

# Etude Raman in-situ des processus d'endommagement et d'altération radiolytique d' $\text{UO}_2$

G. Guimbretière<sup>1</sup>, A. Canizarès<sup>1</sup>, F. Duval<sup>1</sup>, L. Desgranges<sup>2</sup>, R. Caraballo<sup>3</sup>, C. Jégou<sup>3</sup>,  
O.A. Maslova<sup>1</sup>, M. R. Ammar<sup>1</sup>, Y. A. Tobon<sup>1</sup>, N. Raimboux<sup>1</sup>, C. Corbel<sup>1,4</sup>, R. Omnée<sup>1</sup>,  
P. Desgardin<sup>1</sup>, N. Clavier<sup>5</sup>, N. Dacheux<sup>5</sup> M.F. Barthe<sup>1</sup>, P. Simon<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> CNRS UPR 3079, Conditions Extrêmes et Matériaux – Hautes Température et irradiation,  
45071 Orléans Cedex 2, et université d'Orléans, 45067 Orléans Cedex2

<sup>2</sup> CEA/DEN/DEC Bat 352 Cadarache, 13108 Saint Paul les Durance

<sup>3</sup> CEA/DEN/MAR/DTCD/SECM, Marcoule F-30207 Bagnols sur Céze

<sup>4</sup> CNRS –CEA –Ecole Polytechnique UMR 7642, Laboratoire des Solides Irradiés, F-91128 Palaiseau

<sup>5</sup> ICSM - BP 17171, 30207 Bagnols sur Céze

# Motivations

## Outil Raman pour la caractérisation des oxydes d'actinides (U, Th, Pu, O)

- ➔ Raman « chaud » @ ATALANTE (CEA Marcoule)
- ➔ Couplage Raman /cyclotron @ CEMHTI (CNRS Orléans)
- ➔ Cartographie Raman et hautes températures @ CEMHTI (CNRS Orléans)

## Processus physico-chimique à l'origine de la mobilité de l'uranium dans la géosphère ?

### ➔ Uranium naturellement présent sur la Terre

- 4  $10^7$  t sous forme de minerais
- 5  $10^{12}$  t dans les océans

### ➔ Dissémination par les activités humaines

- Stockage géologique de déchets radioactifs
- Usage militaire: uranium appauvri comme blindage de projectiles ...
- Accident nucléaire

$UO_2$  : Simulation des effets d'une auto-irradiation  $\alpha$  bas flux et longue durée par une irradiation  $He^{2+}$  externe cyclotron haut flux et courte durée.

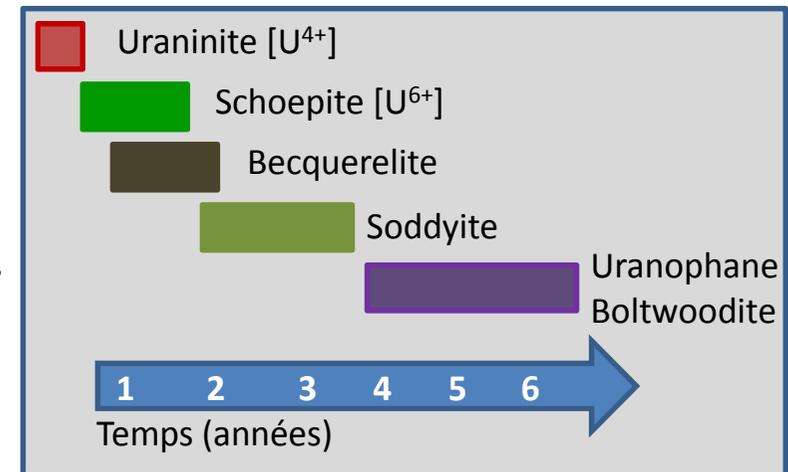
➔ Environnement liquide – Environnement gazeux.

*D. Wronkiewicz.*

*J. Nucl. Mater. (1996)*

*M. Amme et al.*

*J. Nucl. Mater. (2002)*



Minéraux formés par altération d' $UO_2$

➔ Mesures spectroscopiques complexes

- **Spectroscopie Raman et applications**
- **UO<sub>2</sub> et Raman**
- **Caractérisation Raman in-situ de l'évolution d'une interface solide/liquide ou solide/gaz sous irradiation ionique externe**
  - (i) Instrumentation**
  - (ii) Etude du système UO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O sous irradiation He<sup>2+</sup>**
  - (iii) Etude du système UO<sub>2</sub>/Ar sous irradiation He<sup>2+</sup>**
- **Conclusion et perspectives**

# Spectroscopie Raman et applications

## Effet Raman :

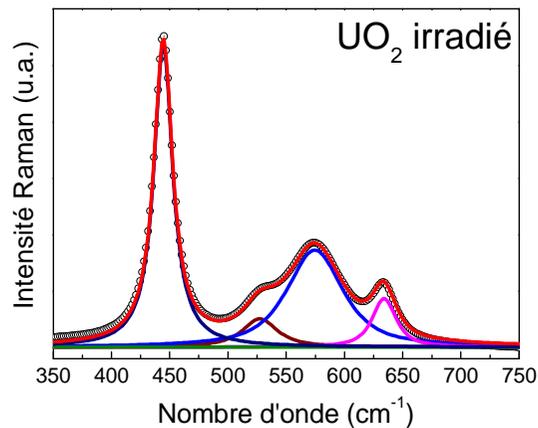
Diffusion inélastique de la lumière par les liaisons interatomiques (vibrateurs isolés dans les molécules, phonons dans les solides)

### Applications

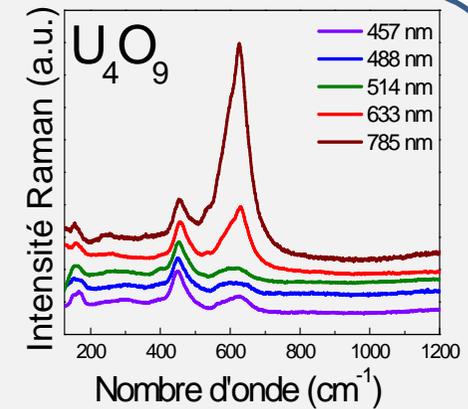
- Sonde la structure de la matière et sa dynamique
- Sonde la composition de l'échantillon

### Traitement des données

- Spectres  $\equiv$  Somme des signatures spectrales des vibrateurs (modèle lorentzien)



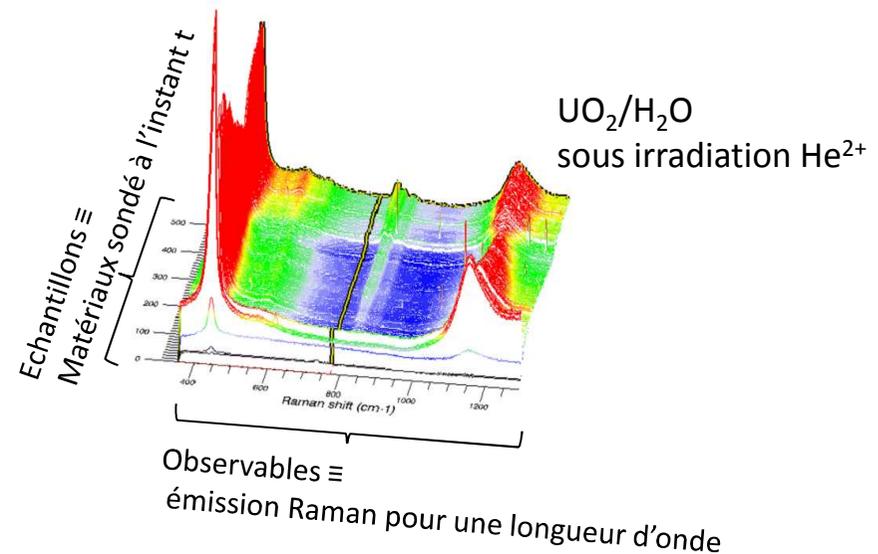
Les oxyde d'actinides  présentent des effets de résonance



→ laser 633 nm

L. Desgranges et al.  
J. Raman Spectros. (2012)

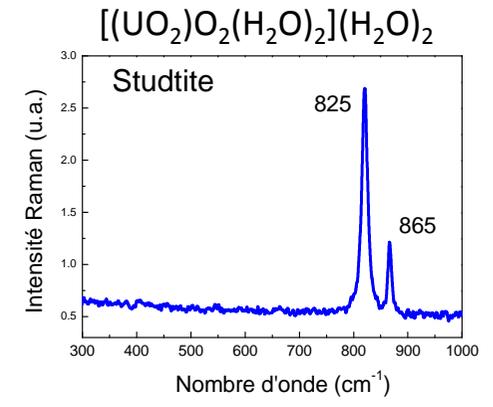
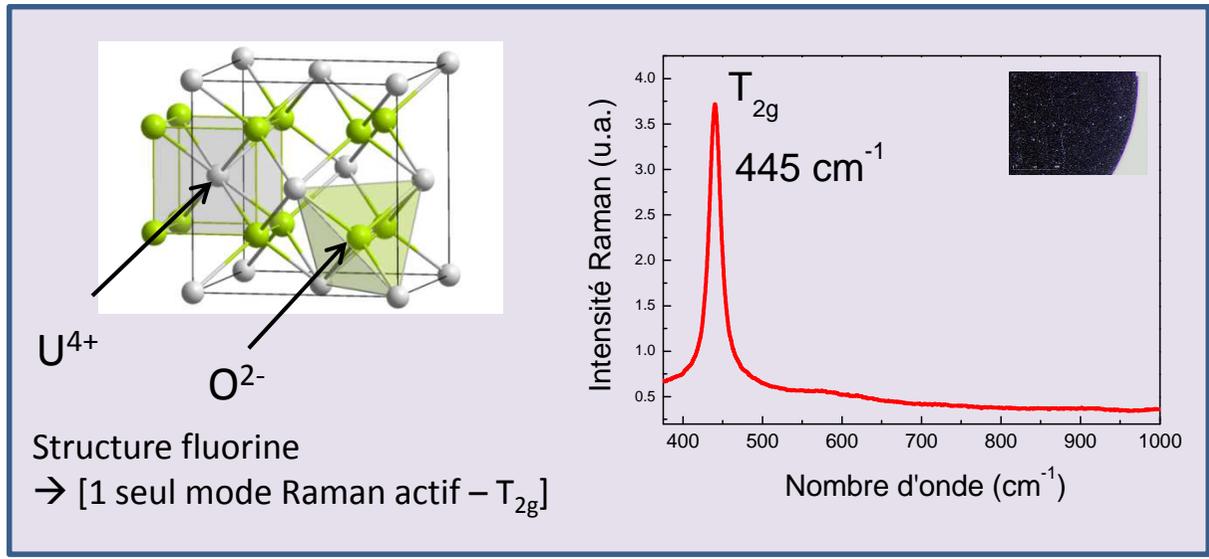
- Données multivariées: Spectres  $\equiv$  Somme des signatures spectrales des processus physico-chimiques. (Séparation de sources)



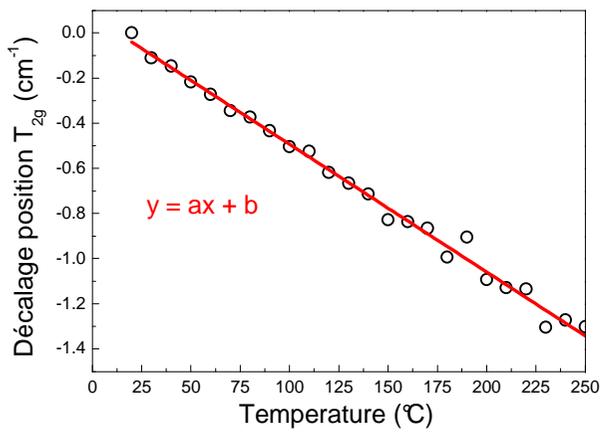
# Plan de l'exposé

- Spectroscopie Raman et applications
- **UO<sub>2</sub> et Raman**
- Caractérisation Raman in-situ de l'évolution d'une interface solide/liquide , solide/gaz sous irradiation ionique
  - (i) Instrumentation
  - (ii) Etude du système UO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O sous irradiation He<sup>2+</sup>
  - (iii) Etude du système UO<sub>2</sub>/Ar sous irradiation He<sup>2+</sup>
- Conclusion et perspectives

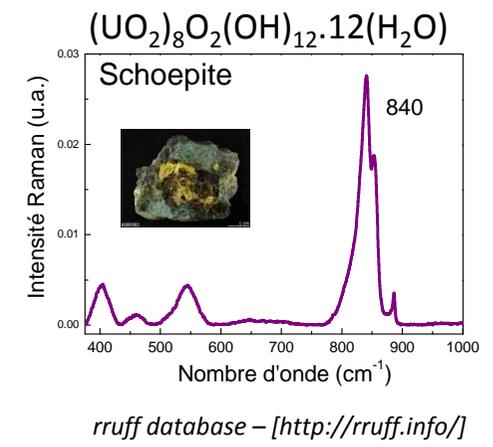
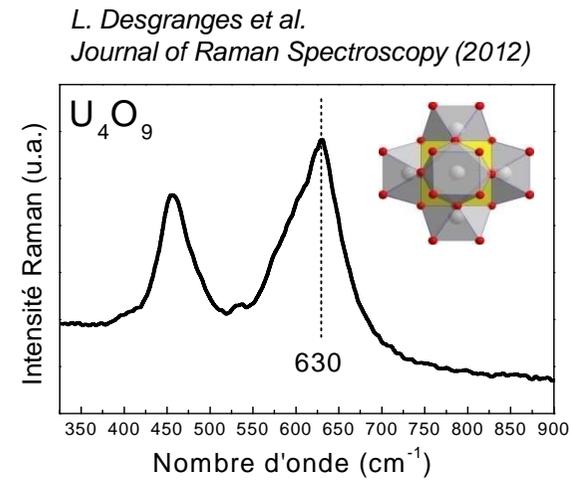
# Signatures Raman des Phases Pures



Température



Oxydation

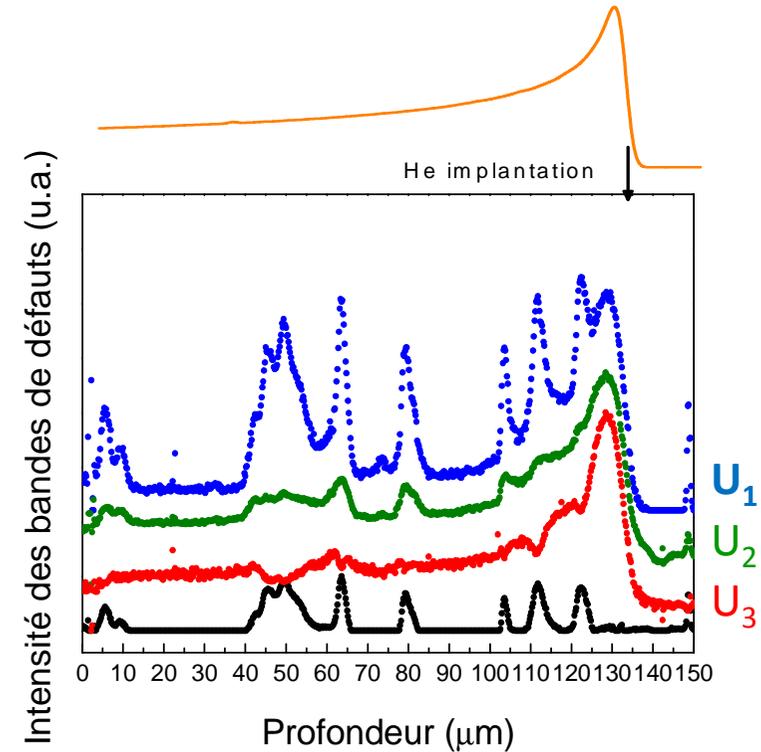
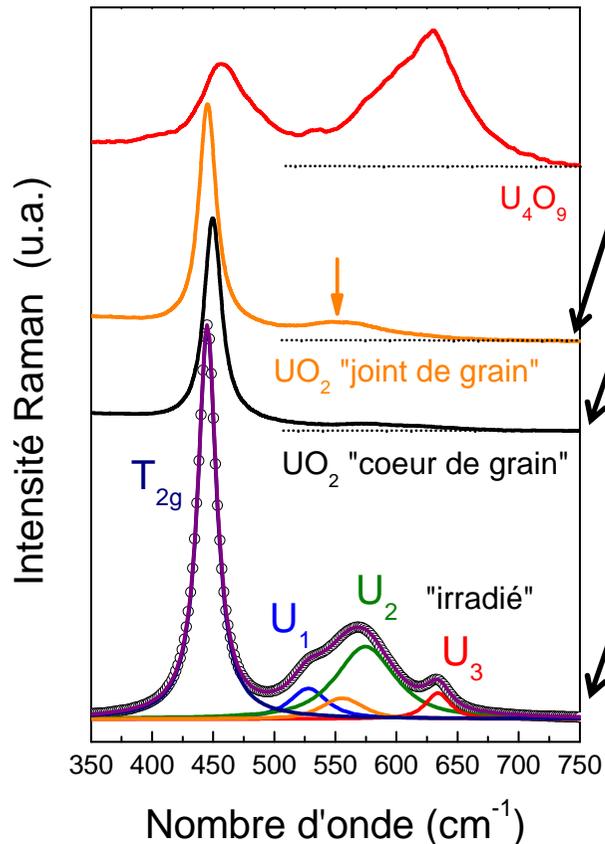
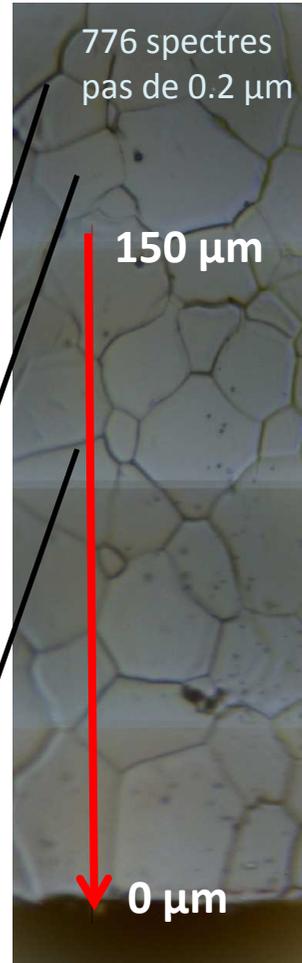
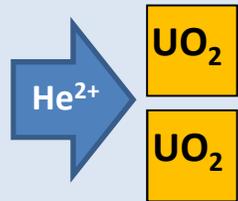


# Identification des signatures Raman d'UO<sub>2</sub> irradié

He<sup>2+</sup> - 25MeV -  
2h - 1.6 e<sup>16</sup> He/cm<sup>2</sup>

G. Guimbretière, et al., *Applied Physics Letters* (2012).

## Cartographie Raman *post-mortem*



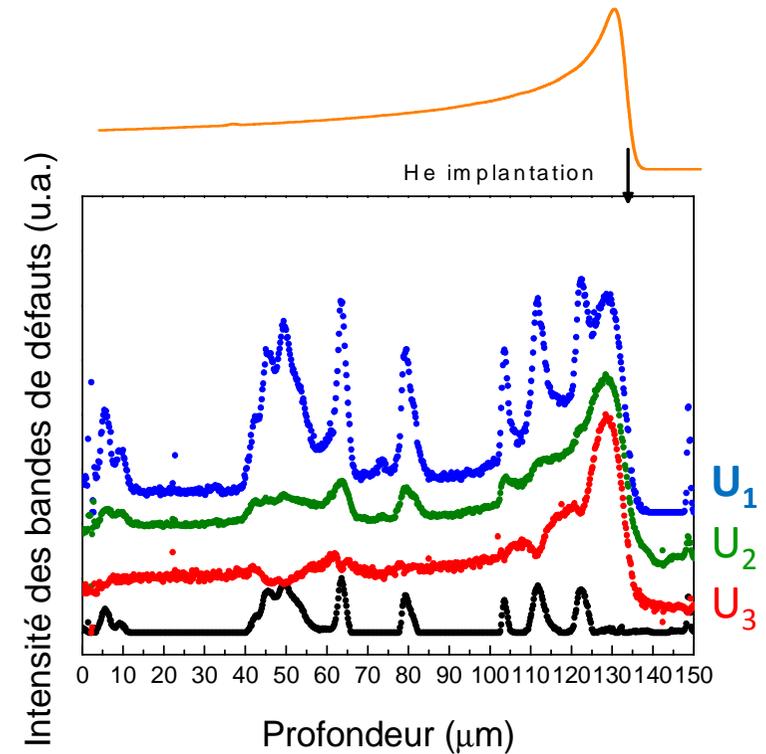
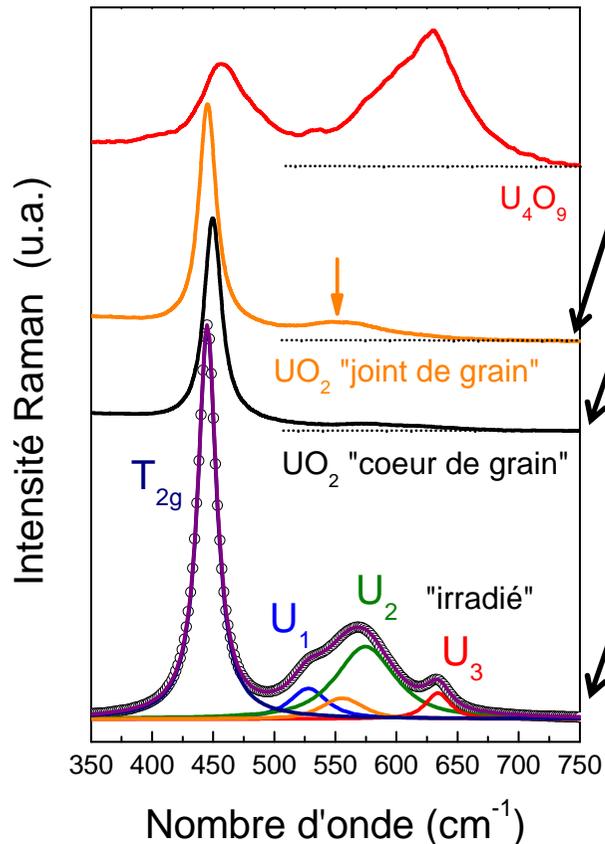
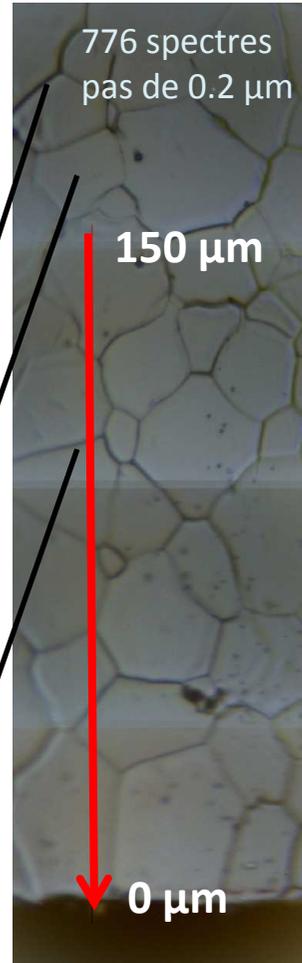
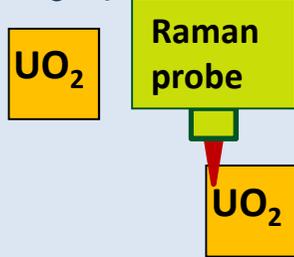
- ➔ Apparition d'un massifs de bandes de défauts avec l'irradiation
- U<sub>3</sub> (630 cm<sup>-1</sup>) : sur-stoichiométrie UO<sub>2+x</sub> locale [cuboctaèdre]
- U<sub>2</sub> (575 cm<sup>-1</sup>) : mode IR activé par désordre
- U<sub>1</sub>(530 cm<sup>-1</sup>) : sous-stoichiométrie locale

# Identification des signatures Raman d'UO<sub>2</sub> irradié

He<sup>2+</sup> - 25MeV -  
2h - 1.6 e<sup>16</sup> He/cm<sup>2</sup>

G. Guimbretière, et al., *Applied Physics Letters* (2012).

## Cartographie Raman post-mortem



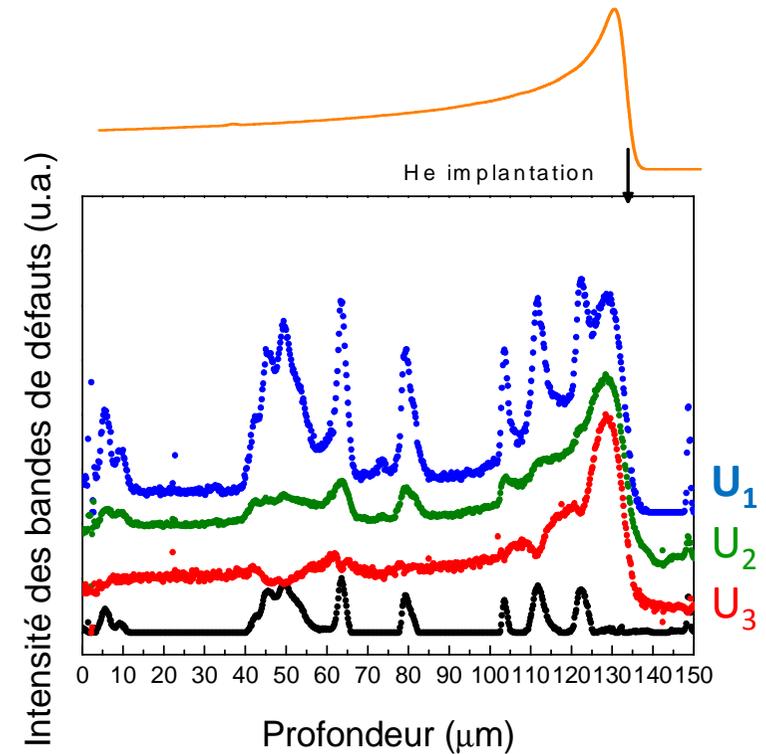
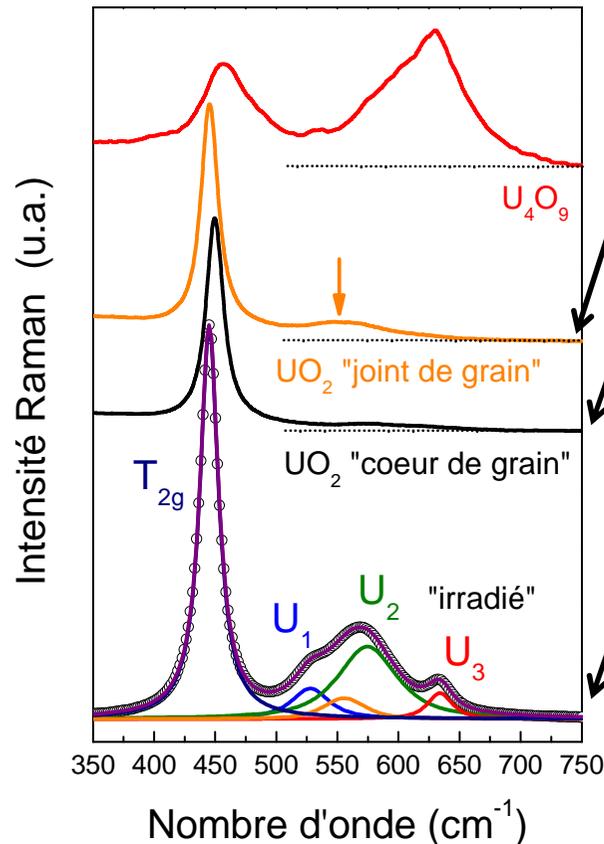
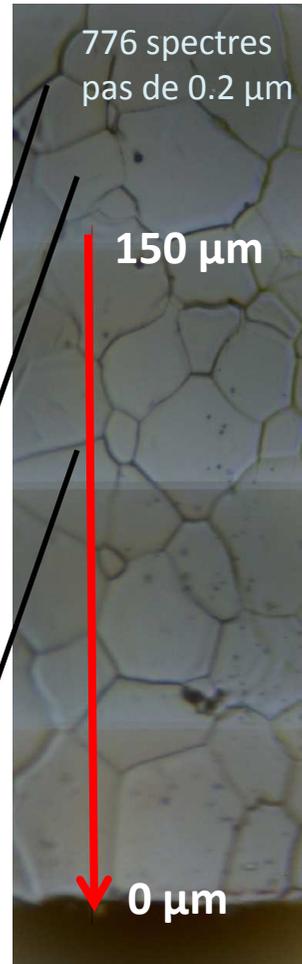
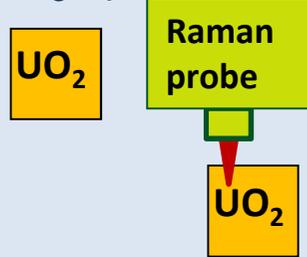
- ➔ Apparition d'un massifs de bandes de défauts avec l'irradiation
- U<sub>3</sub> (630 cm<sup>-1</sup>) : sur-stoichiométrie UO<sub>2+x</sub> locale [cuboctaèdre]
- U<sub>2</sub> (575 cm<sup>-1</sup>) : mode IR activé par désordre
- U<sub>1</sub> (530 cm<sup>-1</sup>) : sous-stoichiométrie locale

# Identification des signatures Raman d'UO<sub>2</sub> irradié

He<sup>2+</sup> - 25MeV -  
2h - 1.6 e<sup>16</sup> He/cm<sup>2</sup>

G. Guimbretière, et al., *Applied Physics Letters* (2012).

## Cartographie Raman post-mortem



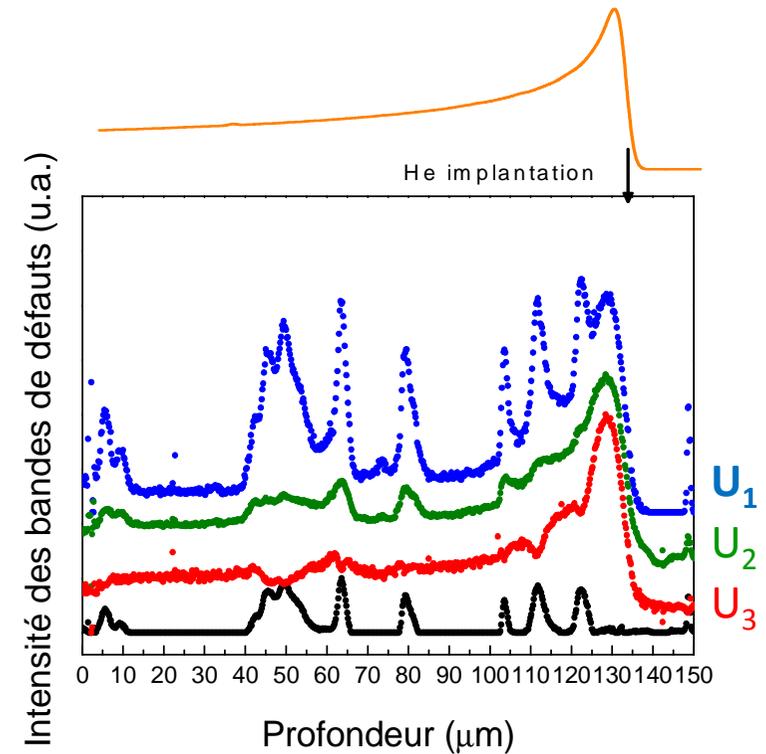
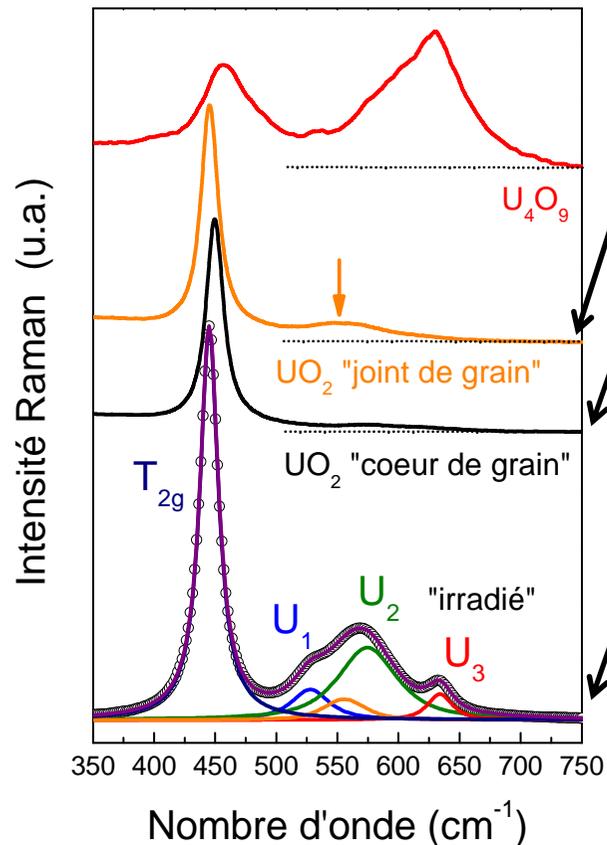
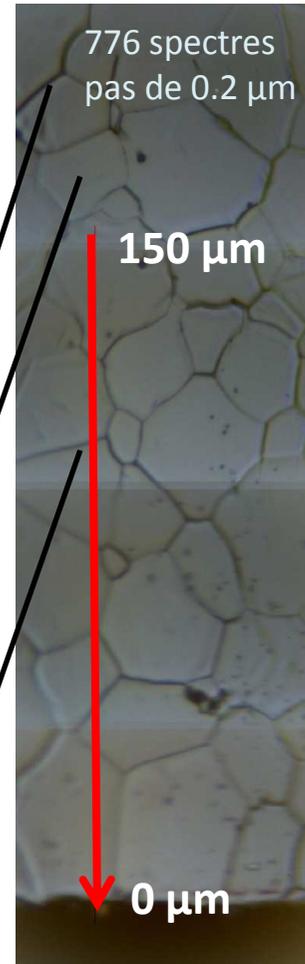
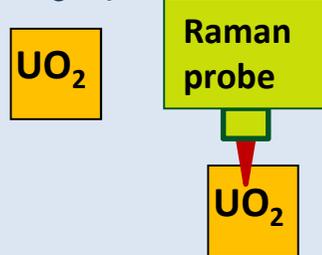
- ➔ Apparition d'un massifs de bandes de défauts avec l'irradiation
- U<sub>3</sub> (630 cm<sup>-1</sup>) : sur-stoichiométrie UO<sub>2+x</sub> locale [cuboctaèdre]
- U<sub>2</sub> (575 cm<sup>-1</sup>) : mode IR activé par désordre
- U<sub>1</sub> (530 cm<sup>-1</sup>) : sous-stoichiométrie locale

# Identification des signatures Raman d'UO<sub>2</sub> irradié

He<sup>2+</sup> - 25MeV -  
2h - 1.6 e<sup>16</sup> He/cm<sup>2</sup>

G. Guimbretière, et al., *Applied Physics Letters* (2012).

## Cartographie Raman *post-mortem*



- ➔ Apparition d'un massif de bandes de défauts avec l'irradiation
- U<sub>3</sub> (630 cm<sup>-1</sup>) : sur-stoichiométrie UO<sub>2+x</sub> locale [cuboctaèdre]
- U<sub>2</sub> (575 cm<sup>-1</sup>) : mode IR activé par désordre
- U<sub>1</sub> (530 cm<sup>-1</sup>) : sous-stoichiométrie locale

# Plan de l'exposé

- Spectroscopie Raman et applications
- $\text{UO}_2$  et Raman
- **Caractérisation Raman in-situ de l'évolution d'une interface solide/liquide , solide/gaz sous irradiation ionique**
  - (i) Instrumentation**
  - (ii) Etude du système  $\text{UO}_2/\text{H}_2\text{O}$  sous irradiation  $\text{He}^{2+}$**
  - (iii) Etude du système  $\text{UO}_2/\text{Ar}$  sous irradiation  $\text{He}^{2+}$**
- Conclusion et perspectives

# Instrumentation

A. Canizarès et al., *J. Raman Spec.* (2012)

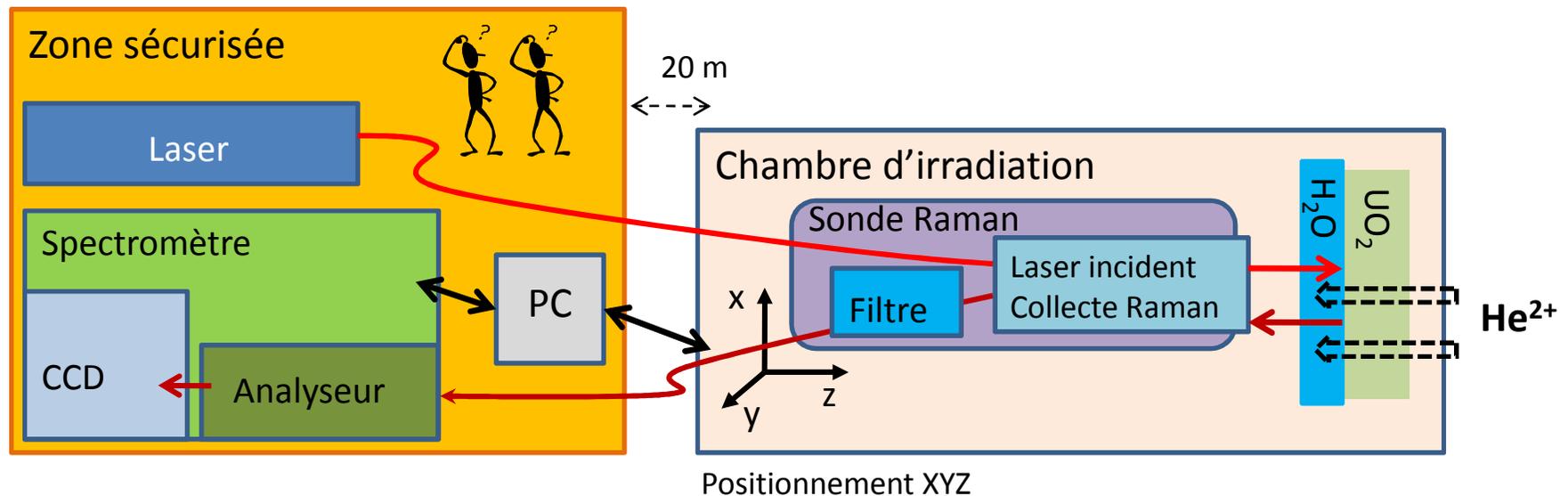
G. Guimbretière et al. *Spectroscopy Letters* (2011)

## Couplage cyclotron CEMHTI / système Raman Renishaw RA100

### Cyclotron

Light particles (p, d,  $\alpha$ , n)  
between 5 and 50 MeV

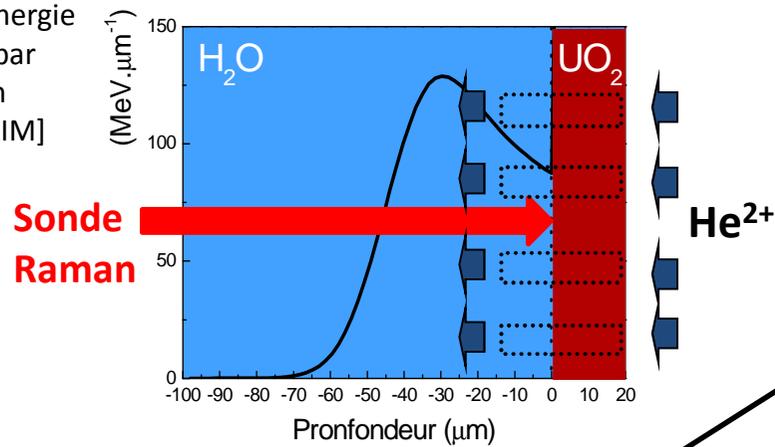
- laser = 532 or 633 nm
- Spectral range =  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,
- Wavenumbers resolution  $\approx 3\text{ cm}^{-1}$
- Long working distance ( $\approx 1\text{-}6\text{ cm}$ )
- Spatial resolution  $1 \times 1 \times 100\ \mu\text{m}^3$



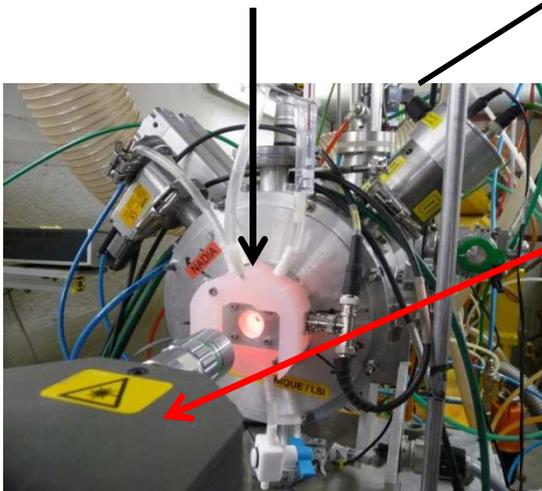
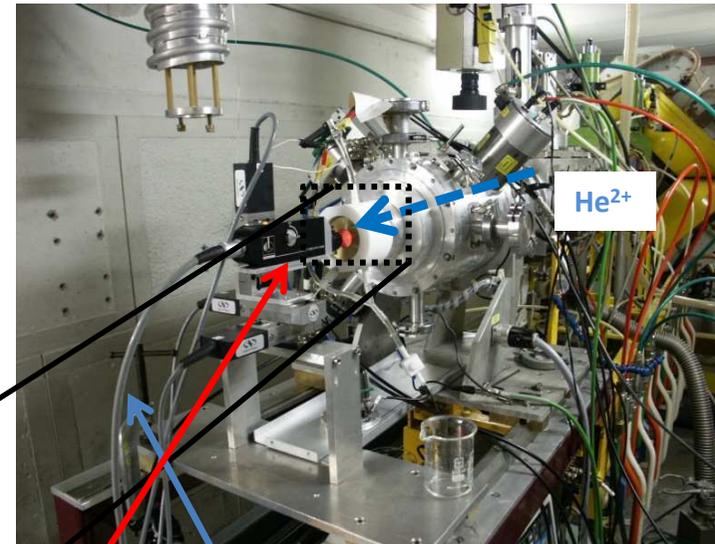
# Instrumentation – Radiolyse

## Cellule Radiolyse

Perte d'énergie des  $\text{He}^{2+}$  par ionisation [calcul SRIM]

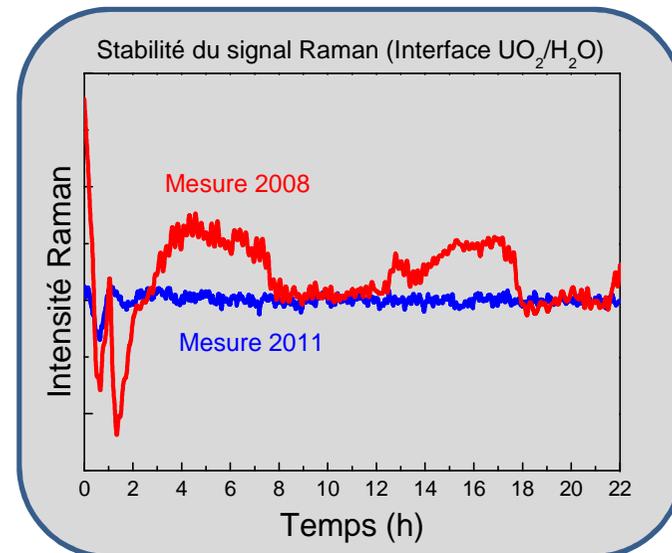


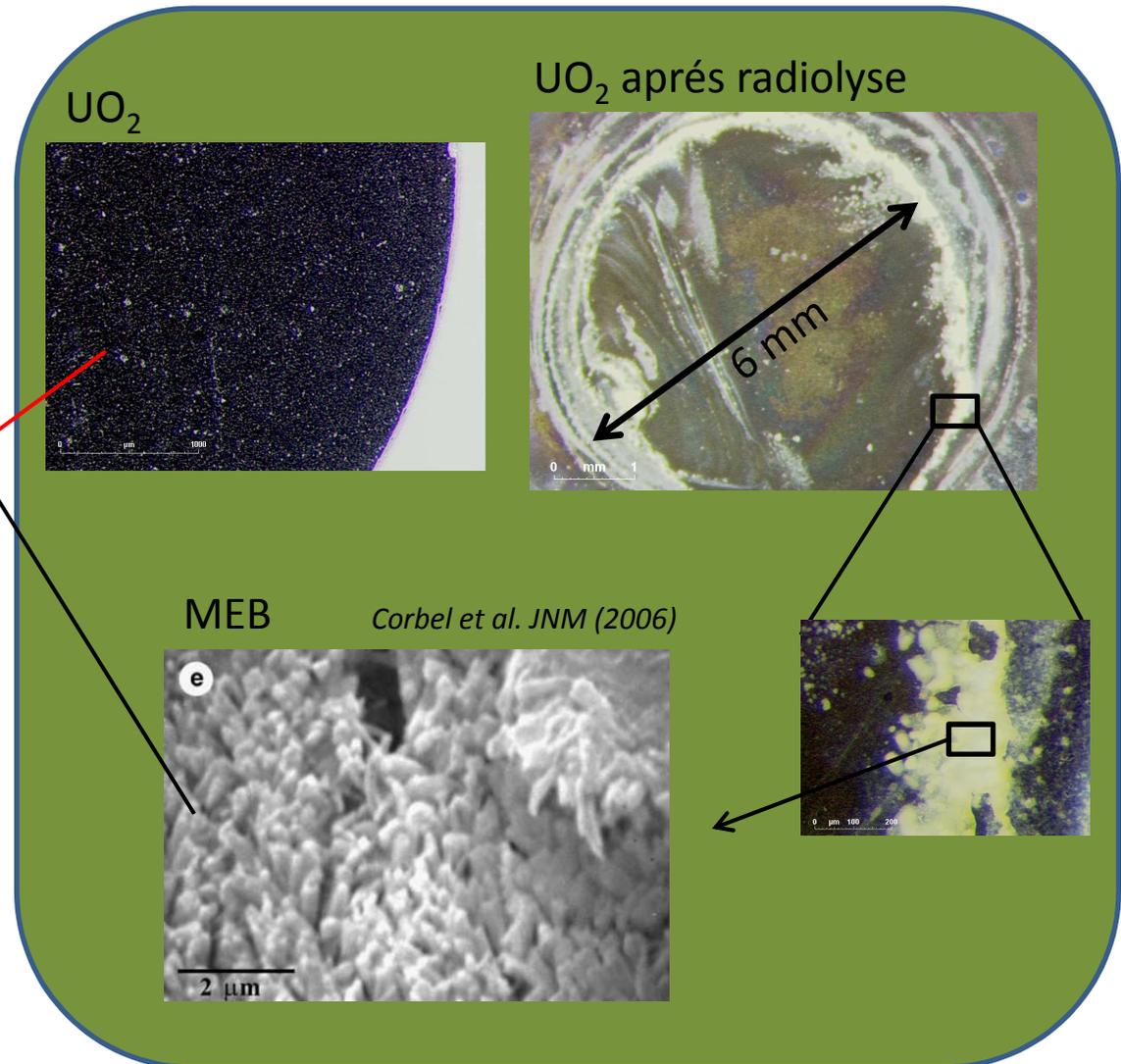
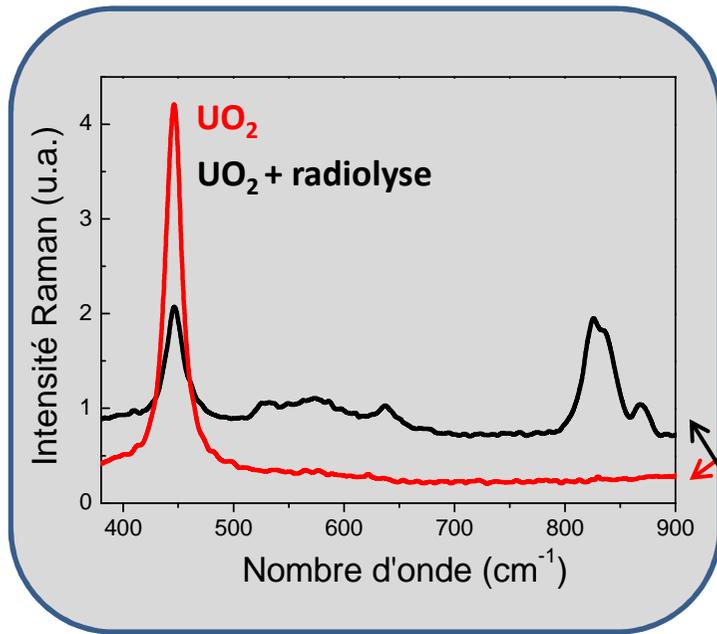
## Chambre d'irradiation



Fibres optiques

Sonde Raman





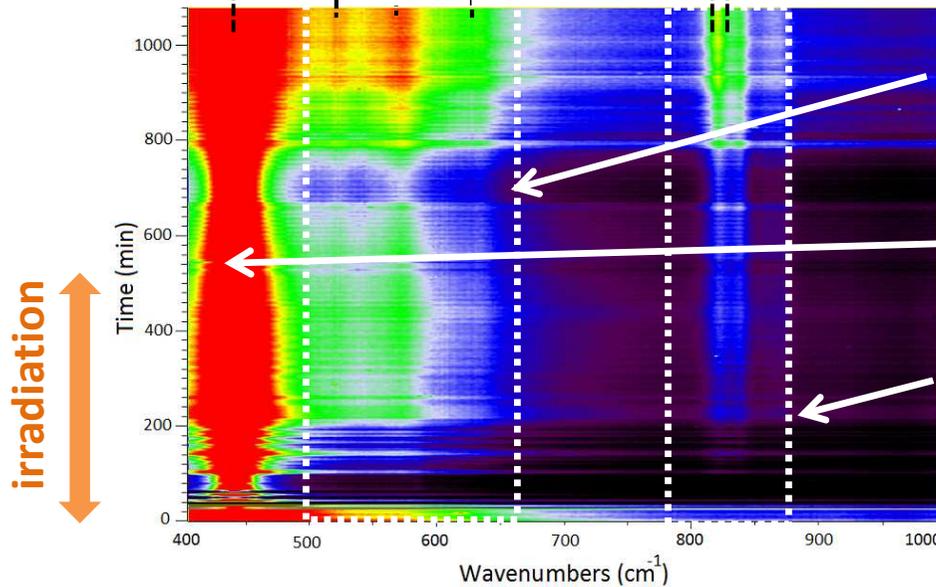
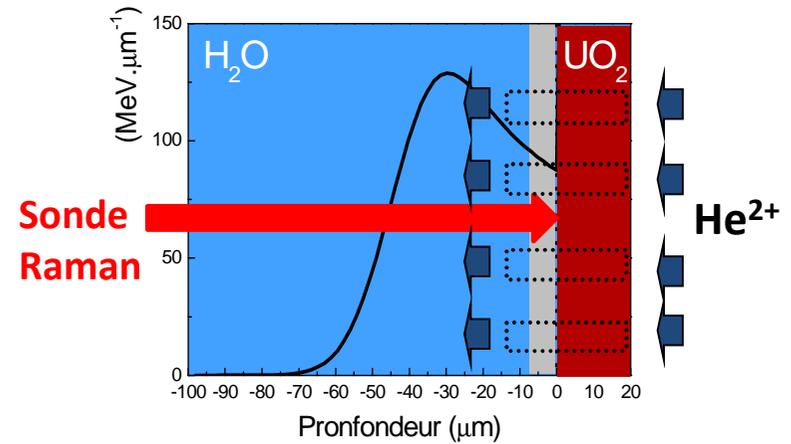
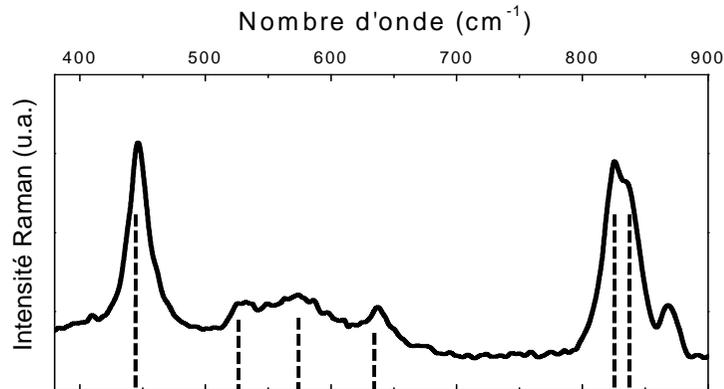
**Formation d'une couche d'altération  
blanchâtre composée de studtite et  
schoepite  
+  
Échantillon inhomogène après séchage !**

# Etude du système $\text{UO}_2/\text{H}_2\text{O}$ sous irradiation $\text{He}^{2+}$

$\text{He}^{2+}$  - 45MeV - 8h  
 $1.10^{11} \text{He}^{2+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

540 spectres - pas de 2 min

Couleur  $\equiv$  Intensité Raman



Dommage dans  $\text{UO}_2$

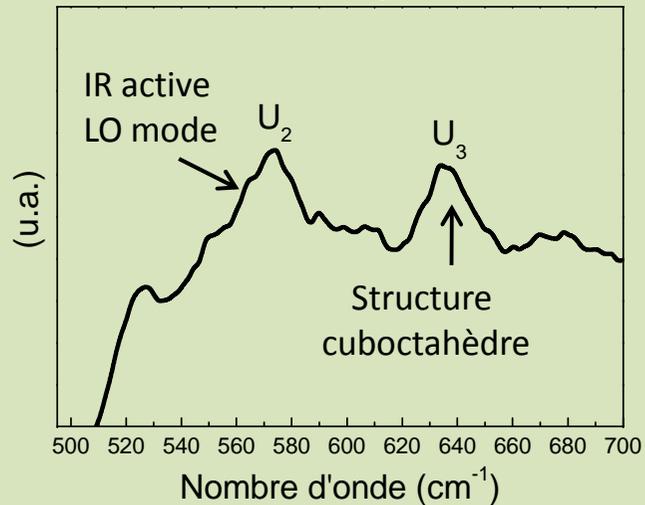
$T_{2g}$   $\text{UO}_2$

Croissance de la  
couche d'altération

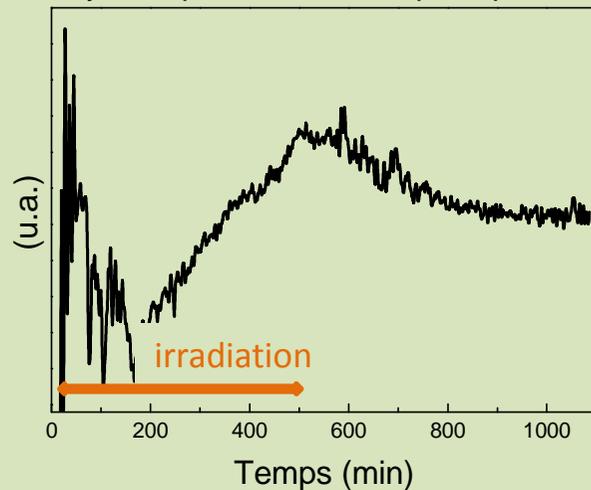
→ Séparation de sources par  
Analyse en Composantes Principales

## ACP bandes de défauts

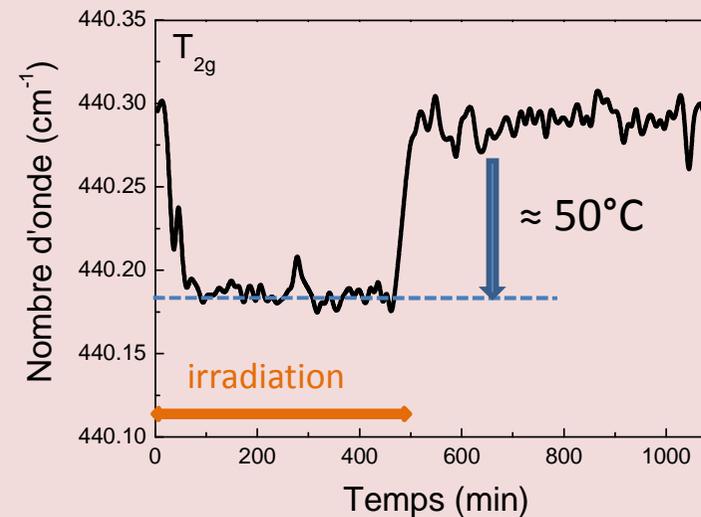
Source Principale



Dynamique de la source principale



## Position $T_{2g}$



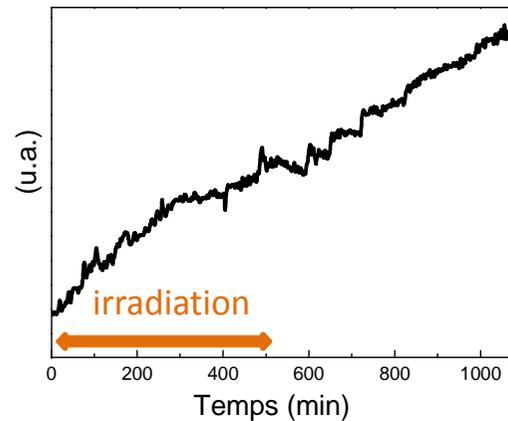
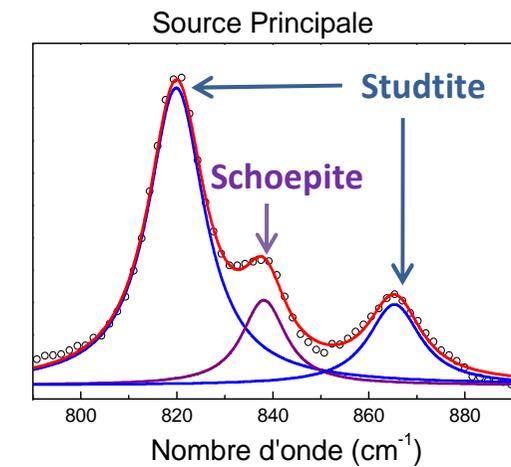
➔ Solide  $\text{UO}_2$  à  $\approx 50^\circ\text{C}$

Création de défauts dans le solide  $\text{UO}_2$  durant l'irradiation: désordre et sur-stoichiométrie locale qui semble relaxer partiellement après l'irradiation

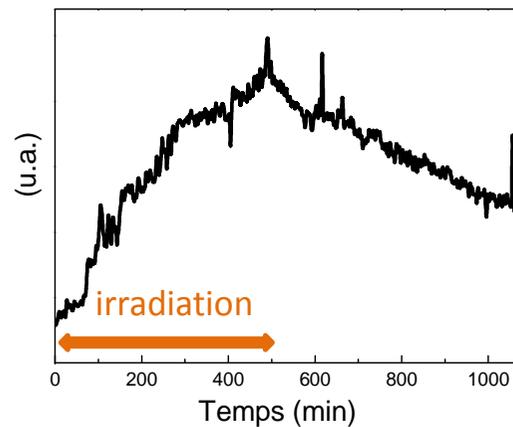
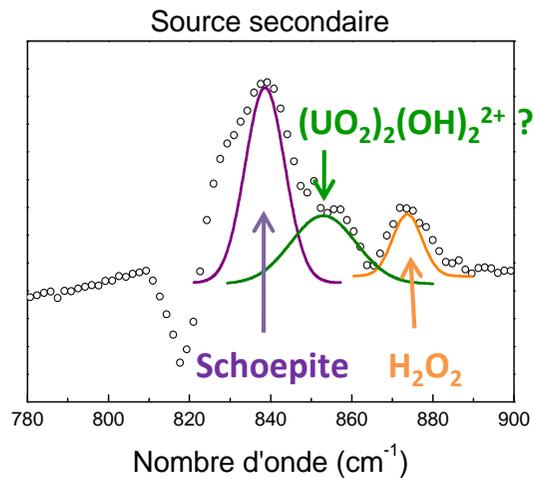
# Etude du système $\text{UO}_2/\text{H}_2\text{O}$ sous irradiation $\text{He}^{2+}$

$\text{He}^{2+}$  - 45MeV – 8h  
 $1.10^{11} \text{ He}^{2+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

G. Guimbretière et al. Spectroscopy Letters (2011)



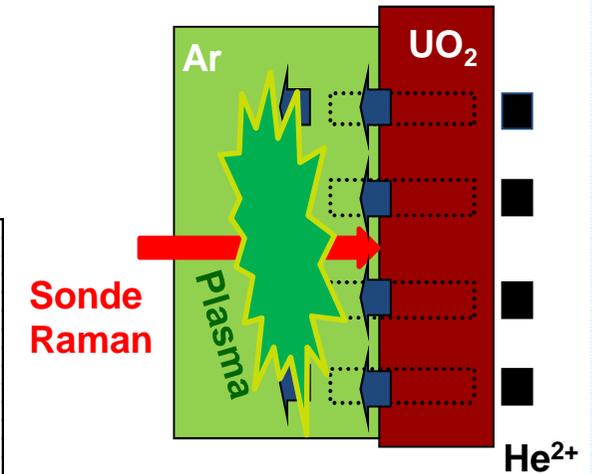
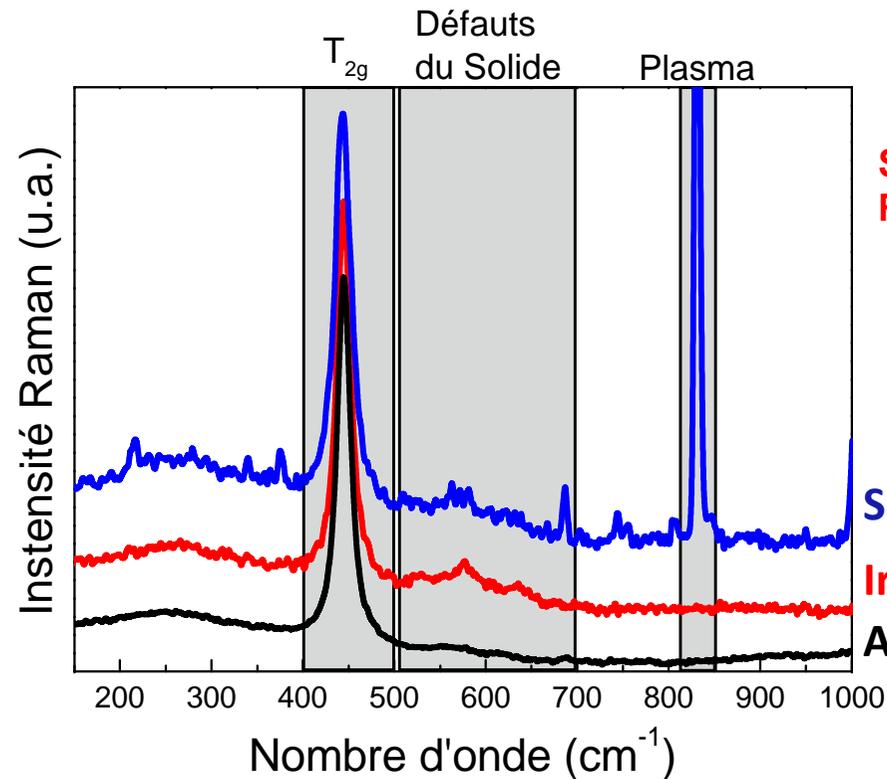
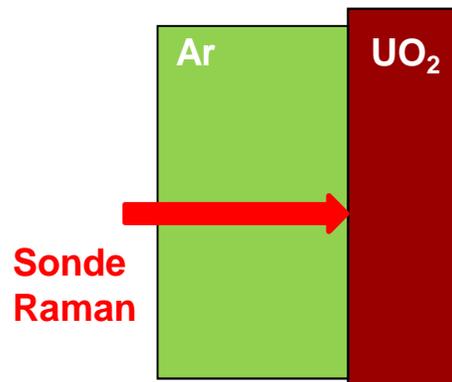
Dynamique de croissance  
des éléments majeurs de  
la couche d'altération



Dynamique secondaire  
couche d'altération +  
espèces moléculaires



Croissance d'une couche d'altération composée de Studtite et Schoepite  
Production d'espèces moléculaires en solution:  $\text{H}_2\text{O}_2$  ;  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  ?

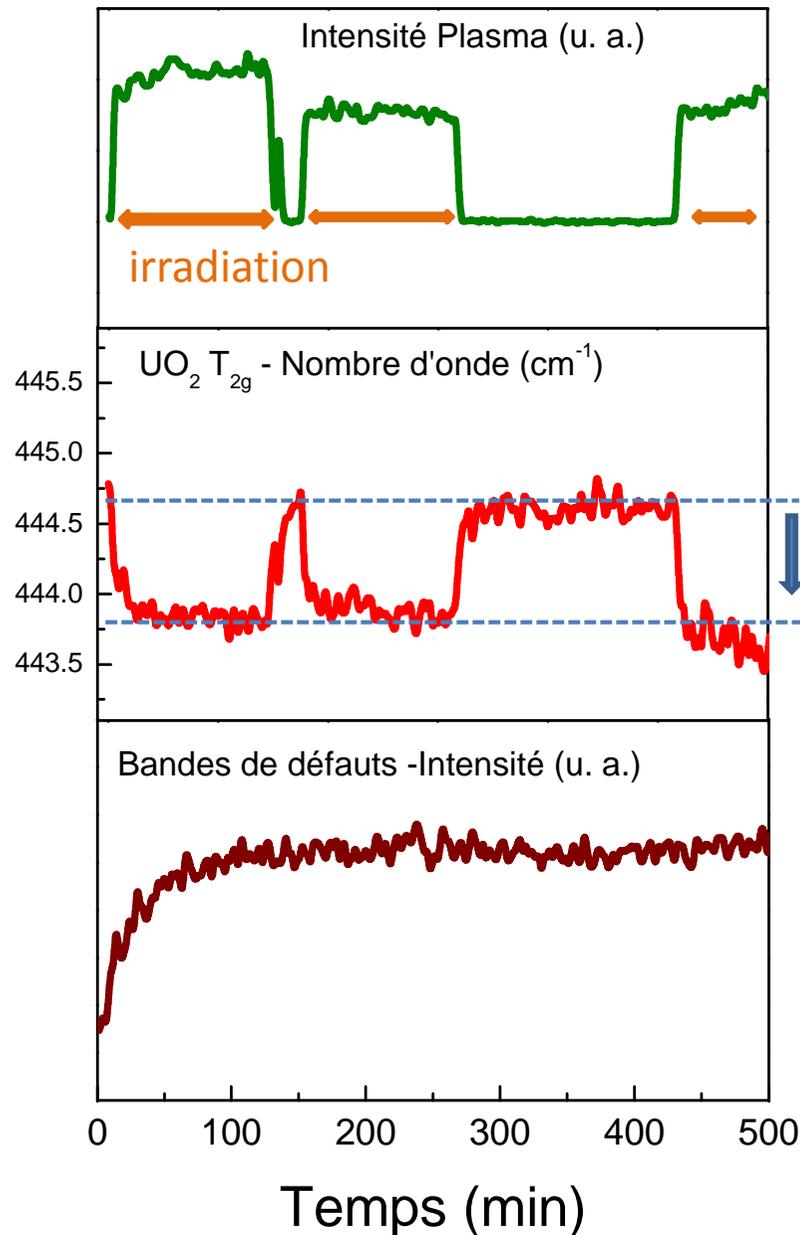


## Traitement des données:

- (i) Nettoyage des spectres
- (ii) Séparation des sources Plasma vs  $\text{UO}_2$
- (iii) Analyse T2g, bandes de défauts et raie plasma

# Etude du système $\text{UO}_2/\text{Ar}$ sous irradiation $\alpha$

$\text{He}^{2+}$  - 45MeV  
 $5.10^{11} \text{ He}^{2+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$



➔ Plasma d'Ar permet de sonder la présence des ions (chambre d'ionisation)

➔ Décalage de la position de la  $T_{2g}$  uniquement durant l'irradiation : effet thermique ( $\approx 170^\circ\text{C}$ )

➔ Saturation de l'endommagement, stable hors irradiation

# Plan de l'exposé

- Spectroscopie Raman et applications
- $\text{UO}_2$  et Raman
- Caractérisation Raman in-situ de l'évolution d'une interface solide/liquide , solide/gaz sous irradiation ionique
  - (i) Instrumentation
  - (ii) Etude du système  $\text{UO}_2/\text{H}_2\text{O}$  sous irradiation  $\text{He}^{2+}$
  - (iii) Etude du système  $\text{UO}_2/\text{Ar}$  sous irradiation  $\text{He}^{2+}$
- **Conclusion et perspectives**

# Conclusions

## Développement technique

- ➔ *Raman in-situ irradiation en température*
- ➔ *Raman in-situ irradiation interface solide/liquide*
- ➔ *Raman in-situ irradiation interface solide/gaz*

## Travail en amont des mesures in-situ

- ➔ *Spectres de phases de références*
- ➔ *Caractérisation post-mortem → identification de signatures Raman d'intérêt (Température, Bandes de défauts ...)*
- ➔ *Procédure de traitement des données spectroscopiques complexes ...*

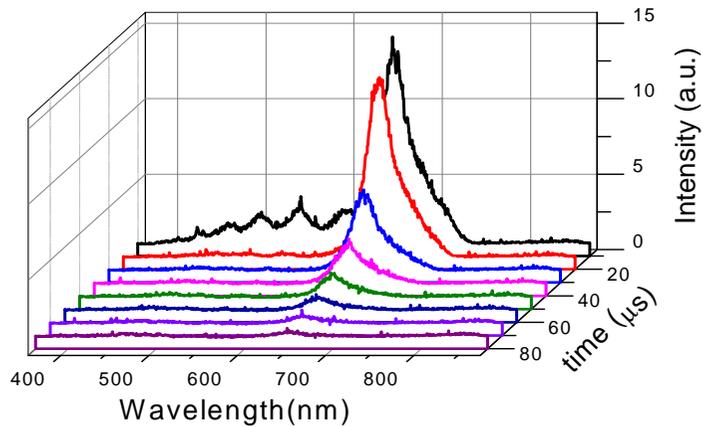
## Sous irradiation He<sup>2+</sup>

- ➔ *Cinétique de formation de studtite et schoepite pendant et après l'irradiation*
- ➔ *Cinétique de création de défauts dans UO<sub>2</sub> durant l'irradiation stable après l'irradiation (Phénomène de saturation)*
- ➔ *Interface UO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à ≈ 50°C ; interface UO<sub>2</sub>/Ar (à ≈ 170°C)*

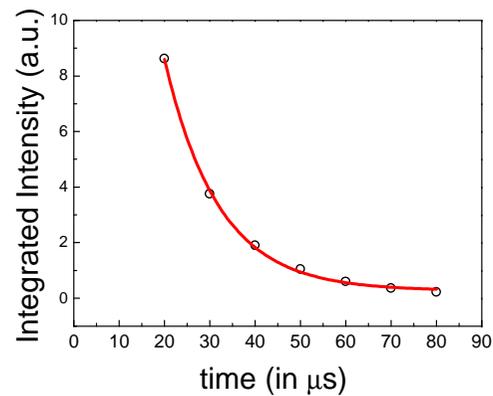
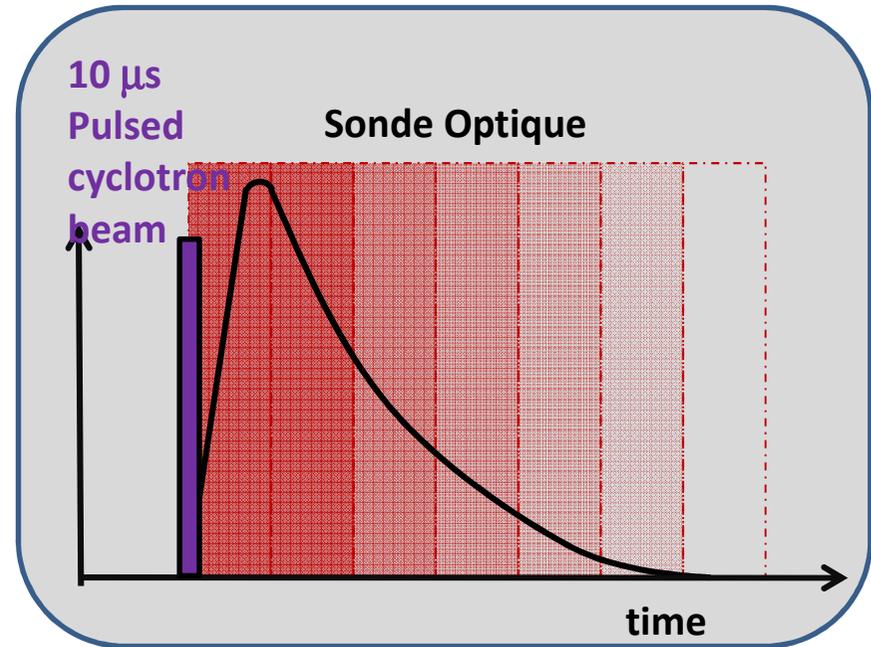
# Perspectives

Couplage cyclotron pulsé/mesures de luminescence résolue en temps

Exemple : SiO<sub>2</sub>

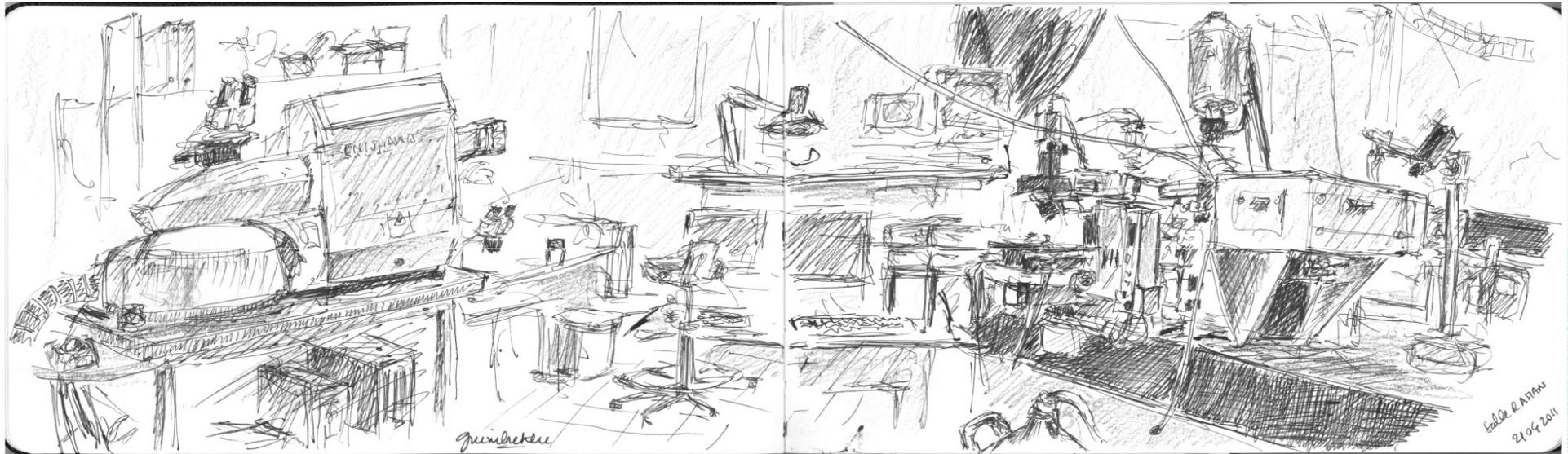


650 nm band  
Non-bridging Oxygen hole center  
(NBOHC)  $\equiv \text{Si-O}\cdot\text{Si} \equiv$   
Lifetime  $\approx 10 \mu\text{s}$



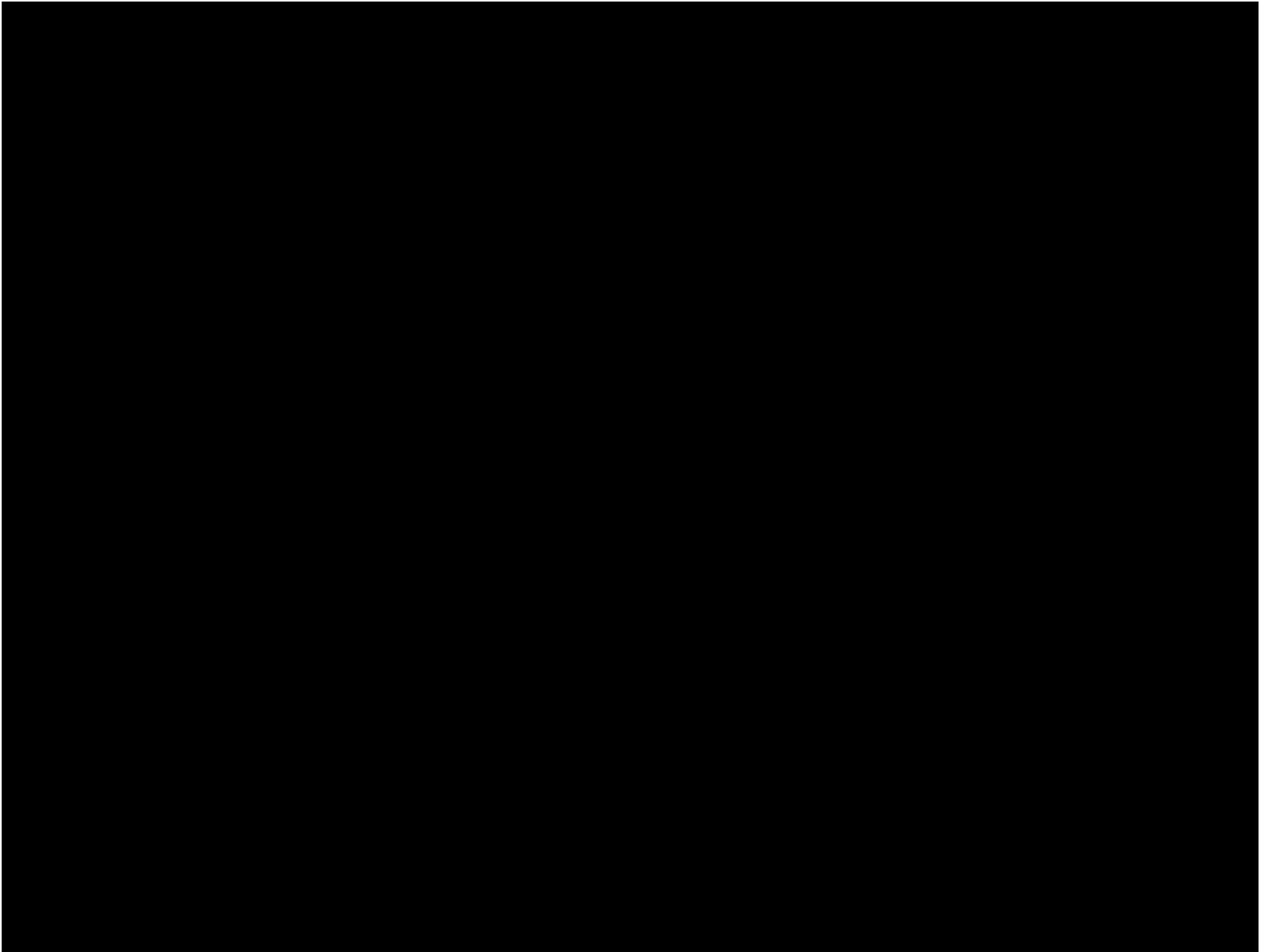
# Merci pour votre attention

Financial Supports: ANR (French National Research Agency), GDR Matinex (French Research Network on Materials in Extremes Conditions), EMIR (French network of accelerators), GDR verres, Region Centre, ...

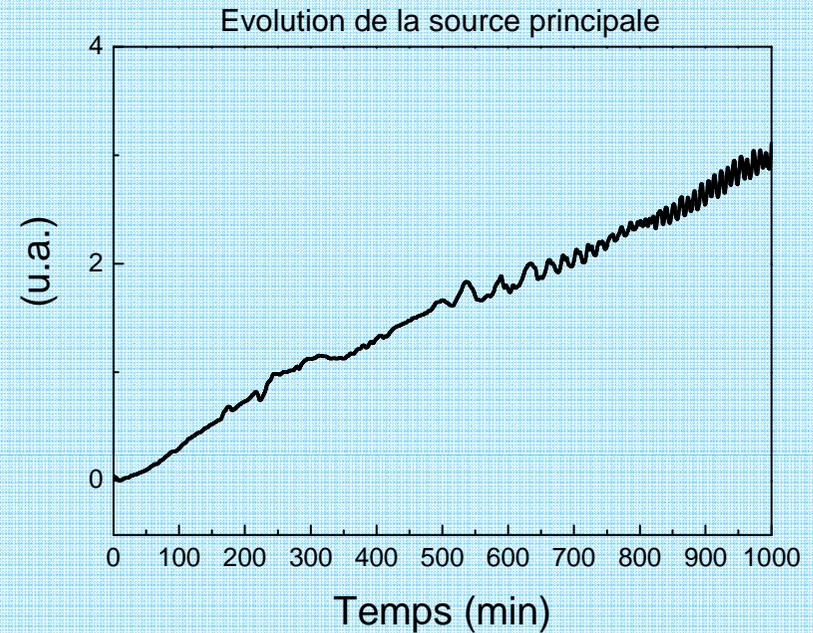
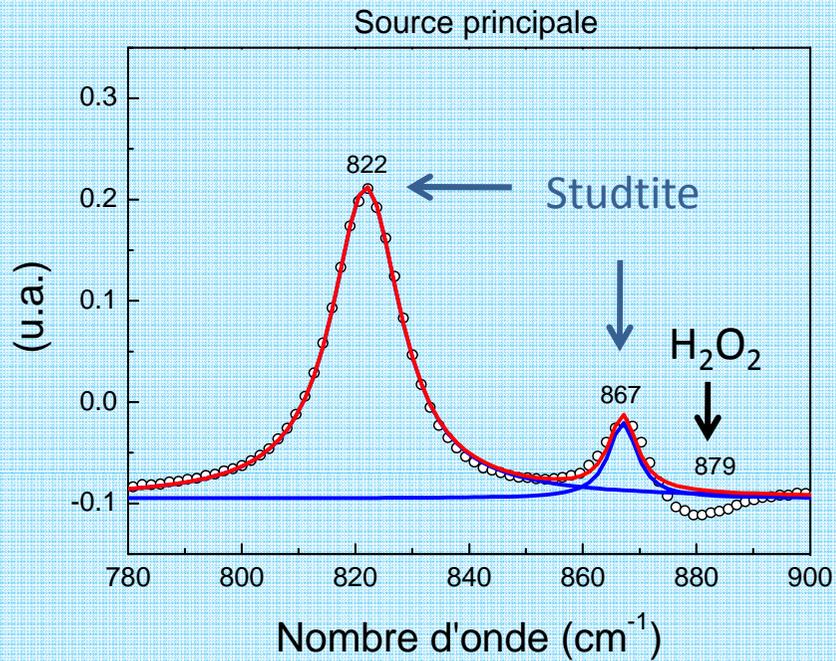


## Contacts :

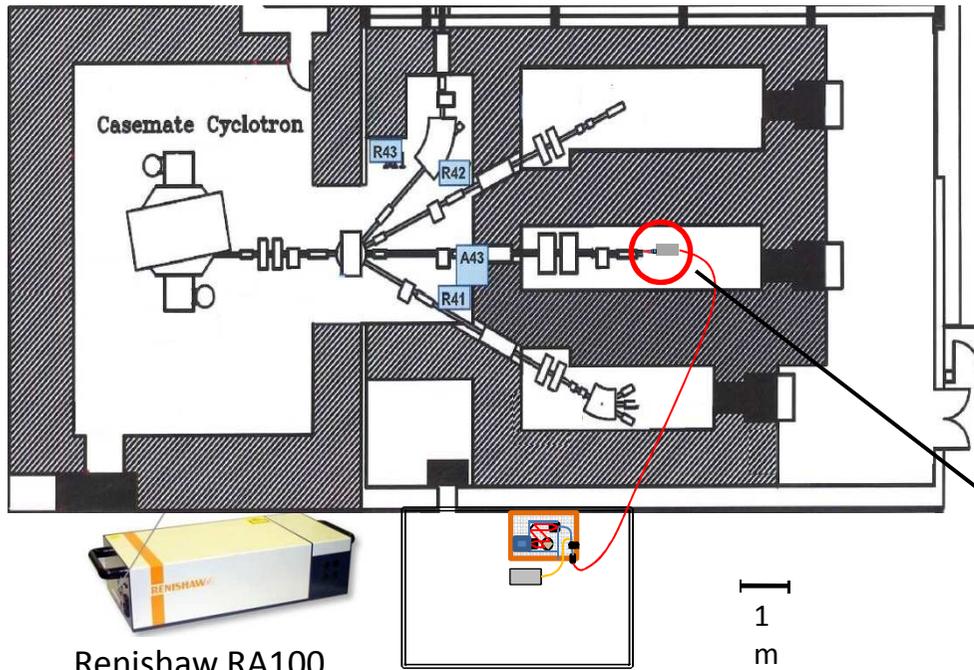
- [guillaume.guimbretiere@cnrs-orleans.fr](mailto:guillaume.guimbretiere@cnrs-orleans.fr)
- [marie-france.barthe@cnrs-orleans.fr](mailto:marie-france.barthe@cnrs-orleans.fr)
- [simon@cnrs-orleans.fr](mailto:simon@cnrs-orleans.fr)
  
- [emir-cemhti@cnrs-orleans.fr](mailto:emir-cemhti@cnrs-orleans.fr)



## ACP Raman addition $H_2O_2$ – la couche d'altération



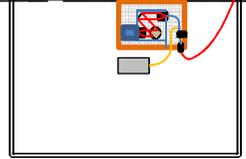
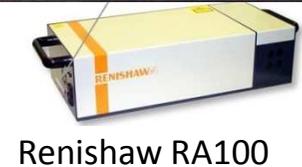
➔ Croissance d'une couche d'altération composée de Studtite  
corrélée à une consommation de  $H_2O_2$



**Cyclotron beam** Light particles (p, d,  $\alpha$ , n) between 5 and 50 MeV

---

- laser = 532 or 633 nm
- Spectral range =  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,
- Wavenumbers resolution  $\approx 3\text{ cm}^{-1}$
- Long working distance ( $\approx 1\text{-}6\text{ cm}$ )
- Spatial resolution  $1 \times 1 \times 100\ \mu\text{m}^3$



1 m

Laser & Portable spectrometer in the safe area

Laser excitation and Raman signal deported by optical fibers between both areas

XYZ positioning system & Raman probe in the irradiation area [radiolysis cell]

Time range : 100 ns to 1 ms

