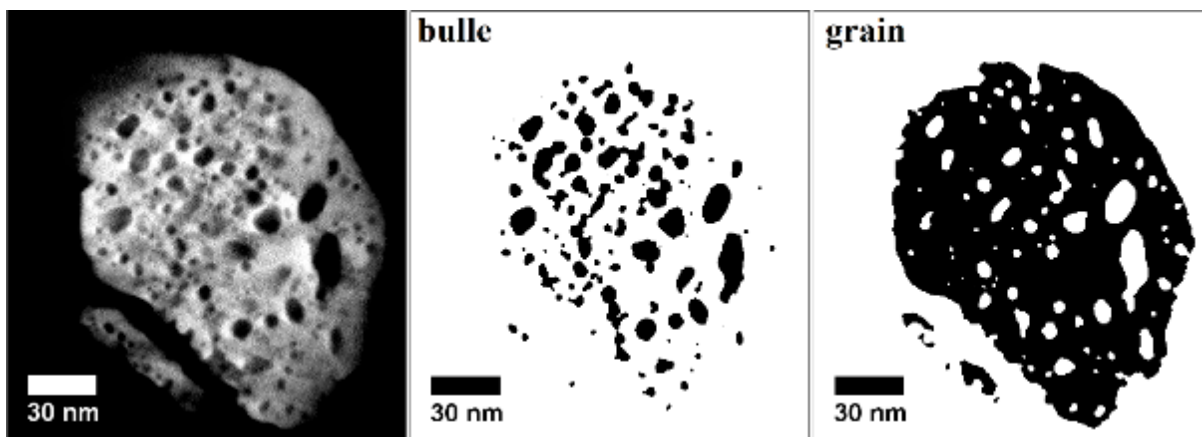


Figure 3-4 – Coupe de la reconstruction (gauche), du masque des bulles d'hélium-3 (milieu) et du masque du grain de palladium (droite) obtenus après segmentation de la reconstruction de l'échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

Les coupes des masques présentés sur la figure 3-4 reflètent bien la morphologie du matériau constitué de bulles et de palladium. La comparaison avec la coupe de la reconstruction présentée montre que les masques obtenus sont en bon accord avec la morphologie initiale. La très grande majorité des bulles est intégrée au masque et la forme du grain est fidèle à la reconstruction. Certaines bulles ne sont pas vides dans le masque du grain. Ce dernier point est lié à un compromis dans la construction du masque du grain, à savoir une représentation fidèle des contours des grains et une éventuelle perte de petites bulles.

I – 2) VISUALISATION DES VOLUMES

Quand des versions satisfaisantes du masque des bulles et du grain sont obtenues, il est alors possible de les convertir en un volume. Les multiples coupes constituant le masque sont alors combinées pour créer le rendu en volume de l'échantillon.

Cette étape de conversion masque/volume est réalisée avec le logiciel Slicer [KIKINIS 2014 « Slicer » 2010]. La figure 3-5 illustre la combinaison des coupes du masque des bulles et le modèle 3D résultant.

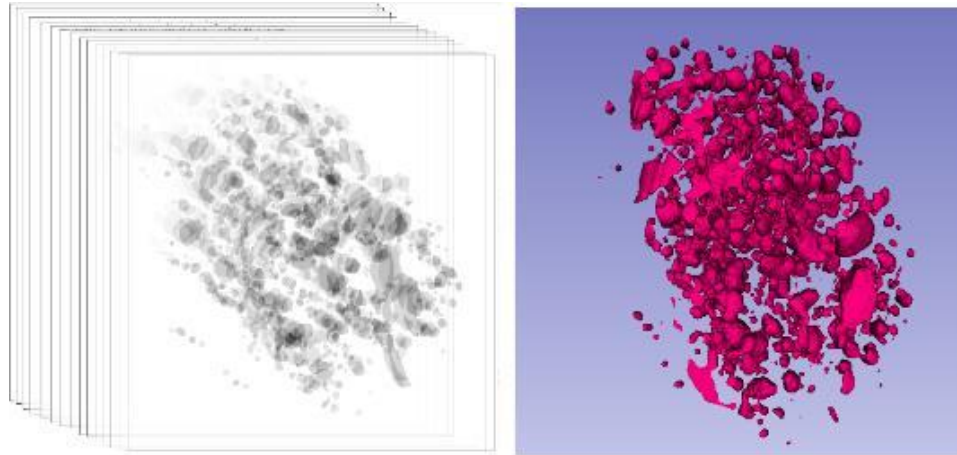


Figure 3-5 – Illustration des multiples coupes du masque des bulles (gauche) et modèle 3D du volume des bulles résultant (droite) pour un échantillon de palladium vieilli sous tritium 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

La même opération est réalisée pour le masque du palladium et la combinaison des deux modèles 3D permet d'obtenir le volume complet de l'échantillon. Un modèle 3D comprenant les bulles d'hélium-3 et le palladium est présenté sur la figure 3-6

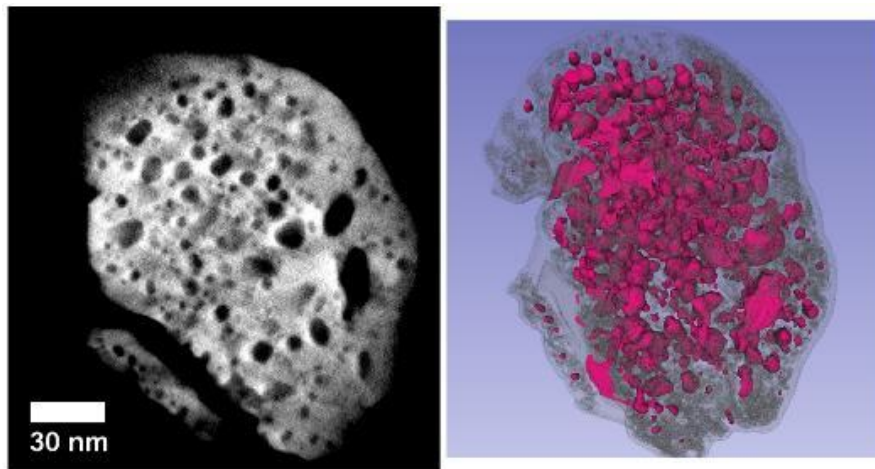


Figure 3-6 – Coupe de la reconstruction (gauche) et modèles 3D associés à la segmentation des bulles (points roses denses) et du palladium (volume gris clair) pour un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

La figure 3-6 illustre le gain apporté par le modèle 3D. Sur la reconstruction, l'échantillon n'est visible que par tranches (coupes), alors que le modèle de volume créé permet de visualiser l'ensemble du matériau. Pour chaque acquisition de tomographie et pour chaque échantillon, il a été créé, au moins un modèle 3D. Souvent plusieurs modèles ont été nécessaires avant de parvenir à un résultat satisfaisant.

Le traitement des données brutes de tomographie s’achève par l’obtention de ce modèle 3D. Nous avons donc pu démontrer la faisabilité de l’acquisition et du traitement des données de tomographie électronique sur les échantillons de palladium vieillis.

I – 3) MESURES DES INFORMATIONS EN 3D

Afin d’obtenir les données d’intérêt sur la répartition spatiale en 3D des bulles d’hélium-3, il est nécessaire d’effectuer des mesures à partir des données de tomographie traitées.

I – 3) A – Mesures des volumes des bulles

La mesure des coordonnées, volume, surface et centres des bulles est effectuée à partir du masque des bulles grâce à l’outil « 3D Manager » [OLLION 2013] du logiciel Fiji (Fiji Is Just ImageJ) [BOLTE 2006]. Les données volumiques du palladium vieilli abordées plus loin dans ce chapitre sont directement issues des résultats de l’outil 3D Manager.

I – 3) B – Mesures des distances inter-bulles

Nous rappelons ici que l’objectif premier des analyses en tomographie est la mesure de distance entre bulles voisines (distances inter-bulles). Ces valeurs font partie des données de recalage de la modélisation de la première phase du vieillissement réalisée par l’automate cellulaire (nucléation de bulles).

Pour le calcul des distances entre les bulles, la question peut sembler triviale mais nous mentionnons ici qu’il est assez surprenant de constater que peu d’outils communs (Excel, Origin, QTGrace etc...) sont adaptés pour ce type de calcul sur des données en 3D.

Une première solution utilisant l’environnement de développement RStudio [RSTUDIO TEAM 2015] a été utilisée. Quatre *packages* différents ont été testés et deux se sont révélés efficaces dans le calcul de la distance au premier voisin « FNN » [BEYGELZIMER 2019] et « spatstat » [BADDELEY 2016]. Cette solution nous a permis d’avoir une première estimation des distances inter-bulles et de vérifier que les valeurs étaient identiques d’un package à l’autre. Cependant, les formats d’entrée et de sortie des fichiers de RStudio étant très particuliers, cette solution n’était pas entièrement satisfaisante.

La deuxième solution, que nous avons finalement adoptée, est l’utilisation d’un code écrit en Fortran95 calculant les distances inter-bulles centre à centre, développé initialement pour la modélisation du vieillissement (voir chapitre 6). Ce code a été adapté pour les données expérimentales, notamment en augmentant la taille et le nombre de données admissibles. Les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus avec RStudio, la complexité des formats en moins.

Pour chaque bulle, le code évalue la distance avec chaque bulle voisine et conserve la plus faible. Le calcul des distances centre à centre est réalisé grâce aux coordonnées mesurées par « 3D Manager ». La distance calculée par le code est la distance euclidienne donnée par [1—9] :

$$D_{min} = \sqrt{(i_B - i_V)^2 + (j_B - j_V)^2 + (k_B - k_V)^2} \quad [3—1]$$

où D_{min} est la distance inter-bulles en [nm], i_B, j_B, k_B représentent les coordonnées de la bulle et i_V, j_V, k_V les coordonnées de sa voisine.

La simplicité des formats de fichiers d’entrée-sortie, la facilité d’utilisation du code Fortran95 ainsi que la possibilité de le modifier selon les besoins nous ont conduit à préférer son utilisation par rapport aux autres méthodes. Le code a donc été utilisé pour calculer toutes les distances inter-bulles des acquisitions.

II – TAILLE DES BULLES D'HÉLIUM-3

La taille des bulles d'hélium-3 peut être mesurée par microscopie électronique. Le diamètre des bulles est un facteur important dans l'étude du vieillissement et constitue une donnée de recalage dans la modélisation de la croissance des bulles (deuxième phase du vieillissement).

II – 1) MESURE DE LA TAILLE DES BULLES PAR MET

Les images TEM ont été réalisées à l'ICMPE² de Thiais. Les images sont prises par série de trois, une sous-focalisée, une au focus et une sur-focalisée [FABRE 2005]. Des échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 1,5 et 26 ans ainsi qu'un échantillon non vieilli de palladium après hydruration ont été analysés par MET au cours de ces travaux. Leurs compositions, les durées, les températures de vieillissement, leur réalimentation en tritium éventuelle ainsi que les mesures réalisées sont rassemblées dans le tableau 3-1.

Échantillons	Pd	PdHe _{0,02} *	PdHe _{0,06}	PdHe _{0,24}	PdHe _{0,30}	PdHe _{0,46}
Temps (ans)	0,0	0,5	1,5	6,5	8,5	26
Réalimentation	-	oui	non	oui	oui	non
He/Pd _{théorique}	0,00	0,02	0,06	0,24	0,30	0,46
He/Pd _{réel}	0,00	0,02	0,06	0,23	0,27	0,20
T°C	T _{amb}	T _{amb}	1 mois à -40°C puis T _{amb}	T _{amb}	T _{amb}	T _{amb}
Nombre de coupes	2	2	3	2	2	4
Nombre de séries d'images	40	20	64	45	10	100
Nombre de bulles mesurées	700	~3000	3140	3023	2448	6292

Tableau 3-1 – Liste des échantillons étudiés en MET donnant leurs compositions, durées et conditions de vieillissement sous tritium. Liste du nombre de coupes de microscopie, du nombre de séries d'images réalisées ainsi que du nombre de bulles étudiées. * Cet échantillon a été étudié en amont de cette étude et les résultats associés sont utilisés pour comparaison.

L'échantillon de palladium après hydruration permet de caractériser la microstructure du matériau après hydrogénation, sans effet du vieillissement. Les échantillons de He/Pd_{théorique}=0,06 à He/Pd_{théorique}=0,46 permettent d'étudier une gamme étendue de durée de vieillissement. Par ailleurs, l'échantillon vieilli un mois à -40°C permet d'amorcer l'étude de l'influence de la température pendant le début du vieillissement. Les ratios He/Pd sont donnés de façon théorique par He/Pd_{théorique}, valeur calculée qui tient compte du temps de vieillissement (décroissance radioactive du tritium), du chargement initial et de la réalimentation, et de façon réelle par He/Pd_{réel}, valeur mesurée en sortie de vieillissement dont la différence potentielle avec la théorie s'explique par la désorption d'hélium-3 du matériau. La valeur théorique permet de rendre compte du temps de vieillissement tandis que la valeur réelle rend compte de la quantité d'hélium-3 retenue.

II – 1) A – Échantillon non vieilli

Les acquisitions sur l'échantillon non vieilli ont été réalisées en 2019. Le matériau étudié est une poudre de palladium ayant subi plusieurs cycles d'activation et une hydrogénation suivant le protocole décrit au chapitre 2. Les images TEM sont présentées sur la figure 3-7.

² Institut de Chimie des Matériaux Paris Est

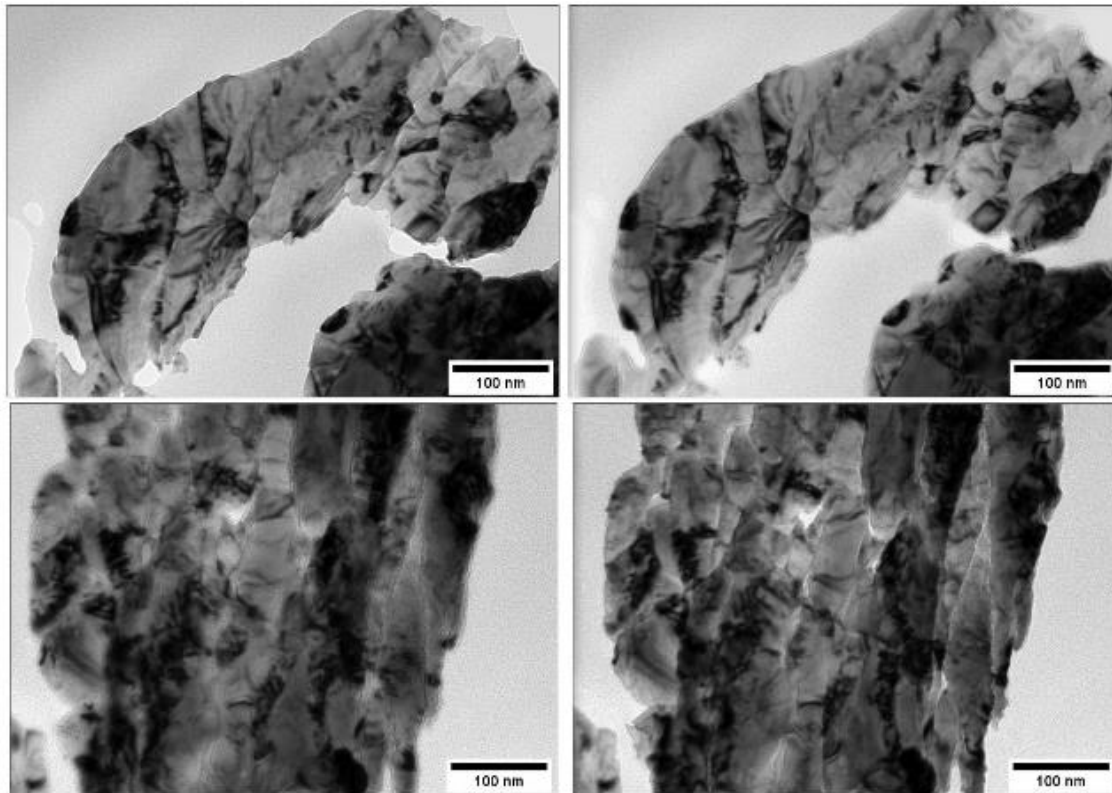


Figure 3-7 – Images TEM sous focalisées (gauche) et sur focalisées (droite) de particules de palladium après hydruration (sans hélium- 3), 1 pixel = 0,15 nm.

La figure 3-7 présente les images TEM réalisées sur des particules de palladium après hydruration. Sur ces images la morphologie de la particule est très claire et les joints de grains sont particulièrement bien visibles.

Pour environ le quart des séries d’images TEM acquises, la présence de cavités a pu être remarquée. Cette observation est illustrée sur la figure 3-8.

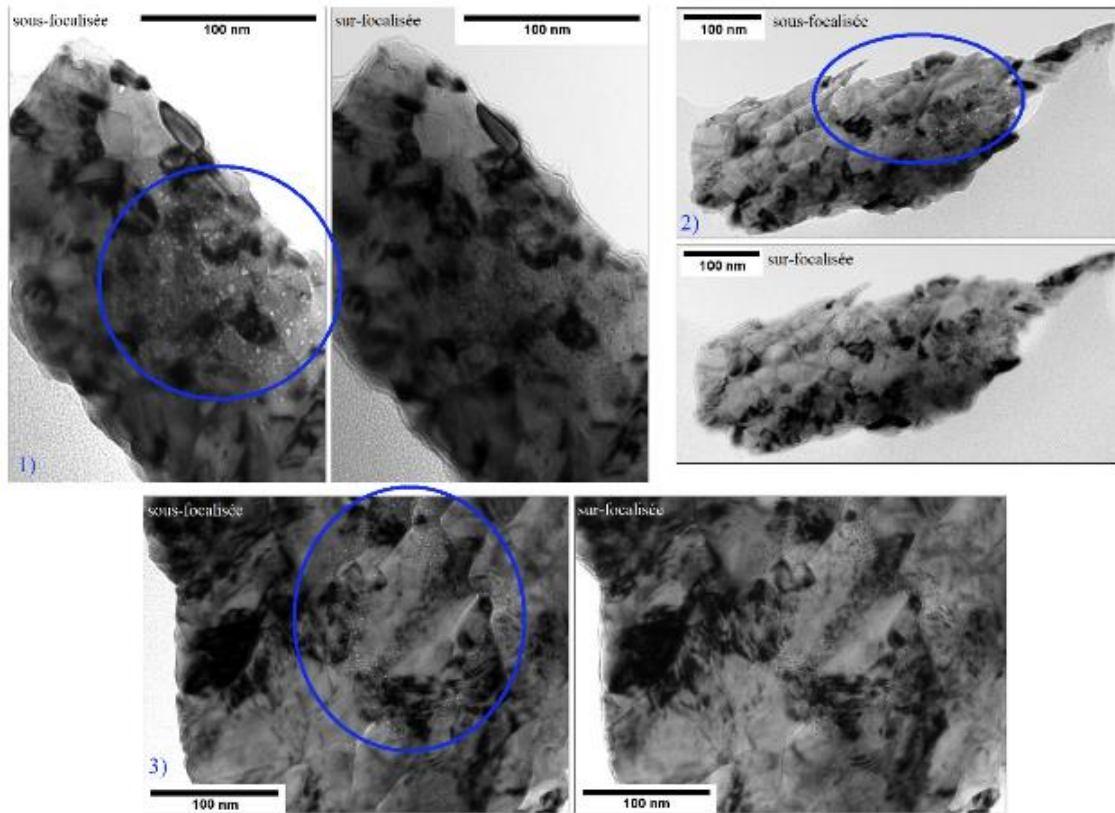


Figure 3-8 – Images TEM sous et sur-focalisées de trois particules de palladium après hydruration (sans hélium-3), série n°1 : 1 pixel=0,07 nm, série n°2 : 1 pixel=0,15 nm, série n°3 : 1 pixel=0,09 nm. Les cercles bleus soulignent les zones présentant des cavités.

La figure 3-8 présente trois particules de palladium après hydruration dans lesquels il est possible d’observer la présence de cavités nanométriques. Ce phénomène, apparu sur un quart des images réalisées, est systématiquement très localisé, sous forme d’amas et ne s’étend pas à la totalité de la particule métallique.

Les diamètres ont été mesurés sur 700 cavités. La distribution de taille est de type log-normal, centrée sur 2,2 nm et comprise entre 1,0 et 5,0 nm. Comme nous le verrons dans la suite de ce paragraphe, ces valeurs sont proches de ce qui peut être observé pour les nano-bulles d’hélium-3 dans les échantillons vieillis sous tritium.

Quelques cavités de l’échantillon ont été étudiées en spectroscopie de perte d’énergie et ne présentent aucun pic caractéristique attribué à l’hydrogène ou à l’hélium. Une étude antérieure avait établi la présence résiduelle de chlore associée à des cavités après la synthèse des poudres de palladium. La présence de ces cavités peut donc être imputée au procédé de synthèse des poudres obtenues par précipitation à partir d’une solution de PdCl_2 . L’étude de cet échantillon non hydruré semble confirmer que la présence de ces cavités n’est pas un effet de l’hydrogénation mais est intrinsèque à la poudre de palladium utilisée.

II – 1) B – Échantillon He/Pd_{théorique}=0,06

Pour l’échantillon de palladium vieilli 1,5 ans sous tritium (He/Pd=0,06), les images TEM, ont été réalisées sur trois coupes différentes. Cet échantillon présente la particularité d’avoir vieilli à froid (-40°C) pendant un mois avant de poursuivre un vieillissement à température ambiante. La mesure du diamètre des bulles a été réalisée sur 3140 bulles réparties sur 64 images. Deux d’entre elles sont proposées sur la figure 3-9.

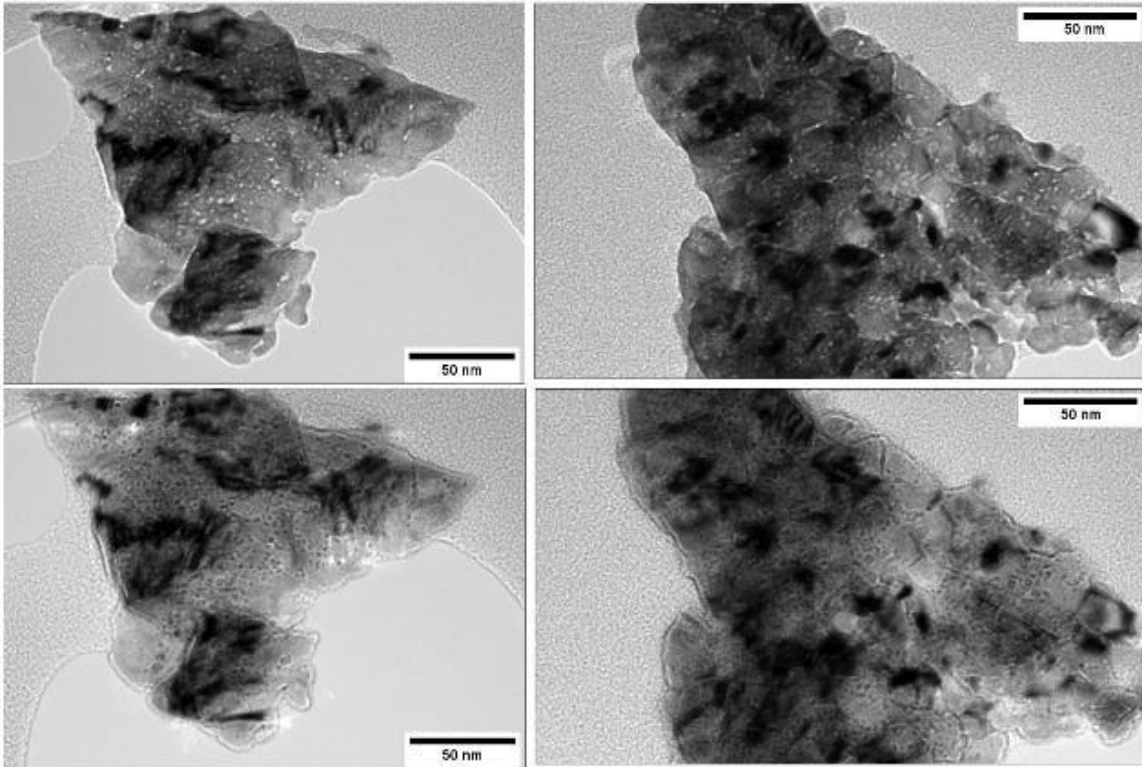


Figure 3-9 – Images TEM sous focalisées (haut) et sur focalisées (bas) de deux particules de palladium vieilli sous tritium 1,5 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,06$).

Sur les images sous focalisées de la figure 3-9, la présence de nano-bulles d’hélium-3 est mise en évidence par les points blancs et sur les images sur-focalisées par les points sombres. La morphologie de la particule de palladium est moins claire que pour l’échantillon de palladium après hydruration. En particulier, les joints de grains sont peu visibles. Pour cet échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,06$, les bulles sont réparties de façon homogène dans le grain de palladium vieilli et semblent avoir des tailles similaires.

La figure 3-10 compare la répartition des diamètres des bulles d’hélium-3 de l’échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,06$ à celle de l’échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,02$. Ces deux échantillons ont des temps de vieillissement assez proches, inférieurs à 2 ans, et la comparaison des deux permet d’initier l’étude de l’influence de la température pendant le premier mois de vieillissement. La température pendant le premier mois de vieillissement est de 25°C pour $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,02$ et de -40°C pour $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,06$.

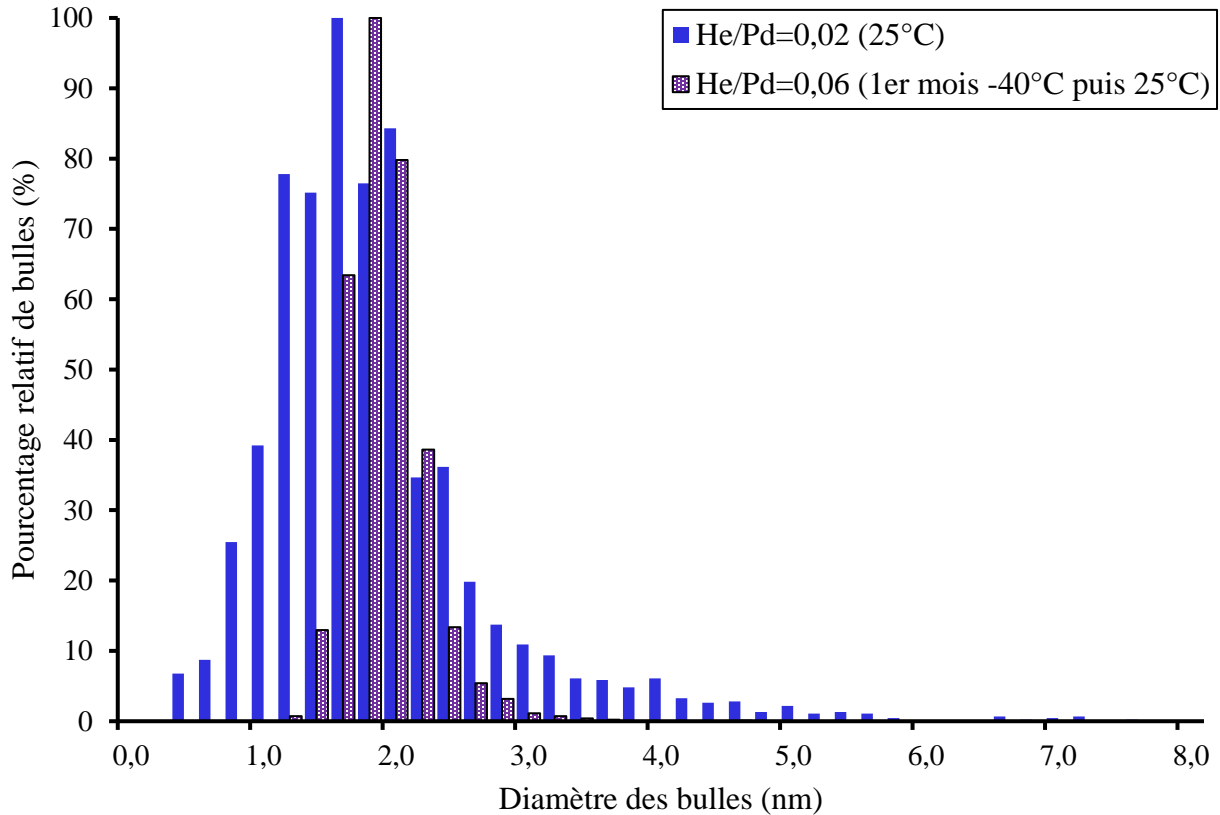


Figure 3-10 – Histogrammes des diamètres des bulles des échantillons de palladium vieillis sous tritium 6 mois ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$) et 1,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,06$) mesurés par MET avec 0,2 nm/classe.

La figure 3-10 montre que la distribution de diamètre des bulles est de type log-normal pour les deux échantillons. La figure 3-10 indique également que :

- Pour $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$, la répartition atteint son maximum à 1,6 nm
- Pour $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,06$, la répartition atteint son maximum à 1,8 nm

Les tailles des bulles des deux échantillons sont donc assez similaires. Les bulles semblent légèrement plus grandes pour $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,06$, cependant compte-tenu de la résolution spatiale ($\sim 0,1$ nm) et de la particularité de l'information récoltée en microscopie, l'écart de 0,2 nm semble peu significatif.

En revanche, sur la figure 3-10 la répartition de taille des bulles est notablement moins étendue pour $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,06$ (entre 1,2 et 5,0 nm) que pour $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$ (entre 0,4 et 7,6 nm). Les plus petites bulles ($\varnothing < 1$ nm) ne sont pas retrouvées dans l'échantillon $\text{He/Pd}=0,06$. L'absence des petites bulles peut-être un effet de la température qui diminue le coefficient de diffusion de l'hélium ou un effet de vieillissement (croissance). Pour exclure l'effet du vieillissement et isoler l'effet de la température, deux échantillons identiques ayant vieilli à chaud et à température ambiante viendront compléter ces mesures à la suite de ces travaux.

II – 1) C – Échantillons $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ et $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$

Pour les échantillons $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ et $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$, les acquisitions d'images ont débuté en amont de cette étude et ont été poursuivies au cours de ces travaux. Une partie des images TEM analysées au cours de ces travaux est présentée sur la figure 3-11.

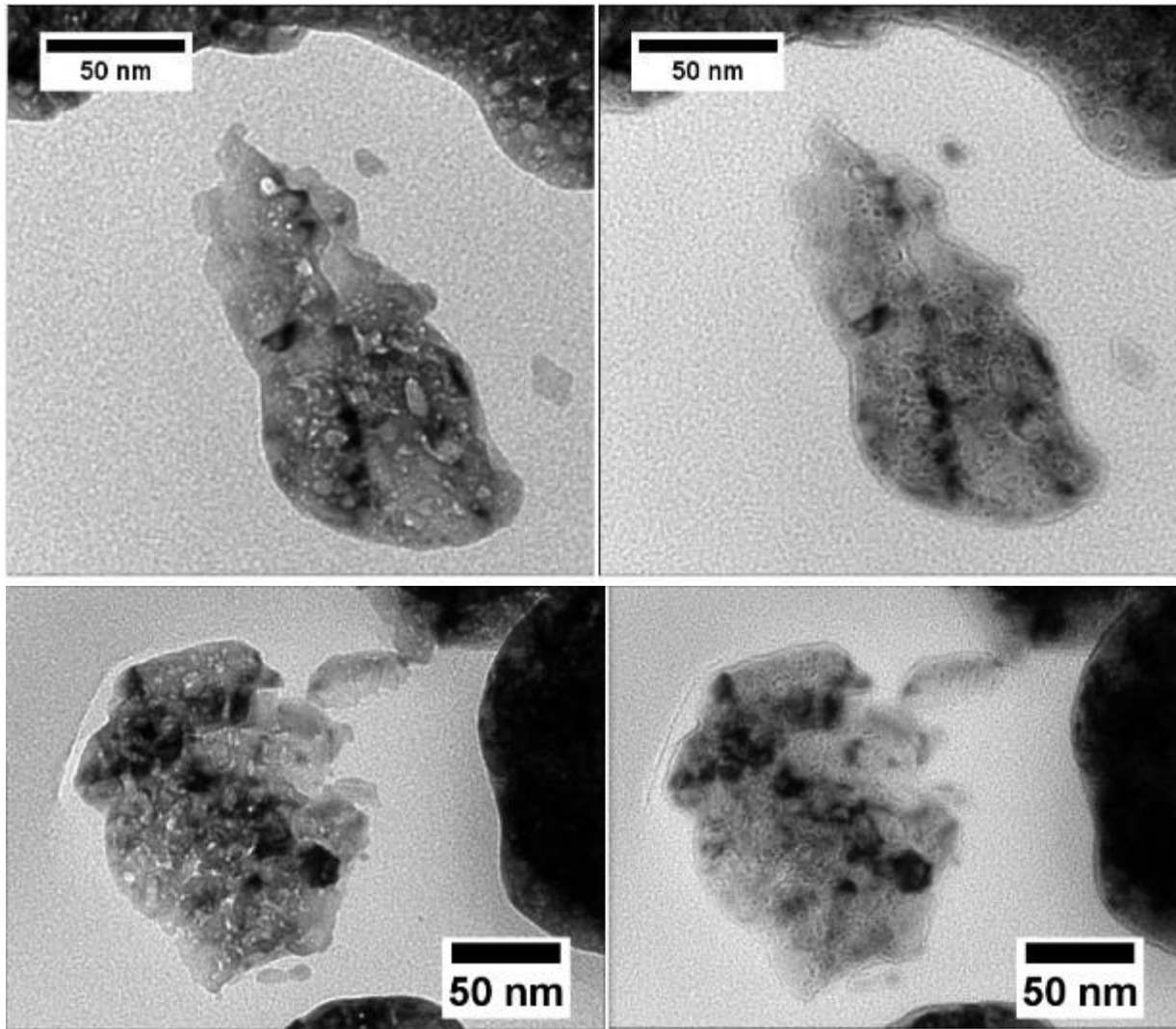


Figure 3-11 - Images TEM sous focalisées (gauche) et sur focalisées (droite) de particules de palladium vieilli sous tritium 8,5 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,30$ en haut) et 6,5 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ en bas).

La figure 3-11 représente les images TEM de deux échantillons de palladium vieillis pendant plus de six ans sur lesquelles on peut identifier clairement les nano-bulles d'hélium-3. Les diamètres des cavités semblent plus importants et plus inhomogènes que ceux observés sur les échantillons plus jeunes (< 2 ans).

La figure 3-12 représente les distributions des diamètres des bulles, de type log-normal, pour les deux échantillons $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ et $0,30$ ainsi que pour un échantillon plus jeune ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,02$) à titre de comparaison.

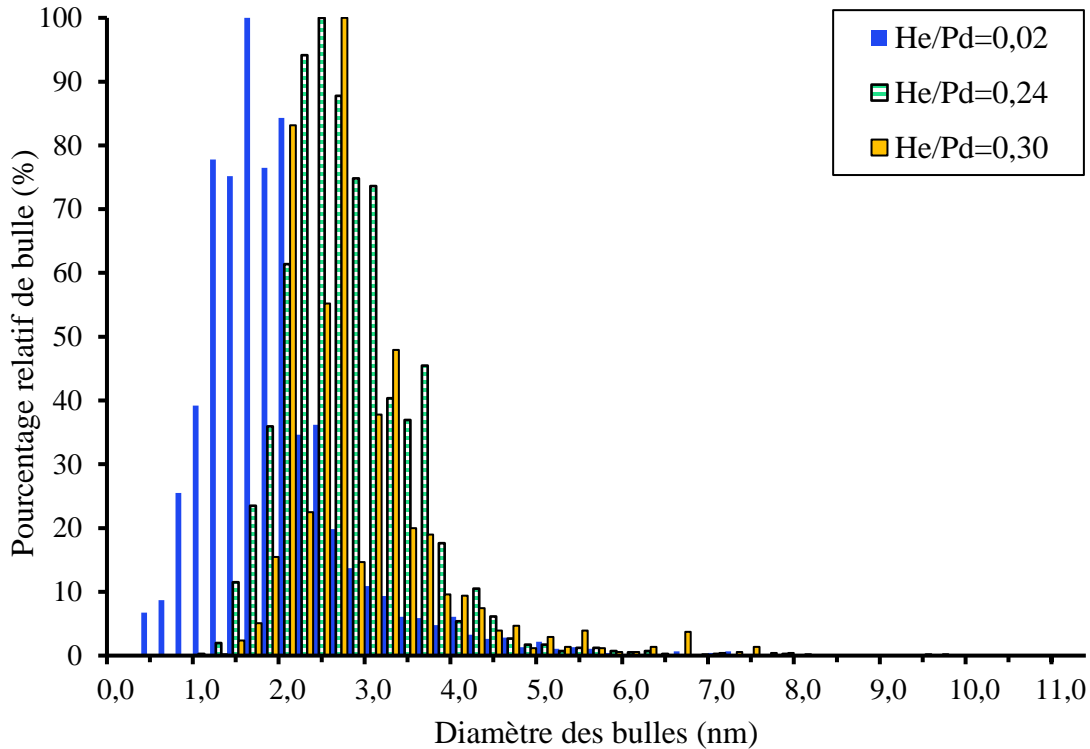


Figure 3-12 – Histogrammes des diamètres des bulles des échantillons de palladium vieillissés sous tritium entre 6 mois et 8,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$, $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ et $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$) mesurés par MET avec 0,2 nm/classe.

La figure 3-12 indique que :

- Pour $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$, la répartition atteint son maximum à 2,4 nm
- Pour $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$, la répartition atteint son maximum à 2,6 nm

La figure 3-12 montre que les répartitions des diamètres des nano-bulles des deux échantillons vieillissés plus de six ans sont presque identiques compte-tenu de la résolution spatiale ($\sim 0,1$ nm). La comparaison avec l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$ (maximum atteint pour 1,6 nm) montre que les diamètres des bulles ont augmenté après les six premiers mois de vieillissement.

Les distributions de tailles de bulles des deux échantillons vieillissés plus de six ans sont comprises entre 1,0 et 8,0 nm. Il a été remarqué un nombre important de grandes bulles ($\varnothing > 3$ nm) au sein de ces deux échantillons. Pour les échantillons vieillissés plus de 6 ans, on note également l'absence de petites bulles ($\varnothing < 1,5$ nm), qui au contraire forment une grande partie de la population de bulles de l'échantillon vieilli quelques mois. Ce résultat est une conséquence de la croissance des bulles pendant le vieillissement.

II – 1) D – Échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$

Plus de 300 images (100 séries) TEM ont été réalisées sur l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$. Étant le seul échantillon caractéristique de la dernière phase du vieillissement (désorption d'hélium), cet échantillon a bénéficié de deux fois plus d'analyses TEM que les échantillons plus jeunes. La première série de mesure a été effectuée sur 3253 bulles, la deuxième sur 3039 bulles. Les résultats sont présentés sur la figure 3-13.

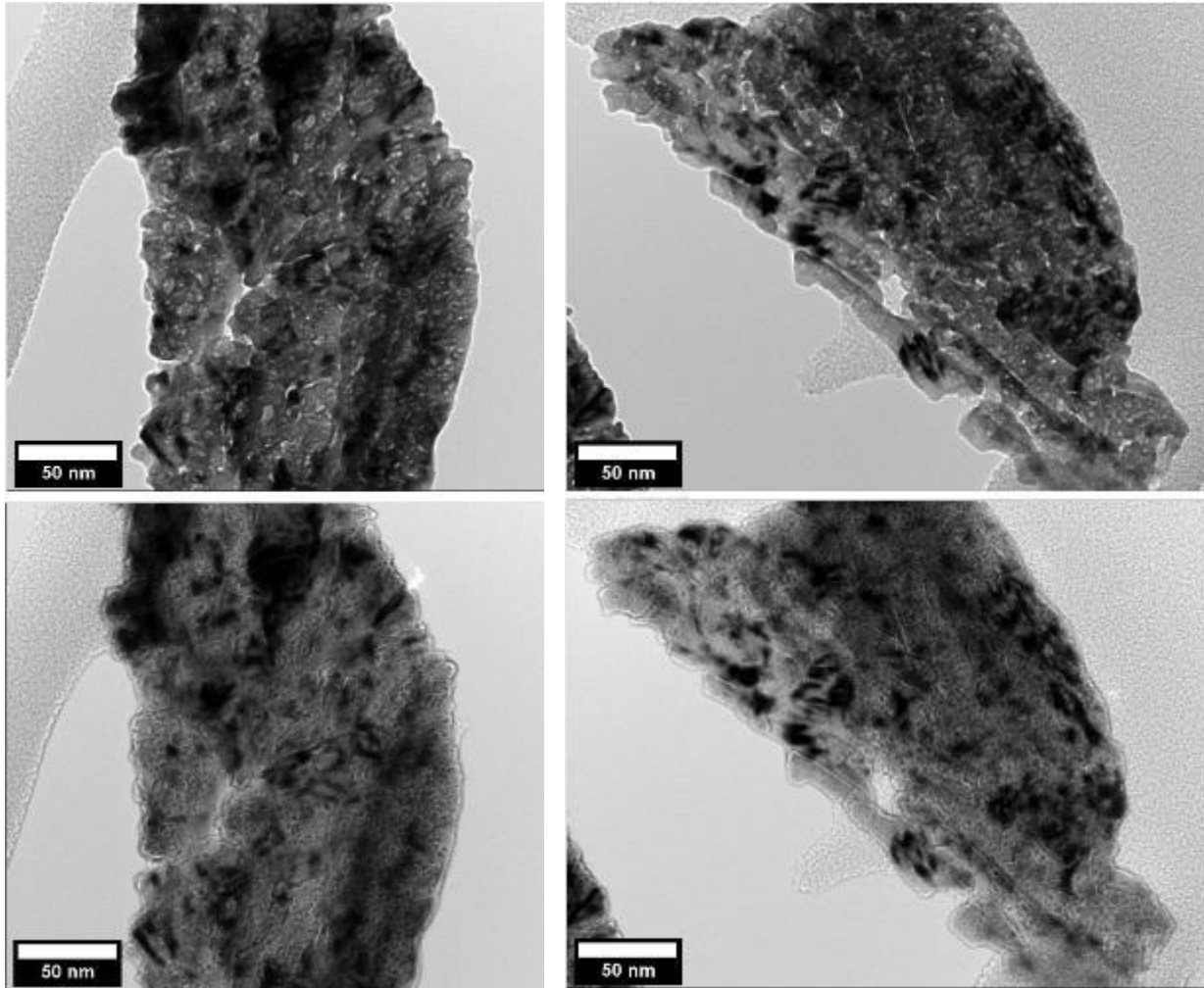


Figure 3-13 – Images TEM sous focalisées (haut) et sur focalisées (bas) de deux particules de palladium vieilli sous tritium pendant 26 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$).

La figure 3-13 montre pour la première fois des particules de palladium vieillis sous tritium ayant atteint la dernière phase du vieillissement, la désorption massive d'hélium-3. Les bulles d'hélium-3 sont identifiables par les points blancs sur les images sous-focalisées. La répartition ainsi que les diamètres des bulles sont homogènes dans l'échantillon.

Il est possible d'identifier quelques craquelures et des trous dans les particules présentés sur la figure 3-13. Ce phénomène a été plus amplement étudié grâce à l'imagerie HAADF qui permet de s'affranchir du contraste de diffraction. Les images HAADF sont présentées sur la figure 3-14.

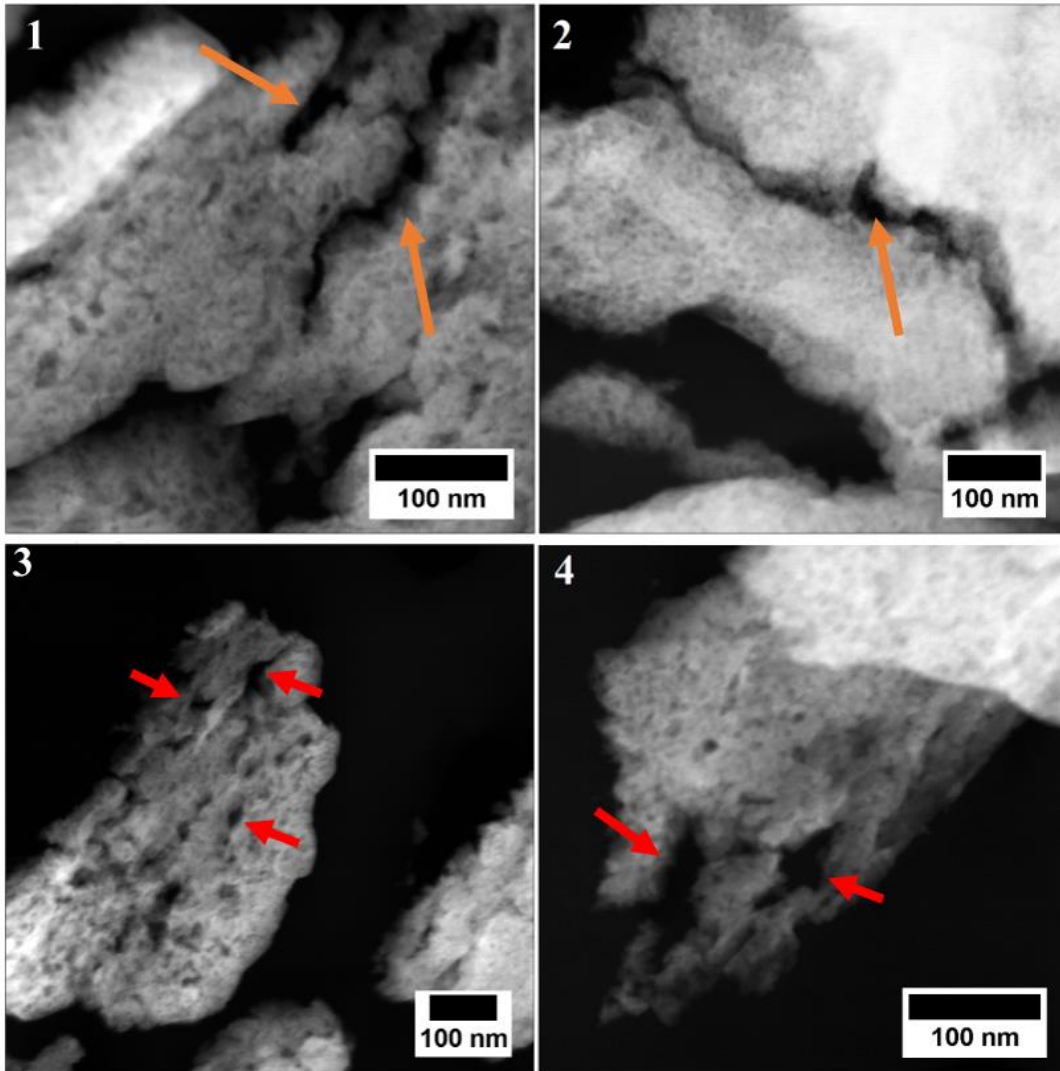


Figure 3-14 – Images HAADF de plusieurs particules de palladium vieilli sous tritium pendant 26 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$).

Les images présentées sur la figure 3-14 sont issues de trois coupes de microscopie différentes et illustrent la présence de fractures et de trous dans le palladium. Les fractures (images 1 et 2 sur la figure 3-14) sont visibles sur les images HAADF sous forme de zébrures noires dans le palladium dont le contraste est gris clair. Sans être observées systématiquement, nous avons remarqué la présence de craquelures, parfois de petites tailles (dizaines de nanomètres) parfois de tailles suffisamment importantes pour fissurer le grain. Les images 3 et 4 de la figure 3-14 mettent en évidence la présence de trous dans les particules de palladium.

Ces fractures et ces trous semblent découler du phénomène de vieillissement et plus particulièrement de la présence de bulles d'hélium-3. La présence de grandes bulles en nombre important entraîne une fragilisation du métal qui peut être à l'origine de ces fractures.

La figure 3-15 représente les distributions de diamètres des bulles, de type log-normal, pour l'échantillon vieilli 26 ans ainsi que pour deux échantillons plus jeunes ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,02$ et $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) pour comparaison.

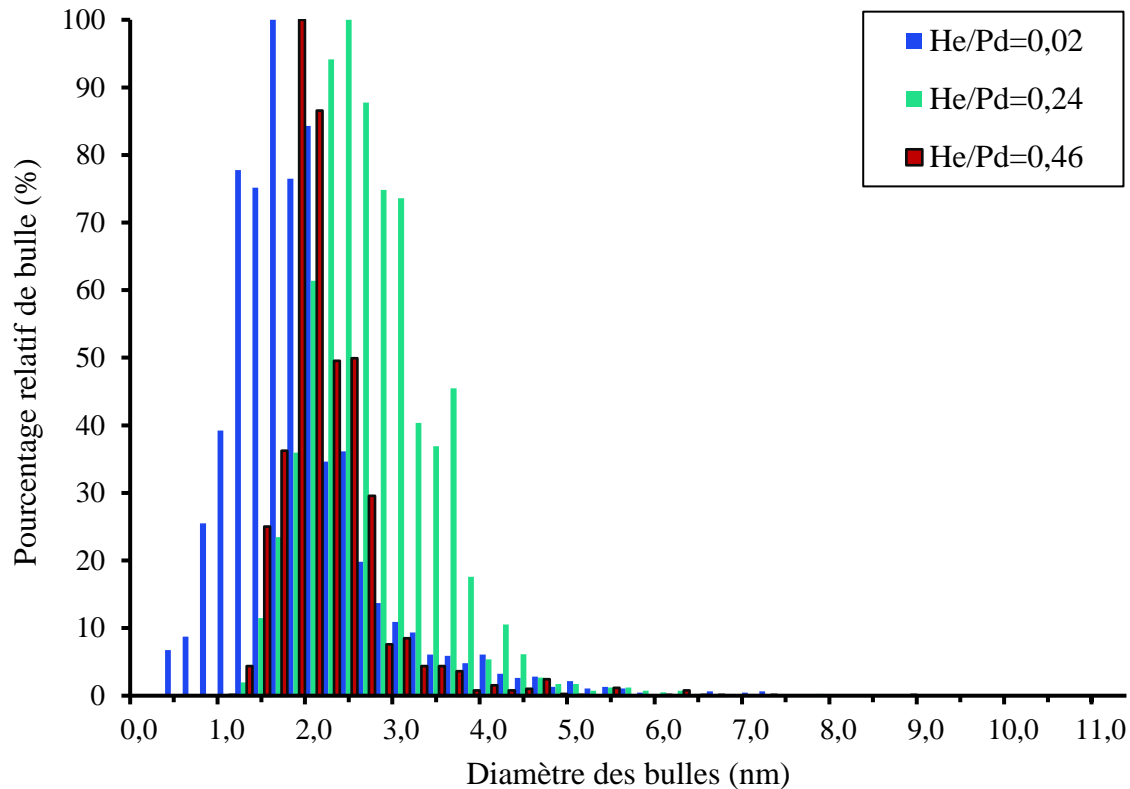


Figure 3-15 – Histogrammes des diamètres des bulles des échantillons de palladium vieillis sous tritium 6 mois ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$), 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) et 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) mesurés par MET avec 0,2 nm/classe.

La figure 3-15 indique que pour l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$, la répartition de type log-normal des diamètres des bulles atteint son maximum à 2,0 nm. La comparaison avec l'échantillons vieilli 6,5 ans montre que la poursuite du vieillissement jusqu'à vingt-six ans n'engendre pas d'augmentation supplémentaire du diamètre des bulles. Ainsi, la distribution de taille de bulles de l'échantillon vieilli 26 ans sous tritium se situe entre celle de l'échantillon vieilli 6 mois et celle de l'échantillon vieilli 6,5 ans.

Il peut être noté que dans cet échantillon longuement vieilli, la répartition compte peu de très petites bulles ($\varnothing < 1$ nm) ou de très grandes bulles ($\varnothing > 4$ nm). Cette mesure montre d'une part que la croissance, même légère, des bulles s'arrête et d'autre part que les plus petites et plus grandes cavités ne sont plus visibles dans l'échantillon. Des craquelures ayant parfois été remarquées, il est envisageable que les très grandes bulles aient engendré des fractures du matériau et qu'elles ne soient donc plus comptabilisées comme des cavités. Pour valider cette dernière hypothèse il pourrait être intéressant de mesurer la granulométrie de l'échantillon pour déterminer une évolution éventuelle avec le vieillissement. Quant aux plus petites bulles, il est possible qu'avec le temps et la formation continue d'hélium-3 par désintégration du tritium, elles aient toutes atteint une taille « d'équilibre » proche de 2 nm.

II – 1) E – Bilan MET sur la taille des bulles

Les distributions de tailles de bulles d'hélium-3 des quatre échantillons de palladium vieillis sous tritium étudiés en MET ($0,06 \leq \text{He/Pd}_{\text{théorique}} \leq 0,46$) sont rassemblés sur la figure 3-16. Les distributions de tailles de bulles de deux échantillons analysés hors du cadre de cette étude ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$ et $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,17$) sont également ajoutés pour comparaison car leurs durées de vieillissement complètent ces travaux.

Toutes les distributions de tailles des bulles ont été ajustées avec une fonction log-normale, précisée par l'équation [3—2].

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi wx}} e^{-\left(\frac{\ln\left(\frac{x}{x_c}\right)}{2w^2}\right)^2} \quad [3—2]$$

où y_0 (décalage), A (amplitude), w (écart-type) et x_c (paramètre fonction de l'espérance et de l'écart-type) sont les constantes de la fonction ajustées sur les données expérimentales, y est le pourcentage de bulles et x le diamètre des bulles en [nm].

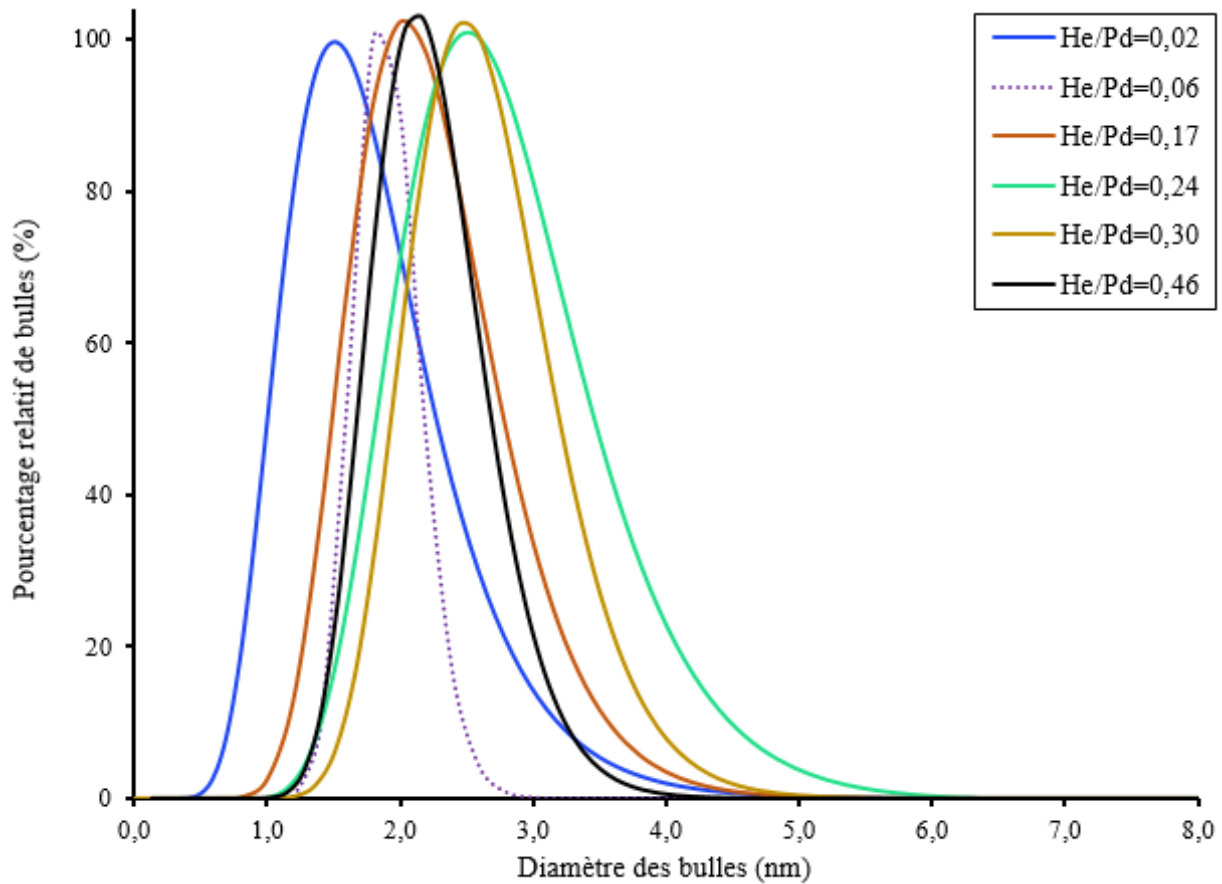


Figure 3-16 – Ajustement log-normal des distributions de tailles de bulles mesurées par MET pour des échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}$ de 0,02 à 0,46).

La figure 3-16 met en évidence le fait que les distributions de tailles des bulles sont assez proches et toutes de type log-normal malgré les différentes durées de vieillissement. Les caractéristiques des ajustements log-normaux sont rassemblés dans le tableau 3-2.

Échantillon	PdHe _{0,02}	PdHe _{0,06}	PdHe _{0,17}	PdHe _{0,24}	PdHe _{0,30}	PdHe _{0,46}
∅ au maximum (nm)	1,5	1,8	2,0	2,4	2,4	2,0
Largeur à mi-hauteur (nm)	1,3	0,6	1,3	1,6	1,2	1,0
∅ moyen (nm)	1,8	1,9	2,3	2,8	2,7	2,2
Écart-type (nm)	0,7	0,3	0,6	0,8	0,6	0,4

Tableau 3-2 – Diamètre au maximum, moyen, écart-type et largeur à mi-hauteur des ajustements log-normaux des distributions des diamètres de bulles des échantillons de palladium vieillis entre 6 mois et 26 ans.

Pour analyser la seule influence du vieillissement sur la croissance des bulles, il faut retirer de l’analyse l’échantillon vieilli à froid ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,06$) et celui ayant atteint le dernier stade du vieillissement ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) car la désorption d’hélium pourrait influencer les conclusions sur la croissance des nano-bulles d’hélium-3.

Nous gardons donc pour cette analyse les échantillons vieillis 6 mois ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$) ; 5,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,17$) ; 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) et 8,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$). Les ajustements montrent que le maximum de la distribution de tailles des bulles augmente modérément de 1,5 nm à 2,4 nm en huit ans de vieillissement sous tritium. Pendant la phase de croissance, le diamètre des bulles augmente et semble se stabiliser autour de 2,5 nm. L’augmentation modérée de diamètre peut interpeler mais elle représente en volume de bulle un facteur 4. Les diamètres moyens et au maximum des distributions sont assez proches, ce qui est en accord avec les tendances quasi-gaussiennes des distributions observées sur la figure 3-16.

Par ailleurs, cette étude MET nous a permis, pour la première fois, d’observer un échantillon ayant atteint le stade de désorption d’hélium-3. Pour l’échantillon vieilli 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$), la répartition des diamètres des bulles est légèrement décalée par rapport à celles des échantillons vieillis quelques années. L’ajustement log-normal atteint son maximum à 2,0 nm. Les bulles ont une répartition de tailles moins étendue que celles des échantillons vieillis entre 5,5 et 8,5 ans. Cette homogénéisation et (légère) diminution de la taille des bulles, plutôt surprenante au premier abord, a d’abord été confirmée par une deuxième campagne de mesures MET. Cette convergence du diamètre des bulles vers 2 nm peut être considérée comme une potentielle taille « d’équilibre » des bulles. Cet échantillon, unique en son genre, sera plus amplement analysé pour améliorer la caractérisation de sa microstructure.

Enfin, l’échantillon vieilli un mois à -40°C constitue l’amorce d’une étude sur l’influence de la température (donc du coefficient de diffusion de l’hélium-3) au début du vieillissement. La répartition de la taille des bulles obtenues est plus restreinte que pour l’échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$ (vieilli à température ambiante). Ce résultat sera à confronter à ceux qui seront obtenus sur son homologue vieilli à haute température (un mois à 100°C) pour valider l’influence du coefficient de diffusion de l’hélium-3 sur la densité des bulles formées.

II – 2) MESURE DE LA TAILLE DES BULLES PAR TOMOGRAPHIE

La taille des nano-bulles d’hélium-3 dans le palladium vieilli sous tritium peut également être mesurée grâce aux données obtenues par tomographie électronique. Les trois campagnes d’acquisitions de tomographie ont été réalisées à l’IPCMS³ de Strasbourg grâce au soutien du réseau METSA⁴ en 2018, 2019 et 2020.

³ Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

⁴ Réseau national de Microscopie Électronique en Transmission et Sonde Atomique soutenu par le CNRS et le CEA

II – 2) A – Acquisitions d'images et choix d'échantillons

Le choix des échantillons qui ont pu être analysés en tomographie a été conditionné par leur disponibilité et motivé par la volonté d'acquérir des données pour chaque grande étape du vieillissement. Plusieurs échantillons ont été analysés dont du palladium après hydruration, témoin de l'état du matériau avant le vieillissement. Des matériaux vieillis entre 6 mois et 26 ans sous tritium ont ensuite été analysés dont un échantillon peu vieilli ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$), un échantillon de vieillissement intermédiaire ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,17$), deux échantillons de vieillissement avancé ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}} > 0,20$) et un échantillon ayant atteint le dernier stade de vieillissement ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$).

La composition, les durées et les conditions de vieillissement, le nombre d'acquisitions réalisées ainsi que le nombre de bulles analysées pour chaque échantillon sont rassemblés dans le tableau 3-3.

Échantillons	PdH	PdHe _{0,02}	PdHe _{0,17}	PdHe _{0,24}	PdHe _{0,30}	PdHe _{0,46}
Temps (an)	0	0,5	5,5	6,5	8,5	26
Réalimentation	-	oui	non	oui	oui	non
He/Pd _{théorique}	0,00	0,02	0,17	0,24	0,30	0,46
He/Pd _{réel}	0,00	0,02	0,16	0,23	0,27	0,20
Nombre d'acquisitions	3	3	4	5	4	2
Nombre de bulles	0	3260	2591	1917	2131	2154

Tableau 3-3 – Composition, nombre d'acquisitions et nombre de bulles analysées pour chaque échantillon en tomographie.

Le tableau 3-3 met en évidence le fait que, pour certains échantillons, le nombre de bulles analysées est relativement éloigné des 3000 que nous avons établies comme nécessaires aux études MET. Ce faible nombre de bulles analysées peut résulter d'un petit nombre d'acquisitions ($\text{He/Pd}=0,46$) et/ou de la petite taille du grain analysé ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$). Les contraintes techniques (voir chapitre 2) conditionnant le choix du grain pour les mesures de tomographie électronique ne nous permettent pas d'anticiper ce problème de nombre de bulles.

Les données du tableau 3-3 permettent de jauger la représentativité des résultats de tomographie décrits dans la suite de ce chapitre. Dans la suite, la taille des bulles déterminée par tomographie est donnée échantillon par échantillon et comparée aux études MET conventionnelles.

II – 2) B – Échantillon non-vieilli

Si le palladium après hydruration a été caractérisé par tomographie, il n'a pas été retrouvé de cavité au sein des trois particules analysées. Un exemple d'acquisition, de reconstruction et de modèle 3D est présenté sur la figure 3-17.

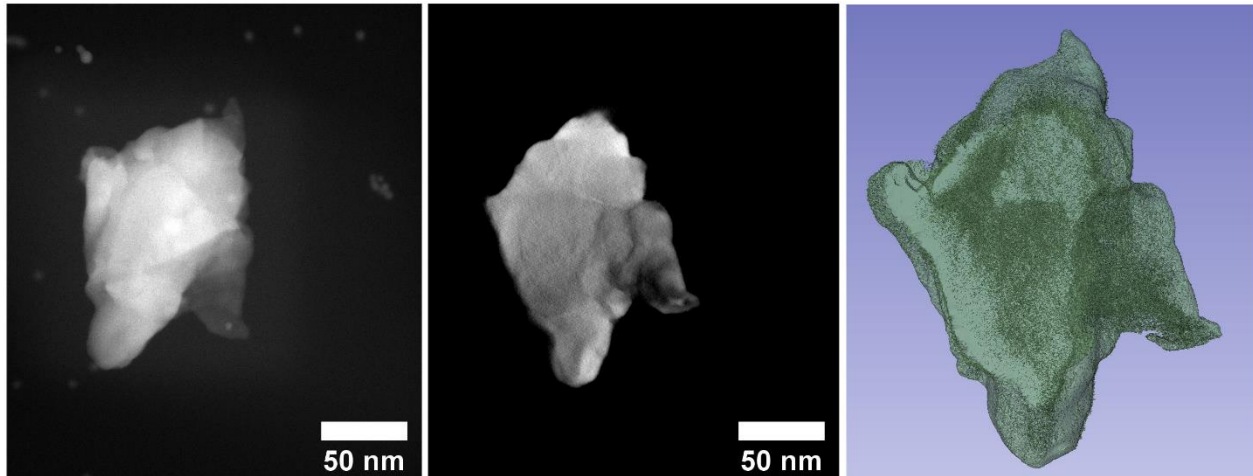


Figure 3-17 – Image HAADF (gauche), reconstruction (milieu) et modèle 3D (droite) d'une particule de palladium après hydratation.

L'absence de cavités dans l'échantillon présenté sur la figure 3-17 n'est pas en contradiction avec l'étude MET-2D que nous en avons fait puisque nous constatons la présence de cavités sur environ un quart des grains. Les cavités de ce matériau ne sont donc pas intégrées aux résultats de tomographie.

II – 2) C – Échantillon He/Pd_{théorique}=0,02

Ce premier échantillon de palladium a été vieilli sous tritium pendant 6 mois, il représente donc l'état du matériau en début de vieillissement. Les acquisitions qui ont pu être réalisées sont rassemblées dans le tableau 3-4.

Acquisition	1*	2*	3*
Nombre de bulles	2100	984	176
Diamètre au maximum de la distribution (nm)	1,0	2,0	1,0
Résolution (1 pixel =)	0,34 nm	0,34 nm	0,22 nm
Angles de tilt	+64°/-66°	-62°/+61°	+60°/-60°

Tableau 3-4 - Diamètre au maximum des distributions de tailles de bulles et paramètres des mesures pour les trois acquisitions de tomographie électronique de l'échantillon de palladium vieilli sous tritium He/Pd_{théorique}=0,02 (*avec nanobilles d'or).

Le tableau 3-4 met en évidence une variation du maximum de la répartition de diamètre des bulles, fonction de l'acquisition de tomographie considérée (donc du grain de palladium vieilli étudié). La figure 3-18 présente la distribution de diamètres de bulles globale mesurée par MET et par tomographie.

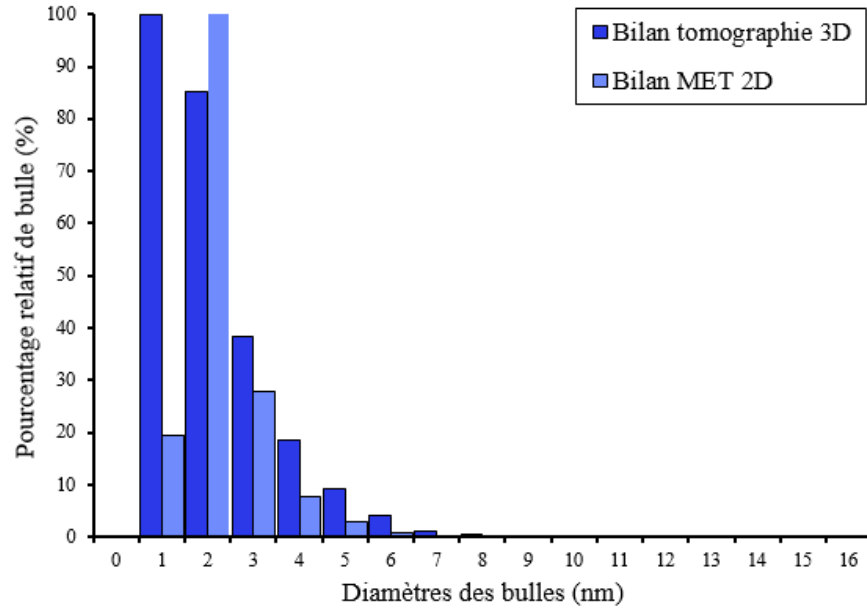


Figure 3-18 – Histogrammes des diamètres des bulles mesurés par MET et par tomographie pour l'échantillon de palladium vieilli sous tritium 6 mois ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,02$) avec une classe=1,0 nm.

La figure 3-18 met en évidence un bon accord entre les distributions de tailles de bulles mesurées par MET et par tomographie. La répartition de diamètre des bulles atteint son maximum à 2,0 ($\pm 0,2$) nm en MET et à 1,0 ($\pm 0,5$) nm en tomographie. Un décalage léger, compte tenu des incertitudes, entre les deux distributions est visible. Grâce au grand nombre de bulles impliqué dans les deux études, il semble peu probable que ce faible décalage soit un effet de représentativité. En revanche, il est possible que la présence plus importante de petites bulles en tomographie soit un effet dû à la technique de mesure. La résolution spatiale des études est proche, mais en tomographie, 70 images sont prises sur un grain (au lieu d'une seule en MET). Il est alors possible qu'une petite bulle ($\varnothing < 1$ nm) que l'on manquerait en MET, soit plus facilement détectée en tomographie du fait de sa redondance sur les images.

II – 2) D – Échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,17$

Cet échantillon de palladium a été vieilli sous tritium pendant 5,5 ans, il présente donc une durée de vieillissement intermédiaire. Les acquisitions réalisées sur cet échantillon sont rassemblées dans le tableau 3-5.

Acquisition	1	2	3	4*
Nombre de bulles	395	1208	368	620
Diamètre au maximum de la distribution (nm)	2,0	2,0	2,0	2,0
Résolution (1 pixel =)	0,45 nm	0,45 nm	0,34 nm	0,34 nm
Angles de tilt	+72°/-66°	+64°/-70°	+64°/-70°	+68°/-64°

Tableau 3-5 – Diamètre au maximum des distributions de tailles de bulles et paramètres des mesures pour les quatre acquisitions de tomographie électronique de l'échantillon de palladium vieilli sous tritium 5,5 ans (*avec nano-billes d'or).

Le tableau 3-5 met en évidence une bonne reproductibilité des maxima des distributions des tailles des bulles mesurées. Les distributions de diamètres des bulles mesurées par MET et par tomographie sont présentées sur la figure 3-19.

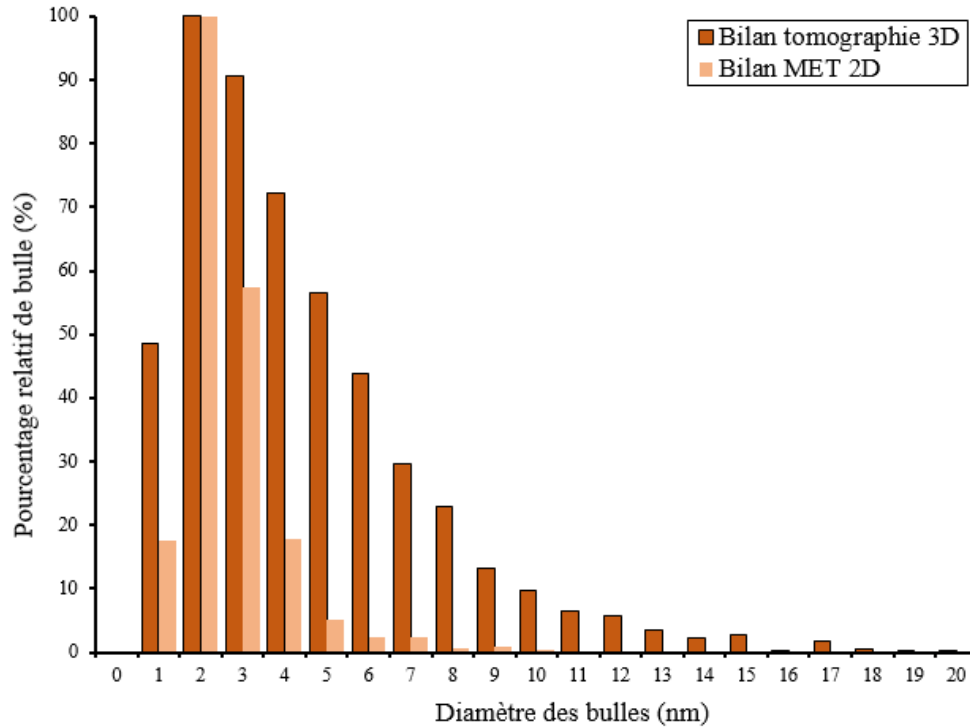


Figure 3-19 – Histogrammes des diamètres des bulles mesurés par MET et par tomographie pour l'échantillon de palladium vieilli sous tritium 5,5 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,17$), une classe=1,0 nm.

La figure 3-19 démontre un bon accord entre les distributions de taille de bulles mesurées par MET et par tomographie électronique. Les deux répartitions atteignent un maximum à 2,0 nm et sont assez proches. Cependant, un plus grand nombre de grandes cavités ($\text{Ø} > 4$ nm) est mesuré en tomographie. La répartition de taille est donc plus étendue en tomographie. Cette dernière observation peut être liée au grain étudié ou à une séparation imparfaite des cavités dans les segmentations.

II – 2) E – Échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$

Cet échantillon de palladium a vieilli sous tritium pendant 6,5 ans et les acquisitions qui ont pu être réalisées en tomographie sont rassemblées dans le tableau 3-6.

Acquisition	1	2	3	4*	5*
Nombre de bulles	268	308	880	277	184
Diamètre au maximum de la distribution (nm)	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0
Résolution (1 pixel =)	0,22 nm	0,22 nm	0,55 nm	0,27 nm	0,22 nm
Angles de tilt	+70°/-60°	+72°/-60°	+68°/-78°	-70°/58°	+66°/-64°

Tableau 3-6 – Diamètre au maximum des distributions de tailles de bulles et paramètres des mesures pour les cinq acquisitions de tomographie électronique de l'échantillon de palladium vieilli sous tritium $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ (*avec nanobilles d'or).

Le tableau 3-6 met en évidence un bon accord sur les maxima des répartitions de diamètres des bulles, excepté pour la quatrième acquisition. Ces résultats mettent en avant l'importance de multiplier les acquisitions et le nombre de bulles analysées pour obtenir une bonne statistique sur les mesures.

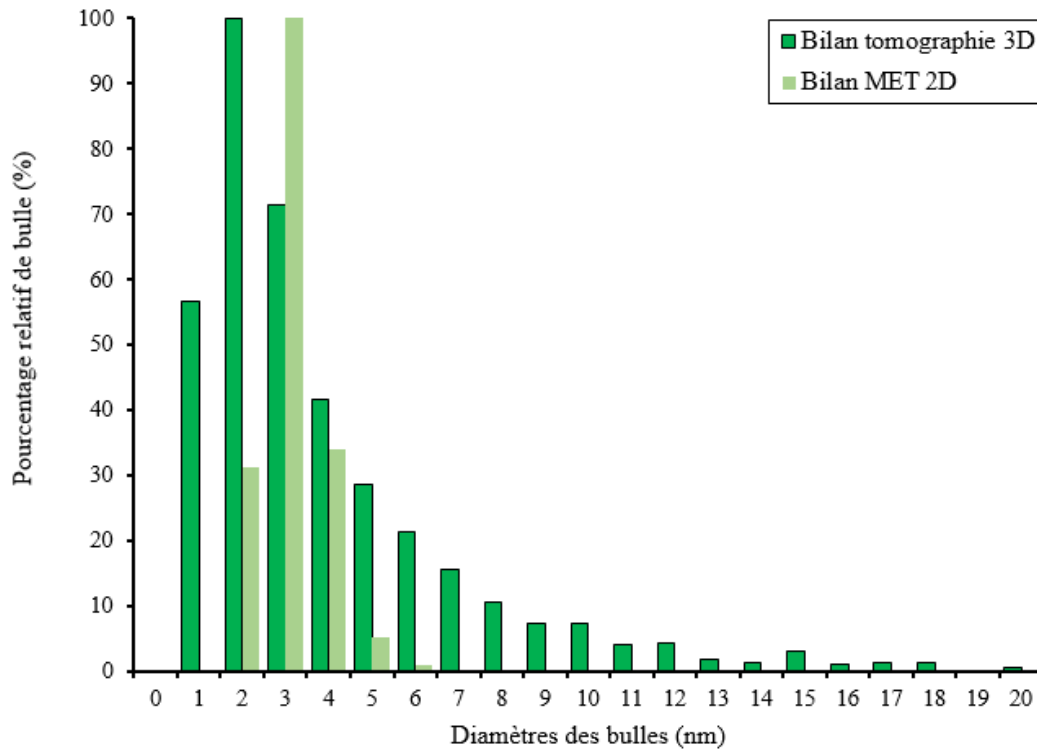


Figure 3-20 - Histogrammes des diamètres des bulles mesurés par MET et par tomographie pour l'échantillon de palladium vieilli sous tritium 6,5 ans ($He/Pd_{théorique}=0,24$) une classe=1,0 nm.

Sur la figure 3-20, la distributions de diamètres de bulles en tomographie atteint un maximum à 2,0 ($\pm 0,5$) nm et celle en MET à 3,0 ($\pm 0,2$) nm. Ce décalage du pic de distribution est en partie intégré dans l'incertitude de mesure et peut être accentué par la détection plus efficace en tomographie des petites bulles ($\varnothing < 1$ nm) du fait de leur redondance sur les images. Les deux distributions sont du même ordre de grandeur mais comme pour les autres échantillons la répartition des tailles des bulles mesurées est plus étendue en tomographie. Cette étendue peut avoir deux origines : la première est le nombre de bulles mesurées qui est « seulement » de 1917 en tomographie alors qu'il est supérieur à 3000 en MET. La seconde peut être une mauvaise séparation des bulles trop proches pendant la segmentation qui comptabilise alors une seule grosse bulle pendant la mesure.

II – 2) F – Échantillon $He/Pd_{théorique}=0,30$

L'échantillon de palladium a vieilli sous tritium pendant 8,5 ans et les acquisitions qui ont pu être réalisées en tomographie sont rassemblées dans le tableau 3-7.

Acquisitions	1*	2*	3*	4*
Nombre de bulles	372	709	408	652
Diamètre au maximum de la distribution (nm)	3,0	2,0	2,0	1,0
Résolution (1 pixel =)	0,34 nm	0,45 nm	0,34 nm	0,27 nm
Angles de tilt	+70°/-66°	+60°/-64°	+70°/-54°	+70°/-74°

Tableau 3-7 – Diamètre au maximum des distributions de tailles de bulles et paramètres des mesures pour les acquisitions de tomographie électronique de l'échantillon $He/Pd_{théorique}=0,30$.

Le tableau 3-7 met en évidence un relatif écart sur la mesure du diamètre au maximum des distributions de tailles des bulles entre les acquisitions, notamment sur la quatrième acquisition. La multiplication des

acquisitions permet d’obtenir une statistique satisfaisante (2000 bulles), demeurant en deçà de la limite que nous avons fixé pour la MET (3000 bulles).

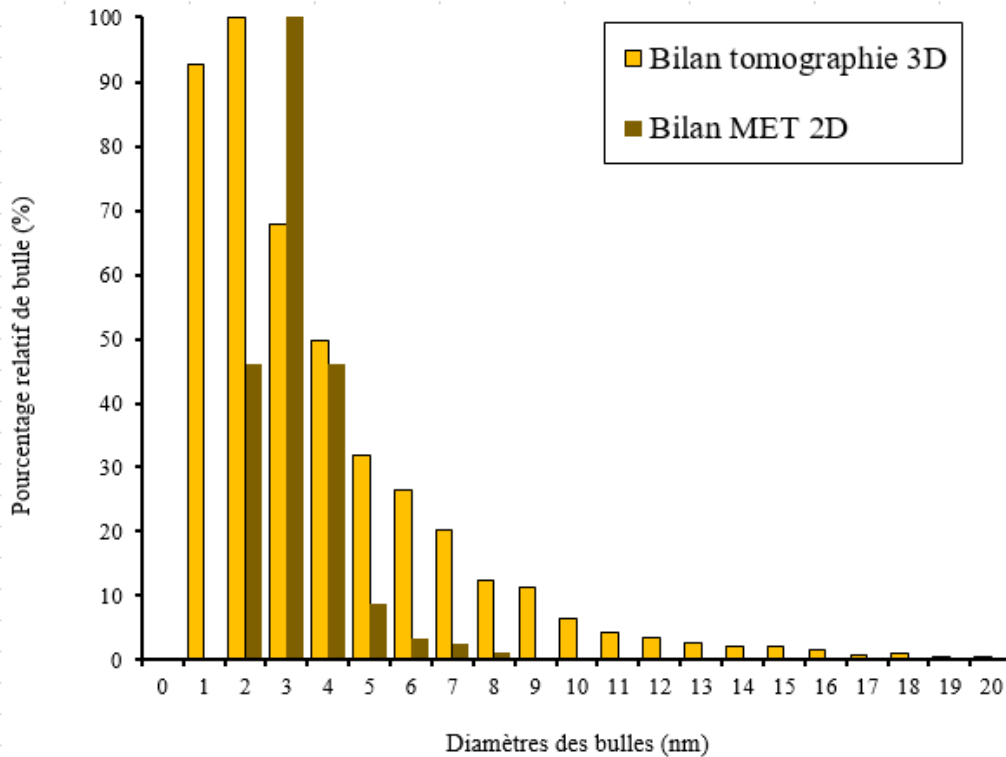


Figure 3-21 – Histogrammes des diamètres des bulles mesurés par MET et par tomographie pour l’échantillon de palladium vieilli sous tritium 8,5 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,30$) une classe=1,0 nm.

Sur la figure 3-21, la répartition de tailles des bulles atteint son maximum à 2,0 ($\pm 0,5$) nm en tomographie et 3,0 ($\pm 0,2$) nm en MET. Les deux distributions de tailles de bulles sont de type log-normal. Il est possible que l’écart entre les maxima des répartition de la MET et de la tomographie soit le résultat de la différence de résolution spatiale des méthodes employées ainsi que d’une détection potentiellement plus efficace des petites bulles en tomographie.

Comme pour les échantillons $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,17$ et $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$, la figure 3-21 met en évidence une distribution de diamètres de bulles plus étendue sur les résultats de tomographie que sur les mesures MET. En particulier, beaucoup de grandes bulles ($\text{Ø} > 4$ nm) sont observées. Cette tendance est peu retrouvée en MET-2D pour laquelle il est observé une répartition ne s’étendant pas (ou peu) après 5,0 nm.

II – 2) G – Échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$

Cet échantillon de palladium a vieilli sous tritium pendant 26 ans et les acquisitions qui ont pu être réalisées en tomographie sont rassemblées dans le tableau 3-7.

Acquisitions	1*	2*
Nombre de bulles	1283	946
Diamètre au maximum de la distribution (nm)	2,0	2,0
Résolution (1 pixel =)	0,34 nm	0,45 nm
Angles de tilt	+60°/-74°	+74°/-74°

Tableau 3-8 – Diamètre au maximum des distributions de tailles de bulles et paramètres des mesures pour les deux acquisitions de tomographie électronique de l'échantillon He/Pd_{théorique}=0,46.

Le tableau 3-8 met en évidence un bon accord sur la mesure du diamètre des bulles au maximum de la distribution entre les deux acquisitions. Malgré seulement deux acquisitions, la grande taille des grains étudiés permet d'obtenir une statistique satisfaisante (2000 bulles).

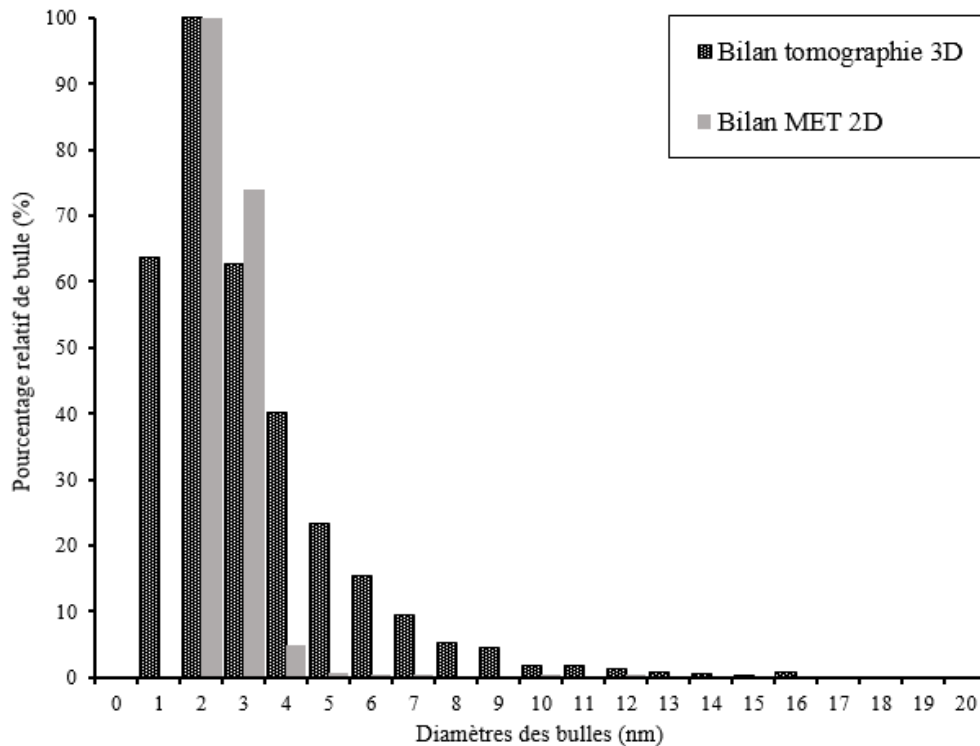


Figure 3-22 – Histogrammes des diamètres des bulles mesurés par MET et par tomographie pour l'échantillon de palladium vieilli sous tritium 26 ans (He/Pd_{théorique}=0,46) une classe=1,0 nm.

La figure 3-22 montre que la distribution de diamètres des bulles obtenue par tomographie pour l'échantillon vieilli 26 ans atteint un maximum pour une valeur identique à celle mesurée par MET (2,0 nm). Comme pour les échantillons He/Pd_{théorique}=0,17, He/Pd_{théorique}=0,24 et He/Pd_{théorique}=0,30, on retrouve une distribution de tailles de bulles plus étendue en tomographie qu'en MET.

Visible sur quatre des cinq échantillons étudiés, l'étendue plus importante de la répartition de tailles des bulles en tomographie par rapport à celle obtenue en MET est donc probablement lié à un effet de la technique. Malgré les différentes corrections et post-traitement des modèles 3D, il est envisagé que certaines bulles proches soient mal séparées et considérées par le plugin de mesure comme une seule et même bulle.

L'effet statistique lié au nombre de bulles étudiées est représenté sur la figure 3-23. Les histogrammes sont présentés ci-dessous pour chaque échantillon.

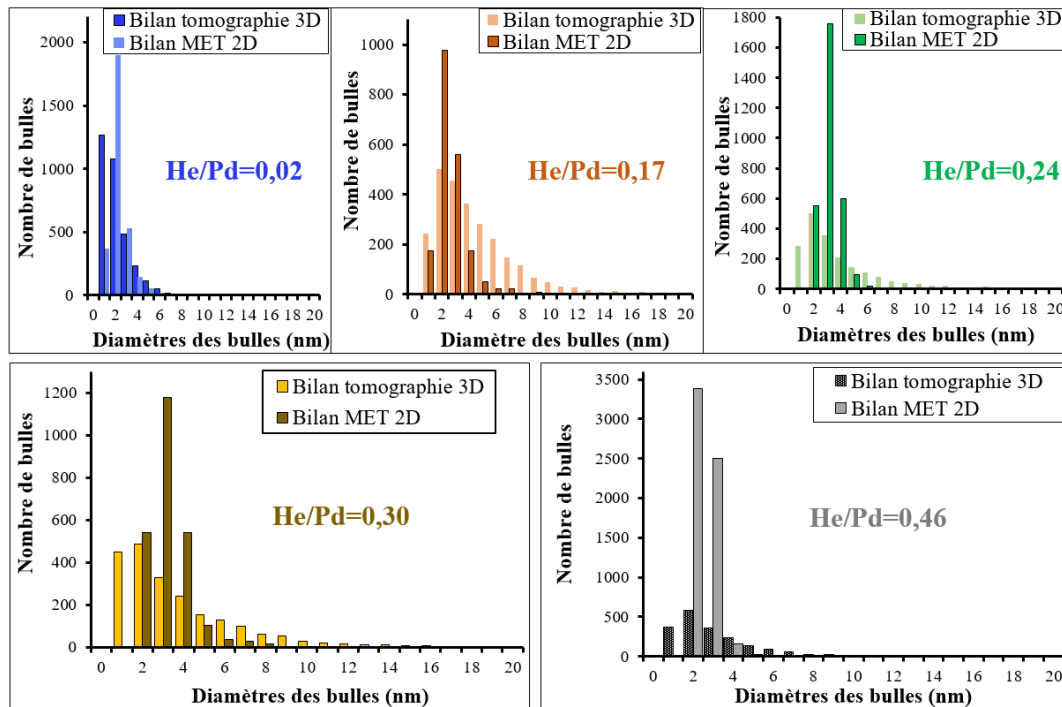


Figure 3-23 – Histogrammes en nombre de la répartition de la taille des bulles mesurée en MET et en tomographie pour des échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans ($0,02 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$), une classe=1,0 nm.

La figure 3-23 nous montre que si le nombre de bulles étudiées en tomographie électronique est comparable aux études MET pour les échantillons $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$ et $0,17$, il est bien en deçà pour les échantillons $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ à $0,46$. Il est donc possible que la différence de répartition des diamètres entre la MET et la tomographie, pour ces derniers, soit en partie accentuée par un effet statistique.

Comme nous avons pu le signaler plus haut, il est également envisageable que les bulles soient mal séparées dans la segmentation et forment des amas. Cependant, il n'est pas exclu que la présence de grandes bulles soit un phénomène physique significatif.

II – 2) H – Bilan tomographie électronique sur la taille des bulles

Au cours de ces études, nous avons pu valider la faisabilité de la tomographie électronique sur les échantillons de palladium vieillis mais également valider la pertinence des mesures de tailles de bulles en comparant les résultats avec les analyses MET-2D. Compte-tenu du fait que les particules analysées diffèrent, que les résolutions spatiales des techniques sont légèrement différentes et que les nombres de bulles étudiées ne sont pas identiques entre les deux études, les répartitions de diamètres des bulles mesurées par les deux techniques peuvent être considérées en bon accord, malgré les écarts observés.

Nous avons rassemblé sur la figure 3-24 les distributions de tailles de bulles mesurées sur les cinq échantillons vieillis sous tritium. Comme pour les études MET conventionnelles, les distributions sont ajustées sur des fonctions log-normales suivant l'équation [1—9]. La hauteur des pics a été exprimée en pourcentage pour faciliter la comparaison indépendamment du nombre de bulles étudiées.

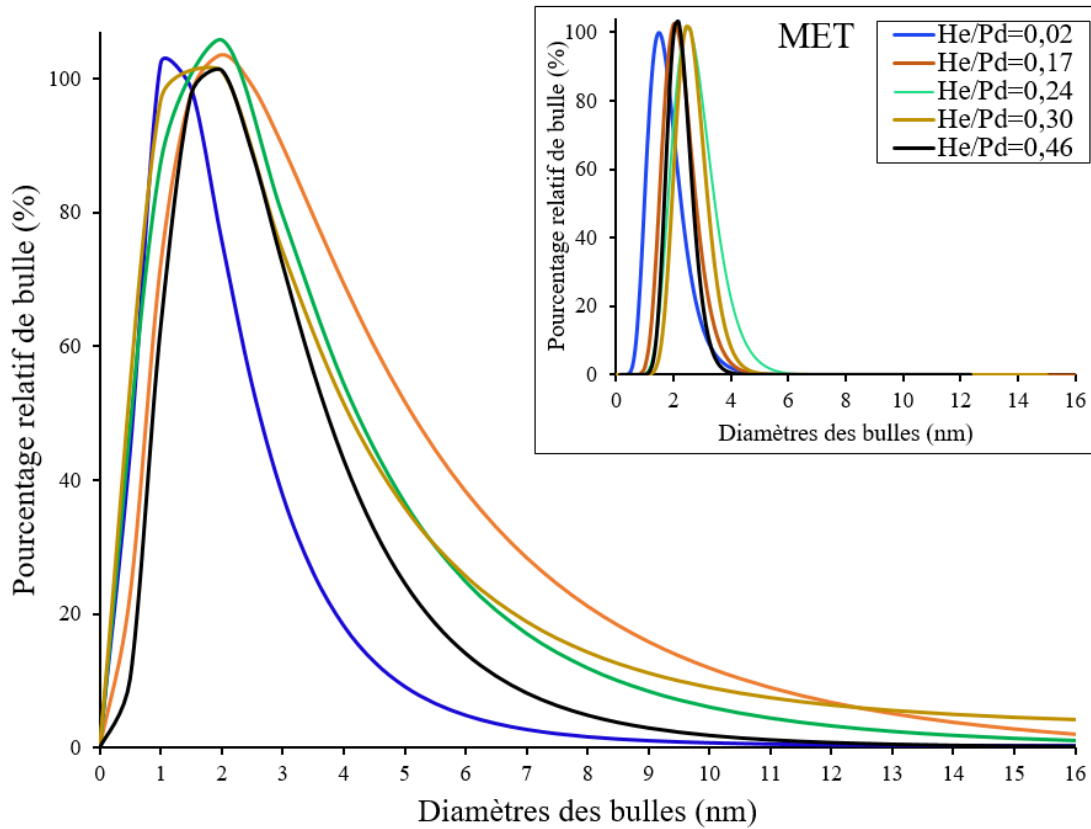


Figure 3-24 – Ajustements log-normaux des distributions de tailles de bulles mesurées par tomographie électronique pour des échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans avec $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}$ de 0,02 à 0,46. Vignette : rappel des ajustements log-normaux obtenus à partir des mesures MET.

Les mesures de tomographie électronique exposées sur la figure 3-24 mettent en évidence une augmentation du diamètre des bulles ainsi qu'un élargissement de la distribution de taille des bulles avec le vieillissement entre $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$ et les échantillons plus vieux. La figure 3-24 montre que pour tous les échantillons étudiés la distribution de diamètres des bulles est plus étendue en tomographie qu'en MET. Les variations entre les deux techniques peuvent s'expliquer par la différence de taille de pixel qui est d'environ 0,1 nm en MET et entre 0,2 et 0,5 nm en tomographie ou par un défaut de séparation des bulles au cours de la segmentation en tomographie.

Les caractéristiques des ajustements log-normaux obtenus sont rassemblés dans le tableau 3-9.

Échantillon	$\text{PdHe}_{0,02}$	$\text{PdHe}_{0,17}$	$\text{PdHe}_{0,24}$	$\text{PdHe}_{0,30}$	$\text{PdHe}_{0,46}$
∅ au maximum (nm)	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Largeur à mi-hauteur (nm)	2,0	4,0	3,0	3,0	2,5
∅ moyen (nm)	2,2	5,1	3,8	3,9	3,1
Écart-type (nm)	1,6	4,7	3,3	3,7	2

Tableau 3-9 – Diamètre au maximum, moyen, écart-type et largeur à mi-hauteur des ajustements log-normaux des distributions des diamètres de bulles mesurés par tomographie électronique des échantillons de palladium vieillis entre 6 mois et 26 ans.

Le tableau 3-9 met en évidence le caractère log-normal des distributions de tailles des bulles obtenues par tomographie (diamètre moyen supérieur au diamètre maximum). Cet effet contraste avec les distributions obtenues par MET dont la tendance est proche d'une gaussienne. Pour la suite des comparaisons et des

analyses nous privilégions l’utilisation des maxima des distributions de tailles qui sont moins impactés par les artéfacts potentiels de segmentation que les valeurs moyennes.

L’élargissement de la distribution de diamètre des bulles avec le vieillissement mesuré par tomographie est plus important que celui, assez faible, mesuré par MET. Plusieurs différences entre les deux techniques sont à considérer. Deux effets antagonistes interviennent en tomographie. D’une part, la redondance des petites bulles sur les images rend, en principe, la détection de petites bulles plus efficace qu’en MET conventionnelle (à résolution spatiale équivalente). D’autre part, la segmentation et la création de modèles 3D peuvent évincer les petites bulles du fait des nombreux traitements appliqués ; ou entraîner une mauvaise séparation de certaines bulles très proches.

Comme pour la MET, une manière de réduire l’influence des défauts inhérents à la technique est d’augmenter la statistique. Cette stratégie se retrouve bien sur la figure 3-23. Ces limites n’empêchent pas de valider, d’une part les résultats pour les échantillons dont la statistique est importante, d’autre part les tendances observées. Enfin, en ce qui concerne le vieillissement, l’augmentation de la taille des bulles d’hélium-3 est en accord avec le modèle de croissance des bulles.

Les expériences de tomographie mettent en évidence une augmentation du diamètre des bulles avec le vieillissement entre l’échantillon vieilli 6 mois et ceux vieillis plusieurs années. Comme ce qui a pu être mesuré par MET, la taille des bulles semble se stabiliser dans les premiers mois de vieillissement et l’augmentation de la largeur de la distribution de diamètres au cours des années suivantes est relativement modérée.

II – 3) ÉVOLUTION AU COURS DU VIEILLISSEMENT

Les mesures effectuées en MET et en tomographie électronique montrent que le diamètre des bulles d’hélium augmente modérément pendant 26 ans de vieillissement. Quelle que soit la technique de mesure, les échantillons vieillis moins de 2 ans ont une distribution dont le maximum est inférieur à 2,0 nm.

Les diamètres au maximum des distributions mesurées en MET et en tomographie en fonction du vieillissement sont présentés sur la figure 3-25. Les valeurs présentées sont issues des ajustements log-normaux réalisés sur les distributions mesurées.

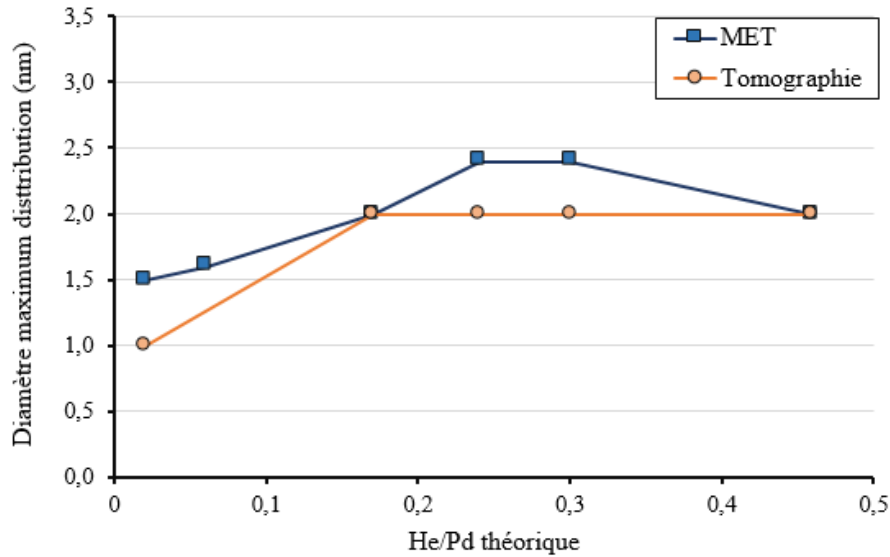


Figure 3-25 – Diamètre des bulles au maximum des distributions mesurées par MET et par tomographie électronique sur des échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans.

Le tracé de l'évolution du maximum de la distribution de diamètre en fonction du vieillissement de la figure 3-25 met en évidence le fait que la taille des bulles atteint très tôt dans le vieillissement une valeur proche de 1,5 nm puis après plusieurs années de vieillissement atteint une valeur proche de 2,0 nm qui évolue peu ensuite.

Pour les échantillons vieillis plusieurs années ($\text{He/Pd} > 0,1$), les diamètres maxima des distributions de tailles des bulles obtenus par tomographie sont compris entre 1,0 et 2,5 nm. Les résultats obtenus par MET et par tomographie sont globalement en accord.

L'analyse du diamètre des bulles de l'échantillon ayant atteint la dernière phase du vieillissement ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}} = 0,46$) a permis de déterminer que la distribution de taille atteint un maximum à 2,0 nm. En ce qui concerne la taille des bulles, il y a donc peu de différences entre un échantillon vieilli plusieurs années et l'échantillon vieilli 26 ans.

Ce résultat particulier semble indiquer que le diamètre des bulles diminue légèrement par rapport aux échantillons plus jeunes ($\Delta \approx 0,5$ nm). Comme mentionné plus haut, cette étude MET a été réalisée deux fois pour confirmer les mesures qui, du fait de la durée de vieillissement hors du commun de l'échantillon, ne peuvent pas être comparées à la littérature. Si la différence de taille de bulle par rapport à un échantillon plus jeune n'est pas très élevée, ce résultat nous apprend, au moins, que les bulles d'hélium-3 grossissent pas ou peu pendant la phase de désorption massive d'hélium.

Une explication possible à cette répartition de tailles de bulles plus petite réside dans l'éventuel départ des très grosses cavités. Après 26 ans, elles ne seraient plus comptabilisées comme des bulles et leur absence entraînerait une diminution des répartitions des diamètres. Cette hypothèse, soutenue par l'observation de fractures ou de grands trous dans le matériau sur certaines images HAADF, n'a cependant pas été observé en imagerie TEM sur laquelle aucun de ces phénomènes n'a été clairement identifié.

III – DENSITÉ DES BULLES D’HÉLIUM-3

La densité de bulles dans le palladium vieilli sous tritium peut être déterminée grâce à l’imagerie TEM conventionnelle ou par tomographie électronique. Nous détaillons dans ce paragraphe les résultats obtenus avec ces deux techniques expérimentales afin d’établir l’évolution de la densité des bulles d’hélium-3 avec le vieillissement.

III – 1) MESURE DE LA DENSITÉ DE BULLES PAR MET

En MET conventionnelle, l’image obtenue est une projection 2D d’un échantillon 3D. La densité de bulles observée sur une image MET (en bulle/m²) est donc rapportée à l’épaisseur de l’échantillon, supposée ou mesurée, pour obtenir la densité volumique de bulles (en bulle/m³).

III – 1) A – Épaisseur de l’échantillon

Nous avons vu dans le premier chapitre qu’une incertitude persiste dans la détermination de la densité de bulles par MET car elle dépend de l’épaisseur de l’échantillon. Cette épaisseur était jusqu’à présent assimilée à l’épaisseur de coupe de la lame par ultramicrotome (~ 70 nm). Cependant, il est possible que cette épaisseur de coupe varie et afin d’évaluer la fiabilité de l’approximation, nous avons effectué des mesures d’épaisseur par spectroscopie de perte d’énergie des électrons (EELS). La technique de mesure d’épaisseur par spectroscopie EELS a été détaillée dans le deuxième chapitre.

Les essais ont été effectués sur l’échantillon He/Pd_{théorique}=0,24 dont plusieurs coupes de microscopie étaient disponibles. Une dizaine de spectre-images EELS ont été acquis sur chaque lame et sur chaque image l’épaisseur a été mesurée sur plusieurs zones. Les acquisitions et résultats associés sont rassemblés dans le tableau 3-10.

	Nombre d’images	Nombre de mesures	Épaisseur moyenne (nm)	Épaisseur minimale (nm)	Épaisseur maximale (nm)
Lame 1	16	64	70	32	128
Lame 2	10	40	69	28	136

Tableau 3-10 – Nombre d’acquisitions de mesures d’épaisseur réalisées et épaisseur minimale, maximale et moyenne mesurée sur chacune des lames de l’échantillon He/Pd_{théorique}=0,24.

Le tableau 3-10 montre que les résultats obtenus pour les deux lames sont identiques. Par ailleurs, la centaine de mesures réalisées sur cet échantillon donne une épaisseur moyenne de 70 nm, qui est l’épaisseur de coupe d’ultramicrotomie des lames. En revanche, la gamme d’épaisseur obtenue est assez étendue, allant de 30 à 140 nm. La répartition des mesures est illustrée sur la figure 3-26.

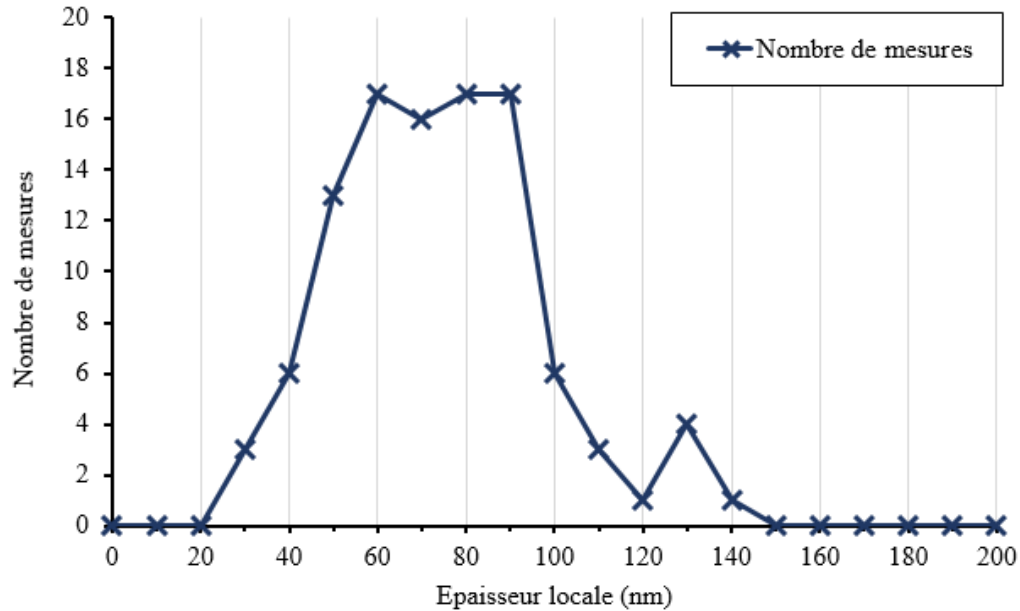


Figure 3-26 – Nombre de mesures d'épaisseurs réalisées par EELS sur deux coupes de l'échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

La figure 3-26 montre que la répartition des mesures d'épaisseur est majoritairement concentrée entre 60 et 90 nm. Quelques zones présentent une épaisseur plus faible ou plus importante que ce qui est attendu après la coupe, mais cela reste minoritaire. Un petit pic d'épaisseur proche de 140 nm est également visible, ce qui peut correspondre aux zones sur lesquelles deux lames de 70 nm se superposent.

La médiane de la centaine de mesures d'épaisseur est de 69 nm et la moyenne est de 70 nm. Cette étude d'épaisseur par EELS démontre que l'assimilation de l'épaisseur à celle d'ultramicrotomie de 70 nm est raisonnable et justifiée. Dans la suite de ces travaux, c'est la valeur qui sera retenue.

III – 1) B – Détermination de la densité de bulles

Les échantillons de palladium vieillis étudiés sont identiques à ceux décrits dans le paragraphe consacré à la taille des bulles. Les densités volumiques de bulles déterminées sur les images MET sont rassemblées sur la figure 3-27.

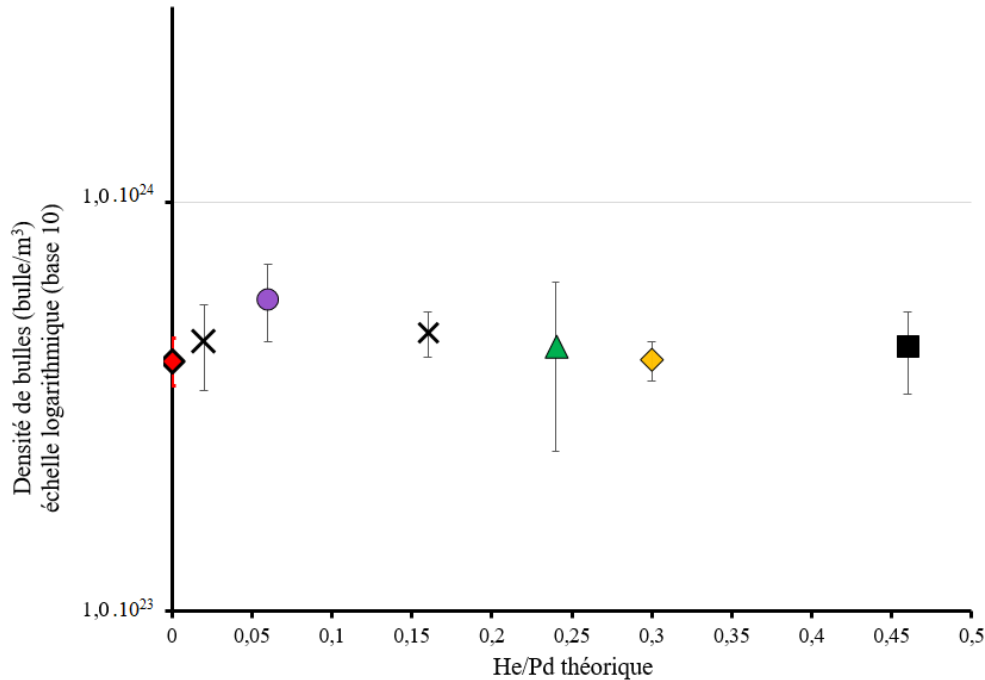


Figure 3-27 – Moyennes des densités de bulles en [bulle/m³] et écarts-types associés mesurés par MET, pour des échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans ($0,02 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$) et pour le palladium après hydruration. Les symboles × représentent des mesures réalisées préalablement à cette étude et sont ajoutées pour comparaison.

La figure 3-27 révèle que les densités volumiques de nano-bulles déterminées par MET évoluent peu avec le vieillissement, représenté par le ratio He/Pd. Les valeurs obtenues sont proches de 4.10^{23} bulle/m³ pour les six échantillons dont les rapports He/Pd varient de 0,02 à 0,46. Ainsi, même l'échantillon ayant atteint le stade de désorption massive d'hélium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) conserve une densité de cavités proche de 4.10^{23} bulle/m³.

Par ailleurs, le point de donnée situé à He/Pd=0,0 symbolise ce qui a pu être mesuré pour le palladium après hydruration au sein des amas de cavités retrouvés localement. Cette densité ne reflète donc pas entièrement le matériau, mais seulement les zones sur lesquelles sont visibles des cavités. Il est notable que la densité de cavités sur ces zones soit similaire à celle observée sur les échantillons vieillis sous tritium. Il est alors possible que ces cavités présentes initialement constituent des sites de piégeage pour l'hélium-3. Nous pouvons également supposer que la valeur de 4.10^{23} bulle/m³ présente une forme de stabilité pour ce type de poudre de palladium vieillie sous tritium. Cette densité représente supposément un compromis entre l'endommagement mécanique du matériau et la rétention d'hélium-3.

III – 2) MESURE DE LA DENSITÉ DE BULLES PAR TOMOGRAPHIE

Après la segmentation des données de tomographie, l'analyse du masque des nano-bulles d'hélium-3 permet de déterminer le nombre de bulles tandis que l'analyse du masque du grain permet de mesurer le volume du matériau. Ces deux données permettent de calculer directement la densité volumique de bulles d'hélium-3.

Les mesures de nombre de bulles et de volumes sont réalisées avec le plugin « 3D Manager » d'ImageJ [BOLTE 2006 CORDELIÈRES 2005]. Les échantillons étudiés sont les mêmes que ceux évoqués dans le paragraphe consacré à la détermination de la taille des bulles par tomographie. Les densités de bulles déterminées par tomographie électronique sont rassemblées sur la figure 3-28.

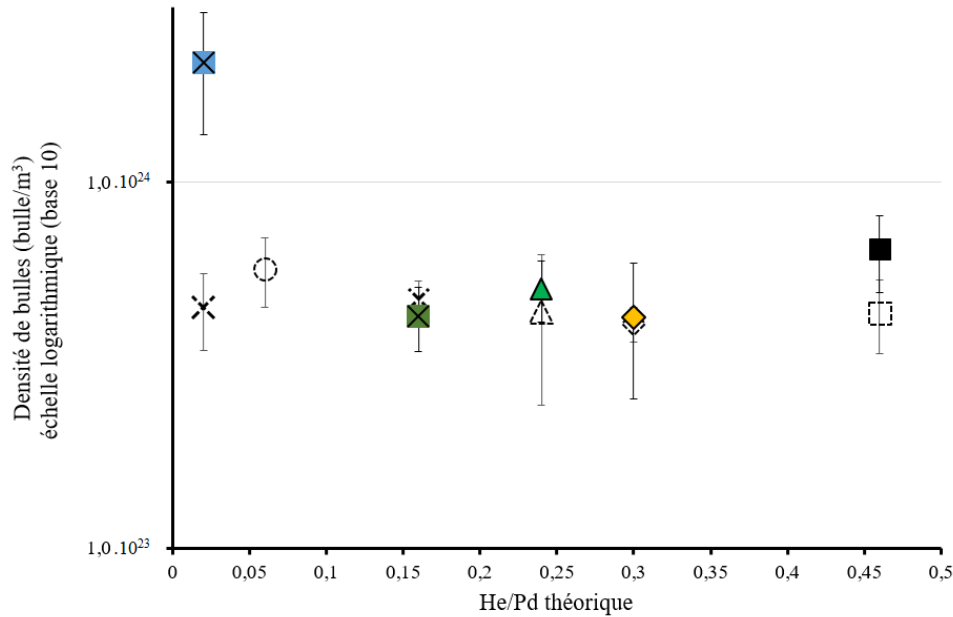


Figure 3-28 – Densités de bulles moyennes en [bulle/m³] et écarts-type associés mesurés par tomographie électronique, pour des échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans ($0,02 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$). Les symboles en pointillés noirs sont les valeurs obtenues par MET pour comparaison.

La comparaison avec les mesures MET conventionnelles (symbolisées par les pointillés sur la figure 3-28) montre que les densités mesurées en tomographie sont d'un ordre de grandeur cohérent, proche de 10^{23} bulle/m³. Cette première constatation renforce l'intérêt porté à la tomographie et la crédibilité des modèles 3D obtenus.

La figure 3-28 met en évidence une relative stabilité de la densité de bulles avec le vieillissement pour les mesures de tomographie. Seul l'échantillon jeune ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$) présente une densité de bulles plus élevée que les échantillons vieillis plusieurs années. Ainsi, la densité de bulles décroît de $2 \cdot 10^{24}$ bulle/m³ pour 6 mois de vieillissement à $6 \cdot 10^{23}$ bulle/m³ après 26 ans de vieillissement. La densité de bulles moyenne sur ces cinq échantillons est de $8 \cdot 10^{23}$ bulle/m³.

Les mesures de tomographie montrent une absence d'évolution de la densité de bulles entre 5,5 ans et 26 ans de vieillissement. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de l'étude en MET qui démontre une stagnation de la densité de bulles tout au long du vieillissement.

La densité de bulles plus élevée, mesurée en tomographie, sur l'échantillon jeune ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$) devra être confirmée. Comme nous avons pu le voir à propos de la taille des bulles, le dénombrement des petites bulles par tomographie peut être plus efficace du fait de la redondance des bulles sur les images. Cette hypothèse devra être consolidée par la réalisation de tomographies complémentaires sur cet échantillon.

Globalement, les mesures de tomographie mettent en évidence une absence d'évolution de la densité de bulles pour des échantillons vieillis sous tritium entre 5,5 et 26 ans. Cette observation permet de supposer que les mécanismes impliqués dans le départ d'hélium-3 n'engendrent pas nécessairement de modifications microstructurales.

III – 3) ÉVOLUTION AU COURS DU VIEILLISSEMENT

La densité de bulles est une caractéristique primordiale du vieillissement puisqu’elle permet d’évaluer la quantité de bulles formées. Par ailleurs, le phénomène de vieillissement se caractérise, dans sa dernière phase, par le départ d’hélium. Il est donc important, dans la recherche du mécanisme de désorption, de déterminer d’où vient l’hélium qui désorbe. En effet, cette fuite d’hélium-3 peut être causée par une fracture entraînant une vidange des atomes d’hélium dans les bulles, par une coalescence des bulles ou par la diffusion de l’hélium-3 en solution solide (nouvellement créé) qui ne peut être stocké.

Les mesures effectuées en MET et en tomographie sont en accord sur l’ordre de grandeur de la densité de bulles dans les échantillons de palladium vieillis entre 6 mois et 26 ans. Elle est, en moyenne, de 4.10^{23} bulle/m³ pour la MET et de 8.10^{23} bulle/m³ pour la tomographie.

Comme nous avons pu le voir plus haut, les résultats obtenus par MET conventionnelle et par tomographie électronique sont en accord quant à l’évolution de la densité de bulles avec le vieillissement, excepté pour le jeune échantillon ($He/Pd_{théorique}=0,02$). Les deux techniques mettent en évidence une stagnation de la densité de bulles pour des échantillons de palladium vieillis entre 5,5 et 26 ans sous tritium.

L’absence d’évolution de la densité de bulles, notamment mesurée sur l’échantillon ayant atteint la phase de désorption d’hélium-3 ($He/Pd_{théorique}=0,46$), écarte l’hypothèse d’un mécanisme de désorption lié à une coalescence des bulles. Le peu de fractures observé sur cet échantillon est en faveur de l’intervention majoritaire d’un mécanisme de départ d’hélium-3 provoqué par la diffusion de l’hélium-3 en solution solide.

L’ordre de grandeur de la densité de bulles, de 4.10^{23} bulle/m³, est acquis et consolidé en MET grâce aux mesures d’épaisseur en EELS. Cet ordre de grandeur est similaire pour les mesures de tomographie. En MET comme en tomographie la densité de bulles n’évolue pas entre 5,5 et 26 ans de vieillissement sous tritium. Cette perspective permet de supposer que le mécanisme de départ d’hélium n’est pas le fait de la disparition d’une partie des bulles mais bien plutôt de la diffusion de l’hélium-3 en solution solide.

IV – RÉPARTITION SPATIALE ET VOLUMES DES BULLES D’HÉLIUM-3

La répartition spatiale des bulles d’hélium-3 est une donnée clef qui précise la densité de bulles et permet d’affiner la localisation des bulles et donc de l’hélium-3 retenu. Par ailleurs, en modélisation, la répartition spatiale des bulles en 3D sert à recalculer le modèle de la première phase du vieillissement (nucléation des bulles). La répartition en 3D est exclusivement déterminée par tomographie électronique.

Les échantillons étudiés sont les mêmes que ceux évoqués dans les paragraphes consacrés à la taille et à la densité des bulles. Nous présentons, pour commencer, l’appréciation qualitative des volumes des échantillons obtenus dans le logiciel Slicer [KIKINIS 2014]. Nous détaillons ensuite les données quantitatives calculées à partir des segmentations, comme les distances ou les volumes.

IV – 1) VISUALISATION DE LA RÉPARTITION SPATIALE

L’originalité de la tomographie réside dans la possibilité d’apprécier la microstructure du matériau en 3D. Une première observation peut donc être apportée par la visualisation du volume obtenu à partir de la segmentation des bulles d’hélium-3 et du grain de palladium comme illustrée sur la figure 3-29.

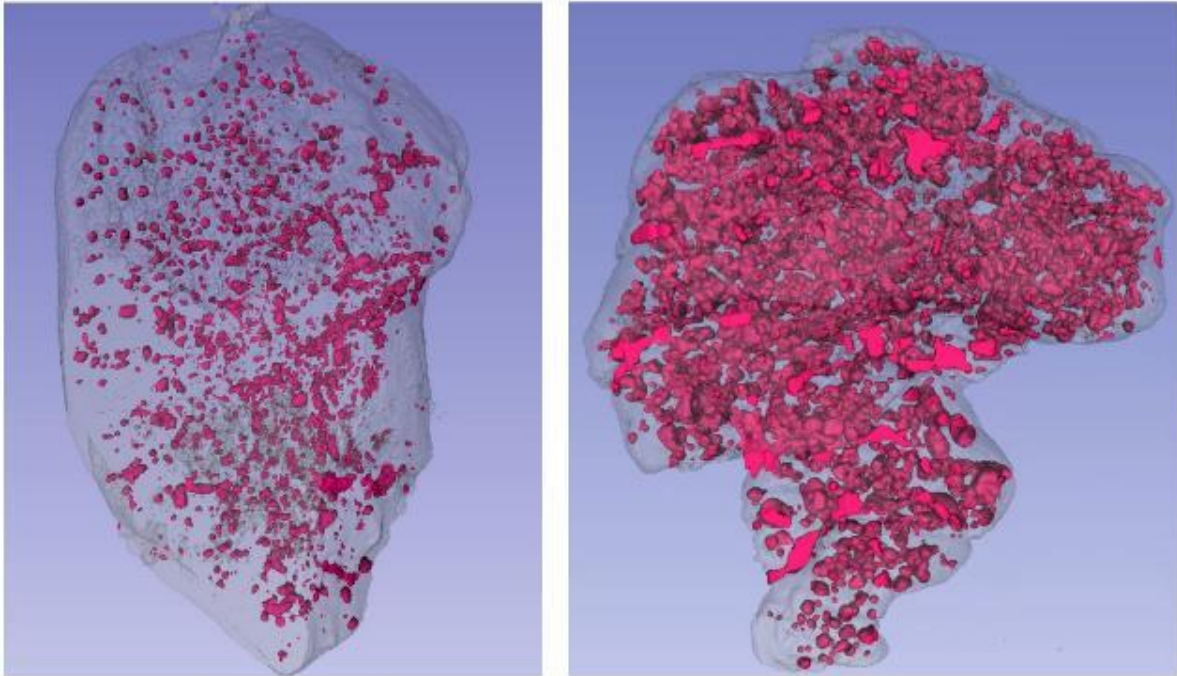


Figure 3-29 – Modèles des volumes créés à partir des segmentations pour l'échantillon de palladium vieilli 6 mois (gauche, $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$) et l'échantillon vieilli 8,5 ans (droite, $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

La figure 3-29 présente les volumes obtenus après segmentation. La construction de ce modèle 3D est réalisée à partir du masque du grain de palladium et du masque des bulles. Les bulles d'hélium-3 sont représentées par les zones sphériques roses foncées et le palladium est en gris transparent. Ces volumes mettent en évidence la différence de durée de vieillissement, d'environ 8 ans, entre les deux échantillons. Si la différence de diamètre des bulles, évoquée plus haut, pouvait sembler modérée (répartition centrée sur 1 nm pour $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$ et 2,0 nm pour $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$), la visualisation du volume montre que, rapportée en 3D, cette différence impacte significativement la microstructure du matériau.

La figure 3-29 nous apprend également que la répartition des bulles dans le grain de palladium est homogène dans les deux échantillons. Il peut sembler qu'il y a peu de bulles sur le bord des grains, cependant cet effet est souvent dû au fait que ces zones éloignées de l'axe de rotation sont bruitées sur les images à grands angles. De fait, il est difficile de reconstruire puis segmenter des bulles d'hélium-3 dans ces zones aux interfaces.

Ainsi, la « seule » visualisation des volumes fournit de nombreuses informations qualitatives qu'il n'est pas possible de déterminer par une mesure MET conventionnelle. Cette visualisation permet déjà de confirmer que la répartition des bulles d'hélium en 3D est homogène dans le grain de palladium vieilli et que le volume occupé par les bulles augmente après plusieurs années de vieillissement.

Un exemple des modèles 3D créés à partir des volumes segmentés obtenus pour chaque échantillon analysé par tomographie est présenté sur la figure 3-30.

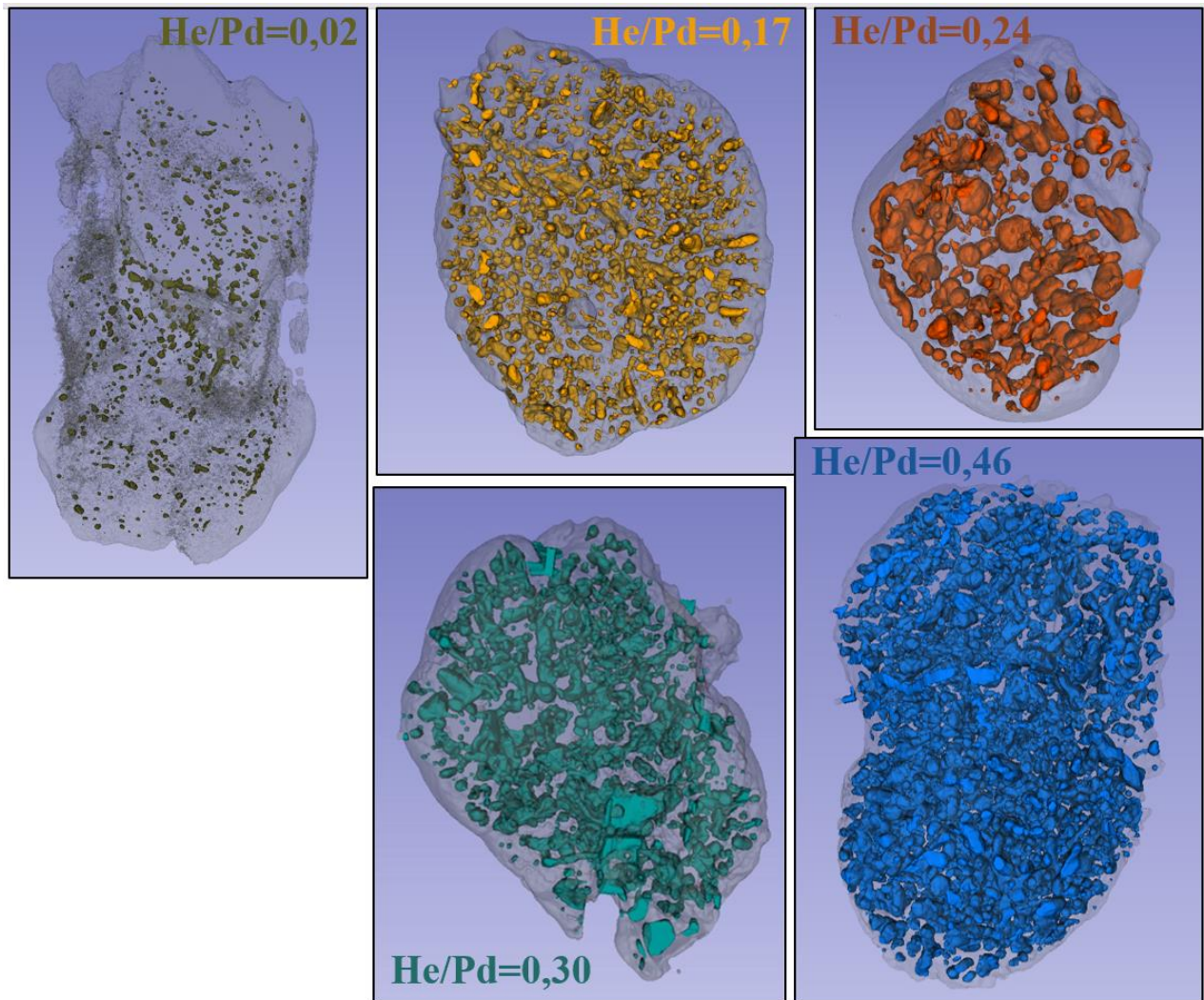


Figure 3-30 – Comparaison des modèles 3D des volumes segmentés obtenus pour cinq échantillons de palladium ayant vieilli sous tritium entre 6 mois et 26 ans ($0,02 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

La figure 3-30 permet d'illustrer la différence de volume occupé par les bulles entre le cas d'un échantillon vieilli quelques mois ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$) et le cas des échantillons vieillis plusieurs années. Avec cette évaluation qualitative, il est cependant difficile de visualiser un écart microstructural entre l'échantillon vieilli 5,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}} = 0,17$) et celui vieilli 6,5 ans ou même 8,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}} > 0,20$). La présentation de ces quatre exemples issus de quatre échantillons de vieillissement différents permet de voir que la répartition des bulles est homogène dans chacun d'eux.

La figure 3-31 présente les volumes obtenus pour les trois acquisitions de tomographie réalisées sur un même échantillon.

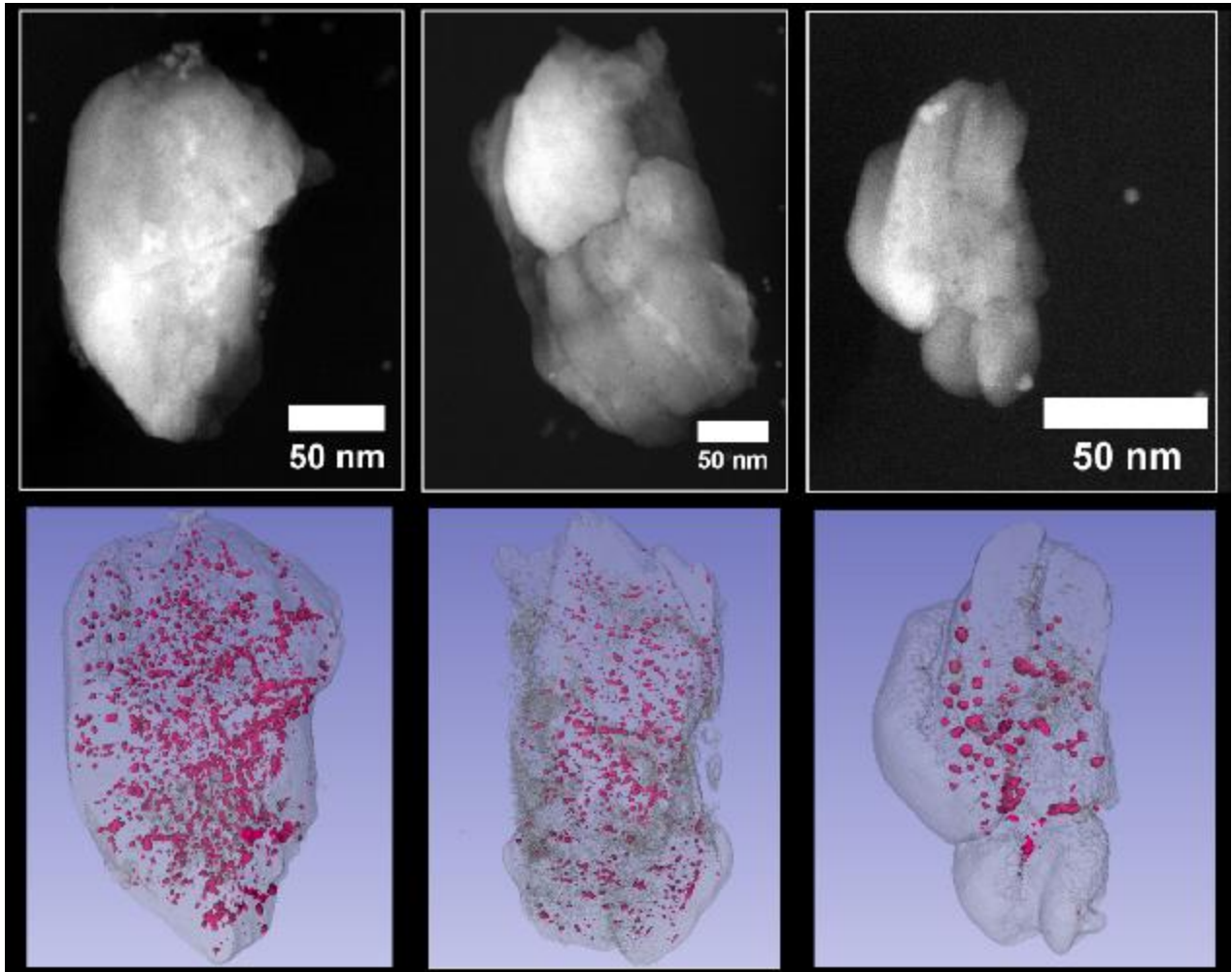


Figure 3-31 – Images HAADF (haut) et volumes reconstruits et segmentés (bas) des trois acquisitions de tomographie électronique réalisées sur l'échantillon de palladium vieilli 6 mois sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,02$).

La figure 3-31 révèle que la répartition spatiale des bulles est homogène sur les deux premiers volumes obtenus pour l'échantillon vieilli 6 mois. Sur le troisième volume, du fait de la petite taille du grain, l'homogénéité de la répartition des bulles est moins évidente. En effet, les bords du grain, d'ordinaire déjà difficiles à reconstruire le sont également ici et font perdre une quantité d'information importante relativement à la taille du volume étudié. En revanche, la répartition des bulles est homogène au centre du grain. Sur cet échantillon, comme pour les autres, la visualisation de la microstructure en 3D est assez similaire d'une acquisition à l'autre.

En conclusion, sur les cinq échantillons étudiés en tomographie, la répartition des bulles est homogène dans le grain de palladium, et ce, quel que soit le volume (acquisition) considéré. Cette stabilité visuelle qualitative, parfois mise à mal par la petite taille du grain étudié, renforce l'intérêt de multiplier les acquisitions.

IV – 2) MESURE DU VOLUME DES BULLES

Comme nous avons pu le voir au début de ce chapitre consacré au traitement des données de tomographie, les volumes et distances des bulles sont calculés à partir du masque des bulles. Les données volumiques sont déterminées pour chaque acquisition de tomographie et pour chaque échantillon.

Pour chaque acquisition, trois volumes sont mesurés :

- le volume des bulles noté V_{bulle} ,
- le volume du grain sans les bulles (c'est-à-dire le volume de palladium excluant les bulles) noté V_{Pd} ,
- le volume total du matériau noté V_{tot} (incluant les bulles et le palladium).

Il y a deux façons d'évaluer le volume total du matériau (V_{tot}). La première consiste à sommer les volumes mesurés à partir des modèles 3D des bulles (V_{bulle}) et du palladium (V_{Pd}). La deuxième implique de créer un modèle 3D comprenant les bulles et le palladium et d'en mesurer le volume. Nous avons réalisé les mesures de volume du matériau par ces deux techniques. Les résultats obtenus par l'une ou par l'autre des techniques sont très proches et diffèrent, tout au plus, de quelques pourcents. Nous avons préféré conserver les résultats de la première technique impliquant les modèles 3D du palladium et des bulles séparément. Ce choix empirique est basé sur le fait qu'il a été plus difficile d'ajuster correctement les modèles 3D regroupant les bulles et le métal, du fait de leurs différences de contrastes.

Deux rapports sont ensuite calculés. Le premier est le rapport volumique entre les bulles et la totalité du matériau ($V_{\text{bulle}}/V_{\text{tot}}$) qui renseigne sur la place relative occupée par les bulles dans le matériau vieilli. Le deuxième est le rapport volumique bulle/palladium qui permet d'évaluer le gonflement du matériau provoqué par la croissance des bulles.

IV – 2) A – Rapport volumique bulle/matériau

Les pourcentages de rapports volumiques bulle/matériau ($V_{\text{bulle}}/V_{\text{tot}}$) mesurés pour les quatre échantillons et pour chaque tomographie sont rassemblés dans le tableau 3-11.

N° acquisition	He/Pd _{théorique} =0,02	He/Pd _{théorique} =0,17	He/Pd _{théorique} =0,24	He/Pd _{théorique} =0,30	He/Pd _{théorique} =0,46
1	2 %	4 %	13 %	13 %	21 %
2	1 %	7 %	12 %	15 %	26 %
3	2 %	7 %	13 %	17 %	-
4	-	12 %	17 %	14 %	-
5	-	-	22 %	-	-
Moyenne	2 ± 1 %	8 ± 3 %	15 ± 4 %	15 ± 2 %	24 ± 4 %

Tableau 3-11 –Rapports volumiques bulle/matériau ($V_{\text{bulle}}/V_{\text{tot}}$) et écart-type en pourcentage pour des échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans.

Les rapports volumiques bulle/matériau présentés dans le tableau 3-11 sont, pour la plupart, en bon accord d'une acquisition de tomographie à l'autre pour chaque échantillon. Cette stabilité de l'information à travers les acquisitions valide l'impression qualitative obtenue par la visualisation des volumes. L'échantillon vieilli 5,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,17$) révèle une plus grande variabilité qui devra être confirmée grâce à de nouvelles acquisitions.

Le rapport $V_{\text{bulle}}/V_{\text{tot}}$ augmente significativement, au moins, pendant les six premières années de vieillissement passant de 2 à 15%, pour atteindre 24 % après 26 ans de vieillissement. Cette dernière valeur associée à l'échantillon vieilli 26 ans semble élevée alors que la détermination de la taille des bulles ne le distingue pas particulièrement de ses homologues vieillis quelques années. Des acquisitions de tomographie supplémentaires seront nécessaires pour conclure sur cet échantillon.

Les résultats du tableau 3-11 démontrent qu'après 6,5 ans de vieillissement sous tritium, les bulles occupent 15% du volume du matériau. Les valeurs de ces rapports soulignent l'importance de la quantification des volumes étudiés. En effet, la seule observation des modèles 3D des échantillons vieillis plusieurs années peut laisser penser que les bulles occupent bien plus que 10% du matériau.

L'augmentation du rapport volumique bulle/matériau avec le vieillissement est en accord avec ce qui peut être observé de manière qualitative sur les volumes présentés en figure 3-30. Ce résultat permet, pour la première fois, de préciser quantitativement le volume occupé par les bulles dans le palladium vieilli. Après 6,5 ans de vieillissement sous tritium, les bulles d'hélium occupent 15% du matériau.

IV – 2) B – Rapport volumique bulle/palladium

Les rapports volumiques bulle/palladium ($V_{\text{bulle}}/V_{\text{Pd}}$) mesurés pour les cinq échantillons pour chaque tomographie sont rassemblés dans le tableau 3-12.

N° acquisition	He/Pd _{théorique} =0,02	He/Pd _{théorique} =0,17	He/Pd _{théorique} =0,24	He/Pd _{théorique} =0,30	He/Pd _{théorique} =0,46
1	2 %	4 %	15 %	16 %	26 %
2	1 %	7 %	13 %	18 %	35 %
3	2 %	7 %	14 %	20 %	-
4	-	12 %	21 %	17 %	-
5	-	-	28 %	-	-
Moyenne	2 ± 1 %	8 ± 3 %	18 ± 6 %	18 ± 2 %	31 ± 6 %

Tableau 3-12 – Rapports volumiques bulle/palladium ($V_{\text{bulle}}/V_{\text{Pd}}$) et écart-type pour les échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans.

Confirmant les observations réalisées sur le ratio volumique entre les bulles et le matériau, le tableau 3-12 indique que le rapport volumique bulle/palladium augmente pendant les six premières années du vieillissement de 2 à 18% pour atteindre 31% après 26 ans sous tritium.

Pour les plus jeunes échantillons (He/Pd_{théorique}=0,02 et 0,17) les deux rapports bulle/palladium et bulle/matériau sont égaux car les bulles ne constituent qu'un très faible volume du matériau (~2-8%). Pour les autres échantillons, le ratio bulle/palladium est, logiquement, plus élevé que le ratio bulle/matériau. Pour les échantillons vieillis plusieurs années ce rapport peut atteindre 18% et 31% pour l'échantillon ayant vieilli 26 ans. Cette dernière valeur devra être confirmée par des acquisitions de tomographie supplémentaires.

D'un point de vue microscopique, ces résultats montrent que la nucléation et surtout la croissance des bulles engendrent une augmentation de volume de plus de 18% du palladium initial après six années de vieillissement sous tritium. La tomographie électronique permet d'accéder à des caractéristiques inédites sur les matériaux vieillis sous tritium.

Pour évaluer la qualité des données volumiques fournies par la tomographie électronique il n'est, à ce jour, pas possible de se tourner vers la littérature. Ceci s'explique par la relative rareté des études sur le palladium vieilli sous tritium et le développement récent de la tomographie.

En revanche, plusieurs caractérisations macroscopiques sont réalisées au CEA Valduc en sortie de vieillissement. En particulier, des mesures de pycnométrie (mesure de la masse volumique) sont effectuées sur 1 à 2 g de poudre. La pycnométrie donne accès au gonflement global du matériau après vieillissement sous tritium. Il est supposé que ce gonflement résulte de la présence des bulles d'hélium-3, il est calculé par rapport à l'état initial du matériau avant vieillissement. Les résultats issus de ces caractérisations sont rassemblés dans le tableau 3-13 et comparés aux données de tomographie.

	He/Pd _{théorique} =0,02	He/Pd _{théorique} =0,17	He/Pd _{théorique} =0,24	He/Pd _{théorique} =0,30
V _{bulle} /V _{Pd} (tomographie)	2 %	8 %	18 %	18 %
Gonflement (pycnométrie)	2,1 %	15,7 %	19,4 %	21,9 %

Tableau 3-13 - Rapports volumiques bulle/palladium mesurés par tomographie électronique et gonflement mesuré par pycnométrie de quatre échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 8,5 ans.

Les rapports volumiques mesurés par tomographie et par pycnométrie présentés le tableau 3-13 sont globalement en bon accord. Cette cohérence est d’autant plus remarquable que la pycnométrie est une technique de mesure macroscopique, réalisée sur quelques grammes de poudre, contrairement à la tomographie qui est une mesure microscopique réalisée localement sur un grain de palladium vieilli. Pour les deux techniques, le rapport volumique bulle/palladium augmente avec le vieillissement et atteint près de 20% après huit ans sous tritium.

Une différence est visible entre les mesures de pycnométrie et celles de tomographie de l’échantillon vieilli 5,5 ans (He/Pd_{théorique}=0,17). Cet écart devra être plus amplement étudié par de nouvelles acquisitions en tomographie.

La caractérisation par pycnométrie de l’échantillon vieilli 26 ans sous tritium (He/Pd_{théorique}=0,46) est prévue et sera réalisée à la suite de ces travaux.

La remarquable adéquation des mesures de volumes par pycnométrie et par tomographie sur les quatre échantillons de palladium vieillis sous tritium valide la pertinence des résultats fournis par la tomographie. De plus, la complémentarité de ces deux techniques expérimentales renforce l’intérêt des mesures des volumes par tomographie électronique.

IV – 2) C – Ratio molaire hélium/palladium

La connaissance du rapport de volume entre les bulles et le palladium permet également d’envisager le calcul du ratio molaire entre l’hélium-3 et le palladium, noté He/Pd. Le calcul du ratio est explicité par l’équation [3—3].

$$\frac{He}{Pd} = \frac{\rho_{He} M_{Pd} V_{bulle}}{\rho_{Pd} M_{He} V_{Pd}} \quad [3—3]$$

où ρ_{He} représente la densité d’hélium-3 dans les bulles [en g.cm⁻³], ρ_{Pd} la densité du palladium [12 g.cm⁻³], M_{He} la masse molaire de l’hélium-3 [3 g.mol⁻¹], M_{Pd} la masse molaire du palladium [106 g.mol⁻¹], V_{bulle} le volume des bulles et V_{Pd} le volume du palladium mesurés par tomographie [en cm³].

Plusieurs hypothèses sont émises pour effectuer ce calcul. La première suppose que toutes les cavités observées en tomographie sont des bulles d’hélium-3 pleines.

La deuxième hypothèse concerne la densité d’hélium-3 dans les bulles qui est une donnée que nous cherchons à mesurer dans ces travaux (voir chapitre 4). Pour ce calcul de ratio molaire nous avons utilisé deux valeurs de densité d’hélium-3. La première, de 70 He/nm³ (0,35 g.cm⁻³), est la moyenne issue de notre première campagne de mesure de densité d’hélium par spectroscopie de perte d’énergie des électrons (voir chapitre 4). Cependant, comme cela est expliqué plus loin, nous avons plusieurs raisons de penser que cette valeur pouvait être légèrement sous-estimée. Nous avons donc effectué un deuxième calcul en utilisant une densité de 100 He/nm³ (0,50 g.cm⁻³) qui est un ordre de grandeur couramment retrouvé dans la littérature [ALIX 2018 TAVERNA 2008].

Les moyennes des résultats de ces calculs de ratio molaire à partir des volumes mesurés par tomographie sont présentées sur la figure 3-32. Ces calculs sont représentés en fonction des ratios He/Pd mesurés au CEA en fin de vieillissement par analyse gaz (mesures systématiques de l'hélium-3 résiduel donnant la valeur $\text{He/Pd}_{\text{réel}}$) et en fonction du ratio $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}$.

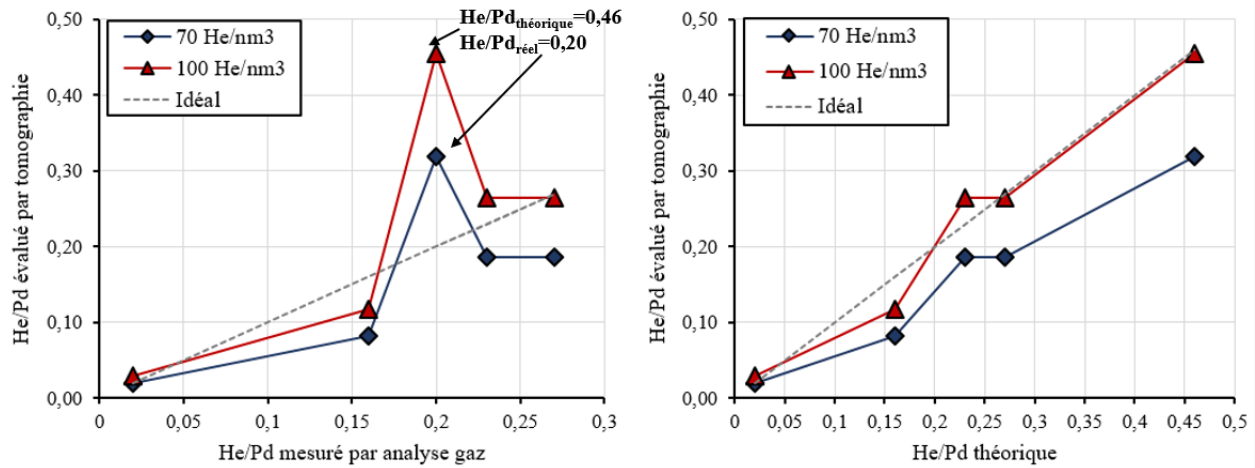


Figure 3-32 – Ratio He/Pd calculé à partir des volumes mesurés par tomographie en fonction du ratio He/Pd mesuré au CEA par analyse gaz (gauche) et en fonction du ratio He/Pd théorique (droite). Calcul réalisé pour $\rho_{\text{He}}=100 \text{ He/nm}^3$ (triangle rouge) et pour 70 He/nm^3 (losange bleu) et courbe d'égalité (pointillé gris).

La majorité des ratios molaires He/Pd calculés à partir des mesures volumiques de tomographie et de deux estimations de la densité d'hélium présentés sur la figure 3-32 concordent avec les valeurs attendues fournies par les analyses gaz en fin de vieillissement du CEA. Seule la valeur associée à l'échantillon vieilli 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$ et $\text{He/Pd}_{\text{réel}}=0,20$) est surestimée par rapport à ce qui est mesuré en analyse gaz. Ce dernier résultat n'est pas surprenant car cet échantillon a atteint le stade de désorption d'hélium-3. Sur la figure tracée en fonction du ratio He/Pd théorique (figure 3-32 droite), il est retrouvé un bon accord avec valeurs extrapolées des mesures de tomographie. Une partie importante de l'hélium-3 stockée est partie, or dans ce calcul nous supposons que toutes les cavités identifiées en tomographie sont pleines. Les deux représentations (en fonction du $\text{He/Pd}_{\text{réel}}$ ou du $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}$) soulignent la fraction importante d'hélium-3 qui a désorbée du matériau vieilli 26 ans.

L'analyse gaz est effectuée sur l'ensemble de l'échantillon quand la mesure de tomographie est réalisée sur quelques grains, ce qui en fait deux méthodes d'analyse complémentaires.

Par ailleurs, la densité d'hélium-3 utilisée étant issue des mesures EELS (voir chapitre 4), ce calcul met en évidence l'intérêt de la réalisation conjointe de la tomographie électronique et de la spectroscopie de perte d'énergie. Une des perspectives ouvertes par ces travaux est l'étude de la faisabilité du couplage des mesures EELS-tomographie.

Ces derniers résultats font de la tomographie une méthode indirecte pour estimer le ratio molaire He/Pd. Le très bon accord obtenu sur le calcul des ratios He/Pd des échantillons n'ayant pas atteint le stade de désorption d'hélium-3 par rapport aux analyses gaz valorise, une fois de plus, la complémentarité des mesures microscopiques (tomographie électronique) et macroscopiques (analyses gaz).

IV – 3) MESURE DES DISTANCES INTER-BULLES

Au début de ce chapitre nous avons détaillé le calcul des distances inter-bulles déterminées à partir des mesures de tomographie et calculées centre à centre. Nous présentons dans ce paragraphe les résultats obtenus sur les cinq échantillons de palladium vieillis sous tritium étudiés par tomographie.

IV – 3) A – Composés avec $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$ et $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,17$

Les répartitions des distances inter-bulles (centre à centre) de deux échantillons de palladium vieillis sous tritium 6 mois et 5,5 ans sont présentés sur la figure 3-33.

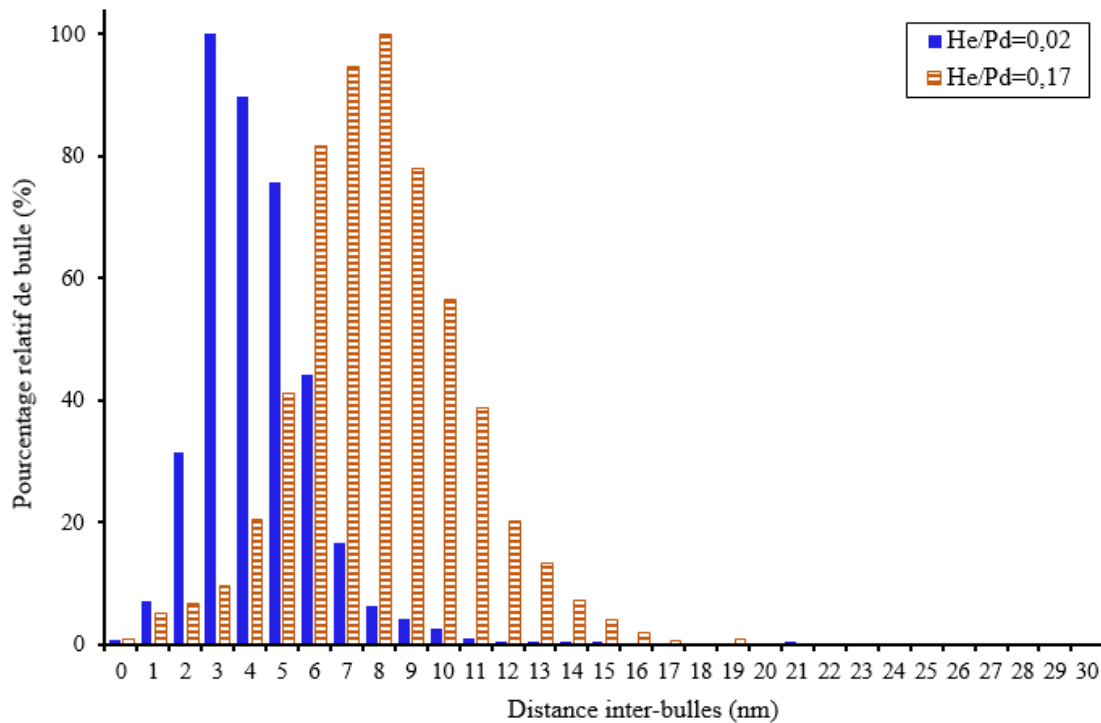


Figure 3-33 – Histogrammes des répartitions des distances inter-bulles pour deux échantillons de palladium vieillis 6 mois ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$) et 5,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,17$) sous tritium (1 nm/classe).

Les maxima des répartitions des distances inter-bulles de la figure 3-33 diffèrent. Pour l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$, la répartition des distances atteint son maximum à 3 nm, alors que la répartition de l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,17$ atteint son maximum pour une distance de 8 nm. Les distances inter-bulles sont réparties sur une gamme plus étendue pour l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,17$ que pour l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$, pouvant atteindre jusqu'à 20 nm. En revanche la répartition des distances est similaire et de type log-normal pour les deux échantillons.

Dans le cas de l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$, l'ordre de grandeur obtenu pour les distances inter-bulles interroge. En effet, la distribution des diamètres des bulles, présentée plus haut, est centrée sur 1 nm et celle des distances (centre à centre) sur 3 nm. Ces résultats laissent penser que les bulles sont proches les unes des autres. Les distances inférieures à 2 nm semblent, quant à elles, relever de la limite de la technique de mesure (limite de résolution et de séparation). Ce dernier artefact, en accord avec la densité de bulles plus importante mesurée en tomographie sur le jeune échantillon, explique les faibles distances inter-bulles.

Ces mesures de distances inter-bulles donnent accès pour la première fois à l'ordre de grandeur de la distance entre deux bulles voisines qui est de 3 nm pour un échantillon peu vieilli ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$) et de 8 nm pour un échantillon vieilli plusieurs années ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,17$).

IV – 3) B – Composés avec $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ et $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$

Les répartitions des distances (centre à centre) entre les bulles de deux échantillons de palladium vieillis 6,5 ans et 8,5 ans sous tritium sont présentées sur la figure 3-34 et sont comparées à celle de l'échantillon vieilli 6 mois.

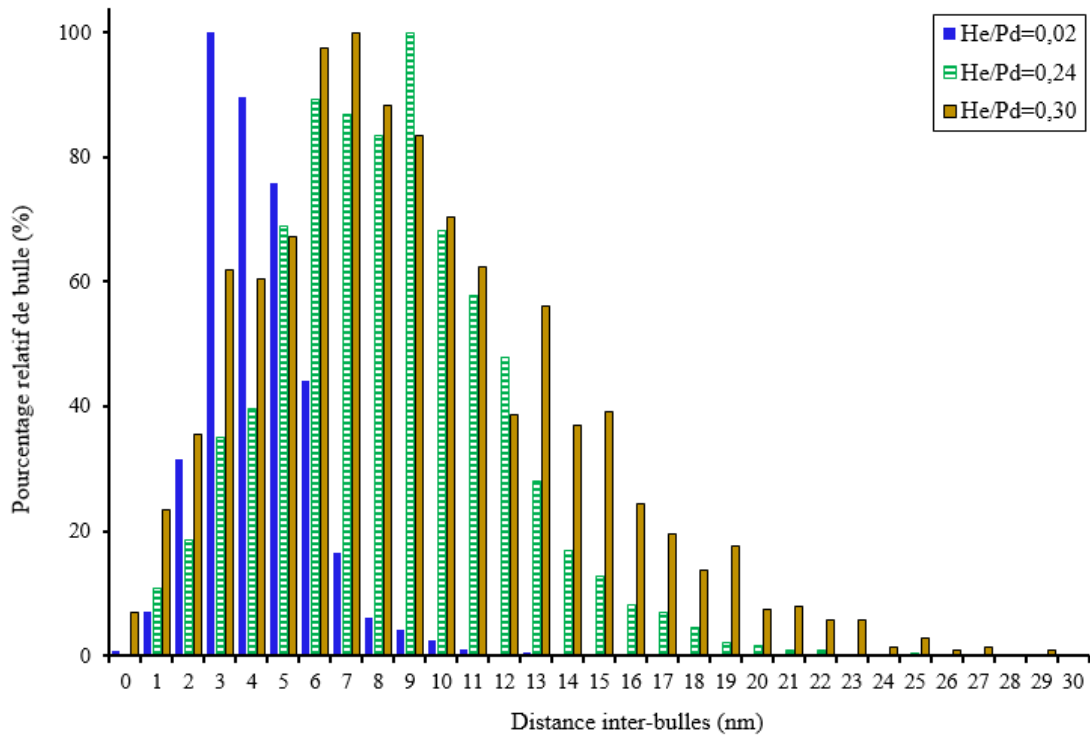


Figure 3-34 – Histogrammes des répartitions des distances inter-bulles pour trois échantillons de palladium vieillis 6 mois ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$), 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) et 8,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$) sous tritium (1 nm/classe).

La figure 3-34 révèle également une évolution de la répartition des distances inter-bulles avec le ratio He/Pd. L'échantillon vieilli quelques mois montre une répartition dont le maximum est atteint à 3 nm, tandis que les échantillons vieillis plusieurs années atteignent un maximum dans leur répartition vers 10 nm. En effet, pour l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ la répartition atteint son maximum à 9 nm et l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$ à 8 nm. Pour les trois échantillons les répartitions des distances inter-bulles sont de type log-normal.

La comparaison des répartitions semble indiquer que la distance inter-bulles augmente avec les premières années de vieillissement. En effet, le maximum de la répartition passe de 3 nm à 6 mois de vieillissement à 8 nm à 8,5 ans de vieillissement. Cette augmentation de la distance inter-bulles est en accord avec la densité de bulles plus importante, mesurée par tomographie sur le jeune échantillon. La figure 3-34 met également en évidence un élargissement de la répartition des distances inter-bulles avec l'augmentation du ratio He/Pd.

IV – 3) C – Composé avec $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$

La répartition des distances inter-bulles (centre à centre) de l'échantillon de palladium vieilli 26 ans sous tritium est présentée sur la figure 3-35.

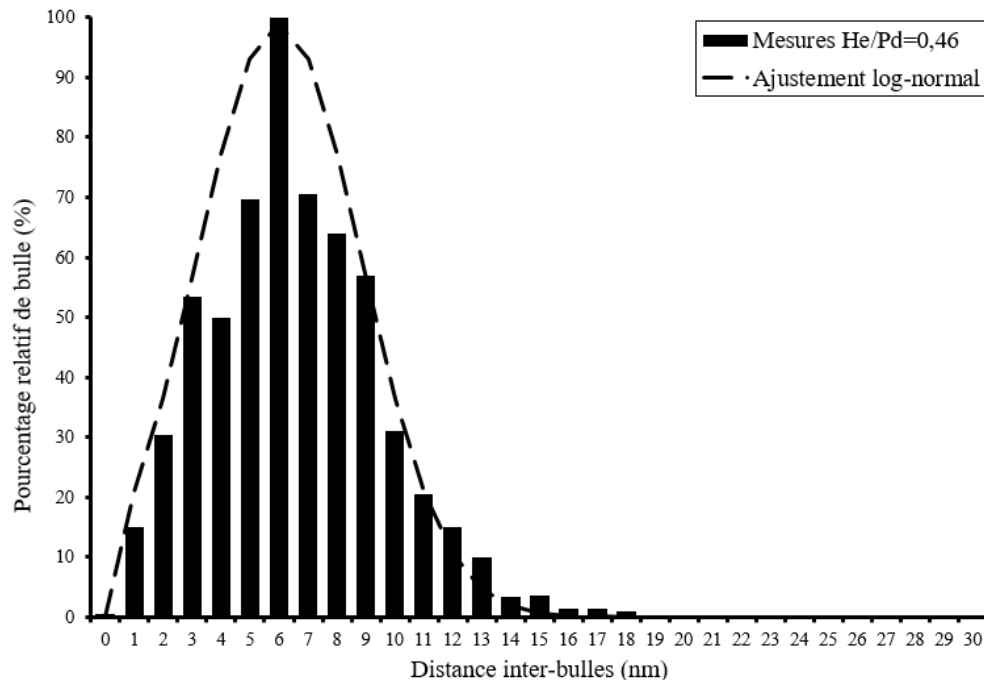


Figure 3-35 – Histogrammes des répartitions des distances inter-bulles pour l'échantillon de palladium vieilli 26 ans sous tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) et ajustement log-normal associé (1 nm/classe).

De façon similaire aux échantillons vieillis quelques années, l'échantillon vieilli 26 ans révèle une distribution de distances inter-bulles dont le maximum est atteint à 6 nm. La distribution de distances de la figure 3-35 est de type log-normal.

Ces mesures de distances inter-bulles permettent d'accéder pour la première fois à l'ordre de grandeur de la distance entre deux bulles dans un échantillon ayant atteint le dernier stade de vieillissement. La distribution atteint un maximum à 6 nm, ce qui est assez proche de ce qu'il a pu être mesuré sur des échantillons similaires vieillis entre 5,5 et 8,5 ans.

IV – 3) D – Bilan sur les distances inter-bulles

Les répartitions des distances inter-bulles (centre à centre) des cinq échantillons ont été ajustées avec des fonctions log-normales (voir équation [3—2]). Les résultats sont présentés sur la figure 3-36.

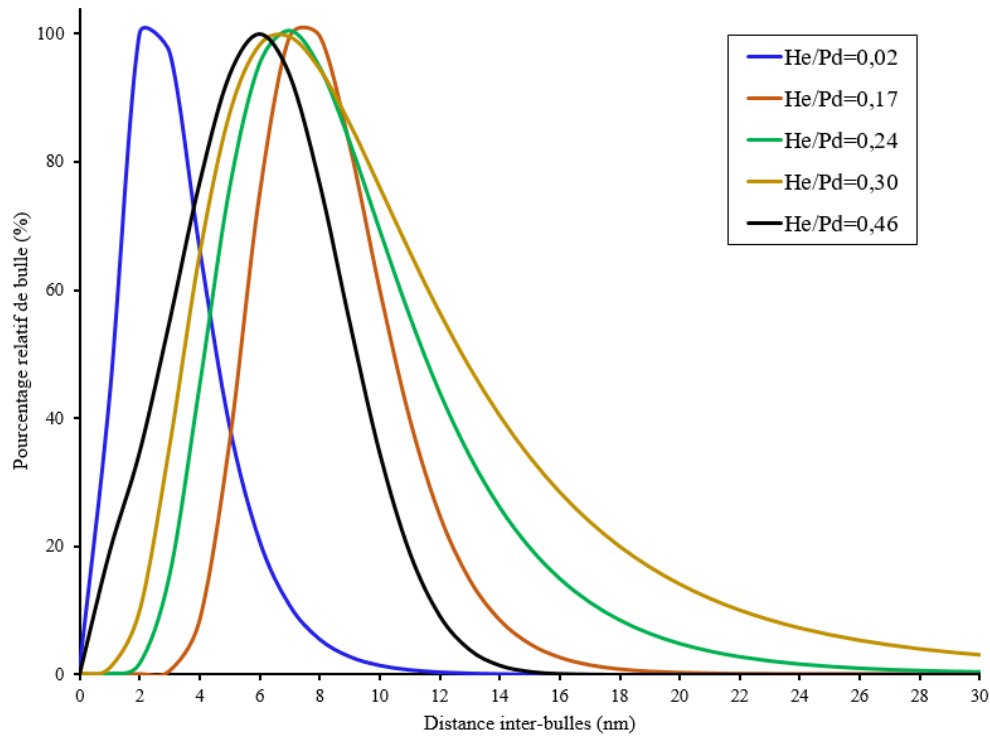


Figure 3-36 – Ajustement log-normal des répartitions des distances inter-bulles pour quatre échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans ($0,02 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

Sur la figure 3-36, une augmentation de la distance inter-bulles est observée avec le vieillissement. Après plusieurs années de vieillissement, la distance inter-bulles est augmentée d'environ 5 nm par rapport à ce qui est mesuré pour l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$. En revanche, les maxima des distributions de distances sont similaires pour les échantillons vieillis entre 5,5 ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,17$) et 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$).

Il est également observé un net élargissement des distributions des distances inter-bulles avec la durée du vieillissement. Pour les échantillons vieillis entre 5,5 et 8,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$), il n'est plus remarqué de petites distances inter-bulles (≤ 2 nm), alors qu'elles représentent une grande partie des mesures pour le jeune échantillon ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,02$). Compte-tenu de la taille des bulles considérées ($\varnothing 1-2$ nm), les distances inter-bulles inférieures à 2 nm ont été interprétées comme la limite de la technique de mesure.

L'échantillon vieilli 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) révèle une distribution de distance inter-bulles qui s'étend moins vers les distances de plus de 10 nm par rapport à ses homologues vieillis plusieurs années. Ces résultats seront à consolider dans les études futures.

Globalement, la distance (centre à centre) entre bulles voisines augmente entre un échantillon vieilli quelques mois et les échantillons vieillis plusieurs années. Cette observation est cohérente avec la densité de bulles plus importante mesurée par tomographie sur le jeune échantillon. Cette évolution importante avec le vieillissement sera à conforter dans les futures études par l'analyse d'autres échantillons de faibles durées de vieillissement.

Les maxima et les largeurs à demie-hauteur obtenus à partir des ajustements log-normaux des répartitions des distances inter-bulles sont rassemblées dans le tableau 3-14.

Échantillon	Largeur à mi-hauteur (nm)	Distance au maximum de la distribution (nm)	Distance moyenne (nm)	Écart-type (nm)
He/Pd _{théorique} =0,02	3	3	4	2
He/Pd _{théorique} =0,16	5	8	8	2
He/Pd _{théorique} =0,24	7	7	9	4
He/Pd _{théorique} =0,30	11	7	10	6
He/Pd _{théorique} =0,46	6	6	7	3

Tableau 3-14 – Maxima et largeurs à mi-hauteur des ajustements log-normaux des répartitions des distances inter-bulles pour cinq échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans ($0,02 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

Le tableau 3-14 permet d'apprécier l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la distribution de distance inter-bulles jusqu'à 8,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$) de vieillissement. Le tableau 3-14 met en évidence deux tendances des répartitions des distances inter-bulles. Entre un échantillon vieilli quelques mois et quelques années, le maximum des distributions de distance augmente de 3 à ~7 nm. Avec le temps de vieillissement, la gamme de distances inter-bulles s'élargit.

Les deux tendances identifiées ne sont pas aussi marquées pour l'échantillon vieilli 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$). Ce dernier résultat reflète ce qui a pu être mesuré pour d'autres paramètres de la microstructure comme la distribution de taille des bulles, légèrement moins étendue que celles des échantillons vieillis quelques années.

La mesure inédite des distances inter-bulles complète l'étude microstructurale entreprise sur les bulles d'hélium-3 dans le palladium vieilli sous tritium. Cette caractéristique, qu'il était impossible de mesurer par MET en 2D, est désormais accessible grâce aux analyses de tomographie.

Pour tous les échantillons de palladium vieillis étudiés, la distance inter-bulles se situe principalement entre 3 et 15 nm. Les cinq échantillons étudiés, dont les durées de vieillissement diffèrent, mettent en évidence un élargissement de la répartition des distances avec le vieillissement jusqu'à 8,5 ans. Cette évolution est moins marquée sur l'échantillon vieilli 26 ans dont l'analyse nécessite d'être poursuivie.

L'augmentation du maximum de la distribution de distances inter-bulles entre 6 mois et 5,5 ans de vieillissement est une donnée originale qu'il sera nécessaire de consolider par l'étude en tomographie d'échantillons vieillis quelques mois sous tritium.

La relative stabilité de la distance inter-bulles au maximum de la distribution entre les échantillons vieillis entre 5,5 et 26 ans est cohérente avec l'absence d'évolution de la densité de bulles mesurée par MET et par renforcée par tomographie.

IV – 3) E – Distances inter-bulles, densités et tailles des bulles

La connaissance des distances inter-bulles complète la détermination de la microstructure du matériau. Afin d'expliquer l'augmentation de la distance inter-bulles avec les premières années de vieillissement, nous avons confronté ces nouvelles données aux autres déjà disponibles (taille, densité de bulles...).

Plusieurs phénomènes sont à considérer pour rendre compte de l'évolution de la géométrie du matériau avec le vieillissement de la façon la plus complète possible.

Tout d'abord, la taille des bulles augmente légèrement (quelques nanomètres) avec le vieillissement, ce qui entraîne le gonflement du matériau. Ce gonflement est d'environ 20% après plusieurs années de vieillissement. Appliqué au diamètre d'un grain de palladium, ou à une distance inter-bulles, l'augmentation de longueur associée est d'un ou deux nanomètres. Or, l'augmentation de distance mesurée par tomographie (≈ 5 nm) est plus importante. Le gonflement ne suffit pas à expliquer l'augmentation de la distance inter-bulles.

En conclusion, les modifications de diamètres des bulles et de volumes provoquées par le vieillissement, n'impactent pas tant que cela la distance inter-bulles mais peuvent expliquer une partie de l'augmentation mesurée. Ainsi, l'augmentation du volume ajoute un ou deux nanomètres à la distance inter-bulles.

Le second paramètre géométrique à considérer est la densité de bulles. En effet, une augmentation de la distance inter-bulles peut-être la conséquence d'une diminution de la densité de bulles dans le matériau. Cette évolution avec le vieillissement a effectivement été mesurée par tomographie électronique entre l'échantillon vieilli quelques mois et ceux vieillis plusieurs années mais n'a pas été retrouvée par MET. Le petit nombre d'échantillons analysés ne permet pas de statuer sur ce point. Toutefois, l'influence de la densité de bulles sur les distances inter-bulles est illustrée par un calcul simple sur la figure 3-37.

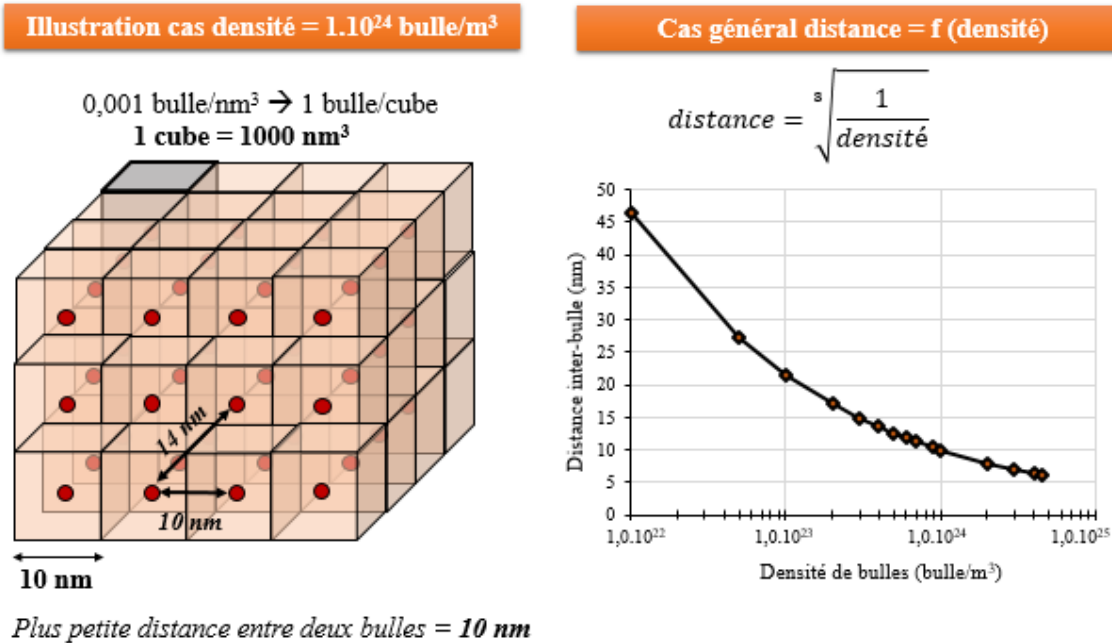


Figure 3-37 – Illustration du calcul de la distance inter-bulles à partir de la densité de bulles.

Le calcul présenté sur la figure 3-37 repose simplement sur la recherche du volume élémentaire (représenté par les cubes), qui permet de retrouver la densité de bulles en logeant une bulle par cube. De cette façon, l'organisation, très simplifiée, d'une bulle par cube implique que la plus petite distance inter-bulle est l'arête du cube du volume élémentaire.

Le cas général présenté sur la figure 3-37 (droite) montre que cela revient à calculer la distance inter-bulle comme la racine cubique de l'inverse de la densité de bulles. Il est ainsi aisé de visualiser pour chaque densité (dans les ordres de grandeur qui nous intéressent) la distance inter-bulle correspondante. Ce calcul géométrique met en évidence l'impact d'une augmentation de densité de bulles sur la distance inter-bulles

qui en résulte. Si la densité augmente de $5 \cdot 10^{23}$ à $2 \cdot 10^{24}$ bulle/m³, la distance inter-bulle géométrique calculée décroît de 15 à 8 nm.

En MET, les valeurs de densités de bulles obtenues sont proches de $4 \cdot 10^{23}$ bulle/m³ pour les six échantillons, ce qui correspond à une distance inter-bulles de 14 nm. La distance calculée est supérieure à ce qui a pu être mesuré en tomographie (≈ 10 nm, densité de bulles équivalente $9 \cdot 10^{23}$ bulle/m³), mais demeure d'un ordre de grandeur cohérent.

En tomographie électronique, les densités de bulles mesurées sont plus dispersées. Nous avons donc tracé sur la figure 3-38 la distance calculée grâce à la densité de bulles en fonction du vieillissement. Ces calculs sont comparés aux distances inter-bulles mesurées par tomographie.

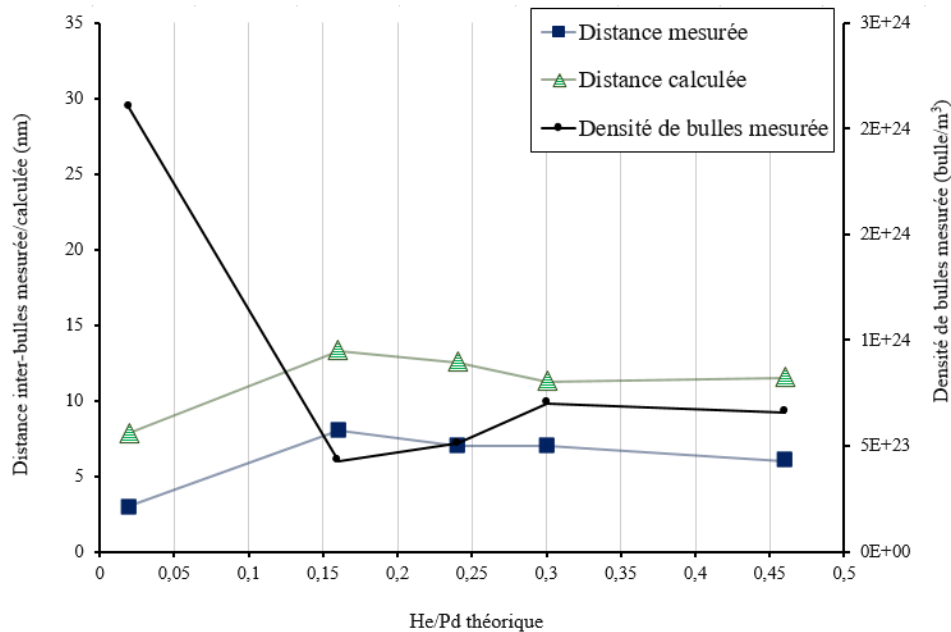


Figure 3-38 – Distance inter-bulles calculée et mesurée par tomographie, densité de bulles associée pour cinq échantillons de palladium vieillissant sous tritium de 6 mois à 26 ans.

La figure 3-38 met en évidence un bon accord entre les centres des répartitions des distances inter-bulles mesurées par tomographie et les distances inter-bulles calculées de façon géométrique à partir de la densité de bulles. L'écart observé entre les calculs et les mesures peut être issu des distances inter-bulles inférieures à 2 nm mesurées par tomographie qui représentent une des limites de la technique.

En conclusion, une diminution de densité de bulles de $2 \cdot 10^{24}$ à $2 \cdot 10^{23}$ bulle/m³ peut expliquer une augmentation de la distance entre les bulles d'environ 5 nm après plusieurs années de vieillissement sous tritium. Les distances inter-bulles calculées à partir de densités de bulles sont proches des valeurs qui ont pu être mesurées directement par tomographie électronique.

V – MICROSTRUCTURE ET VIEILLISSEMENT

Ce paragraphe a pour but de synthétiser les résultats acquis sur la microstructure des poudres de palladium vieilles sous tritium et de les mettre en perspective avec la problématique initiale de leurs évolutions avec le phénomène de vieillissement.

La microstructure du palladium vieilli sous tritium a été étudiée par MET et par tomographie électronique avec succès. Des échantillons dont les durées de vieillissement s'échelonnent entre 6 mois et 26 ans ont pu être analysés ainsi qu'un échantillon de palladium après hydruration (non vieilli). L'étude de matériaux de durées de vieillissement différentes permet une meilleure compréhension des mécanismes liés au vieillissement (nucléation, croissance et désorption).

V – 1) DIAMÈTRES DES BULLES

Les diamètres des nano-bulles d'hélium-3 ont pu être mesurés. Les études par MET et par tomographie montrent que dès les premiers mois de vieillissement, le diamètre des bulles atteint 1,5 nm (maximum de la répartition). La croissance des bulles se poursuit de façon modérée pendant presque dix ans et il n'est observé que peu de différences entre les diamètres de bulles d'un échantillon vieilli 5,5 ans et ceux d'un échantillon vieilli 8,5 ans. Cette évolution modérée des diamètres de bulles suffit pour engendrer une augmentation du volume des bulles, permettant de retenir l'hélium-3 (voir mesures de volumes).

L'échantillon ayant atteint la dernière phase de vieillissement ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) révèle une répartition de diamètre des bulles centrée sur 2,0 nm. Ces résultats semblent indiquer qu'après plusieurs années de vieillissement (> 8,5 ans) la taille des bulles n'augmente pas ou peu. Ce résultat suggère l'existence d'un diamètre optimal des bulles, proche de 2 nm. Il a été remarqué l'absence de grandes cavités dans cet échantillon ($\varnothing > 3$ nm). Il est possible que les très grandes bulles engendrent des fractures ou des grands trous dans le matériau et ne soient plus comptabilisées sur les images comme des cavités.

L'absence des plus grosses bulles de l'échantillon semble témoigner de l'intervention, probablement partielle, d'un mécanisme de désorption d'hélium dit « par fracture ». Ce cas est, néanmoins, loin d'être majoritaire car la présence de fractures n'a été que ponctuellement détectée. Par ailleurs, comme nous avons pu le mesurer, la densité de bulles dans le matériau est proche de celle mesurée dans les échantillons vieillis quelques années éliminant l'hypothèse d'un départ d'hélium par coalescence des bulles. Le départ d'hélium-3 du matériau se fait donc plus probablement par l'absence de rétention des atomes d'hélium-3 nouvellement générés en solution solide (voir chapitre 6).

V – 2) EVOLUTION DES VOLUMES

Pour les échantillons de palladium étudiés vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans, la répartition des bulles d'hélium-3 est homogène dans le grain métallique tout au long du vieillissement. La seule observation des volumes segmentés ne permet pas de distinguer les échantillons vieillis plusieurs années entre eux.

Nous avons pu valider, grâce aux mesures 3D par tomographie, que le volume occupé par les bulles dans le matériau augmente pendant les huit premières années du vieillissement. Le volume occupé par les bulles passe de 2% à 6 mois à 15% après 8,5 ans de vieillissement pour atteindre 24% après 26 ans. L'accroissement du volume occupé par les bulles est en accord avec le mécanisme de croissance des bulles.

Par ailleurs, les mesures de volume par tomographie indiquent que le rapport volumique hélium-3/palladium augmente avec le vieillissement jusqu'à 8,5 ans et atteint 18%. La croissance des bulles engendre une hausse du volume du matériau initial. Ces résultats microscopiques peuvent être mis en parallèle de mesures de

gonflement par pycnométrie (macroscopique). L'accord entre les valeurs obtenues par les deux techniques met en évidence la pertinence de la mesure par tomographie et la complémentarité des méthodes expérimentales. Les mesures de volume confirment que le matériau gonfle et atteint 31% après 26 années de vieillissement.

Enfin, ces mesures de volumes nous ont permis d'effectuer un calcul indirect du ratio molaire hélium-3/palladium en utilisant la mesure par EELS de densité d'hélium-3 dans une bulle. Les ratios He/Pd obtenus par les calculs issus des mesures de tomographie/EELS sont en adéquation avec les valeurs mesurées en fin de vieillissement par analyse gaz. L'accord entre les résultats de tomographie et de l'analyse gaz met en évidence la complémentarité des mesures microscopiques et macroscopiques.

V – 3) DENSITÉ DE BULLES

La densité de bulles nous renseigne sur la localisation de l'hélium-3 retenu pendant le vieillissement. Son évolution avec le vieillissement permet d'appréhender les mécanismes de rétention et de relâchement d'hélium-3.

Les mesures effectuées en MET et en tomographie sont en accord sur l'ordre de grandeur de la densité de bulles dans les échantillons de palladium vieillis entre 6 mois et 26 ans qui est de 4.10^{23} bulle/m³ en MET et de 8.10^{23} bulle/m³ en tomographie. Il est envisageable que cette valeur moyenne de densité de bulles, retrouvée pour beaucoup d'échantillons, corresponde à un certain équilibre. Ce dernier permettrait d'une part un éloignement suffisant entre les bulles pour éviter l'interaction, et d'autre part préserverait la tenue mécanique du matériau. La présence d'une densité de bulles « d'équilibre » peut également correspondre à un état pour lequel la probabilité d'intégrer une bulle pour un atome d'hélium-3 dépasse celle d'en créer une nouvelle.

Les mesures MET montrent que la densité de bulles évolue peu avec le vieillissement sous tritium. Les mesures de tomographie mettent en évidence la même tendance excepté pour l'échantillon vieilli quelques mois. Il est observé une diminution de cette valeur entre l'échantillon peu vieilli et ceux vieillis quelques années ce qui devra être confirmée par une analyse complémentaire de l'échantillon peu vieilli. L'échantillon non-vieilli présente quelques zones comportant des cavités dont la densité locale est proche de 10^{23} bulle/m³. Cette information renforce l'hypothèse selon laquelle la densité évolue peu avec le vieillissement.

D'un point de vue mécanistique, la modélisation de la nucléation des bulles montre que la densité de bulles est fixée dans les premiers temps du vieillissement (voir chapitre 6), ce que confirment les résultats MET obtenus et la plupart des résultats de tomographie. Une diminution de la densité de bulles dans le matériau, comme il a pu être mesuré pour un seul échantillon en tomographie, favorise l'intervention d'un mécanisme par coalescence pour la phase de désorption du vieillissement. En revanche, une stagnation de cette valeur est en faveur d'un mécanisme de désorption par lequel les bulles se vident ou d'un départ des atomes d'hélium-3 nouvellement générés (en solution solide).

V – 4) DISTANCES INTER-BULLES

La mesure des distances inter-bulles complète la détermination de la microstructure du matériau. Il a été mesuré une augmentation de la distance inter-bulles de 3 nm à environ 7 nm avec le vieillissement pour les échantillons ayant vieillis entre 6 mois et 26 ans.

L'ordre de grandeur obtenu pour les distances inter-bulles est en accord avec les calculs réalisés à la suite de la modélisation de la première phase du vieillissement lors d'une étude précédente [SEGARD 2010]. La mesure de l'évolution des distances inter-bulles avec le vieillissement renforce l'intérêt porté à la tomographie qui a permis de quantifier ce paramètre pour la première fois sur de nombreux matériaux vieillis.

Les répartitions des distances inter-bulles de tous les échantillons étudiés sont de type log-normal, et les ajustements révèlent une augmentation du maximum et de la largeur à mi-hauteur de ces répartitions entre l'échantillon vieilli quelques mois et ceux vieillis plusieurs années. Cette différence peut être liée à une densité de bulles plus élevée mesurée en tomographie sur le jeune échantillon. Ce dernier point devra être confirmé car les mesures MET ne mettent pas en évidence d'évolution de la densité de bulles entre l'échantillon vieilli quelques mois et ceux vieillis quelques années.

Le peu d'évolution de la distance inter-bulles au maximum de la distribution pour les échantillons vieillis entre 5,5 et 26 ans est cohérente avec la relative stagnation de la densité de bulles mesurée par MET, confirmée par tomographie. À l'issue de ces considérations les mécanismes impliqués dans la désorption d'hélium-3 sont plus clairs.

L'échantillon vieilli 26 ans révèle dans ces deux études expérimentales une microstructure assez similaire à celle de ses homologues vieillis plusieurs années. La densité de bulles et la distance inter-bulles changent peu. Il semble donc probable que l'ensemble de l'hélium-3 désorbé, plus de la moitié ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$ et $\text{He/Pd}_{\text{réel}}=0,20$), soit le résultat d'un mécanisme de départ de l'hélium-3 nouvellement créé (en solution solide) qui ne peut plus être stocké et diffuse avant de désorber. Ce mécanisme laisse plus ou moins intact la microstructure des cavités.

L'intervention, au moins partielle, d'un mécanisme par fracture engendrant une vidange des bulles d'hélium-3 n'est cependant pas exclu. Certaines techniques d'imagerie ont permis d'identifier des fractures et des trous dans la microstructure du palladium. Cette étude de la désorption pourra être complétée par une étude granulométrique, ou l'étude d'échantillons complémentaires ayant également atteint ce stade de vieillissement.

CHAPITRE 4 – CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES DE L'HÉLIUM-3 DANS LES BULLES

Le vieillissement sous tritium du palladium est caractérisé par l'apparition de nano-bulles d'hélium-3. La microstructure des bulles a été détaillée au chapitre 3, nous avons cherché ici à déterminer la quantité d'hélium-3 contenue dans les bulles, soit la pression des bulles nanométriques. Plus largement, dans ce chapitre il est question de caractériser l'état physique de l'hélium-3 retenu dans les échantillons de palladium vieillis sous tritium.

Dans ce chapitre, nous proposons d'abord une détermination microscopique de la densité d'hélium-3 dans les bulles. Cette première partie se focalise sur la mesure par spectroscopie EELS (de l'acronyme anglais *Electron Energy-Loss Spectroscopy*) qui permet une détermination de la densité d'hélium bulle par bulle. Nous abordons ensuite les résultats obtenus par spectroscopie EELS sur des poudres de vieillissements différents. Enfin, nous détaillons les mesures macroscopiques de la densité d'hélium-3 réalisées par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), qui donnent accès à une valeur moyenne de la pression dans les bulles de l'échantillon.

Remarque : dans les chapitres précédents, il n'a pas été fait de distinction entre une bulle et une cavité vide. Cette absence de différenciation s'explique du fait que d'un point de vue microstructural aucune distinction n'est possible. Dans ce chapitre consacré à la quantification de l'hélium-3, le mot « bulle » se référera à une cavité remplie d'hélium-3. Quant au terme « cavité », il définira une bulle ou une cavité vide.

I – CHOIX DES ÉCHANTILLONS ET DE L'ÉQUATION D'ÉTAT

I – 1) ÉCHANTILLONS POUR L'ÉTUDE EELS

Pour rappel, la résolution spatiale minimale atteignable en STEM-EELS est de 1 nm sur l'appareil utilisé (FEI Tecnai F20 à Thiais). Afin de disposer d'un nombre élevé de pixels pour une bulle, l'étude EELS ne peut se faire que sur des bulles de diamètre important et nous avons fixé comme diamètre minimum 4 nm. Le choix des trois poudres de palladium vieilles étudiées a donc été préférentiellement guidé vers des échantillons présentant beaucoup de grandes cavités.

Les deux premières poudres ont été sélectionnées pour étudier la faisabilité de la spectroscopie EELS sur les poudres de palladium vieilles sous tritium. Les échantillons de palladium ont été vieillis entre 6,5 ans et 8,5 ans sous tritium ($0,24 < \text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}} < 0,30$) et ont été amplement caractérisés par MET et par tomographie électronique (voir chapitre 3). Ces deux poudres témoignent de la deuxième phase du vieillissement, la phase de croissance des bulles. Aucune différence notable de densité d'hélium n'est attendue entre ces deux échantillons, par ailleurs relativement proches d'un point de vue microstructural (voir chapitre 3).

Le troisième échantillon étudié a vieilli 26 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) et a atteint la dernière phase du vieillissement : la désorption accélérée d'hélium-3. Ce dernier a été caractérisé d'un point de vue microstructural et son étude doit permettre de localiser l'hélium restant. Les échantillons et leurs principales caractéristiques sont rassemblés dans le tableau 4-1.

Échantillons	PdHe _{0,24}	PdHe _{0,30}	PdHe _{0,46}
He/Pd _{réel}	0,23	0,27	0,20
He/Pd _{théorique}	0,24	0,30	0,46
Temps de vieillissement (an)	6,5	8,5	26

Tableau 4-1 – Caractéristiques et temps de vieillissement sous tritium des échantillons de poudres de palladium étudiés par STEM-EELS.

I – 2) ÉCHANTILLONS POUR L'ÉTUDE RMN

Pour l'étude RMN, la taille des bulles n'est pas un critère de sélection. Un échantillon très jeune (He/Pd_{théorique}=0,04) a d'abord été étudié pour évaluer la faisabilité et la reproductibilité de certaines expériences. Le choix de cet échantillon initial a principalement été guidé par sa disponibilité au laboratoire.

Pour l'étude RMN, l'échantillon suivant a été choisi pour permettre une comparaison avec l'EELS. Ceci explique le choix d'étude de l'échantillon vieilli 6,5 ans (He/Pd_{théorique}=0,24). Enfin, du fait de son caractère inédit dans l'étude du vieillissement, l'échantillon vieilli 26 ans a également été étudié en RMN. Les échantillons ainsi que leurs principales caractéristiques sont rassemblés dans le tableau 4-2.

Échantillons	PdHe _{0,04}	PdHe _{0,24}	PdHe _{0,46}
He/Pd _{réel}	0,04	0,22	0,20
He/Pd _{théorique}	0,04	0,24	0,46
Temps de vieillissement (an)	1	6,5	26

Tableau 4-2 – Caractéristiques et temps de vieillissement sous tritium des échantillons de poudres de palladium étudiés par RMN.

I – 3) ÉQUATION D'ÉTAT DE L'HÉLIUM-3

La connaissance de la densité atomique d'hélium-3, intégrée à une équation d'état adaptée, permet de calculer la pression dans la nano-bulle.

Le choix de l'équation d'état de l'hélium-3 à utiliser dépend de plusieurs facteurs dont la température, l'état physique ou encore la densité d'hélium-3. La température est un facteur connu et bien maîtrisé au cours des expériences EELS ou RMN. La très grande majorité des acquisitions EELS a été réalisées à 100 K pour stabiliser l'échantillon (voir chapitre 2). L'élévation de température due à l'irradiation du faisceau d'électron sur la bulle a été calculée par David et n'est que de 1 K [DAVID 2014].

I – 3) A – État de l'hélium-3

Les densités moyennes mesurées dans les nano-bulles d'hélium-3 dans des échantillons de palladium vieillis plusieurs années sont comprises entre 70 et 100 He/nm³. Ces ordres de grandeur sont typiquement retrouvés dans la littérature et à température ambiante, les équations d'état employées par les différents auteurs conduisent à des pressions de plusieurs GPa [DAVID 2014 TAVERNA 2008].

Dans ces conditions, l'hélium est sous forme d'un fluide ultra-dense, voire sous forme solide. Le diagramme de phase de l'hélium-4 est exposé sur la figure 4-1.

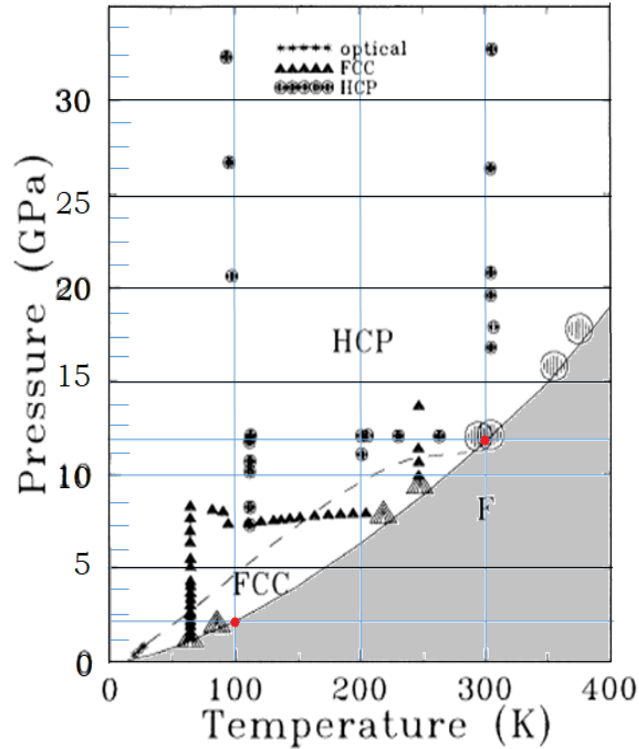


Figure 4-1 – Diagramme de phases entre 4 et 400 K et 1 et 35 GPa de l'hélium-4 mis en couleur à partir de [LOUBEYRE 1993].

Le diagramme de phases de l'hélium-4 montre qu'une pression supérieure à 10 GPa à 300 K signe la transition de la phase fluide vers la phase solide. Au cours de ces travaux, nous avons utilisé ce diagramme pour étudier l'état physique de l'hélium, en supposant qu'il n'y pas d'effet d'isotopique entre l'hélium-4 et l'hélium-3. Les points rouges marquent les températures de travail de cette étude et les transitions fluide/solide associées.

I – 3) B – Équation d'état basse densité

En considérant les densités mises en jeu et le diagramme de phases de l'hélium, il n'est pas possible d'utiliser une équation d'état classique type gaz parfait. Nous avons utilisé une équation d'état semi-empirique basée sur un développement du Viriel.

L'expression la plus communément retrouvée dans la littérature est celle de Trinkaus [TRINKAUS 1983]. Deux expressions analytiques de cette équation ont été publiées par David [DAVID 2014]. L'expression appliquée aux basses densités, inférieures à 140 He/nm³ à 300 K, est présentée par l'équation [4—1].

$$P(n_{He}) = an_{He}[(1 - vn_{He}) \times (1 + vn_{He} - 2v^2n_{He}^2) + bn_{He}(1 - vn_{He})^2 + c(3 - 2vn_{He})v^3n_{He}^2 - 50(1 - vn_{He})v^2n_{He}^2] \quad [4—1]$$

Dans cette équation a , b , c et v sont des facteurs dépendants de la température, P est la pression en [GPa] et n_{He} la densité d'hélium en [He/Å³]. Ainsi, $a=0,0138062.T$, $b=170/T^{1/3}-1750/T$, $c=0,1225.T^{0,555}$ et $v=56/T^{0,25}.\exp[0,145.T^{0,25}]$.

Les auteurs précisent que cette équation d'état est valable pour des densités inférieures à 140 He/nm³ à 300 K. Nous avons appliqué cette équation d'état à nos mesures de densité d'hélium-3 en EELS à 100 K et 300 K pour comparaison. Le résultat est présenté sur la figure 4-2.

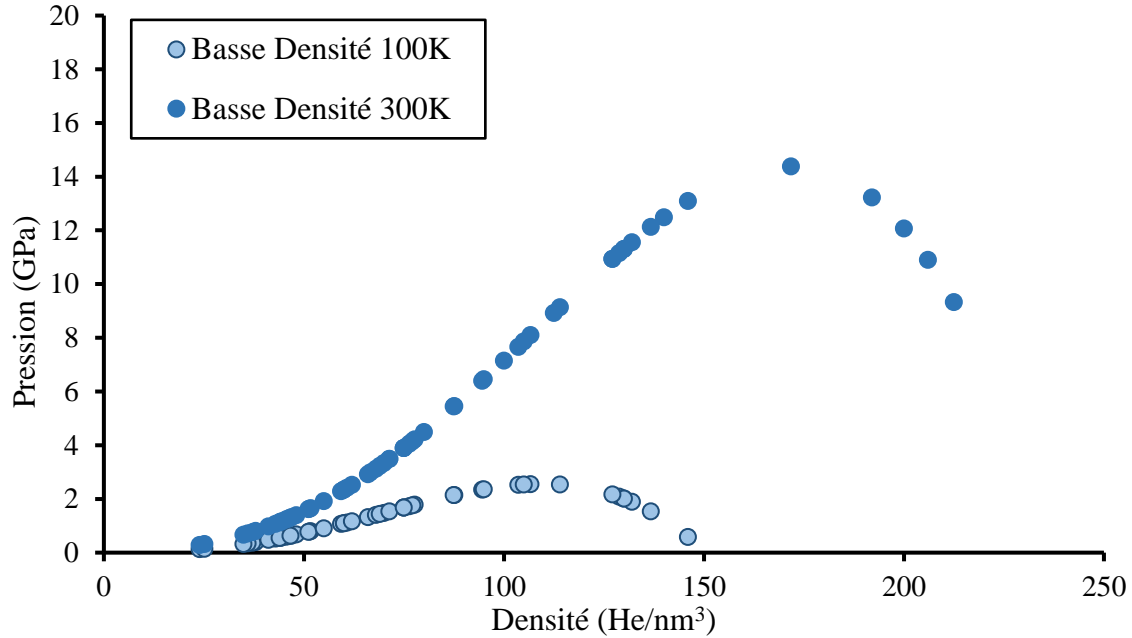


Figure 4-2 – Pressions des bulles en fonction de la densité d'hélium-3 calculées à 100 et 300 K avec une équation d'état applicable aux basses densités issues de [DAVID 2014].

La figure 4-2 montre que les pressions des nano-bulles étudiées sont de l'ordre du GPa. En revanche, on peut noter que si la densité limite pour l'équation d'état à 300 K est de 160 He/nm³, elle tombe à environ 120 He/nm³ à 100 K. Cette limite est repérable sur les courbes car la pression diminue quand la densité augmente. Or, comme nous avons pu le voir plus haut, une partie des bulles étudiées à 100 K présente des densités supérieures à 120 He/nm³.

I – 3) C – Équation d'état haute densité

Pour les cas où la densité d'hélium dépasserait 160 He/nm³ à température ambiante, une deuxième expression analytique est proposée par David [DAVID 2014]. Cette expression applicable aux hautes densités a été obtenue en utilisant un fit de Vinet et les données expérimentales à 300 K de Loubeyre [LOUBEYRE 1993] :

$$P(n_{He}) = \frac{3b}{(602/n_{He}/a)^{2/3}} \times (1 - (602/n_{He}/a)^{1/3}) \times \exp[1,5(c - 1)(1 - (602/n_{He}/a)^{1/3})] \quad [4-2]$$

Dans l'équation [1—9] n_{He} est la densité d'hélium en [He/nm³], P la pression en [GPa], $a=11,78614$, $b=0,46756$ et $c=7,02903$.

L'inconvénient de cette dernière expression réside dans le fait qu'elle n'est applicable qu'à 300 K, ce qui diffère des mesures EELS réalisées à 100 K. Elle ne constitue pas une solution satisfaisante.

Enfin, une dernière expression analytique issue de l'équation de Le Toullec [LE TOULLEC 1989] et d'un ajustement dans la gamme de pressions d'intérêt (GPa) est proposée par Montheillet [MONTHEILLET 2008]. Cette équation est utilisée pour le modèle de croissance des bulles (voir chapitre 6). L'équation d'état est donnée par l'expression [4—3] :

$$P = \left(C1 \times \frac{n_{He}}{V} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad [4-3]$$

où P est la pression en [GPa], $C1=16,965.10^{-3}$ [en $\text{nm}^3.\text{GPa}^\alpha$], n_{He} est le nombre d'atomes d'hélium-3, V le volume de la bulle [en nm^3] et $\alpha=0,49$ [sans dimension].

I – 3) D – Pressions théoriques

La pression théorique attendue est comprise entre la pression calculée avec la loi de Laplace explicitée par l'équation [4-4] et celle calculée grâce à l'équation [4-5] correspondant à la pression maximum avant l'émission d'une boucle de dislocation.

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad [4-4]$$

$$P = \frac{2\gamma + \mu b}{r} \quad [4-5]$$

où P représente la pression en [Pa], γ la tension de surface en [J.m^{-2}], μ le module de cisaillement du palladium en [Pa], b le vecteur de Burger en [m] et r le rayon de la bulle en [m].

II – DE LA SPECTROSCOPIE EELS À LA DENSITÉ D'HÉLIUM-3 DANS UNE BULLE

Nous avons vu dans le deuxième chapitre que l'utilisation de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons permet de mesurer la densité atomique d'hélium. Une acquisition sur une bulle révèle l'interaction électron-hélium par une transition $1s \rightarrow 2p$. visible sous forme d'un pic correspondant à un seuil d'absorption sur le spectre EELS.

Dans le chapitre 2, nous avons montré qu'il existe plusieurs façons d'exploiter cette transition pour calculer la densité d'hélium. Dans ces travaux, nous utilisons la méthode basée sur le rapport d'intensité entre le pic de l'hélium et le pic élastique (sans perte d'énergie). Pour rappel, la densité d'hélium-3 se calcule grâce à la relation [2-12] [WALSH 2000].

$$n_{He} = \frac{I_{He}}{I_{ZLP} \sigma_{He} h} \quad [4-6]$$

où I_{He} représente le signal intégré de l'hélium, I_{ZLP} est l'aire du pic élastique, σ_{He} est la section efficace d'interaction de la transition de l'hélium et h est l'épaisseur de l'échantillon traversé.

Avant de présenter les résultats obtenus sur les échantillons de palladium vieillis, nous proposons de détailler la détermination des quatre grandeurs nécessaires au calcul de la densité d'hélium-3. En effet, celles-ci ne sont pas immédiatement accessibles après l'acquisition en EELS. Le post-traitement des données permettant l'obtention des quatre grandeurs nécessaires au calcul de la densité d'hélium-3 est présenté dans ce paragraphe.

II – 1) CALCUL DE LA SECTION EFFICACE

La section efficace d'interaction est proportionnelle à la probabilité de transition $1s \rightarrow 2p$ d'un électron de l'hélium-3. Dans la littérature, on retrouve des valeurs comprises entre $4,8 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$ et $9,14 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$ pour des études sur l'hélium réalisées dans des conditions similaires [ATTOUCHI 2014 FRÉCHARD 2009 LACROIX 2018].

Une étude de Walsh propose une expression analytique pour le calcul de la section efficace de la transition $1s \rightarrow 2p$ utilisant des GOS adaptées (de l'acronyme anglais *Generalized Oscillator Strength*) [WALSH 2000]. La force d'oscillateur généralisé décrit la dépendance en énergie et en moment des probabilités de transitions entre les deux niveaux d'énergie. L'expression de la section efficace est issue de l'équation [4—7] :

$$\sigma = \frac{8\pi e^4}{\hbar^2 v_e^2} \int_{q_{min}}^{q_{max}} \frac{1}{q^3} \langle \Psi_f | \exp(i\vec{r} \cdot \vec{q}) | \Psi_i \rangle^2 dq \quad [4—7]$$

où σ est la section efficace, \hbar est la constante de Planck réduite, v_e est la vitesse de l'électron, e sa charge, r le vecteur de position, q le vecteur de diffusion

Dans ces travaux, le calcul de la section efficace d'interaction a été réalisé à l'aide d'un programme développé par Egerton appelé « SIGMAK3 » [EGERTON 1996]. Ce programme utilise comme paramètres d'entrée l'énergie du faisceau incident, l'angle de collecte, le numéro atomique, ainsi que la fenêtre en énergie du seuil K de l'hélium. Il calcule la section efficace d'interaction selon un modèle hydrogénoïde.

Ce calcul est représenté par l'expression [4—8].

$$\sigma_{He} = f(E_0, \Delta, \beta, Z, E_{He}) \quad [4—8]$$

où E_0 est l'énergie du faisceau incident [kV], Δ la fenêtre d'intégration de la transition étudiée [eV], β le demi-angle de collecte [mrad], Z le numéro atomique du noyau d'intérêt, E_{He} l'énergie de la transition étudiée [eV].

La simplicité d'utilisation du programme permet de recalculer facilement la section efficace d'interaction en cas de modification des paramètres expérimentaux.

Dans notre cas $E_0=200 \text{ kV}$, $\Delta=3 \text{ eV}$, $\beta=5,56 \text{ mrad}$, $Z=2$, $E_{He}=22 \text{ eV}$. Dans ces conditions, la section efficace est estimée à $\sigma_{He} = 5,9 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$. Cette valeur est en bon accord avec ce qui a pu être retrouvé dans la littérature et elle est utilisée pour tous les calculs réalisés dans la suite de ces travaux.

II – 2) INTÉGRATION DES PICS

La méthode de détermination de la densité d'hélium-3 impose le calcul de l'intégration du pic élastique et celle du pic associé à la transition $1s \rightarrow 2p$ de l'hélium-3. Ces pics sont présentés sur la figure 4-3 qui dévoile un spectre EELS issu de la matrice de palladium et un spectre issu d'une bulle d'hélium-3 dans la matrice métallique.

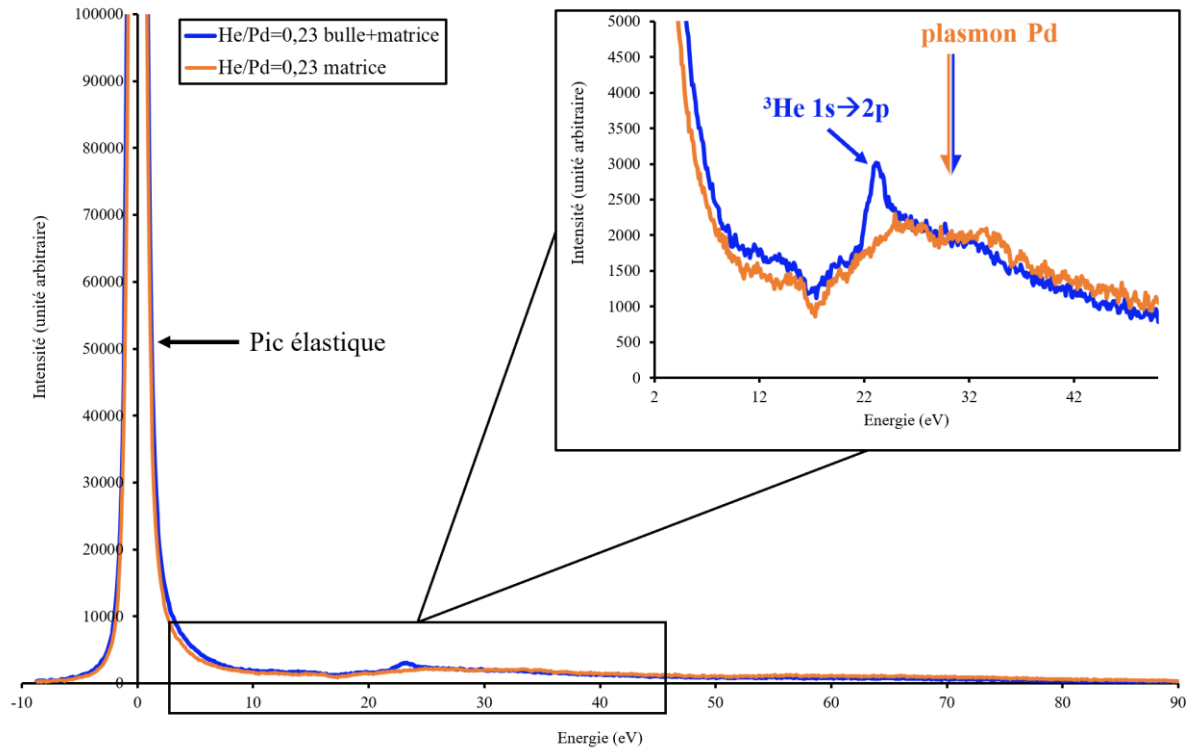


Figure 4-3 – Spectres EELS de la matrice de palladium (orange) et d'une bulle d'hélium-3 dans la matrice de palladium (bleu) d'un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$). Zoom sur la gamme énergétique contenant le plasmon du palladium et la transition $1s \rightarrow 2p$ de l'hélium.

La figure 4-3 met en évidence le fait que l'intégration du pic élastique I_{ZLP} (centré sur 0 eV) peut être réalisée facilement. La contribution plasmonique du palladium est visible sous la forme d'une bosse centrée sur 30 eV et le pic pointu de l'hélium est repéré à 22 eV. En revanche, la superposition des contributions nécessite de les séparer pour pouvoir effectuer l'intégration I_{He} du seul pic de l'hélium.

Pour extraire le signal de l'hélium, superposé au plasmon du palladium, plusieurs techniques sont envisageables. Il est possible de soustraire au spectre de la bulle un spectre pris dans la matrice de palladium (technique dite de « différence spatiale »). Il est également envisageable d'ajuster la contribution du palladium par une fonction pour la soustraire des spectres (technique dite « d'ajustement des gaussiennes ») [ATTOUCHI 2014]. Par ailleurs, avec les outils les plus récents développés par le constructeur Gatan, il sera bientôt possible de déconvoluer les spectres en spécifiant la composition de l'échantillon [GATAN 2020].

Dans notre cas, nous avons essayé principalement deux techniques, la différence spatiale et l'ajustement du plasmon du palladium. La différence spatiale s'est avérée compliquée à mettre en œuvre car c'est une méthode qui dépend fortement de l'épaisseur de la zone considérée. Or nos mesures sont réalisées sur des poudres métalliques dont l'épaisseur des grains peut varier localement.

Après étude, la méthode la mieux adaptée aux acquisitions réalisées est l'ajustement d'une fonction de type gaussien sur le plasmon du palladium. Cet ajustement est ensuite soustrait du spectre initial et permet d'isoler le pic de l'hélium et de procéder à son intégration. Une illustration de ce traitement est présentée sur la figure 4-4.

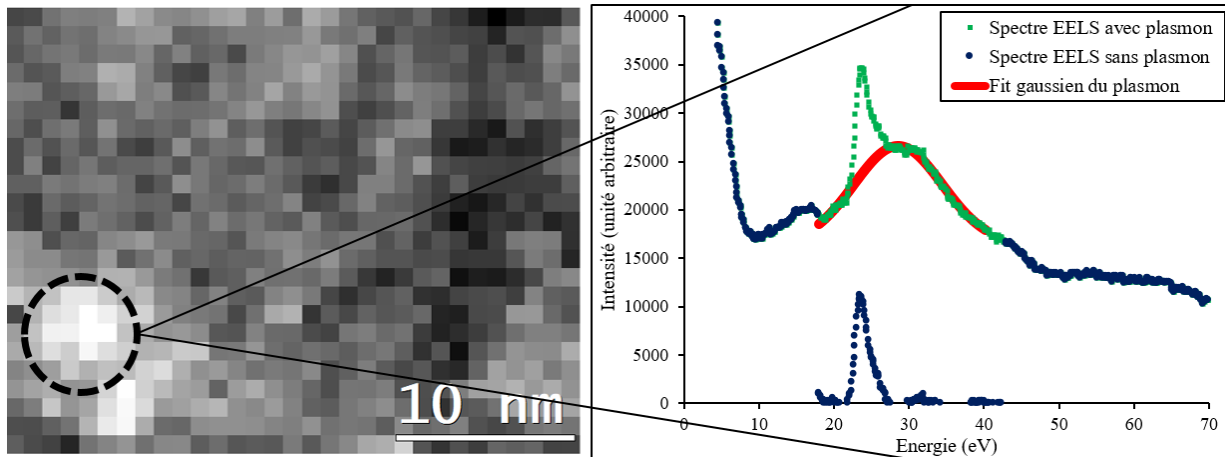


Figure 4-4 – Spectre-image EELS (gauche) et spectre EELS extrait d'une bulle d'hélium-3 dans le palladium vieilli sous tritium 8,5 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,30$) avant (carré vert) et après (cercle bleu) retrait de la contribution plasmonique du palladium ajustée sur une fonction de type gaussienne (courbe rouge).

La figure 4-4 présente un spectre-image EELS acquis (gauche) et l'extraction d'un spectre EELS sur un pixel pris au milieu d'une bulle d'hélium-3 (droite). La bulle d'hélium-3 est encadrée dans les pointillés du spectre-image. Les niveaux de gris du spectre-image correspondent à l'intensité du spectre EELS acquis en chaque pixel (plus un pixel est clair plus l'intensité est forte). La partie du spectre entre 15 et 40 eV initial (courbe verte) est alors ajustée par une gaussienne (courbe rouge). La gaussienne est ensuite soustraite du spectre initial pour isoler le pic d'hélium-3 visible vers 22 eV (courbe bleue). Il est alors possible de déterminer l'aire du pic correspondant au seuil de l'hélium-3 I_{He} . Cette opération est ensuite appliquée à tout le spectre-image permettant de cartographier en chaque pixel l'intensité du pic d'hélium-3.

L'ajustement du plasmon du palladium sur une fonction gaussienne permet d'isoler le pic d'hélium et de mesurer l'intégration de la contribution de l'hélium-3. La conjugaison des rapports d'intensités du pic élastique et du pic d'hélium avec la section efficace d'interaction permet d'accéder à la densité surfacique d'atomes d'hélium-3 (exprimée en He/nm^2). Ce calcul fournit un nombre important d'informations et, appliqué à la zone étudiée, renseigne sur la position de l'hélium dans l'échantillon.

À ce stade, nous disposons de suffisamment d'informations pour calculer la densité surfacique d'hélium et donc cartographier l'hélium-3. En revanche, pour pouvoir déterminer la pression des bulles, il faut nécessairement connaître la densité volumique d'hélium (He/nm^3). À ces fins, il nous faut déterminer l'épaisseur traversée.

II – 3) CALCUL DE L'ÉPAISSEUR D'HÉLIUM-3 TRAVERSÉE

L'épaisseur d'intérêt h , nécessaire pour calculer la densité volumique d'hélium-3, est l'épaisseur d'atomes dont la transition est étudiée. Dans notre cas, cela signifie qu'il faut connaître précisément l'épaisseur d'hélium-3 traversée en chaque pixel de l'image.

Nous avons présenté des mesures d'épaisseurs d'échantillons par EELS dans le chapitre 3. Cependant, comme notre échantillon est majoritairement composé de palladium (et de résine époxy), il n'est pas possible d'assimiler « simplement » l'épaisseur d'hélium-3 à l'épaisseur de l'échantillon,

Une approximation raisonnable de l'épaisseur d'hélium-3 traversée est le diamètre de la bulle étudiée. En effet, grâce à l'acquisition simultanée des spectres EELS et de l'image HAADF, le diamètre de chaque bulle

étudiée est connu. Le principal avantage de l'assimilation de l'épaisseur d'hélium-3 au diamètre des bulles réside dans sa simplicité d'utilisation. Cette approximation est illustrée sur la figure 4-5.

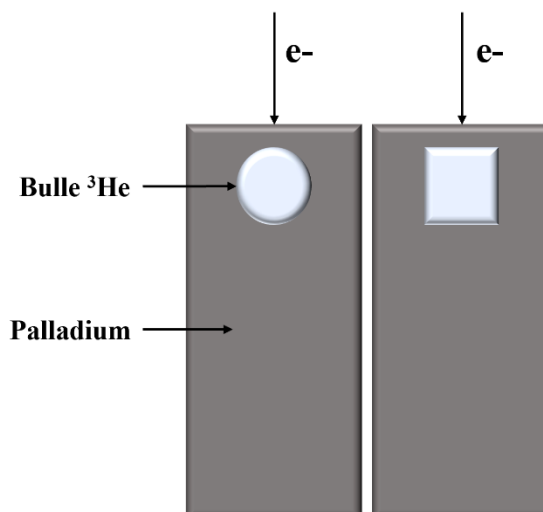


Figure 4-5 – Illustration de l'hypothèse réalisée sur l'épaisseur d'hélium-3 traversée par le faisceau électronique.

Le diamètre des bulles permet d'estimer l'épaisseur d'hélium-3 traversée par le faisceau électronique. Comme nous pouvons le constater sur la figure 4-5, cette hypothèse est d'autant plus justifiée que l'on est proche du centre de la bulle. Elle est particulièrement appropriée pour les plus grosses bulles ($\varnothing > 5\text{nm}$) qui constituent la très grande majorité des bulles de cette étude (taille limitée par la résolution spatiale).

Cette hypothèse n'est cependant pas applicable pour l'obtention de cartographies d'hélium-3 (pixel par pixel), celles-ci sont donc réalisées en densités surfaciques (He/nm^2) pour s'affranchir de tout biais lié à l'épaisseur. Cette approximation est appliquée à la détermination des densités volumiques d'hélium-3 moyenne dans les bulles, qui sont utilisées pour les calculs de pression.

Une autre méthode permet de déterminer l'épaisseur d'hélium-3 traversée. Elle consiste à mesurer l'épaisseur de l'échantillon comme nous avons pu le faire (chapitre 3), en faisant l'hypothèse que l'ensemble de l'échantillon est constitué de palladium. La zone de la bulle présentera une épaisseur moindre par rapport à celle des bords car certains atomes de palladium sont « remplacés » par des atomes d'hélium. Cette technique des « atomes manquants » a été retrouvée dans la littérature [TAVERNA 2008]. Elle nous a permis de vérifier la pertinence de notre hypothèse du diamètre des bulles.

Compte-tenu de la résolution spatiale avec laquelle nous travaillons ($\sim 1\text{nm}$), et de ce que nous avons pu retrouver dans la littérature, l'assimilation de l'épaisseur traversée par le faisceau électronique au diamètre projeté des bulles est justifiée pour ces travaux [ATTOUCHI 2014].

II – 4) DU POST-TRAITEMENT DES DONNÉES À LA DENSITÉ D'HÉLIUM-3

Nous avons vu les choix, les hypothèses et les traitements permettant de déterminer chaque grandeur nécessaire au calcul de la densité d'hélium-3. Afin de clarifier le processus, nous présentons le post-traitement complet des données de spectroscopie EELS qui a été appliqué ici à chaque nano-bulle.

II – 4) A – Obtention d'une cartographie de la densité d'hélium-3

Le retrait de la contribution du palladium suivi de l'intégration du pic d'hélium et du pic élastique, permet, avec la section efficace de calculer la densité surfacique. Ce traitement est appliqué à chaque pixel du spectre-image et conduit, grâce à un script écrit à cette fin (cf. annexe), à l'obtention d'une cartographie de la densité d'hélium-3. Les étapes du traitement des données de spectroscopie EELS sont présentées sur la figure 4-6.

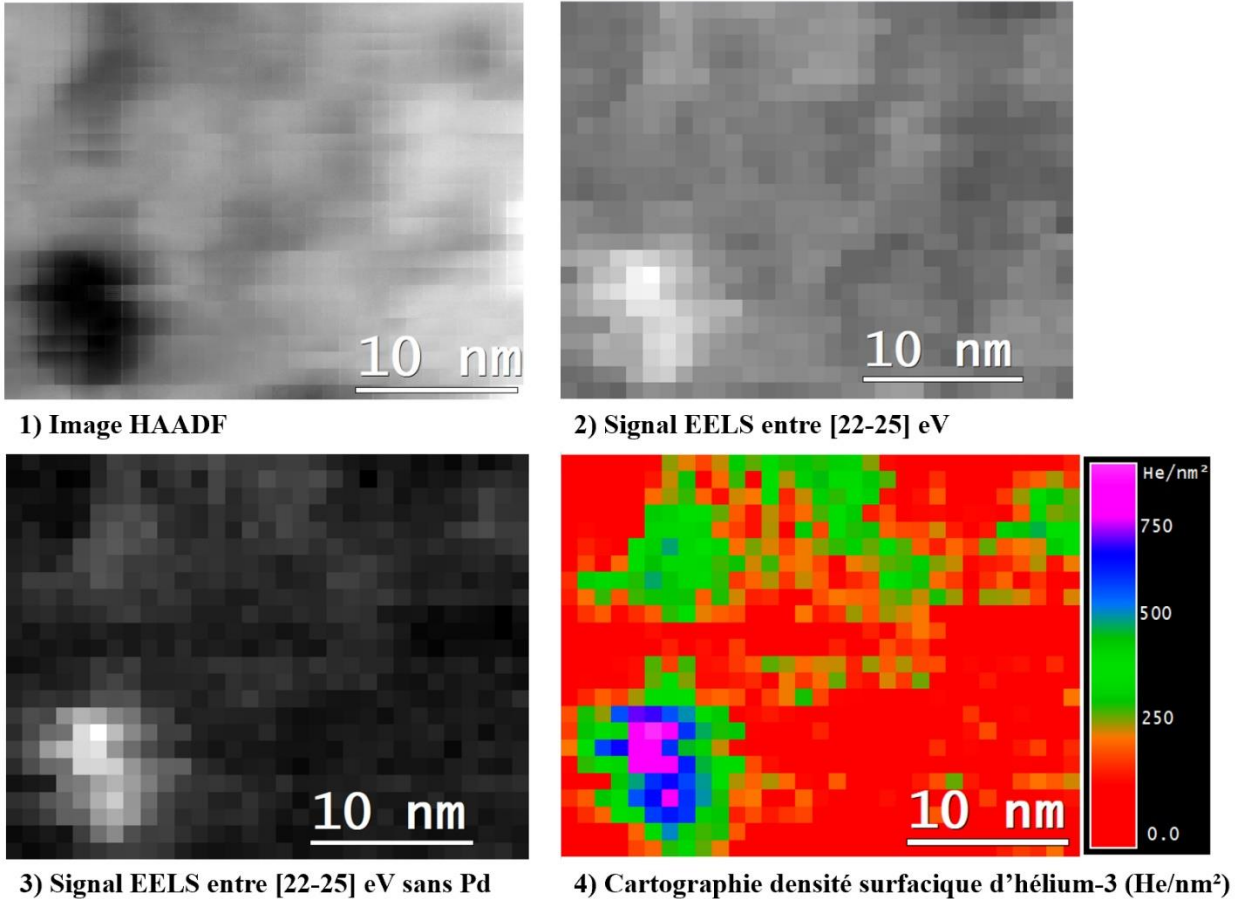


Figure 4-6 – (1) Image HAADF (2) Cartographie du signal EELS sans traitement entre 22 et 25 eV (3) Cartographie du signal EELS entre 22 et 25 eV sans le plasmon du palladium (4) Cartographie de la densité surfacique d'hélium en He/nm² d'un échantillon de palladium vieilli 8,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,30$).

La figure 4-6 illustre le post-traitement nécessaire pour obtenir une cartographie de la densité surfacique d'hélium-3. L'image HAADF (image 1) permet de repérer aisément la bulle d'hélium par les pixels noirs. La cartographie du signal EELS sans traitement entre 22 et 25 eV (image 2) montre que la contribution de l'hélium est déjà visible grâce à la forte intensité des pixels la composant. Ce n'est pas toujours le cas, il est bien souvent nécessaire de traiter les données pour faire apparaître les zones de fortes concentrations en hélium sur le spectre-image EELS. La soustraction de la contribution du palladium met en valeur la bulle d'hélium (image 3). Enfin, le calcul de la densité surfacique permet de quantifier le nombre d'atomes d'hélium-3 présents (image 4).

La comparaison de la bulle sur l'image HAADF, repérable grâce aux pixels sombres, est corroborée par la cartographie, dont la zone de plus forte concentration d'hélium est en accord avec celle de l'image. La cartographie montre que la densité surfacique d'hélium-3 est plus forte au centre de la bulle ce qui est en accord avec le fait que le faisceau interagit avec plus d'atomes d'hélium-3 au centre de la bulle que sur les bords.

II – 4) B – Détermination de la densité d'hélium-3 dans une bulle

Pour pouvoir déterminer la pression, il faut disposer de la densité volumique d'hélium-3 dans la bulle. Celle-ci est calculée à partir de la densité surfacique moyenne des pixels constituant la bulle sur la cartographie, rapportée au diamètre de la bulle comme explicité par l'équation [4—9] :

$$n_{He} = \frac{N_{He}}{D} \quad [4-9]$$

où n_{He} désigne la densité volumique d'hélium [en He/nm³], N_{He} la densité surfacique d'hélium en [He/nm²] et D le diamètre de la bulle en [nm].

Pour obtenir la densité surfacique moyenne, il faut définir l'étendue spatiale de la bulle, c'est-à-dire sélectionner les pixels appartenant à la bulle. Les pixels aux bords de la bulle sont éliminés. Cette sélection s'explique par plusieurs facteurs. D'abord, si l'échantillon bouge légèrement pendant l'acquisition, il n'est pas évident de repérer les bords de la bulle. Ensuite, au cours du post-traitement l'ajustement gaussien de palladium est plus difficile sur les bords de la bulle (car le pic d'hélium est moins prononcé). Enfin, l'assimilation de l'épaisseur d'hélium au diamètre de la bulle est plus incertaine sur les bords de la bulle. Toutes ces limites entraînent une sélection de pixels plutôt au centre de la bulle, ce choix se retrouve également dans la littérature [ATTOUCHI 2014].

Un exemple de détermination de la densité volumique d'hélium-3 sur une nano-bulle d'un échantillon de palladium vieilli sous tritium est exposé sur la figure 4-7.

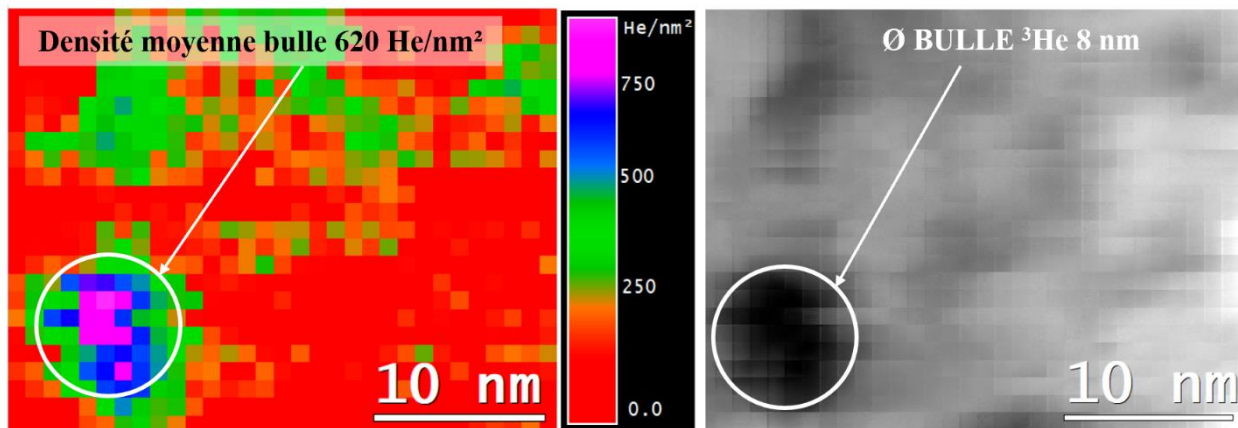


Figure 4-7 – Cartographie de la densité surfacique d'hélium-3 en He/nm² (gauche) et image HAADF d'un échantillon de palladium vieilli sous tritium 8,5 ans ($He/Pd_{théorique}=0,30$).

La figure 4-7 présente le calcul de la densité volumique d'hélium-3 moyenne dans une bulle, ce qui est nécessaire à la détermination de la pression. Dans l'exemple cité, la densité volumique d'hélium-3 est de $620/8 \approx 80$ He/nm³, ce qui est de l'ordre de grandeur attendu.

II – 4) C – Incertitude associée

L'incertitude associée à la mesure de la densité d'hélium-3 par spectroscopie EELS dépend de plusieurs facteurs (voir équation [4—9]). L'incertitude peut être explicitée par l'équation [4—10] :

$$\frac{\Delta n_{He}}{n_{He}} = \Delta N_{He} \cdot \left| \frac{1}{N_{He}} \right| + \Delta D \cdot \left| -\frac{1}{D} \right| \quad [4—10]$$

où n_{He} désigne la densité volumique d'hélium [en He/nm³], N_{He} la densité surfacique d'hélium en [He/nm²] et D le diamètre de la bulle en [nm] et Δ les incertitudes des grandeurs associées.

L'incertitude associée au diamètre des bulles est prise égale à la résolution spatiale de ± 1 nm. La cartographie de la densité surfacique d'hélium étant le résultat de calculs et post-traitements, son incertitude est complexe à évaluer. Nous avons fait le choix pénalisant de l'assimiler à la densité surfacique d'hélium que l'on retrouve parfois sur les zones de matrice de palladium où elle devrait être nulle mais qui du fait des traitements peut atteindre 100 He/nm². Ces calculs conduisent à une incertitude moyenne de 30 He/nm³ que nous retiendrons pour la densité volumique d'hélium-3.

III – MESURE DE LA PRESSION D'HÉLIUM-3 BULLE PAR BULLE DANS DES ÉCHANTILLONS DE PALLADIUM VIEILLIS SOUS TRITIUM

L'étude de la densité d'hélium-3 (donc de la pression) dans les bulles par spectroscopie EELS a été réalisée en deux temps. Un premier volet a été consacré à l'étude de la faisabilité de la technique sur les poudres de palladium vieilles sous tritium. Après validation de la faisabilité de l'acquisition et du traitement des données sur nos échantillons, l'étude de l'effet du vieillissement sur la densité d'hélium-3 a débuté.

III – 1) ANALYSE SPECTRALE

L'analyse des nombreux spectres EELS issus de nano-bulles d'hélium-3 nous a permis d'identifier plusieurs phénomènes.

III – 1) A – Contributions de l'hélium-3 et du palladium

Nous avons vu que le pic associé à la transition $1s \rightarrow 2p$ de l'hélium est situé à 22 eV. Une deuxième contribution de l'hélium a pu être observée sur quelques acquisitions dont un exemple est exposé sur la figure 4-8.

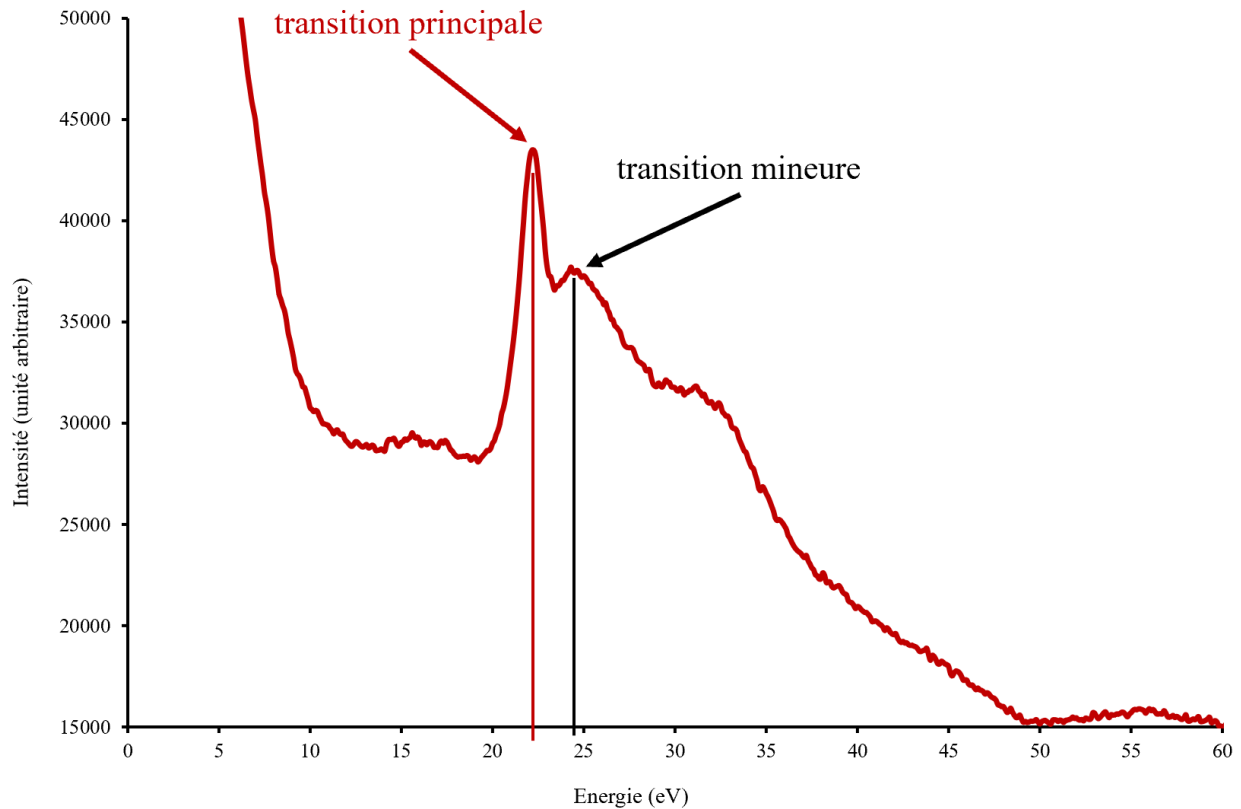


Figure 4-8 – Spectre EELS issu d'une bulle d'hélium-3 dans du palladium vieilli sous tritium 26 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) présentant la transition principale et la transition mineure de l'hélium.

Sur la figure 4-8, il est observé vers 25 eV un deuxième pic, d'intensité plus faible que le pic principal associé à l'hélium à 22 eV. Ce pic est associé dans la littérature à la transition $1s \rightarrow 3p$ de l'hélium [LACROIX 2018]. Cette transition mineure de l'hélium n'est pas observée systématiquement mais elle a pu être distinguée de la contribution principale à plusieurs reprises.

La présence de cette transition mineure de l'hélium-3 n'a pas pu être corrélée avec certitude à des facteurs microstructuraux comme la distance de la bulle à la surface ou la taille de la bulle. Cependant, l'observation de cette transition mineure étant parfois dissimulée par le plasmon du palladium, elle en dépend très certainement. L'absence de corrélation est due au fait que ce phénomène a rarement été observé.

Sur le spectre de la figure 4-8, le pic de plasmon du palladium est présent sous le seuil d'hélium. Il est également remarqué une contribution entre 30 et 35 eV attribuée dans la littérature aux faibles pertes d'énergie de la matrice métallique de palladium [TAVERNA 2008]. Cette interprétation est en accord avec ce que nous avons pu observer, car ce pic est systématiquement visible dans nos analyses EELS sur la matrice ou sur les nano-bulles.

III – 1) B – Effet de bord

Il a parfois été observé un épaulement, voir un pic localisé vers 7 eV sur les spectres EELS des bulles d'hélium-3. Cette contribution est illustrée sur le spectre présenté sur la figure 4-9.

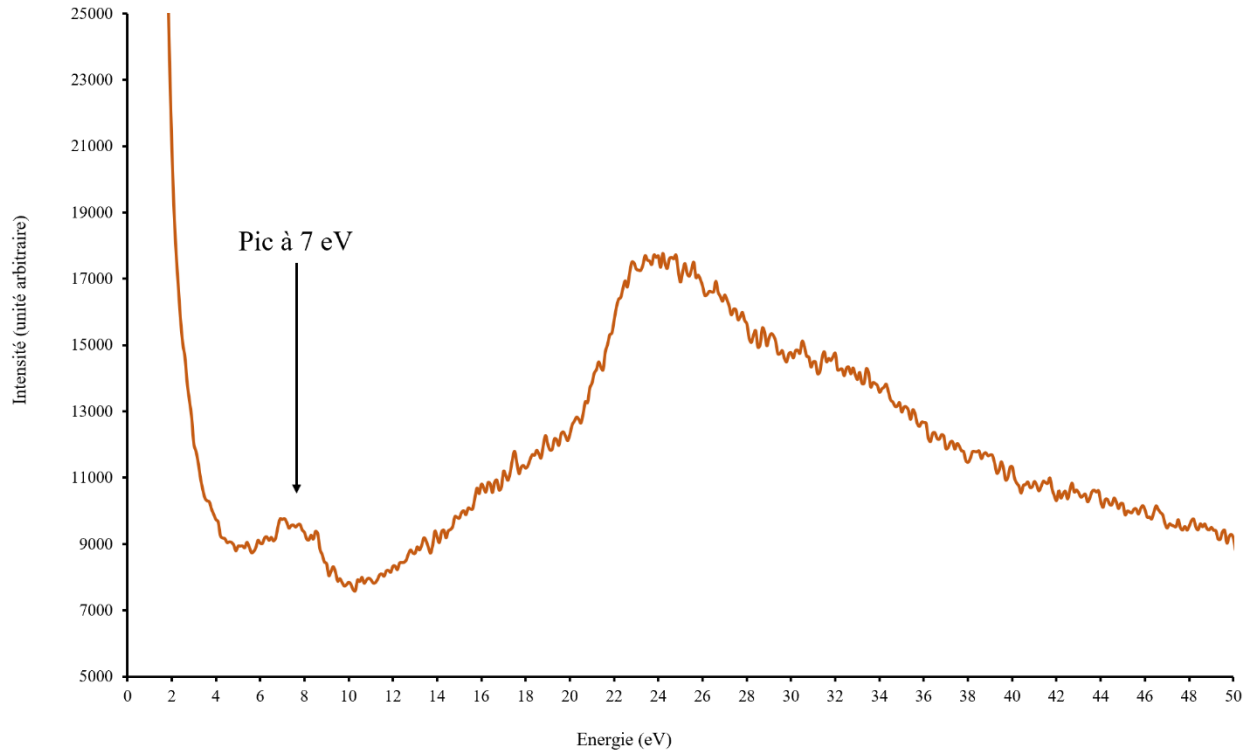


Figure 4-9 – Spectre EELS issu d'une bulle d'hélium-3 dans du palladium vieilli sous tritium 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) présentant une transition à 7 eV.

De façon empirique et non quantifiée, ce pic est plus souvent observé sur le bord des bulles qu'au centre.

Dans la littérature, il a pu être retrouvé une interprétation de ce pic l'associant à une perte d'énergie plasmonique de la matrice de palladium [TAVERNA 2008]. Or, pour nos échantillons, cette contribution à 7 eV n'est pas toujours retrouvée, il est donc difficile de l'attribuer à la seule contribution de la matrice. Nous avons cependant pu remarquer que cette contribution était particulièrement visible à l'interface entre les cavités et la matrice. Cet effet serait à vérifier avec un microscope disposant d'une meilleure résolution spatiale et énergétique.

L'attribution du pic à 7 eV à la matrice de palladium n'étant pas entièrement satisfaisante, nous avons émis l'hypothèse que cette contribution soit le résultat d'un effet de bord des bulles, résultant de l'interaction entre la bulle et le palladium. Cette hypothèse devra être vérifiée sur un microscope dont la résolution spatiale permet une analyse STEM sub-nanométrique.

III – 1) C – Signature de l'hydrogène

Sur les spectres EELS étudiés, il a parfois pu être observé la présence d'un pic de faible intensité proche de 17 eV dont un exemple est présenté sur la figure 4-10.

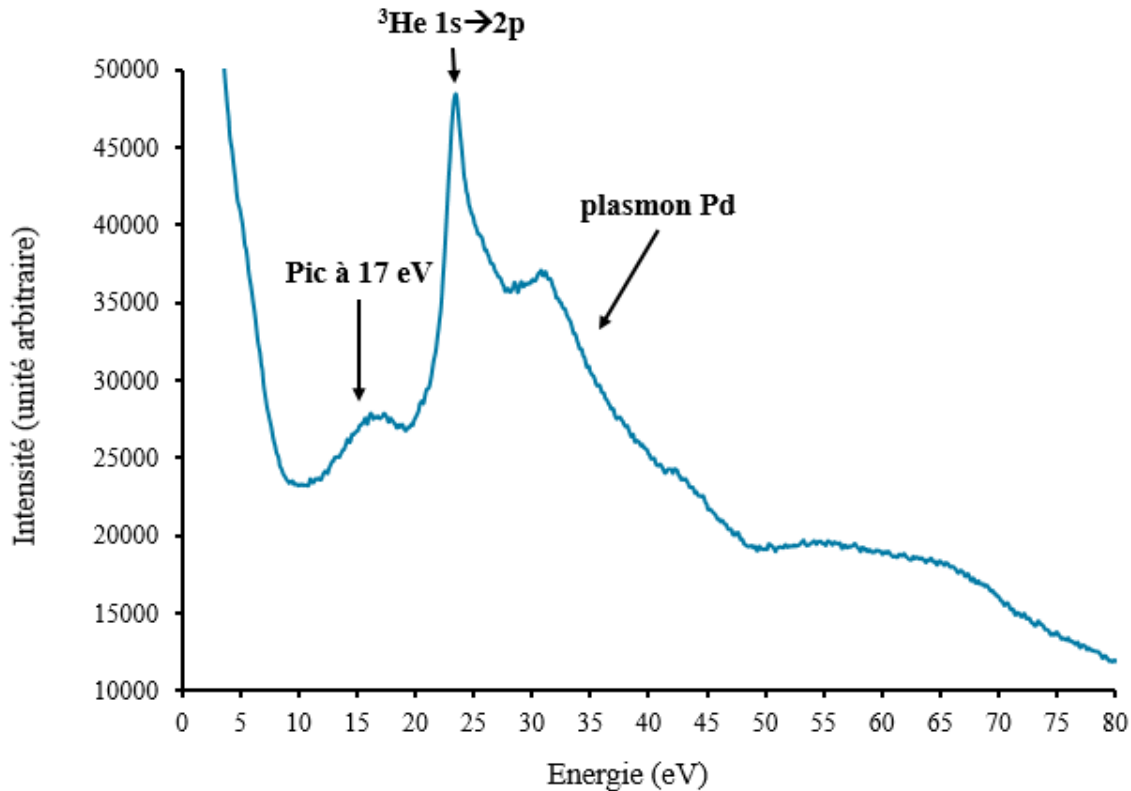


Figure 4-10 – Spectre EELS issu d'une bulle d'hélium-3 dans du palladium vieilli sous tritium 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) présentant une transition à 17 eV.

Le spectre EELS présenté sur la figure 4-10 met en évidence la transition de l'hélium à 23 eV, le plasmon et le pic vers 30 eV attribués au palladium et un pic de faible intensité vers 17 eV. Nous présentons ici un exemple pour lequel cette contribution est particulièrement visible, mais elle est parfois plus diffuse (figure 4-8),

Dans l'étude de Taverna sur les bulles d'hélium dans des alliages Pd-Pt, l'observation d'un pic vers 17 eV est attribué à la matrice métallique [TAVERNA 2008]. Dans une étude de Blackmur sur l'association d'hydrogène autour de bulles d'hélium dans le zirconium, la présence d'un pic plus bas en énergie que celui de l'hélium (13,5 eV), a été attribué à la présence d'hydrogène autour des bulles d'hélium [BLACKMUR 2018].

La résolution énergétique du GIF utilisé dans ces travaux ne permet pas de discriminer l'une des deux interprétations. En revanche, le pic n'étant pas toujours observé, il semble plus probable qu'il soit dû à une contribution de l'hydrogène résiduel plutôt qu'à la matrice. Une étude complémentaire avec un GIF de meilleure résolution énergétique et spatiale permettrait de confirmer cette hypothèse.

III – 2) ANALYSE DES CARTOGRAPHIES DE L'HÉLIUM-3

Plusieurs dizaines de cartographies de la densité surfacique d'hélium-3 ont été réalisées au cours de ces travaux. Nous présentons dans ce paragraphe les phénomènes principaux liés au vieillissement que nous avons pu identifier grâce aux cartographies.

III – 2) A – Localisation de l'hélium-3 retenu

Les acquisitions de spectroscopie EELS permettent de cartographier la densité surfacique d'hélium-3 dans les échantillons de palladium vieillis. Il a été possible d'obtenir des cartographies pour tous les échantillons étudiés, deux d'entre elles sont exposées sur la figure 4-11.

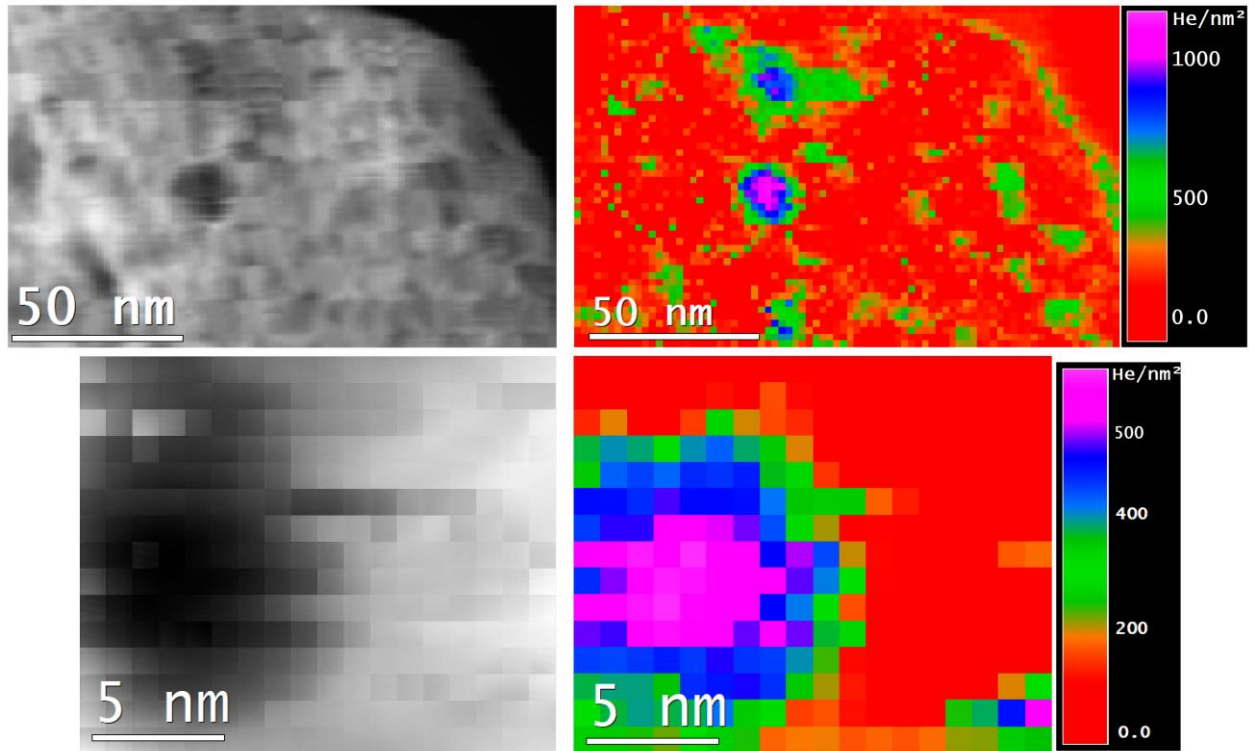


Figure 4-11 – Images HAADF (gauche) et cartographie de la densité surfacique d'hélium-3 (droite) d'un échantillon de palladium vieilli sous tritium 8,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$) (haut) et 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) (bas).

Les cavités repérées sur les images HAADF de la figure 4-11 (pixels sombres) sont corrélées aux zones de fortes densités d'hélium sur les cartographies. La figure 4-11 présente une acquisition réalisée sur une zone étendue (haut) et une acquisition rapprochée autour d'une bulle d'hélium-3 (bas). Avec l'expérience, nous avons privilégié ce deuxième mode d'acquisition plus resserré qui, étant plus rapide, limite les risques de déplacement de l'échantillon pendant la mesure.

Les cartographies de la densité d'hélium-3 comme celles de la figure 4-11 légitiment l'hypothèse selon laquelle la plus grande partie de l'hélium-3 retenu au cours du vieillissement sous tritium est stocké dans les nano-bulles.

III – 2) B – Discrimination entre une bulle et une cavité

Nous avons vu au début de ce chapitre que la grande plus-value de la spectroscopie par rapport à la MET ou à la tomographie réside dans la possibilité de déterminer si une cavité contient de l'hélium-3. Au cours des acquisitions EELS, nous avons eu l'occasion d'observer des cavités vides et des bulles. Les deux types de cavités sont illustrés sur l'image HAADF (2) de la figure 4-12.

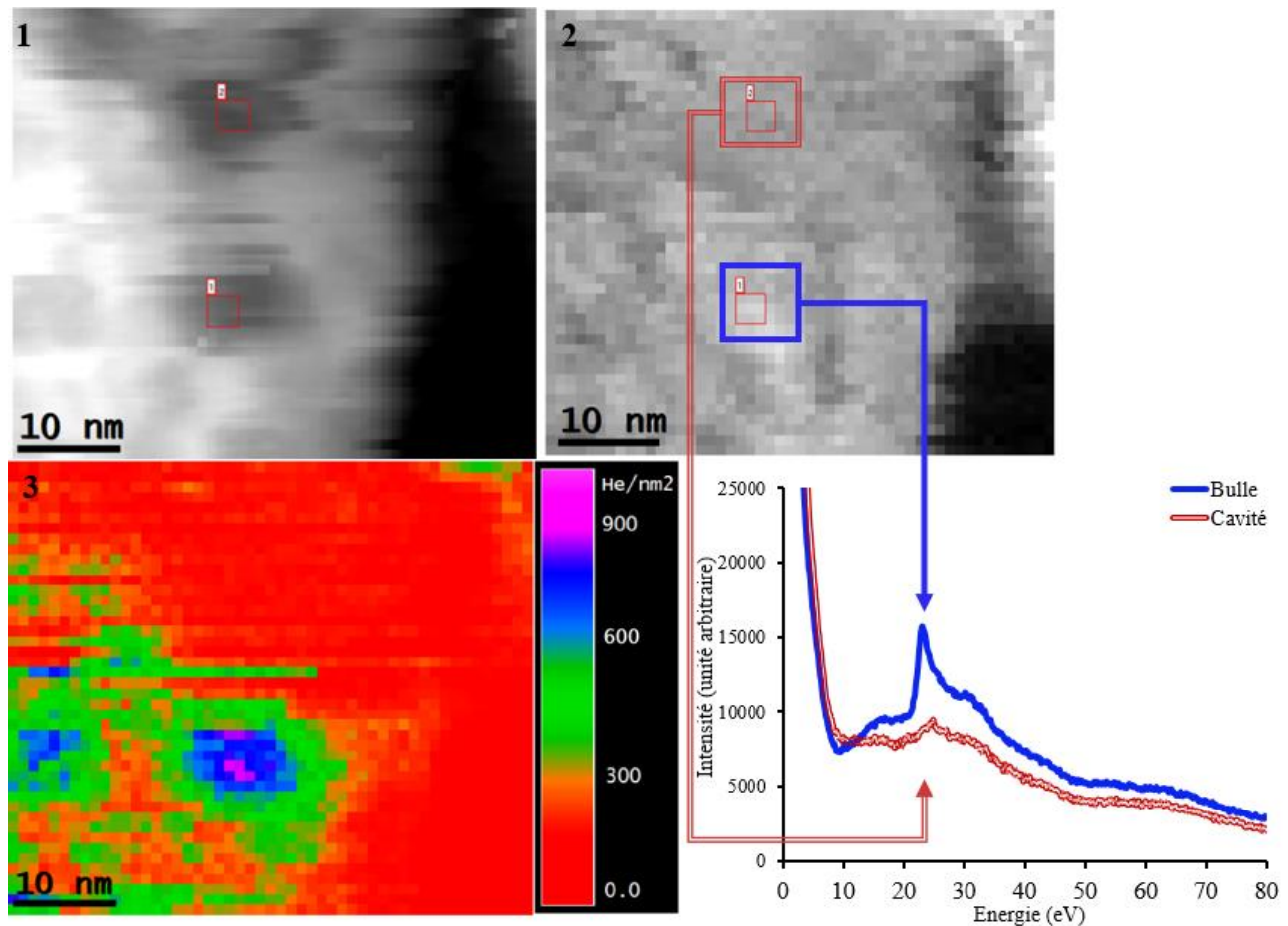


Figure 4-12 – Image HAADF (1), spectre-image (2) et spectres d'une bulle et d'une cavité associés et cartographie de la densité surfacique d'hélium-3 (3) d'un échantillon de palladium vieilli 8,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,30$).

D'un point de vue microstructural (image HAADF de la figure 4-12), rien ne distingue une bulle d'une cavité. La bulle, comme la cavité, sont sous forme de pixels sombres en imagerie HAADF. En revanche, la figure 4-12 met en évidence la différence importante entre le spectre EELS tiré d'une bulle et le spectre tiré d'une cavité. L'absence du pic relatif à la transition $1s \rightarrow 2p$ permet de discriminer facilement une bulle d'une cavité vide. La cartographie de densité d'hélium (en He/nm^2) permet d'étendre ce raisonnement à l'ensemble de la zone étudiée. Si l'on peut distinguer cinq cavités sur l'image HAADF, la cartographie montre que seulement deux cavités sont remplies d'hélium-3.

Si les bulles et les cavités sont identiques sur l'imagerie HAADF, la cartographie de la densité d'hélium-3, à partir des acquisitions EELS, permet de les distinguer. Les cavités observées en MET ne sont donc pas toutes des bulles d'hélium-3.

Deux phénomènes peuvent expliquer la présence de cavités vides. Les cavités peuvent être d'anciennes bulles qui se seraient vidées, supposant un mécanisme de départ d'hélium par vidange des bulles. D'autre part, les cavités vides peuvent être issues du procédé de synthèse de la poudre, comme nous avons pu l'observer par MET sur l'hydrure de palladium (voir chapitre 3) ou sur du palladium brut préalablement à cette étude. Enfin, il n'est pas exclu que le procédé de préparation de la poudre ait pu contribuer à la présence de cavités vides.

III – 2) C – Superposition de plusieurs bulles

La mesure de la densité d'hélium-3 nous a conduit à l'observation de différents phénomènes et notamment à la superposition, supposée, de plusieurs bulles. Les bulles considérées, leur image ainsi que la cartographie d'hélium-3 associée sont présentées sur la figure 4-13.

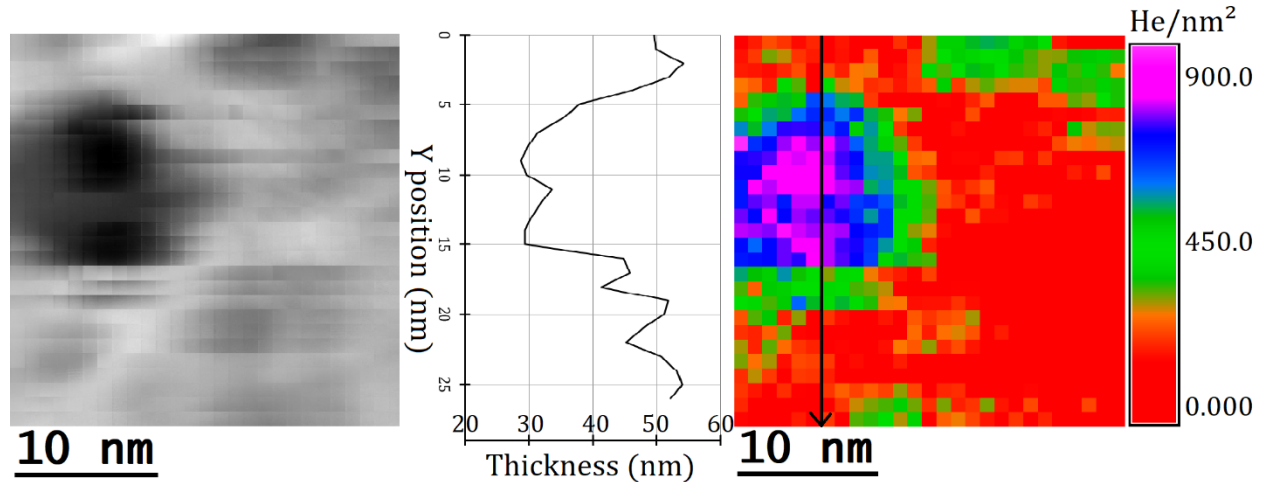


Figure 4-13 – Image HAADF (gauche), épaisseur traversant la bulle le long de la flèche (milieu) et cartographie de la densité surfacique d'hélium-3 d'un échantillon de palladium vieilli 8,5 ans sous tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$).

Sur l'image HAADF de la figure 4-13, il est possible de distinguer une grande bulle (\varnothing 10 nm) ou deux bulles superposées. Le tracé du profil d'épaisseur indique un creux au niveau de la bulle d'une vingtaine de nanomètre, confortant plutôt la présence de deux bulles, mais sans certitude.

Cette acquisition illustre la limite de spectroscopie EELS, qui est la même que la MET conventionnelle, à savoir la projection 2D d'une information en 3D. Il est donc difficile d'interpréter les données d'EELS si plusieurs bulles d'hélium-3 sont superposées. Le couplage de la tomographie et de la spectroscopie EELS permettrait de lever cette incertitude.

Cependant la faisabilité d'un couplage EELS-tomographie n'est pas encore acquise sur les échantillons que nous étudions. Elle nécessitera des développements expérimentaux importants pour y parvenir. Les difficultés à surmonter sont, entre autres, liées à la petite taille des bulles à imager ($< 2\text{nm}$), la tenue de l'échantillon sous le faisceau électronique ou le traitement des données en quatre dimensions. Les progrès certains réalisés en informatique et sur les équipements ont rendu possible la démonstration de faisabilité de la technique [COLLINS 2017]. Cependant, aujourd'hui encore, ces expériences demeurent peu communes et sont majoritairement réalisées sur des échantillons adaptés [HABERFEHLNER 2014].

III – 3) EVOLUTION RADIALE DE LA DENSITÉ D'HÉLIUM-3

Sur toutes les cartographies présentées, il est notable que la densité surfacique d'hélium décroît du centre de la bulle vers les bords. Afin de vérifier que la densité volumique d'hélium est homogène dans la bulle nous avons effectué des calculs de densité volumique en ajustant l'épaisseur traversée pixel par pixel pour prendre en compte la sphéricité de la bulle. Ces calculs permettent de tracer l'évolution radiale de la densité dans la bulle. Les résultats sont présentés sur la figure 4-14.

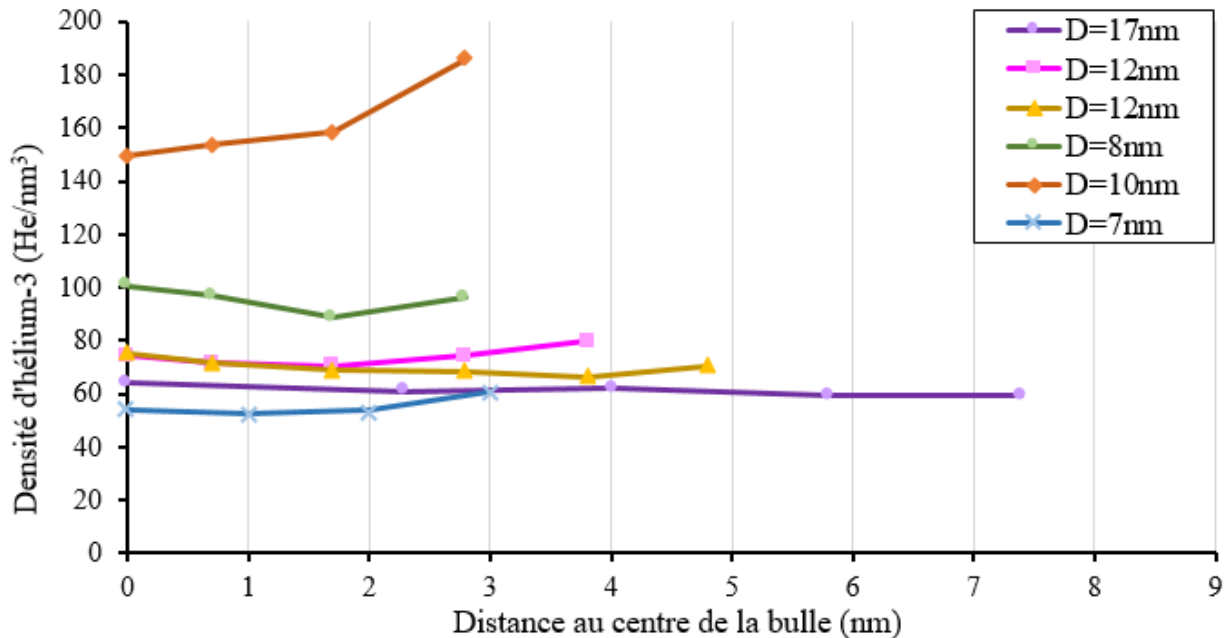


Figure 4-14 - Évolution de la densité surfacique d'hélium-3 en fonction de la distance au centre de bulle pour deux échantillons de palladium vieilli sous tritium moins de 10 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ et $0,30$).

La figure 4-14 met en évidence une absence d'évolution radiale de la densité volumique d'hélium-3 sur les bulles étudiées. La décroissance de densité surfacique observée sur les cartographies de densité d'hélium-3 du centre vers les bords des bulles est bien causée par la diminution du nombre d'atomes rencontrés.

Les calculs d'évolution radiale démontrent que la densité volumique d'hélium-3 est homogène dans le volume des nano-bulles.

III – 4) DENSITÉ D'HÉLIUM-3 DES BULLES DANS DU PALLADIUM VIEILLI MOINS DE 10 ANS SOUS TRITIUM

Comme nous avons pu le préciser plus haut, peu de différences sont attendues entre les échantillons vieillis 6,5 ans et 8,5 ans. Les densités mesurées par EELS dans les bulles de ces deux échantillons sont rassemblées sur la figure 4-15. Les pressions de Laplace et d'émission ont été calculées et les densités associées (calculées avec l'équation [4—3]) ont été intégrées à la figure 4-15.

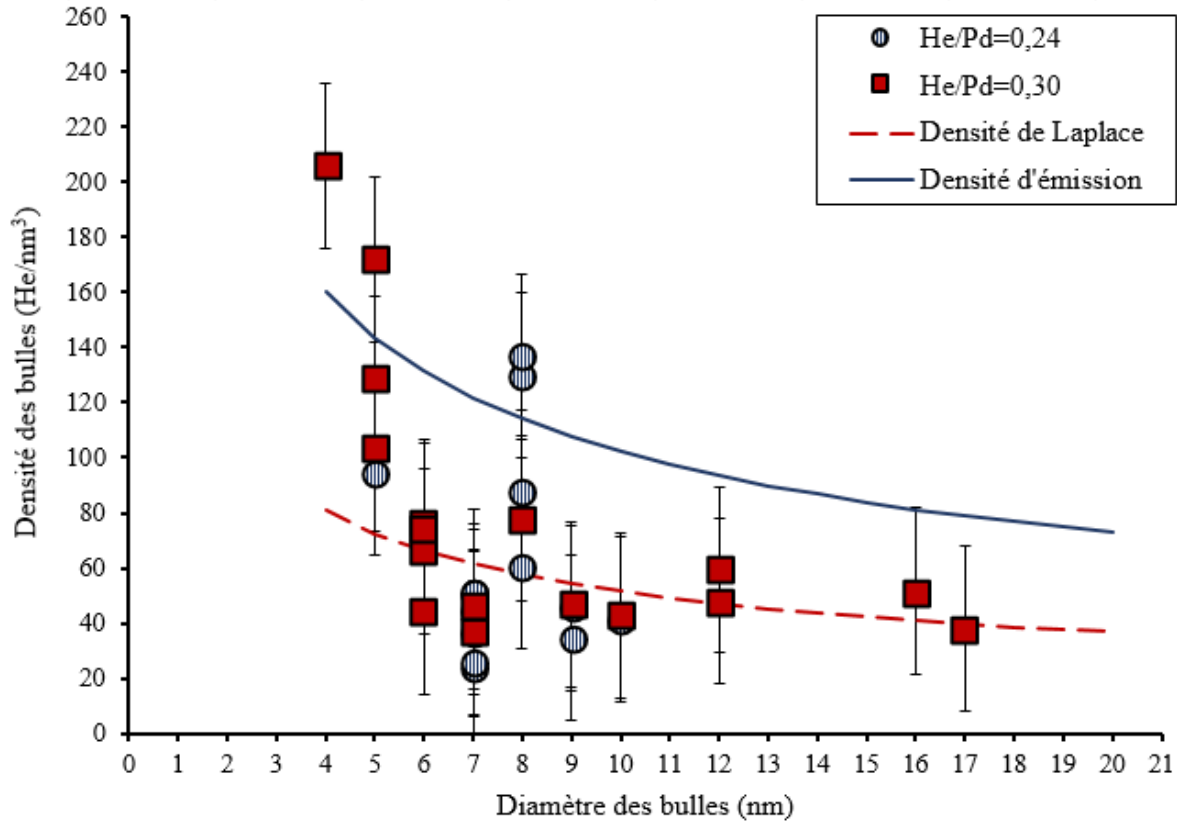


Figure 4-15 – Densités volumiques d'hélium-3 mesurées par spectroscopie EELS en fonction du diamètre des bulles pour des échantillons de palladium vieillis sous tritium 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) et 8,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$). Courbes d'évolution théorique de la densité maximum (densité d'émission) et minimum (densité de Laplace).

La figure 4-15 met en évidence une décroissance de la densité d'hélium-3 dans les bulles avec l'augmentation du diamètre. Cette diminution de la densité (donc de la pression) avec la taille des bulles est l'évolution théorique attendue. Pour des bulles de diamètre entre 4 et 17 nm, les densités d'hélium-3 sont comprises entre 20 et 210 He/nm^3 . Les densités d'hélium-3 dans les bulles sont similaires pour les deux échantillons étudiés. Ces valeurs sont en accord avec ce qui peut être retrouvé dans la littérature, allant souvent de quelques dizaines à un peu plus de 100 He/nm^3 pour des bulles de tailles similaires (voir chapitre 1).

À titre indicatif, la densité d'hélium-3 moyenne sur les 32 bulles étudiées est de 70 He/nm^3 . Cette moyenne indicative n'est que peu représentative de l'échantillon car la densité est principalement fonction du diamètre des bulles. De plus, il est probable que cette valeur moyenne soit sous-estimée car nous n'étudions que les grandes bulles et laissons de côté les petites bulles qui sont plus pressurisées et représentées de manière majoritaire sur les distributions de tailles (voir chapitre 3).

Les densités mesurées par EELS sont proches des valeurs seuils théoriques minimales et maximales. Les points de mesure ne figurant pas dans cet encadrement sont associés à des densités assez faibles ou assez élevées, qui représentent les cas limites observés dans ces échantillons.

Les mesures EELS mettent globalement en évidence une décroissance de la densité d'hélium avec la taille des bulles, même si cette tendance est mise en défaut pour quelques bulles. Une façon d'améliorer cet accord consisterait à augmenter le nombre de bulles étudiées et à analyser des bulles de diamètre plus faible.

Dans nos travaux, deux bulles présentent des densités particulièrement élevées de 170 et 210 He/nm³. La présence de ces bulles très denses (~ 200 He/nm³) interroge sur l'état de l'hélium-3 dans les nano-bulles. L'observation de telles densités à 100 K peut être le signe de la présence d'un état rigide.

Outre l'état rigide ; deux hypothèses peuvent expliquer ces valeurs particulièrement hautes par rapport à la littérature et au diagramme de phase de l'hélium-3. La première, est liée aux bulles considérées dont l'étude EELS en 2D n'a pas su déterminer s'il s'agissait d'une ou plusieurs bulles (voir figure 4-13). La deuxième concerne la taille des bulles analysées. En effet, les deux bulles dont la densité semble particulièrement élevée par rapport à leur diamètre sont des bulles dont le diamètre est plutôt faible par rapport à la limite spatiale que nous avons fixé en début d'étude (\varnothing 4 nm). Cette dernière remarque montre que d'une part il est souhaitable de limiter l'étude aux « grandes » bulles et d'autre part que nous avons peut-être été un peu ambitieux et que cette étude devrait se limiter aux très grandes bulles (\varnothing 5 voire 6 nm) compte-tenu de l'équipement utilisé.

En conclusion, la spectroscopie EELS permet de déterminer la densité d'hélium-3 dans les nano-bulles et fournit des résultats dont l'ordre de grandeur est en accord avec la littérature. Compte tenu des nombreux post-traitements et des hypothèses qui ont été faites pour les rendre possibles, la courbe de densité est en bon accord avec ce qui est attendu, à savoir, une diminution de la densité avec l'augmentation du diamètre des bulles. Pour les échantillons de palladium vieillis entre 6,5 et 8,5 ans, les densités d'hélium-3 dans les bulles sont comprises entre 20 et 210 He/nm³ mesurées sur des bulles de diamètres entre 4 et 17 nm.

III – 5) DENSITÉ D'HÉLIUM-3 DES BULLES DANS DU PALLADIUM VIEILLI 26 ANS SOUS TRITIUM

La poudre de palladium vieillie sous tritium pendant 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) est le seul échantillon dont nous disposons qui ait atteint la dernière étape du vieillissement, la désorption massive d'hélium-3. Son étude en EELS est d'autant plus pertinente qu'une partie de l'hélium-3 retenu a désorbé. L'objectif de cette analyse EELS est de localiser les zones de départ et de rétention d'hélium.

Nous signalons ici que très peu de bulles de plus de 4 nm contiennent de l'hélium-3 dans cet échantillon. Le faisceau d'électron a été rapidement passé sur les bulles pour identifier la présence d'hélium. D'une façon qualitative environ 1 bulle sur 40 contenait de l'hélium. Nous avons donc pu observer un nombre important de cavités vides dans l'échantillon vieilli 26 ans. Cette observation est en accord avec les analyses gaz de sortie de vieillissement qui fournissent un ratio He/Pd d'environ 0,20 bien en deçà de la valeur théorique calculée à partir de la décroissance radioactive du tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$).

Cette absence d'hélium a été remarquée sur les seules cavités explorables en EELS ($\varnothing > 4$ nm). Elle sera à confirmer avec un appareil mieux résolu pour les plus petites bulles, qui sont majoritaires dans cet échantillon dont la répartition de tailles de bulles est maximale à 2,2 nm.

La figure 4-16 présente les mesures de densités d'hélium-3 réalisées sur les nano-bulles de l'échantillon de palladium vieilli 26 ans sous tritium. Les pressions de Laplace et d'émission ont été calculées et les densités associées ont été intégrées à la figure 4-16.

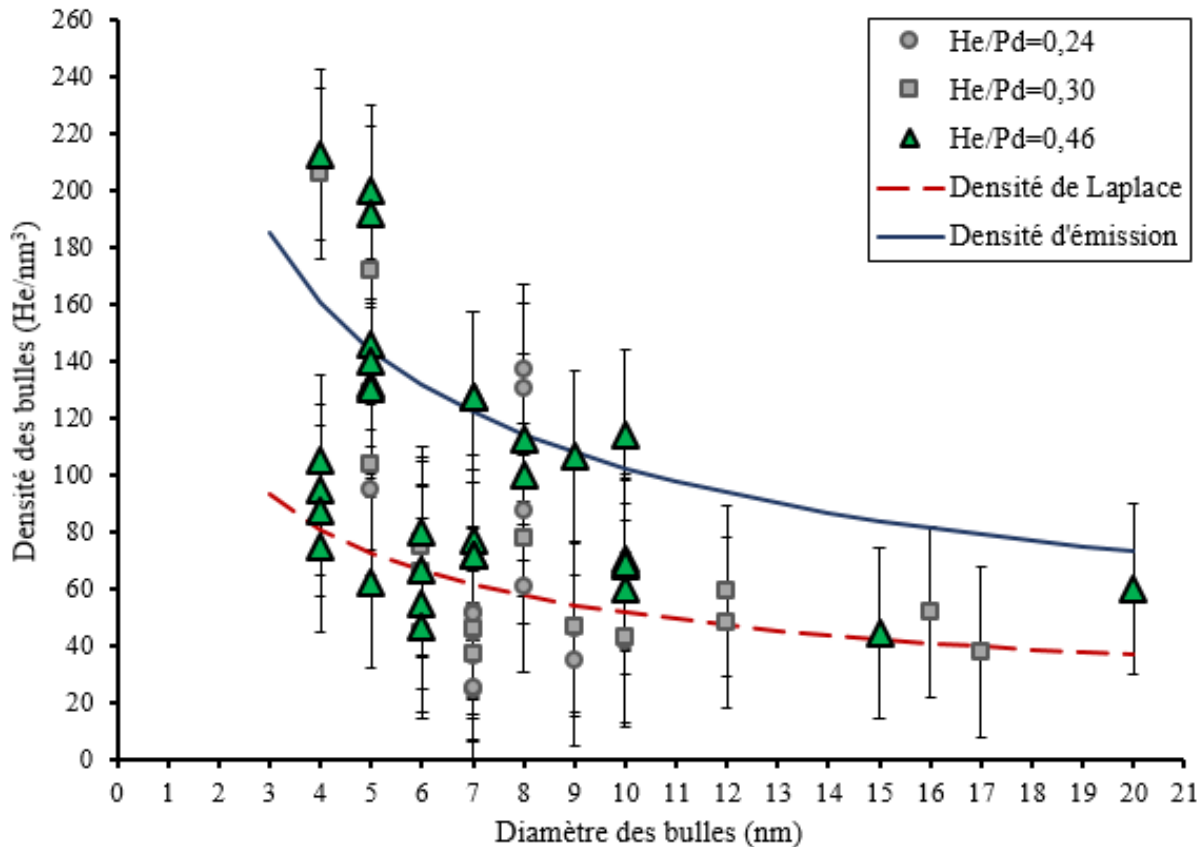


Figure 4-16 - Densités volumiques d'hélium-3 mesurées par spectroscopie EELS en fonction du diamètre des bulles d'un échantillon de palladium vieilli sous tritium 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$ – triangles verts) et comparaison avec les échantillons vieillis 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ – cercles gris) et 8,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,30$ – carrés gris). Courbes d'évolution théorique de la densité maximum (densité d'émission) et minimum (densité de Laplace).

La figure 4-16 met en évidence une diminution de la densité d'hélium-3 avec l'augmentation de la taille des bulles. Comme pour les échantillons vieillis moins de 10 ans, cette diminution ne s'observe pas pour toutes les bulles mais est une tendance observée sur la majorité d'entre elles. Les densités mesurées par EELS sont proches des valeurs seuils théoriques calculées grâce aux pressions de Laplace et d'émission de dislocation. Les points de mesure en dehors de ce faisceau sont associés à des densités faibles et élevées correspondant aux valeurs limites mesurées dans nos échantillons.

La densité d'hélium-3 moyenne mesurée dans les bulles de l'échantillon vieilli 26 ans est de 100 He/nm^3 . Il n'est pas remarqué de différence importante sur la densité d'hélium-3 entre les échantillons vieillis moins de 10 ans et l'échantillon vieilli 26 ans.

Pour des bulles de diamètre entre 4 et 20 nm, les densités d'hélium-3 sont comprises entre 40 et 220 He/nm^3 . La très grande majorité des bulles présente une densité inférieure à 160 He/nm^3 , seules trois bulles présentent des densités élevées proches de 200 He/nm^3 . Comme pour les échantillons de moins de 10 ans, ces fortes densités sont retrouvées pour les petites bulles, à la limite de ce que permet la résolution spatiale de l'appareil utilisé. Ces fortes densités interrogent néanmoins sur l'état physique de l'hélium-3 dans les nano-bulles, et notamment sur la présence d'un état rigide.

La vidange des grosses bulles faisait partie des phénomènes attendus pour la phase de désorption. Finalement, si des cavités vides ont pu être identifiées, il n'a pas été observé, de manière significative, de diminution de la densité des bulles encore pleines. Ces observations suggèrent une vidange rapide des grosses bulles. En conclusion, l'atteinte de la phase de désorption accélérée d'hélium-3 semble peu modifier la densité des bulles de plus de 4 nm par rapport aux échantillons vieilliss moins de 10 ans. La densité moyenne de la trentaine de nano-bulles étudiées est de 100 He/nm³.

Par ailleurs, un nombre important de cavités ne contiennent pas (plus) d'hélium-3. Il est envisageable que ces cavités se soient progressivement vidées de l'hélium-3 qu'elles contenaient. S'il a pu être envisagé un mécanisme par fracture pour expliquer la désorption d'hélium, l'observation de nombreuses cavités vides signe l'intervention d'un mécanisme de vidange des grandes bulles.

La quantification des cavités vides est un facteur clef qui permettrait de mieux comprendre les mécanismes de rétention et de départ d'hélium. Il serait notamment intéressant de voir si ce phénomène peut être corrélé à la taille des bulles. Deux méthodes peuvent être envisagées, la première la sonde atomique, mais qui présente l'inconvénient d'une résolution proche du nanomètre et d'une mise en forme des échantillons sous forme de pointes en amont. La deuxième, serait la combinaison de la tomographie et de la spectroscopie EELS, qui nécessite également un travail important de mise en forme mais surtout de traitement des données en quatre dimensions.

III – 6) DISCUSSION QUANT À L'ÉTUDE PAR EELS DE LA DENSITÉ D'HÉLIUM-3 SUR LE PALLADIUM VIEILLI

Dans un but de clarification et afin de comparer le seul effet du vieillissement sur la densité d'hélium-3 et isoler l'influence du diamètre des bulles, la moyenne de densité d'hélium-3 pour chaque diamètre et pour chaque échantillon a été calculée.

Les résultats obtenus pour les trois échantillons de palladium vieilliss étudiés en EELS sont présentés sur la figure 4-17. Les densités moyennes pour chaque taille de bulle, calculées pour isoler le seul effet du temps de vieillissement, sont affichées en fonction de l'inverse du rayon des bulles pour mettre en valeur la tendance croissante théorique attendue (voir [4—4]).

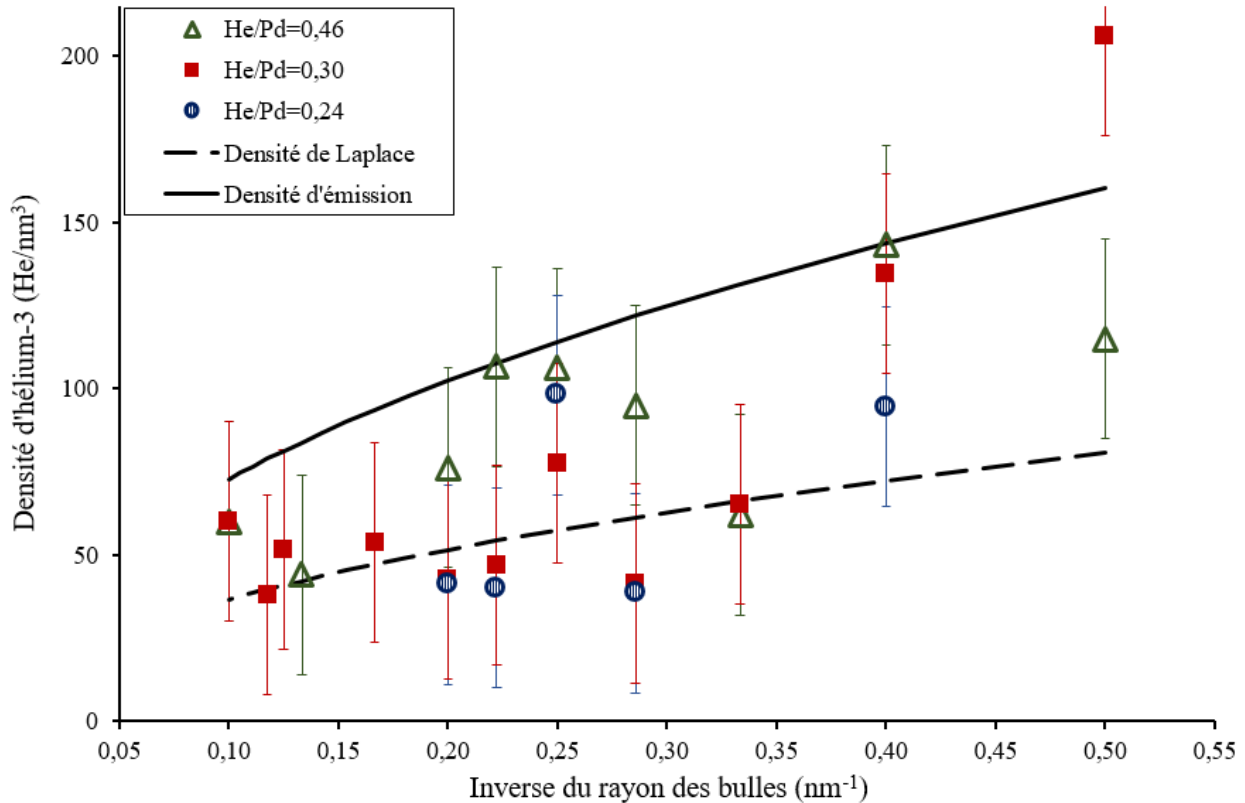


Figure 4-17 – Densités volumiques d'hélium-3 moyennes par tailles de bulles, mesurées par spectroscopie EELS en fonction de l'inverse du rayon des bulles des échantillons de palladium vieillissant sous tritium 6,5 ans, 8,5 ans et 26 ans ($0,24 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$). Courbes d'évolution théorique de la densité maximum (densité d'émission) et minimum (densité de Laplace).

L'effet principal influant sur la densité d'hélium-3, à savoir le rayon des bulles, est mis en évidence sur la figure 4-17 pour les trois échantillons étudiés. Cette évolution est en accord avec ce que prédit la loi de Laplace, à savoir une pressurisation plus importante des petites bulles. En revanche, on n'observe pas d'effet significatif du vieillissement sur la densité d'hélium-3 dans les bulles étudiées. Ainsi, les valeurs moyennes des densités obtenues pour chaque diamètre de bulle sont similaires d'un échantillon à l'autre.

Compte-tenu de l'incertitude établie au début de ce chapitre et du fait que la densité est principalement fonction de la taille des bulles, on retiendra qu'il y a peu d'évolution de la densité d'hélium-3 dans les bulles de plus de 4 nm entre 6,5 et 26 ans de vieillissement. Ces analyses EELS ne permettent pas de mettre en évidence un effet direct du vieillissement sur la densité d'hélium-3 dans les bulles.

L'échantillon vieilli 26 ans a néanmoins perdu une partie de l'hélium-3 retenu. Ce phénomène a pu être confirmé par l'observation qualitative d'un nombre important de cavités vides. Il semblerait donc que l'hélium-3 désorbé soit issu de ces cavités vides et que les bulles encore remplies d'hélium-3 ont une densité proche de celle retrouvée dans des échantillons plus jeunes.

Les ordres de grandeur obtenus pour les densités d'hélium-3 sont en accord avec ce qui peut être retrouvé dans la littérature sur des objets similaires (voir chapitre 1). Compte-tenu de la particularité de l'information obtenue par spectroscopie EELS (détermination de la densité d'hélium-3 bulle par bulle) et du nombre important de traitements nécessaires, l'accord avec la littérature et les seuils théoriques nous conforte dans la pertinence de la technique pour la détermination de la densité d'hélium-3 dans les nano-bulles.

La faisabilité de la spectroscopie EELS sur les poudres de palladium vieilles sous tritium a été démontrée. Celle-ci a permis de déterminer la densité d'hélium-3 dans une soixantaine de nano-bulles de durées de vieillissement entre 6,5 et 26 ans. Peu d'évolution de la densité d'hélium-3 dans les bulles de plus de 4 nm est mesurée entre les trois échantillons malgré une différence de durée de vieillissement de presque vingt ans.

Une différence qualitative a été remarquée au cours des acquisitions. L'échantillon vieilli 26 ans présente plus de cavités vides que ses homologues vieillis moins de 10 ans. Cette remarque n'est que qualitative mais semble en faveur de l'intervention, au moins partielle, d'un mécanisme de départ d'hélium-3 par une vidange progressive des grandes bulles.

Cette étude pourra être complétée par l'analyse d'échantillons peu vieillis, ce qui nécessiterait l'utilisation d'un appareil mieux résolu spatialement et énergétiquement. L'utilisation d'un tel appareil permettrait, par ailleurs, de mettre en évidence une l'éventuelle évolution de densité d'hélium-3 avec le vieillissement.

III – 7) DÉTERMINATION DE LA PRESSION d'HÉLIUM-3 DANS LES BULLES

Les pressions des nano-bulles d'hélium-3 étudiées sont calculées à l'aide des équations d'état présentées en début de chapitre pour les trois échantillons de palladium vieillis. Afin de clarifier les résultats, une pression moyenne est calculée pour chaque diamètre de bulles pour chaque échantillon.

La figure 4-18 présente les pressions moyennes (calculées avec l'équation [4—3]), calculées pour chaque diamètre de bulle de chaque échantillon, associées à la soixantaine de nano-bulles étudiées en EELS. Les pressions théoriques minimales et maximales correspondant aux équations [4—4] et [4—5] sont également représentées.

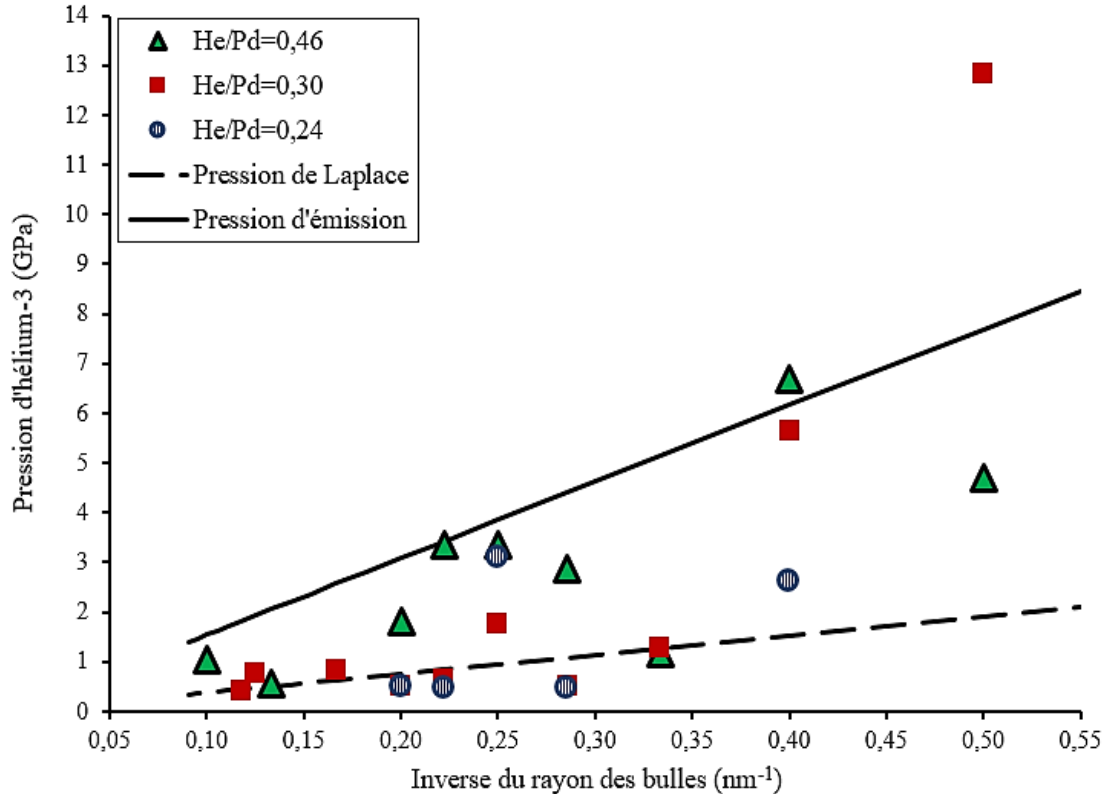


Figure 4-18 – Évolution de la pression moyenne des bulles en fonction de l'inverse du rayon pour trois échantillons de palladium vieillis entre 6,5 et 26 ans sous tritium ($0,24 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$). Courbes d'évolution théorique de la pression maximum (pression d'émission) et minimum (pression de Laplace).

En accord avec la loi de Laplace explicitée par l'équation [4—4], la figure 4-18 met en évidence une augmentation de la pression dans les bulles avec la diminution du diamètre des bulles. La figure 4-18 montre que les pressions déterminées à partir des mesures EELS sont, majoritairement, en accord avec les minima/maxima prévus par la théorie.

Les pressions mesurées sont globalement comprises entre 0,1 et 6,0 GPa et sont proches de ce qui peut être retrouvé dans la littérature sur des objets similaires [DAVID 2014 TAVERNA 2008]. La pression élevée de 13 GPa est associée aux bulles que l'on suppose superposées décrites sur la figure 4-13.

La détermination de la pression des bulles à partir des mesures EELS met en évidence des pressions comprises entre 0,1 et 6,0 GPa pour des bulles dont le diamètre est compris entre 4 et 20 nm. L'ordre de grandeur des calculs de pression de quelques GPa est en accord avec ce qui peut être retrouvé dans la littérature [DAVID 2014 TAVERNA 2008].

IV – DÉTERMINATION DE LA PRESSION MOYENNE D'HÉLIUM-3 DANS LES BULLES PAR RMN

Nous avons vu dans le deuxième chapitre que l'utilisation de la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) permet de mesurer la pression moyenne des bulles d'un échantillon. L'acquisition repose sur l'étude de la

relaxation longitudinale et transverse du spin de l'hélium-3 dont l'évolution avec la température permet d'identifier une transition d'état fluide → rigide de l'hélium-3 et d'en déduire la pression des bulles.

Les objectifs de cette étude RMN sont multiples. Ils consistent, d'une part, à mesurer l'évolution de la pression des bulles avec le vieillissement et, d'autre part, à étudier l'état physique de l'hélium-3.

IV – 1) ACQUISITION TYPE

Comme nous avons pu le voir au chapitre 2, plusieurs mesures sont effectuées à chaque température. Ainsi, à chaque palier il est au moins mesuré le spectre de l'hélium-3, le T_1 (signal acquis sur écho de spin) et le T_2 . Des mesures complémentaires sont parfois réalisées, comme le T_1M (par écho stimulé), ou encore le T_1 *direct* (acquisition du signal par une impulsion).

Nous présentons dans ce paragraphe un exemple type des courbes de T_1 , T_1M , T_1 *direct* et de T_2 obtenus sur l'échantillon vieilli 6,5 ans à différentes températures.

Les courbes des mesures permettant de déterminer le T_1 entre 40 et 320 K sont présentées sur la figure 4-19.

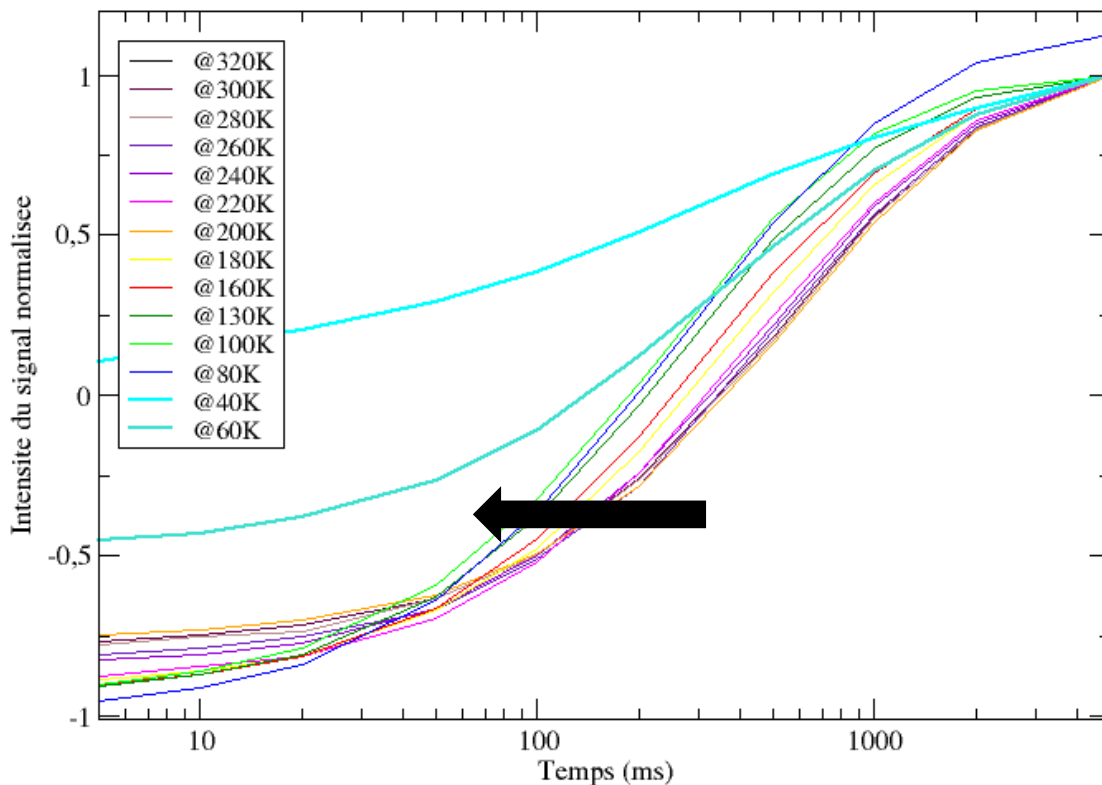


Figure 4-19 – Évolution des courbes de mesures du T_1 de l'hélium-3 (intensité du signal en fonction du temps d'inversion) à différentes températures entre 40 et 320 K dans un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

Le T_1 est extrait des courbes de la figure 4-19 grâce à un ajustement sur une fonction exponentielle (voir chapitre 2, figure 2 – 27).

Les courbes des mesures permettant de déterminer le T_1 *direct* entre 100 et 320 K sont présentées sur la figure 4-20.

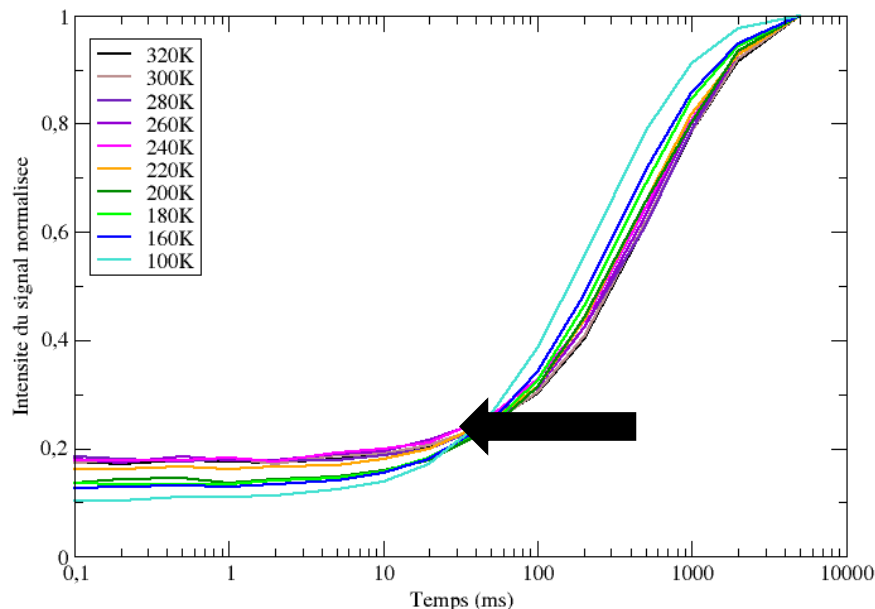


Figure 4-20 – Évolution des courbes de mesures du T_1 direct de l'hélium-3 (intensité du signal en fonction du temps d'inversion) à différentes températures entre 100 et 320 K dans un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

Le T_1 direct est extrait des courbes de la figure 4-20 grâce à un ajustement sur une fonction exponentielle (voir chapitre 2, figure 2 – 27).

Les courbes des mesures permettant de déterminer le T_1M entre 40 et 320 K sont présentées sur la figure 4-21.

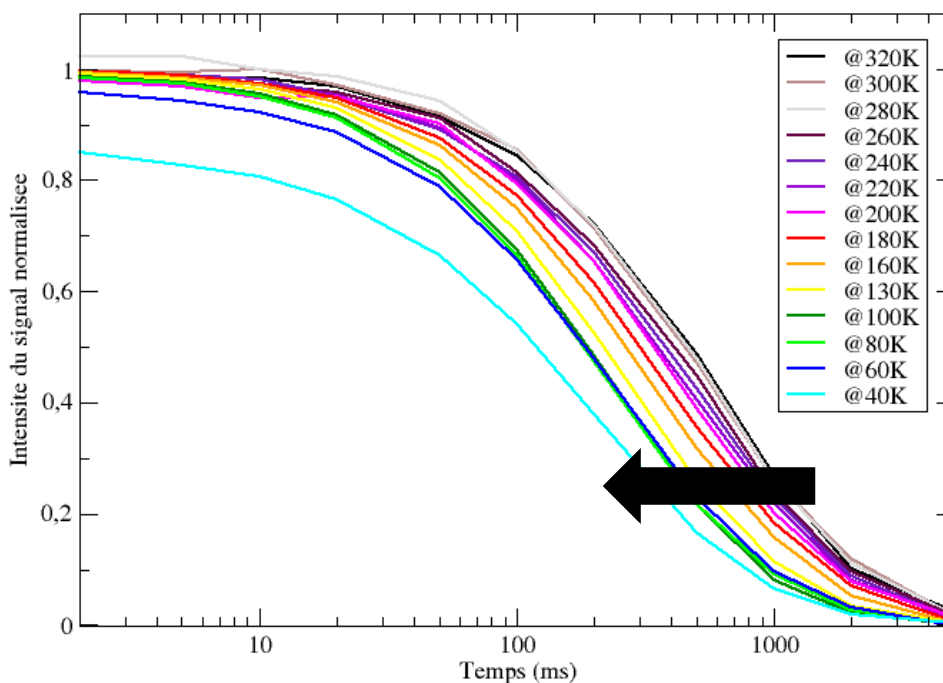


Figure 4-21 – Évolution des courbes des mesures du T_1M de l'hélium-3 (intensité du signal en fonction du temps d'inversion) à différentes températures entre 40 et 320 K dans un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

Les courbes des mesures de T_1M sur la figure 4-21 montrent qu'il n'y a pas de deuxième mécanisme de relaxation impliqué, auquel cas on observerait un deuxième palier sur les courbes.

Les courbes des mesures permettant de déterminer le T_2 à différentes températures sont rassemblées sur la figure 4-22.

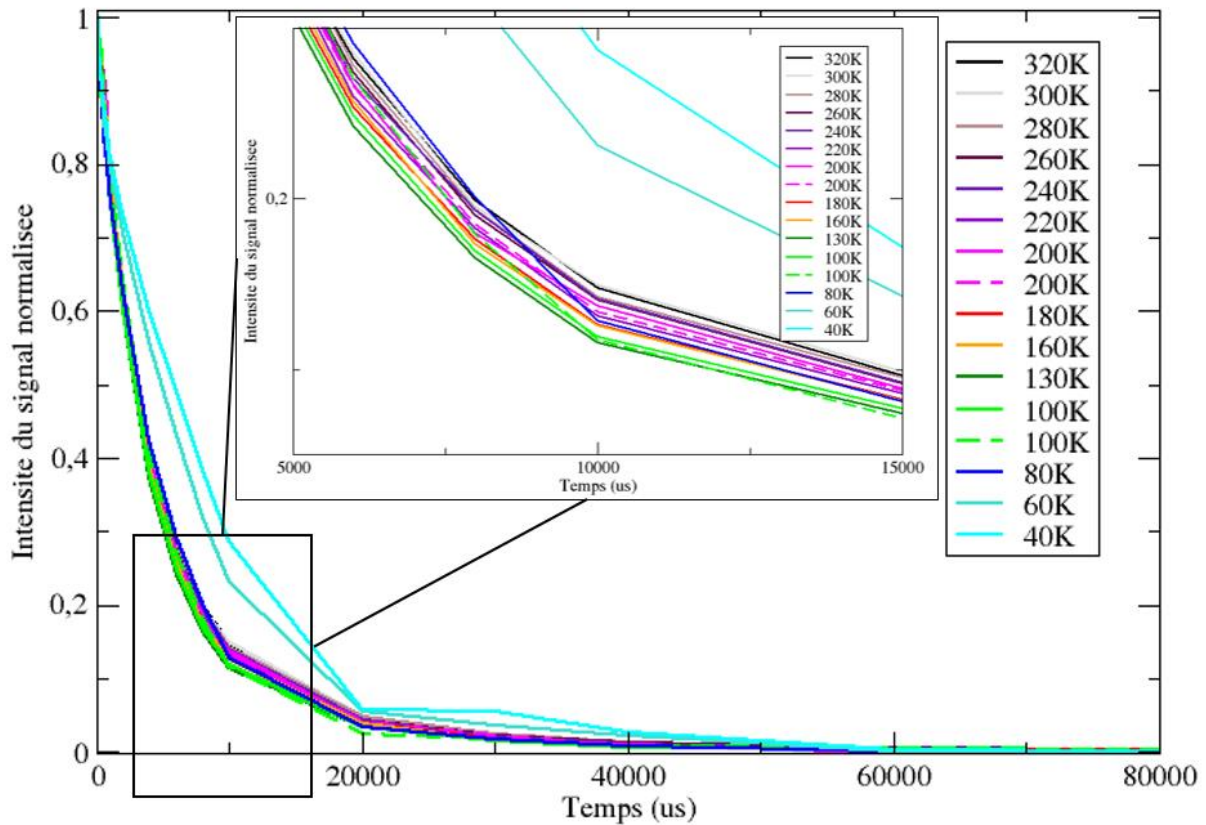


Figure 4-22 – Évolution des courbes des mesures du T_2 de l'hélium-3 (intensité du signal en fonction du temps d'écho) à différentes températures entre 40 et 320 K dans un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

Le T_2 est extrait des courbes de la figure 4-22 grâce à un ajustement sur une fonction exponentielle (voir chapitre 2, figure 2 – 28). La figure 4-22 montre que la valeur du T_2 n'est pas grandement modifiée entre 300 et 80 K. Les T_2 mesurés à 40 et 60 K semblent plus élevés.

IV – 2) PALLADIUM PEU VIEILLI ($\text{He/Pd}_{\text{THÉORIQUE}}=0,04$)

La poudre de palladium vieillie un an ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,04$) est le premier échantillon étudié en RMN dans ces travaux. L'étude de cet échantillon doit permettre de mesurer la pression moyenne des bulles dans la poudre peu vieillie afin de disposer d'une comparaison avec les échantillons plus vieux.

Par ailleurs, c'est sur cet échantillon qu'a été réussie la première descente en température à l'hélium liquide, ce qui a démontré la faisabilité des mesures de RMN en-dessous de 100 K sur ce dispositif pour des échantillons de palladium vieillis.

Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons les résultats d'une campagne de mesures réalisée à l'azote liquide, permettant d'atteindre des températures stables jusqu'à 100 K et ceux d'une campagne réalisée à

l'hélium liquide permettant de travailler jusqu'à 40 K. Pour chaque palier de température, trois mesures sont effectuées : le temps de relaxation T_1 , le temps de relaxation T_2 et le spectre de l'hélium-3.

Le choix des paliers de température dépend de plusieurs facteurs, le premier étant notre volonté d'étudier le comportement de l'hélium-3 sur une large gamme de température et notamment à basse température. Une deuxième contrainte réside dans le fait que la totalité des mesures doit être réalisée en une semaine car une bouteille d'hélium liquide ne permet pas d'alimenter le cryostat plus de 5/6 jours.

IV – 2) A – Spectre RMN de l'hélium-3

Les spectres RMN de l'hélium-3 acquis à différentes températures sur la poudre de palladium vieillie un an ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,04$) sont présentés sur la figure 4-23.

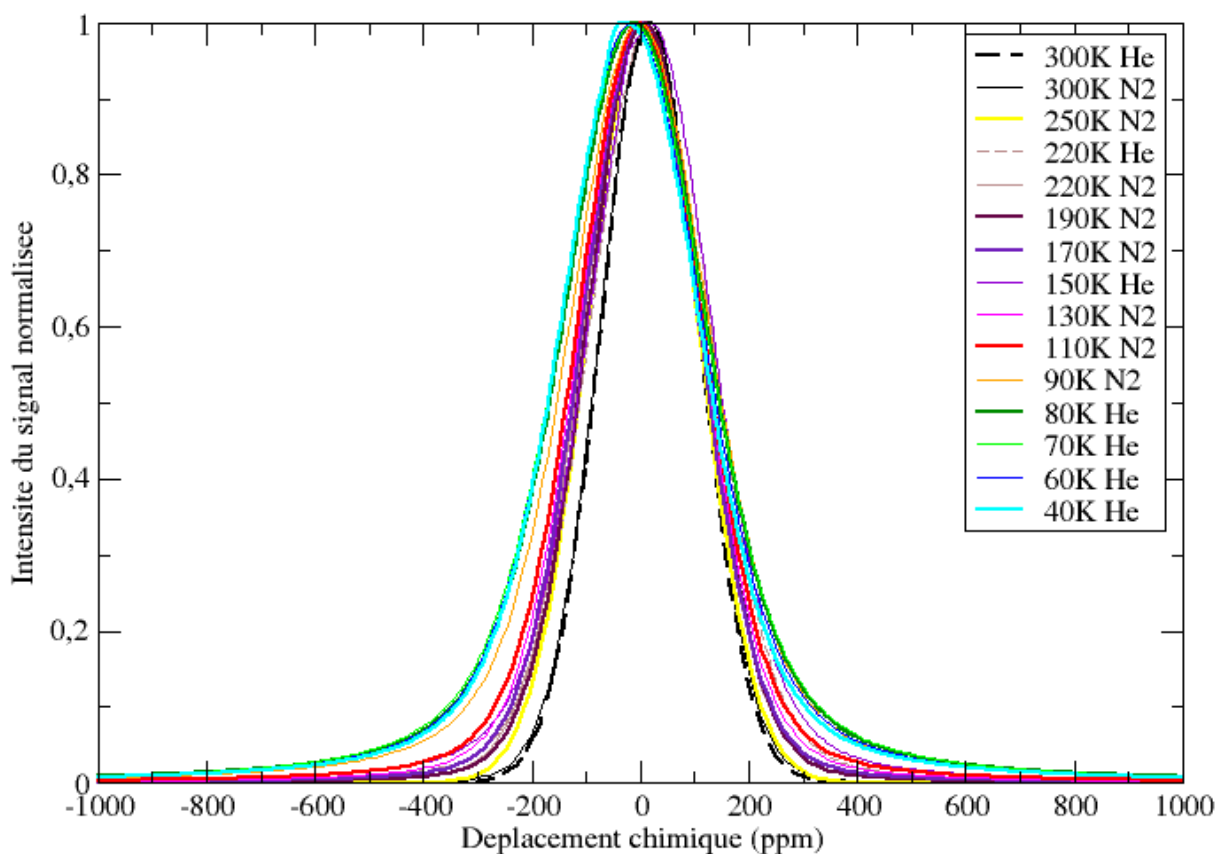


Figure 4-23 – Spectres RMN à 7,05 T de l'hélium-3 entre 40 et 300 K d'un échantillon de palladium vieilli un an sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,04$).

Le pic de l'hélium-3 est visible sur les spectres RMN présentés sur la figure 4-23. La contribution de l'hélium-3 est large du fait de l'état de l'échantillon de palladium qui est sous forme solide. Contrairement à un échantillon fluide le mouvement Brownien ne permet pas ici de moyenniser les moments. Il est alors observé une distribution de résonances donnant à voir une raie large.

Une façon de moyenniser les moments sur un échantillon solide est de mettre en place des mesures RMN dites « à l'angle magique ». Cette technique particulière consiste à placer l'échantillon solide dans un rotor dont la rotation pendant la mesure simule le mouvement brownien et donc permet de moyenniser les moments.

La figure 4-23 met en évidence un élargissement asymétrique du spectre de l'hélium-3 avec la diminution de la température. L'élargissement du spectre de l'hélium-3 peut être relié à une évolution de la susceptibilité magnétique du palladium, inversement proportionnelle à la température.

Entre 80 et 40 K il n'est plus observé d'élargissement du pic de l'hélium-3. Ce phénomène peut résulter de la panne des capacités de la sonde observée à la fin de ces dernières mesures. Il n'est pas exclu que l'absence d'élargissement soit le signe de la fin du mécanisme de solidification.

L'évolution de la largeur des spectres d'hélium-3 avec la température pour les trois échantillons étudiés sont rassemblés au paragraphe IV – 5) .

IV – 2) B – Évolution du T_1 en température

Les premières mesures RMN avec une descente en température à l'hélium liquide ont été réalisées sur l'échantillon de palladium $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,04$. Pour ce premier essai, l'objectif était d'une part de réaliser les mesures à très basses températures (en-dessous de 80 K) inaccessibles avec l'azote liquide et d'autre part d'effectuer des paliers entre 100 et 300 K pour bénéficier d'un comportement en température global. Les mesures du temps de relaxation T_1 entre 40 K et 300 K sont présentées sur la figure 4-24. Sur cette figure, les T_1 mesurés par la descente à l'azote sont distingués de ceux mesurés avec la descente réalisée à l'hélium. Cette différenciation permet de s'assurer de la reproductibilité des expériences.

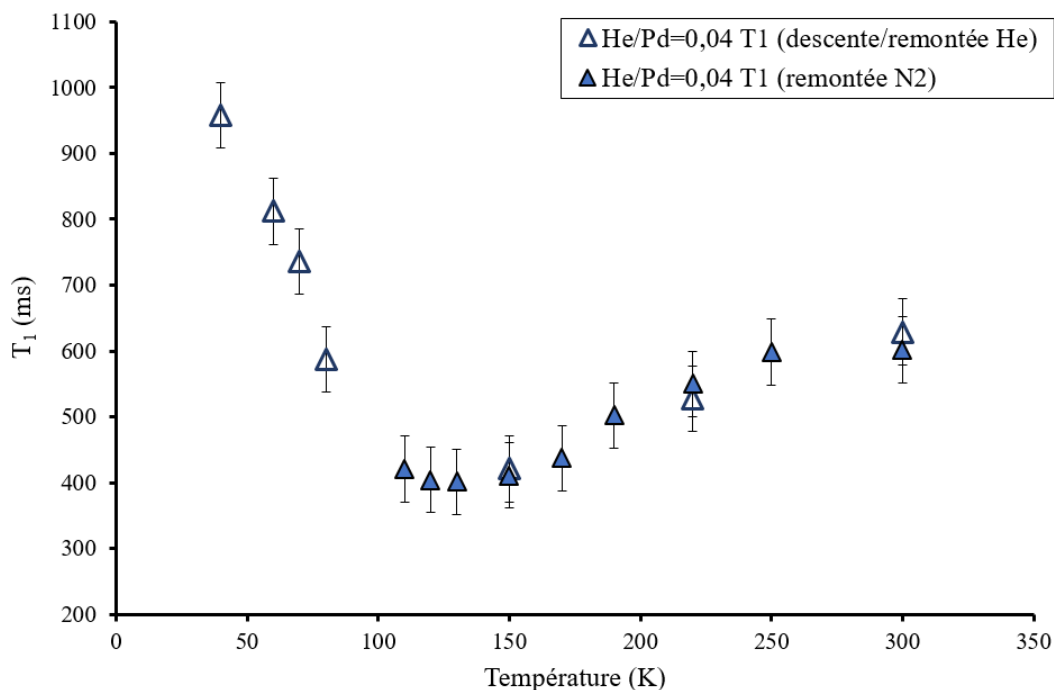


Figure 4-24 – Évolution du temps de relaxation T_1 de l'hélium-3 entre 40 et 300 K mesurés sur un échantillon de palladium vieilli un an sous tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,04$).

Sur la figure 4-24, la diminution de la température met en évidence une nette décroissance du T_1 entre 250 K et 130 K. Cette température de 250 K est associée dans la littérature à la température du début de la transition fluide/rigide de l'hélium-3 dans les bulles [BOWMAN 1977]. La diminution du T_1 avec le refroidissement est attribuée à une rigidification de l'hélium-3 dans les nano-bulles initialement dans un état fluide.

En dessous de 110 K, il est observé une nette remontée du temps de relaxation T_1 . Cette évolution suit les prédictions de la théorie B.P.P par un mécanisme dipolaire ^3He - ^3He (voir chapitre 2 paragraphe V). Elle permet de valider l'origine du phénomène comme étant la transition vers un état rigide de l'hélium-3.

La figure 4-24 montre également une très bonne reproductibilité entre les mesures de T_1 effectuées avec l'azote liquide et celles réalisées à l'hélium liquide à un an d'intervalle (T_1 à 300, 220 et 150 K).

L'évolution du T_1 avec la température atteint un minimum à 130 K pour une valeur proche de 400 ms. En dessous de cette température, tout l'hélium-3 est dans un état rigide. Les mesures à très basses températures permettent une étude complète de la relaxation de l'hélium-3 dans les nano-bulles, valident les prédictions de la théorie B.P.P. et confirment la présence d'une transition d'un état fluide vers un état rigide.

IV – 2) C – Évolution du T_2 en température

Les mesures du temps de relaxation T_2 réalisées sur l'échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,04$ sont rassemblées sur la figure 4-25. Les T_2 ont été déterminés par des ajustements mono-exponentiels.

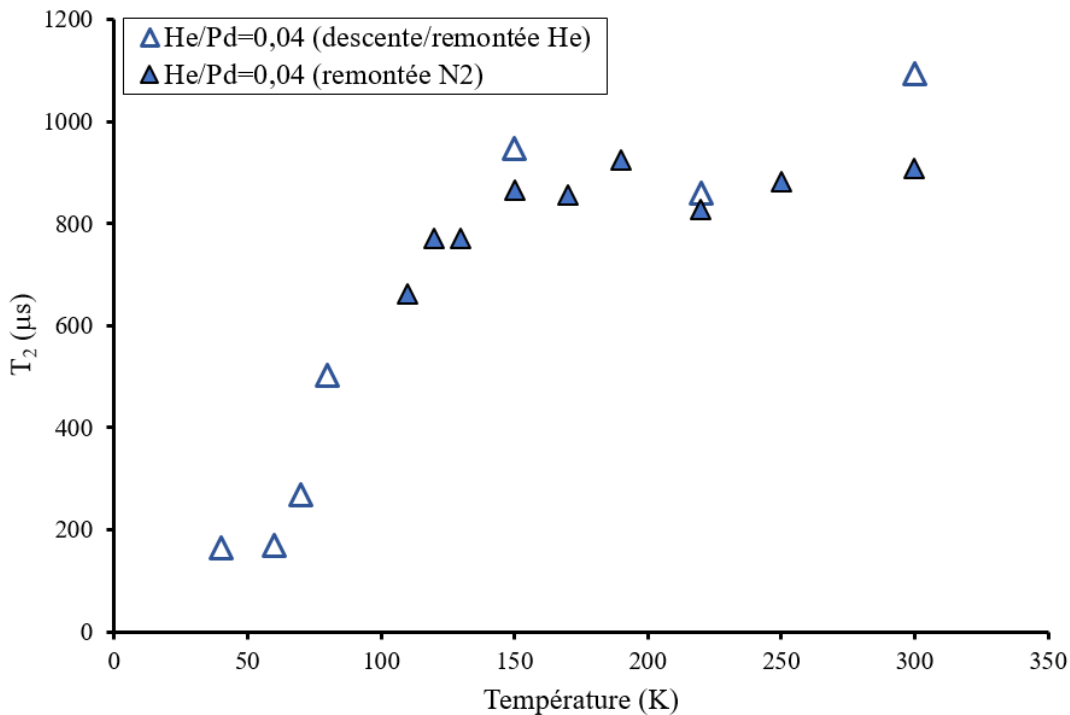


Figure 4-25 – Évolution du temps de relaxation T_2 de l'hélium-3 entre 40 et 300 K mesurés sur un échantillon de palladium vieilli un an sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,04$).

La figure 4-25 montre que le temps de relaxation T_2 n'évolue pas entre 300 et 150 K, le T_2 est alors compris entre 800 et 1000 μs . En-dessous de 150 K, le T_2 diminue et atteint 200 μs à 40 K. Le T_2 reflète l'interaction ^3He - ^3He , en diminuant la température des interactions plus efficaces sont attendues. Il semble donc cohérent d'observer une décroissance de sa valeur avec la diminution de la température. Quand le système est rigidifié le T_2 semble se stabiliser. Ce dernier point serait à confirmer par des mesures en-dessous de 40 K.

Les valeurs du T_2 (< 1 ms) sont très en-deçà de celles du T_1 (400-1000 ms). Dans la théorie B.P.P., la distance inter-spin calculée avec le T_1 est égale à celle calculée avec le T_2 . Le calcul inverse effectué à partir du T_1 montre que dans ces conditions le T_2 devrait se situer aux alentours de 300 ms.

Le fait que le T_2 soit très inférieur au T_1 semble indiquer que le T_2 mesuré n'est pas un T_2 de relaxation dipolaire, auquel cas nous observerions des valeurs similaires pour les deux temps de relaxation.

IV – 3) PALLADIUM VIEILLI 6,5 ANS ($\text{He/Pd}_{\text{THÉORIQUE}}=0,24$)

L'étude de la poudre de palladium vieillie 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) a pour but de poursuivre l'étude en température de l'état de l'hélium-3 et de fournir un point de comparaison avec les mesures de pression effectuées bulle par bulle en EELS. Les objectifs sont d'obtenir une mesure de la pression moyenne des bulles mais également de poursuivre la mise en évidence de la transition fluide/rigide de l'hélium-3.

Pour cet échantillon il a été possible de réaliser une campagne d'acquisitions à l'azote liquide et une campagne à l'hélium liquide.

IV – 3) A – Spectre RMN de l'hélium-3

Les spectres RMN de l'hélium-3 acquis entre 40 et 320 K sur la poudre de palladium vieillie plusieurs années ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) sont présentés sur la figure 4-26.

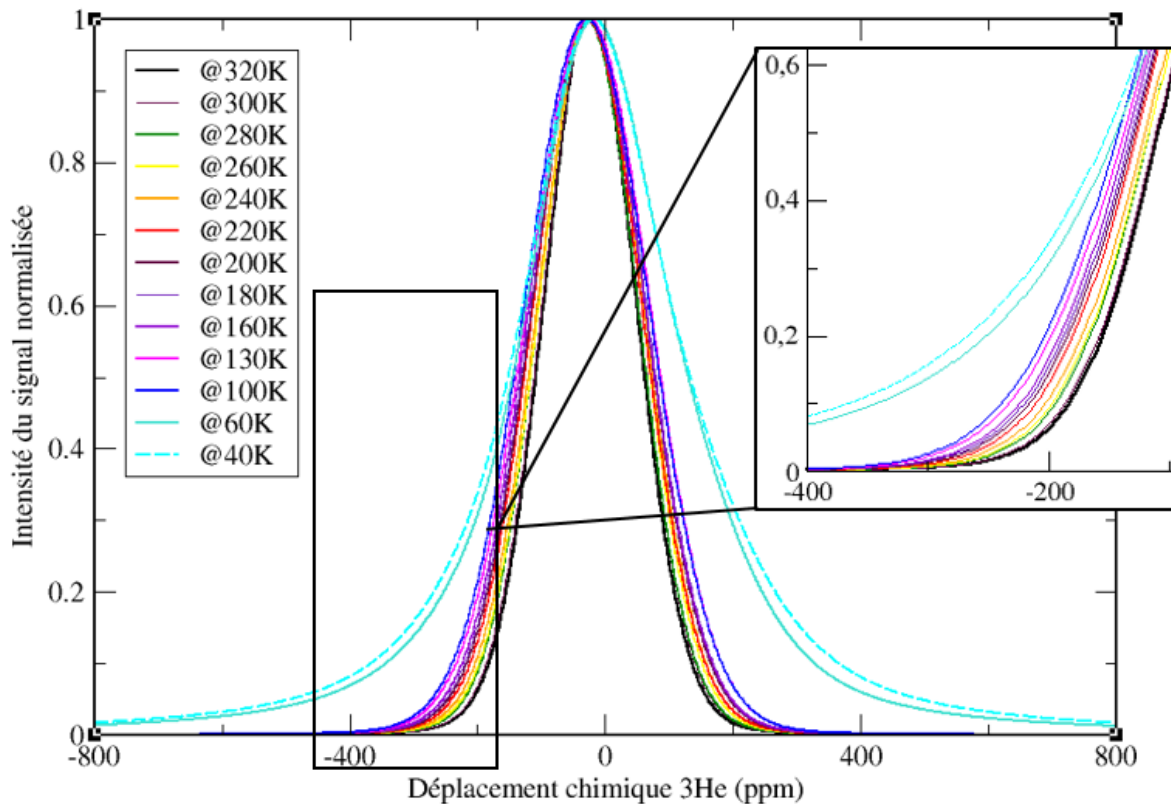


Figure 4-26 – Spectres RMN de l'hélium-3 à 7,05 T entre 40 K et 320 K d'un échantillon de palladium vieilli sous tritium 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

La figure 4-26 met en évidence un élargissement du spectre RMN de l'hélium-3 avec la diminution de la température. Ce comportement est attendu et a déjà été observé auparavant sur l'échantillon plus jeune ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,04$). Il peut être corrélé à une évolution de la susceptibilité magnétique du palladium avec la température.

L'élargissement plus fort observé à 40 K et 60 K, par rapport à 100 K, peut être lié à la fin du phénomène de solidification de l'hélium-3. Cette hypothèse sera à conforter par des acquisitions complémentaires à des températures intermédiaires ($60 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$).

Les évolutions des largeurs des spectres d'hélium-3 avec la température pour les trois échantillons étudiés sont rassemblées au paragraphe IV – 5).

IV – 3) B – Évolution du T_1 en température

Pour l'échantillon vieilli 6,5 ans le T_1 a été mesuré lors d'une descente (puis remontée) en température effectuée à l'azote liquide, complétée par une descente en température réalisée à l'hélium liquide.

Le T_1 a été mesuré à l'aide de deux séquences d'impulsions différentes qui sont décrites dans le chapitre 2. La première, appelée « T_1 Écho », est la mesure conventionnelle par inversion-récupération et la seconde, appelé « T_1 Direct », est obtenue par une séquence de type saturation-récupération. La figure 4-27 rassemble les mesures du temps de relaxation T_1 entre 40 K et 300 K pour l'échantillon ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$). Comme pour l'échantillon précédent, les mesures sont distinguées selon qu'elles aient été réalisées pendant la descente en température à l'azote ou l'hélium pour vérifier la reproductibilité.

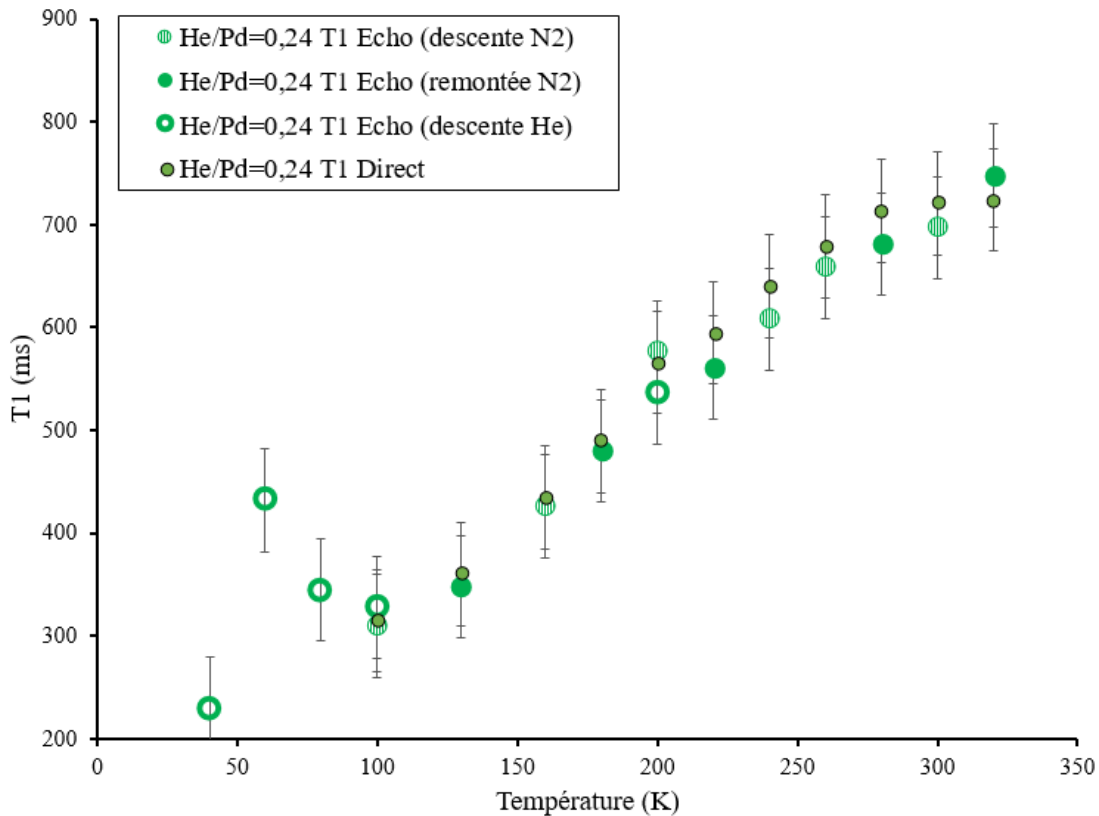


Figure 4-27 –Évolution du T_1 de l'hélium-3 en fonction de la température 40 et 320 K dans un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

La figure 4-27 révèle une nette diminution du T_1 entre 320 et 100 K. Il est ensuite observé une remontée de la valeur du T_1 entre 100 et 40 K. L'évolution du T_1 suit les prédictions de la théorie B.P.P.. Le T_1 atteint un minimum entre 100 et 130 K pour une valeur proche de 300 ms. La diminution du T_1 entre 320 et 100 K est attribuée à une transition de l'hélium-3 dans les nano-bulles d'un état fluide vers un état rigide. La transition d'état de l'hélium-3 semble être initiée vers 300 K.

Il est observé une très bonne reproductibilité des mesures de T_1 pour $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$ entre les acquisitions réalisées à l'azote et celle à l'hélium (points à 100 et 200 K). Les mesures effectuées en descente ou en remontée de température à l'azote, affichent également un bon accord.

La mesure complémentaire du T_1 « direct » élargit artificiellement le spectre : la perte des points initiaux conduit artificiellement à un raccourcissement du signal, donc par transformée de Fourier, à un élargissement du spectre. Afin d'identifier une potentielle contribution large qui serait gommée par la mesure par écho de spin (en raison du filtrage par la durée des impulsions RF), nous avons donc opéré une comparaison T_1 et T_1 *direct*. La figure 4-27 montre que les valeurs obtenues par T_1 *direct* sont identiques à celle obtenues par T_1 « écho », nous pouvons en conclure que la mesure T_1 « écho » excite bien l'ensemble de la largeur de raie.

L'évolution du T_1 avec la température atteint un minimum entre 100 et 130 K pour une valeur proche de 310 ms. Les mesures à très basses températures permettent de retrouver les prédictions de la théorie B.P.P. et confirment la présence d'une transition d'un état fluide vers un état rigide.

IV – 3) C – Évolution du T_2 en température

Le temps de relaxation T_2 a été mesuré entre 40 et 320 K pour l'échantillon de palladium vieilli 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$). La figure 4-28 présente les valeurs de T_2 selon que l'ajustement utilisé pour déterminer le T_2 soit mono ou bi-exponentiel (voir chapitre 2).

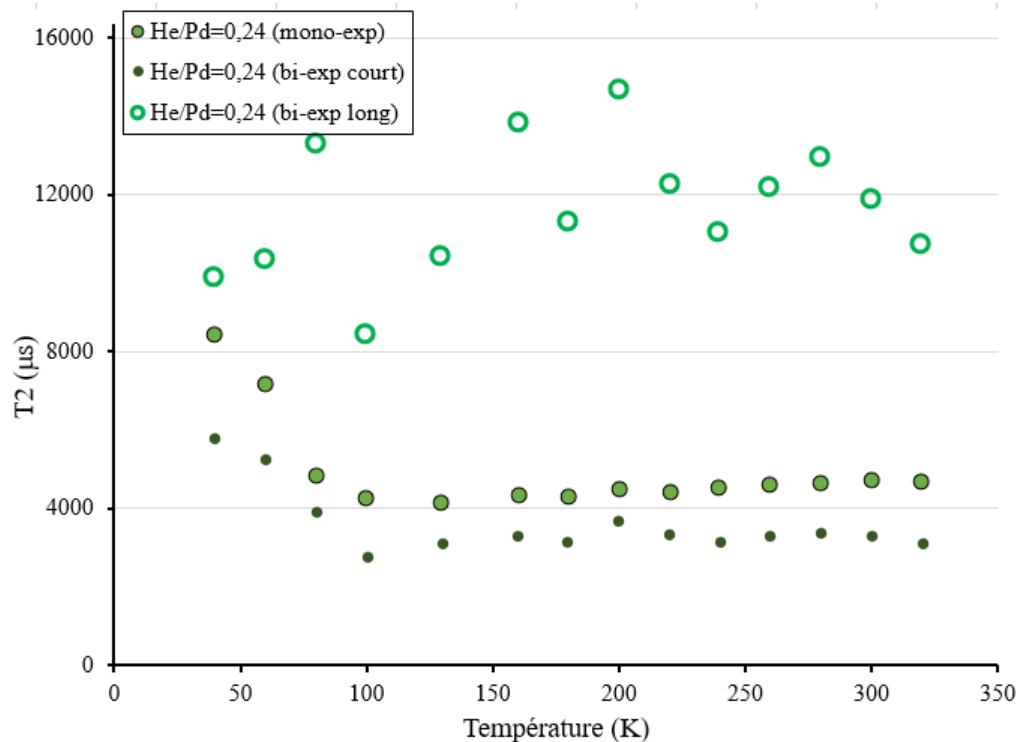


Figure 4-28 – Évolution du temps de relaxation T_2 de l'hélium-3 entre 40 et 320 K mesurés sur un échantillon de palladium vieilli 6,5 ans sous tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

La figure 4-28 montre peu d'évolution du temps de relaxation T_2 entre 300 et 80 K. Cette observation se retrouve pour les valeurs de l'ajustement mono-exponentiel, mais également pour les deux valeurs tirées de l'ajustement bi-exponentiel.

L'ajustement mono-exponentiel suppose la présence d'une seule interaction. Contrairement à l'échantillon peu vieilli ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,04$), on observe une augmentation du T_2 à très basse température (≤ 60 K). Cette tendance, attribuée à l'interaction $^3\text{He}-^3\text{He}$, devra être confirmée.

Pour l'ajustement bi-exponentiel on observe une augmentation de la valeur du T_2 dite « courte » et une relative stagnation de la valeur du T_2 dite « longue ». Pour rappel, cet ajustement suppose l'existence de deux interactions. Le T_2 court est associé à une interaction efficace et rapide contrairement au T_2 long. La différenciation en deux interactions peut être une distinction entre les hélium-3 à la surface des bulles, qui peuvent interagir avec le palladium autour, et les hélium-3 au cœur des bulles qui n'interagissent qu'avec l'hélium-3

Comme pour l'échantillon peu vieilli, les valeurs du T_2 (< 16 ms) sont très en-deçà de celles du T_1 (200-800 ms). Le fait que le T_2 soit très inférieur au T_1 semble indiquer que le T_2 mesuré n'est pas un T_2 de relaxation.

IV – 3) D – Spectre RMN du tritium

Dans ce tube d'échantillon de palladium vieilli sous tritium 6,5 ans, la contamination résiduelle en tritium est inférieure à 0,7 mCi. Cette valeur est déterminée par majoration en raison de la très faible quantité de tritium présente. Il est normal de pouvoir trouver du tritium dans ces échantillons, la décontamination n'est jamais total. Elle correspond à du tritium résiduel et demeure très en en-deçà de la limite réglementaire (27 mCi). Cette valeur qui représente la limite de détection des appareils utilisés correspond à la présence de 4.10^5 atomes de tritium. La figure 4-29 présente le spectre RMN du tritium acquis sur l'échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$. sur une période d'environ 12 h.

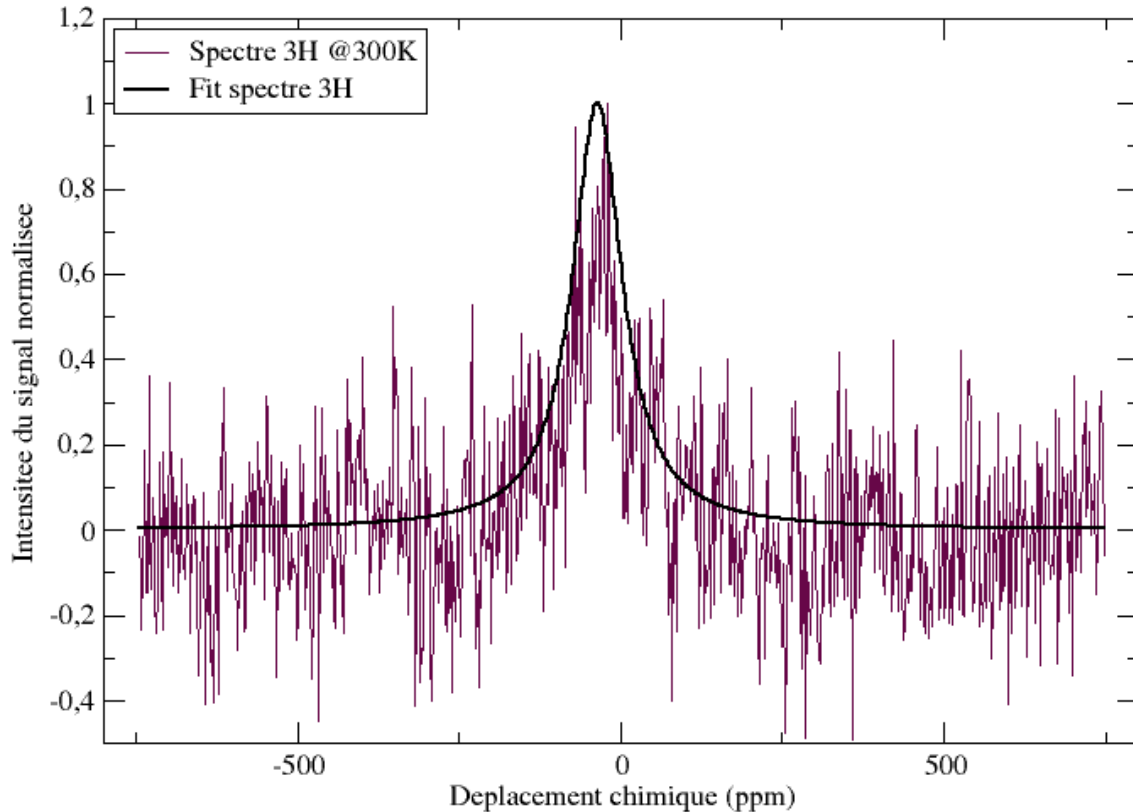


Figure 4-29 – Spectre RMN du tritium à 7,05 T à 300 K d'un échantillon de palladium vieilli sous tritium 6,5 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$).

Comme le montre la figure 4-29, le spectre est très bruité après plusieurs heures d'accumulations. Il est malgré tout possible de visualiser et même d'ajuster le pic du tritium. On peut noter la présence d'ailettes sur les deux côtés du spectre qui suggèrent que la raie est en réalité plus large (effet de la durée finie des impulsions). En revanche, il n'est pas envisageable de réaliser des mesures de relaxation avec ce noyau sur cet échantillon trop peu contaminé (sans doute très largement inférieur à 0,7 mCi en comparaison de précédentes mesures effectuées au laboratoire sur d'autres type d'échantillons).

IV – 4) PALLADIUM VIEILLI 26 ANS ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{THÉORIQUE}}=0,46$)

Les mesures de RMN s'achèvent par l'étude de l'échantillon de palladium vieilli ayant atteint le dernier stade du vieillissement, la désorption massive d'hélium-3. L'étude de la poudre de palladium vieillie 26 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) a pour but de caractériser le dernier stade du vieillissement et de fournir un point de comparaison avec les mesures de pression effectuées bulle par bulle en EELS.

Pour cet échantillon il a été possible de réaliser une campagne d'acquisitions à l'azote liquide. Les mesures à l'hélium liquide n'ont en revanche pas pu démarrer suite à plusieurs problèmes techniques. La résolution des problèmes et la réception d'une nouvelle canne pour le cryostat devraient permettre de reprendre ces mesures très prochainement. Nous présentons donc dans ce paragraphe une étude en température entre 100 et 300 K.

IV – 4) A – Spectre RMN de l'hélium-3

Comme pour les échantillons précédents, le spectre RMN de l'hélium-3 a été acquis à chaque température. Ces derniers sont présentés sur la figure 4-30.

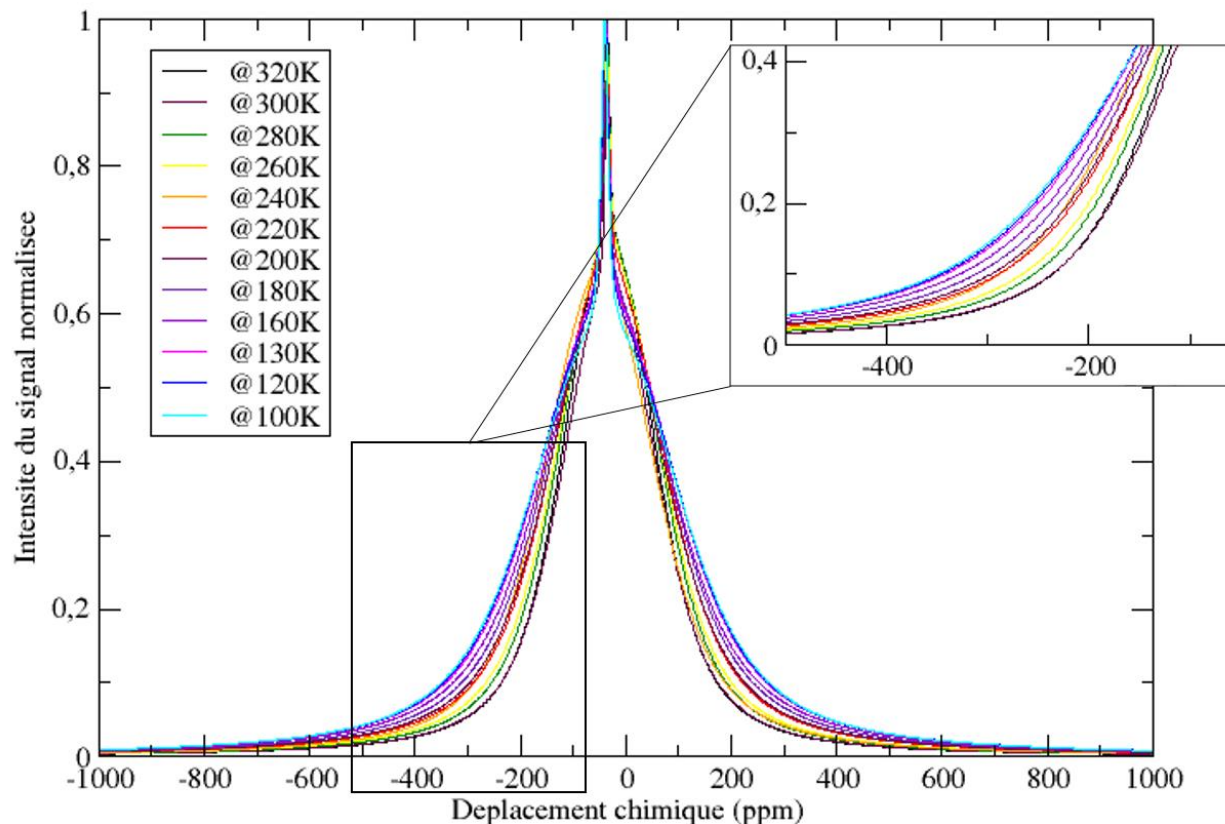


Figure 4-30 – Spectres RMN de l'hélium-3 à 7,05 T entre 100 K et 320 K d'un échantillon de palladium vieilli sous tritium 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$).

Comme pour les échantillons plus jeunes, la raie large associée à l'hélium-3 est retrouvée pour l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$. En revanche, la figure 4-30 met en évidence un deuxième pic, superposé au premier, plus fin. Cette contribution plus fine est associée à un état de l'hélium-3 plus libre, donc plus fluide. Quantitativement, cette population représente 5 à 10% de l'hélium-3 présent. En dépit de l'atteinte du dernier stade du vieillissement, 90 à 95% de l'hélium-3 encore présent dans cet échantillon est donc sous forme dense.

Il est envisageable que le pic fin soit associé à la présence d'hélium-3 sous forme gazeuse dans le tube contenant la poudre. En effet, cet échantillon particulier ne retient plus l'hélium-3 et il a pu être remarqué pendant sa préparation (décontamination, préparation des lames de microscopie) un dégagement gazeux d'hélium-3. Afin de confirmer cette hypothèse, il serait nécessaire d'étudier une ampoule contenant uniquement de l'hélium-3 gazeux sous pression. Cependant, comme le pic bouge avec la température, il semble plus probable que cet hélium « gazeux » soit confiné dans le métal. Qui plus est, nous n'avons pas observé de variation de l'intensité de ce pic sur une période de 15 jours, soit la durée entre le scellement du tube et sa première observation.

Le pic étant, dans l'absolu, assez large il semble plus cohérent que cette contribution soit celle d'un hélium-3 confiné. Le pic fin est probablement la signature de la présence de bulles d'hélium-3 peu pressurisées, contenant l'hélium-3 sous une forme plus mobile. Cette hypothèse est en accord avec la nature même de l'échantillon qui est en phase de désorption d'hélium-3, mais également des mesures d'EELS, qui ont mis en évidence un nombre important de bulles « vides » d'hélium-3. Ces bulles « vides » vues en EELS peuvent tout à fait être des bulles peu pressurisées dont il ne serait pas possible de voir le pic d'hélium-3 en EELS du fait du faible nombre d'atomes présents.

L'élargissement progressif de la raie de résonance peut être expliqué par le fait que les nano-bulles de l'échantillon de palladium vieilli n'ont pas la même taille et donc pas la même densité. La transition de l'état fluide vers l'état rigide n'a donc pas lieu à la même température pour tous les spins.

Les évolutions des largeurs des spectres d'hélium-3 avec la température pour les trois échantillons étudiés sont rassemblées au paragraphe IV – 5) .

IV – 4) B – Évolution du T_1 en température

L'évolution du T_1 de l'hélium-3 dans l'échantillon vieilli 26 ans a été mesurée grâce à une étude en température entre 100 et 300 K dont les résultats sont présentés sur la figure 4-31.

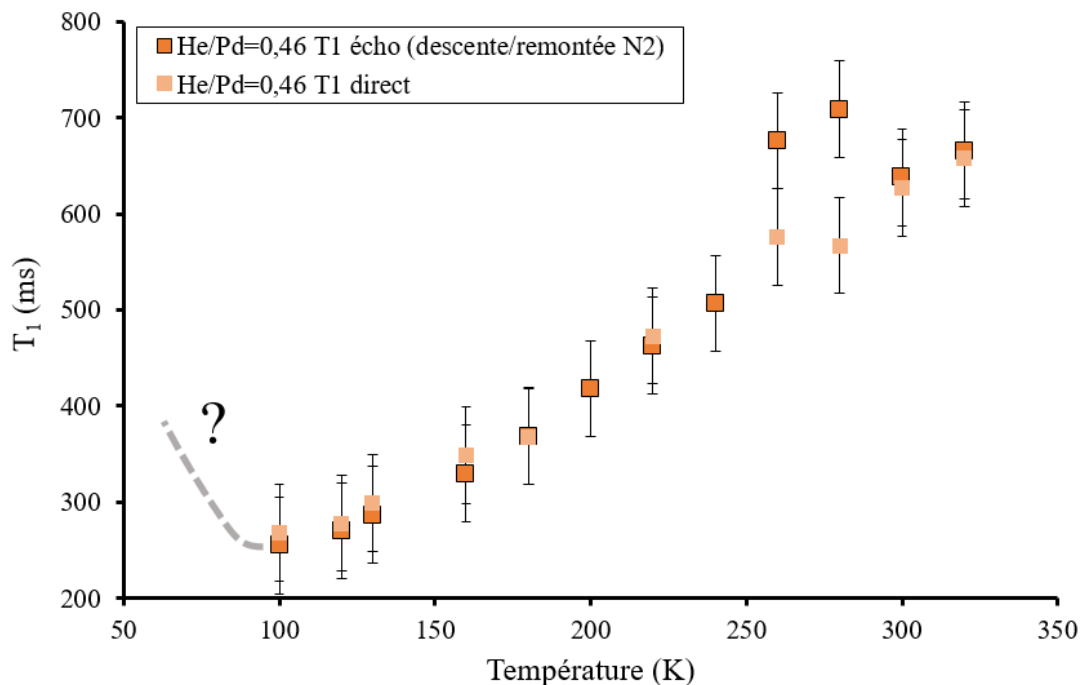


Figure 4-31 – Évolution du T_1 de l'hélium-3 en fonction de la température entre 100 et 320 K dans un échantillon de palladium vieilli 26 ans sous tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$).

Comme le montre la figure 4-31 et le prévoit une partie de la théorie B.P.P., le T_1 de l'échantillon vieilli 26 ans décroît avec la température. Il y a donc une transition de l'état fluide vers l'état rigide de l'hélium-3. En revanche, les mesures en dessous de 100 K n'ayant pas encore été réalisées, il n'est pas possible de vérifier la remontée du T_1 prévue par la théorie B.P.P. pour la branche solide. Bien qu'il ait atteint le dernier stade du vieillissement, l'évolution du T_1 de l'hélium-3 de cet échantillon est semblable à celle des échantillons plus jeunes. La transition d'état de l'hélium-3 semble être initiée un peu plus haut en température (300 K) que pour l'échantillon vieilli un an (250 K).

De la même façon que pour l'échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$, il est observé une très bonne adéquation entre les mesures de T_1 par la séquence d'inversion-récupération et celles mesurées par la séquence de saturation-récupération (T_1 direct).

Pour la suite des calculs, nous utiliserons, faute de résultat plus précis, le $T_1=250$ ms à 100 K comme valeur minimum pour cet échantillon. Compte-tenu des évolutions en température des T_1 des échantillons plus jeunes (minima entre 100 et 130 K), cette dernière hypothèse semble raisonnable.

L'évolution du T_1 avec la température met en évidence la transition de l'hélium-3 d'un état fluide vers un état plus rigide entre 300 et 100 K. Le T_1 le plus bas est mesuré à 100 K pour une valeur proche de 250 ms.

IV – 4) C – Évolution du T_2 en température

Les mesures du temps de relaxation T_2 réalisées sur l'échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$ sont rassemblées sur la figure 4-32.

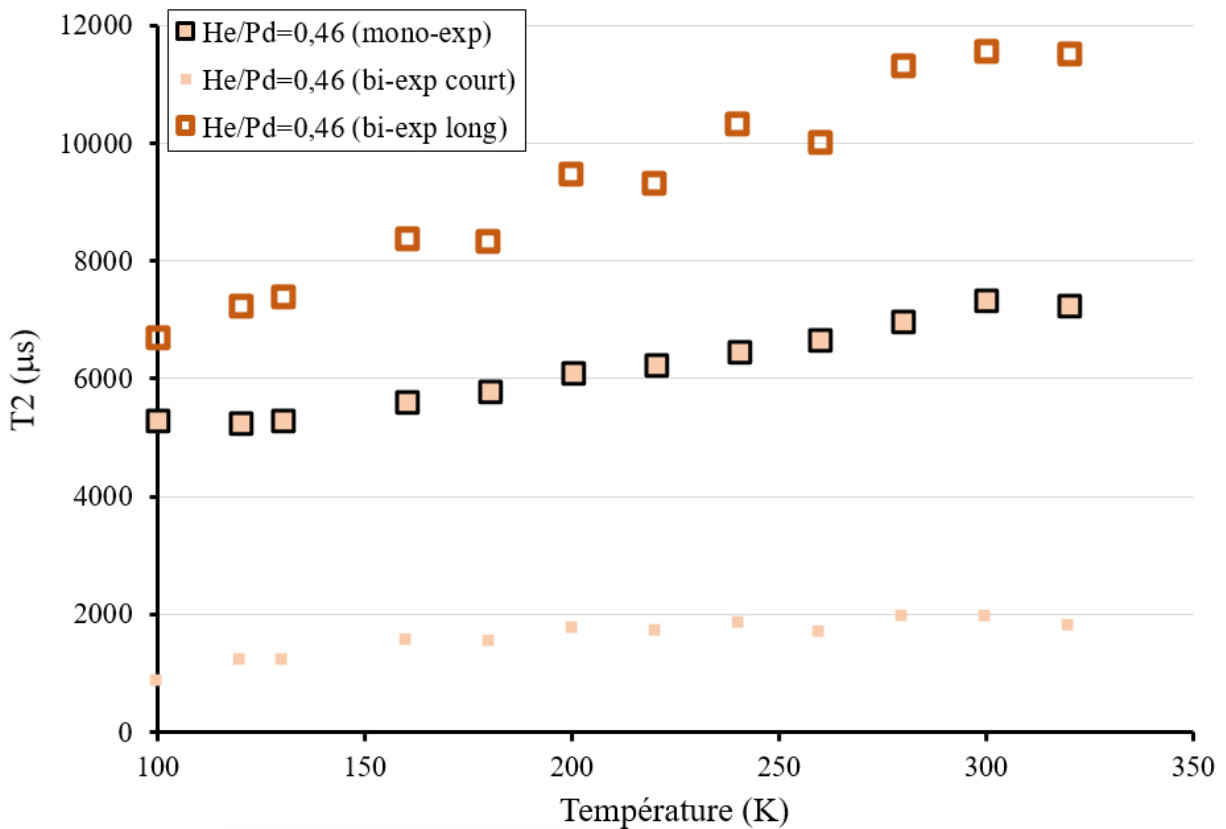


Figure 4-32 – Évolution du temps de relaxation T_2 de l'hélium-3 entre 40 et 300 K mesuré sur un échantillon de palladium vieilli 26 ans sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) et ajusté sur une fonction mono-exponentielle et bi-exponentielle.

La figure 4-32 met en évidence une légère diminution du T_2 avec la température pour les valeurs ajustées sur une fonction mono-exponentielle et sur celles issues de l'ajustement bi-exponentiel. Quel que soit l'ajustement, les interactions sous-jacentes à la mesure seraient légèrement plus rapides à basse température.

Comme pour les échantillons peu vieillis, les valeurs du T_2 (< 12 ms) sont très en-deçà de celles du T_1 (200-700 ms). Le fait que le T_2 soit très inférieur au T_1 semble indiquer que le T_2 mesuré n'est pas un T_2 de relaxation

IV – 5) ETAT PHYSIQUE DE L'HÉLIUM-3 DANS LES NANO-BULLES

Les mesures de temps de relaxation les échantillons de palladium vieillis un an ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,04$), 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) et 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) ont permis de mettre en évidence la transition de l'hélium-3 d'un état fluide vers un état rigide.

Il est possible d'extraire un grand nombre d'informations de ces données, comme la distance entre les spins d'hélium-3 ou la pression moyenne dans les nano-bulles de l'échantillon. Ce paragraphe rassemble toutes les données qui ont été extraites des mesures de relaxation par RMN.

IV – 5) A – Évolution de la susceptibilité magnétique

Comme nous avons pu le voir plus haut dans ce chapitre, la largeur du spectre de l'hélium-3 augmente quand la température diminue. Les demi-largeurs à mi-hauteur ont été mesurées sur les spectres des trois échantillons de palladium vieillis sous tritium et ajustées sur des fonctions linéaires. Les résultats sont présentés sur la figure 4-33.

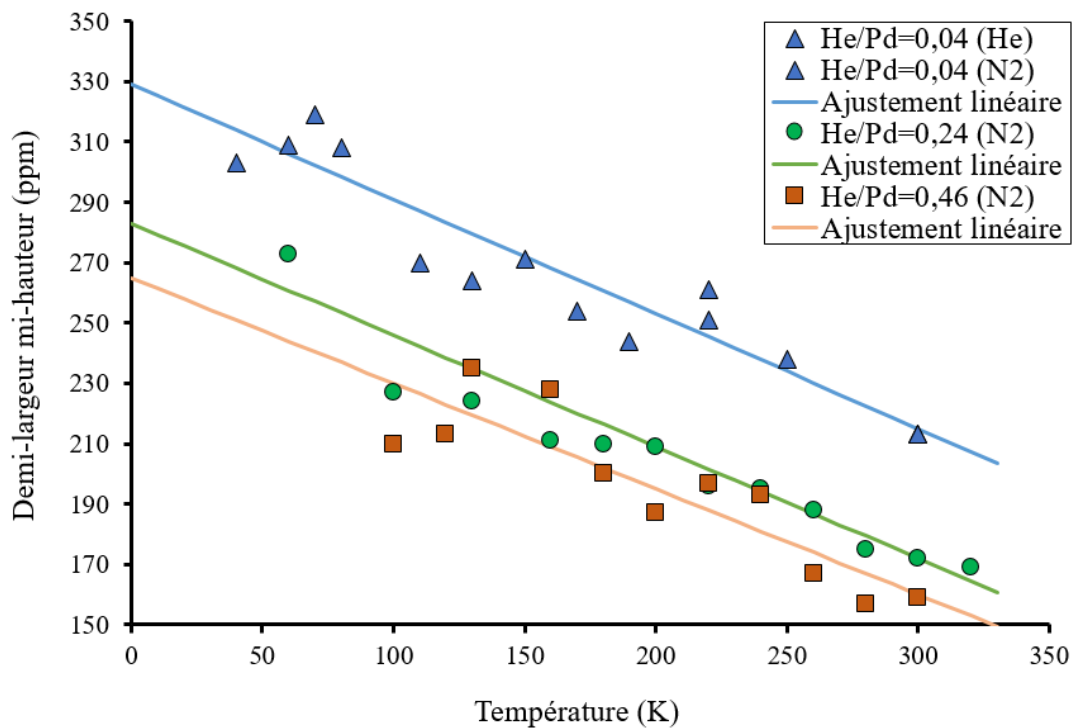


Figure 4-33 – Évolution de la demi-largeur à mi-hauteur des spectres RMN de l'hélium-3 en fonction de la température pour trois échantillons de palladium vieillis sous tritium entre un et 26 ans ($0,04 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

La figure 4-33 montre que la pente de la courbe est identique pour les trois échantillons. Cette information laisse supposer que l'origine du phénomène est la même pour les trois échantillons. Pour les trois échantillons la largeur du spectre augmente quand la température diminue. À température égale, on peut noter une diminution de la largeur du spectre avec le vieillissement.

La largeur de spectre a pu être reliée dans la littérature à la susceptibilité magnétique du palladium vieilli sous tritium [ABELL 1991]. La présence croissante de défauts dans le métal avec le vieillissement peut expliquer une diminution de la valeur de la susceptibilité magnétique, observée ici par la diminution de la largeur du spectre avec le vieillissement. Par ailleurs, la susceptibilité étant inversement proportionnelle à

la température, il semble cohérent de retrouver une évolution en température identique pour les trois échantillons.

Toutes ces considérations corroborent le lien entre la susceptibilité magnétique et la largeur du spectre RMN de l'hélium-3. Le vieillissement et l'augmentation de température entraîneraient une diminution de la susceptibilité magnétique du palladium vieilli sous tritium.

IV – 5) B – Pression d'hélium-3 dans les nano-bulles

Les évolutions des T_1 en fonction de la température sont rassemblées sur la figure 4-34.

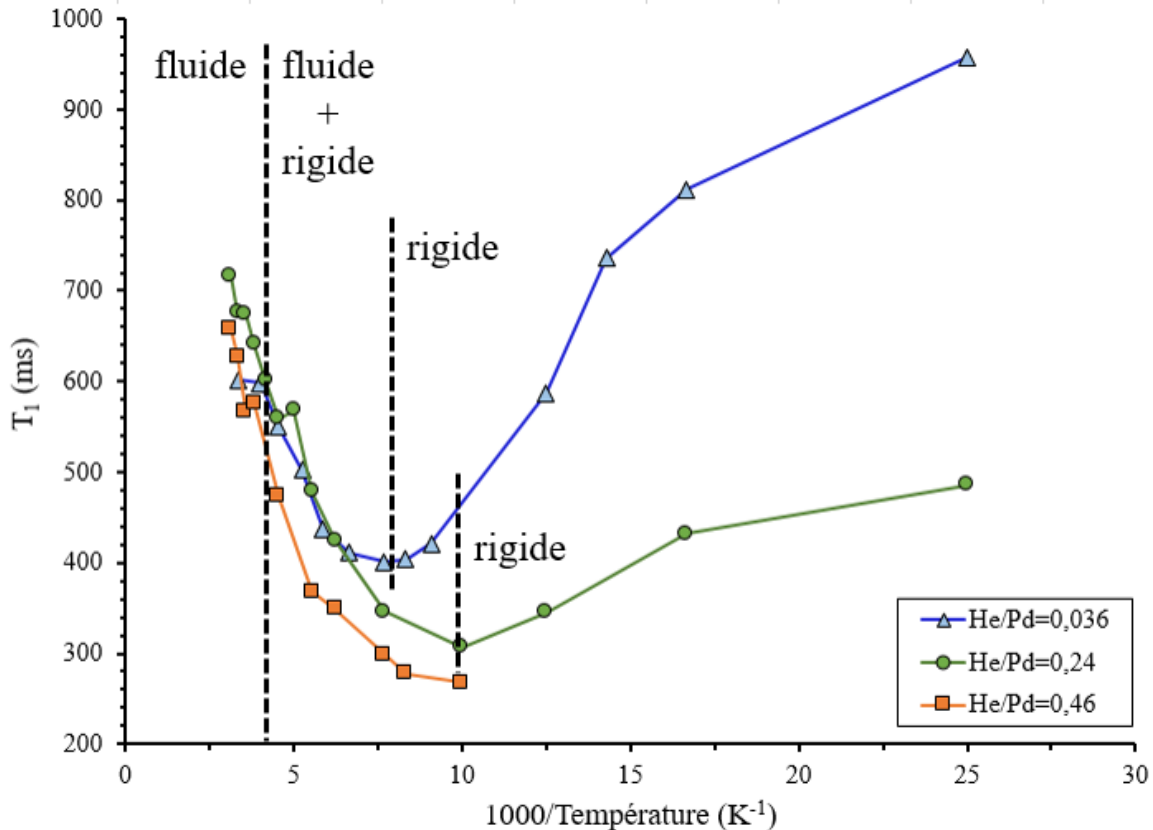


Figure 4-34 – Évolution du T_1 de l'hélium-3 en fonction de la température entre 40 et 320 K dans des échantillons de palladium vieilli sous tritium un an ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,04$), 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) et 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$).

La figure 4-34 montre que l'hélium-3 dans les trois échantillons de palladium vieillis a un comportement similaire et subit une transition d'état. Le début de cette transition vers un état rigide s'opère vers 250 K pour l'échantillon vieilli un an mais commence à 300 K pour les échantillons vieillis plusieurs années. La transition s'achève à 130 K pour l'échantillon peu vieilli et vers 100 K pour les échantillons vieillis plusieurs années.

La plage de température de transition d'état peut être interprétée comme l'existence d'une gamme de densité d'hélium-3 dans les nano-bulles. Cette interprétation est en accord avec l'observation microscopique de distributions de tailles de nano-bulles (voir chapitre 3).

Une autre explication potentielle de ce phénomène issue de [ABELL 1991] propose que cette gamme de coexistence fluide/rigide soit le résultat d'une coexistence d'hélium-3 fluide/rigide dans chaque nano-bulle.

Par ailleurs, des mesures dites de « *hole burning* », réalisées en amont de ces travaux, qui mettent en évidence une absence d'échange entre les composantes du spectre. Le principe de ces expériences est de saturer l'aimantation sur une petite plage de fréquences. Nous observons un trou dans le spectre donc la largeur du spectre est due à une distribution de fréquences et ne reflète donc pas un réseau d'interactions dipolaires fortes ^3He - ^3He . En suivant la récupération de ce trou, il suit une dynamique identique aux fréquences non impactées (i.e. le même T_1). La présence de deux phases au sein d'une même bulle aurait induit un comportement plus complexe du fait des échanges d'aimantations entre les spins dans une même bulle.

La figure 4-34 met en évidence des valeurs de T_1 plus faibles pour les échantillons vieillis plusieurs années que pour l'échantillon jeune ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,04$). Cette différence peut être due à une contamination en tritium plus élevée dans les échantillons très vieux. Cet effet de la contamination avait déjà pu être constaté en amont de ces travaux.

L'objectif commun des mesures sur les trois échantillons est la détermination de la pression dans les nano-bulles. Reportées sur le diagramme de phase présenté en figure 4-1, les températures de transition d'état donnent accès aux pressions. Pour l'échantillon vieilli un an ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,04$), la transition 250-130 K correspond à une gamme de pression de 4 à 8 GPa. Pour l'échantillon vieilli 6,5 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) et l'échantillon vieilli 26 ans ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$), la transition 300-100 K correspond à une gamme de pression de 2 à 12 GPa.

L'étude en température du T_1 de l'hélium-3 semble démontrer l'existence d'une distribution de densité dans les nano-bulles. La mesure en RMN du temps de relaxation T_1 de l'hélium-3 montre que la pression moyenne dans les nano-bulles d'un échantillon de palladium vieilli un an sous tritium est de l'ordre du GPa. Cet ordre de grandeur est en accord avec ce qui peut être retrouvé dans la littérature dans l'étude des nano-bulles d'hélium dans différents matériaux [BOWMAN 1977].

IV – 5) C – Distances inter-spins

Comme nous avons pu le voir dans les rappels théoriques du chapitre 2, la mesure du T_1 minimum permet de calculer la distance entre les spins d'hélium-3. Les minima mesurés sur les trois échantillons sont rassemblés dans le tableau 4-3.

Échantillon	$\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,04$	$\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,24$	$\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$
T_1 minimum (ms)	400 ± 50	310 ± 50	260 ± 50
T_2 associé (μs)	830	5280	4270
Température associée (K)	130	100	100

Tableau 4-3 – T_1 et T_2 minima et températures associées mesurés sur des échantillons de palladium vieillis sous tritium entre un et 26 ans ($0,04 \leq \text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}} \leq 0,46$).

Le minimum de T_1 (à 130K $T_1=400$ ms) correspond au cas où $\omega_0\tau_c=1$. Comme $\omega_0=228$ MHz dans notre cas $\tau_c=4.10^{-9}$ s. Grâce aux équations [2—19] et [2—20] il est possible de calculer $K1$ et $K2$ (constantes respectivement calculées à l'aide du T_1 et du T_2) pour pouvoir déterminer les distances inter-spins à l'aide de l'équation [2—21] avec $\hbar=1,053.10^{-34}$ J.s, $\gamma=203,8$.MHz/T, $\mu_0=1,26.10^{-6}$ H/m. Les distances inter-spins obtenues sont rassemblées dans le tableau 4-4, .

Échantillon	He/Pd _{théorique} =0,04	He/Pd _{théorique} =0,24	He/Pd _{théorique} =0,46
$K1$ (s ⁻²)	4.10 ⁸	6.10 ⁸	7.10 ⁸
$K2$ (s ⁻²)	9.10 ¹⁰	1.10 ¹⁰	2.10 ¹⁰
$r1$ (nm)	0,23 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,21 ± 0,01
$r2$ (nm)	0,09	0,13	0,12

Tableau 4-4 – Calculs des constantes $K1$ et $K2$ issues de la théorie B.P.P. permettant le calcul des distances inter-spins $r1$ et $r2$.

Les résultats du tableau 4-4 montrent clairement que $r1 \neq r2$. Or dans la théorie B.P.P. l'égalité entre ces deux grandeurs est la preuve de l'intervention d'un mécanisme de relaxation purement dipolaire. Il y a alors deux possibilités, soit il y a intervention d'un autre mécanisme, ce que ne montrent pas les mesures de T_1M , soit le T_2 mesuré n'est pas un T_2 de relaxation (ce qui est le plus probable).

Les valeurs de $r2$ du tableau 4-4 ne sont pas d'un ordre de grandeur raisonnable. Pour obtenir des $r2$ proches des $r1$ il faudrait que le T_2 soit de 100000 μ s, soit environ dix fois plus élevé que ce que les mesures fournissent. Il semble donc que le T_2 mesuré ne soit pas un T_2 de relaxation.

A contrario, les valeurs de $r1$ sont d'un ordre de grandeur raisonnable. On peut alors se demander quelle devrait être cette distance inter-spins si l'hélium-3 était sous forme solide. Les données cristallographiques de l'hélium-3 dans sa forme cubique et hexagonale donnent des distances de, respectivement, 0,27 et 0,28 nm. Les mesures RMN fournissent des distances inférieures à ce qui est calculé pour l'hélium-3 sous forme solide. Cependant, cela ne semble pas en contradiction avec la présence d'un état fluide ultra-dense ou même du solide [LANDESMAN 1970]. En effet, le cristal d'hélium-3 est de faible densité et très compressible, parfois même plus que la forme liquide. Cette propriété permet de faire varier la densité et donc la distance inter-spin sur une grande gamme.

Les distances inter-spins calculées sont comprises entre 0,21 nm et 0,23 nm pour des échantillons de palladium vieillis entre un an (He/Pd_{théorique}=0,04) et 26 ans (He/Pd_{théorique}=0,46).

IV – 5) D – Fraction fluide

L'analyse des données de T_1 en fonction de la température permet de calculer la fraction d'hélium-3 sous forme fluide et la répartition de densité d'hélium-3 dans l'échantillon [ABELL 1988, 1991]. Ces calculs sont décrits dans les deux paragraphes suivants.

La première étape de ces calculs consiste à ajuster l'évolution du T_1 avec la température afin de disposer d'une expression analytique décrivant $T_1=f(T)$. Le T_1 est ajusté sur la fonction, de type Boltzmanien, décrite par l'équation [4—11].

$$T_1(T) = \frac{T_{1_{court}} - T_{1_{long}}}{1 + e^{\left(\frac{T-T_0}{dT}\right)}} + T_{1_{long}} \quad [4—11]$$

où T_1 est le temps de relaxation à la température T [en ms], $T_{1_{court}}$ le temps de relaxation associé à l'état rigide [en ms], $T_{1_{long}}$ le temps de relaxation associé à l'état fluide [en ms], T_0 la température associée au point d'inflexion [en K] et dT la pente de la droite [en K].

Les ajustements obtenus sont présentés sur la figure 4-35.

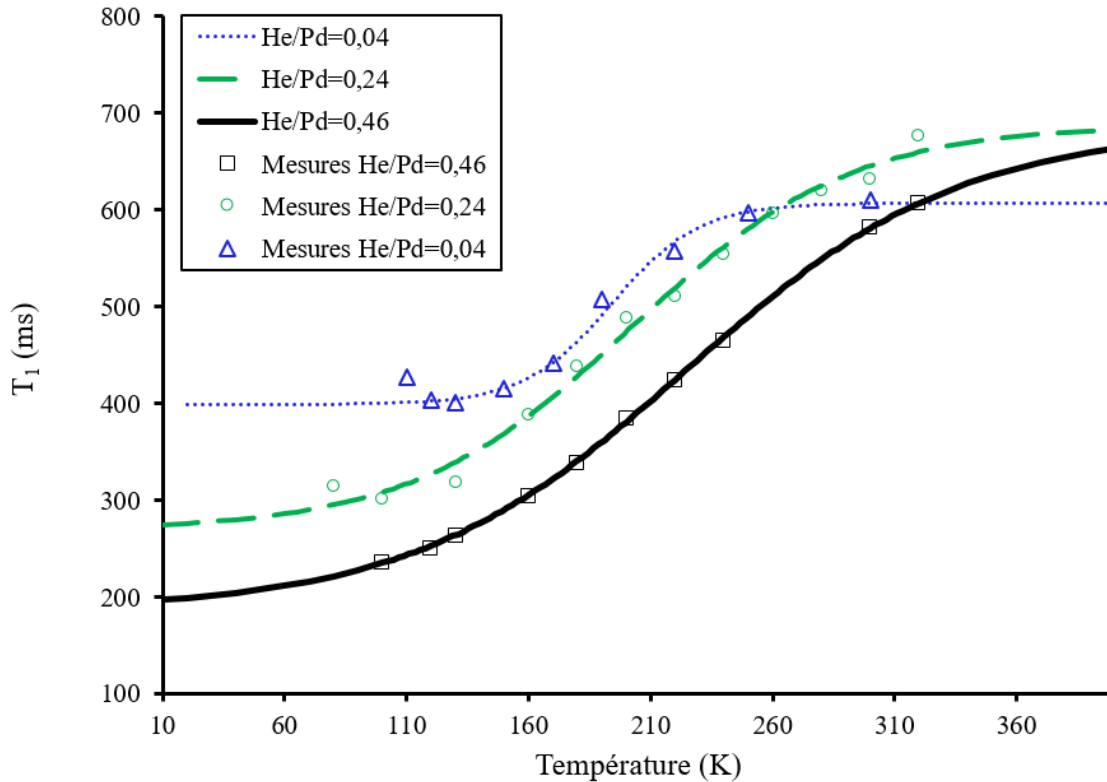


Figure 4-35 – Ajustements des évolutions $T_1=f(T)$ pour trois échantillons de palladium vieillis entre un et 26 ans ($0,04 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

Les ajustements présentés sur la figure 4-35 permettent d'identifier deux temps de relaxation particuliers. Un $T_{1\text{court}}$ associé à l'état rigide et un $T_{1\text{long}}$ associé à l'état fluide. L'évolution du T_1 en fonction de la température pour chaque échantillon, illustrée sur la figure 4-35, permet de décrire analytiquement le phénomène de relaxation.

Par ailleurs, l'évolution de la fraction fluide d'hélium-3 en fonction de la température peut être déterminée à partir de l'évolution du temps de relaxation T_1 , cette relation étant donnée par l'expression [4—12] :

$$f_{\text{fluide}}(T) = \frac{T_1(T) - T_{1\text{court}}}{T_{1\text{long}} - T_{1\text{court}}} \quad [4—12]$$

où f_{fluide} représente la fraction fluide d'hélium-3 [sans dimension], T_1 le temps de relaxation [en ms], $T_{1\text{court}}$ le temps de relaxation associé à l'état rigide [en ms], $T_{1\text{long}}$ le temps de relaxation associé à l'état fluide [en ms].

Après l'ajustement du T_1 , la fraction fluide est donnée par la relation [4—13] :

$$f_{fluide}(T) = \frac{1}{\left(1 + e^{\left(\frac{T_0 - T}{dT}\right)}\right)} \quad [4-13]$$

où f_{fluide} représente la fraction fluide d'hélium-3 [sans dimension], T_0 la température associée au point d'inflexion [en K], T la température [en K] et dT la pente de la droite [en K].

Les calculs de fraction fluide d'hélium-3 issus de la relation [4—13] sont rassemblés sur la figure 4-36 pour les trois échantillons de palladium vieillis ($0,04 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

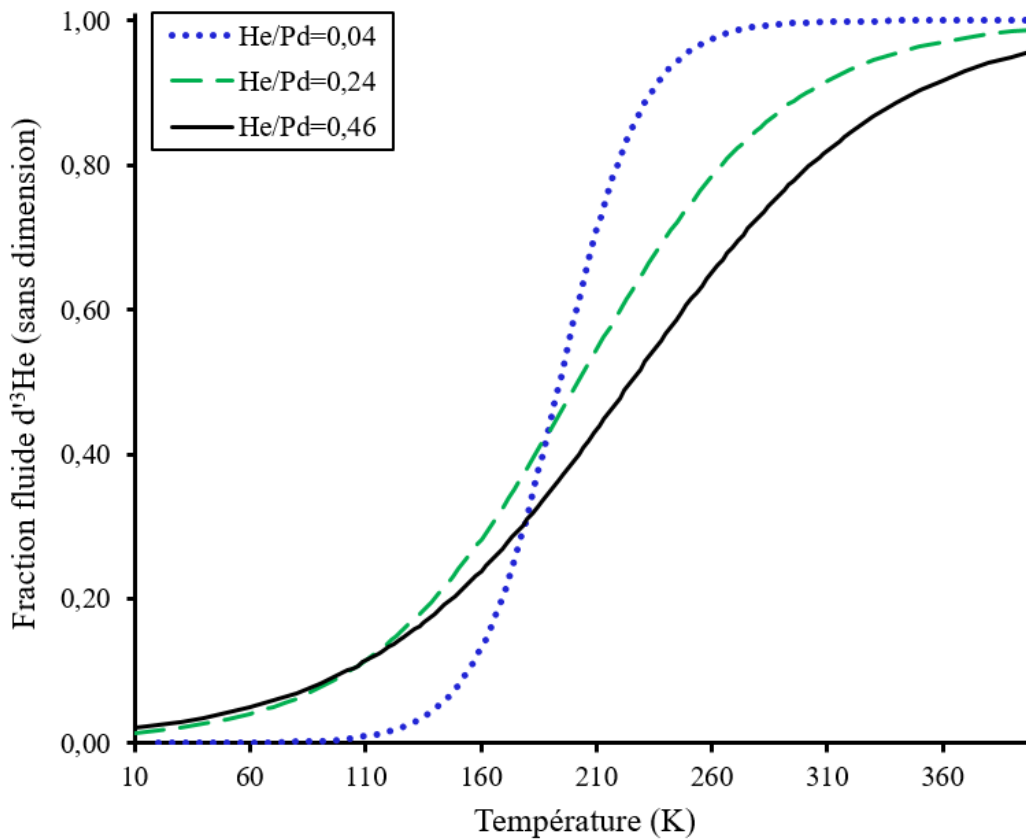


Figure 4-36 – Évolution de la fraction d'hélium-3 sous forme fluide avec la température dans des échantillons de palladium vieillis entre un et 26 ans ($0,04 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

La figure 4-36 montre une diminution de la fraction fluide d'hélium-3 avec la diminution de la température, ce qui est cohérent avec l'étude de la rigidification de l'hélium-3. Il est remarqué que l'hélium-3 dans les échantillons vieillis plusieurs années se rigidifie à plus haute température que celui de l'échantillon vieilli un an. Ainsi à 200 K, le jeune échantillon ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,04$) possède encore 60% de l'hélium-3 sous forme fluide, tandis que son homologue ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) vieilli 6,5 ans n'en a que 50% et celui vieilli 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$) plus que 40%.

Il est également notable que les courbes d'évolution de fraction d'hélium-3 avec la température des deux échantillons vieillis plusieurs années sont similaires. La pente des courbes est plus faible que celle de l'échantillon jeune. Cette dernière remarque est une conséquence des mesures de T_l qui démontrent une transition d'état fluide-rigide plus abrupte pour l'échantillon jeune que pour les échantillons vieillis plusieurs années.

IV – 5) E – Distribution de densité d'hélium-3

Les calculs d'évolution de fraction fluide, corrélés à une équation d'état de l'hélium prise sur la courbe de fusion, permettent de déterminer les distributions de densités d'hélium-3 dans les échantillons de palladium vieillis.

Ainsi, comme cela est détaillé dans les travaux d'Abell [ABELL 1991], la répartition de densités est calculée grâce aux dérivées des fonctions donnant la fraction fluide en fonction de la température et la densité en fonction de la température. La répartition de densités est explicitée par l'équation [4—14] :

$$G(\rho) = \frac{d(f_{fluide})}{dT} \times \frac{dT}{d(\rho_M)} \quad [4—14]$$

où G représente la répartition de densités [sans dimension], ρ_M la densité d'hélium sur la courbe de fusion [en He/nm³] et f_{fluide} la fraction d'hélium sous forme fluide [sans dimension].

La relation [4—13] donne l'expression [4—15] pour la dérivée de la fraction fluide :

$$f'_{fluide}(T) = \frac{1}{dT} e^{\left(\frac{T_0-T}{dT}\right)}, \frac{1}{\left(1 + e^{\left(\frac{T_0-T}{dT}\right)}\right)^2} \quad [4—15]$$

La courbe de fusion est un ajustement polynômial du troisième degré réalisé sur les données expérimentales de Le Toullec [LE TOULLEC 1989]. L'expression de la densité en fonction de la température sur la courbe de fusion est donnée par [4—16] :

$$\rho_M = \sum_{i=0}^3 a_i T^{b_i} \quad [4—16]$$

où a_i et b_i représentent les coefficients du polynôme ajusté sur les données expérimentales dont les valeurs sont données dans le tableau 4-5.

a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃
18,78	0,76	-1,8.10 ⁻³	1,9.10 ⁻⁶	0	1	2	3

Tableau 4-5 – Coefficients du polynôme d'ajustement de l'expression de la densité en fonction de la température.

La dérivée de la courbe de fusion est donc de la forme [4—17] :

$$\rho'_M = \sum_{i=1}^3 a_i b_i T^{b_i-1} \quad [4—17]$$

Les répartitions de densités d'hélium-3 pour les trois échantillons de palladium vieillis sous tritium étudiés en RMN sont représentées sur la figure 4-37.

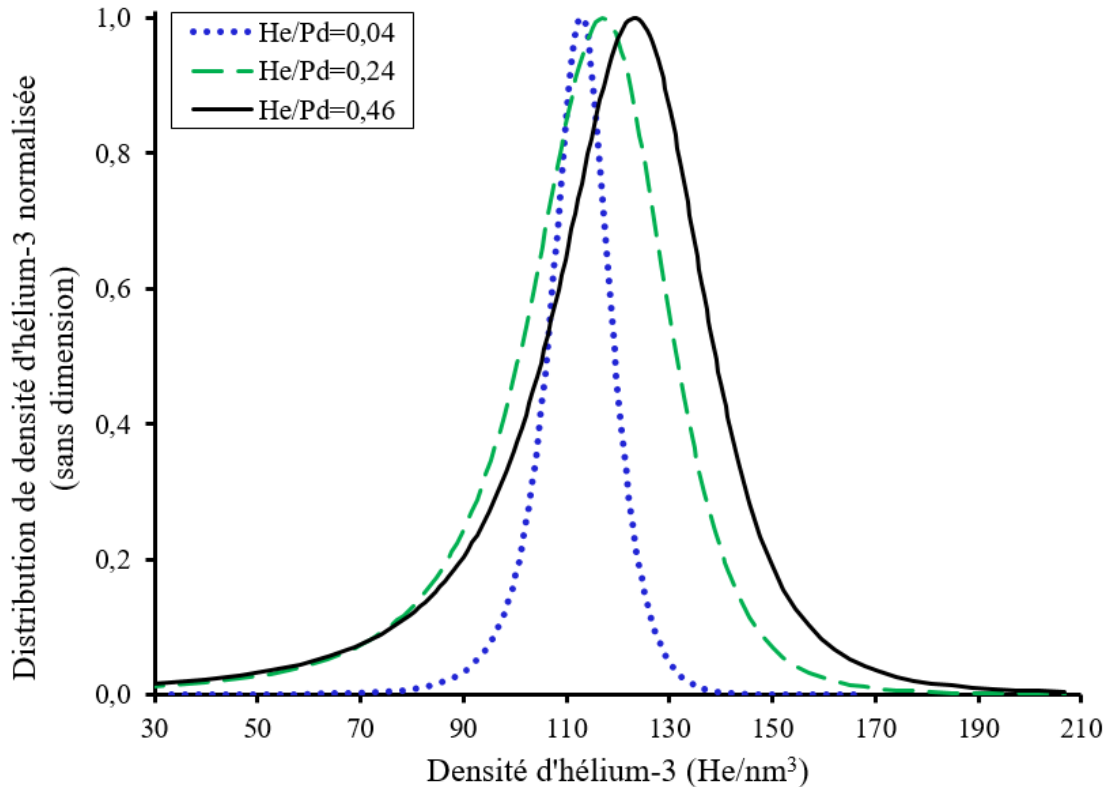


Figure 4-37 – Distribution de la densité d'hélium-3 dans les nano-bulles d'échantillons de palladium vieillis entre un an et 26 ans ($0,04 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

La figure 4-37 met en évidence un élargissement de la distribution de densités avec le vieillissement. Ainsi, la largeur à mi-hauteur est de 13 He/nm^3 pour le jeune échantillon ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,04$), tandis qu'elle est de 30 He/nm^3 pour l'échantillon vieilli 6,5 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,24$) et de 33 He/nm^3 pour celui vieilli 26 ans ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$). Il est également observé une légère augmentation du maximum de la distribution de densités de 113 He/nm^3 pour l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,04$ à 121 He/nm^3 pour l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$.

Comme nous avons pu le voir plus haut, l'écart-type associé aux mesures de T_1 est de 50 ms. Cet écart correspond au maximum à 27 K en température (pour $10 < T < 320 \text{ K}$). Ce calcul mène à une incertitude de $\pm 7 \text{ He/nm}^3$ pour les mesures de densité d'hélium-3 par RMN.

L'élargissement de la distribution de densités avec le vieillissement est cohérent avec l'élargissement de la distribution de tailles de bulle observée avec le vieillissement. Les densités moyennes d'hélium-3 dans les nano-bulles de palladium vieillis entre un et 26 ans sont comprises entre $110 (\pm 7)$ et $120 (\pm 7) \text{ He/nm}^3$.

IV – 5) F – Distribution de tailles des bulles et gonflement

L'obtention d'une distribution de densité d'hélium-3 dans les bulles permet de calculer une distribution de diamètres des bulles. Cette distribution est réalisée en calculant une pression, puis le diamètre de bulle associé. La pression (donc le diamètre) est calculée de deux façons, par l'équation de Laplace (donnée en [4—4]) et par celle de l'équation [4—5] correspondant à la pression maximum avant l'émission d'une boucle de dislocation. La pression de Laplace correspond à un minimum théorique. Les diamètres calculés pour les trois échantillons étudiés en RMN sont présentés sur la figure 4-38.

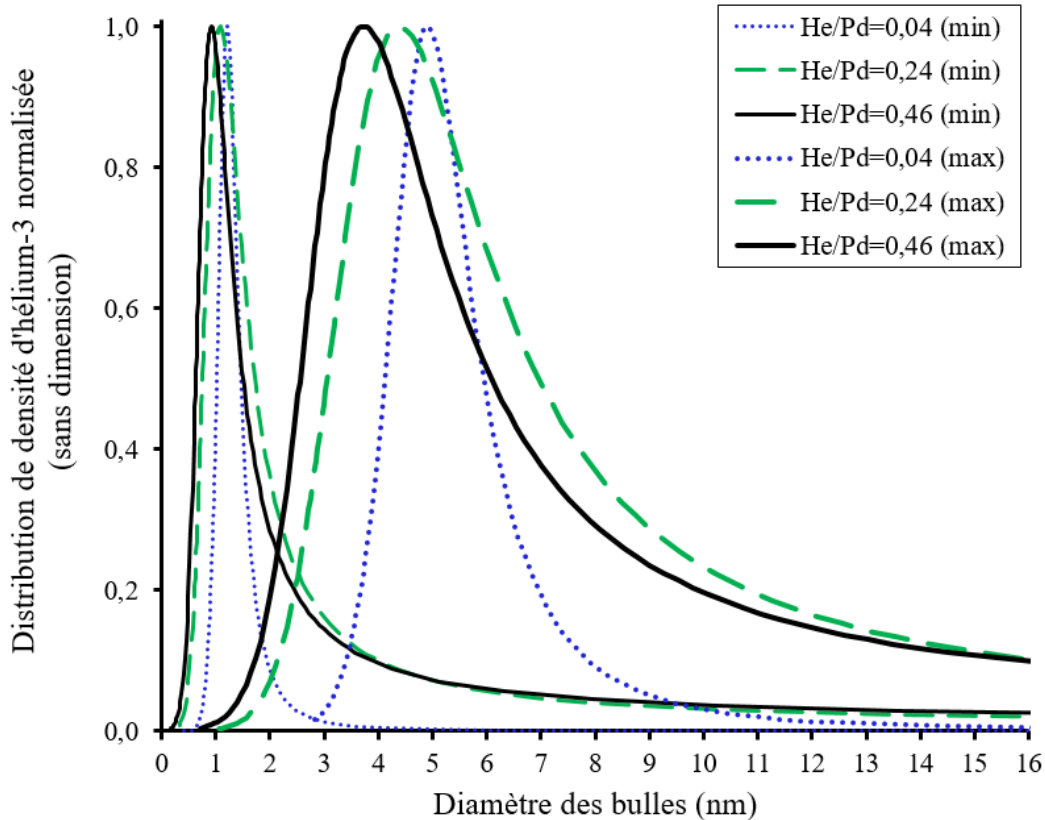


Figure 4-38 – Distributions des diamètres des bulles calculées à partir des distributions de densité d'hélium-3 mesurées par RMN pour des échantillons de palladium vieillis entre un et 26 ans ($0,04 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

Sur la figure 4-38, les trois distributions de diamètres des bulles minimales (calculées avec l'équation de Laplace) atteignent leur maximum pour des diamètres entre 1,0 et 1,2 nm. Les maxima des distributions calculées par les pressions d'émission de boucle de dislocation sont compris entre 4,0 et 5,0 nm. Les gammes de valeurs des maxima des distributions correspondent à des pressions entre 7,5 et 6,3 GPa

L'ordre de grandeur nanométrique est retrouvé pour ces distributions que l'on peut qualifier de « bornes théoriques » des tailles des bulles. Il est également observé des distributions plus larges pour les échantillons vieillis plusieurs années que pour celle de l'échantillon vieilli un an.

Les résultats de ces calculs extrapolés des données RMN sont comparés aux ajustements log-normaux des mesures de tailles des bulles réalisées par MET et par tomographie (voir chapitre 3). Dans un souci de clarté, nous présentons sur la figure 4-39 seulement les mesures pour l'échantillon $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,46$, les résultats étant similaires pour les deux autres.

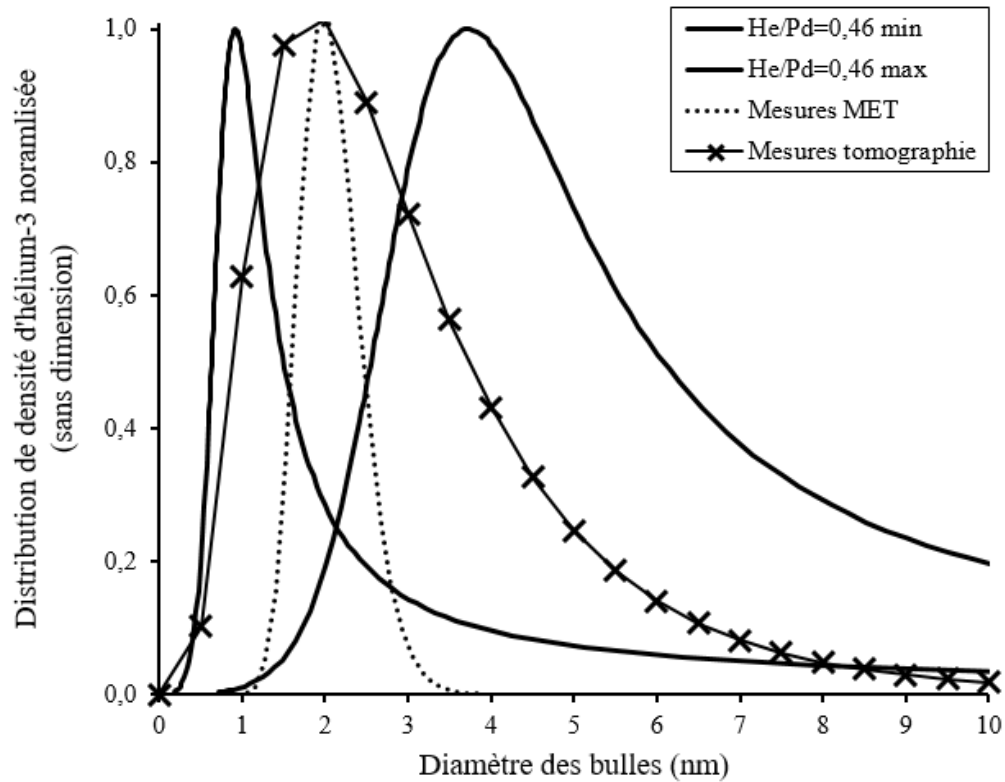


Figure 4-39 – Distributions des diamètres des bulles pour l'échantillon de palladium vieilli 26 ans sous tritium ($\text{He/Pd}_{\text{théorique}} = 0,46$) calculées à partir des résultats de RMN et ajustées (log-normal) sur les mesures par MET et par tomographie.

La figure 4-39 montre que les distributions de tailles de bulles minimales et maximales extrapolées des mesures RMN encadrent les distributions des tailles de bulles mesurées par MET et par tomographie. Les mesures fournissent un maximum de distribution vers 2,0 nm quand celles des calculs RMN sont de 1,0 et 4,0 nm. Par ailleurs, toutes les distributions sont de type log-normal.

Les calculs de tailles des bulles extrapolés des données RMN sont donc en bon accord avec les mesures de diamètres des bulles puisque les équations utilisées représentent un minimum/maximum théorique.

Le gonflement du matériau dû à la croissance des bulles est déterminé à partir de l'équation [4—18] issue de [COWGILL 2004] :

$$G = 100 \cdot \frac{\rho_{Pd}}{\rho_{He}} \times \frac{He}{Pd} \quad [4—18]$$

où G représente le gonflement [en %], ρ_{Pd} est la densité du tritium de palladium [en Pd/nm³], ρ_{He} est la densité d'hélium-3 [en He/nm³] et He/Pd le ratio molaire réel du matériau.

Les calculs de gonflement à partir des mesures RMN sont rassemblés dans le tableau 4-6 et sont comparés aux mesures de gonflement qui ont pu être réalisées par tomographie électronique (voir chapitre 3) ou par pycnométrie.

Échantillon (He/Pd _{théorique})	0,04	0,24	0,46
Gonflement moyen extrait par RMN (%)	1,9	11,9	9,9
Gonflement mesuré par pycnométrie (%)	4,2	19,4	-
Gonflement mesuré par tomographie (%)	-	18	31

Tableau 4-6 –Gonflement moyen mesuré par RMN/pycnométrie/tomographie pour trois échantillons de palladium vieillis sous tritium entre un et 26 ans (0,04 < He/Pd_{théorique} < 0,46).

Comme le montrent les résultats exposés dans le tableau 4-6, les valeurs de gonflement extrapolées des mesures RMN sont plus faibles que celles obtenues par les mesures de tomographie ou de pycnométrie (facteur 2). Cette différence peut s'expliquer par les nombreuses étapes de calcul et approximations nécessaires pour le calcul du gonflement à partir des données RMN (ajustement du T_i sur une fonction boltzmanienne, ajustement de la fraction fluide, ajustement polynômial de la courbe de fusion, détermination de la répartition de densité etc...).

Le gonflement calculé à partir de la densité moyenne d'hélium-3 mesurée par RMN fournit des valeurs d'un ordre de grandeur cohérent de 2 à 12%. Cependant, les valeurs sont plus faibles que ce qui a pu être mesuré par d'autres techniques (pycnométrie, tomographie) sur les matériaux vieillis. Cette différence peut avoir pour origine les nombreuses étapes nécessaires au calcul RMN.

V – ÉTAT DE L'HÉLIUM-3 : TECHNIQUES ET VIEILLISSEMENT

Au cours de ces travaux, nous avons approfondi nos connaissances sur l'état de l'hélium-3 dans les nano-bulles du palladium vieilli sous tritium.

La réalisation conjointe de mesures de pression bulle par bulle par EELS et globale par RMN permet de valider l'ordre de grandeur des quelques GPa pour les pressions des bulles. Les densités d'hélium-3 importantes parfois retrouvées au cours des mesures interrogent sur l'état de l'hélium-3 dans les nano-bulles.

Ce dernier paragraphe a pour but de dresser un bilan sur l'état de l'hélium-3 dans les nano-bulles et de comparer les deux techniques de mesure employées.

V – 1) COMPARAISON DES DISTRIBUTIONS DE DENSITÉS MESURÉES PAR EELS ET PAR RMN

Les distributions de densités dans les échantillons de palladium vieillis ont été déterminées par RMN. Afin de pouvoir les comparer aux mesures bulle par bulle d'EELS, nous avons calculé les distributions de densités issues des mesures EELS. Ce dernier calcul est nécessairement imparfait car, comme nous avons pu le voir au début de ce chapitre, les mesures EELS ne permettent d'étudier que les grandes bulles ($\varnothing > 4$ nm) qui sont moins pressurisées. Les résultats de cette comparaison sont présentés sur la figure 4-40.

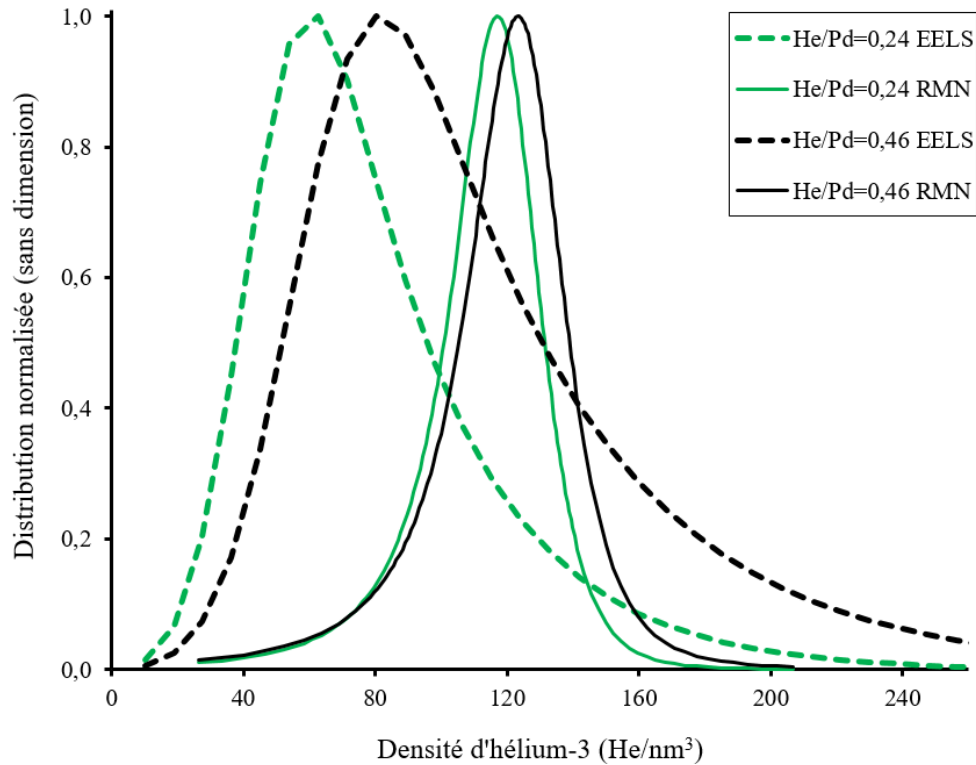


Figure 4-40 – Comparaison des répartitions de densités mesurées en EELS et en RMN sur des échantillons de palladium vieillis sous tritium 6,5 et 26 ans ($0,24 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

Comme cela était attendu, les densités d'hélium-3 mesurées en EELS sont plus faibles que celles mesurées par RMN. La figure 4-40 montre néanmoins que les deux distributions (EELS, RMN) se croisent, ce qui renforce la pertinence et la complémentarité des résultats obtenus par spectroscopie EELS, dont les résultats sont théoriquement inclus dans ceux de la RMN. Ces résultats sont obtenus pour les deux échantillons de palladium vieillis sous tritium étudiés parallèlement en EELS et en RMN.

Les distributions de densités RMN et EELS ne sont pas identiques, mais cela est en accord avec l'étude des seules grandes bulles peu pressurisées en EELS et de l'étude de l'ensemble de l'échantillon en RMN. Le croisement des distributions de densités met en avant la complémentarité des deux techniques expérimentales qui donnent accès à la densité d'hélium-3 dans les nano-bulles de deux façons différentes.

V – 2) COMPARAISON DES PRESSIONS MESURÉES PAR EELS ET PAR RMN

Les mesures de pressions des bulles par RMN ont été comparées à ce qui a pu être obtenu par spectroscopie EELS. En effet, les deux techniques expérimentales sont complémentaires. La RMN fournit une pression globale quand l'EELS donne accès à la pression bulle par bulle. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont rassemblés dans le tableau 4-7.

Technique	EELS	RMN
He/Pd _{théorique}	Gamme de pression	Gamme de pression
0,04	-	4-8 GPa
0,24	0,1-3,0 GPa	2-12 GPa
0,30	0,4-14 GPa	-
0,46	0,6-6,0 GPa	2-12 GPa

Tableau 4-7 – Comparaison des gammes de pressions des nano-bulles d'hélium-3 mesurées par EELS et par RMN sur des échantillons de palladium vieillis sous tritium de un à 26 ans.

Le tableau 4-7 met évidence un bon accord sur l'ordre de grandeur des pressions des nano-bulles mesurées par spectroscopie EELS et par RMN. En effet, les deux techniques donnent des résultats de l'ordre du GPa. Pour les deux échantillons analysés en EELS et en RMN, le tableau 4-7 indique que la pression mesurée en RMN est plus importante que celle mesurée en EELS. Comme pour la densité d'hélium-3, en EELS seules les plus grosses bulles sont étudiées, il est donc normal que les pressions mesurées soient plus faibles.

Les deux techniques de mesure sont complémentaires et fournissent de deux façons différentes la pression dans les nano-bulles d'hélium-3 dans le palladium vieilli.

Les mesures EELS et RMN sont globalement en accord et fournissent l'ordre de grandeur des pressions des nano-bulles d'hélium-3 dans les échantillons de palladium vieillis sous tritium entre un et 26 ans qui est de quelques GPa. La réussite des mesures EELS et le perfectionnement des mesures RMN motivent, pour la suite, l'analyse conjointe des échantillons de palladium vieillis par ces deux techniques complémentaires.

V – 3) EXPLORATION DE L'ÉTAT SOLIDE

Compte-tenu des densités importantes parfois retrouvées dans les nano-bulles d'hélium-3, la présence d'un état solide cristallin de l'hélium-3 a été envisagée. Des essais de détection de cet état solide ont été réalisés en ASTAR. L'ASTAR est une technique de diffraction électronique qui permet de cartographier automatiquement les phases/l'orientation cristallographique d'un échantillon dans un MET. L'objectif avec ces essais était de cartographier les phases de palladium sans bulles et celles avec bulles d'hélium-3, démontrant la présence d'une phase cristallographique de l'hélium-3. Pour ces mesures la résolution spatiale est principalement limitée par la taille de sonde.

Cette technique s'est révélée limitée dans notre cas par la proximité des structures et paramètres de maille de l'hélium-3 et du palladium. Sur l'ensemble des zones étudiées, contenant pourtant de l'hélium-3 de façon certaine grâce à des mesures d'EELS préalables, il n'a pas été possible d'identifier clairement les pics de diffraction potentiels associés à l'hélium-3.

Même si ces premiers essais de mesures ASTAR ne sont pas vraiment concluants, la problématique technique semble similaire à celle que nous avons initialement en EELS : deux contributions potentielles qui se superposent. Un essai peu chronophage et potentiellement concluant pourrait être d'appliquer la méthode d'analyse des données dite de « différenciation spatiale » [ATTOUCHI 2014]. Cette méthode consiste à soustraire aux données acquises sur des bulles d'hélium les données acquises sur une zone « pure » de palladium. De cette façon, il est possible de mettre en évidence une potentielle présence d'un état solide de l'hélium-3.

Tout comme l'EELS avant ces travaux, la faisabilité immédiate de l'ASTAR n'est pas acquise. Certaines améliorations dans l'exploitation de données pourraient cependant confirmer la présence de cet état solide.

V – 4) EVOLUTION AVEC LE VIEILLISSEMENT

Dans ce paragraphe nous résumons l'évolution avec le vieillissement de nombreux paramètres étudiés par spectroscopie sur des matériaux vieillis sous tritium.

Le tableau 4-8 rassemble les densités d'hélium-3 mesurées par RMN sur des échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans.

He/Pd _{théorique}	0,02	0,04	0,04	0,16	0,24	0,30	0,46
Densité moyenne de RMN (He/nm ³)	103 (± 7)	113 (± 7)	116 (± 7)	102 (± 7)	116 (± 7)	-	121 (± 7)
Densité moyenne d'EELS (He/nm ³)	-	-	-	-	60 (± 30)	80 (± 30)	100 (± 30)

Tableau 4-8 – Densités d'hélium-3 moyennes mesurées par RMN et par EELS sur des poudres de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans ($0,02 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

Malgré une grande diversité dans les durées de vieillissement, le tableau 4-8 ne met pas évidence de tendance claire de la densité d'hélium-3 moyenne dans les nano-bulles avec le vieillissement.

La densité d'hélium-3 moyenne dans les nano-bulles semble peu évoluer pour des échantillons de palladium vieillis entre quelques mois et plusieurs dizaines d'années. Or de l'hélium-3 est produit en continu au cours du vieillissement, il est possible que la légère augmentation de tailles des bulles avec le vieillissement compense la pressurisation prévue. Cette évolution de la pression (densité) en fonction de la taille des bulles est par ailleurs bien retrouvée sur les mesures d'EELS.

S'il n'est pas mesuré d'évolution notable de la densité d'hélium-3 moyenne dans les nano-bulles avec le vieillissement, il a pu être remarqué un élargissement du pic de la distribution de densité. La demi-largeur à mi-hauteur a ainsi été mesurée sur les répartitions de densités obtenues par RMN pour les échantillons de cette étude et pour des échantillons étudiés en amont de cette étude. Les résultats sont présentés sur la figure 4-41.

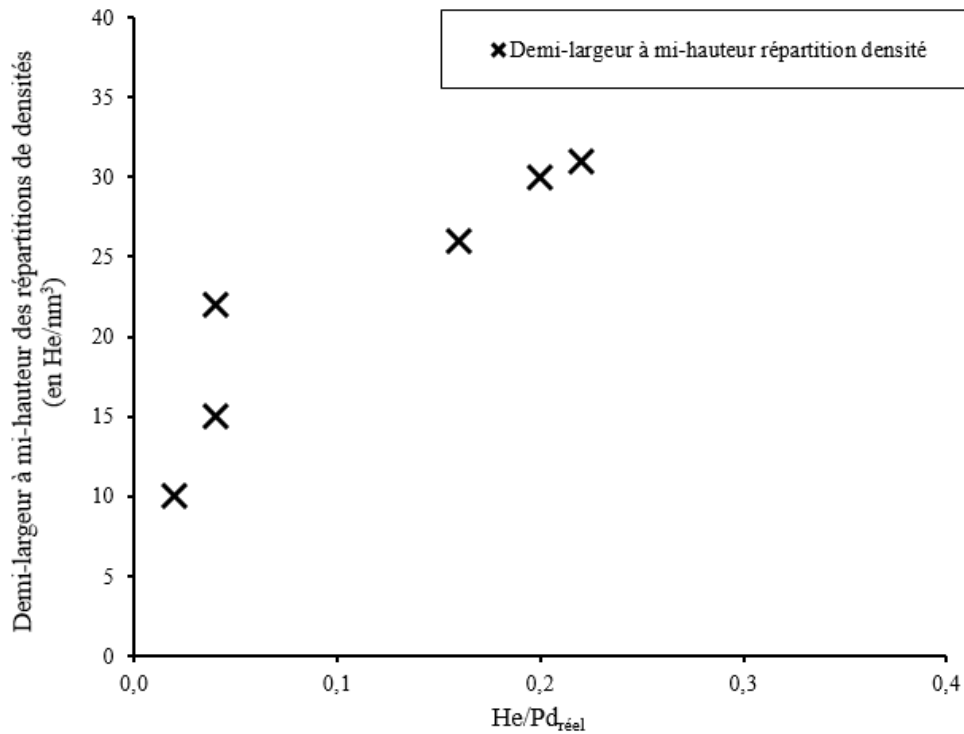


Figure 4-41 – Évolution de la demi-largeur à mi-hauteur des distributions de densités d'hélium-3 mesurées par RMN en fonction du ratio He/Pd_{réel}.

La figure 4-41 met en évidence un élargissement de la distribution de densités d'hélium-3 dans les bulles avec le vieillissement des matériaux. Cet élargissement est important pour les premiers mois du vieillissement ($\text{He/Pd}_{\text{réel}} < 0,04$) et se stabilise pour les échantillons vieillis plusieurs années.

L'élargissement de distribution de densités d'hélium-3 dans les bulles avec le vieillissement mesuré par RMN est cohérent avec l'élargissement de la distribution de tailles de bulles avec le vieillissement mesuré par MET et par tomographie (voir chapitre 3).

Un calcul du gonflement du matériau peut être extrapolé des mesures RMN, celui-ci est comparé aux mesures de gonflement réalisées par tomographie électronique (voir chapitre 3), par pycnométrie et à des mesures de dilatométrie retrouvées dans la littérature. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 4-42.

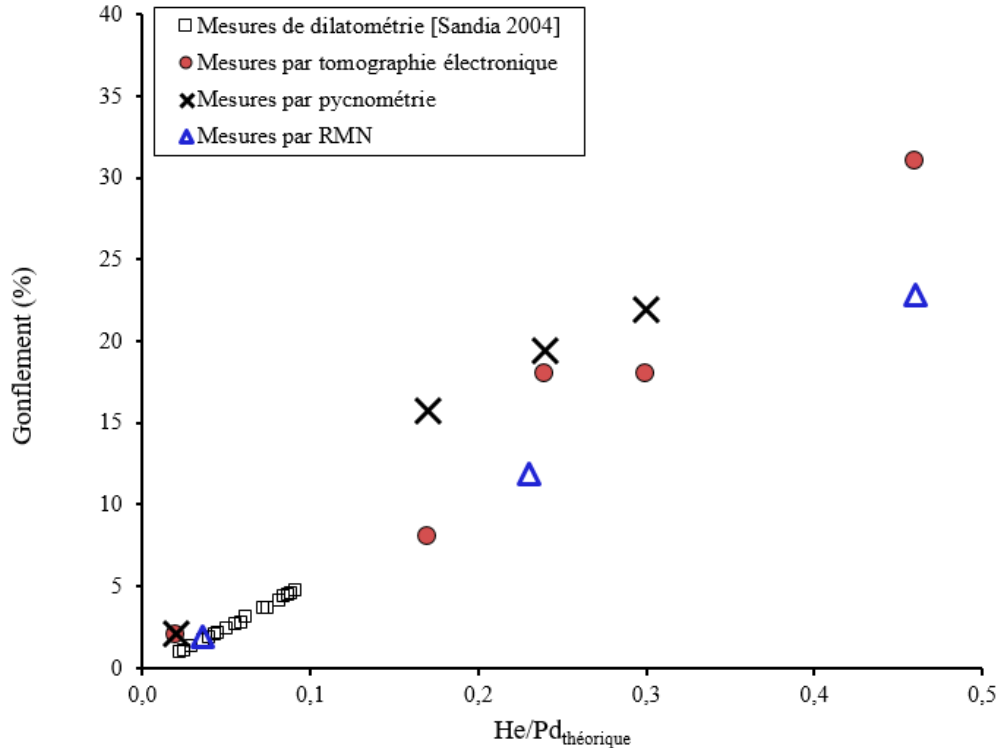


Figure 4-42 – Gonflement du matériau mesuré par tomographie électronique (voir chapitre 3), par pycnométrie, par RMN et issu de la littérature pour des échantillons de palladium vieillis sous tritium en fonction du ratio He/Pd_{théorique}.

Comme le montre la figure 4-42, les gonflements extrapolés des mesures RMN sont en-deçà des valeurs de gonflement mesurées par tomographie et par pycnométrie, notamment pour les échantillons vieillis plusieurs années. En revanche, il est bien retrouvé une augmentation de cette valeur avec le vieillissement. Par ailleurs, celle-ci est en accord avec les mesures de dilatométrie de l'équipe de Sandia [COWGILL 2004]. Le point de mesure associé à l'échantillon He/Pd_{théorique}=0,46 (He/Pd_{réel}=0,20) tend à confirmer que les cavités observées contenaient initialement de l'hélium-3 et qu'elles se sont vidées lors du processus de désorption massive d'hélium-3.

L'évolution du gonflement avec le vieillissement prévue par la théorie est bien retrouvée quelle que soit la technique de mesure, directe (pycnométrie) ou indirecte (RMN). Le fait que les valeurs extrapolées des mesures RMN soient inférieures aux mesures plus directes de gonflement peut s'expliquer par les nombreuses étapes de calcul nécessaires à leur obtention.

V – 5) PERSPECTIVES

V – 5) A – Spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Le post-traitement des données de spectroscopie EELS conduit aux densités d'hélium-3 dans les nanobulles. Certaines hypothèses ont dû être faites pour obtenir les densités et le post-traitement pourra être perfectionné. Le script que nous avons mis au point n'englobe que la dernière étape du calcul, il pourra intégrer progressivement des étapes supplémentaires de post-traitement.

Cette étude pourra être parachevée par l'analyse de petites bulles qui compléteront l'évolution de la densité d'hélium-3 avec la taille des bulles. Par ailleurs des échantillons de plus faible durée de vieillissement

pourront être étudiés pour analyser la densité d'hélium-3 dans les bulles en début de vieillissement. Ces perspectives ne pourront être réalisées que par l'utilisation d'un microscope dont la résolution spatiale permet d'effectuer des mesures à l'échelle sub-nanométrique pour disposer d'un nombre suffisant de pixels par bulle pour l'analyse.

V – 5) B – Résonance Magnétique Nucléaire

L'utilisation de l'hélium liquide comme fluide réfrigérant a permis de valider la présence de la transition d'un état fluide vers un état rigide de l'hélium-3 dans les nano-bulles et permettent de retrouver les prédictions de la théorie B.P.P.. Les premiers essais réalisés sur deux échantillons pourront être poursuivis sur d'autres échantillons de vieillissements différents.

Par ailleurs, la détection du signal du tritium amorce une piste d'exploration pour de potentielles expériences RMN en 2D (type NOESY) qui permettraient de mesurer les distances et interactions entre l'hélium-3 et le tritium. Ces expériences nécessitent néanmoins la construction d'une sonde dédiée.

Une perspective envisagée est la réalisation de mesures RMN à l'angle magique afin de simuler le mouvement brownien en phase solide. Ces expériences courantes sont cependant relativement compliquées à mettre en place (notamment pour la préparation des rotors) du fait de la présence de tritium dans les échantillons.

Enfin de façon générale, l'analyse conjointe de l'état de l'hélium-3 en EELS et en RMN permet d'étudier finement par deux techniques très différentes la densité d'hélium-3.

CHAPITRE 5 – PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES PLASTIQUES DES HYDRURE ET DEUTÉRURE DE PALLADIUM

Les propriétés mécaniques plastiques du tritium de palladium nous renseignent sur la tenue mécanique du matériau de stockage au cours du vieillissement. Leur évolution permet de comprendre, d'anticiper et, *in fine*, de limiter les dommages subis par le tritium de palladium avec le vieillissement. Par ailleurs, la limite d'élasticité et la contrainte à la striction sont des paramètres nécessaires à la modélisation de la deuxième phase du vieillissement, la croissance des bulles (voir chapitre 6).

Il est donc nécessaire de mesurer les propriétés mécaniques plastiques du tritium de palladium. L'étude du palladium vieilli sous tritium est précédée d'une étude mécanique sur les hydrure et deutérure de palladium. La mesure des propriétés des hydrure et deutérure de palladium doit permettre de statuer sur l'influence de plusieurs paramètres sur la tenue mécanique (recuit, température d'hydruration, effet isotopique) afin d'isoler à l'avenir le seul effet du vieillissement au cours de l'étude du palladium vieilli sous tritium.

Nous présentons donc dans ce chapitre les résultats issus des essais de traction réalisés sous pression sur hydrure et deutérure de palladium. L'ensemble des essais de traction a été réalisé au centre CEA de Valduc.

I – CHOIX DES ÉCHANTILLONS

L'étude des propriétés mécaniques plastiques de l'hydrure et du deutérure de palladium fait suite aux travaux de Segard [SEGARD 2010] (chapitre 1). Le protocole expérimental des essais de traction sous pression ainsi que le traitement des données ont été détaillés dans le chapitre 2. Les objectifs de ces mesures sont, d'abord de statuer sur la présence d'un effet isotopique, mais aussi d'étudier les effets potentiels du recuit, de la température d'hydruration.

Remarque 1 : les études sur les facteurs influençant les propriétés mécaniques ont été réalisées préférentiellement sur hydrure et deutérure de palladium car, contrairement au tritium, leur manipulation ne nécessite pas d'utiliser de boîte-à-gants ce qui simplifie considérablement les expériences.

Remarque 2 : les recuits sont numérotés de 9 à 13 les conditions de recuit sont identiques pour tous les recuits (voir chapitre 2 - I). La numérotation permet d'identifier les fils qui ont été recuits ensemble.

II – EFFET DE LA DEUTÉRATION

Avant d'étudier l'influence de l'isotope ou de la température sur les propriétés mécaniques plastiques, nous présentons les modifications engendrées par la formation de l'hydrure par rapport au palladium. Une majorité d'essais ayant été réalisée sur des deutérures de palladium, nous présentons tout d'abord l'influence de la deutération qui sera comparée ensuite à celle de l'hydruration.

Afin de mettre en évidence le rôle de la deutération sur le comportement mécanique, nous proposons une comparaison des essais de traction réalisés sur le deutérure de palladium avec ceux du palladium sur la figure 5-1.

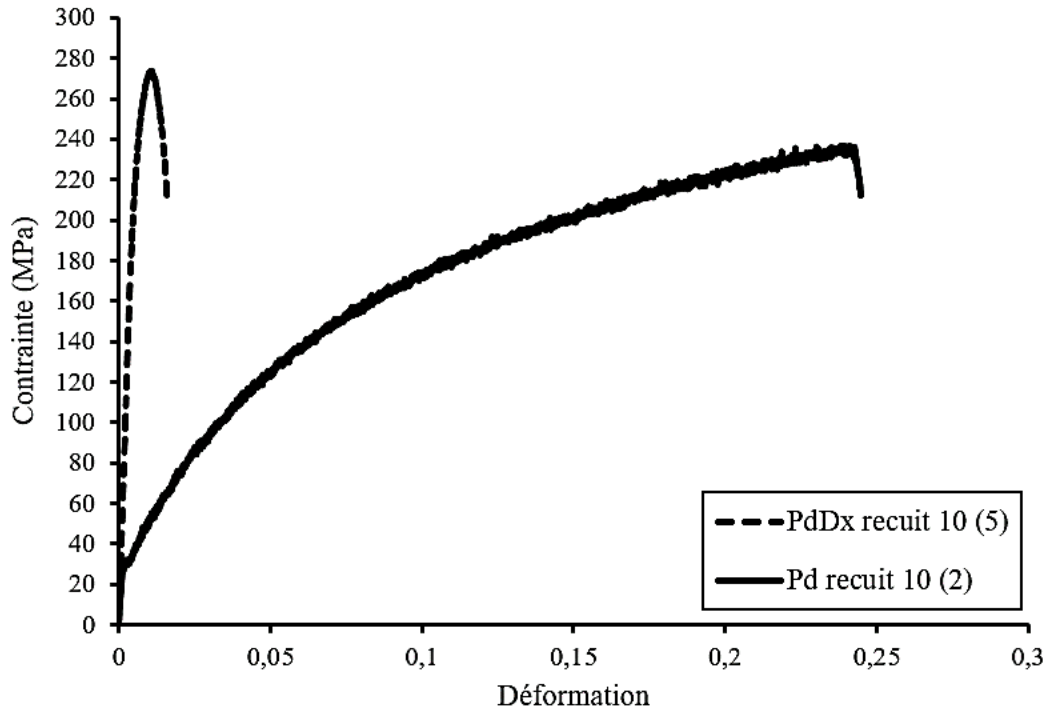


Figure 5-1 – Moyenne des essais de traction réalisées sur des fils de deutéreur de palladium sous 4,5 bar de D_2 et sur des fils de palladium issus du recuit n°10 (nombre d’essais de traction moyennés).

La figure 5-1 révèle une différence de comportement mécanique entre le deutéreur de palladium et le palladium. Le deutéreur de palladium présente une déformation à la striction très inférieure à celle du palladium ainsi qu’une baisse de la ductilité. En conclusion, la deutération occasionne une fragilisation du métal. Cette fragilité est le résultat d’un durcissement du matériau suite à la déformation plastique engendrée par le changement de phase $\alpha \rightarrow \beta$, correspondant à la formation de la phase deutéreur (hydrure). Les propriétés mécaniques déterminées à partir des essais de traction des deux matériaux sont rassemblées dans le tableau 5-1.

	PdD _x	Pd
Contrainte à la striction σ_m [MPa]	273 284-314*	235 220-280*
Limite d’élasticité σ_0 [MPa]	140 140	30 40*
Déformation à la striction	0,012 0,015-0,024*	0,24 0,23-0,24*

Tableau 5-1 – Contrainte à la striction (σ_m), limite d’élasticité (σ_0) et déformation à la striction du deutéreur de palladium et du palladium et comparaison avec l’étude précédente de Segard (*italique*) [SEGARD 2010] et de l’étude complémentaire réalisée en 2013 (*).

Les données du tableau 5-1 montrent que les valeurs des propriétés mécaniques plastiques du palladium et du deutéreur associé sont en bon accord avec ce qui a pu être mesuré lors des études précédentes.

Ces changements dans le comportement mécanique du deutéride de palladium par rapport au palladium peuvent s'expliquer soit par la présence de deutérium soit par le changement de phase $\alpha \rightarrow \beta$ dont la différence de volume génère des contraintes (voir chapitre 1). L'étude de Segard en 2010 montre que ces modifications mécaniques sont provoquées par ce changement de phase et non par la présence d'hydrogène dans le palladium [SEGARD 2010].

III – INFLUENCE DU RECUIT

Comme nous avons pu le voir au chapitre 2, tous les recuits ont été effectués dans les mêmes conditions (mise sous vide, chauffé jusqu'à 700°C, palier de 4h à 700°C, puis retour à température ambiante). Malgré ces conditions équivalentes, il a pu être remarqué des différences de comportement mécanique sur les fils de palladium et de deutéride. Les essais de traction des fils de palladium sont regroupés par recuit sur la figure 5-2.

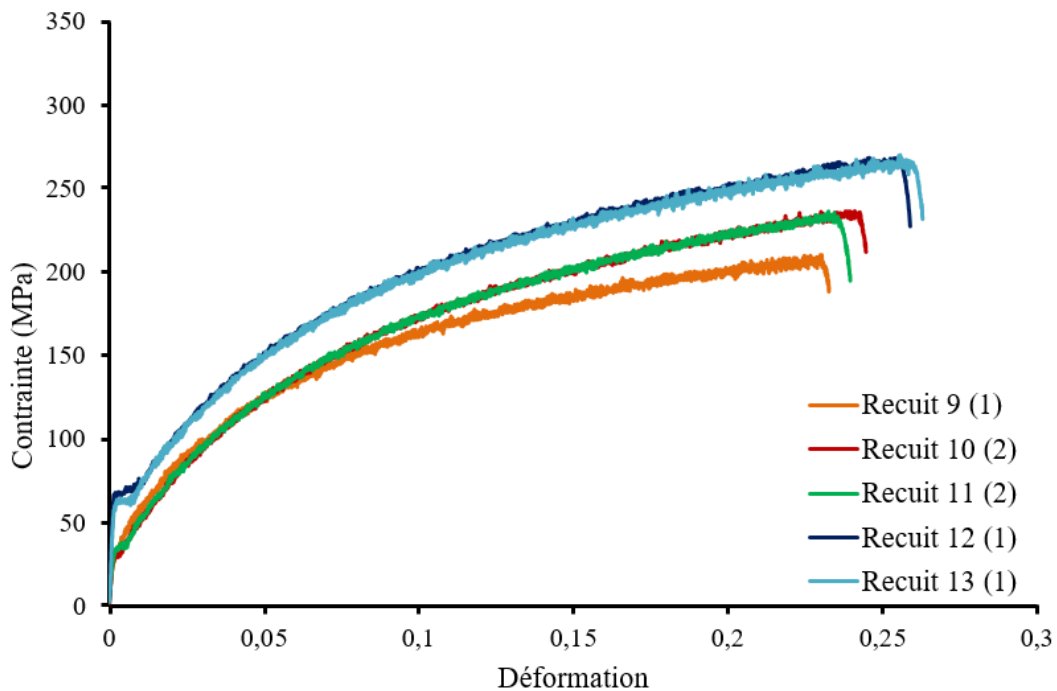


Figure 5-2 – Moyenne des essais de traction réalisés sur plusieurs recuits de fils de palladium (nombre d'essais).

La figure 5-2 révèle un écart mesurable de la contrainte à la striction sur les fils de palladium issus des différents recuits. La contrainte à la rupture du palladium du recuit n°9 est proche de 200 MPa tandis que celle du recuit n°13 avoisine les 260 MPa. Par ailleurs une différence de limite d'élasticité est remarquée, elle est d'environ 30 MPa pour les recuit 9 à 11 et de 60 MPa pour les recuits 12 et 13.

Comme nous avons pu le signaler plus haut, les différents recuits sont réalisés dans les mêmes conditions (contrôlables). Ces derniers résultats nous conduisent à envisager une sensibilité aux paramètres non maîtrisés du recuit. Les deux principaux paramètres dont le contrôle n'est pas possible sur les installations utilisées sont : la vitesse de chauffe (d'environ 1h jusqu'à 700°C) et la vitesse de retour à la température ambiante (2 à 3 heures). Ces différences peuvent provenir de ces paramètres non-maîtrisés du recuit mais également être un effet du lot de palladium utilisé, ou de la tolérance sur la section du fil.

Le même montage expérimental est utilisé à chaque fois et ces paramètres semblent proches d'un recuit à l'autre. Néanmoins, les essais de traction semblent appuyer l'hypothèse d'une influence importante de ces conditions « fines » du recuit.

Nous avons ensuite rassemblé tous les essais de traction des échantillons de deutérure de palladium réalisés au cours de cette étude en les moyennant en fonction du recuit dont ils étaient issus. Ces fils de deutérures de palladium ont été également utilisés pour étudier l'effet de la température de deutération, qui sera présenté plus loin. Les moyennes relatives à chaque recuit sont présentées sur la figure 5-3.

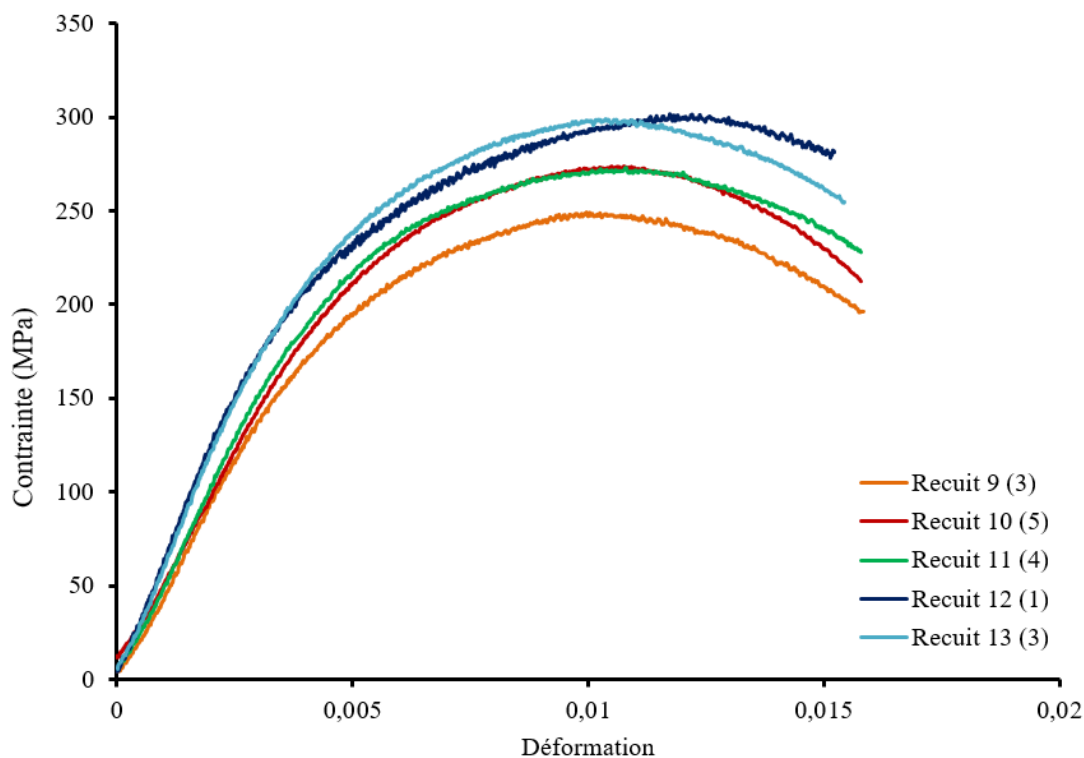


Figure 5-3 – Moyenne des essais de traction réalisés sur plusieurs fils de deutérure de palladium issus de différents recuits de fils de palladium (nombre d'essais).

La figure 5-3 met en évidence la même évolution pour les fils de deutérure de palladium que celle mesurée pour les fils de palladium. Ainsi, la contrainte à la striction des fils deutérés issus du recuit 9 est de l'ordre de 240 MPa tandis que celle du recuit 13 est proche de 300 MPa. On peut noter que l'écart mécanique entre les différents recuits du palladium présentés sur la figure 5-2 d'environ 60 MPa se retrouve sur les deutérures de la figure 5-3.

Les contraintes à la rupture des deutérures de palladium et du palladium moyennées pour chaque recuit sont rassemblées dans le tableau 5-2.

	Recuit 9	Recuit 10	Recuit 11	Recuit 12	Recuit 13
Pd	200	230	230	260	260
PdD _x	240	270	270	300	300

Tableau 5-2 – Contraintes à la striction (en MPa) moyennées par recuit pour les fils de palladium et de deutérure de palladium.

Les données rassemblées dans le tableau 5-2 révèlent une évolution de la contrainte à la striction fonction du recuit. Cette évolution est identique pour le palladium et pour le deutérium de palladium avec une différence systématique de 40 MPa.

Il semble donc qu'il y ait un effet important des conditions de recuit pour le palladium et pour le deutérium de palladium. Pour tous les recuits, on retrouve une augmentation d'environ 40 MPa de la contrainte à la rupture du deutérium par rapport à celle du palladium. La connaissance de cette influence de départ nous permet de l'intégrer à nos analyses sur les propriétés mécaniques.

L'hypothèse de l'influence des conditions, mêmes fines, de recuit nous a conduit à mettre en vieillissement sous tritium des fils de palladium issus de nombreux recuits différents afin de limiter cet éventuel biais et d'isoler au maximum l'effet lié au vieillissement.

En revanche, cet effet du recuit inattendu a été identifié trop tard par rapport aux études réalisées sur les fils d'hydrure et de deutérium ce qui explique que la répartition des fils ne soit pas toujours parfaitement homogène sur les différents recuits. Néanmoins, cette influence du recuit est prise en compte dans l'analyse des résultats.

IV – EFFET DE LA TEMPÉRATURE D'HYDRURATION

L'influence de la température de chargement en hydrogène est étudiée pour mettre en évidence un effet de la largeur du plateau associé à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$. Cette dernière est responsable de l'apparition des déformations plastiques donc *in fine* du durcissement mesuré sur l'hydrure (ou le deutérium) de palladium.

Une augmentation de la température d'hydruration réduit la largeur du plateau ce qui devrait permettre de mesurer une diminution éventuelle de l'écroutissage du matériau. Les températures d'hydruration étudiées sont -40°C, 0°C, 50°C et 100°C. La gamme de température est bornée à ce que peut supporter l'installation, et intègre quelques températures intermédiaires pour affiner l'étude. La plupart des essais ont été effectués sur des fils de deutérium de palladium.

Plusieurs essais de traction ont été réalisés pour chaque température d'hydruration. Néanmoins, compte tenu de l'effet important du recuit identifié plus haut, il sera difficile d'identifier un effet de la température sur les propriétés mécaniques plastiques. Afin d'éliminer tous les biais possibles dans cette analyse et de pouvoir conclure sur un effet potentiel de la température, seuls sont comparés les résultats des fils issus du même recuit et hydrurés (deutérisés) à la même température.

IV – 1) RECUIT N°9

La figure 5-4 présente la comparaison des résultats obtenus pour des fils de palladium hydrurés entre 0°C et 100°C issus du recuit 9.

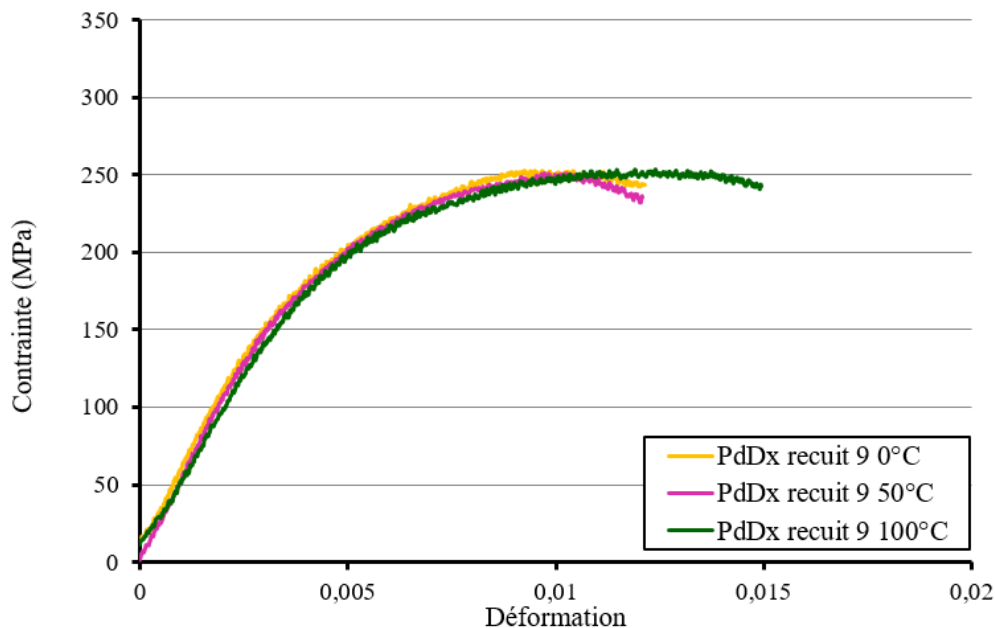


Figure 5-4 – Essais de traction réalisés sous 4,5 bar de pression de D₂ sur plusieurs fils de deutérure de palladium du recuit 9 (notés PdD_x) deutérés à 0°C, 50°C ou 100°C.

Sur les essais de traction de la figure 5-4, l'effet de la température d'hydruration comprise entre 0 et 100°C ne semble pas prédominant. Les essais de traction du recuit n°9 pour des fils deutérés entre 0 et 100°C sont même quasiment superposés. Pour les trois fils deutérés entre 0°C et 100°C, la contrainte à la striction est de 240 MPa.

IV – 2) RECUIT N°10

La figure 5-5 présente la comparaison des résultats obtenus pour des fils de palladium deutérés entre -40°C et 100°C issus du recuit 10.

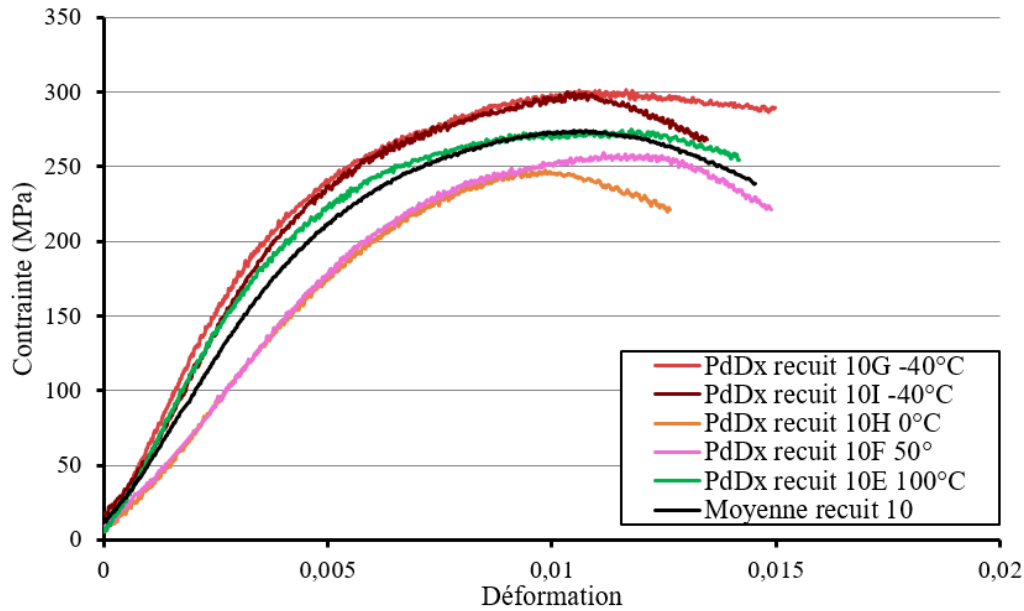


Figure 5-5 – Essais de traction réalisés sous 4,5 bar de pression de D₂ sur plusieurs fils de deutérite de palladium issus du recuit 10 (notés PdD_x) deutérés à -40°C, 0°C, 50°C et 100°C.

Une dispersion relativement importante est observée sur les essais réalisés sur les fils deutérés du recuit n°10. La figure 5-5 montre que les valeurs de contraintes à la striction des deutérites de palladium étudiés varient entre 250 MPa et 300 MPa. Les deux essais de traction des fils deutérés à -40°C sont néanmoins très proches et présentent des contraintes à la striction plus élevées que les autres essais. Les variations des valeurs de contrainte à la striction ne semblent pas corrélées à la température de deutération.

Les différences de comportement mécanique des deutérites du recuit n°10 peuvent être issues d'une inhomogénéité du recuit dont les effets seraient particulièrement marqués, mais cela n'est pas observé sur les autres recuits qui sont réalisés sur le même dispositif. La dispersion peut également venir d'une dispersion des essais mécaniques, mais comme elle n'est pas observée sur les autres recuits, cette explication n'est pas entièrement satisfaisante.

IV – 3) RECUIT N°11

Les recuits 10 et 11 ont des contraintes à la striction similaires (voir figure 5-2). La figure 5-6 présente la comparaison des résultats obtenus pour des fils de palladium deutérés entre -40°C et 100°C issus du recuit 11.



Figure 5-6 – Essais de traction réalisés sous 4,5 bar de pression de D_2 sur plusieurs fils de deutérure de palladium issus du recuit 11 (notés PdD_x) deutérés à -40°C, 0°C, 50°C et 100°C.

Contrairement au recuit 10, la figure 5-6 met en évidence une faible dispersion des essais de traction sur les fils de palladium deutérés entre -40°C et 100°C issus du recuit 11. Comme pour le recuit 9, malgré les différentes températures de deutération, les essais de traction du recuit 11 révèlent une forte similarité. Les contraintes à la striction des deutérures de palladium mesurées sont comprises entre 260 et 280 MPa pour des températures de deutération comprises entre -40 et 100°C. Il y a donc peu d'effet de la température de deutération mesurable sur les propriétés mécaniques. Seul l'essai du fil deutéré à -40°C semble légèrement au-dessus des autres. Comme ce comportement a également été retrouvé sur le recuit 10 (voir figure 5-5), une étude sur la température d'hydruration de -40°C a été conduite sur le recuit 12.

IV – 4) RECUI T N°12

La figure 5-7 présente la comparaison des résultats obtenus pour des fils de palladium hydrurés à -40°C et à 100°C issus du recuit 12.

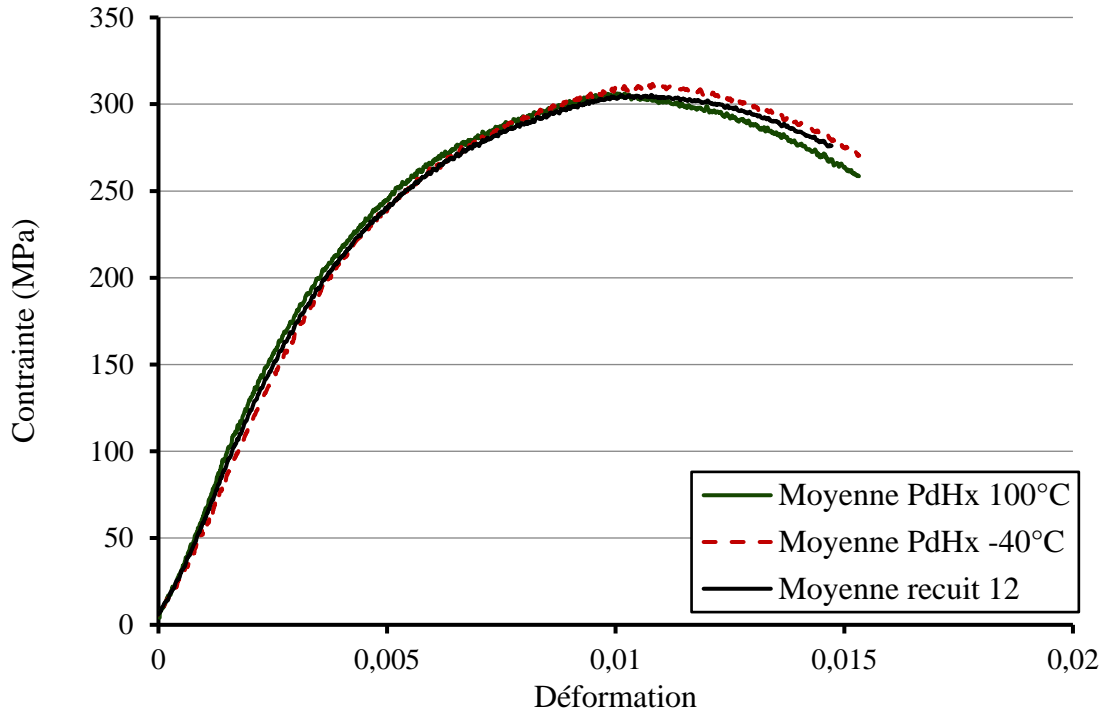


Figure 5-7 – Moyenne des essais de traction réalisés sous 4,5 bar de pression de H₂ sur plusieurs fils d’hydrure de palladium issus du recuit 12 (notés PdH_x) hydrurés à -40°C ou à 100°C.

La figure 5-7 ne révèle aucun effet de la température d’hydruration entre -40°C et 100°C sur les propriétés mécaniques des hydrures de palladium issus du recuit n°12.

Les fils d’hydrure de palladium du recuit 12 confirment ce qui a pu être observé sur les deutérures des recuits 9 et 11, à savoir une absence d’effet mesurable de la température d’hydruration entre -40°C et 100°C sur les propriétés mécaniques plastiques.

IV – 5) BILAN SUR LA TEMPÉRATURE D'HYDRURATION/DEUTÉRATION

L'étude en traction sur les hydrures et deutérures de palladium formés entre -40°C et 100°C n'a pas pu mettre évidence un effet de la température de chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques plastiques de l'hydrure (deutérure) de palladium. La modification de la température de chargement entre -40 et 100°C n'a pas permis de mesurer une variation significative de l'écroutissage.

Deux hypothèses peuvent expliquer cette absence d'effet. D'abord, il est possible que l'influence de la température d'hydruration (donc de la largeur du plateau $\alpha \rightarrow \beta$) sur les propriétés mécaniques soit dissimulée derrière des effets plus forts, comme ceux du recuit. Cependant cette hypothèse est mise en défaut par la similarité des essais issus des mêmes recuits (recuit 9, 11 et 12).

La deuxième hypothèse pouvant expliquer cette absence d'effet réside dans notre protocole expérimental. Dans le « trajet » suivi par le matériau, le chargement en hydrogène est effectué à chaud (ou à froid), le fil est ensuite ramené à température ambiante pour effectuer l'essai de traction. La machine de traction gère la pression mais ne permet pas (encore) de faire varier la température. Il est donc possible que l'absence d'effet de la température sur les essais de traction soit due à une évolution de la stœchiométrie du fil, provoquée par le retour à température ambiante. Cette hypothèse est illustrée sur la figure 5-8.

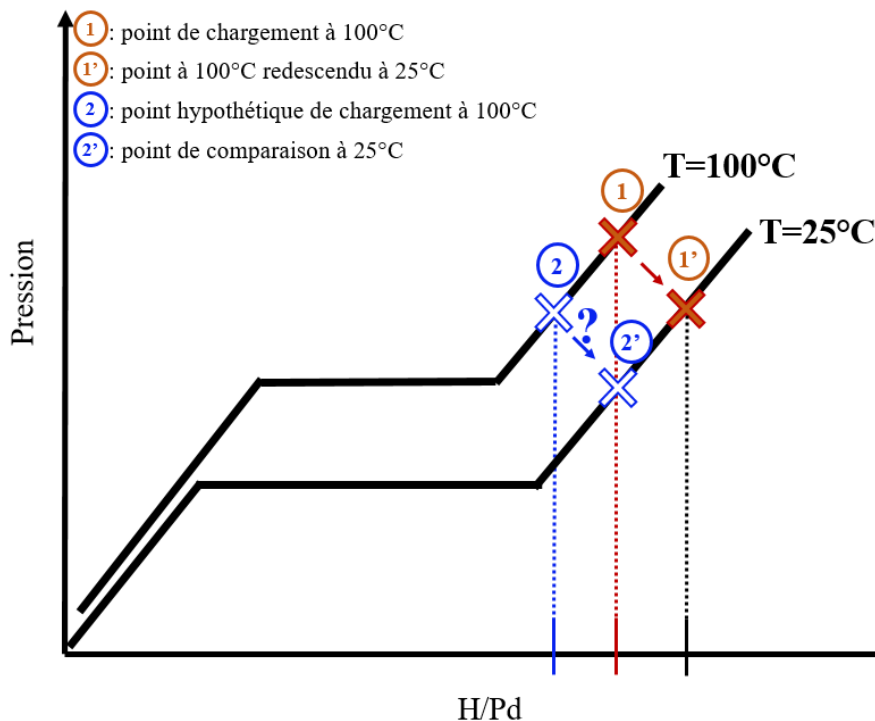


Figure 5-8 – Illustration des chemins thermodynamiques subis par un fil de palladium deutéré à 25°C ou à 100°C ramené à température ambiante pour l'essai de traction.

La figure 5-8 montre que le chemin thermodynamique des expériences en température réalisées ($1 \rightarrow 1'$) est susceptible d'avoir modifié la stœchiométrie $\text{H(D)}/\text{Pd}$ des fils étudiés en traction. Avec cette conjecture, l'écroutissage évité par le chargement à haute température apparaîtrait durant le refroidissement à température ambiante pour l'essai de traction. Ce biais éventuel pourrait être éliminé en chargeant les fils à une stœchiométrie inférieure (ou supérieure pour les basses températures) afin de retrouver une stœchiométrie identique à l'échantillon chargé à température ambiante ($2 \rightarrow 2'$).

Enfin, il est possible que l'effet de la largeur du plateau $\alpha \rightarrow \beta$ sur l'écroutissage soit trop peu important pour être mesuré par ces essais de traction.

V – EFFET ISOTOPIQUE

L'hydrure de palladium présente un comportement mécanique différent de celui du palladium. La formation de la phase hydrure s'accompagne d'une modification de volume qui génère des contraintes. Or, ce changement de volume est de 10% pour l'hydrure; de 11,6% pour le deutérite et de 11,4% pour le tritium proche de la température ambiante [GOODS 1992 THIÉBAUT 1998]. Comme l'augmentation de volume dépend de l'isotope considéré, l'objectif de ces essais de traction est de poursuivre l'étude de cette différence et de son impact sur les propriétés mécaniques plastiques [SEGARD 2010].

La figure 5-9 présente les essais de traction sur les hydrure et deutérite de palladium réalisés sur deux recuits différents. Plusieurs facteurs ont été étudiés au cours de cette étude. Les essais présentés ont donc été réalisés sur des fils hydrurés/deutérites à la même température (100°C) et la comparaison s'effectue sur des fils issus du même recuit (recuit 12 et recuit 13).

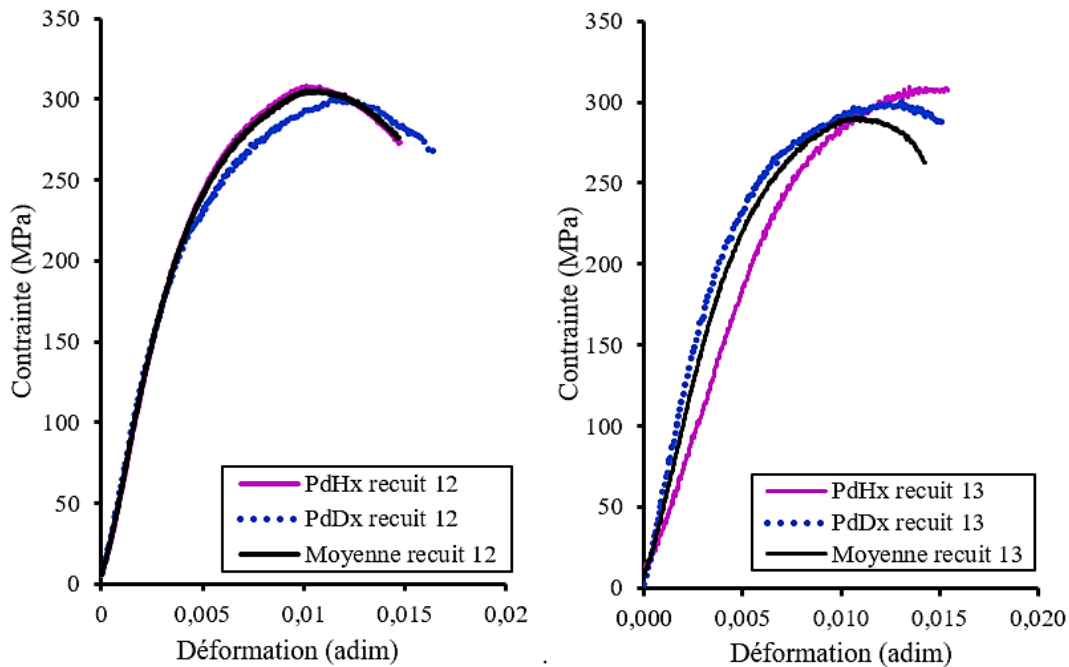


Figure 5-9 – Essais de traction sous 4,5 bar d'hydrogène (deutérium), réalisés sur les hydrure et deutérite de palladium issus du recuit n°12 (gauche) et du recuit n°13 (droite).

La figure 5-9 montre qu'à température d'hydruration et recuit identique, les comportements mécaniques de l'hydrure et du deutérite de palladium sont très proches. Les contraintes à la striction mesurées pour l'hydrure et le deutérite diffèrent d'une dizaine de MPa ce qui est inclus dans la dispersion d'un essai à l'autre. Pour les deux recuits on observe une perte de ductilité par rapport au comportement du palladium recuit et des contraintes à la striction proches de 300 MPa.

L'absence d'effet isotopique peut s'expliquer par la différence modérée de gonflement mesurée à l'hydruration entre les deux isotopes, hydrogène et deutérium, qui n'engendre donc pas de changement mesurable sur les propriétés mécaniques plastiques. Il est également envisageable que l'effet isotopique ne soit pas suffisamment important pour être mesuré sur les essais de traction.

VI – ÉCHANGE ISOTOPIQUE

L'objectif final de cette étude est de pouvoir déterminer l'effet du vieillissement sous tritium sur les propriétés mécaniques des fils de palladium. Cependant, après le vieillissement et avant l'essai de traction, le tritium de palladium subit un échange isotopique tritium → deutérium. Pour s'assurer que cette dernière étape n'influence pas les propriétés mesurées en traction, cet échange a été transposé à un échange deutérium → hydrogène sur plusieurs fils afin d'en estimer l'effet. Les résultats associés sont présentés sur la figure 5-10.

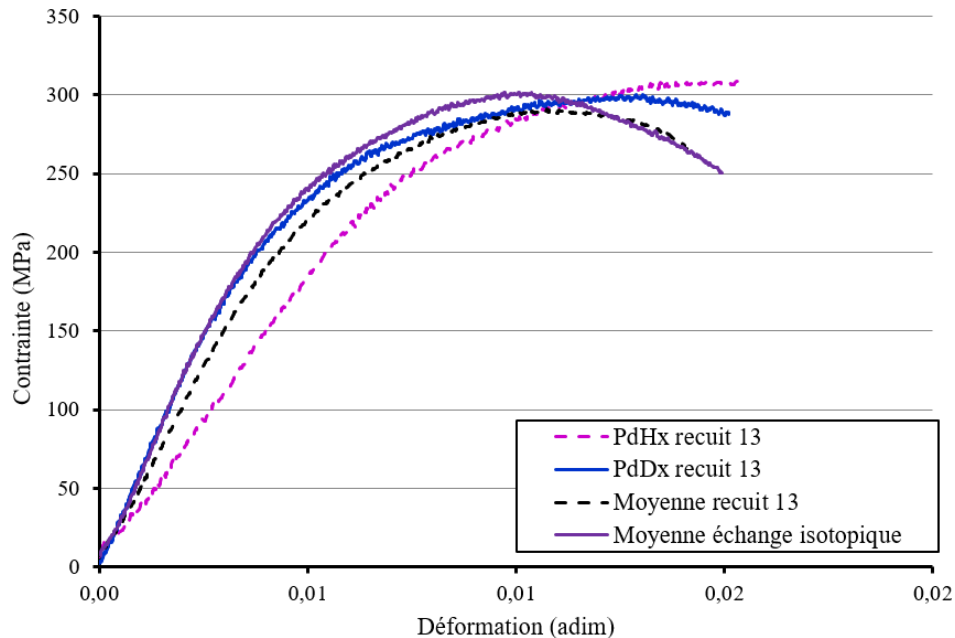


Figure 5-10 – Essais de traction sous pression réalisés sur hydrure et deutérure de palladium issus du recuit 13, moyenne des essais réalisés sur le recuit et moyenne des essais réalisés après échange isotopique D/H.

La figure 5-10 montre que les essais de traction réalisés sur des fils ayant subi un échange isotopique ont une contrainte à la striction comparable à celle de l'hydrure ou du deutérure de palladium. Seul l'allongement à la striction semble légèrement diminué.

Les mesures de traction sur des fils ayant subi un échange isotopique ont permis de vérifier que le comportement mécanique des fils d'hydrure et deutérure n'est pas modifié par l'échange isotopique. Il est donc raisonnable de supposer que l'échange tritium → deutérium n'influencera pas, ou peu, les propriétés mécaniques des fils de palladium vieillis sous tritium.

VII – BILAN DES EFFETS ÉTUDIÉS

En conclusion, les différences observées sur les moyennes des essais de traction de fils de palladium et de deutérides de palladium semblent corrélées au recuit des échantillons, pourtant réalisé dans les mêmes conditions. Ces variations peuvent s'expliquer par une sensibilité qui n'avait pas été envisagée aux paramètres non-contrôlables du recuit ou par un effet d'inhomogénéité du lot de palladium.

Les essais en température sur deutéride de palladium ont été rassemblés en fonction du recuit duquel les fils sont issus pour éliminer ce biais. Ces essais mettent en évidence une dispersion modérée des essais de traction pour les fils de deutéride de palladium issus d'un même recuit, excepté pour le recuit n°10 dont la dispersion est relativement importante.

Pour chaque recuit, il a été réalisé des cycles d'hydruration (deutération) à différentes températures. Les courbes de traction se superposent et il n'a pas été mesuré d'effet significatif de la température d'hydruration entre -40°C et 100°C sur les propriétés mécaniques. L'absence d'influence peut s'expliquer par un effet physique de la largeur du plateau $\alpha \rightarrow \beta$ trop peu important pour la mesure, ou par le chemin thermodynamique suivi par les fils étudiés.

Dans le cas des recuits 12 et 13, la comparaison d'essais réalisés sur des fils de palladium hydrogénés, ou deutérés, à -40°C ou à 100°C ne nous a pas permis de mettre en évidence un effet isotopique. Ce dernier résultat peut s'expliquer par la faible différence de gonflement entre les deux composés.

Enfin, deux fils ont subi un échange isotopique deutérium \rightarrow hydrogène et présentent des courbes de traction proches de leurs équivalents hydrure/deutéride. Cette dernière étude nous permet de s'assurer que le procédé d'échange isotopique n'interférera pas dans l'étude des propriétés mécaniques des tritures de palladium.

Les essais de traction sous pression d'hydrogène (deutérium) nous ont permis de poursuivre l'étude mécanique des fils de palladium hydruré (deutéridé). Ces travaux montrent qu'une partie importante des comportements mécaniques peut être reliée aux paramètres non-maîtrisés du recuit. Il n'a pas été remarqué d'influence de l'isotope, de la température d'hydruration (deutération) ou de l'échange isotopique. Les résultats obtenus permettront d'entamer l'étude mécanique imminente des fils de palladium vieillis sous tritium en isolant le seul effet du vieillissement.

CHAPITRE 6 – MÉCANISMES DE VIEILLISSEMENT

La connaissance des mécanismes de vieillissement ainsi que leurs modélisations permettent de prédire le comportement du tritium métallique au cours du temps, et finalement d'améliorer le matériau initial vis-à-vis du stockage du tritium. Comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre, l'ambition de tous ces travaux est d'obtenir une modélisation complète du phénomène de vieillissement du tritium de palladium, lié à la décroissance radioactive du tritium en hélium-3.

Le phénomène est scindé en trois parties : la nucléation des bulles d'hélium-3, la croissance de ces bulles et la désorption d'hélium-3. Les étapes de nucléation et croissance font déjà l'objet de modèles sous la forme d'un automate cellulaire et d'un modèle mécanique [SEGARD 2010]. L'objectif pour ces derniers est de les approfondir et de les recalculer grâce aux nouvelles données expérimentales présentées dans les chapitres 3, 4 et 5. Concernant l'étape de désorption, la finalité de cette étude est de proposer un mécanisme et d'initier la modélisation de cette dernière phase.

Nous exposons donc dans ce chapitre les améliorations réalisées pour les étapes de nucléation et de croissance des bulles. Les mécanismes et modèles proposés pour la phase de désorption accélérée d'hélium-3 clôturent ce chapitre.

I – NUCLÉATION DES BULLES D'HÉLIUM-3

La première étape du phénomène de vieillissement correspond à la nucléation des nano-bulles d'hélium-3. Cette phase correspond aux premiers jours du vieillissement pendant lesquels sont créés les sites de nucléation qui constituent les futurs sites de croissance des bulles d'hélium. Cette étape est modélisée par un système d'automate cellulaire.

I – 1) PRÉSENTATION DU MODÈLE DE L'AUTOMATE CELLULAIRE

L'automate cellulaire est, par définition, un ensemble de cellules dont l'état, choisi parmi une sélection finie, évolue avec le temps. L'état de la cellule au temps t dépend des règles d'évolution des cellules introduites en amont du calcul et de l'état de l'ensemble des cellules au temps $t-1$. À chaque nouveau pas du calcul, l'état de la cellule est évalué et peut changer en fonction des règles introduites et des cellules voisines.

Dans le cas présent, l'automate est un bloc de tritium de palladium. L'ensemble des cellules est organisé pour former le réseau CFC du palladium dans lequel des atomes de tritium sont introduits en position interstitielle. L'hélium-3 est produit en suivant la loi de décroissance radioactive du tritium.

I – 1) A – États des cellules, règles et initiation

L'automate cellulaire utilisé permet six états pour une cellule : une cellule libre, un atome d'hélium-3, un atome de tritium, une bulle d'hélium-3, un atome de palladium ou une lacune.

Les règles d'évolution de l'automate sont guidées par la diffusion des atomes de tritium et d'hélium-3, la génération d'hélium-3 par la désintégration radioactive du tritium, l'auto-piégeage des atomes d'hélium-3, la formation/croissance des bulles, la présence de sites de piégeage.

À l'état initial, le système ne contient ni bulle, ni hélium-3.

I – 1) B – Paramètres d'entrée et de sortie

Les paramètres d'entrée du calcul sont rassemblés dans le tableau 6-1. Les valeurs des paramètres ont été établies lors de travaux précédents [SEGARD 2010]. Les valeurs de référence utilisées permettent un calcul proche des données expérimentales alors disponibles en un temps de calcul raisonnable.

Paramètre	Détail	Valeur de référence
$iMax, jMax, kMax$	Taille de l'automate dans les trois directions de l'espace	150^3 cellule ³
$mcsM$	Temps de vieillissement	864000 s
$mcsI$	Intervalle de stockage de donnée	3600 s
dt	Pas de temps du calcul	1 s
$p1$	Probabilité de saut d'un atome He vers une cellule voisine libre	0,05
$p3$	Probabilité pour qu'un atome He appartenant à une paire reste bloqué	0,003
$p4$	Probabilité de formation d'un complexe hélium-lacune	1
q	Probabilité de saut d'un atome T vers une cellule voisine libre	1
LAC	Nombre de lacunes	0
cl	Concentration de lacunes	0%

Tableau 6-1 – Liste des paramètres d'entrée de l'automate cellulaire.

La taille de l'automate cellulaire résulte d'un compromis entre un espace suffisamment grand de tritium de palladium pour former un nombre important de bulles pour l'obtention d'une statistique satisfaisante sur le comportement du matériau et un temps de calcul raisonnable. Le temps de vieillissement se calcule en multipliant le paramètre $mcsM$ par le paramètre dt .

L'arête d'une cellule de l'automate est fixée à 0,14 nm. Avec 150 cellules par côté, l'automate représente donc, avec ces 3375000 cellules, un bloc de tritium de palladium de 21 nm de côté, ce qui est illustré sur la figure 6-1.

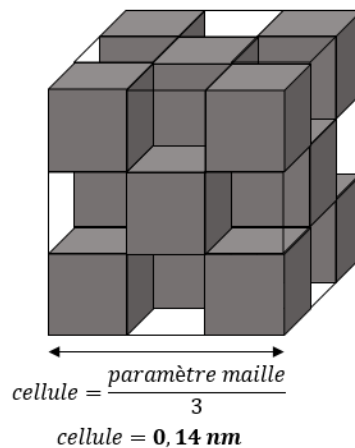


Figure 6-1 – Motif de l'automate cellulaire. Les cubes gris représentent les cellules de palladium, les cubes vides représentent les cellules libres.

L'automate ayant pour objectif d'étudier les premiers jours du vieillissement, le temps de vieillissement maximum est fixé à 10 jours (864000 s).

Pour disposer d'un nombre important de bulles pour l'étude du vieillissement, le coefficient de diffusion de l'hélium-3 (D_{He}) est bornée. En effet, la taille limitée de l'automate permet des tests sur les coefficients de diffusion de l'hélium-3 compris entre 2.10^{-19} et 5.10^{-17} cm^2/s . À titre d'exemple, après 10 jours de vieillissement, si $D_{\text{He}}=2.10^{-18}$ cm^2/s l'automate génère une centaine de bulles, et seulement 20 à 25 si $D_{\text{He}}=5.10^{-17}$ cm^2/s .

Les deux paramètres clefs du vieillissement que fournit l'automate en sortie de calcul sont la densité de bulles d'hélium-3 formées ainsi que la distance entre les bulles. Globalement, l'automate fournit une cartographie de la localisation de l'hélium-3 (sous forme d'atome isolé, en bulle, en paire...).

I – 2) PERFORMANCE DU CALCUL

Il faut environ quatre jours à l'automate pour calculer l'évolution du système pour dix jours de vieillissement. Un des objectifs de ces travaux est de modéliser des systèmes plus mobiles et générant plus de bulles. À cette fin, il est nécessaire d'augmenter la taille de l'automate cellulaire. Afin que le calcul reste envisageable sur un ordinateur standard, il faut optimiser le temps calcul. Nous avons sollicité l'expertise en langage Fortran d'une partie de l'équipe MCMC de l'ICMPE.

Les temps de calculs des différentes étapes du programme ont été analysés grâce à plusieurs compteurs implantés aux endroits stratégiques du code. Cette étude du temps de calcul a permis de mettre en évidence le fait qu'une très grande majorité du temps de calcul est consacrée au tirage de nombres aléatoires. Ces tirages aléatoires sont relativement nombreux dans l'automate, ils ont pour but de créer, placer ou déplacer des atomes dans l'automate.

I – 2) A – Optimisation du temps de calcul

Les tirages de nombres aléatoires, nécessaires aux déplacements des atomes, ont pour but d'identifier une cellule vide pour y placer un atome. Plusieurs pistes d'optimisation ont été mises en œuvre pour diminuer le temps de calcul de l'automate cellulaire lié au tirage aléatoire.

La première optimisation repose sur la recherche d'une cellule libre. Le palladium et son réseau CFC occupe déjà 50% des cellules. Au cours de la phase d'initialisation du calcul, le placement des atomes de tritium à la stœchiométrie T/Pd=0,6 (utilisant lui-même un tirage aléatoire) augmente ce taux d'occupation à plus de 75% des cellules. Après la phase d'initialisation, il y a donc plus de 75% de chance que la cellule tirée soit occupée et ce nombre ne fait qu'augmenter avec le temps de vieillissement.

Plutôt que de chercher une cellule libre de façon aléatoire parmi l'ensemble des cellules, la première optimisation consiste à chercher une cellule libre parmi les cellules libres. Pour ce faire, les coordonnées spatiales des cellules libres sont stockées dans un tableau et la recherche aléatoire s'effectue parmi ces cellules libres. Le tableau est mis à jour à chaque pas de calcul.

La deuxième optimisation cible le nombre de tirages aléatoires. La recherche de cellules est effectuée en cherchant aléatoirement une coordonnée i , une coordonnée j et une coordonnée k . La création d'une fonction définie par l'équation [6—1] permet de diviser par trois le nombre de tirages aléatoires effectués.

$$\forall (i, j, k) \in \mathbb{N}^3 \quad (i, j, k) \rightarrow n(i, j, k) = ((i - 1) \times jMax + (j - 1)) \times kMax + k \quad [6—1]$$

où i, j, k sont les coordonnées spatiales des cellules vides de l'automate, et $iMax, jMax, kMax$ les dimensions de l'automate et n le nombre associé au triplet de coordonnées (i, j, k) .

La fonction de l'équation [6—1] permet d'effectuer la recherche aléatoire sur le nombre n et non le triplet (i,j,k) . Cette dernière permet de diviser par trois le nombre de calculs effectués pour la recherche de coordonnées.

Enfin, la dernière optimisation consiste en l'utilisation d'un générateur de nombres pseudo-aléatoires de type Mersenne *twister*, dont la période est de $2^{19937}-1$. L'algorithme génère des séquences de nombres mimant le caractère aléatoire et présente l'avantage de produire un nombre aléatoire environ 20 fois plus vite qu'un générateur intrinsèque du langage Fortran [algorithme développé par Pierre CENESE, non publié].

Les trois optimisations, à savoir, la recherche ciblée d'une cellule vide parmi les cellules vides, le remplacement du triplet de coordonnées spatiales par un singulet, et l'utilisation d'un générateur Mersenne *twister* ont été mises en place. Ces modifications ciblant la recherche de cellules libres et donc le tirage de nombres aléatoires conduisent à une diminution du temps de calcul de l'automate d'environ 30%.

I – 2) B – Comparaison des versions de l'automate

La dernière étape de cette optimisation consiste à comparer la première version de l'automate avec la nouvelle afin de vérifier que les résultats fournis sont identiques. Plusieurs calculs ont été effectués avec l'automate dans la version de 2010 et dans la version de 2020 afin d'obtenir une statistique de comparaison importante.

Les résultats de ces calculs pour l'évolution de la génération de bulles avec le temps sont présentés sur la figure 6-2. Chaque courbe est la somme de plusieurs calculs pour chaque version de l'automate et pour chaque coefficient de diffusion.

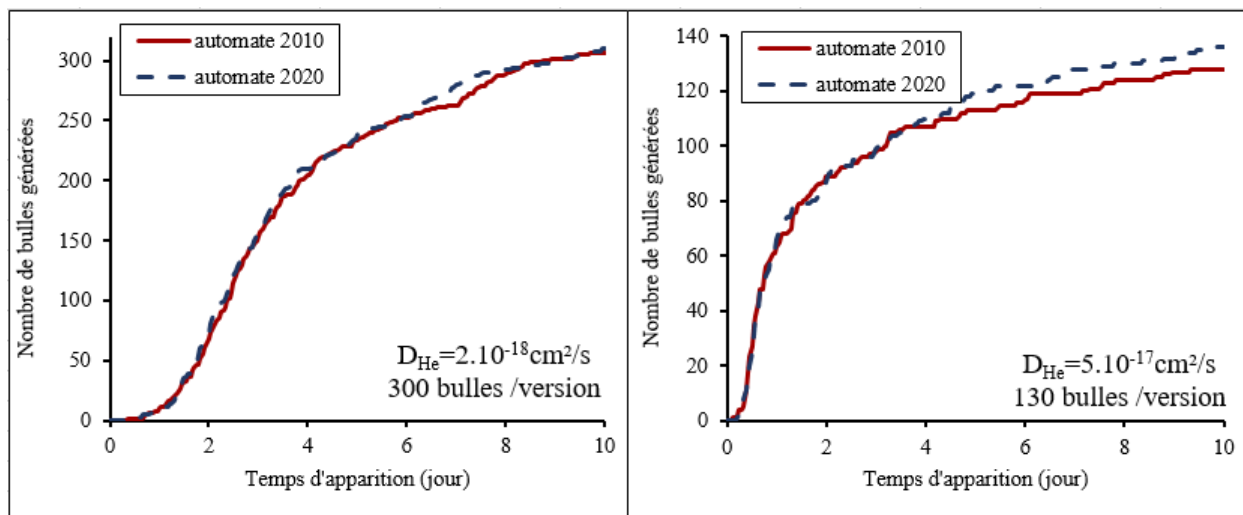


Figure 6-2 – Évolution du nombre de bulles générées en fonction du temps pour deux versions de l'automate cellulaire avec $D_{\text{He}}=2.10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ (gauche) et $D_{\text{He}}=5.10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ (droite). Chaque courbe est la somme de plusieurs calculs.

La figure 6-2 met en évidence une bonne reproductibilité entre les calculs obtenus avec la version de l'automate datant de 2010 et celle de 2020. Cette observation est valable pour toute la gamme de valeurs de coefficient de diffusion de l'hélium-3 étudiée, entre 2.10^{-18} et $5.10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Les résultats de ces mêmes calculs pour la distance inter-bulles sont rassemblés sur la figure 6-3. Ces résultats sont la somme de trois à six calculs pour chaque version de l'automate et pour chaque coefficient de diffusion.

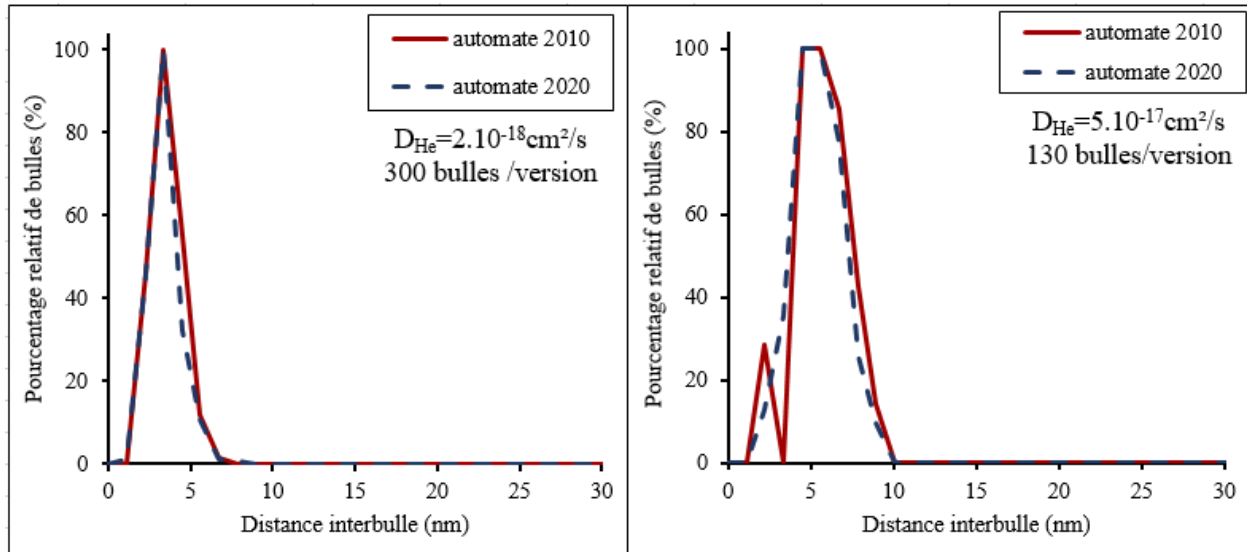


Figure 6-3 – Distribution des distances inter-bulles pour deux versions de l'automate cellulaire avec $D_{\text{He}}=2.10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ (gauche) et $D_{\text{He}}=5.10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ (droite). Chaque courbe est la somme de plusieurs calculs.

La figure 6-3 montre que les distributions de distances inter-bulles sont très proches pour les deux versions de l'automate cellulaire, pour les deux coefficients de diffusion de l'hélium-3 étudiés. La diminution du coefficient de diffusion de l'hélium-3 fait augmenter le nombre de bulles générées et donc diminuer la distance inter-bulles.

Les autres paramètres comme le nombre d'atomes d'hélium-3 isolés ou la densité de bulles dans l'automate sont rassemblés, pour les deux coefficients de diffusion étudiés, dans le tableau 6-2 ($D_{\text{He}}=2.10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$) et tableau 6-3 ($D_{\text{He}}=5.10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Données	Nombre atomes ^3He isolés	Nombre de bulles	Distance inter-bulles moyenne (nm)	Densité de bulles (bulle/ m^3)
automate-version-N°				
automate-2010-1	179 (3)	103 (1)	3,0 (0,1)	$1,1.10^{25}$ ($1,2.10^{23}$)
automate-2010-2	180 (3)	101 (1)	2,9 (0,1)	$1,1.10^{25}$ ($1,2.10^{23}$)
automate-2010-3	185 (3)	103 (1)	2,9 (0,1)	$1,1.10^{25}$ ($1,2.10^{23}$)
automate-2020-1	176 (7)	100 (3)	2,9 (0,1)	$1,1.10^{25}$ ($3,2.10^{23}$)
automate-2020-2	164 (7)	104 (3)	2,9 (0,1)	$1,1.10^{25}$ ($3,2.10^{23}$)
automate-2020-3	175 (7)	106 (3)	2,8 (0,1)	$1,1.10^{25}$ ($3,2.10^{23}$)

Tableau 6-2 – Résultats des calculs des automates cellulaires avec $D_{\text{He}}=2.10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$, pour le nombre d'atomes d'hélium-3 isolés, pour le nombre de bulles générées et la distance inter-bulles moyenne après 10 jours de vieillissement. Les écarts-type associés aux trois calculs d'une même version de l'automate sont précisés entre parenthèses.

Données automate-version-N°	Nombre atomes ^3He isolés	Nombre de bulles	Distance inter-bulles moyenne (nm)	Densité de bulles (bulle/m ³)
automate-2010-4	60 (4)	23 (2)	5,0 (0,4)	$2,5 \cdot 10^{24}$ ($1,8 \cdot 10^{23}$)
automate-2010-5	59 (4)	27 (2)	4,2 (0,4)	$2,9 \cdot 10^{24}$ ($1,8 \cdot 10^{23}$)
automate-2010-6	50 (4)	25 (2)	5,0 (0,4)	$2,7 \cdot 10^{24}$ ($1,8 \cdot 10^{23}$)
automate-2010-7	59 (4)	27 (2)	4,6 (0,4)	$2,9 \cdot 10^{24}$ ($1,8 \cdot 10^{23}$)
automate-2010-8	60 (4)	26 (2)	4,4 (0,4)	$2,8 \cdot 10^{24}$ ($1,8 \cdot 10^{23}$)
automate-2020-4	51 (3)	26 (2)	5,0 (0,3)	$2,8 \cdot 10^{24}$ ($2,6 \cdot 10^{23}$)
automate-2020-5	51 (3)	27 (2)	4,7 (0,3)	$2,9 \cdot 10^{24}$ ($2,6 \cdot 10^{23}$)
automate-2020-6	56 (3)	30 (2)	4,5 (0,3)	$3,2 \cdot 10^{24}$ ($2,6 \cdot 10^{23}$)
automate-2020-7	58 (3)	29 (2)	5,1 (0,3)	$3,1 \cdot 10^{24}$ ($2,6 \cdot 10^{23}$)
automate-2020-8	53 (3)	24 (2)	5,3 (0,3)	$2,6 \cdot 10^{24}$ ($2,6 \cdot 10^{23}$)

Tableau 6-3 – Résultats des calculs des automates cellulaires avec $D_{\text{He}}=5 \cdot 10^{-17}$ cm²/s, pour le nombre d'atomes d'hélium-3 isolés, pour le nombre de bulles générées et la distance inter-bulles moyenne après 10 jours de vieillissement. Les écarts-type associés aux cinq calculs d'une même version de l'automate sont précisés entre parenthèses.

Comme le montrent les deux tableaux ci-dessus, les deux automates fournissent des résultats de très bonne reproductibilité entre les versions de 2010 et de 2020. Les quelques différences sont incluses dans les écarts-type calculés pour chaque grandeur. De la même façon que pour les distributions de distances, on peut noter que la diminution du coefficient de diffusion de l'hélium-3 entraîne la formation d'un plus grand nombre de bulles, ce qui s'explique par la formation d'un plus grand nombre de sites de nucléation du fait de la diminution de la mobilité. Ceci engendre une densité de bulles plus importante et une distance inter-bulles diminuée.

Les deux versions de l'automate fournissant des résultats identiques, la suite de ce travail est donc réalisée sur la nouvelle version, datant de 2020, et dont le temps de calcul est réduit d'environ 30%.

I – 3) RECALAGE SUR LES MESURES EXPÉRIMENTALES

Le calcul de l'automate cellulaire fournit la densité de bulles dans le matériau ainsi que la distance séparant les bulles (première bulle voisine ou distance inter-bulles). Le calcul peut donc être comparé aux données expérimentales obtenues par microscopie ou tomographie électronique (voir chapitre 3).

Pour effectuer la comparaison, le calcul à 10 jours de vieillissement de l'automate est comparé avec les mesures de tomographie électronique réalisées sur des échantillons vieillis sous tritium (voir chapitre 3). Notamment, le calcul est comparé au plus jeune échantillon étudié par tomographie qui a vieilli 6 mois sous tritium ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,02$). Les résultats sont présentés sur la figure 6-4.

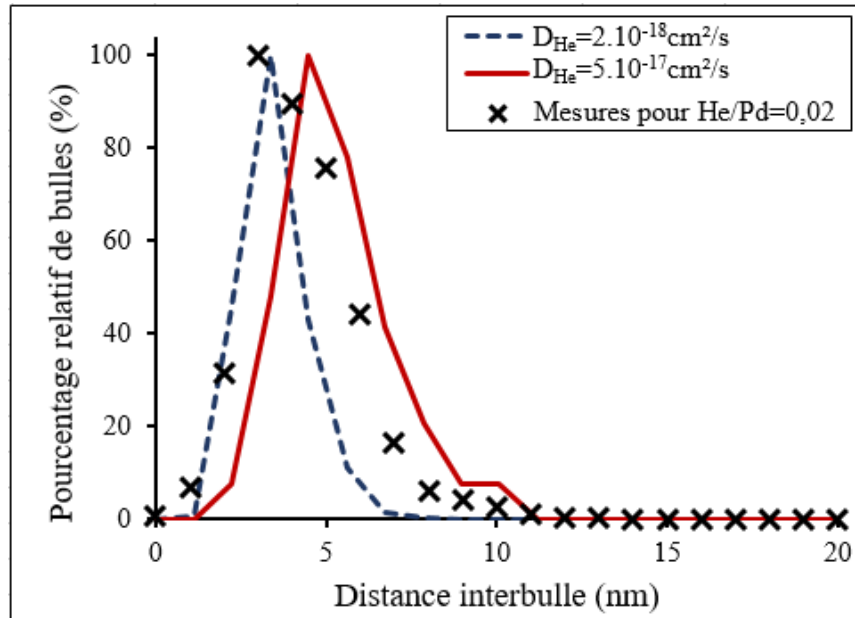


Figure 6-4 – Distances inter-bulles calculées avec l’automate cellulaire pour 10 jours de vieillissement pour deux coefficients de diffusion de l’hélium-3 $D_{He}=2.10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ (pointillés bleus) et $D_{He}=5.10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ (courbe rouge). Comparaison avec les distances inter-bulles mesurées par tomographie électronique sur un échantillon de palladium vieilli 6 mois sous tritium ($He/Pd_{théorique}=0,02$).

La figure 6-4 met en évidence un très bon accord entre les distances inter-bulles calculées par l’automate cellulaire après 10 jours de vieillissement et celles mesurées par tomographie électronique sur l’échantillon de palladium vieilli 6 mois sous tritium.

Comme nous avons pu le voir au chapitre 3, il persiste une légère incertitude sur ce jeune échantillon dont la densité de bulles mesurée par tomographie (2.10^{24} bulle/ m^3) diffère de celle mesurée par MET (4.10^{23} bulle/ m^3). Cette différence entre les deux mesures semble inhabituelle d’autant plus que la densité de bulles n’est pas modifiée pendant le vieillissement pour l’ensemble des autres échantillons vieillis entre 5,5 et 26 ans, et est en moyenne de 5.10^{23} par MET et 8.10^{23} bulle/ m^3 par tomographie.

Si la densité de bulles n’évolue pas, et que les mesures complémentaires sur ce jeune échantillon confirment une surestimation de la densité par tomographie pour l’échantillon vieilli 6 mois, alors la valeur attendue est plutôt à rapprocher de celle mesurée par MET, c’est-à-dire 4.10^{23} bulle/ m^3 .

Pour l’automate cellulaire, avec $D_{He}=5.10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$, la densité de bulles obtenue est de $2,8.10^{24}$ bulle/ m^3 et pour $D_{He}=2.10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ de $1,1.10^{25}$ bulle/ m^3 . Les mesures sur l’échantillon vieilli 6 mois se rapprochent donc plutôt du calcul obtenu avec $D_{He}=5.10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$. Certains écarts peuvent s’expliquer par la comparaison d’un échantillon vieilli 6 mois à une simulation de 10 jours.

Si la densité de bulles de l’échantillon s’avère surestimée en tomographie et tend vers 4.10^{23} bulle/ m^3 alors la densité de bulles obtenue par le calcul est trop élevée. Il faudrait pouvoir utiliser l’automate cellulaire avec des coefficients de diffusion de l’hélium-3 plus élevés pour recaler les mesures expérimentales. Dans le cas contraire, les calculs fournis par l’automate pour $D_{He}=5.10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ suffisent à reproduire les mesures expérimentales.

I – 4) AGRANDISSEMENT DE L'AUTOMATE

Un des buts liés à la réduction du temps de calcul est de pouvoir construire un automate cellulaire plus grand, permettant d'étudier des coefficients de diffusion de l'hélium-3 plus importants ($D_{\text{He}} > 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$). Cela n'est pas envisageable avec la version de 2010 car l'utilisation d'un coefficient de diffusion supérieur entraîne la formation de trop peu de bulles, l'automate étant trop petit.

La diminution du temps de calcul de la version 2020 permet d'envisager la construction d'un automate plus grand et donc l'étude d'une gamme de coefficients de diffusion plus importante.

L'étude réalisée vise à construire un automate de $200 \times 200 \times 200$ cellule³. Cet agrandissement porte le nombre total de cellules à $8 \cdot 10^6$ (il était $3 \cdot 10^6$ pour celui de 150 cellules d'arête). Cette taille d'automate résulte d'un compromis entre un agrandissement significatif de l'automate (génération d'un nombre de bulles important) et une augmentation du temps de calcul raisonnable. Le bloc de trituration représenté par ce calcul a une arête de 28 nm. Les premiers tests effectués sur l'automate agrandi estiment un temps de calcul de plus de 100 jours pour quelques jours de vieillissement. Ce temps rend les calculs irréalisables sur un ordinateur de standard. L'augmentation de taille de l'automate semblait raisonnable (facteur 3 en nombre de cellule). Finalement, le temps de calcul résultant est irréalisable. Une augmentation de taille plus faible ne permettrait pas de générer un nombre de bulles suffisant et serait donc sans intérêt pour l'étude.

Deux possibilités sont alors envisageables : la parallélisation de l'ensemble de l'automate et/ou l'utilisation d'un supercalculateur.

La parallélisation du calcul présente l'inconvénient de modifier et de complexifier la structure de l'automate. En effet, un des intérêts majeurs de l'automate réside dans sa facilité d'accès et d'utilisation. Cette dernière solution pourrait permettre de continuer d'utiliser l'automate sur un ordinateur standard contrairement au recours au supercalculateur qui demanderait une logistique plus complexe.

Malgré l'utilisation d'une version plus rapide de l'automate, son agrandissement conduit à des temps de calculs beaucoup trop élevés. Les solutions à ce problème pourraient être une parallélisation du calcul ou l'utilisation d'un supercalculateur. Ces deux idées présentent l'inconvénient de faire perdre à l'automate de l'autonomie réduisant sa facilité d'accès mais permettraient de réaliser de grands systèmes et d'étudier une gamme étendue de coefficients de diffusion.

I – 5) DISCUSSION SUR LE MÉCANISME DE NUCLÉATION

L'automate cellulaire développé pour la modélisation de la première étape du vieillissement, la nucléation des bulles, permet de restituer les mesures expérimentales. La distribution des distances inter-bulles obtenue par le calcul est très proche de ce qui a pu être mesuré sur du palladium vieilli 6 mois sous tritium, tout comme les densités de bulles qui restent dans le bon ordre de grandeur, même si des mesures complémentaires devront être effectuées à ce sujet (densité plus élevée que celle mesurée par MET).

S'il s'avère que la densité de bulles tend vers la valeur haute, alors l'automate cellulaire ajusté plus haut est en parfait accord avec les mesures. *A contrario*, si la densité de bulles tend vers sa valeur basse, il faudra adapter l'automate pour accéder à des coefficients de diffusion de l'hélium-3 plus élevés et donc agrandir celui-ci. La nouvelle version développée de l'automate ne permet pas de réaliser cet agrandissement malgré les améliorations. L'agrandissement de l'automate devra se faire par une parallélisation du calcul ou par l'utilisation d'un supercalculateur.

Globalement, l'automate permet d'obtenir par le calcul des caractéristiques microstructurales, notamment la répartition spatiale des bulles, mesurées sur des échantillons de palladium vieillis sous tritium. Les résultats montrent qu'une partie importante de la microstructure est fixée dans les premiers temps du vieillissement.

II – CROISSANCE DES BULLES D'HÉLIUM-3

L'étape suivant la création des sites de nucléation est la croissance des bulles. Cette deuxième phase du vieillissement correspond environ aux 10 premières années de vieillissement au cours desquelles l'hélium-3 formé est retenu dans le tritium grâce à la croissance des bulles d'hélium-3. Cette étape est modélisée à l'aide d'un calcul mécanique.

II – 1) MODÈLES MÉCANIQUES

Les modèles auxquels nous avons eu recours sont basés sur la Mécanique des Milieux Continus (MMC). Ce domaine particulier de la mécanique permet, entre autres, l'étude de la déformation des solides. Il s'applique à des systèmes dont l'ordre de grandeur varie du nanomètre au kilomètre. Les systèmes étudiés en MMC ont des propriétés trop discontinues à grande échelle pour être étudiés en mécanique classique.

L'hypothèse du calcul en MMC consiste à envisager des milieux dont les propriétés d'intérêts sont continues, ce qui permet d'utiliser des outils mathématiques continus, voire dérivables.

En pratique, cela revient à considérer un Volume Élémentaire Représentatif (VER) dont la taille est suffisamment importante, par rapport à l'échelle de la matière (atomique, moléculaire), pour que ses propriétés soient continues. Ce VER demeure néanmoins petit en comparaison de l'échelle macroscopique usuelle du solide étudié.

Deux modèles basés sur la MMC ont été mis en place au cours d'une étude précédente pour la phase de croissance du vieillissement [MONTHEILLET 2008 SEGARD 2010]. Ils permettent de calculer les évolutions géométriques et mécaniques d'un VER constitué d'une bulle et d'une enveloppe sphérique de tritium de palladium (voir figure 6-6). Pour ces deux modèles, les évolutions du matériau sont pilotées par la diffusion de l'hélium-3 généré dans la matrice de tritium de palladium dans la bulle.

Le premier modèle, développé avant les toutes premières caractérisations mécaniques de l'hydrure de palladium, considérait le comportement du matériau élastique-viscoplastique [MONTHEILLET 2008]. Les essais de traction réalisés à la suite sur des fils de palladium hydrurés et deutérés ont mis en évidence une faible sensibilité à la vitesse de déformation [SEGARD 2010], ce qui nous a conduit à apporter un terme d'écrouissage au premier modèle et à en développer un second, basé sur une loi de comportement mécanique plastique-écrouissable. Le fonctionnement général des deux modèles mécaniques est résumé sur la figure 6-5.



Figure 6-5 – Données d’entrée et de sortie des deux modèles mécaniques utilisés pour la modélisation de la phase de croissance du vieillissement.

Comme le montre la figure 6-5, les données d’entrée sont obtenues grâce aux mesures de MET/tomographie (voir chapitre 3) et aux essais de traction (voir chapitre 5). Le coefficient de diffusion, difficilement mesurable, est estimé à l’aide du modèle de germination de bulles. Les données de sortie sont vérifiées et recalées grâce aux mesures de MET/tomographie (voir chapitre 3) et aux mesures d’EELS/RMN (voir chapitre 4).

II – 1) A – Modèle élastique-viscoplastique

Le modèle élastique-viscoplastique est fondé sur plusieurs hypothèses :

- Le comportement mécanique de la matrice métallique est élastique-viscoplastique, écrouissable et isotrope
- La dispersion des cavités (bulles d’hélium-3) est uniforme
- Les cavités (bulles d’hélium-3) sont sphériques et identiques

La contrainte d’écoulement est supposée viscoplastique avec un seuil. La loi de comportement viscoplastique intégrant l’écrouissage du matériau est décrite par les équations [6—2] et [6—3] :

$$\sigma = \sigma_1 + k\varepsilon^m \quad [6—2]$$

où σ représente la contrainte [en MPa], σ_1 la limite d’élasticité [en MPa], k la consistance du matériau [en MPa.mois^m], ε la déformation [sans dimension] et m la sensibilité à la vitesse de déformation [sans dimension].

Pour se rapprocher du comportement réel du matériau, le seuil σ_1 , a été remplacé la loi de comportement issue des essais de traction réalisés sur les fils de palladium hydrurés [SEGARD 2010]. Elle prend en compte l’écrouissage et est décrite par l’équation [6—3] :

$$\sigma_1 = \sigma_\infty - (\sigma_\infty - \sigma_0)e^{-\xi\varepsilon} \quad [6—3]$$

où σ_1 représente la contrainte [en MPa], σ_∞ la contrainte à la rupture [en MPa], σ_0 la limite d’élasticité initiale [en MPa], ξ le paramètre d’écrouissage [en MPa.mois^m] et ε la déformation [sans dimension].

Les trois phases d’évolution du matériau sont illustrées sur la figure 6-6.

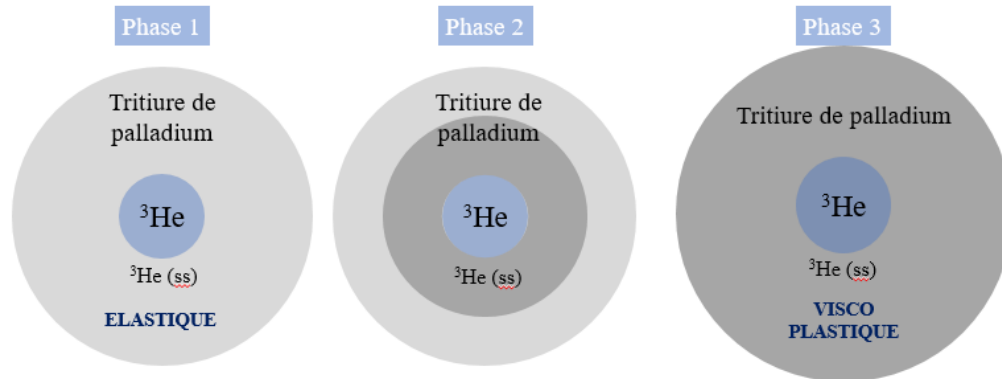


Figure 6-6 – Phases du modèle de croissance de type élastique-viscoplastique (ss :solution solide).

Pendant la première phase, la matrice métallique est entièrement élastique. Avec l'augmentation de la pression dans la bulle causée par l'apport d'hélium-3, une zone plastique apparaît autour de la bulle (phase 2) et progresse jusqu'à atteindre le rayon externe du VER. À ce stade, le matériau est entièrement viscoplastique (phase 3).

Les résultats obtenus en 2010 grâce à ce modèle sont globalement proches des mesures expérimentales disponibles à ce moment-là, même si les ajustements obtenus sont perfectibles sur certaines données (pressions et tailles des bulles).

L'objectif de ce travail sur le modèle élastique-viscoplastique est de poursuivre l'ajustement des calculs, notamment grâce aux nouvelles données expérimentales disponibles (voir chapitres 3, 4 & 5), tout en minimisant la sensibilité à la vitesse de déformation. Un travail sur la structure du code est nécessaire pour diminuer la sensibilité à la vitesse de déformation (utiliser des valeurs de k faibles).

II – 1) B – Modèle plastique écouissable

Comme les essais de traction nous ont montré que l'hypothèse viscoplastique n'est pas idéale compte-tenu de la faible sensibilité à la vitesse de déformation ($m=5.10^{-3}$) [SEGARD 2010], un modèle de comportement plastique écouissable a été développé.

Du fait de la faible sensibilité à la vitesse de déformation, un deuxième modèle mécanique a été initié. Les hypothèses sur lesquelles repose le modèle plastique-écouissable sont les suivantes :

- Le comportement mécanique de la matrice métallique est élastique-plastique, écouissable et isotrope
- La dispersion des cavités (bulles d'hélium-3) est uniforme
- Les cavités (bulles d'hélium-3) sont sphériques et identiques

La loi de comportement utilisée est celle issue des essais de traction réalisés sur les fils de palladium hydrurés, donnée par l'équation [6—3]. Le principe du modèle de croissance est illustré sur la figure 6-7. Comme le montre la figure 6-7, la matrice métallique est initialement élastique. Quand la pression de la bulle dépasse une valeur seuil définie par la relation de Hill, fonction de la contrainte, la matrice devient entièrement plastique.

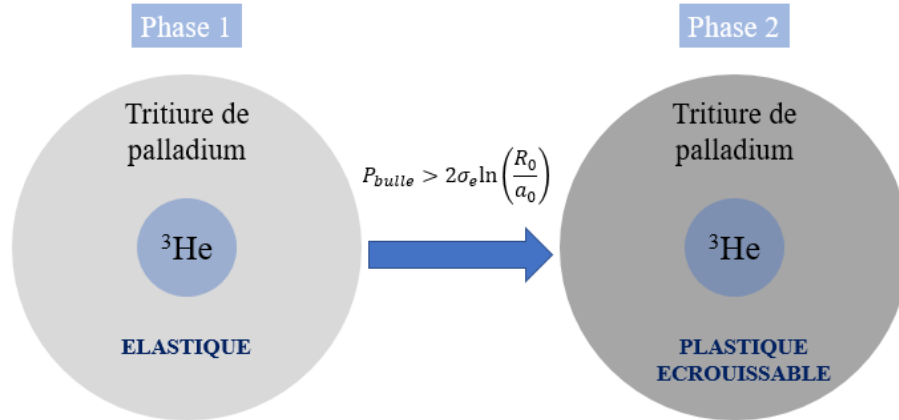


Figure 6-7 – Phases du modèle de croissance de type plastique écrouissable.

Les calculs effectués en 2010 avec ce modèle sont en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux pour les tailles et pressions des bulles. En revanche, le calcul du gonflement fournit des valeurs trop élevées par rapport à ce qui est mesuré [SEGARD 2010].

Les objectifs pour ce modèle sont d'une part de reprendre son développement (modèle simplifié dans un premier temps) et d'autre part de recalculer les calculs sur les résultats expérimentaux disponibles.

II – 2) AJUSTEMENT DU MODÈLE ÉLASTIQUE-VISCOPLASTIQUE

Les objectifs pour ce modèle élastique-viscoplastique sont d'obtenir en sortie de calcul un rayon de bulles proche de 1 nm (voir chapitre 3), une pression de l'ordre de quelques GPa (voir chapitre 4), et un gonflement proche de 20% (voir chapitre 3). Une étude paramétrique a donc été initiée afin de déterminer la sensibilité du modèle à chaque paramètre d'entrée et de choisir ceux sur lesquels il serait possible de travailler pour recalculer au mieux le modèle sur les données expérimentales d'intérêt.

II – 2) A – Influence des constantes plastiques

Les propriétés mécaniques plastiques du tritium de palladium ne sont pas connues. Faute de plus précis, les valeurs des constantes plastiques utilisées sont proches de celles qui ont pu être mesurées sur hydrure et deutériure de palladium (voir chapitre 5). Les valeurs retenues lors de l'étude précédente sont $\sigma_0 = 170$ MPa et $\sigma_m = 319$ MPa. Nous avons donc étudié les effets d'une variation de σ_m et σ_0 . Les paramètres d'entrée de l'étude sont rassemblés dans le tableau 6-4 :

Paramètre d'entrée	Taille initiale de la bulle	Rayon initial du VER	Consistance	Limite d'élasticité	Contrainte à la rupture
Symbole	a_0	R_0	k	σ_0	σ_m
Valeur	0,25 nm	6,7 nm ($5,0 \cdot 10^{23}$ bulle/m ³)	0,5 GPa.mois ^m	50-250 MPa	200-1200 MPa

Tableau 6-4 – Paramètres d'entrée du modèle élastique-viscoplastique pour tester l'influence des constantes plastiques.

L'utilisation d'une contrainte à la rupture plus élevée que celle déterminée sur les hydrures et deutériures au cours des essais de traction (1200 MPa pour une mesure proche de 300 MPa) peut se justifier de plusieurs façons. D'abord le matériau vieilli est rempli de bulles très denses et subit donc un durcissement important.

Ensuite le calcul est réalisé à une échelle très localisée (autour d'une bulle) ce qui peut justifier la présence de contraintes plus fortes qu'à l'échelle macroscopique de la mesure.

La limite d'élasticité n'a que très peu d'effet sur les résultats après 10 ans de vieillissement et sa variation sur la gamme [50 ;250] MPa ne constitue pas un levier important pour ajuster le calcul sur les données expérimentales. Cette observation est cohérente car pour le modèle, le matériau n'est purement élastique que sur un temps très court. Les calculs (avec $\sigma_m = 319$ MPa) sont présentés sur la figure 6-8.

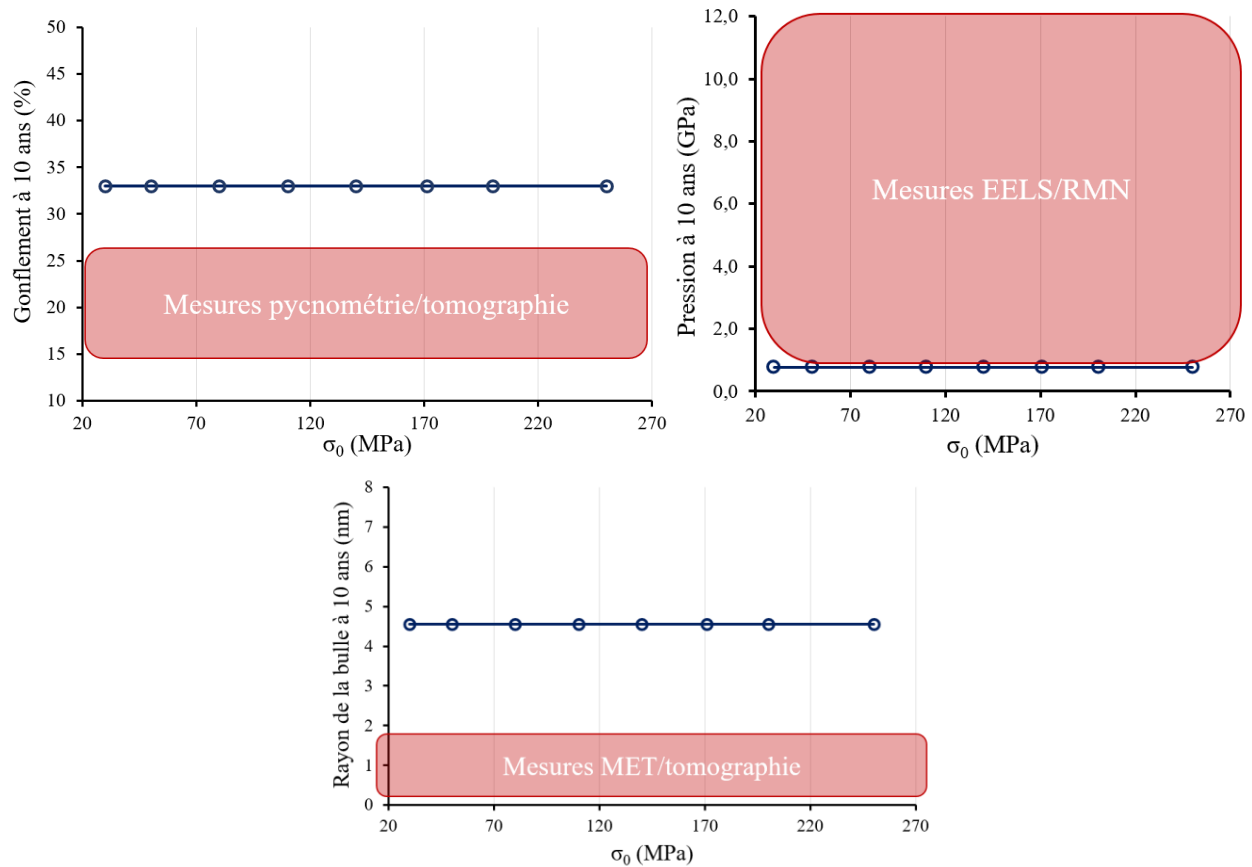


Figure 6-8 - Gonflement (haut gauche) du triturié de palladium, pression (haut droite) et rayon (bas) de la bulle d'hélium-3 en fonction de la limite d'élasticité du matériau après 10 ans de vieillissement sous tritium calculés par le modèle élastique-viscoplastique et comparaison aux données cibles expérimentales.

A contrario, la contrainte à la rupture permet de faire varier les résultats du calcul notamment sur la taille et la pression de la bulle. Ainsi, son augmentation permet de diminuer le rayon des bulles à 10 ans de vieillissement et d'augmenter la pression. Les calculs sont présentés sur la figure 6-9.

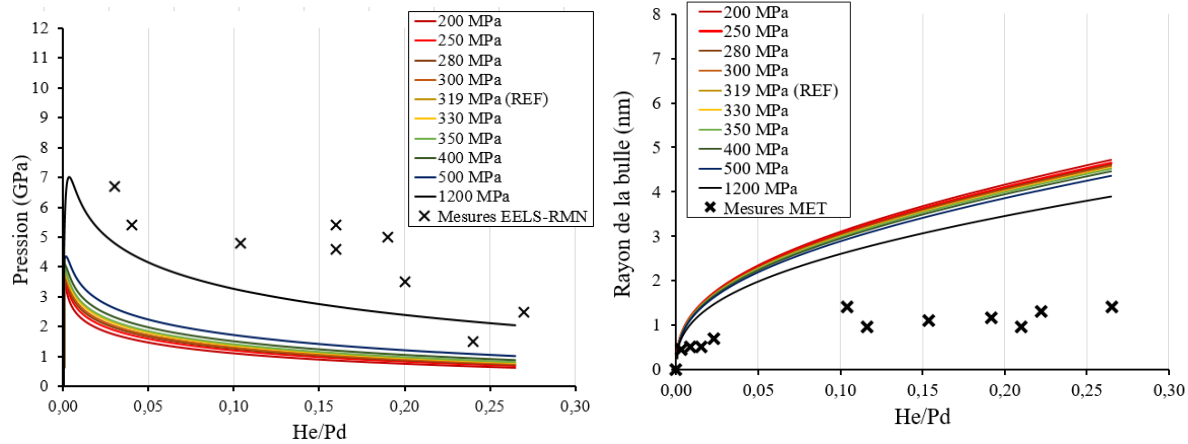


Figure 6-9 – Évolutions de la pression (gauche) et du rayon de la bulle d’hélium-3 (droite) calculées avec le modèle élastique-viscoplastique pour $\sigma_m \in [200 ;1200]$ MPa et comparaison avec les mesures expérimentales MET/EELS/RMN.

La figure 6-9 montre qu’une contrainte à la rupture plus élevée renvoie des rayons de bulles légèrement plus faibles et des pressions de bulles plus importantes. Cette évolution converge dans le sens que nous recherchons pour l’ajustement, mais ne semble pas encore suffisante pour raccorder les résultats expérimentaux des rayons des bulles.

La limite d’élasticité n’a que peu d’effet sur les propriétés de la bulle et du matériau après 10 ans de vieillissement. En revanche, l’utilisation d’une contrainte élevée (> 400 MPa) semble mieux adaptée pour retrouver les résultats expérimentaux et notamment obtenir des pressions de l’ordre de plusieurs GPa.

II – 2) B – Influence de la consistance du matériau

La consistance, notée k , est un paramètre mécanique qui n’est pas mesuré sur nos matériaux et dont la valeur influe fortement sur les résultats du modèle élastique-viscoplastique. Une étude sur ce modèle est donc la détermination d’une fenêtre de variation acceptable pour ce paramètre. Ce travail sur le paramètre k a été précédé d’une adaptation du code de calcul pour pouvoir admettre de plus faibles valeurs.

Comme les essais de traction montrent une faible sensibilité à la vitesse de déformation, l’objectif avec ce modèle élastique-viscoplastique est de diminuer très fortement la sensibilité à la vitesse de déformation. Le modèle devrait alors fournir des résultats proches du modèle plastique. Pour cela, il faut pouvoir utiliser des valeurs faibles pour la consistance k . La structure du code a donc été modifiée pour pouvoir utiliser sans problème une gamme plus étendue vers les petites valeurs.

Les paramètres d’entrée $a_0=0,25$ nm (taille initiale de la bulle), $R_0=6,7$ nm (rayon du VER, correspondant à $5,0 \cdot 10^{23}$ bulle/m³), $\sigma_0 = 170$ MPa (limite d’élasticité mesurée sur PdH_x) et $\sigma_m = 319$ MPa (contrainte à la rupture supposée du tritium de palladium) sont fixés pour cette première étude. Les valeurs utilisées pour ces paramètres sont issues des ajustements de l’étude précédente [SEGARD 2010].

Les résultats des calculs du modèle élastique-viscoplastique pour des valeurs de k telles que $0,03 < k < 15$ GPa.mois^m sont rassemblés sur la figure 6-10.

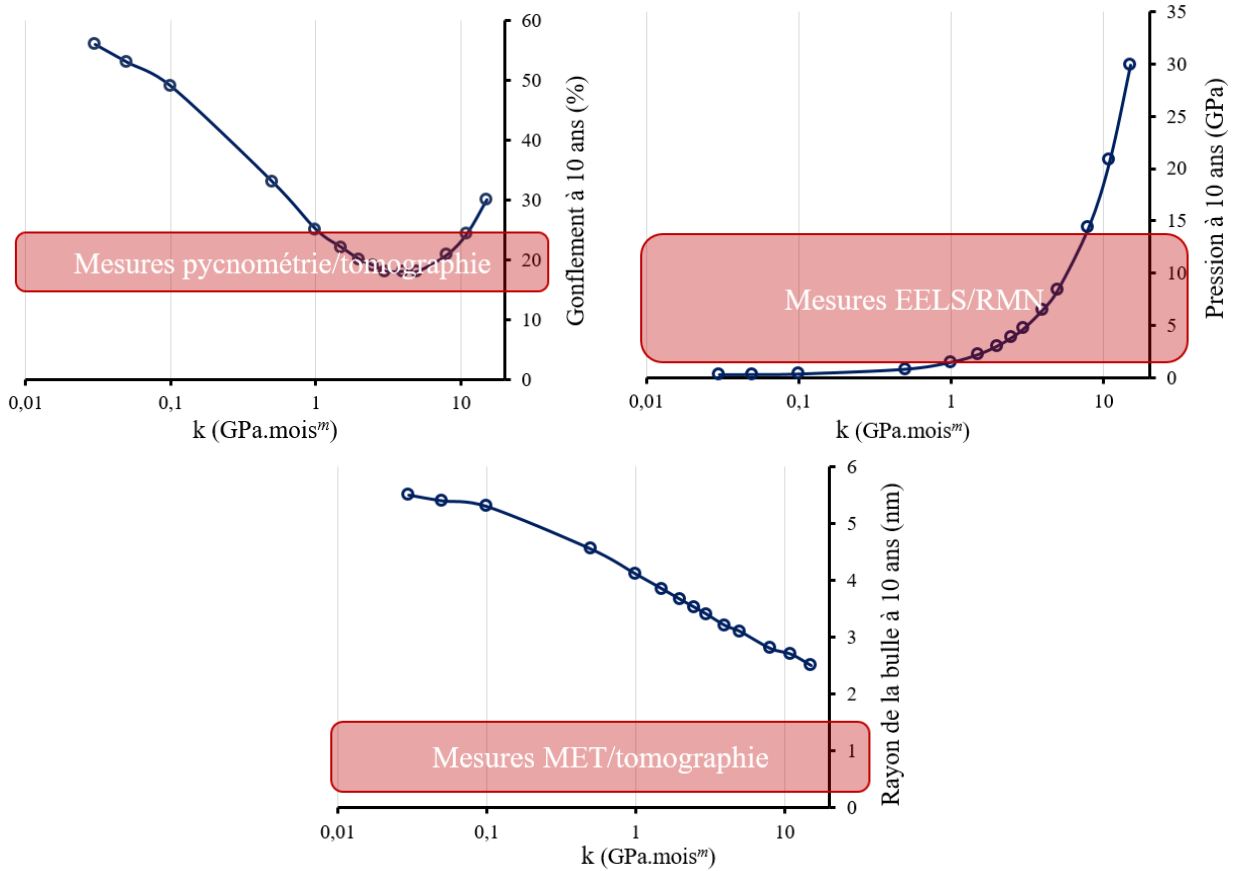


Figure 6-10 – Gonflement (haut gauche) du triturié de palladium, pression (haut droite) et rayon (bas) de la bulle d’hélium-3 en fonction de la consistance du matériau après 10 ans de vieillissement sous tritium calculés par le modèle élastique-viscoplastique et comparaison aux données cibles expérimentales.

La confrontation des calculs proposant différentes valeurs de k et des données expérimentales sur la figure 6-10, montre que les meilleurs accords calcul/mesure sont obtenus pour des valeurs de k comprises entre 1 et 10 $\text{GPa}\cdot\text{mois}^m$. Il est notable que le rayon de bulle calculé est toujours supérieur aux mesures. Ce dernier point montre que le modèle doit encore être ajusté.

Pour l’optimisation du modèle, on retiendra que $1 < k < 10 \text{ GPa}\cdot\text{mois}^m$.

II – 2) C – Influence de la géométrie du VER

Le principal levier permettant d’obtenir des tailles de bulles plus faibles avec le modèle élastique-viscoplastique est la taille initiale du VER, définie par son rayon dans les paramètres d’entrée R_0 . Le calcul de R_0 est basé sur la densité de bulles dans le matériau. Le VER étant défini comme un volume dans lequel une seule bulle est présente, le R_0 est calculé grâce à l’équation [6—4] :

$$\frac{4\pi}{3} R_0^3 \times dB = c \quad [6—4]$$

où R_0 est le rayon du VER [en nm], dB la densité de bulles [en bulle/ nm^3] et c la compacité de l’empilement de sphères de VER [adimensionnel].

La valeur de la compacité de l’empilement de VER est égale à 0,66 [COWGILL 2004]. Les déterminations des valeurs de densités de bulles ont été réalisées dans plusieurs poudres de palladium vieilles par MET et

par tomographie électronique (voir chapitre 3). Toutes les études confirment une densité de bulles de $5 \text{ à } 8 \cdot 10^{23}$ bulle/m³, correspondant à $R_0=6,7$ nm.

Quelques tests ont été effectués pour des rayons de VER allant de 2,0 à 6,7 nm (correspondant respectivement à $1,9 \cdot 10^{25}$ bulle/m³ et $5 \cdot 10^{23}$ bulle/m³). Les rayons des bulles obtenues sont rassemblés sur la figure 6-11.

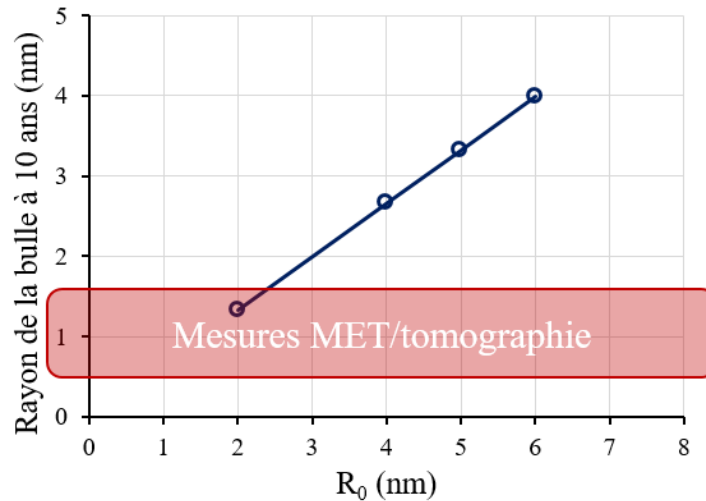


Figure 6-11 – Rayon de la bulle d’hélium-3 calculé avec le modèle mécanique élastique-viscoplastique pour différents rayons de VER initiaux $2 < R_0 < 6,7$ nm.

La figure 6-11 montre que la diminution du VER permet de réduire efficacement la taille de la bulle après 10 ans de vieillissement. Pour $R_0 < 2,5$ nm ($dB=1 \cdot 10^{25}$ bulle/m³), les bulles d’hélium-3 ont un rayon de moins de 1,5 nm. Les calculs obtenus sont alors en accord avec les mesures expérimentales réalisées par MET et par tomographie.

Malgré l’importance du levier représenté par le paramètre R_0 dans l’ajustement de la taille de la bulle, la multiplicité et la confiance placée dans les mesures de densités de bulles nous conduisent à conserver cette valeur $R_0=6,7$ nm et à effectuer l’ajustement du calcul par d’autres leviers. Par ailleurs, les mesures de distances inter-bulles présentées au chapitre 3 sont de l’ordre de 5-7 nm et renforcent la confiance placée dans la valeur de $R_0=6,7$ nm.

Il est également possible de diminuer le rayon initial de la bulle pour diminuer légèrement la taille finale de la bulle, on pose alors $a_0=0,1$ nm ce qui correspond à la valeur la plus basse possible pour un bon fonctionnement du modèle.

II – 2) D – Optimisation du calcul

Compte-tenu des études réalisées sur les propriétés mécaniques, la consistance du matériau et la taille du VER, deux optimisations sont envisageables. La première (optimisation 1) utilise une contrainte à la rupture élevée et une consistance du matériau plutôt faible. La deuxième solution (optimisation 2) est l’utilisation d’une contrainte à la rupture proche des valeurs mesurées sur hydrure et deutéride de palladium et une consistance plus élevée. Les paramètres ajustés retenus sont rassemblés dans le tableau 6-5 et les calculs associés sont présentés sur la figure 6-12.

Paramètres d'entrée	Taille initiale de la bulle	Rayon initial du VER	Consistance	Limite d'élasticité	Contrainte à la rupture
<i>Symbole</i>	a_0	R_0	k	σ_0	σ_m
optimisation 1	0,1 nm	6,7 nm ($5,0 \cdot 10^{23}$ bulle/m ³)	1,0 GPa.mois ^m	170 MPa	1200 MPa
optimisation 2	0,1 nm	6,7 nm ($5,0 \cdot 10^{23}$ bulle/m ³)	3,0 GPa.mois ^m	170 MPa	400 MPa

Tableau 6-5 – Paramètres d'entrée du modèle élastique-viscoplastique pour les calculs optimisés.

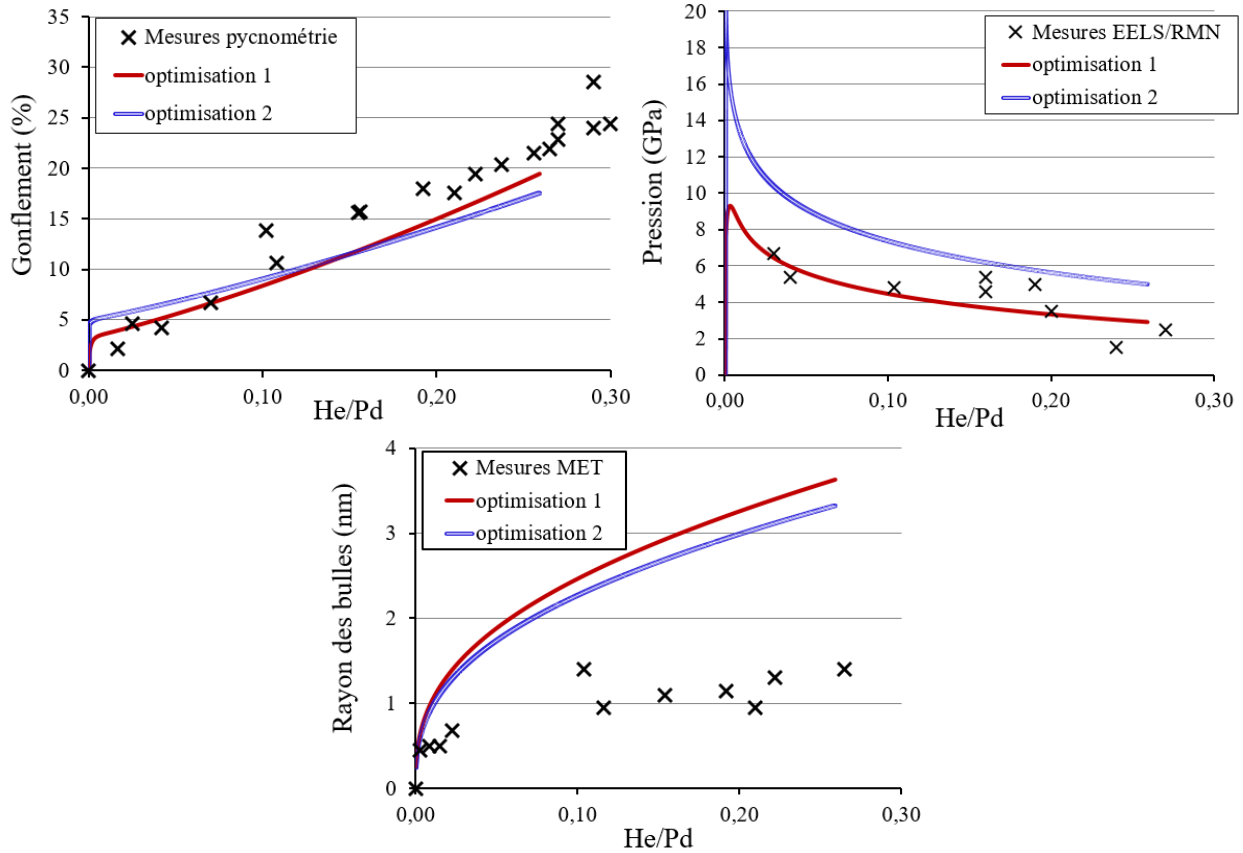


Figure 6-12 – Gonflement (haut gauche) du tritium de palladium, pression (haut droite) et rayon (bas) de la bulle d'hélium-3 après 10 ans de vieillissement sous tritium, calculés pour deux optimisations du modèle élastique-viscoplastique et comparaison aux données cibles expérimentales MET/EELS/RMN/pycnométrie.

Les deux optimisations présentées sur la figure 6-12 fournissent des résultats proches pour le gonflement du matériau qui sont en accord avec les mesures de pycnométrie. Pour la pression de la bulle, la première optimisation est plus proche des mesures expérimentales. L'utilisation d'une contrainte à la rupture élevée permet d'obtenir des pressions de l'ordre de quelques GPa en accord avec ce qui a pu être mesuré par RMN (voir chapitre 4). En revanche, avec ce modèle mécanique, il est difficile d'obtenir un rayon de bulle proche du nanomètre, mesuré en MET.

Comme nous ne connaissons ni la consistance du matériau, ni la contrainte à la rupture des matériaux vieillis sous tritium, les essais de traction sur matériaux vieillis, qui seront effectués à la suite de ce travail, permettront de trancher entre les deux ajustements proposés.

Comme le montre la figure 6-12, l'optimisation permet de retrouver en sortie de calcul les valeurs expérimentales de gonflement et de pression des bulles. En revanche, le rayon des bulles est toujours surestimé par rapport à ce qui peut être mesuré. La limite de l'hypothèse de l'application de la mécanique des milieux continus à des nano-bulles est peut-être atteinte.

Le rayon des bulles est calculé à partir de la pression des bulles, elle-même calculée à partir de la contrainte mécanique. Une alternative, plus adaptée au caractère nanométrique des bulles, pourrait être de calculer la pression en début de vieillissement avec l'équation de Laplace. Puis à l'atteinte d'une taille/pression limite, de basculer vers un calcul mécanique de la pression et du diamètre des bulles. Cette solution est en cours d'implémentation dans le modèle.

II – 3) AJUSTEMENT DU MODÈLE PLASTIQUE

Le modèle plastique, plus récent, a été l'objet de quelques améliorations au cours de ces travaux. L'objectif final est identique à celui du modèle élastique-viscoplastique, à savoir, obtenir des calculs au plus près des résultats expérimentaux. Les objectifs sont donc un rayon de bulles proche de 1 nm (voir chapitre 3), une pression de l'ordre de quelques GPa (voir chapitre 4), et un gonflement proche de 20% (voir chapitre 3).

II – 3) A – Ajouts dans le calcul

Quelques améliorations ont été apportées à ce modèle :

- L'écriture du code est passée en « *implicit none* », forçant la déclaration de toutes les variables aux formats appropriés, permettant de limiter la perte de précision sur les variables d'intérêt au fur et à mesure de l'exécution des différentes boucles de calculs.
- Afin de se rapprocher du matériau « réel », il a été intégré le léger suintement d'hélium-3 (quelques pourcents) tout au long de la phase de croissance [THIÉBAUT 2007], le calcul du ratio He/Pd mais également la présence (ou l'absence) d'une réalimentation en tritium du tritiure (T/Pd constant ou variable)

En sortie de calcul, nous avons également intégré le calcul de la densité d'hélium-3 [en He/nm³] pour pouvoir comparer directement ce calcul aux mesures EELS. En reprenant les paramètres fixés lors de l'étude précédente : $a_0=0,1$ nm, $R_0=6,7$ nm (correspondant à $5,0 \cdot 10^{23}$ bulle/m³), $\sigma_0=170$ MPa (limite d'élasticité mesurée sur PdH_x) et $\sigma_m=265$ MPa, les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6-13.

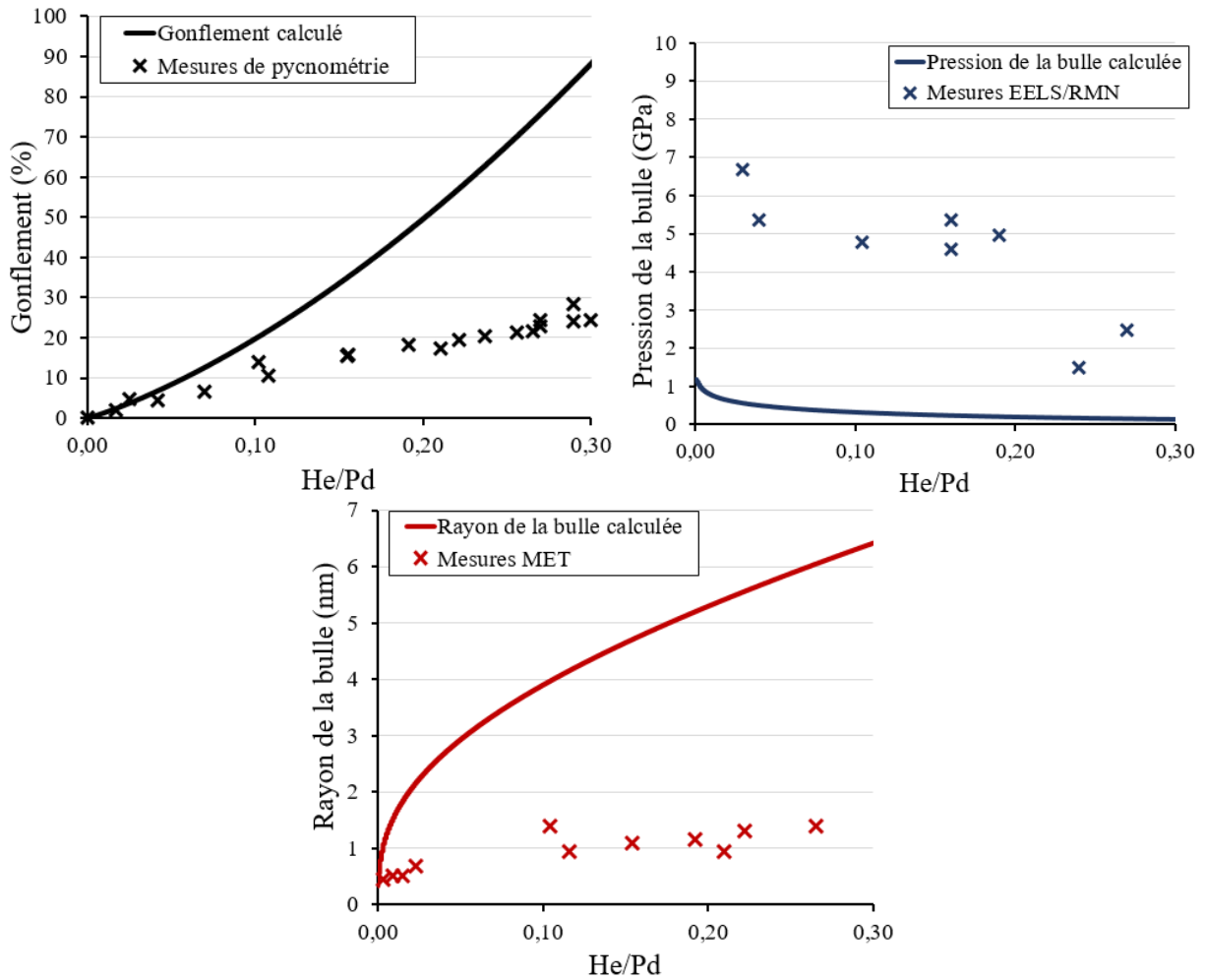


Figure 6-13 – Gonflement (haut gauche) du triturié de palladium, pression (haut droite) et rayon de la bulle (bas) d'hélium-3 après 10 ans de vieillissement sous tritium calculés par le modèle plastique et comparaison aux données cibles expérimentales.

La figure 6-13 montre que le principal paramètre n'étant pas en accord avec les résultats expérimentaux est le gonflement, de l'ordre de 90% avec le calcul alors qu'il est mesuré au maximum à 30%. La pression de la bulle (< 1GPa) est, quant à elle, assez basse par rapport aux mesures expérimentales de l'ordre de plusieurs GPa. Le rayon de la bulle est élevé en comparaison des mesures MET, mais cela a déjà été observé pour le modèle précédent.

Pour ajuster le modèle sur les résultats expérimentaux, une étude paramétrique sur les données d'entrée, à savoir, les constantes plastiques et la taille du VER, a été réalisée. Les paramètres ainsi que leur gamme de variation sont rassemblés dans le tableau 6-6.

Paramètres d'entrée	Taille initiale de la bulle	Rayon initial du VER	Limite d'élasticité	Contrainte à la rupture
<i>Symbole</i>	a_0	R_0	σ_0	σ_m
Valeurs	0,25 nm	2-10 nm ($2,0 \cdot 10^{23}$ à $1,8 \cdot 10^{25}$ bulle/m ³)	170 MPa	100-1200 MPa

Tableau 6-6 – Paramètres d'entrée du modèle plastique et gamme d'étude pour l'étude de leur influence.

II – 3) B – Influence des constantes plastiques

Pour cette étude, nous avons testé l'influence de la valeur de la contrainte à la rupture sur le gonflement. La contrainte à la rupture mesurée sur hydrure et deutéride de palladium étant de l'ordre de 250 MPa (voir chapitre 5), nous avons testé une gamme allant de 100 à 1200 MPa. L'utilisation d'une contrainte élevée pouvant se justifier par le durcissement du matériau avec le vieillissement ou par la localité du calcul. Les autres paramètres d'entrée sont fixés à $a_0=0,25$ nm (taille initiale de la bulle), $R_0=6,7$ nm (rayon du VER, correspondant à $5,0 \cdot 10^{23}$ bulle/m³) et $\sigma_0=170$ MPa. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6-14.

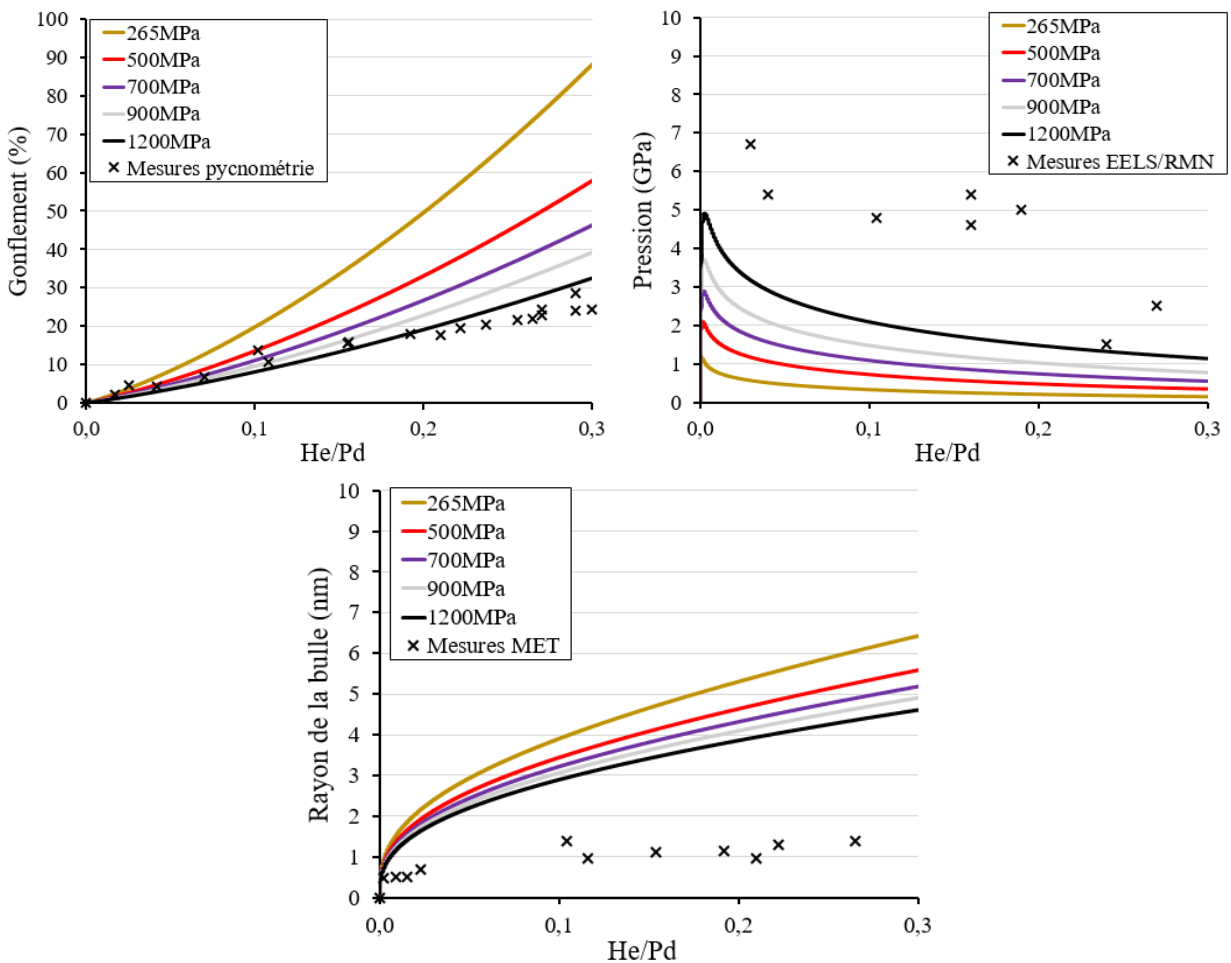


Figure 6-14 – Évolutions du gonflement du tritium (haut-gauche), de la pression de la bulle d'hélium-3 (haut-droite) et du rayon de la bulle (bas) calculées avec le modèle plastique pour $\sigma_m \in [100 ; 1200]$ MPa et comparaison avec les mesures expérimentales MET/EELS/RMN/pycnométrie.

La figure 6-14 montre qu'une augmentation de la contrainte à la rupture du tritium de palladium permet d'augmenter la pression de la bulle, de diminuer son rayon et de diminuer le gonflement. Il est notable que l'utilisation d'une contrainte à la rupture plus de trois fois plus élevée (900-1200 MPa) que celle mesurée (~ 300 MPa) sur de l'hydrure de palladium permet de retrouver de nombreux résultats expérimentaux. Dans

cette configuration, le rayon des bulles à 10 ans est encore un peu élevé par rapport aux mesures et la pression est, elle, un peu basse.

Le recalage du gonflement par l'utilisation d'une contrainte élevée par rapport aux mesures peut s'expliquer par plusieurs facteurs. D'abord, dans le matériau, la présence de bulles engendre une augmentation importante de la dureté. Ensuite, dans ce calcul, le raisonnement est local, contrairement aux mesures de traction qui sont effectuées sur l'ensemble d'un matériau. La contrainte théorique locale peut être plus élevée que la contrainte globale. Ces deux points peuvent justifier l'utilisation d'une contrainte importante.

L'utilisation d'une contrainte à la rupture supérieure à 900 MPa permet d'obtenir un gonflement d'environ 30% après 10 ans de vieillissement. Cette dernière valeur est en accord avec ce qui peut être mesuré. Les calculs relatifs à la pression et au rayon des bulles sont encore perfectibles.

II – 3) C – Influence de la taille du VER

Comme pour le modèle élastique-viscoplastique, la diminution de la taille du VER permet de diminuer la taille de bulle en sortie de calcul. Les résultats de ces essais sont présentés sur la figure 6-15. Les paramètres d'entrée pour ces calculs sont $a_0=0,25$ nm, $\sigma_0=170$ MPa et $\sigma_m=265$ MPa.

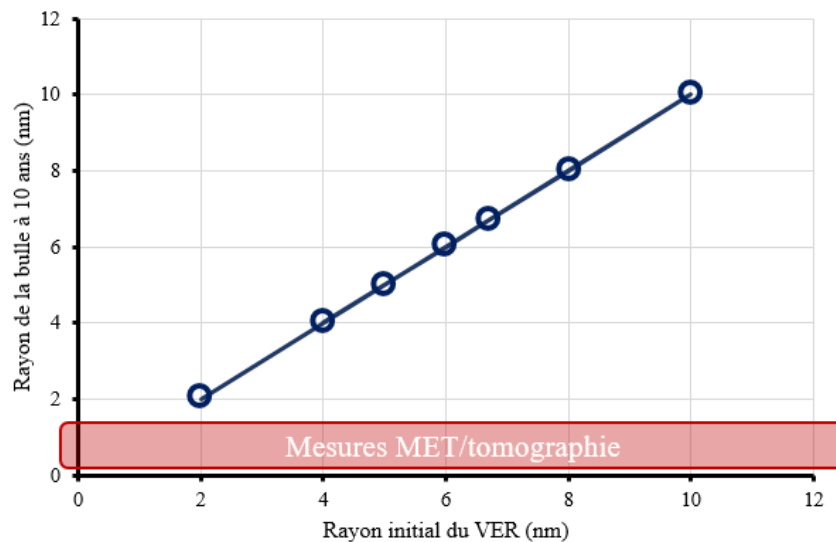


Figure 6-15 – Influence du rayon initial du VER sur le rayon de la bulle d'hélium-3 après 10 ans de vieillissement.

La figure 6-15 montre que l'utilisation d'un rayon initial du VER proche de 2 nm permettrait d'obtenir un rayon de bulle proche des mesures MET/EELS. Cependant cette valeur correspond à une densité de bulles de l'ordre de 10^{25} bulle/m³. La confiance placée dans la mesure de densité de bulles entre 5 et $8 \cdot 10^{23}$ bulle/m³ et dans la mesure de distances inter-bulles nous convainc de poursuivre l'optimisation avec $R_0=6,7$ nm.

Il est également possible de diminuer le rayon initial de la bulle pour diminuer légèrement la taille finale de la bulle, on pose alors $a_0=0,1$ nm ce qui correspond à la valeur la plus basse possible pour un bon fonctionnement du modèle.

Pour le modèle plastique, les paramètres géométriques initiaux sont fixés à $a_0=0,1$ nm et $R_0=6,7$ nm.

II – 3) D – Optimisation du calcul

Les résultats des ajustements présentés plus haut montrent que l'utilisation d'une contrainte à la rupture élevée permet d'obtenir un gonflement du matériau après 10 ans de vieillissement proche des valeurs

expérimentales. Les paramètres ajustés retenus sont : $\sigma_0 = 170$ MPa, $\sigma_m = 1200$ MPa, $a_0 = 0,1$ nm et $R_0 = 6,7$ nm (correspondant à $5,0 \cdot 10^{23}$ bulle/m³). Les calculs sont présentés sur la figure 6-16.

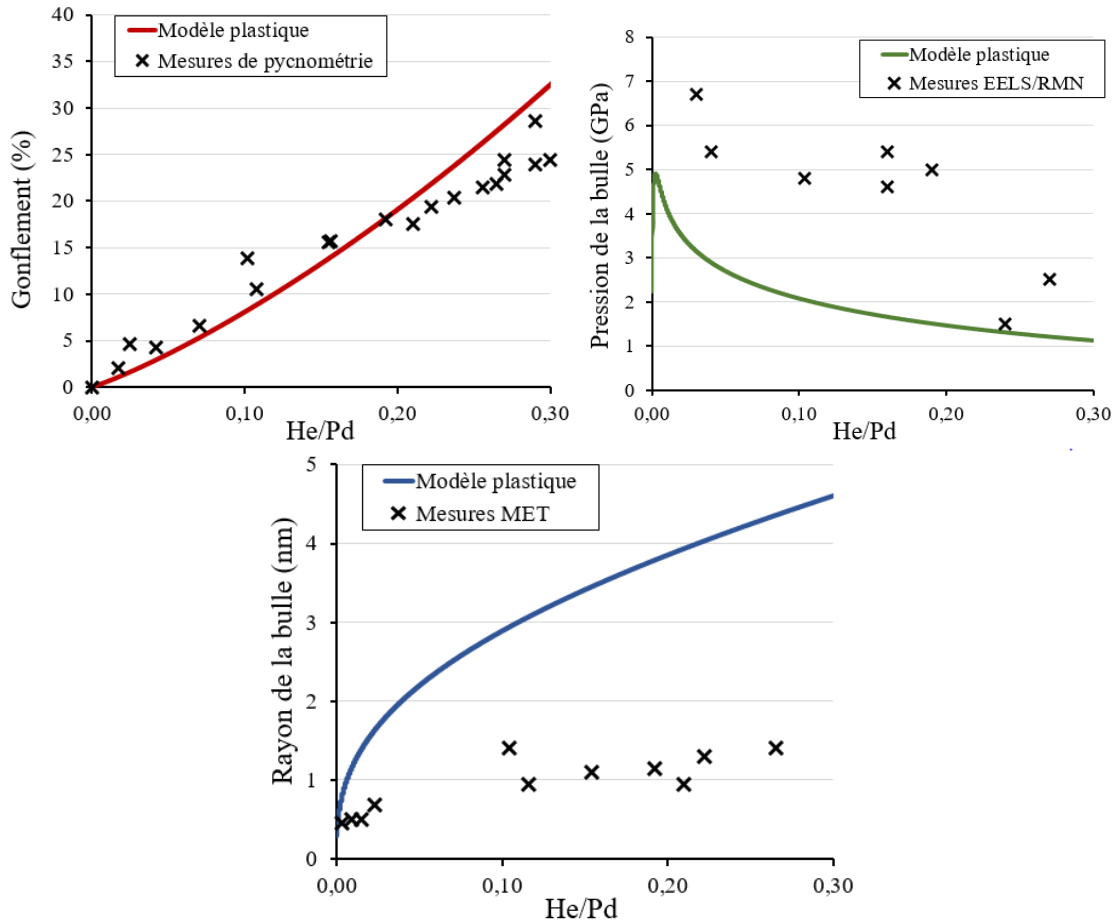


Figure 6-16 – Gonflement du triturié de palladium, pression et rayon de la bulle d'hélium-3 après 10 ans de vieillissement sous tritium, calculés pour l'optimisation du modèle mécanique plastique et comparaison aux données cibles expérimentales MET/EELS/RMN/pycnométrie.

Comme le montre la figure 6-16, l'optimisation permet de retrouver en sortie de calcul une valeur de gonflement de 35% proche des données expérimentales. La pression des bulles est proche des mesures expérimentales EELS et RMN mais n'atteint pas les valeurs mesurées de plusieurs GPa. De la même façon que le modèle élastique-viscoplastique, le rayons des bulles est toujours surestimé par rapport à ce qui peut être mesuré en MET ou en tomographie.

Pour les deux modèles, la taille des bulles d'hélium-3 est surestimée, ce résultat peut être la limite de l'applicabilité de la Mécanique des Milieux Continus à des bulles nanométriques. Il est également envisageable qu'un phénomène physique d'importance non-modélisé intervienne, limitant la croissance de la taille des bulles.

L'ajustement du modèle plastique permet globalement de retrouver des valeurs de gonflement et de pression des bulles proches des mesures expérimentales en utilisant des données d'entrée réelles mesurées sur les matériaux vieillis (excepté pour la contrainte à la rupture). Le rayon des bulles est en revanche surestimé par rapport à ce qui peut être mesuré expérimentalement.

II – 4) COMPARAISON DES DEUX MODÈLES MÉCANIQUES

Les calculs ajustés avec les paramètres $\sigma_0 = 170$ MPa, $\sigma_m = 1200$ MPa, $a_0 = 0,1$ nm et $R_0 = 6,7$ nm (correspondant à $5,0 \cdot 10^{23}$ bulle/m³) sont présentés sur la figure 6-17 pour les deux modèles mécaniques.

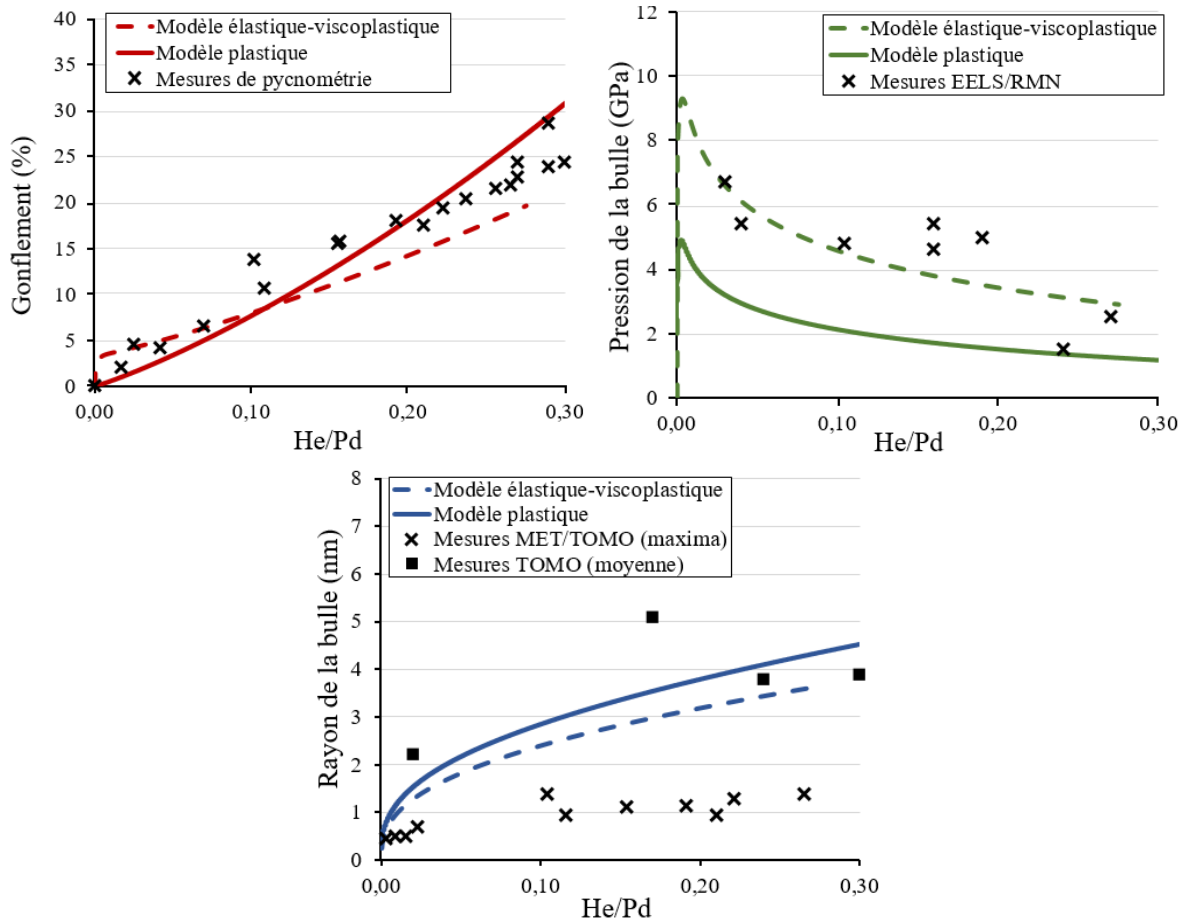


Figure 6-17 – Gonflement du triturié de palladium, pression et rayon de la bulle d'hélium-3 après 10 ans de vieillissement sous tritium, calculés pour l'optimisation du modèle mécanique plastique et comparaison aux données cibles expérimentales MET/EELS/RMN/pycnométrie.

Les résultats des deux modèles mécaniques présentés sur la figure 6-17 sont proches. Néanmoins, il est à noter que le modèle élastique-viscoplastique se recalle mieux sur les mesures EELS/RMN de pressions de bulles. Les deux modèles prévoient des évolutions proches des mesures faites par pycnométrie du gonflement du matériau. Les deux modèles peinent à restituer les tailles des bulles mesurées par MET.

Sur la figure 6-17, les valeurs moyennes des distributions de tailles de bulles mesurées par tomographie ont été ajoutées. Il est remarquable que les valeurs moyennes des distributions soient plus proches des calculs théoriques que les valeurs prises au maxima des distributions. Néanmoins, les valeurs moyennes sont utilisées avec prudence du fait d'un potentiel artefact de segmentation qui augmenterait la taille des bulles.

Les deux modèles mécaniques fournissent des résultats proches des mesures expérimentales réalisées sur des matériaux vieillis. Le choix du modèle dépendra des comportements mécaniques observés lors des essais de traction sur des fils de palladium vieillis sous tritium.

Il est à noter que les résultats obtenus sur le modèle élastique-viscoplastique en diminuant au maximum la sensibilité à la vitesse de déformation doivent permettre de retrouver, à peu de choses près, les résultats que ceux du modèle plastique.

II – 5) DISCUSSION AUTOUR DU MÉCANISME DE CROISSANCE

Le mécanisme de croissance est basé sur une augmentation de la taille des bulles corrélée à une diminution progressive de la pression. La conjugaison de ces deux phénomènes, modérés par la résistance mécanique du métal, permet de stocker l'hélium-3 dans le matériau pendant les premières années, avant la phase de désorption.

Les ajustements réalisés montrent que l'augmentation de la taille des bulles est difficile à modérer avec les calculs basés sur la MMC. Cette observation est corrélée avec l'obtention de pressions parfois trop faibles par rapport à ce qui peut être mesuré. Le fait que ces deux grandeurs varient de façon trop importante dans le calcul montre peut-être la limite de l'utilisation de la MMC pour des calculs sub-nanométriques (en début de vieillissement). Cette difficulté de recalage peut également avoir pour origine un phénomène physique qui ne serait pas pris en compte dans le modèle.

Le calcul de la pression par une équation d'état n'est peut-être pas optimal pour l'étude des bulles sub-nanométriques, notamment au début du vieillissement, donc en début du calcul. En effet en début de vieillissement, le calcul fournit une « pression » très élevée du fait de la petite taille de la bulle. Il est alors possible que la bulle se situe en dehors de l'application de l'équation d'état utilisée (équation [4—3]) [SEGARD 2010].

$$P = \left(C1 \times \frac{N_{He}}{V} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad [6—5]$$

où $C1=16,965.10^{-3}$ [en $\text{nm}^3.\text{GPa}^\alpha$], N_{He} est le nombre d'atomes d'hélium-3, V le volume de la bulle [en nm^3] et $\alpha=0,49$ [sans dimension].

Afin de diminuer la pression en début de calcul, il pourrait être envisagé de calculer cette pression avec l'équation de Laplace, correspondant à un minimum théorique (équation [6—6]). À l'atteinte d'une certaine de taille de bulle ou d'un certain temps de vieillissement, le calcul basculerait sur la pression donnée par l'équation d'état.

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad [6—6]$$

où P représente la pression en [Pa], γ la tension de surface en [J.m^{-2}] et r le rayon de la bulle en [m].

Le gonflement issu du modèle plastique ainsi que la pression de la bulle provenant du modèle élastique-viscoplastique ont pu être recalés sur les mesures expérimentales, en utilisant une contrainte à la rupture importante par rapport aux mesures sur hydrure et deutéride de palladium (mesure proche de 300 MPa et utilisation de 1200 MPa dans le calcul). L'utilisation d'une contrainte importante peut se justifier par la localité du calcul. Cette modification du calcul permet par ailleurs de se rapprocher des autres valeurs expérimentales.

Les difficultés de recalage des modèles parfois observées peuvent avoir deux origines. La première peut être la limite de l'hypothèse de l'application de la MMC aux nano-bulles. La deuxième souligne peut-être la limite du raisonnement que nous faisons à l'échelle d'une bulle et que nous comparons à des mesures réalisées sur l'ensemble du matériau. Malgré ces difficultés, les modèles permettent de retrouver une grande partie des données expérimentales (pression, gonflement).

III – DÉSORPTION MASSIVE D'HÉLIUM-3

La désorption massive d'hélium-3 correspond au dernier stade du vieillissement. À partir de cette phase, le tritium de palladium perd de l'hélium-3 en quantité importante. L'objectif de ce modèle est d'amorcer l'explication du phénomène de relargage d'hélium-3.

III – 1) PHÉNOMÈNE DE DÉSORPTION

Le dernier stade du vieillissement caractérisé par un relâchement important d'hélium-3 par le matériau qui a pour conséquence directe une stagnation du ratio He/Pd du matériau de stockage.

Trois interrogations majeures entourent le phénomène de désorption :

- Quelle est la durée de stockage du tritium sans fuite massive d'hélium-3 ? Autrement dit, à partir de quel ratio He/Pd le matériau commence-t-il à perdre de grandes quantités d'hélium-3 ?
- Quel(s) phénomène(s) déclenche(nt) cette fuite d'hélium-3 ?
- D'où vient l'hélium-3 qui désorbe sachant que celui-ci peut être issu des bulles ou des atomes en solution solide ?

L'origine de l'hélium-3 désorbé, des atomes stockés dans les bulles ou de ceux isolés dans la matrice métallique, amène à envisager deux mécanismes. L'un pour la désorption de l'hélium contenu dans les bulles serait une « vidange des bulles ». L'autre consisterait à considérer que le matériau sature à une certaine teneur en hélium-3, équivalent à dire que l'hélium-3 nouvellement produit à partir de ce stade n'est plus retenu par le matériau et est directement relâché, du fait de son insolubilité dans le métal.

III – 2) DESCRIPTION DU MODÈLE

Un modèle de remplissage du matériau a été mis en place. Dans ce modèle, il est considéré qu'il existe un nombre limité de place de stockage d'hélium-3 dans le matériau. L'hélium-3 est stocké dans les bulles tout au long du vieillissement jusqu'à l'atteinte de cette limite. Le principe est illustré sur la figure 6-18.

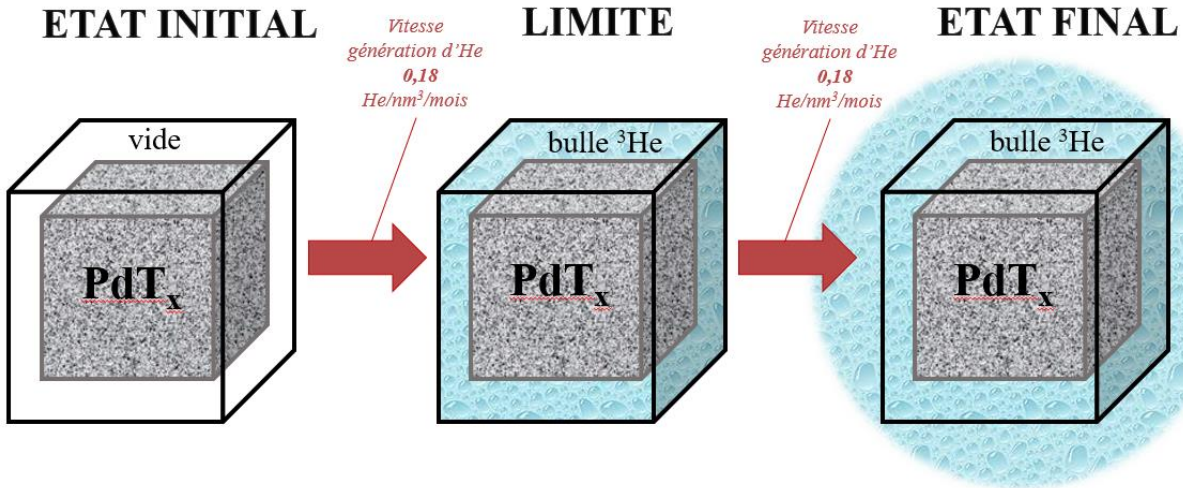


Figure 6-18 – Principe du modèle de calcul pour la phase de désorption massive d'hélium-3.

Comme le montre la figure 6-18, le calcul est basé sur la recherche du temps nécessaire pour passer d'un état initial sans vieillissement à un état limite saturé en hélium-3, marquant le début de la désorption. À partir du remplissage total du matériau, tout hélium-3 nouvellement créé est relâché. La désorption d'hélium-3 du matériau de stockage suit la production d'hélium-3.

Le calcul est découpé en trois phases :

- La première phase est l'état initial caractérisé par une matrice de tritium de palladium non-vieillesse disposant d'un certain nombre de places de stockage d'hélium-3.
- La deuxième phase est l'atteinte de la limite du remplissage de l'ensemble des places de stockage de l'hélium-3.
- Enfin, l'état final suit la désorption massive d'hélium-3 du matériau, la production d'hélium continue mais il n'est plus possible de le stocker dans le tritium de palladium. Le calcul n'est borné que par la limite temporelle imposée au modèle.

III – 2) A – Définition des variables

Dans ce calcul, l'objectif est de suivre la répartition de l'hélium-3 avec le temps. Pour cela, on suit la fraction d'hélium-3 relâchée et plusieurs ratios molaires He/Pd en fonction du temps.

$He/Pd_{théorique}$ représente le ratio molaire hélium/palladium si l'ensemble de l'hélium était stocké dans le matériau. $He/Pd_{réel}$ représente le ratio molaire hélium/palladium du matériau avec la quantité réelle d'hélium stockée. Le nombre de places de stockage disponibles pour l'hélium-3 correspondant à la limite de saturation du matériau et est représenté par He/Pd_{limite} et He_{fuite} représente la fraction d'hélium fuyant du matériau.

Le ratio He/Pd_{limite} est conditionné par :

- Le ratio volumique entre les bulles d'hélium-3 et le tritium de palladium, ou gonflement noté G (voir chapitre 3)
- La densité d'hélium-3 dans les bulles, notée ρ_{He} (voir chapitre 4)
- La densité du tritium de palladium, notée ρ_{Pd}

He/Pd_{limite} est donné par l'équation [6—7] :

$$\frac{He}{Pd_{limite}} = \frac{\rho_{He} \cdot G}{\rho_{Pd}} \quad [6-7]$$

La limite de stockage est donc fixée par un gonflement et une densité d'hélium-3 « limite », qui sont des paramètres d'entrée du calcul.

Le calcul du ratio He/Pd_{théorique} est donné par l'équation [6-8].

$$\frac{He}{Pd_{théorique}}(t) = \frac{v_{He} \cdot t}{\rho_{Pd}} \quad [6-8]$$

où v_{He} est la vitesse de génération de l'hélium-3 [en He/nm³/mois], t est le temps [en mois] et ρ_{Pd} la densité du tritium de palladium [en Pd/nm³].

La vitesse de génération de l'hélium-3 est prise égale à la vitesse de décroissance radioactive du tritium pour un tritium dont la stœchiométrie est maintenue à T/Pd=0,64 tout au long du vieillissement. Le calcul donne $v_{He}=0,18$ He/nm³/mois.

Les paramètres d'entrée du calcul sont : la vitesse de génération d'hélium-3 (v_{He}), le gonflement limite du matériau (G), la densité d'hélium-3 limite (ρ_{He}), la densité du tritium de palladium (ρ_{Pd}), le temps de vieillissement (t_{max}) et le pas de temps du calcul (dt).

III – 2) B – Définition des évolutions temporelles

Les calculs de la quantité d'hélium-3 stockée dans le tritium (He/Pd_{réel}) et de la quantité d'hélium-3 fuyant du matériau (He_{fuite}) sont, par nature, discontinus. Ces évolutions sont divisées en deux temps, avant et après l'atteinte de la limite de stockage.

Avant l'atteinte de la limite de stockage, le calcul du ratio He/Pd_{réel} est donné par l'équation [6-9] et le calcul de la quantité d'hélium-3 qui fuit du matériau par l'équation [6-10].

$$\frac{He}{Pd_{réel}} < \frac{He}{Pd_{limite}} \quad \frac{He}{Pd_{réel}}(t) = (1 - S) \times \frac{v_{He} \cdot t}{\rho_{Pd}} \quad [6-9]$$

$$He_{fuite}(t) = \left(1 - \frac{\frac{He}{Pd_{réel}}(t)}{\frac{He}{Pd_{théorique}}(t)} \right) \quad [6-10]$$

où S représente le léger suintement d'hélium-3 tout au long du vieillissement [4%], v_{He} est la vitesse de génération de l'hélium-3 [en He/nm³/mois], t est le temps [en mois], ρ_{Pd} la densité du tritium de palladium [en Pd/nm³].

Après l'atteinte de la limite de stockage, le ratio He/Pd_{réel} est une constante égale à He/Pd_{limite} et donnée par l'équation [6-11]. La quantité d'hélium-3 fuyant du matériau est donnée par l'équation [6-12].

$$\frac{He}{Pd_{réel}} > \frac{He}{Pd_{limite}} \quad \frac{He}{Pd_{réel}}(t) = \frac{He}{Pd_{limite}} \quad [6-11]$$

$$He_{fuite}(t) = \left(1 - \frac{\frac{He}{Pd_{limite}}}{\frac{He}{Pd_{théorique}}(t)} \right) \quad [6-12]$$

III – 3) CALCULS DE DÉSORPTION

III – 3) A – Essais préliminaires

Les résultats des premiers calculs réalisés avec ce modèle sont présentés sur la figure 6-19. Ces essais ont été réalisés avec une densité d'hélium-3 de 100 He/nm³ (voir chapitre 4 : valeurs moyennes mesurées par EELS entre 70 et 100 He/nm³ et en RMN maxima des distributions entre 110 et 120 He/nm³ pour des échantillons vieillis entre 6,5 et 26 ans) et un gonflement de 25% (voir chapitre 3 : valeurs entre 18 et 31 % mesurées en tomographie pour des échantillons vieillis entre 6,5 et 26 ans et de 19 à 22% mesurées par pycnométrie pour des échantillons vieillis entre 6,5 et 8,5 ans).

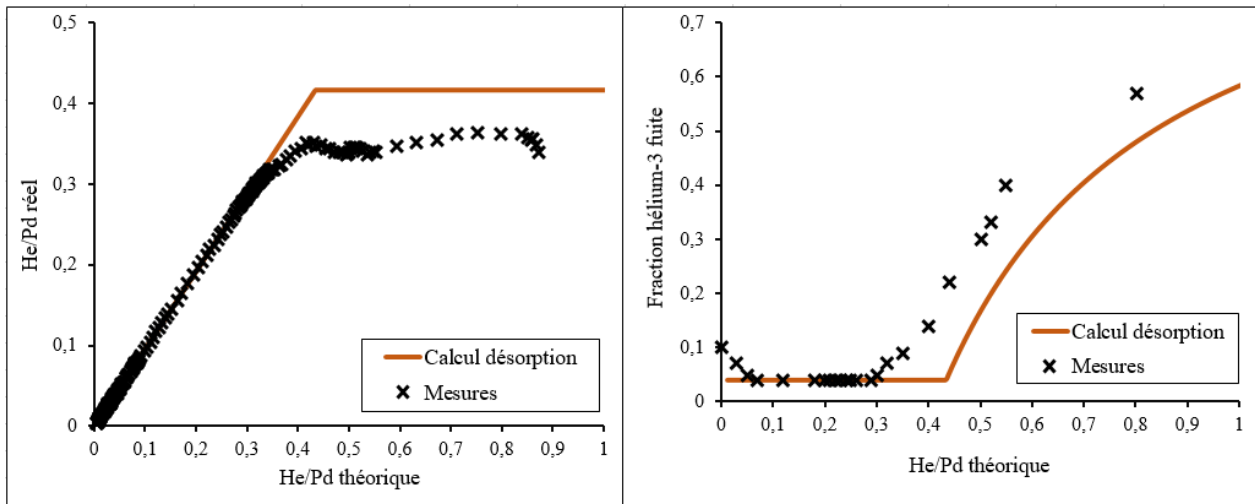


Figure 6-19 – Calcul du ratio He/Pd_{réel} (gauche) et de la fraction d'hélium-3 (droite) qui désorbe en fonction du ratio He/Pd_{théorique}.

La figure 6-19 met en évidence un bon accord entre l'évolution temporelle du He/Pd_{réel} calculée et celle mesurée. L'utilisation d'un calcul discontinu permet de retrouver le comportement du matériau, qui retient l'hélium jusqu'à une certaine limite et désorbe ensuite massivement. De la même façon, l'évolution de la fraction d'hélium-3 désorbée est bien modélisée.

Le modèle semble adapté au phénomène de désorption, les valeurs des données de sortie ne sont en revanche pas tout à fait égales aux mesures réalisées. Nous avons donc testé l'influence de deux paramètres d'entrée principaux, le gonflement et la densité d'hélium-3.

III – 3) B – Influence du gonflement

Les paramètres d'entrée retenus pour ces essais sont une densité d'hélium-3 de 100 He/nm³, en accord avec les mesures d'EELS et de RMN (voir chapitre 4). Les résultats des calculs pour des gonflements compris entre 20 et 35% sont présentés sur la figure 6-20.

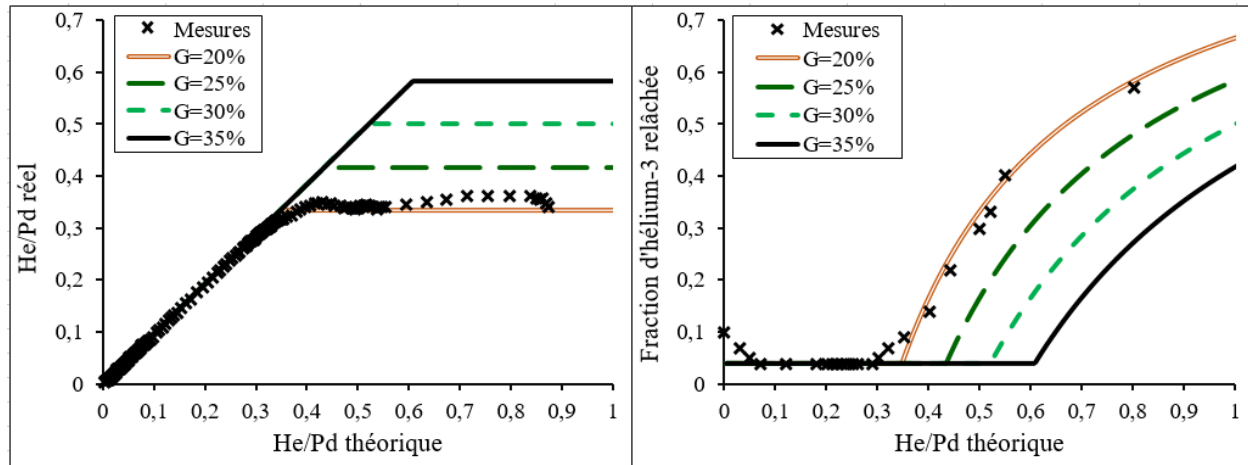


Figure 6-20 – Calcul du ratio $\text{He/Pd}_{\text{réel}}$ (gauche) et de la fraction d'hélium-3 (droite) qui désorbe en fonction du ratio $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}$ pour des gonflements compris entre 20 et 35%.

La figure 6-20 montre qu'un gonflement plus important, permet logiquement de stocker une plus grande quantité d'hélium-3 dans le triturié de palladium. De la même façon, l'augmentation du gonflement de 20 à 35% retarde la désorption massive d'hélium-3 du matériau. L'utilisation d'un gonflement proche de 20% entraîne un début de désorption pour un ratio $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,33$ correspondant à 9,7 ans de vieillissement avec l'hypothèse d'une stœchiométrie T/Pd maintenue à 0,64.

L'utilisation d'un gonflement de 20% entraîne un début de désorption massive vers $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,33$ et fournit des calculs de désorption au plus proche des données expérimentales. Le calcul permet de retrouver un ratio $\text{He/Pd}_{\text{réel}}$ constant après l'atteinte de la limite de stockage.

Le gonflement mesuré par pycnométrie ou par tomographie électronique (voir chapitre 3) est compris entre 18 et 31 % pour des échantillons vieillis plus de 6,5 ans. Si on utilise un gonflement de 25%, alors pour obtenir des calculs de désorption proches des mesures de rétention/fuite d'hélium-3, il faut diminuer la densité d'hélium-3 à 80 He/nm^3 (ce qui demeure inclus dans la gamme des mesures réalisées en EELS/RMN qui est de 70 à 120 He/nm^3).

III – 3) C – Influence de la densité d'hélium-3

Les paramètres d'entrée retenus pour ces essais sont un gonflement de 25%, issu des mesures de pycnométrie et de tomographie électronique (voir chapitre 3). L'influence de la densité d'hélium-3 est étudiée autour de 100 He/nm^3 sur la gamme définie par l'écart-type des mesures EELS $\pm 30 \text{ He/nm}^3$. Les résultats des calculs sont présentés sur la figure 6-21.

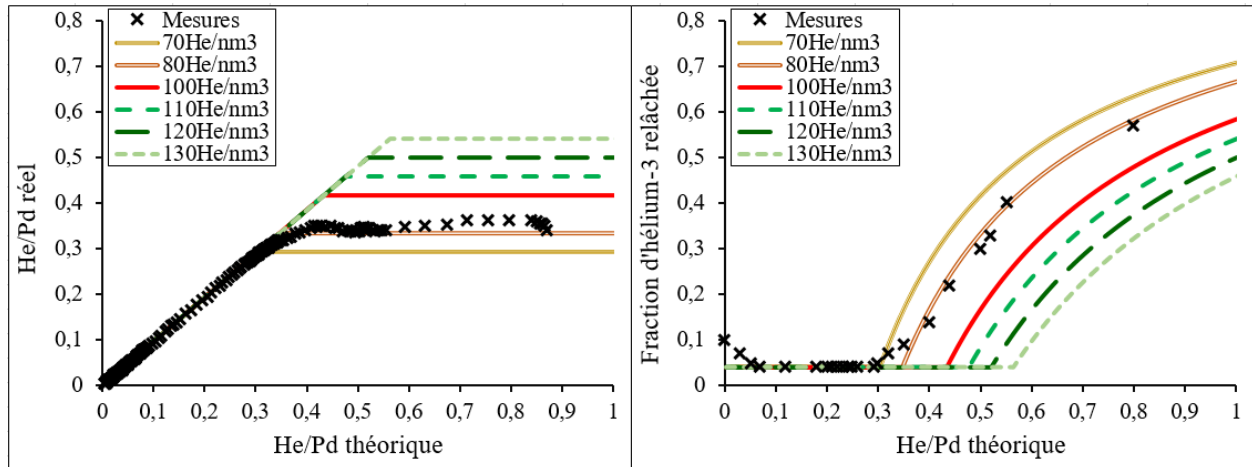


Figure 6-21 – Calcul du ratio $\text{He/Pd}_{\text{réel}}$ (gauche) et de la fraction d'hélium-3 (droite) qui désorbe en fonction du ratio $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}$ (temps) pour des densités comprises entre 70 et 130 He/nm^3 .

La figure 6-21 met en évidence le lien entre l'augmentation de la densité d'hélium-3 et celle de la capacité de stockage. Il est remarqué que les meilleures adéquations entre les calculs et les mesures de He/Pd et de fraction d'hélium-3 désorbée sont obtenues pour des densités d'hélium-3 proches de 80 He/nm^3 . Ces ajustements engendrent une désorption massive d'hélium-3 pour $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,33$. Le calcul avec des densités élevées (130 He/nm^3) décale l'apparition du stade de désorption massive vers les plus forts vieillissements.

L'utilisation d'une densité d'hélium proche de 80 He/nm^3 est en accord avec la gamme de densité de 70 à 120 He/nm^3 issue des mesures d'EELS et de RMN (voir chapitre 4). Le calcul permet alors de situer le début de la désorption massive vers $\text{He/Pd}_{\text{théorique}}=0,33$, ce qui est en accord avec les mesures expérimentales de rétention d'hélium-3.

III – 4) DISCUSSION AUTOUR DU MÉCANISME DE DÉSORPTION

L'utilisation d'un modèle de relâchement d'hélium-3 à deux régimes (suintement et désorption massive) permet de retrouver le comportement du triturié de palladium. L'hélium-3 est stocké jusqu'à une certaine limite, et au-delà de cette limite de stockage l'hélium-3 désorbe massivement du matériau. Ces calculs démontrent l'intérêt et la crédibilité du modèle à deux régimes.

Les calculs de désorption montrent que les quantités d'hélium-3 stockées dans le triturié et désorbant du matériau sont très bien restituées en utilisant un gonflement de 20% et une densité d'hélium-3 de 100 He/nm^3 . Ce gonflement est inclus dans la gamme de valeurs 18-31% mesurées expérimentalement par pycnométrie/ tomographie électronique après 6,5 ans de vieillissement. De la même façon, la densité d'hélium-3 utilisée est incluse dans la gamme de valeurs moyenne des mesures d'EELS et de RMN après 6,5 ans de vieillissement (70-120 He/nm^3). Cet ajustement montre que l'hélium-3 est stocké jusqu'à l'atteinte d'un ratio $\text{He/Pd}_{\text{limite}}=0,33$ correspondant à 9,7 ans de vieillissement sous tritium avec nos hypothèses de départ.

Le modèle de désorption présenté fait l'hypothèse que l'hélium-3 désorbé du matériau est issu des atomes nouvellement créés par décroissance radioactive du tritium (en solution solide). Comme nous avons pu le voir au chapitre 3, des bulles vides ont été observées dans le matériau ayant atteint depuis longtemps cette

phase de désorption ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$). Il n'est donc pas exclu que le mécanisme de désorption soit une combinaison de ces deux types de désorption.

Notre approche est fortement conditionnée par la définition de la limite de stockage ($\text{He}/\text{Pd}_{\text{limite}}$), dépendant elle-même de la densité d'hélium-3 et du gonflement. En revanche, le calcul n'explique pas la présence d'une limite de stockage, donc l'origine du phénomène de désorption massive d'hélium-3. L'identification des causes régissant la présence d'une limite de stockage apportera des éclaircissements sur le mécanisme de désorption.

III – 4) A – Gonflement maximal

L'existence d'un gonflement maximal peut être théorisée de deux façons différentes ;

- D'un point de vue microscopique, cela suppose l'existence d'une taille de bulle « optimale » (ou maximale) représentant une forme d'équilibre conjuguée à une densité de bulles également optimale.
- D'un point de vue macroscopique, il est possible de se représenter le gonflement « maximal » comme une propriété mécanique du tritium de palladium. Le gonflement maximum du matériau correspond alors à un compromis « équilibré » entre le stockage d'hélium et la perte de la tenue mécanique du métal.

L'existence d'une taille de bulle « optimale » est corroborée par les mesures de MET et de tomographie électronique qui montrent qu'un matériau ayant atteint la phase de désorption d'hélium-3 présente toujours une distribution de diamètres de bulles proches de 2 nm comme ses équivalents vieillis seulement quelques années.

L'origine d'une taille de bulle optimale peut être corrélée à l'existence d'une taille de précipité idéale dans le durcissement des matériaux. L'ajout de précipités à un métal engendre un durcissement qui est maximisé quand les deux mécanismes de mouvement des dislocations ne sont plus en compétition [DUBOST 1991]. Les deux contraintes des mécanismes par cisaillement (équation [6—14]) et par contournement (équation [6—13]) dépendent, entre autres, de la taille des précipités, de leur fraction volumique dans le matériau et de la distance les séparant.

$$\tau_{\text{contournement}} = \frac{\mu \cdot b}{\Lambda} \approx 0,7 \cdot \mu \cdot b \times \frac{\sqrt{f_v}}{R} \quad [6—13]$$

$$\tau_{\text{cisaillement}} = \sqrt{\frac{3 \cdot k^3}{2\pi}} \times \mu \times \sqrt{\frac{f_v \cdot R}{b}} \quad [6—14]$$

où μ représente le module de cisaillement des précipités [en MPa], b le vecteur de Burgers des dislocations [en m], Λ la distance entre les précipités [en m], f_v la fraction volumique des précipités [en %], R le rayon des précipités [en m] et k une constante dépendant des précipités considérés.

L'égalité des deux contraintes maximise le durcissement et permet de calculer une taille de précipité « optimale » [GOURGES-LORENZON 2002]. Ne connaissant pas la valeur de la constante pour nos précipités d'hélium-3 ce calcul n'est pour l'instant pas réalisable, mais il apporte une piste de réflexion sur l'origine d'une taille de bulle optimale.

La densité de bulles dans le matériau est fixée dès le début du vieillissement. Les bulles vont alors croître à partir de ces points d'ancrage. Alix *et al.* ont calculé la distance minimale entre deux bulles d'hélium dans

un semi-conducteur, garantissant l'absence d'interaction répulsive entre les bulles [ALIX 2018]. La distance inter-bulles donnée dans cette étude de semi-conducteur est de quelques nanomètres. L'ordre de grandeur d'absence d'interaction fourni par l'étude d'Alix est identique à celui mesuré par tomographie électronique sur nos échantillons. La densité de bulles peut également se fixer en début de vieillissement par le fait qu'un atome d'hélium-3 ait plus de chance de rencontrer et d'intégrer une bulle que de diffuser.

La densité de bulles, et donc la distance inter-bulles, fixée au début du vieillissement peut correspondre à un optimum. Cet équilibre viendrait d'une distance inter-bulles garantissant l'absence d'interaction répulsive entre bulles voisines ou du fait que la probabilité de rencontre d'une bulle devient plus importante que celle de diffusion pour un atome d'hélium-3.

III – 4) B – Densité d'hélium-3 optimale

Une explication justifiant l'existence d'une densité d'hélium-3 « optimale », peut-être la présence d'une transition d'état. En se référant au diagramme de phase présenté en début de chapitre 4, à 300 K la transition d'état fluide → rigide de l'hélium est observée pour une pression de 12 GPa. Injectée dans l'équation d'état de [LE TOULLEC 1989], la densité d'hélium associée est de 140 He/nm^3 .

La densité d'hélium-3 optimisée pour ce modèle de désorption est proche de 100 He/nm^3 . En RMN, les maxima des distributions de densités d'hélium-3 sont compris entre 110 et 120 He/nm^3 .

Bien que les valeurs ne soient pas exactement égales, compte-tenu l'ensemble des suppositions réalisées pour ces calculs, on peut raisonnablement émettre l'hypothèse que la transition d'état soit potentiellement à l'origine de l'existence d'une densité d'hélium-3 optimale. Cette densité optimale d'hélium-3 correspond au maximum admissible pour une bulle avant une transition d'état vers un état rigide.

III – 4) C – Conclusion sur la désorption

Le modèle de relâchement d'hélium à deux régimes développé fournit des résultats proches des mesures expérimentales réalisées sur des matériaux vieillis sous tritium. Avec ce modèle, deux réponses majeures du mécanisme sont apportées : la désorption massive d'hélium-3 commence vers 10 ans de vieillissement pour un ratio $\text{He/Pd}=0,33$. Ce modèle est fondé sur l'existence d'une limite de stockage définie par un gonflement et une densité d'hélium-3 maximum.

Une dernière interrogation demeure actuellement sans réponse : pourquoi existe-il un nombre de places limité pour le stockage d'hélium-3 ? Si nous n'apportons pas de réponse définitive ici, plusieurs considérations mécaniques et thermodynamiques exposées plus haut peuvent expliquer l'existence d'une taille, d'une densité de bulles et d'une densité d'hélium-3 optimales. Il semble raisonnable d'envisager qu'une fois ces limites atteintes, tout hélium nouvellement formé n'est plus retenu et diffuse jusqu'à fuir du matériau de stockage. Ces hypothèses sont par ailleurs corroborées par les mesures expérimentales de l'échantillon de palladium vieilli 26 ans sous tritium.

Les perspectives de travail sur le modèle de désorption sont nombreuses. D'abord, l'hypothèse de l'existence d'une limite de stockage devra être étayée. Cette hypothèse pourra être confortée par l'étude microstructurale de matériaux dont la durée de vieillissement est au moins égale à la limite de stockage. Une étude approfondie des hypothèses expliquant l'existence de cette limite pourra également être envisagée. Par ailleurs, afin de conforter la pertinence du modèle de désorption, ce calcul pourrait être appliqué à d'autres tritiures métalliques et ainsi confronté à de nouvelles données expérimentales.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Les objectifs de ces travaux peuvent être décrits en deux axes majeurs. D'une part, l'acquisition de nouvelles données expérimentales sur les matériaux vieillis sous tritium, d'autre part, le renforcement des modèles théoriques permettant la modélisation des différentes étapes du vieillissement.

Les mesures microstructurales avaient pour objectif de poursuivre les mesures de tailles des nano-bulles, de lever l'incertitude sur la densité de bulles et d'évaluer la faisabilité de la mesure de la distance inter-bulles par tomographie électronique. Les études par MET et par tomographie ont montré que le diamètre des bulles, proche de 1,5 nm à 6 mois de vieillissement, atteint 2,5 nm après plusieurs années et évolue peu jusqu'à 26 ans de vieillissement (stade de la désorption accélérée). Les densités de bulles mesurées par MET et par tomographie sont en bon accord et en moyenne de 5.10^{23} et 8.10^{23} bulle/m³ respectivement. Il n'a pas été remarqué d'évolution avec le vieillissement sur cette donnée. Seul le très jeune échantillon présente une densité de bulles plus élevée en tomographie qu'en MET, ce point devra être confirmé. Enfin, la faisabilité de la tomographie électronique sur des poudres de palladium vieilli sous tritium a pu être démontrée sur plusieurs échantillons. La tomographie a pour la première fois donné accès à la répartition spatiale des bulles. Les distances inter-bulles des échantillons vieillis plusieurs années sont proches de 7 nm. Enfin, l'augmentation modérée du diamètre des bulles suffit pour engendrer une augmentation du gonflement avec le vieillissement, qui atteint près de 20% après plusieurs années. Les données (densités de bulles, volumes) obtenues par tomographie sont corroborées par des mesures de MET ou de pycnométrie. L'ensemble de ces données, et notamment l'étude de l'échantillon vieilli 26 ans, nous a permis d'approfondir notre connaissance du vieillissement.

Globalement, l'ensemble des données expérimentales récoltées est cohérent. Les mesures effectuées sont en accord d'une technique à l'autre. Les caractérisations microstructurales effectuées sont homogènes. Par ailleurs, un échantillon ayant atteint le stade de désorption accélérée a pour la première fois été caractérisé.

L'objectif de l'étude de l'état physique de l'hélium-3 est de déterminer la pression dans les nano-bulles. L'étude en EELS de l'état physique de l'hélium-3 a permis de valider la faisabilité de la technique sur des poudres de palladium vieilles sous tritium. Cette technique permet de mesurer la pression d'hélium-3 bulle par bulle sur des bulles de plus de 4 nm. Les pressions obtenues sur des échantillons vieillis entre 6,5 et 26 ans sont comprises entre 0,1 et 14 GPa. Il n'est pas observé d'évolution avec le vieillissement. L'étude réalisée par RMN fournit la pression moyenne sur l'ensemble des nano-bulles de l'échantillon. Elle a démontré que la pression moyenne des échantillons vieillis entre 6 mois et 26 ans est comprise entre 2 et 12 GPa. L'étude RMN a également mis en évidence la présence d'un état plus fluide de l'hélium-3 dans l'échantillon vieilli 26 ans qui n'est pas observé dans les autres moins vieilli. Cet état plus fluide peut être attribué à la présence de bulles très peu pressurisées, probablement en train de se vider. Pour l'ensemble des autres bulles/échantillons, l'hélium-3 est sous forme fluide ultra-dense, à la limite de l'applicabilité des équations d'état disponibles. Ces deux techniques de mesures complémentaires fournissent des données en accord.

Les essais mécaniques de traction sous pression d'hydrogène sur des fils de palladium hydrogénés ont été réalisés au CEA de Valduc. Ces derniers avaient pour but de poursuivre l'étude mécanique du palladium hydruré et du palladium deutéré. La campagne d'essais de traction a montré qu'une partie importante des évolutions mécaniques observées semble corrélée à des paramètres non-maîtrisés du recuit. Aucune influence de la température d'hydruration entre -40 et 100°C n'a pu être mesurée sur les propriétés mécaniques plastiques. De plus, il n'a pas été mesuré d'effet isotopique significatif entre le palladium hydruré et deutéré. L'ensemble de ces résultats concluent l'étude mécanique sur les hydrure et deutérure et

permettent d'aborder la campagne sur les composés de palladium tritiés en isolant l'influence du vieillissement.

Les trois volets expérimentaux présentés fournissent des données qui nous ont permis de recalibrer les modèles théoriques développés pour simuler le vieillissement. Deux modèles ont déjà été mis en place pour la nucléation et croissance des bulles. Les nouvelles données doivent permettre de les affiner. La modélisation de la dernière phase du vieillissement, la désorption d'hélium, doit encore être mise en place.

Le modèle de nucléation réalisé avec un automate cellulaire a pu être perfectionné grâce notamment aux mesures de distances inter-bulles, qui n'étaient pas connues auparavant et constituent une donnée de sortie majeure du calcul. Cet automate a également subi quelques changements lui permettant de calculer plus vite. Malgré ces améliorations, il n'est pas possible d'agrandir l'automate et de conserver des temps de calculs raisonnables. Cette limitation borne les valeurs de coefficient de diffusion de l'hélium-3 pouvant être utilisées. Le modèle de nucléation calculé par l'automate permet cependant de retrouver un grand nombre de données expérimentales grâce à un modèle simple et (assez) rapide.

Les deux modèles de croissance sont basés sur la MMC. Le premier est appelé « élastique viscoplastique », le second « plastique écrouissable ». Ces deux modèles, correspondants à deux hypothèses de comportement mécanique du tritium de palladium, ont pu être recalibrés avec succès sur les données expérimentales de gonflement et de pression des bulles en utilisant comme donnée d'entrée la densité de bulles mesurée par MET/tomographie. La contrainte à la rupture utilisée pour parvenir à ces résultats est 3 à 4 fois plus élevée que ce qui est mesuré sur les hydrures et deutérures. Une justification de cette valeur est la différence potentielle entre une contrainte locale appliquée à ce modèle et celle globale mesurée sur l'ensemble d'un fil au cours d'un essai de traction. En revanche, ces modèles peinent à fournir un rayon de bulle en adéquation avec les mesures microstructurales. Ce dernier point étant peut-être une des limites de l'application de la MMC à des systèmes sub-nanométriques.

Enfin, un modèle a été proposé pour le stade de désorption massive d'hélium-3. Ce calcul discontinu est basé sur l'existence d'une limite de rétention du tritium de palladium. L'hélium-3 est stocké tant que cette limite n'est pas atteinte et est désorbé dès qu'elle est atteinte. La fraction d'hélium qui désorbe et l'évolution du ratio He/Pd sont bien modélisées avec ce calcul. Les paramètres du modèle ont été ajustés et permettent de retrouver les mesures expérimentales. Le stade de désorption est atteint après 10 ans de vieillissement pour un ratio He/Pd=0,33. La définition d'une limite de rétention dépend de la densité d'hélium-3 et du gonflement. La notion de limite de rétention sera à approfondir, mais plusieurs hypothèses sont avancées pour justifier de son existence. Ce modèle permet de reproduire le comportement de rétention discontinu du matériau mais n'explique pas l'origine du phénomène.

Ce travail laisse entrevoir de nombreuses perspectives tant sur le plan expérimental que sur celui de la modélisation.

L'étude microstructurale du vieillissement pourra être poursuivie par la caractérisation d'échantillons dont les durées de vieillissement permettront de compléter et confirmer les tendances identifiées au cours de cette étude. Il sera notamment intéressant de poursuivre l'analyse d'échantillons peu vieillis (< 1 an), d'étudier d'autres échantillons ayant atteints le stade de désorption accélérée (He/Pd > 0,33) ainsi que des échantillons de vieillissement intermédiaire (He/Pd ~ 0,33).

L'étude par microscopie électronique continue de fournir des données fiables sur les nano-bulles. La mesure de taille de bulles est en revanche fastidieuse et peut être sujet à variation en fonction de l'opérateur. Deux idées sont à l'étude pour automatiser cette mesure, la première consiste à réaliser du traitement d'image

pour immédiatement reconnaître les bulles et les mesurer. La seconde vise à utiliser le *machine learning*, basé sur des algorithmes neuronaux (Intelligence Artificielle) pour la mesure de taille des bulles.

Pour les études microstructurales 3D, l'absence d'évolution de la densité de bulles avec le vieillissement devra être confirmée en tomographie électronique sur de jeunes échantillons. La mise en place de la tomographie électronique sur les poudres de palladium vieilles sous tritium et de son analyse permettra d'appliquer à l'avenir cette technique de mesure à de nouveaux échantillons. L'étude de la répartition spatiale d'échantillons de durées de vieillissement complémentaires permettra de confirmer les tendances dégagées au cours de cette étude. Enfin, il pourra être envisagé d'étudier la faisabilité d'autres méthodes de mesures en 3D comme la sonde atomique.

En ce qui concerne la quantification de l'hélium-3 par EELS, une des perspectives immédiates de ce travail est la réalisation de ces mêmes mesures avec un spectromètre dont la résolution spatiale permettra l'étude de l'ensemble des bulles, en particulier celles de moins de 4 nm (résolution sub-nanométrique). L'analyse des données d'EELS pourra également être perfectionnée et automatisée. Un axe de développement pourrait être de coupler la mesure qualitative de tomographie et quantitative de spectroscopie EELS. Ce dernier point demande un effort de développement important tant sur la préparation des échantillons que sur l'acquisition et le traitement des données. Cependant certains points de développement peuvent être couplés à ceux de la sonde atomique (mise en forme des échantillons sous forme de pointe).

Les perspectives de l'étude RMN sont nombreuses. D'abord, les futurs échantillons étudiés seront systématiquement caractérisés avec une descente en température à l'azote et à l'hélium liquide. Ensuite, il pourra être envisagé le développement de mesures 2D qui permettraient d'étudier l'interaction tritium/hélium-3. Enfin, une des perspectives en cours de développement est la réalisation de mesures à l'angle magique qui permettrait d'affiner les mesures.

Concernant l'étude de l'état de l'hélium-3 dans les nano-bulles, il pourrait être intéressant de poursuivre les essais d'identification une phase solide de l'hélium-3 par diffraction en ASTAR. L'ASTAR est une technique de diffraction électronique qui permet de cartographier automatiquement les phases/l'orientation cristallographique d'un échantillon dans un MET. L'objectif de ces essais était de cartographier les phases cristallographiques du palladium et celles, potentielles, de l'hélium-3. Cette phase d'hélium pourrait être identifiée en appliquant une technique de différenciation spatiale pour soustraire les pics du palladium.

Pour les essais mécaniques, les perspectives immédiates de ce travail sont la réalisation d'essais de traction sur des fils de palladium vieillis sous tritium. Ces premières mesures devraient au moins permettre d'obtenir l'ordre de grandeur de la contrainte à la rupture des matériaux vieillis.

Pour les modèles théoriques, plusieurs perspectives sont envisageables. Pour l'automate cellulaire, les limites du modèle ont été atteintes, le développement de la parallélisation du calcul ou le recours à un super ordinateur permettraient d'agrandir l'automate et d'étudier une gamme plus vaste de coefficient de diffusion de l'hélium-3.

Les modèles mécaniques développés pour la phase de croissance permettent de retrouver beaucoup de résultats expérimentaux mais pas la taille des bulles. Deux hypothèses peuvent l'expliquer : la limite de l'hypothèse de l'application de la MMC aux nano-bulles ou la limite du raisonnement que nous faisons à l'échelle d'une bulle et que nous comparons à des mesures réalisées sur l'ensemble du matériau. Une façon de se rapprocher d'un comportement sub-nanométrique peut être l'implémentation de l'équation de Laplace en début de calcul. Cette dernière solution est en cours d'étude.

Enfin, le modèle de désorption accélérée d'hélium-3 par saturation des bulles d'hélium-3 dans le matériau pourra être étoffé. L'intégration de la diffusion d'hélium-3 pourrait permettre d'obtenir un calcul moins

abrupt. Par ailleurs, la définition d'une limite de stockage, fonction de la taille, densité et pression des bulles menant à une saturation en hélium-3 devra être justifiée. Plusieurs pistes ont été avancées pour justifier cette limite pour le gonflement du matériau ou la densité d'hélium-3 dans les bulles. La première est en lien avec le comportement mécanique du matériau défini par l'atteinte d'un durcissement « optimal ». La seconde concerne la densité d'hélium-3 qui serait bornée par transition de phase fluide → rigide.

BIBLIOGRAPHIE

- [ABELL 1987] G.C. ABELL, A. ATTALLA - *Phys. Rev. Lett.*, Vol.59, (1987), S. 995
- [ABELL 1991] G.C. ABELL, D.F. COWGILL - *Phys. Rev. B*, Vol.44, (1991), S.4178
- [ALEFELD 1978] G. ALEFELD, J. VÖLKL - *Hydrogen in Metals. I.* Springer-Verlag (Berlin), (1978)
- [ALIX 2018] K. ALIX *et al.* - *Phys. Rev. B*, Vol.97, (2018), No.10, S. 104102
- [AL-MUFACHI 2015] N.V. AL-MUFACHI *et al.* - *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.47, (2015), S. 540–551
- [ANISIMKIN 1995] V.I. ANISIMKIN *et al.*, (1995). *Elastic properties of thin-film palladium for surface acoustic wave (SAW) sensors.* Sens. Actuators B Chem., The workshop on new developments in semiconducting gas sensors 23, 203–208.
- [ATTOUCHI 2014] F. ATTOUCHI - *Study by EELS of helium nanobubbles and gold-silver nanoparticles (Au@Ag)*, University Paris South - Paris XI, PhD thesis, (2014)
- [BADDELEY 2016] BADDELEY *et al.* - *Spatial point patterns: methodology and applications with R*, Champan & Hall/CRC Interdisciplinary Statistics Series. Boca Raton; London; New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, (2016), 00904, ISBN 978-1-4822-1020-0
- [BANJAK 2018] H. BANJAK *et al.* - *Ultramicroscopy*, Vol.189, (2018), p. 109-123
- [BEYGELZIMER 2019] BEYGELZIMER *et al.* - *Cover tree, ANN library 1.1.2. For the KD-tree approach, FNN: Fast Nearest Neighbor Search*, Algorithms and Applications, (2019) — 00089
- [BLACKMUR 2018] M. BLACKMUR *et al.* - *Scr. Mater.*, Vol.152, (2018), p. 102-106
- [BLOEMBERGEN 1948] N. BLOEMBERGEN *et al.* - *Phys. Rev.*, Vol.73, (1948), No.7, p. 679-712
- [BOHMOLDT 1967] BOHMOLDT, WICKE - *Z. Für Phys. Chem.*, Vol.56, (1967), No.3_4, S. 133–154
- [BOLTE 2006] S. BOLTE, F. CORDELIÈRES - *J. Microsc.*, Vol.224, (2006), No.3, p. 213-232
- [BOUDIER 2000] T. BOUDIER - Plugin ABsnake, (2000), URL imagejdocu.tudor.lu/_media/plugin/segmentation/active_contour/absnake.pdf
- [BOWMAN 1977] R.BOWMAN, A. ATTALLA - *Phys. Rev. B*, Vol.16, (1977), No.5, S. 1828–1843
- [BRASS 1998] A.M. BRASS, J. CHENE - *Mater. Sci. Eng. A*, Vol.242, (1998), S.210–221
- [CASTLE 2007] M. CASTLE, KELLER JANICE - *Plugin Rolling Ball Background Subtraction: Mental Health Research Institute* University of Michigan, (2007)
- [CEROFOLINI 2000] G.CEROFOLINI - *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, Vol.27, (2000), No.1–2, S. 1–52
- [CHEN 2015] Y.Z. CHEN *et al.* - *Scr. Mater.*, Vol.98, (2015), S.48–51.
- [CHENG 2018] G. HUANG *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.499, (2018), S. 490–495
- [COLLIEX 1998] C. COLLIEX - *La microscopie électronique, Que Sais-je ?* Presses Universitaires de France, (1998), ISBN 2-13-048665-7

- [COLLINS 2017] S.M. COLLINS, P.A. MIDGLEY - *Ultramicroscopy*, Ondrej Krivanek: A research life in EELS and aberration corrected STEM., Vol.180, (2017), p. 133-141
- [COPPOLA 2004] M. KLIMIANKOU *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Proceedings of the 11th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-11)., Vol.329–333, (2004), S. 1057–1061
- [CORDELIÈRES 2005] F. CORDELIÈRES - ImageJ documentation wiki webpage. URL https://imagejdocu.tudor.lu/doku.php?id=plugin:analysis:3d_object_counter:start
- [COWGILL 2004] D.F. COWGILL, *Helium nano-bubble evolution in aging metal tritides*: Sandia Report, (2004)
- [DAS 2014] N.K. DAS *et al.* - *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, Vol.470, Royal Society (2014), No.2171, S. 20140357
- [DAVID 2013] J. DAVID - *Étude des mécanismes de réduction carbothermique d'oxydes métalliques du groupe IV par MET : Apport de précurseurs de type polymères de coordination*, (2013)
- [DAVID 2014] M.L. DAVID *et al.* - *J. Appl. Phys.*, Vol.115, (2014), No.12, S. 123508
- [DÉRÈS 2017] J. DÉRÈS *et al.* - *Phys. Rev. B*, Vol.96, (2017), No.1, S. 014110
- [DONNELLY 1991] S.E. DONNELLY, J.H. EVANS *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, Plenum Press. 279, (1991)
- [DUBOST 1991] B. DUBOST, P. SAINFORT, *Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium*, Techniques de l'Ingénieur (Nr. M240 v1), (1991)
- [EGERTON 1996] R.F. EGERTON - *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* Second Edition. Plenum., (1996)
- [EL-ATWANI 2017] O. EL-ATWANI *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.484, (2017), S. 236–244
- [EMIG 1992] J.A. EMIG *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.187, (1992), S.209–214.
- [FABRE 2005] A. FABRE *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.342, (2005), S.101–107
- [FABRE 2003] A. FABRE *et al.* - *J. Alloys Compd*, Vol.356–357, (2003), Proceedings of the Eighth International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2002), S.372–376
- [FOILES 2001] S.M. FOILES, I.J. HOYT *Sandia International Laboratories*, Sandia International Laboratories (2001)
- [FRÉCHARD 2009] S. FRÉCHARD *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.393, (2009), No.1, p. 102-107
- [GATAN 2020] GATAN - EELS-info. URL <https://eels.info/about/overview>. - Consulté le 2018-12-12. — EELS-info
- [GOOD 1992] S.H. GOODS, S.E. GUTHRIE - *Scr. Metall. Mater.*, Vol.26, (1992), S.561–565.
- [GOURGES-LORENZON 2002] GOURGES-LORENZON A.F., *Durcissement par précipitation : Mécanismes Généraux*, (2002)
- [GRAHAM 1866] GRAHAM - *Lond. Chem. News*, Vol.351, (1866), S. 39–41

- [GUI 2013] L. GUI *et al.* - *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, Vol.23, (2013), No.5, S. 459–463
- [GUPTA 2002] R.P. GUPTA, M. GUPTA - *Phys. Rev. B*, Vol.66, (2002), S.014105.
- [HABERFEHLNER 2014] G. HABERFEHLNER *et al.* - *Nanoscale*, Vol.6, The Royal Society of Chemistry (2014), No.23, p. 14563-14569
- [HAYASHIDA 2016] HAYASHIDA MISA, MALAC MAREK - *Micron*, Vol.91, (2016), p. 49-74
- [IMAGEJ 2008] IMAGEJ, R.W. - *Natl Inst Ment Health Bethesda Md USA* (2008)
- [IWAOKA 2016] H. IWAOKA *et al.* - *Acta Mater.*, Vol.107, (2016), S. 168–177
- [JIMENEZ 2008] G. JIMENEZ *et al.* - *Scr. Mater.*, Vol.59, (2008), S.870–873.
- [KIKINIS 2014] R.KIKINIS *et al.* - *3D Slicer: A Platform for Subject-Specific Image Analysis, Visualization, and Clinical Support*. In: JOLESZ, F. A. (éd.): *Intraoperative Imaging and Image-Guided Therapy*. New York, NY: Springer, (2014), ISBN 978-1-4614-7657-3, p. 277-289
- [KNOWLES 2017] J.P. KNOWLES *et al.* - *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol.42, (2017), S.22605–22609.
- [KRENN 2004] C.R. KRENN - *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, Vol.12, (2004), No.4, S. S415
- [LACROIX 2018] B. LACROIX *et al.* - *Micron*, Vol.108, (2018), S. 49–54
- [LANDESMAN 1970] LANDESMAN - *Propriétés de l'hélium solide : propriétés générales et résonance magnétique dans l'hélium trois*, Journal de Physique Colloques (Nr. 31), (1970)
- [LÄSSER 1987] R. LÄSSER - *J. Common Met.*, Vol.131, (1987), S.263–273
- [LÄSSER 1989] R. LÄSSER - *Tritium and Helium-3 in Metals*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, (1989), ISBN 978-3-642-73510-3
- [LÄSSER 1987] R. LÄSSER, G.L. POWELL - *J. Common Met.*, Vol.130, (1987), S.387–394.
- [LE TOULLEC 1989] LE TOULLEC *et al.* - *Phys. Rev. B*, Vol.40, (1989), No.4, p. 2368-2378
- [LIANG 2015] L. LIANG *et al.* - *J. Alloys Compd., Supplement Issue: Proceedings from the 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications*, 2014 (MH2014)., Vol.645, (2015), S. S166–S169
- [LIU 2017] M. LIU *et al.* - *J. Alloys Compd.*, Vol.704, (2017), S.742–747
- [LIU 2018] M. LIU *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.510, (2018), S. 149–155
- [LOUBEYRE 1993] LOUBEYRE P. *et al.* - *Phys. Rev. Lett.*, Vol.71, American Physical Society (1993), No.14, p. 2272-2275
- [MAELAND 1964] A.MAELAND, T.B. FLANAGAN - *J. Phys. Chem.*, Vol.68, (1964), No.6, S. 1419–1426
- [MAGAT 2008] J. MAGAT - *Apport de l'imagerie par résonance magnétique nucléaire dans l'étude des mécanismes de structuration des matériaux cimentaires*, Ecole des Ponts ParisTech, (2008)
- [MAIGNE 2010] A. MAIGNE, GATAN Microscopy Analysis. URL <https://microscopy-analysis.com/editorials/editorial-listings/how-optimize-your-eels-experiments-adjusting-collection-angle-your>. - Consulté le 2019-04-20

- [MAJOROWSKI 1982] S. MAJOROWSKI, B. BARANOWSKI - *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.43, (1982), No.12, S. 1119–1127
- [MANOLATOS 1995] P. MANOLATOS *et al.* - *Corros. Sci.*, Vol.37, (1995), No.11, S. 1797–1807
- [MCCONVILLE 1994] G.T. MCCONVILLE *et al.* - *Tech. Publ.*, Ed. Sandra P. Arthur., Vol.MLM–3799, (1994)
- [MEIJERING 2015] E. MEIJERING - TransformJ - plugin. URL <https://github.com/imagescience/TransformJ/>
- [MESSAOUDI 2007] C. MESSAOUDI *et al.* - *BMC Bioinformatics*, Vol.8, (2007), No.1, p. 288,
- [MIAO 2016] J. MIAO *et al.* - *Science*, Vol.353, (2016), No.6306
- [MIDGLEY 2003] P. MIDGLEY, M. WEYLAND - *Ultramicroscopy, Proceedings of the International Workshop on Strategies and Advances in Atomic Level Spectroscopy and Analysis.*, Vol.96, (2003), No.3, p. 413-431
- [MONTHEILLET 2008] F. MONTHEILLET *et al.* - *Mater. Sci. Eng. A*, Vol.494, (2008), S.407-415, TMS Annual Meeting 2007, Orlando Florida
- [MOYSAN 2001] I. MOYSAN - *Application des solutions solides à base de palladium, platine et rhodium au stockage solide des isotopes de l'hydrogène : structure électronique, stabilité sous hydrogène et vieillissement sous tritium*, thèse de l'Université de Bourgogne, Université de Bourgogne (2001)
- [OLLION 2013] J. OLLION *et al.* - *Bioinformatics*, Vol.29, (2013), No.14, p. 1840-1841
- [OXFORD] OXFORD Oxford NMR-spectrometer, URL http://www.labis.pl/resources/image/2015/karty/oxford/Spectrostat_NMR.pdf
- [PHILIPPS 1982] V. PHILIPPS *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.107, (1982), S.271–279.
- [RAJARAMAN 1996] R. RAJARAMAN *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.231, (1996), No.1, S. 55–62
- [REIMER 1993] L. REIMER - *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Springer series in optical sciences. 3, Berlin: Springer, (1993), ISBN 978-3-540-56849-0
- [RSTUDIO TEAM 2015] RStudio: Integrated development environment for r. Boston, MA, (2015). — 00048 tex.organization: RStudio, Inc.; <http://web.archive.org/web/20200513150708/https://rstudio.com/>
- [ROIBAN 2010] L. ROIBAN - *Tomographie électronique analytique : développement de la cartographie chimique 3D à l'échelle du nanomètre et applications aux catalyseurs inhomogènes*, Université de Strasbourg, (2010)
- [SANDEEP 2017] K.C. SANDEEP *et al.* - *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol., (2017), 0360-3199
- [SCHROEDER 1985] H. SCHROEDER *et al.* - *Nucl. Eng. Des. Fusion*, Vol.2, (1985), S.65–95
- [SEGARD 2010] M. SEGARD, *Vieillissement du tritium de palladium : caractérisation mécanique, état de l'hélium et modélisation*, Ecole Nationale Supérieure des Mines Saint Etienne, (2010)
- [SEGARD 2012] M. SEGARD *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.420, (2012), No.1, S. 388–395
- [SEYMOUR 1975] E.F. SEYMOUR *et al.* - *Phys. Rev. Lett.*, Vol.35, American Physical Society (1975), No.3, S. 165–167

- [SHANAHAN 2007] K.L. SHANAHAN, J.S. HOLDER - *J. Alloys Compd., Proceedings of the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2006)*, Vol.446–447, (2007), S. 670–675
- [« SLICER » 2010] Logiciel Slicer, (2010), URL <https://www.slicer.org/>
- [SNOW 2008] C.S. SNOW *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.374, (2008), S.147–157.
- [SPULAK 1987] R.G. SPULAK - *J. Common Met.*, Vol.132, (1987), No.2, S. 17–20
- [TAVERNA 2008] D. TAVERNA *et al.* - *Phys. Rev. Lett.*, Vol.100, (2008), S.035301
- [THIÉBAUT 1996] S. THIÉBAUT - *Influence de la durée de stockage sur les propriétés thermodynamiques, structurales et microstructurales des systèmes Pd(100-(x+y))Pt(x)Rh(y)-T2(D2)*, Thèse de l'Université Paris VI, (1996)
- [THIÉBAUT 2000] S. THIÉBAUT *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, vol.277, (2000), s.217–225.
- [THIÉBAUT 2007] S. THIÉBAUT *et al.* - *J. Alloys Compd.*, Vol.446–447, (2007), S.660–669, *Proceedings of the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2006)*
- [THIÉBAUT 1998] S. THIÉBAUT *et al.* - *Phys. Rev. B*, Vol.57, (1998), No.17, S. 10379–10387
- [THOMAS 1983] G.J. THOMAS, J.M. MINTZ - *J. Nucl. Mater.*, Vol.116, (1983), S.336–338.
- [TRINKAUS 1983] TRINKAUS - *Radiat. Eff.*, Vol.78, (1983), p. 189–211
- [TRINKAUS 2006] H. TRINKAUS, (2006), Energetics and formation kinetics of helium bubbles in metals, *Radiat. Eff.*, 78, 189–211.
- [TROCELLIER 2014] P. TROCELLIER *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.445, (2014), No.1, S. 128–142
- [URBAN 2008] K.W. URBAN - *Science*, Vol.321, (2008), No.5888, p. 506–510
- [VÖLKL 1971] J. VÖLKL *et al.* - *Z. Für Naturforschung A*, Vol.26, (1971), No.5, S. 922–923
- [WALSH 2000] C.A. WALSH *et al.* - *Philos. Mag. A*, Vol.80, (2000), S.1507–1543.
- [WANG 2011] L. WANG *et al.* - *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, Vol.269, (2011), S.1689–1692.
- [WANG 2011] L. WANG *et al.* - *Journal of Materials Research*, Vol.26, (2011), No3
- [WANG 2009] L. WANG *et al.* - *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, Vol.267, (2009), S.3185–3188.
- [WEI 2013] C. WEI *et al.* - *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol.38, (2013), S.16485–16494
- [WILLIAMS 1996] WILLIAMS B. DAVID, CARTER C. BARRY - *Transmission Electron Microscopy - Imaging*, Springer: Springer, (1996)
- [WILSON 1981] W.D. WILSON *et al.* - *Phys. Rev. B*, Vol.24, (1981), S.5616
- [XIA 2006] J. XIA *et al.* - *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol.16, (2006), S.804–807
- [YANG 2006] J. YANG *et al.* - *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol.29, (2006), S. 190–193

[YANG 2016] X. YANG *et al.* - *Comput. Mater. Sci.*, Vol.111, (2016), S.190–196.

[ZENG 2009] X. ZENG *et al.* - *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, Vol.267, (2009), S.3037–3040.

[ZHANG 2012] Z. ZHANG *et al.* - *J. Nucl. Mater.*, Vol.424, (2012), No.1, S. 216–219

[ZHOU 2014] X.S. ZHOU *et al.* - *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol.39, (2014), No.35, S. 20062–20071

[ZHOU 2008] X.W. ZHOU *et al.* - *J. Mater. Res.*, Vol.23, (2008), No.3, S. 704–718

[ZHU 2008] H.Z. ZHU *et al.* - *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 33, (2008), S.1890–1896

ANNEXE 1 : DISTRIBUTION DE TAILLES DES BULLES

Il a été choisi pour ce manuscrit de présenter les tailles des bulles d'hélium-3, mesurées en tomographie électronique, par des distributions de diamètres (voir chapitre 3). Ce n'est pas la seule façon de rendre compte des résultats. Compte-tenu de l'impact important sur le gonflement (et donc le volume des bulles) qu'engendre l'augmentation, pourtant modérée, du diamètre des bulles, il a été envisagé de présenter ces mesures sous forme de volume.

Pour la tomographie électronique, le plugin de mesure 3D fournit le volume des bulles qui est ensuite converti en diamètre (calcul d'un diamètre équivalent à une sphère). La représentation en volume permet, pour les résultats de tomographie de s'affranchir d'une étape de calcul. À l'inverse, en MET le diamètre des bulles est directement mesuré et la représentation en volume nécessiterait une conversion des mesures en volume (ajout d'une hypothèse et d'une étape de calcul).

Finalement, la représentation en volume est plus difficilement compréhensible car nous disposons de moins de repères immédiats en 3D qu'en 2D. Les résultats sont alors moins clairs à la lecture. Par ailleurs, il devient impossible de comparer les mesures de tomographie à celles de MET. Notre choix pour le manuscrit c'est donc porté sur une représentation en diamètre.

Nous proposons dans cette annexe une comparaison des deux représentations (diamètre/volume) afin de mettre en évidence, de façon différente, l'augmentation de la taille des bulles avec le vieillissement.

REPRÉSENTATION EN DIAMÈTRE

Les tailles des bulles ont été mesurées par tomographie électronique. Les distributions des diamètres des bulles pour deux échantillons vieillis sont présentées sur la figure 22.

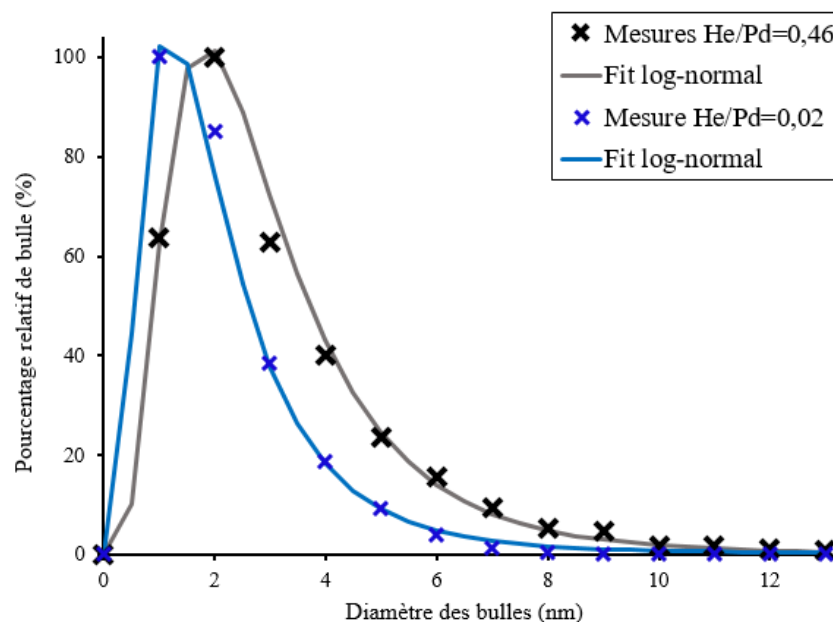


Figure 22 – Distribution des diamètres des bulles mesurées par tomographie électronique sur deux échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans ($0,02 < \text{He/Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$).

Pour l'échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,02$, le maximum de la distribution est atteint pour un diamètre de 1,0 nm et la largeur à mi-hauteur est de 2,0 nm. Pour l'échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$, le maximum de la distribution est atteint pour un diamètre de 2,0 nm et la largeur à mi-hauteur est de 2,5 nm.

REPRÉSENTATION EN VOLUME

Les tailles des bulles ont été mesurées par tomographie électronique. Les distributions des volumes des bulles pour deux échantillons de palladium vieillis sont présentées sur la figure 23.

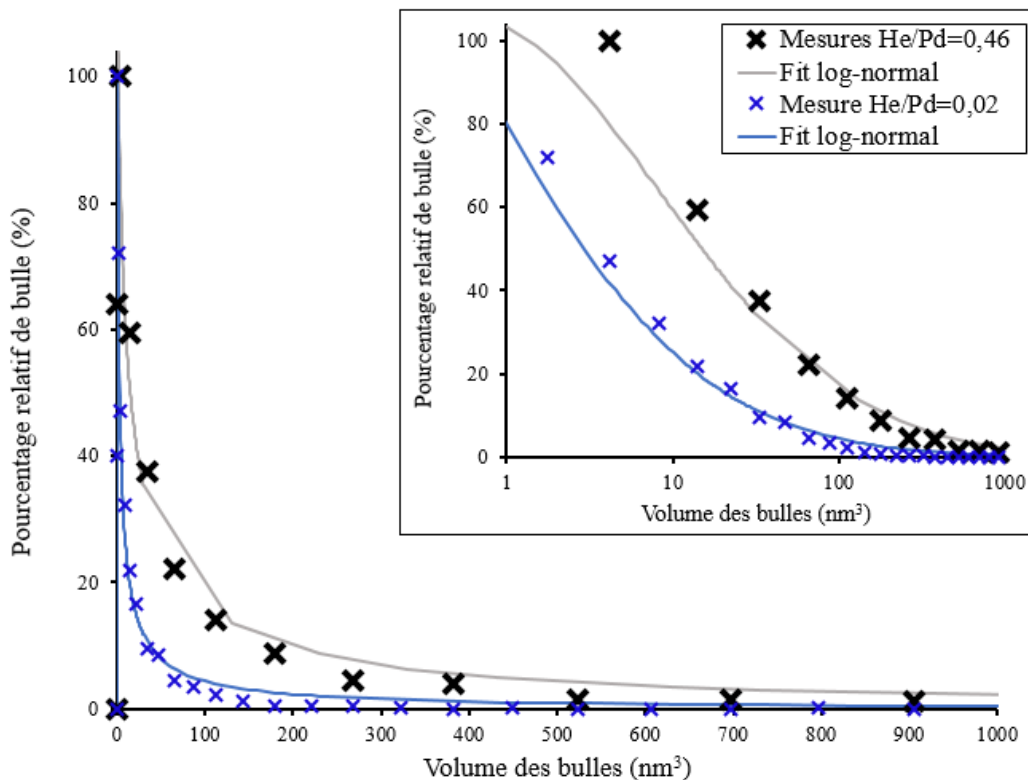


Figure 23 – Distribution des volumes des bulles mesurées par tomographie électronique sur deux échantillons de palladium vieillis sous tritium entre 6 mois et 26 ans ($0,02 < \text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}} < 0,46$). L'encadré présente la même distribution en échelle logarithmique.

Pour l'échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,02$, le maximum de la distribution est atteint pour un volume de $0,5 \text{ nm}^3$ et la largeur à mi-hauteur est de $2,5 \text{ nm}^3$. Pour l'échantillon $\text{He}/\text{Pd}_{\text{théorique}}=0,46$, le maximum de la distribution est atteint pour un volume de $0,5 \text{ nm}^3$ et la largeur à mi-hauteur est de $14,0 \text{ nm}^3$.

La représentation de la distribution de tailles des bulles en volume gomme la différence de maximum de distribution mais permet de mieux visualiser l'augmentation de la largeur de distribution. La représentation avec une échelle logarithmique en abscisse permet de valoriser l'élargissement de la distribution.

ANNEXE 2 : PROGRAMME DE CARTOGRAPHIE EN EELS

L'analyse des données obtenues en spectroscopie EELS nécessite de convertir les différentes cartographies obtenues en cartographie de la densité surfacique d'hélium-3 (voir chapitre 4). Ce calcul est basé sur l'équation suivante [WALSH u. a. 2000] :

$$n_{He} = \frac{I_{He}}{I_{ZLP} \sigma_{He} h}$$

où I_{He} représente le signal intégré de l'hélium, I_{ZLP} est l'aire du pic élastique, σ_{He} est la section efficace d'interaction de l'hélium et h est l'épaisseur de l'échantillon traversé.

Ainsi, l'intégration du pic d'hélium (22-25 eV) et du pic élastique (-5-5 eV), permettent avec la section efficace de calculer la densité surfacique. Ces étapes de post-traitement sont rappelées sur figure 24 :

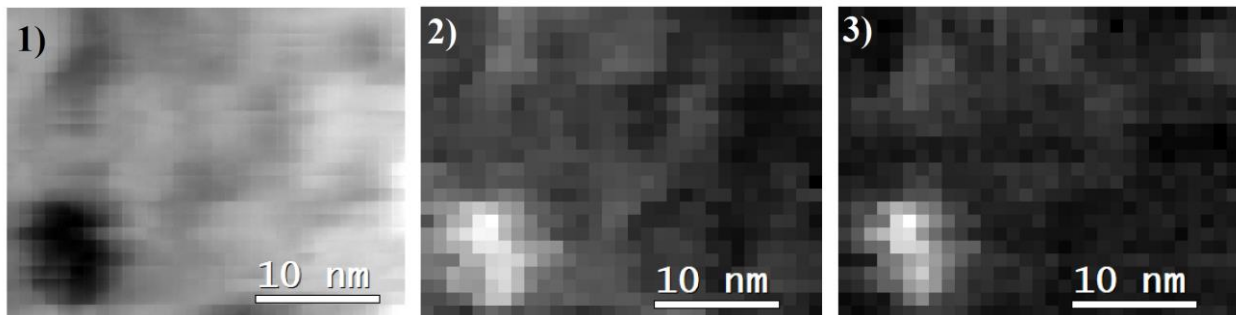


Figure 24 – 1) Image HAADF d'un échantillon de poudre de palladium vieilli 8,5 ans sous tritium 2) Cartographie EELS du signal entre [-5 ;5] eV et 3) Cartographie EELS du signal entre [22 ;25] eV.

Ce traitement est appliqué à chaque pixel du spectre-image et conduit, grâce au script présenté ci-dessous, à l'obtention une cartographie de la densité d'hélium-3.

Script développé pour le logiciel Digital Micrograph© :

```
image He, ZLP, n
number cross_section
number channels=1024
//select images
string title = "Image Selection Dialog"
string prompt = "Please select two images."
string label_He = "Helium map : "
string label_ZLP = "ZLP map : "
if( !GetTwoLabeledImagesWithPrompt( prompt, title, label_He, He, label_ZLP, ZLP ) )
  Throw( "User pressed cancel." )
//select cross section value in nm²
GetNumber("Please enter cross section value in nm2:",0.000001,cross_section)
```

```

n:=He.imageClone()
n.SetName("Helium density map in He/nm2")
//density result in He/nm2
n=(He)/(ZLP*cross_section)
n.ShowImage()

```

Le script présenté permet d'associer les cartographies de l'intégration du pic d'hélium-3 (« *helium map* ») de l'intégration du pic élastique (« *ZLP map* ») et la section efficace d'interaction (« *cross-section* ») pour calculer la cartographie de densité surfacique d'hélium-3. Un exemple est illustré sur la figure 25 :

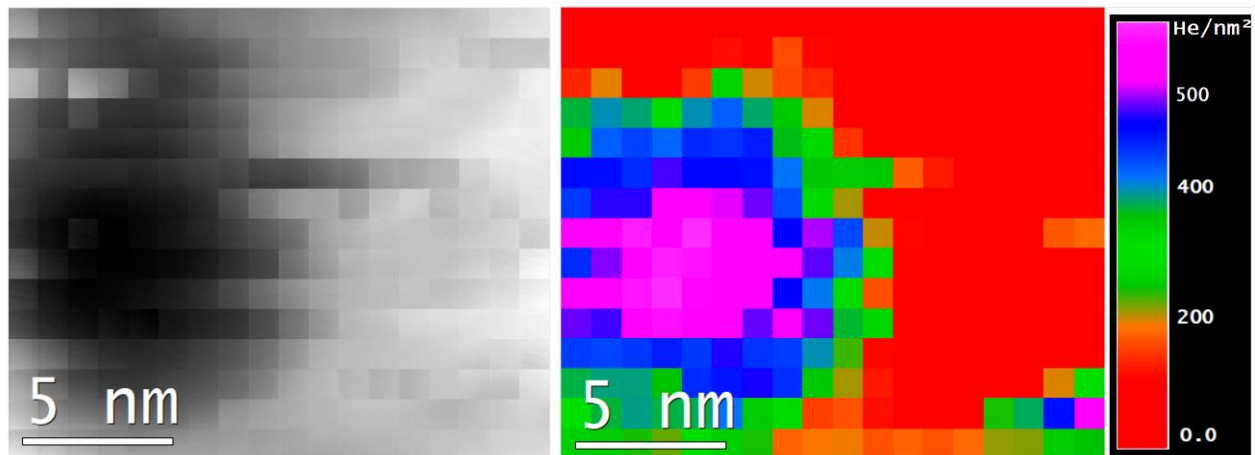


Figure 25 – Image HAADF (gauche) et cartographie de la densité surfacique d'hélium-3 (droite) d'une bulles d'hélium-3 dans un échantillon de poudre de palladium vieilli 26 ans sous tritium.

La bulle de la figure 25 présente une densité surfacique moyenne de 400 He/nm^2 , soit une densité volumique d'hélium-3 de 70 He/nm^3 .

