# Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes d'uranium et d'américium

Florent Lebreton

▶ **To cite this version:**

Florent Lebreton. Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes d'uranium et d'américium. Autre. Université de Limoges, 2014. Français. NNT : 2014LIMO0009 . tel-01127208

**HAL Id: tel-01127208**

**https://theses.hal.science/tel-01127208**

Submitted on 7 Mar 2015

**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.

Thèse de doctorat

# UNIVERSITÉ DE LIMOGES

École Doctorale SIMMEA

Faculté des Sciences et Techniques

Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N° [----]

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

**Florent LEBRETON**

le 9 octobre 2014

# Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes d'uranium et d'américium

Thèse dirigée par Philippe BLANCHART

et co-encadrée par Thibaud DELAHAYE

| | | |
|---|---|---|
| **Président du jury :** | | |
| M. Christophe DEN AUWER | Professeur | ICN, Nice |
| **Rapporteurs :** | | |
| M. Jean-Marc HEINTZ | Professeur | ENSCBP, Bordeaux |
| M. Pascal ROUSSEL | Directeur de recherche | UCCS, Lille |
| **Examinateurs :** | | |
| M. Philippe THOMAS | Directeur de recherche | SPCTS, Limoges |
| M. Daniel URFFER | Directeur scientifique | SAINT-GOBAIN CREE, Cavaillon |
| M. Thierry WISS | Ingénieur de recherche | JRC-ITU, Karlsruhe |
| M. Thibaud DELAHAYE | Ingénieur de recherche | CEA, Marcoule |
| M. Philippe BLANCHART | Professeur | GEMH, Limoges |
| **Invité :** | | |
| M. Dominique FAVET | Directeur scientifique | AREVA MELOX, Marcoule |

Thèse préparée au sein du *Laboratoire d'Étude des Matériaux à base d'Actinides*
*Service de Développement des Technologie du Cycle* (DEN/DTEC/SDTC/LEMA)
*Centre de Marcoule - Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives*
En collaboration avec le *Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes,*
*École Nationale Supérieure des Céramiques Industrielles de Limoges*

# REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein du SDTC/LEMA (Service de Développement des Technologie du Cycle / Laboratoire d'Études des Matériaux à base d'Actinides) du CEA Marcoule. Je remercie Philippe Dehaudt et Cécile Ferry, chefs successifs du SDTC, ainsi que Nathalie Herlet et Sylvie Pillon, chefs successifs du LEMA, pour m'avoir accueilli au sein du SDTC/LEMA, m'avoir permis d'y réaliser mon stage de fin d'étude et avoir renouvelé leur confiance pour ma thèse. Je tiens également à remercier Vincent Royet et Frédéric Jorion, responsables du programme PACFA, pour le soutien qu'ils ont apporté à l'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse.

Je tiens à adresser toute ma gratitude à Jean-Marc Heintz et Pascal Roussel pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, ainsi qu'à Christophe Den Auwer, Dominique Favet, Philippe Thomas, Daniel Urffer et Thierry Wiss et pour leur participation à mon jury de soutenance.

J'exprime toute ma reconnaissance à Philippe Blanchart pour avoir accepté de diriger cette thèse et pour son suivi et ses conseils, malgré la distance entre Limoges et Marcoule. Je le remercie également pour son soutien permanent.

Je remercie chaleureusement Thibaud Delahaye, pour son encadrement et m'avoir accordé sa confiance lors de mes six mois de stage puis trois ans de thèse, ainsi que pour son dynamisme, sa disponibilité, son soutien et ses qualités humaines qui ont rendu possibles les nombreuses collaborations et publications associées à cette thèse. Je ne saurais dresser une liste exhaustive de tout ce que tu m'as apporté, et me contenterais donc de dire que je t'en suis extrêmement reconnaissant.

Je remercie Philipe Martin, du CEA Cadarache, pour son aide lors de la préparation, la réalisation et l'interprétation des mesures de XAS à l'ESRF et ANKA, ainsi que les très nombreuses discussions, purement scientifiques cela va de soi, qui ont enrichi ce manuscrit. Je profite aussi de cette occasion pour remercier René Bès, Daniel Neuville, Éléonore Welcomme et Michal Strach pour leur assistance lors de la préparation et/ou de la réalisation des mesures de XAS (*in-situ* notamment).

Je tiens également à remercier Renaud Belin et Jean-Christophe Richaud, du CEA Cadarache, pour la réalisation des expériences par DRX-HT et leurs nombreux conseils lors de la réalisation et de l'interprétation de ces mesures (et la recherche de cette fameuse lacune !), ainsi que l'ensemble des personnes du LEFCA pour leur accueil lors de mes visites.

J'adresse de plus ma gratitude à Christine Guéneau, du CEA Saclay, pour avoir accepté de collaborer sur l'étude des propriétés thermodynamiques et la réalisation de la modélisation du système U-Am-O, ainsi que sa disponibilité pour de nombreux conseils et discussions qui ont participé à alimenter ce manuscrit.

Je remercie également Ondrej Benes, Jean-Yves Colle, Arne Janssen, Dario Manara, Octavian Valu, Petra Strube, Rudy Konings et, encore une fois, Thierry Wiss, pour leur accueil lors de mes visites à JRC-ITU, la réalisation des caractérisations par MET et des mesures en cellule de Knudsen, de points de fusion… ainsi que pour les différentes discussions qui ont elles aussi permis d'enrichir ce manuscrit.

J'adresse tous mes remerciements à Marc Bataille et Philippe Coste, techniciens aux laboratoires L6 et L7 d'Atalante, pour la réalisation des expériences à Atalante et leur assistance lors de la préparation et la réalisation des expériences en dehors de Marcoule, ainsi que tous les bons moments passés en leur compagnie, d'Atalante à Karlsruhe. Sans leur aide, ces travaux n'auraient pu être réalisés.

Je remercie également l'ensemble des personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer au sein du LEMA et, plus généralement, sur Atalante au cours de ces trois ans et demi : Béatrice Mathieu Caroline Léorier, Chantal Coste, Christiane Guihard, Daniel Courroye, François Desmoulières, Gauthier Jouan, Gilles Leturcq, Isabelle Jobelin, Isabelle Olivier, Lionel Bruguière, Lydie Berardo, Nicolas Astier, Serge Caron et bien d'autres.

Je ne saurais oublier les amis de mes premières heures marcouliennes, Jérémy Coulm, Damien Prieur et Mélody Maloubier, et ceux qui se sont succédés dans le bureau du 36119 d'Atalante : Denis Horlait, Marie Caisso et Laure Ramond, avec qui cela a été un véritable plaisir de travailler (toujours très sérieusement !) durant ces trois années et demi, qui me laisseront grâce à vous tous un souvenir impérissable. Je vous en remercie donc tous et vous souhaite toute la réussite que vous méritez.

Finalement, je tiens également à remercier mes amis nantais ainsi que mes anciens camarades de Polytech Nantes (PIP et/ou MAT) et notamment Mathieuleroux, Popo, Sissi et les hélicoptères Van der Schmidt, que je remercie d'être venus assister à ma soutenance (quitte à ne pas dormir la veille).

Je remercie également mes parents, frères et sœur ainsi que toute ma famille pour son soutien, y compris malgré la distance.

Je terminerai enfin te remerciant tendrement, Nicole, pour ton soutien, tes encouragements et ton amour (sans compter les nombreuses corrections de publis et de présentations !) et en te souhaitant la même réussite pour ta propre thèse.

# SOMMAIRE

**INTRODUCTION** ..... **13**

**CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE** ..... **19**
1. Préambule sur le cycle du combustible nucléaire ..... 19
2. Oxydes d'uranium et d'américium : aspects thermodynamiques ..... 25
3. Oxydes d'uranium et d'américium : caractéristiques structurales ..... 36
4. Synthèse et densification des composés ..... 47
5. Effets de l'auto-irradiation α dans les composés ..... 57
6. Conclusion du Chapitre I ..... 65

**CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET DENSIFICATION DES COMPOSÉS** ..... **69**
1. Caractérisation des précurseurs ..... 69
2. Formation de la solution solide ..... 77
3. Densification des composés ..... 89
4. Synthèse de composés pour la suite de l'étude ..... 96
5. Conclusion du Chapitre II ..... 101

**CHAPITRE III : CARACTÉRISATION STRUCTURALE EN CONDITIONS AMBIANTES** ..... **105**
1. Évolution structurale des composés en conditions ambiantes ..... 105
2. Répartition des charges cationiques par XANES ..... 118
3. Structure locale par EXAFS ..... 126
4. Conclusion du Chapitre III ..... 139

**CHAPITRE IV : STABILITÉ DES COMPOSÉS EN TEMPÉRATURE** ..... **143**
1. Stabilité structurale en température par DRX-HT ..... 143
2. Pressions de vapeur à haute température ..... 158
3. Comparaison des données au modèle thermodynamique ..... 164
4. Conclusion du Chapitre IV ..... 181

**CHAPITRE V : EFFETS DE L'AUTO-IRRADIATION** ..... **185**
1. Évolution de l'ordre à longue distance ..... 185
2. Étude structurale d'échantillons vieillis ..... 193
3. Comportement de l'hélium et défauts structuraux par MET ..... 207
4. Conclusion du Chapitre V ..... 214

**CONCLUSION GÉNÉRALE** ..... **219**

**ANNEXE I : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES** ..... **227**
1. Fabrication des échantillons ..... 227
2. Caractérisations ..... 229

**ANNEXE II : RATIOS O/M ET PARAMÈTRES DE MAILLE** ..... **243**
1. Cas des composés de teneur Am/(U+Am) de 15 %mol ..... 243
2. Autres teneurs en américium ..... 246

**BIBLIOGRAPHIE** ..... **249**

# INTRODUCTION

Du fait de la radiotoxicité élevée et durable des déchets nucléaires, leur gestion reste un des enjeux majeurs tant pour l'acceptation sociale de l'énergie nucléaire que du point de vue des problématiques technologiques associées. Ces défis sont notamment liés aux éléments transuraniens dont le plutonium et les actinides mineurs (c'est-à-dire majoritairement du neptunium, de l'américium et du curium) qui sont formés dans le combustible lors de son irradiation en réacteur. En effet, bien que la radioactivité du combustible nucléaire usé soit au cours des premiers siècles principalement due à la contribution des produits de fission, celle des éléments transuraniens devient progressivement majoritaire et reste importante pour plusieurs dizaines (voire centaines) de milliers d'années [1]. Simultanément, la puissance thermique résiduelle du combustible usé, dont la diminution est nécessaire pour l'entreposage des colis de déchets ultimes [2–4], est après une centaine d'années principalement causée par des contributions des transuraniens et, notamment, du plutonium et de l'américium [5]. La question de la gestion à long terme des déchets nucléaires est donc principalement celle du devenir des éléments transuraniens à longues durées de vie (ainsi que de quelques produits de fission à durées de vie similaires).

En France, l'optimisation de la gestion de ces déchets est associée à la production d'énergie nucléaire depuis ses débuts, avec comme principe la séparation des matières pouvant être valorisées énergétiquement d'une part, et la gestion du conditionnement et de l'entreposage des déchets ultimes de manière à assurer la réduction de leur volume et de leur impact sur l'environnement d'autre part [6]. Ces principes s'inscrivent dans un objectif de fermeture du cycle du combustible, dont la première étape a été franchie avec le retraitement du combustible usé et la valorisation du plutonium extrait au travers de son intégration dans de nouveaux combustibles, appelés MOX (*mixed oxide* : oxydes mixtes). La contribution du plutonium dans les déchets ultimes étant ainsi diminuée, l'étape suivante réside maintenant dans l'établissement d'un mode de gestion des actinides mineurs [7,8].

En réponse aux orientations préconisées par les lois Bataille [9] et du 28 juin 2006 [10] sur la gestion des déchets nucléaires, trois axes de recherche dédiés aux actinides mineurs sont à l'étude en France. Outre l'enfouissement en couche géologique profonde et l'entreposage en surface, la troisième option est la séparation et la transmutation de ces actinides mineurs dans le but de réduire le volume final de déchets ultimes. Selon cette dernière voie, les actinides mineurs seraient dans un premier temps séparés du reste du combustible usé pour être, dans un second temps, intégrés dans de nouveaux combustibles ou cibles destinés à être irradiés sous flux de neutrons rapides favorisant ainsi leur fission en isotopes à durées de vie plus courtes, voire stables. Cette option a un sens dans le cas d'un recours à long terme à l'énergie nucléaire, en lien avec le développement, dans le cadre du Forum International Génération IV (*Generation IV International Forum* ou *GIF*) [11,12], de la filière des RNR (réacteurs à neutrons rapides) et notamment, en France, du projet ASTRID (*Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration*), prototype de réacteur à neutrons rapides de quatrième génération [13].

Plusieurs concepts de transmutation des actinides mineurs sont ainsi à l'étude depuis 1991 [14], notamment au CEA (Commissariat à l'Énergie Atomiques et aux Énergies Alternatives) et peuvent être classés en deux catégories principales, à savoir la transmutation en mode homogène, qui consiste à intégrer de faibles teneurs d'actinides mineurs directement dans des combustibles MOX, et la transmutation en mode hétérogène, dans laquelle les actinides mineurs sont concentrés dans des composés dédiés [15–17]. En complément et en fonction des avancées technologiques, les différents actinides mineurs pourraient être traités séparément, selon leurs caractéristiques physico-chimiques respectives [1]. Ainsi, du fait de l'activité importante et de la relative abondance des isotopes d'américium parmi les actinides mineurs, la transmutation de l'américium seul est une des options les plus envisagées [18].

Après des études réalisées entre 1992 et 2008 principalement sur les options de transmutation en mode homogène [19] ou en mode hétérogène en matrices inertes [15,16], les recherches menées au CEA ont depuis été orientées vers la transmutation de l'américium seul en mode hétérogène dans une matrice à base d'uranium fertile [20–36]. Celle-ci consiste à remplacer une partie des couvertures fertiles positionnées en périphérie du cœur d'un réacteur à neutrons rapides par des CCAm (couvertures chargées en américium), cibles de transmutations composées d'oxyde mixte d'uranium-américium de composition $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Ces études, qui portent sur les procédés de fabrication, les propriétés structurales et thermophysiques ainsi que le comportement sous irradiation des CCAm, s'inscrivent dans le cadre du projet ASTRID.

C'est dans le contexte de ces études sur les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ et, plus particulièrement, sur l'évaluation de leur stabilité (structurale, en température ou sous irradiation) que se sont déroulés les travaux présentés dans ce manuscrit, qui comporte cinq chapitres.

Le Chapitre I rassemble les données bibliographiques en lien avec cette thèse. Les aspects pertinents du cycle du combustible y sont tout d'abord présentés, en insistant sur l'aval du cycle et la transmutation des actinides mineurs. Les informations thermodynamiques et structurales d'intérêt concernant les oxydes simples et mixtes d'uranium et d'américium sont ensuite présentées. Les différents procédés de synthèse, utilisés ou envisagés, sont également décrits ainsi que les résultats existant sur la fabrication de CCAm. Enfin, les effets de l'irradiation et, plus particulièrement, de l'auto-irradiation dans les oxydes simples et mixtes à base d'américium sont décrits.

Le Chapitre II présente les travaux réalisés au cours de cette thèse pour l'étude de la synthèse de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Il inclut des résultats concernant la formation de la solution solide par voie solide, ainsi que sa densification par frittage obtenus respectivement par DRX (diffraction des rayons X) sur poudre en température et par dilatométrie. L'influence de l'atmosphère et de l'état d'oxydation des cations y sont entre autres abordés. Il se conclut par la présentation de la synthèse et de la caractérisation de plusieurs composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ sur une large gamme de teneurs en américium, composés qui serviront d'échantillons pour la suite de l'étude.

Le Chapitre III est dédié à la caractérisation en conditions ambiantes par DRX et XAS (*X-ray absorption spectroscopy* : spectroscopie d'absorption des rayons X) des composés synthétisés. Ces mesures sont notamment consacrées à l'oxydation des échantillons provoquée par leur stockage en

conditions ambiantes et à l'influence de la teneur en américium sur leur répartition des charges cationiques ainsi que sur leurs structures locale et à longue distance. La comparaison de ces résultats à des mesures par spectroscopie Raman est enfin présentée afin d'évaluer la stabilité structurale des composés en fonction de la teneur en américium.

Le Chapitre IV est consacré aux études de stabilité en température des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, en lien avec la modélisation thermodynamique du diagramme de phase ternaire U-Am-O. Il présente les expériences réalisées dans le but d'observer la lacune de miscibilité dont l'existence est suspectée dans le diagramme de phase ternaire U-Am-O, ainsi que des mesures à haute température de pressions de vapeur d'espèces gazeuses à base d'uranium et d'américium au-dessus de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Ces données sont ensuite comparées aux résultats obtenus par calcul à partir du premier modèle thermodynamique développé afin de décrire le système ternaire U-Am-O.

Le Chapitre V se concentre sur les effets structuraux et microstructuraux du phénomène d'auto-irradiation causé par l'activité α importante de l'isotope $^{241}Am$ dans les oxydes mixtes d'uranium-américium synthétisés. Les données de suivi par DRX sur poudre présentées permettent de décrire précisément le gonflement structural ayant lieu lors des premiers mois suivant la fabrication des échantillons. Les effets de l'auto-irradiation dans des composés ayant subi des vieillissements de plusieurs années ont également été étudiés par DRX, XAS et MET (microscopie électronique en transmission), notamment dans le but de décrire le comportement de l'hélium produit par désintégration α dans ces composés, ainsi que son relâchement lors d'un recuit.

# CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

## 1. Préambule sur le cycle du combustible nucléaire

### 1.1. Le combustible nucléaire

Le combustible utilisé dans le parc électronucléaire français est composé de dioxyde simple d'uranium (combustible UOX) ou mixte d'uranium-plutonium (combustible MOX). Dans le premier cas, l'uranium utilisé est enrichi en $^{235}U$ à des taux compris entre 3 et 5 %mol (molaire). Dans le second cas, le combustible est composé de plutonium issu du retraitement du combustible usé et d'uranium appauvri. Lors de son irradiation en réacteur, la composition chimique du combustible évolue non seulement sous l'effet des fissions (des isotopes fissiles $^{235}U$ et $^{239}Pu$ notamment) mais également par captures neutroniques et désintégrations des isotopes ainsi formés. Le combustible usé est alors constitué de nombreux éléments qui sont généralement classés en trois groupes. Le premier est celui des actinides dits majeurs, que sont les isotopes d'uranium et de plutonium. Un combustible UOX est composé, après irradiation en conditions standards (33 $GW{\cdot}j{\cdot}t^{-1}$) en REP (réacteur à eau pressurisée), de 95 %mas (massiques) d'uranium ($^{238}U$ principalement) et de 1 %mas de plutonium. Le deuxième groupe se compose des produits de fission (également notés PF) qui représentent 3,9 %mas du même combustible UOX usé. Le dernier groupe est celui des actinides dits mineurs (également notés AM) car ils représentent moins de 0,1 %mas de ce même combustible usé. Il comprend les éléments transuraniens (plutonium excepté) formés par captures neutroniques successives lors de l'irradiation, majoritairement des isotopes du neptunium, de l'américium et du curium. Leur inventaire dans un combustible $UO_2$ usé est détaillé dans le Tableau I-1.

*Tableau I-1. Inventaire et caractéristiques des principaux isotopes d'actinides mineurs présents dans un combustible UOX irradié en REP à 33 $GW{\cdot}j{\cdot}t^{-1}$.*

| Isotope | $^{237}Np$ | $^{241}Am$ | $^{242}Am$ | $^{243}Am$ | $^{244}Cm$ | $^{245}Cm$ | $^{246}Cm$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| g/t(U) | 430 | | 321 | | | 40 | |
| Demi-vie (années) | $2{,}14{\cdot}10^{6}$ | 458 | 152 | 7370 | 17,6 | 9300 | 5500 |
| Activité ($Bq{\cdot}g^{-1}$) | $2{,}6{\cdot}10^{7}$ | $1{,}3{\cdot}10^{11}$ | $3{,}6{\cdot}10^{11}$ | $7{,}4{\cdot}10^{9}$ | $3{,}0{\cdot}10^{12}$ | $1{,}1{\cdot}10^{9}$ | $1{,}1{\cdot}10^{10}$ |

Les constituants du combustible usé présentent une large diversité notamment en matière de radiotoxicité (Figure I-1 gauche). Celle-ci est en grande partie dominée par la contribution du plutonium. Pendant les cent premières années, les produits de fission participent également de façon marquée à la radiotoxicité. Au-delà de cette période, leur inventaire diminue cependant significativement, du fait de leurs demi-vies majoritairement inférieures à 30 ans. Les actinides mineurs représentent 10 % de la contribution à la radiotoxicité du combustible usé à partir d'environ

cent ans. Au sein des actinides mineurs, l'américium est le principal contributeur du fait de sa relative abondance et des activités élevées de ses isotopes.

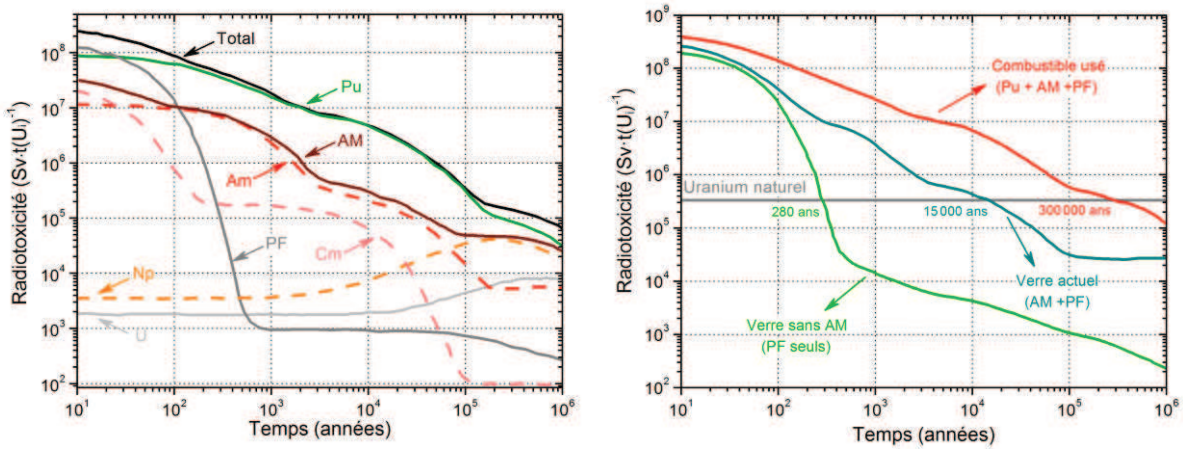


*Figure I-1. Contributions à la radiotoxicité (exprimée en sievert par tonne initiale d'uranium) d'un combustible usé [1], à gauche, et inventaire radiotoxique de colis ultimes de déchets en fonction des composants incorporés, à droite [7].*

## 1.2. Retraitement des combustibles usés

Les politiques de gestion des combustibles irradiés varient en fonction des pays [37,38]. En France, le choix s'est porté sur un cycle du combustible fermé, c'est-à-dire intégrant un retraitement du combustible usé notamment pour séparer et réutiliser les éléments valorisables, tels que l'uranium et le plutonium. Actuellement, le plutonium est ainsi extrait du combustible UOX usé pour être intégré dans des combustibles MOX, qui seront de nouveau utilisés pour la production d'énergie en REP. De cette façon, la contribution du plutonium à la radiotoxicité et la durée de vie des déchets ultimes sont réduites. Ces composés valorisables extraits, les déchets nucléaires sont alors constitués des produits de fission et des actinides mineurs. Concernant les produits de fission, leurs durées de vie étant considérées comme intermédiaires, ils sont vitrifiés en vue d'un entreposage. Pour les déchets à durée de vie plus longue et à forte activité, majoritairement les actinides mineurs, leur gestion est encadrée par deux lois : la loi Bataille du 30 décembre 1991 [9] suivie de celle du 13 juin 2006 [10]. Dans la première, trois axes de recherche ont notamment été définis, à savoir :

- *la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets ;*
- *l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains ;*
- *l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.*

(extrait de l'Article 4 [9])

Les travaux présentés dans ce document s'inscrivent dans le cadre du premier axe de recherche proposé, à savoir la séparation et, plus particulièrement, la transmutation des actinides mineurs.

## 1.3. La séparation-transmutation

Le principe de la séparation-transmutation des actinides mineurs est, dans un premier temps, de séparer les actinides mineurs des autres composants du combustible usé afin, dans un second temps, d'intégrer ces éléments dans des combustibles ou des cibles destinés à l'irradiation sous flux neutronique. L'inventaire des actinides mineurs serait de cette manière réduit ainsi que leur contribution à la radiotoxicité et à la puissance thermique des déchets ultimes (voir Figure I-1), permettant la réduction du volume nécessaire pour l'entreposage des colis de déchets ultimes et donc leur empreinte écologique [39,40]. À titre d'illustration, la séparation et transmutation de l'ensemble des actinides mineurs pourraient réduire d'un facteur dix l'empreinte des sites destinés au stockage à long terme des déchets ultimes [4].

Afin de favoriser la fission des actinides mineurs par rapport à la capture neutronique, leur transmutation doit idéalement être réalisée sous un flux de neutrons rapides, c'est-à-dire plus énergétiques qu'au sein d'un REP [8]. Ces irradiations peuvent alors être réalisées en ADS (*accelerator-driven system* : réacteur sous-critique associé à un accélérateur de particules) [41] ou en RNR [11,42], dits réacteurs de quatrième génération notamment développés dans le cadre du Forum International Génération IV [12]. Plusieurs modes de transmutation ont été envisagés et étudiés [14]. Deux catégories principales se distinguent : le mode homogène et le mode hétérogène, ce dernier pouvant faire appel à des matrices inertes ou des composés couvertures chargés en actinides mineurs.

### 1.3.1. La transmutation en mode homogène

Le recyclage homogène consiste à intégrer les actinides mineurs dans des combustibles MOX destinés à l'irradiation en RNR. Dans ce cas, les actinides mineurs sont intégrés en faibles quantités (inférieures à 5 %mol des actinides) afin de limiter leur influence sur la neutronique du cœur. Plusieurs irradiations expérimentales de démonstration ont eu lieu concernant le mode homogène, avec l'irradiation de combustibles MOX contenant uniquement de l'américium ou du neptunium, comme par exemple lors des expériences *Superfact* [43,44] et AM1 [45], ou bien ces deux éléments, comme dans le cas de AM1 et AFC2C/AFC2D [45,46]. Des combustibles MOX incluant du neptunium, de l'américium et du curium ont également été fabriqués [19] mais n'ont jusqu'à présent jamais été irradiés.

La transmutation homogène possède un inconvénient majeur, à savoir la nécessité d'adapter l'ensemble de la chaîne de fabrication du combustible MOX à la gestion des risques (d'irradiation notamment) liés à la présence d'actinides mineurs. En effet, si la fabrication de combustibles MOX peut actuellement être effectuée en boite à gants, l'ajout d'actinides mineurs, notamment d'américium ou de curium, conduit à l'utilisation de caissons blindés et donc à la modification des chaines de fabrication de MOX déjà existantes voire au développement de nouvelles chaînes [47,48]. La

transmutation en mode homogène de l'ensemble des actinides mineurs parait donc coûteuse et contraignante. Dans le cas d'une application au neptunium seul, ces contraintes seraient significativement réduites, pour un gain en matière de radiotoxicité toutefois limité [8,49,50].

### 1.3.2. La transmutation en mode hétérogène en matrices inertes

Un autre mode de transmutation consiste à intégrer les actinides mineurs dans des matrices inertes métalliques ou céramiques, les composites ainsi formés constituant des cibles destinées à être multi-recyclées par irradiation en RNR ou ADS. De nombreuses matrices ont été étudiées, le plus souvent à base de molybdène, d'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium ou d'oxyde de magnésium [48,51]. Des composites cercer (céramique-céramique) de type $MgAl_2O_4$ (spinelle) +$AmO_2$ ont été les premiers à être irradiés lors de la série d'expériences EFTTRA [52,53]. Par la suite, d'autres composites cercer utilisant MgO comme matrice inerte (MgO ne présentant pas le risque d'amorphisation à basse température d'irradiation de la spinelle) ont également été étudiés [54,55] et irradiés dans le cadre des expériences ECRIX (composites $AmO_2$-MgO) [56], COCHIX-CAMIX (composites $(Am,Zr,Y)O_2$-MgO) [56], FUTURIX-FTA (composites $(Pu,Am)O_{2-\delta}$-MgO) [57] et HELIOS (composites $Am_2Zr_2O_7$-MgO) [58]. Des cermets (céramique-métal) composés de molybdène et d'oxydes d'actinides (voire d'oxydes mixtes d'actinides et de zirconium) ont également été irradiés dans le cadre des programmes FUTURIX-FTA et HELIOS. Outre des composites, des composés monophasés tels que des nitrures et des oxydes mixtes d'actinides et de zirconium voire d'yttrium ont également été étudiés [57,58].

Suite aux nombreuses expériences concernant la stabilité des matrices envisagées incluant ou non des actinides mineurs, une optimisation de la résistance des matrices face aux problèmes de gonflement, d'amorphisation ou de rétention d'hélium a pu être réalisée. Des données concernant les performances de ces matrices pour des taux d'actinides mineurs supérieurs et représentatifs des teneurs visées pour un développement industriel restent cependant nécessaires pour valider leur utilisation pour une démonstration complète de ce mode de transmutation [50]. Par ailleurs, le devenir des matrices inertes irradiées reste problématique, notamment dans le cas d'un multi-recyclage. De premières études sur la dissolution de ces composés ont en effet mis en évidence une génération de déchets en quantité importante lors de leur retraitement, voire l'impossibilité de dissoudre certains des matériaux envisagés [59].

### 1.3.3. La transmutation en mode hétérogène en CCAM

Au CEA, les recherches sont aujourd'hui principalement axées sur la transmutation hétérogène en RNR de CCAM (couvertures chargées en actinides mineurs). Ces composés sont des oxydes mixtes d'uranium appauvri et d'actinides mineurs destinés à être gainés en aiguilles d'acier inoxydable introduites en remplacement d'une partie des couvertures fertiles d'$UO_2$ appauvri positionnées à la périphérie du cœur, d'où le nom de couverture. À la différence du mode homogène, ce mode de transmutation ne modifie que très peu les coefficients de sûreté du cœur [7] et présente ainsi l'avantage de permettre l'intégration d'actinides mineurs en quantités plus importantes (entre 10 et 20 %mol, la référence actuelle étant fixée à 10 %mol). Par ailleurs, ce type de composé est bien

moins impacté par la problématique de retraitement associée aux matrices inertes. Les caractéristiques de ces composés se rapprochant en effet de celles des combustibles UOX ou MOX, un retraitement des CCAM irradiées dans un flux d'autres combustibles usés peut être envisagé. Cette option facilite ainsi le multi-recyclage.

Actuellement, les études se concentrent sur le recyclage de l'américium seul, du fait de sa contribution majeure à la radiotoxicité du combustible usé et de sa longue durée de vie en comparaison de celles de l'ensemble des actinides mineurs. D'une part, les isotopes de neptunium sont présents en quantité plus importante que ceux d'américium, mais leur plus faible activité rend leur transmutation moins avantageuse et permet par ailleurs d'envisager leur recyclage en mode homogène. D'autre part, le curium ayant une activité neutronique et une puissance thermique très élevées (en particulier l'isotope $^{244}Cm$), son recyclage est techniquement difficile à étudier et à envisager à une échelle industrielle. C'est la raison pour laquelle le curium est actuellement destiné à être vitrifié au même titre que les produits de fission.

Les composés pour la transmutation en mode hétérogène de l'américium sont des oxydes mixtes d'uranium-américium de formule $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, alors nommés CCAm. Par analogie aux combustibles UOX et MOX, des pastilles denses de ces composés sont recherchées, c'est-à-dire présentant une densité au moins supérieure à 93 %DT (de la densité théorique). Compte tenu des forts taux de production d'éléments gazeux, notamment d'hélium, sous irradiation [52,53], des pastilles à microstructure optimisée sont également envisagées. Ces microstructures sont caractérisées par un réseau important de porosité interconnectée et par une densité comprise entre 86 et 90 %DT avec un taux de porosité ouverte supérieur à 8 %vol (volumique) [23,24]. Ce type de microstructure permettrait de favoriser le relâchement des gaz produits sous irradiation. La porosité est également nécessaire pour assurer l'accommodation d'une partie des déformations et du gonflement liés à l'accumulation des produits de fission et de l'hélium gazeux piégés dans la structure cristalline des pastilles [21]. La diminution de la densité des CCAm réduirait cependant la quantité d'américium intégrée dans un même volume et par conséquent la capacité de transmutation. Les deux concepts sont donc toujours concernés par les études en cours et restent des axes de recherche principaux.

Jusqu'en 2011, les études concernant les CCAm, notamment dans le cadre de la thèse de doctorat de D. Prieur [25], ont été particulièrement dirigées vers la fabrication de CCAm [23,26,31,32,60,61] ainsi que la détermination de leurs propriétés structurales et thermodynamiques [27,29,30,33]. Une première campagne d'irradiation expérimentale, MARIOS, a également été réalisée [21,23] dans le cadre d'une collaboration entre le CEA, JRC-ITU (*Joint Research Center, Institute for Transuranium Elements* : Institut des TransUraniens, Centre de Recherche Commun de la Commission Européenne, Karlsruhe, Allemagne) et NRG (*Nuclear Research and Consultancy Group*, Pays-Bas). Au cours de cette expérience, des composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ sous forme de disques denses ou poreux ont été irradiés dans le réacteur HFR (*High Flux Reactor*, Petten, Pays-Bas) à des températures de 1273 et 1473 K. L'irradiation s'est déroulée de mars 2011 à mai 2012, et les examens post-irradiatoires sont en cours [22]. Les premiers résultats indiquent que les disques de CCAm se sont cassés en deux à l'issue de l'irradiation, probablement sous l'effet du gradient thermique. Cette expérience sera

complétée par les résultats de l'irradiation DIAMINO (Dispositif d'Irradiation d'Actinides MINeurs dans Osiris) [20,24] débutée en 2014 dans le réacteur Osiris (CEA Saclay, France) et qui concerne des disques de $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ et $U_{0,925}Am_{0,075}O_{2\pm\delta}$, denses et poreux. Les deux températures étudiées au cours de cette expérience, 873 et 1073 K, permettront de finir d'explorer toute l'étendue de la gamme de températures que rencontrent les CCAm en réacteur.

## 1.4. Conclusion

Dans le scénario de recyclage de plutonium choisi par la France, les actinides mineurs et, plus précisément, l'américium, représentent la principale contribution à long terme à la radiotoxicité et à la chaleur résiduelle dans les colis de déchets nucléaires ultimes. La transmutation de ces isotopes est une option envisagée pour diminuer leur inventaire et donc la radiotoxicité dans les colis de déchets nucléaires ultimes afin de réduire le volume nécessaire pour leur entreposage. Si les options de transmutation homogène ou hétérogène en matrice inerte ont fait l'objet d'études et d'irradiations expérimentales au cours des dernières décennies, la transmutation hétérogène de l'américium en CCAm de type $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ est aujourd'hui la principale voie de recherche au CEA. Des premiers programmes d'irradiations expérimentales sont en cours, mais ces composés demeurent encore méconnus des points de vue physico-chimique, thermodynamique et structural. Des recherches supplémentaires sont nécessaires afin d'accroitre le niveau de connaissance de ces composés et les procédés de fabrication associés avant de pouvoir envisager un développement à une échelle industrielle de ce scenario de traitement des actinides mineurs. C'est dans ce cadre que s'inscrivent les travaux présentés dans cette thèse.

# 2. Oxydes d'uranium et d'américium : aspects thermodynamiques

La connaissance des propriétés thermodynamiques des oxydes mixtes d'uranium-américium, et notamment de leurs domaines de stabilité, est essentielle afin de maitriser leur synthèse et leur mise en œuvre sous forme de pastilles mais aussi pour évaluer leur comportement en réacteur. Ce chapitre présente un état de l'art des propriétés thermodynamiques du système U-Am-O, en commençant par celles des systèmes binaires associés, en particulier U-O et Am-O.

## 2.1. Diagrammes de phase

### 2.1.1. Système U-O

Le diagramme de phase U-O est présenté en Figure I-2, ainsi qu'un agrandissement centré sur le domaine d'intérêt pour cette étude, c'est-à-dire le domaine de stabilité des oxydes d'uranium [62,63]. À température ambiante, l'état d'oxydation de l'uranium sous forme oxyde est compris entre +IV et +VI, conduisant à des ratios O/U compris entre 2,00 et 3,00. Quatre composés définis sont présents dans ce domaine de stœchiométrie en oxygène, à savoir $UO_2$, $U_4O_9$, $U_3O_8$ et $UO_3$. Pour des températures plus élevées la réduction de l'uranium est favorisée, menant à la stabilisation partielle de cations $U^{+III}$ dans la phase $UO_{2\pm\delta}$, ainsi qu'à la décomposition des autres phases.

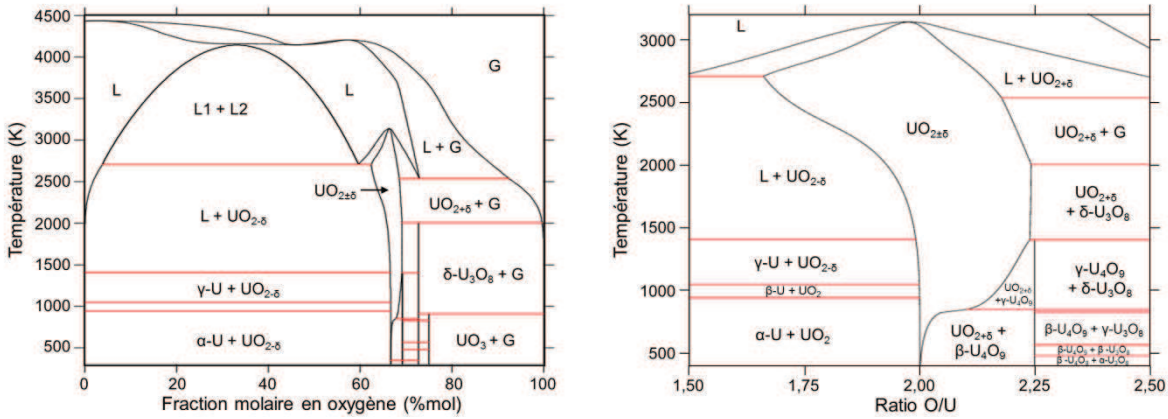


*Figure I-2. Diagrammes de phase U-O (à P = 1 atm) selon Guéneau et al. [62,63] sur l'ensemble de la gamme de compositions, à gauche, et centré sur le domaine d'intérêt de cette étude, à droite.*

#### 2.1.1.1. $UO_{2\pm\delta}$

Au sein du système U-O, la phase $UO_{2\pm\delta}$ présente un large domaine d'existence, aussi bien en température (elle conserve la même structure de la température ambiante à son point de fusion) qu'en stœchiométrie en oxygène [62,64]. Entre la température ambiante et environ 500 K, la phase n'est stable que pour un ratio O/U très proche de 2,00. Expérimentalement, des composés présentant des déviations de stœchiométrie en oxygène plus importants, donc métastables, sont toutefois fréquemment reportés à température ambiante [65–68]. Dans certains cas, ces échantillons sont en réalité composés de deux phase ($UO_2$ et $U_4O_{9-\delta}$) [69] difficilement discernables par analyse par DRX.

Au-dessus de 500 K, un domaine sur-stœchiométrique en oxygène ($U^{+IV/+V}O_{2+\delta}$) s'étend progressivement et atteint un maximum pour la composition $UO_{2,24}$ à 2000 K. Un domaine de stabilité de la phase sous-stœchiométrique en oxygène $U^{+III/+IV}O_{2-\delta}$ est également présent à partir de 1500 K et s'élargit avec la température pour une déviation maximale à la stœchiométrie en oxygène atteignant la composition $UO_{1,66}$ à 2700 K [62].

Le point de fusion congruente d'$UO_{2\pm\delta}$ (c'est-à-dire pour laquelle les composition des phases solide et liquide sont identiques) déterminé par modélisation du système est obtenu pour une température de 3142 K et un ratio O/U de 1,98 [62]. Cette température est en accord avec celles retrouvées expérimentalement, avec cependant des ratios O/U voisins de 2,00 [70–72]. De part et d'autre de cette stœchiométrie, la température associée au point de fusion de la phase $UO_{2\pm\delta}$ diminue pour atteindre 2727 K pour $UO_{2,17}$ et 2719 K pour $UO_{1,69}$ [62,70,71,73,74].

#### 2.1.1.2. $U_4O_{9-\delta}$

Le domaine de stabilité des phases $U_4O_{9-\delta}$ est très peu étendu en composition, avec des ratios O/U compris entre environ 2,235 et 2,245 [75]. Trois formes allotropiques existent, notées α-, β- et γ-$U_4O_9$ [62,64]. Les températures de transition de phase α ↔ β et β ↔ γ mesurées expérimentalement sont respectivement de 348 K [76–80] et de 850 K [79–82]. Si les différentes méthodes expérimentales utilisées (mesures de DRX en températures, de capacité thermique ou de conductivité électrique) convergent vers des températures très proches, certains auteurs ont observé une variation de ces températures en fonction de la stœchiométrie en oxygène [80,81,83,84]. Compte tenu de l'étroitesse du domaine de stabilité des phases $U_4O_{9-\delta}$, celles-ci sont cependant communément considérées comme des composés définis dans les modélisations thermodynamiques récentes du système U-O [62,63]. À 1399 K, la phase γ-$U_4O_9$ se décompose en $UO_{2+\delta}$ (avec une valeur de δ proche de 0,25) et une faible proportion de phase $U_3O_{8-\varepsilon}$ [75,78,85,86].

#### 2.1.1.3. $U_3O_8$

Les phases $U_3O_8$ possèdent des domaines de stabilité également restreints en composition. Trois transitions de phase ont été mises en évidence par différentes méthodes d'analyse pour cette composition, respectivement à 483, 648 et 830 K [87–92], ce qui correspondrait ainsi à quatre phases allotropiques. La première a été identifiée comme une transition entre les phases α'- et α-$U_3O_8$ [93], la deuxième entre les phases α- et β-$U_3O_8$ et la troisième entre les phases β- et δ-$U_3O_8$. Du fait des proximités structurales entre ces quatre phases (structures orthorhombiques devenant hexagonales quand $b = a\times\sqrt{3}$) et des effets particuliers de la dilatation thermique, les résultats concernant l'identification de ces phases comportent fréquemment des incohérences [94], qui seront abordées plus en détail en Section 3.1.3.3 de ce chapitre. À la pression ambiante, $U_3O_8$ se décompose en $UO_{2+\delta}$ (+ $O_2$) avant d'atteindre son point de fusion, mesuré expérimentalement à 2010(30) K et estimé par modélisation à 2032 K. Dans ces conditions, l'écart limite à la stœchiométrie $\delta$ de la phase $UO_{2+\delta}$ formée lors de cette décomposition reste toutefois proche de 0,25.

#### 2.1.1.4. $UO_3$

Le composé $UO_3$ présente un domaine de stabilité en température plus limité que ceux des phases précédentes [62,95]. Des mesures de capacités thermiques et des analyses structurales ont mis en évidence l'existence de cinq phases allotropiques [96–102]. Sous air, $UO_3$ se décompose à 861 K, tandis que le diagramme de phase U-O prévoit sa décomposition en $U_3O_8 + O_2$ à 913 K [62,103].

#### 2.1.1.5. $U_3O_{7\pm\delta}$ (composé métastable)

Des études ont également mis en évidence la stabilisation d'une composition intermédiaire métastable $U_3O_7$ lors de l'oxydation de la phase $UO_{2\pm\delta}$ [88,104–109]. Située entre $U_4O_9$ et $U_3O_8$, cette composition sera notamment détaillée dans la partie structurale de la Section 3.1.3.2 de ce chapitre, compte tenu de sa relation particulière avec ces deux phases.

### 2.1.2. Système Am-O

Le système Am-O est moins bien connu que le système U-O du fait du manque de données expérimentales, mais aussi de la méconnaissance des effets des impuretés souvent présentes à des taux élevés dans les échantillons. Il en est de même pour les évolutions structurales de ces composés sous les effets de l'auto-irradiation (détaillées en Section 5 de ce chapitre). Des représentations du diagramme de phase Am-O ont néanmoins été reportées dans la littérature sur la base de données expérimentales ainsi que par comparaison avec des systèmes similaires tels que Pu-O, Ce-O ou encore Pr-O [110]. Les plus récentes représentations du diagramme Am-O, données en Figure I-3, sont celles de Thiriet et Konings et de Gotcu-Freis *et al.* [111–115].

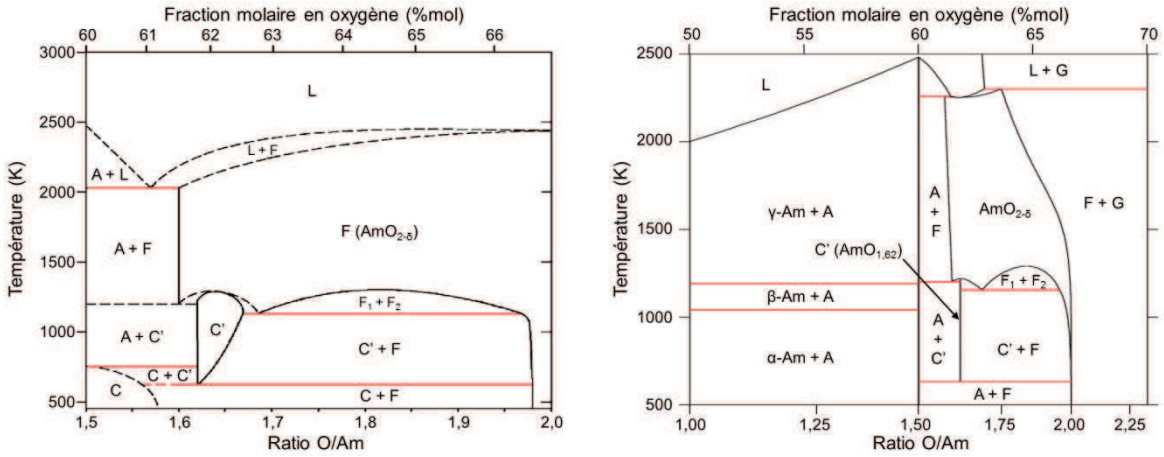


*Figure I-3. Diagrammes de phase Am-O (à P = 1 atm) selon Thiriet et Konings [111], à gauche, et Gotcu-Freis [112], à droite (A : $Am_2O_3$ de type A, C : $Am_2O_3$ de type C, C' : $AmO_{1,62}$, F, $F_1$ et $F_2$ : $AmO_{2-\delta}$).*

Dans le premier, trois phases de sesquioxydes sont inclues : $Am_2O_3$ de type A, $Am_2O_3$ de type C et $AmO_{1,62}$, dite $Am_2O_{3+\delta}$ de type C'. Pour le second, seules les phases $Am_2O_3$ de types A et C' ont été inclues. Un modèle très différent a également été proposé par Otobe sur la base d'une seule série de mesure de potentiel d'oxygène à une unique température [116]. Ce modèle est basé sur l'ajout de

phases $Am_7O_{12}$ et $Am_9O_{16}$, dont aucune preuve expérimentale autre que l'interprétation de ces données de potentiel d'oxygène n'a été reportée. Ce modèle n'est donc pas pris en compte dans les modélisations les plus récentes du système Am-O [112]. L'américium existant aux degrés d'oxydation +III et +IV sous forme oxyde solide, le domaine d'intérêt du diagramme de phase Am-O est compris entre $Am^{+III}{}_2O_3$ et $Am^{+IV}O_2$. Certains auteurs ont également reportés l'existence du monoxyde d'américium $Am^{+II}O$ [117–119], qui correspond cependant vraisemblablement à un état métastable.

#### 2.1.2.1. $AmO_{2-\delta}$

En dépit des similarités existantes entre les phases $UO_2$ et $AmO_2$, cette dernière existe uniquement pour un ratio O/Am inférieur ou égal à 2,00. Pour des températures inférieures à 1100 K, le domaine monophasé de la phase $AmO_{2-\delta}$ est restreint à des ratios O/Am compris entre 1,94 et 2,00 selon les résultats expérimentaux de Chikalla et Eyring [120], mais uniquement entre 1,98 et 2,00 selon les résultats de modélisation de Thiriet et Konings [111]. Au-dessus de 1100 K, ce domaine s'étend jusqu'à des ratios O/Am proches de 1,60, exception faite d'une lacune de miscibilité [55,110–112,116], c'est-à-dire un domaine dans lequel la stabilité thermodynamique du système est assurée par la coexistence de deux phases de même nature (et donc isostructurales), mais de compositions différentes. Un domaine biphasé composé de deux phases de type $AmO_{2-\delta}$ est en effet observé pour un ratio O/Am global (c'est-à-dire sur l'ensemble des deux phases) compris entre 1,68 et 1,97. La température maximale de cette lacune est de 1300 K pour un ratio O/Am de 1,82.

#### 2.1.2.2. $Am_2O_{3+\delta}$

Pour des ratios O/Am plus proches de 1,50, quatre phases ont été mises en évidence : $AmO_{1,62}$ ainsi que trois phases de sesquioxydes $Am_2O_3$ qui correspondent aux trois phases identifiées pour des sesquioxydes de lanthanides et d'actinides. Elles sont référencées de types A (trigonale), B (monoclinique) ou C (cubique) [120–124]. De nombreuses incertitudes concernent les domaines d'existence de ces phases, notamment pour des ratios O/Am compris 1,50 et 1,70 pour des températures inférieures à 1200 K.

##### *2.1.2.2.1 $Am_2O_3$ de type C et $AmO_{1,62}$*

Les phases cubiques $Am_2O_3$ de type C et $AmO_{1,62}$ (également appelée C') présentant la même structure cristalline, elles sont difficilement discernables expérimentalement. De plus, aucune observation d'un domaine biphasé C-$Am_2O_3$/$AmO_{1,62}$ n'a été reportée dans la littérature. De fait, les domaines d'existence de ces deux phases ne sont pas précisément définis, notamment en composition. Selon les modèles, ces phases sont considérées ou non comme des composés définis [110–115]. Les représentations du diagramme de phase Am-O s'accordent en revanche sur le fait que la phase $Am_2O_3$ de type C est la phase stable à température ambiante et que les deux phases (type C ou C') se décomposent entre 1100 et 1200 K, cette gamme de températures évoluant peu avec la composition. Cette remarque peut cependant apparaitre en contradiction avec la connaissance des phases stables à température ambiante pour les sesquioxydes des éléments voisins de l'américium, à savoir le plutonium et le curium, comme suggéré par Konings *et al.* [64]. En considérant que $Pu_2O_3$ est

stable sous la forme de type A [125] tandis que $Cm_2O_3$ l'est sous celle de type B [126–128], la stabilisation de la phase $Am_2O_3$ de type C à température ambiante apparait peu probable.

*2.1.2.2.2 $Am_2O_3$ de type A*

La phase $Am_2O_3$ de type A n'admet que des écarts à la stœchiométrie en quantités non-significatives et correspond donc uniquement au composé défini $Am_2O_3$. Si le point de fusion de cette phase est connu et égal à 2478(15) K [111], la limite basse d'existence en température n'a pas été clairement déterminée, notamment du fait des imprécisions concernant le domaine de stabilité des phases C-$Am_2O_3$ et $AmO_{1,62}$. Expérimentalement, les températures de transformation de phase C ↔ A sont comprises entre 1073 et 1173 K [120,123,124,129].

*2.1.2.2.3 $Am_2O_{3+\delta}$ de type B*

D'un point de vue expérimental, la phase $Am_2O_3$ de type B a uniquement été observée en tant que phase secondaire des phases de type A et/ou C, et sa stœchiométrie exacte n'est pas connue [120,124]. Les diagrammes de stabilité des sesquioxydes d'actinides donnés par Baybarz puis Konings *et al.* mettent en évidence que l'américium se situe à la limite du domaine de stabilité du sesquioxyde de type B [64,123]. En effet, la phase de type B est stable pour les sesquioxydes d'actinides plus lourds que l'américium (curium, berkélium, californium) et de rayon ionique plus petit [130–132], mais pas dans le cas du sesquioxyde de plutonium, plus léger et de rayon ionique plus élevé [125,133]. De plus, dans la série des sesquioxydes de lanthanide, ceux qui ont des rayons ioniques les plus proches de celui de l'américium (c'est-à-dire le néodyme et le praséodyme, voire le samarium) sont les plus susceptibles d'être stables dans la structure de type B [122]. Les difficultés rencontrées expérimentalement pour stabiliser cette phase pourraient s'expliquer par son existence dans un domaine de stabilité restreint en température et/ou en composition, voire par sa stabilisation uniquement par les impuretés de type lanthanides et actinides généralement présentes à des teneurs significatives (jusqu'à quelques %mas) dans les échantillons d'oxydes d'américium [134].

### 2.1.3. Système U-Am

Le système intermétallique U-Am n'a été que très peu étudié (dans le cadre d'alliages zirconium-actinide envisagés comme cibles de transmutation [14]). Les seules données reportées sont des tests de solubilité qui ont permis la modélisation d'un diagramme de phase [135]. Les autres résultats de modélisation présentés sont uniquement des prédictions obtenues par calcul [136,137]. Le diagramme de phase le plus récent est présenté en Figure I-4 [138].

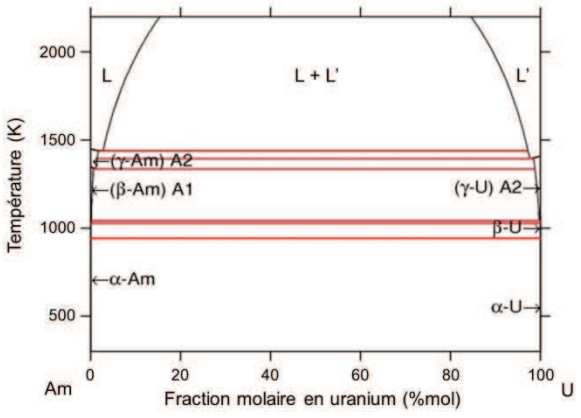


*Figure I-4. Diagramme de phase U-Am (à P = 1 atm) selon Kurata [138].*

### 2.1.4. Système ternaire U-Am-O

Aucune représentation du diagramme de phase ternaire U-Am-O n'a été reportée dans la littérature. Les informations disponibles concernant notamment la stabilité de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ et la répartition des charges cationiques dans cette phase sont répertoriées ci-dessous.

#### 2.1.4.1. Degrés d'oxydation des cations

Bartscher et Sari sont, en 1983, les premiers à avoir reporté dans la littérature un oxyde mixte d'uranium-américium avec le composé $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$ [139]. Ils ont notamment reporté des mesures de potentiels d'oxygène (présentées plus en détail en Section 2.2.3 de ce chapitre) en fonction de la température et du ratio O/M [139]. Ces ratios O/M ont été déterminés par thermogravimétrie en utilisant comme point de référence une valeur de ratio O/M déterminée par dissolution d'un fragment d'échantillon suivie d'un titrage de la teneur en $U^{+VI}$ de la solution obtenue par coulométrie potentiostatique [140,141]. Les répartitions de charges, également fournies pour chaque composé, sont de la forme suivante :

$$U^{+IV}_{1/2}Am^{+IV}_{(1-\delta)/2}Am^{+III}_{\delta/2}O_{2-\delta} \quad \text{et} \quad U^{+IV}_{(1-\delta)/2}U^{+V}_{\delta/2}Am^{+IV}_{1/2}O_{2+\delta} \quad \text{avec } \delta \geq 0. \qquad (1)$$

Ces propositions ne s'appuient cependant sur aucune donnée expérimentale, mais uniquement sur la transposition du cas des oxydes mixtes d'uranium-plutonium ou d'uranium-cérium.

Les résultats de XPS (*X-ray spectroscopy* : spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X) de Mayer *et al.*, obtenus 10 ans plus tard probablement sur le même échantillon, sont néanmoins en désaccord avec ces répartitions de charges [142]. Les auteurs ont en effet mis en évidence la présence d'américium uniquement au degré d'oxydation +III, tout en suggérant un degré d'oxydation de l'uranium supérieur à +IV, ce qui représenterait une différence importante avec les systèmes proches tels que U-Pu-O. Ces résultats concernent cependant uniquement la surface de l'échantillon, la profondeur maximale d'analyse par XPS étant d'environ 10 nm. Ils ne sont donc pas forcément représentatifs du volume.

Des données plus récentes, obtenues par XAS et, plus particulièrement, par XANES (*X-ray absorption near edge structure* : spectroscopie de structure près du seuil d'absorption des rayons X) sur des composés présentant des teneurs Am/(U+Am) plus faibles ont tout de même confirmé les données concernant la surface et permis d'étendre les résultats de XPS au volume des échantillons sondés. La présence d'américium uniquement au degré d'oxydation +III a ainsi été observée avec des composés présentant des teneurs Am/(U+Am) de 5, 10, 15 et 20 %mol [29,143]. Pour les trois dernières compositions, un degré d'oxydation mixte +IV/+V de l'uranium a également été mis en évidence, avec des teneurs en $U^{+V}$ proches de celles en $Am^{+III}$, d'où des ratios O/(U+Am) égaux à 2,00(1) [29]. La formule de ces composés serait alors du type :

$$U^{+IV}_{1-(x+x')}U^{+V}_{x'}Am^{+III}_{x}O_{2+\delta} \quad \text{avec : } \delta = (x'-x)/2. \qquad (2)$$

Pour le composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$, la teneur en $U^{+V}$ évolue par ailleurs avec l'atmosphère de frittage, l'américium restant au degré d'oxydation +III. Des atmosphères plus oxydantes donnent ainsi lieu à des ratio $U^{+V}/U^{+IV}$, et donc un ratio O/(U+Am), plus élevé [33].

Ces résultats sont par ailleurs en accord avec des calculs DFT (*density functional theory* : théorie de la fonctionnelle de la densité) effectués sur un composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_2$ [144].

Il est à noter que les résultats de XANES reportés par Vespa *et al.* [61] avec des composés $U_{0,91}Am_{0,09}O_{2\pm\delta}$ et $U_{0,81}Am_{0,19}O_{2\pm\delta}$ apparaissent en contradiction avec la répartition des charges cationiques proposées dans la Relation (2). En effet, une répartition des charges similaires à celle observées dans les oxydes mixtes d'uranium-plutonium et d'uranium-cérium a été identifiée avec ces composés synthétisés par le procédé INRAM (cf. Section 4.4.1 de ce chapitre). Une récente expérience commune CEA-ITU sur des composés préparés par cette méthode et par voie solide, puis frittés dans les mêmes conditions a cependant contredit ces résultats et confirmé une répartition des charges singulières dans tous les échantillons avec la présence des cations $U^{+IV}$, $U^{+V}$ et $Am^{+III}$, ainsi que l'absence de cations $Am^{+IV}$ [145].

#### 2.1.4.2. Stabilité des solutions solides et existence d'une lacune de miscibilité

Des composés monophasés sont obtenus pour tous les oxydes mixtes d'uranium-américium reportés pour des teneurs Am/(U+Am) allant de 5 à 50% (bien que très peu d'informations soient disponibles concernant les caractérisation structurales effectuées sur le composé $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$ [139,142]). L'obtention d'un composé biphasé est reportée par Prieur *et al.* pour une teneur Am/(U+Am) de 30 %mol [28]. Il est toutefois vraisemblable que le caractère polyphasé de ce composé soit à attribuer au procédé utilisé pour la synthèse (Section 4.3.1.2 de ce chapitre).

Ces résultats, notamment pour les fortes teneurs semblent en contradiction avec les résultats expérimentaux et de modélisation de systèmes proches tels que U-Pu-O ou U-Nd-O pour lesquels l'existence d'une lacune de miscibilité a été mise en évidence dans les diagrammes de phase ternaires. Plus particulièrement, dans le système U-Pu-O, l'existence d'une telle lacune a été observée expérimentalement à de nombreuses reprises pour des teneurs Pu/(U+Pu) supérieures à 30 %mol, les données reportées étant en accord avec les modélisations thermodynamiques les plus récentes du système ternaire [63,146–155]. À titre illustratif, la Figure I-5 présente la comparaison des données expérimentales et modélisées dans le domaine du diagramme de phase ternaire U-Pu-O concerné par cette lacune de miscibilité, ainsi que son évolution en fonction de la température et de la composition [63]. Récemment, des études par DRX et DRX-HT (DRX à haute température) ont également fourni des preuves de l'existence d'une lacune de miscibilité dans le système ternaire U-Nd-O [156,157].

Ainsi, en considérant les similitudes des systèmes Pu-O et Am-O et notamment la présence d'une lacune de miscibilité dans le domaine d'existence du dioxyde [110,125], une lacune de miscibilité pourrait également être attendue dans le système U-Am-O, dans le cas par exemple de composés $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$, ce qui n'a jusqu'à maintenant pas été reporté pour cette composition [139,142].

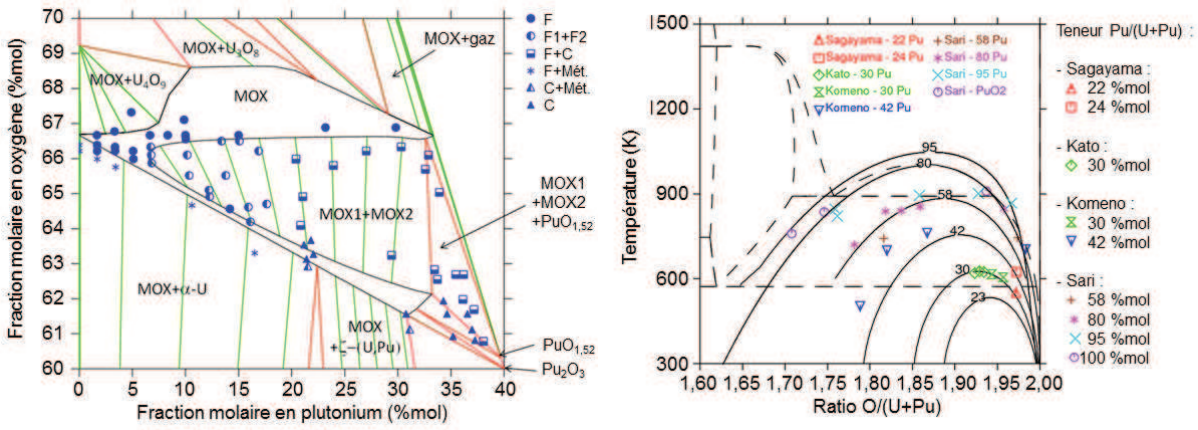


*Figure I-5. Extrait du diagramme de phase ternaire U-Pu-O à 473 K selon Guéneau et al. [63] mettant en évidence la lacune de miscibilité « F1+F2 » ou « MOX1+MOX2 » (F ou MOX : phase fluorine, C : $Pu_2O_3$ de type C, Mét. : phase métallique), à gauche, et position de la lacune de miscibilité en fonction du ratio O/(U+Pu) et de la température [149,158,159], à droite.*

## 2.2. Potentiels d'oxygène

### 2.2.1. Définition

Le potentiel d'oxygène $\Delta G(O_2)$, autre nom de l'enthalpie libre molaire partielle d'oxygène, est utilisé pour définir la stabilité d'un oxyde en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène. Pour une atmosphère donnée, et dans le cas où les activités des phases solides sont égales à 1, il peut être calculé à partir de la température et de la pression partielle en $O_2$ selon la Relation (3) :

$$\Delta G(O_2) = R \cdot T \cdot \ln p(O_2) \qquad (3)$$

avec $R$, constante des gaz parfait (égale à 8,314 J·mol$^{-1}$·K$^{-1}$), $T$, la température (en K) et $p(O_2)$, la pression partielle en oxygène (en atm). Le potentiel d'oxygène d'une phase solide est celui pour lequel cette phase sera à l'équilibre. Si le potentiel d'oxygène de l'atmosphère est plus faible que celui de la phase, l'équilibre de l'oxyde est décalé vers des états plus réduits, s'il est plus élevé, vers des états plus oxydés. La cinétique d'oxydation ou de réduction, reste cependant dépendante de la température et de l'écart entre les potentiels d'oxygènes de la phase et de l'atmosphère. Il dépend aussi des caractéristiques morphologiques et de la réactivité des phases (surface spécifique, taille de grains, densité de joints de grains *etc.*).

### 2.2.2. Oxydes simples d'uranium et d'américium

De nombreuses données expérimentales sont disponibles concernant les potentiels d'oxygène des oxydes d'uranium, et les modélisations thermodynamiques les plus récentes du système U-O données en donnent une description fidèle [62,63,67,160–168], comme le met en évidence la Figure I-6, extraite des travaux de Guéneau *et al.* pour des ratios O/U proches de 2,00 [63]. Autour de cette valeur, les potentiels d'oxygène des oxydes d'$UO_{2\pm\delta}$ présentent un profil particulier (courbe en S), du fait de l'existence de ce composé à des états sur- et sous-stœchiométriques en oxygène.

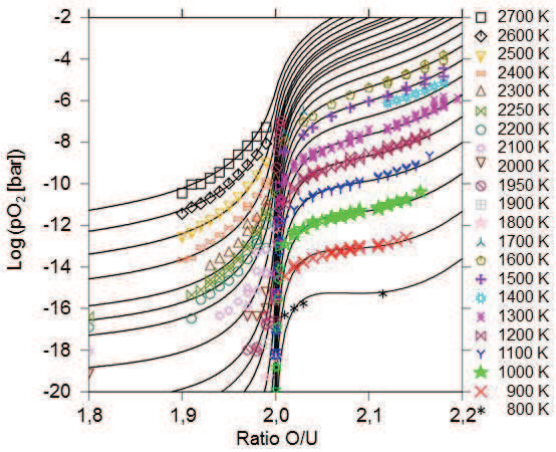


*Figure I-6. Comparaison des données expérimentales de potentiels d'oxygène des composés $UO_{2\pm\delta}$ selon Guéneau et al. [62,63].*

Seuls trois jeux de données de potentiels d'oxygène d'américium ont été reportés [55,116,169]. Ces données sont par ailleurs en désaccord les unes avec les autres, comme le met en évidence la Figure I-7 pour deux de ces jeux de données [112]. Cette dispersion est probablement attribuable aux conditions de mesure imposées par la radiotoxicité de l'américium, mais également à des impuretés présentes à des taux significatifs dans les échantillons à base d'américium (jusqu'à plusieurs %mas) [28,55,118,119,124,170]. Parmi ces données, celles de Chikalla et Eyring [169] sont les plus complètes et sont généralement utilisées pour la modélisation thermodynamique du système Am-O. Les calculs de Gotcu-Freis, reportés en Figure I-7 (gauche), montrent un bon accord avec ces données. Les résultats de Chikalla et Eyring ne présentent toutefois pas de signe d'existence de la lacune de miscibilité [169]. Des potentiels constants avec le ratio O/Am sont en effet attendus dans la lacune, ce qui ne semble pas être le cas dans ces données, contrairement à celles de Casalta [55].

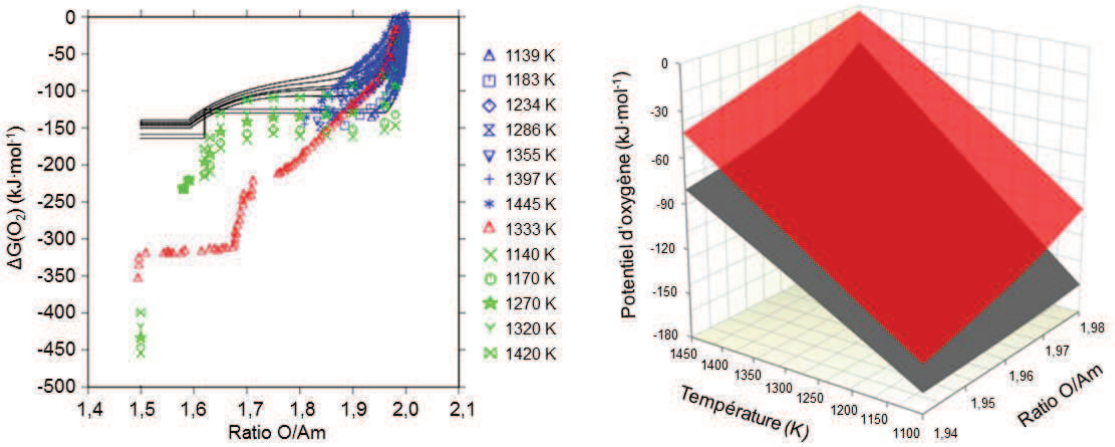


*Figure I-7. Comparaison des potentiels d'oxygène des oxydes d'américium mesurés par Chikalla et Eyring [169] (en bleu), Casalta [54,55] (en vert) et Otobe et al. [116] (en rouge) aux données calculées d'après le modèle thermodynamique de Gotcu-Freis et al. [112] (en noir), à gauche, et comparaison des données de Chikalla et Eyring (en rouge) et de Casalta (en gris), selon Gotcu-Freis et al., à droite.*

La comparaison des potentiels d'oxygène des dioxydes sur- et/ou sous-stœchiométriques en oxygène d'actinides présentée en Figure I-8 met en évidence les potentiels d'oxygène élevés des dioxydes d'américium. Par rapport au dioxyde d'uranium, il n'existe pas de conditions dans lesquelles le composé $UO_{2,00}$ et un oxyde d'américium seraient tous deux stables. Le potentiel d'oxygène d'un composé $AmO_{2-\delta}$ est plus élevé que celui de l'$UO_{2,00}$, d'au moins 400 kJ·mol$^{-1}$. Cette différence sera notamment à prendre en compte lors de traitements thermiques de mélanges d'oxydes simples d'uranium et d'américium en vue de réaliser des synthèses par voie solide.

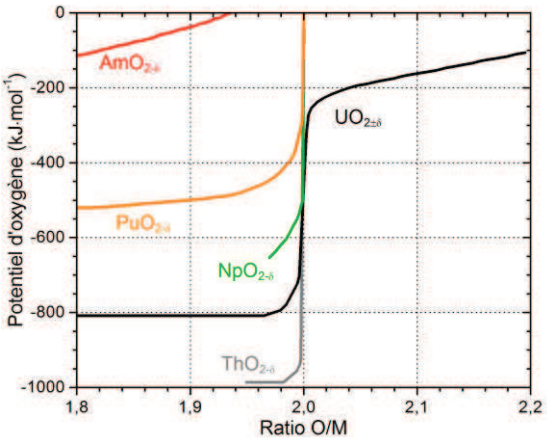


*Figure I-8. Comparaison des potentiels d'oxygène de dioxydes d'actinides à 1600 K selon Guéneau [171].*

### 2.2.3. Oxydes mixtes d'uranium-américium

Concernant les oxydes mixtes d'uranium-américium, les seules données de la littérature concernent le composé $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$. Ces données sont présentées en Figure I-9, en fonction de la température et du ratio O/M. Ces données couvre un large domaine de ratios O/M et représentent, autour d'un ratio de 2,00, le même type de profil en S que les dioxydes d'uranium, ce qui confirme l'existence de composés en sur- et sous-stœchiométrie en oxygène.

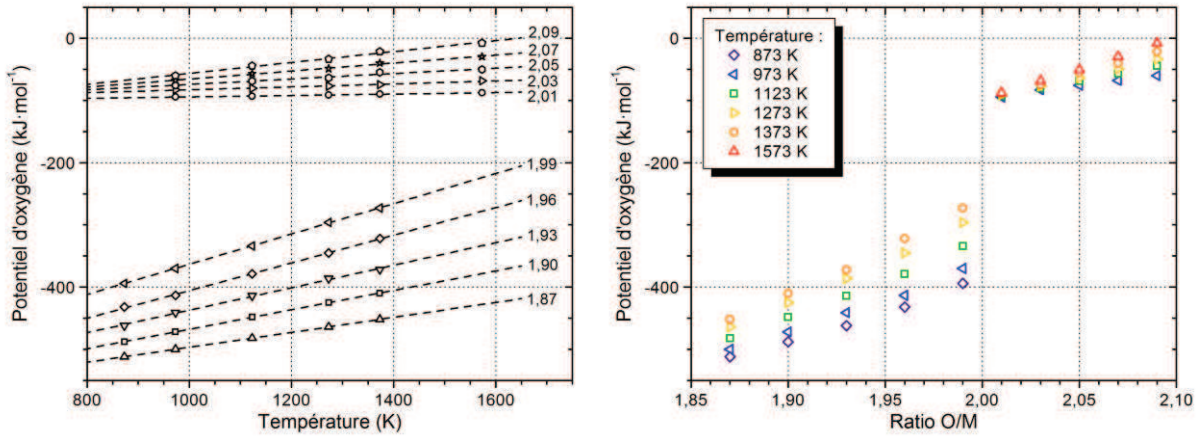


*Figure I-9. Potentiels d'oxygène du composé $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$ en fonction de la température, à gauche, et du ratio O/M, à droite, selon Bartscher et Sari [139]. Les symboles représentent les points expérimentaux, les lignes pointillées les régressions linéaires associées.*

## 2.3. Conclusion

Les oxydes d'uranium et d'américium peuvent atteindre des degrés d'oxydation compris entre +IV (voire +III en température) et +VI pour l'uranium et entre +III et +IV pour l'américium. Leurs domaines d'existence ont pour point commun l'existence d'un domaine $(M^{+IV},M^{+III},M^{+V})O_{2\pm\delta}$ (M = U ou Am) stable sur une large gamme de températures et de compositions. Les dioxydes correspondants peuvent ainsi être utilisés comme états de référence servant à définir l'écart à la stœchiométrie en oxygène du composé (donc par rapport à un ratio O/M de 2,00) ou encore l'état réduit ou oxydé des cations (donc par rapport au degré d'oxydation +IV). Les potentiels d'oxygène, qui permettent de définir les domaines de stabilité des phases en fonction de la pression partielle en oxygène et de la température, sont significativement plus élevés pour les oxydes d'américium que pour ceux d'uranium. Les oxydes d'américium seront donc stables à des pressions partielles d'oxygène plus élevées de plusieurs ordres de grandeur. Par conséquence, il n'existe pas de domaines de température et de pression partielle d'oxygène permettant la stabilisation à la fois de la phase $UO_2$ et d'un oxyde d'américium, ce qui signifie que l'une des deux phases ne sera pas à l'équilibre lors des traitements thermiques appliqués à un mélange d'oxydes simples d'uranium et d'américium.

Dans le cas des oxydes mixtes d'uranium-américium, la phase de type $MO_2$, c'est-à-dire, $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, est la seule reportée pour ce système (pour des teneurs Am/(U+Am) uniquement comprises entre 5 et 50 %mol). À partir des données disponibles sur cette solution solide, deux singularités peuvent être notées. Premièrement, la répartition des charges cationiques est différente de celles qui seraient attendues à partir des données des systèmes binaires U-O et Am-O et des systèmes ternaires proches, tels qu'U-Pu-O ou U-Ce-O. Les données expérimentales mettent en effet en évidence la présence de l'américium uniquement au degré d'oxydation +III, tandis que l'uranium est partiellement oxydé en $U^{+IV/+V}$. Deuxièmement, si une lacune de miscibilité a été mise en évidence dans le domaine $MO_{2-\delta}$ des systèmes U-Pu-O et U-Nd-O, voisins d'U-Am-O, des échantillons monophasés ont été reportés jusqu'à des teneurs Am/(U+Am) de 50 %mol. La faible quantité de données expérimentales sur les oxydes mixtes d'uranium-américium ne permet cependant pas de conclure sur l'absence d'une telle lacune dans ce système.

Dans le cadre de cette thèse, ces phases et leurs domaines de stabilité ont principalement été étudiés d'un point de vue structural. La partie suivante présente donc les caractéristiques structurales des phases décrites dans cette partie.

# 3. Oxydes d'uranium et d'américium : caractéristiques structurales

Cette partie, dédiée à la description des structures des oxydes d'uranium et d'américium, présente dans un premier temps les structures des oxydes simples, en commençant par la structure de type fluorine des dioxydes, commune aux deux actinides et dont sont dérivées une partie des structures des autres oxydes. Les autres phases d'oxydes simples d'uranium et d'américium pertinentes pour cette étude sont ensuite abordées. Enfin, les données structurales reportées dans la littérature concernant les oxydes mixtes d'uranium-américium sont également décrites.

## 3.1. Oxydes simples d'uranium et d'américium

### 3.1.1. Description structurale d'$UO_2$ et d'$AmO_2$

Tout comme l'ensemble des dioxydes de lanthanide et d'actinide reportés dans la littérature, les composés $UO_2$ et $AmO_2$ cristallisent dans une structure de type fluorine ($CaF_2$) de groupe d'espace *Fm*-3*m* (N° 225). Cette structure, dont le motif de maille est présenté en Figure I-10, peut être décrite soit à partir du réseau anionique d'oxygène (cubique simple) dans lequel les cations (ici l'uranium ou l'américium) occupent un site cubique sur deux, soit à partir du réseau cationique (cubique faces centrées) dans lequel les anions (ici l'oxygène) occupent l'ensemble des sites tétraédriques. Les cations sont ainsi en coordinence 8 et les anions en coordinence 4.

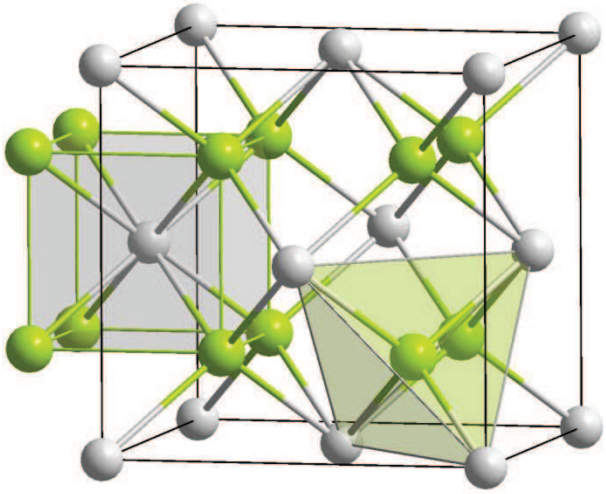

*Figure I-10. Motif d'une maille de structure de type fluorine $UO_2$ ou $AmO_2$. Les anions d'oxygène sont représentés en vert, les cations d'uranium ou d'américium en gris.*

Dans les dioxydes stœchiométriques en oxygène $UO_2$ et $AmO_2$, le cation est présent au degré d'oxydation +IV. Dans cette structure, le sous-réseau des cations étant nettement plus stable et moins mobile que celui des oxygènes, les taux de lacunes ou d'interstitiels dans le sous-réseau cationique sont généralement considérés comme négligeables devant ceux dans le sous réseau anionique. Les écarts à la stœchiométrie précédemment évoqués dans les Sections 2.1.1.1 et 2.1.2.1 correspondent donc, d'un point de vue structural, à des atomes d'oxygène interstitiels ou à des lacunes d'atomes d'oxygène dans la structure. Ces défauts sont compensés, dans le premier cas, par l'oxydation partielle des cations en présence ($U^{+IV}$ en $U^{+V}$) ou, dans le second cas, par leur réduction partielle ($Am^{+IV}$ en $Am^{+III}$, voire $U^{+IV}$ en $U^{+III}$ à partir de 1500 K). Chaque anion oxygène ajouté à (retiré de) la structure correspond ainsi à l'oxydation (réduction) de deux cations. Il est à noter que si certaines études ont privilégié la thèse de la formation de cations $U^{+VI}$ (et non $U^{+V}$) lors de l'oxydation de

composés $UO_{2+\delta}$ [172], une étude par XANES haute résolution a récemment démontré la présence de cations $U^{+V}$ et l'absence de cations $U^{+VI}$ (du moins, jusqu'au composé $U_4O_9$) [173].

Dans le cas des oxydes sous-stœchiométriques $AmO_{2-\delta}$ (voire $UO_{2-\delta}$ à haute température), la variation du rapport O/Am est permise par la présence de lacunes d'oxygène (□) associées à la réduction partielle d'$Am^{+IV}$ en $Am^{+III}$, donnant lieu à un oxyde de formule $Am^{+IV}_{1-2\delta}Am^{+III}_{2\delta}O_{2-\delta}□_{\delta}$. La diminution de la stœchiométrie s'accompagne d'une augmentation du paramètre de maille [120], notamment due aux différences de rayon ionique entre $Am^{+III}$ et $Am^{+IV}$ (respectivement de 1,09 et 0,95 Å en coordinence 8) [174] et à la diminution de l'écrantage de la répulsion entre les cations. Sur la base d'études sur des composés similaires de type $Ce^{+IV}_{1-x}M^{+III}_{x}O_{2-x/2}$, ces lacunes peuvent donner lieu à la formation de clusters, associant par exemple deux cations $M^{+III}$ à une lacune, observables par EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure* : structure fine par spectroscopie d'absorption des rayons X étendue) [175]. Dans ces composés, les arrangements des lacunes varient également en fonction du rapport entre les rayons ioniques des cations de degrés d'oxydation +III et +IV. Lorsque ce rapport augmente, la position préférentielle des lacunes passe de la première à la deuxième sphère de coordination du cation $M^{+III}$ [176].

Dans le cas des oxydes sur-stœchiométriques $UO_{2+\delta}$, l'oxygène en excès est placé en sites interstitiels dans la structure. Pour de faibles valeurs de $\delta$ (< 0,01), ces anions interstitiels sont situés dans les sites (½ ½ ½) et (½ 0 0) [66,177–179]. Pour des écarts à la stœchiométrie plus importants, l'insertion d'atomes d'oxygène dans la structure conduit au déplacement des positions initiales des atomes d'oxygène, présenté en Figure I-11. Des lacunes d'oxygène apparaissent, chacune accompagnée de deux atomes d'oxygène localisés dans des sites interstitiels déplacés selon la direction <1 1 0> ou <1 1 1>, donnant lieu à la formation de défauts de type 2:2:2 [65,66]. La relation de Teske *et al.* [67] entre le paramètre de maille $a$ et l'écart à la stœchiométrie $\delta$ (pour $\delta > 0$) est donnée par la Relation (4) :

$$a = 5{,}4705 - 0{,}132 \times \delta \quad \text{pour } (0 \leq \delta \leq 0{,}15). \qquad (4)$$

Cette relation prévoit une diminution du paramètre de maille avec la stœchiométrie en oxygène, notamment due au plus faible rayon ionique de $U^{+V}$ comparé à $U^{+IV}$, respectivement égaux à 0,90 et 1,00 Å en coordinence 8 [174].

L'adaptabilité de la structure fluorine à des états sous- ou sur-stœchiométriques explique sa grande stabilité ainsi que ses larges domaines d'existence dans les systèmes U-O et Am-O et, plus généralement, dans les oxydes d'actinides. Ainsi, lors de la formation et la mise en œuvre de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ la structure fluorine est conservée.

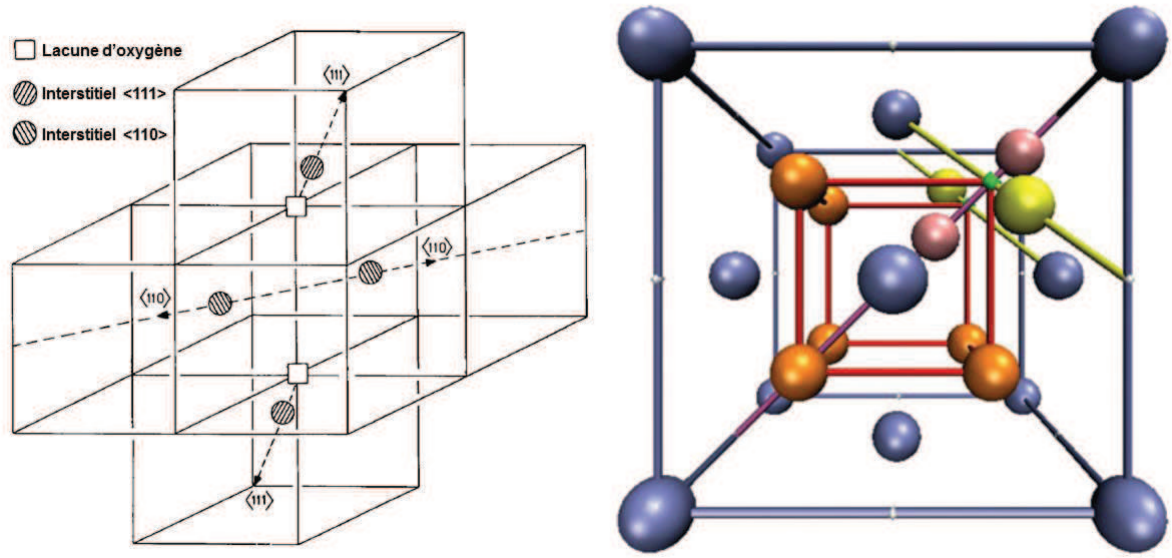


*Figure I-11. Représentation graphique du cluster 2:2:2 selon Willis [66], à gauche, et Govers [180], à droite. Les atomes d'uranium en position normale (4a) sont en bleu, les atomes d'oxygène en position normale (8c) en orange, les atomes d'oxygène déplacés en (32f) selon la direction <1 1 1> (ligne jaune) en jaune et les atomes oxygène déplacés en (48i) selon la direction <1 1 0> (ligne violette) en rose.*

### 3.1.2. Oxydes sous-stœchiométriques d'américium ($Am_2O_3$, $AmO_{1,62}$)

Si les domaines de stabilité des sesquioxydes d'américium ne sont pas précisément établis, de nombreuses informations sont disponibles dans la littérature concernant leurs caractéristiques structurales, notamment en raison des correspondances avec celles reportées pour les sesquioxydes des lanthanides et des autres actinides.

La phase $Am_2O_3$ de type A présente une structure trigonale de groupe d'espace *P*-3*m*1 (N° 164) [55,120,121,124,143], pour laquelle $La_2O_3$ ou $Nd_2O_3$ peuvent être utilisés comme composés de référence. En considérant un réseau hexagonal, les paramètres de maille *a* et *c* reportés pour cette phase sont respectivement proches de 3,81 et 5,96 Å. Les positions atomiques peuvent être estimées à partir de celles dans le composé $Nd_2O_3$ [181]. Les cations d'américium seraient ainsi en site 2(*d*) (⅓,⅔,~0,246), tandis que les anions d'oxygène seraient présents sur des sites 2(*d*) (⅓,⅔,~0,647) et 1(*a*) (0,0,0). Cette phase est connue pour n'accepter des cations à des degrés d'oxydation autre que +III qu'à des taux non significatifs. La composition est donc fixe, ce qui permet, à la différence des autres sesquioxydes d'américium, une connaissance plus précise du paramètre de maille. Dans cette structure, les cations sont en coordinence 7.

La phase de type B, monoclinique de groupe d'espace *C*2/*m* (N° 12) est isostructurale avec celle observée pour le composé $Sm_2O_3$ [182,183]. Compte tenu des difficultés expérimentales pour stabiliser cette phase, les paramètres de maille déterminés restent peu précis. Sur la base des résultats reportés pour le composé $Sm_2O_3$, tous les atomes sont présents sur les plans y = 0 ou ½ [183]. Dans cette structure, les cations sont également en coordinence 7.

La phase de type C, ainsi que la phase isostructurale $AmO_{1,62}$, ont une structure cubique centrée de groupe d'espace *Ia*-3 (N° 206). Sa maille cubique, qui comprend 16 cations d'américium et 48 anions d'oxygène, est une surstructure de la structure de type fluorine d'$AmO_2$ dans laquelle l'accumulation de lacunes d'oxygène donne lieu à une réorganisation dans une maille composée de huit mailles primitives d'$AmO_2$. Les lacunes, réorganisées selon les quatre directions <111>, occupent des sites de Wyckoff 48(*e*). Les cations sont répartis entre les positions 8(*a*), correspondant aux coins des cubes de la structure initiale de type fluorine tandis que ceux initialement présents sur les faces (½,½,0) sont déplacés vers les sites de Wyckoff 24(*d*) [184–186] présents sur les plans $x$, $y$ ou $z$ = ¼ et ¾.

### 3.1.3. Oxydes sur-stœchiométriques d'uranium ($U_4O_9$, $U_3O_7$ et $U_3O_8$)

Dans le diagramme U-O présenté en Figure I-2, plusieurs phases sur-stœchiométriques en oxygène par rapport à $UO_2$ sont présentes. Trois composés définis sont notamment identifiés : $U_4O_9$, $U_3O_8$ et $UO_3$. Des études ont également reporté l'existence d'un composé $U_3O_7$ qui n'est cependant pas stable thermodynamiquement. Les caractéristiques structurales de ces phases sont présentées dans cette section.

#### 3.1.3.1. Phases $U_4O_9$

Trois phases ont été reportées dans la littérature pour l'oxyde $U_4O_9$. La phase stable à température ambiante, de type β, est cubique de groupe d'espace *I*-43*d* (N° 230). Son motif correspond à $4 \times 4 \times 4$ motifs de la structure de type fluorine d'$UO_2$ [78,187–191]. La phase de type β, est ainsi une quasi-surstructure de celle de type fluorine d'$UO_2$. Les cations d'uranium y sont en effet localisés à des positions proches de celles retrouvées dans la structure de type fluorine, tandis que l'ajout d'atomes interstitiels dans le sous réseau anionique donne lieu à la formation autour d'une partie des cations d'uranium d'antiprismes carrés eux-mêmes joints par leur coin pour former des cuboctaèdres d'anions d'oxygène, comme illustré en Figure I-12 et Figure I-13 [108,188,190,192]. La réorganisation du sous-réseau des anions donne lieu notamment à la présence de nouvelles distances U-O plus faibles et plus longues que celles retrouvées dans $UO_2$. Le sous-réseau des cations est également affecté par la présence des cuboctaèdres, une partie des cations d'uranium étant déplacés par rapport à leur position dans une structure de type fluorine [190]. L'établissement d'une structure de ce type est très largement dépendant de la teneur en $U^{+V}$, cations nécessaires pour former les cuboctaèdres. Ainsi, la substitution d'une partie de l'uranium par un élément n'existant qu'au degré d'oxydation +III est défavorable à la formation de ce type de structure [192].

La phase α-$U_4O_9$, qui n'est stable qu'en-dessous de 345(10) K, a tout d'abord été décrite à l'aide d'une structure trigonale rhomboédrique quasi-cubique ($\alpha = 90{,}078°$), de groupe d'espace *R*3*c* (N° 161) [78]. Celle-ci correspondrait alors à une distorsion trigonale de la structure de la phase de type β. Des travaux plus récents de Desgranges *et al.* ont cependant mis en évidence que ce groupe d'espace ne serait qu'une approximation pour la véritable structure, qui nécessiterait l'emploi d'une symétrie plus faible ou d'une surstructure d'une taille plus importante pour être correctement décrite [192].

Au-dessus de 850(20) K, $U_4O_9$ passe de la phase de type β à celle de type γ, cette dernière étant vraisemblablement moins ordonnée que la précédente. Elle conserve tout de même une structure cubique [78,80,188].

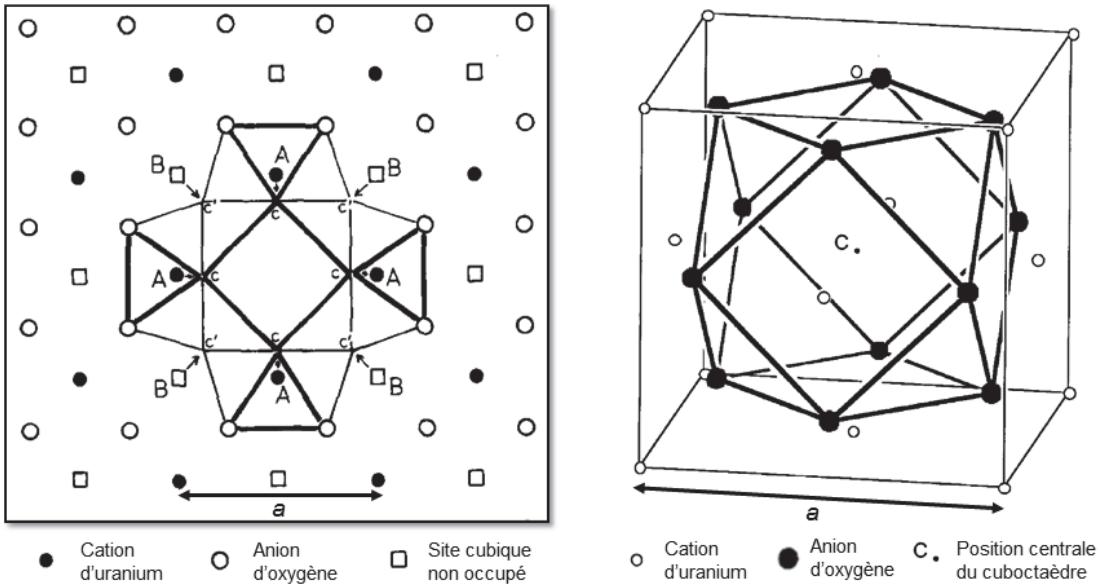


*Figure I-12. Représentation des cuboctaèdres d'oxygène selon Bevan et al. [188], à gauche, et Garrido et al. [107], à droite. Dans la représentation de gauche, les positions notées c représentent les anions à $z = 0$ et celles notées c' ceux à $z = \pm 0{,}38$.*

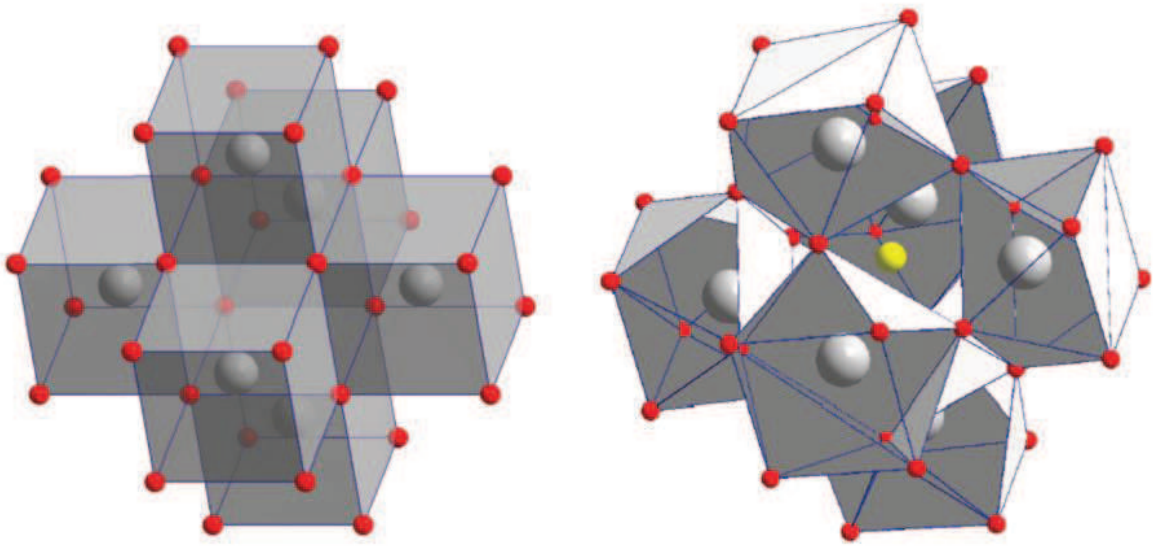

*Figure I-13. Comparaison de la structure de type fluorine d'$UO_2$, à gauche, et d'un cuboctaèdre d'anions formé à partir de six antiprismes carrés de la structure β-$U_4O_9$ d'après Desgranges et al. [192]. Les cations d'uranium sont en gris, les anions d'oxygène en rouge et la position centrale du cuboctaèdre en jaune.*

#### 3.1.3.2. Phase $U_3O_7$

Trois phases dites de type α, β et γ ont été reportées pour le composé métastable $U_3O_7$, formé notamment lors de l'oxydation d'$UO_2$ ou d'$U_4O_9$ en $U_3O_8$ [193]. Leurs caractéristiques structurales sont proches de celles des composés $U_4O_9$, avec l'existence des cuboctaèdres d'anions d'oxygène en quantité cependant plus importante [108,194]. La phase de type α a été identifiée comme appartenant au groupe d'espace *I*4/*m* (N° 87) [193]. Dans la phase de type β, les cations d'uranium conservent leur réseau cubique face centré mais présentent un arrangement des cuboctaèdres différent, qui correspond alors au groupe d'espace *I*-42*d* (N° 122) [107,108]. Concernant la phase γ, elle serait également quadratique, mais peu d'informations sont disponibles dans la littérature [195].

#### 3.1.3.3. Phases $U_3O_8$

Les phases identifiées pour la composition $U_3O_8$ diffèrent des précédentes car elles ne peuvent plus être considérées comme directement reliées à la structure de type fluorine, notamment du point de vue du sous-réseau de cations d'uranium. Les différentes phases restent cependant très proches les unes des autres. Celles-ci sont principalement orthorhombiques (quasi-hexagonales) devenant hexagonales lorsque $b = a \times \sqrt{3}$, sous l'effet anisotrope de la dilatation thermique par exemple [93,196,197]. Les phases α et β présentent toutes deux des structures orthorhombiques de groupes d'espace respectifs *C*2*mm* (N° 35) et *Cmcm* (N° 63) [197]. Ces structures présentent des liaisons U-O courtes caractéristiques de la présence de cations d'uranium partiellement sous forme d'$U^{+VI}$ [197], ce dernier présentant un rayon ionique plus faible que les cations $U^{+IV}$ et $U^{+V}$ [174]. La phase de type α' qui apparait en température présente une structure de groupe d'espace *P*-62*m* (N° 189) [87,93]. Une phase δ-$U_3O_8$ avait également été reportée comme étant orthorhombique [198,199], mais les preuves expérimentales de son existence ont été réfutées quelques années plus tard sur la base d'une analyse plus précise [200].

#### 3.1.3.4. Trioxyde d'uranium $UO_3$

Plusieurs structures ont été reportées pour les trioxydes d'uranium $UO_3$ [96,99,102,201]. Compte-tenu du faible intérêt de ces composés dans le cadre des travaux présentés dans cette thèse, leurs structures ne seront pas décrites plus en détail.

### 3.1.4. Paramètres de maille des phases d'intérêt

#### 3.1.4.1. Valeurs de référence à température ambiante

Le Tableau I-2 présente un résumé des caractéristiques structurales des phases d'intérêt présentées dans cette section. Les densités qui y sont présentées, correspondant aux densités théoriques, mettent en évidence des densités proches en fonction des ratios O/M pour les oxydes sous- et sur-stœchiométriques en oxygène. Pour ces derniers, une nette diminution est cependant observée à partir des composés $U_3O_8$, qui présentent des densités environ 25 % plus faibles que celle du composé $UO_2$ par exemple. Cette propriété est notamment utilisée pour la génération de porosité

lors de la mise en forme de composés $UO_2$ et CCAm à porosité ouverte, ce qui sera présenté plus en détail en Section 4.3.2 de ce chapitre.

*Tableau I-2. Résumé des caractéristiques structurales des oxydes simples d'américium et d'uranium.*

| Ratio O/M | Composé | Groupe d'espace | Paramètres de maille | | | | | | Densité* | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $a$ (Å) | $b$ (Å) | $c$ (Å) | $\alpha$ (°) | $\beta$ (°) | $\gamma$ (°) | | |
| 1,50 | A-$Am_2O_3$ | *P*-3*m*1 | 3,81 | 3,81 | 5,96 | 90 | 90 | 120 | 11,75 | [170] |
| 1,50 | B-$Am_2O_3$ | *C*2/*m* | 14,35 | 3,55 | 8,92 | 90 | 100,4 | 90 | 11,82 | [170] |
| 1,50 | C-$Am_2O_3$ | *Ia*-3 | 11,1 | 11,1 | 11,1 | 90 | 90 | 90 | 10,30 | [170] |
| 1,62 | $AmO_{1,62}$ | *Ia*-3 | ~11 | ~11 | ~11 | 90 | 90 | 90 | 10,58 | [55] |
| 2,00 | $AmO_2$ | *Fm*-3*m* | 5,375 | 5,375 | 5,375 | 90 | 90 | 90 | 11,68 | [170] |
| 2,00 | $UO_2$ | *Fm*-3*m* | 5,4705 | 5,4705 | 5,4705 | 90 | 90 | 90 | 10,96 | [67] |
| 2,25 | α-$U_4O_9$ | *R*3*c* | 5,444 | 5,444 | 5,444 | 90,08 | 90,08 | 90,08 | 11,31 | [78] |
| 2,25 | β-$U_4O_9$ | *I*-43*d* | 21,77 | 21,77 | 21,77 | 90 | 90 | 90 | 11,29 | [187] |
| 2,25 | γ-$U_4O_9$ | Cub. | † | † | † | 90 | 90 | 90 | † | [82] |
| 2,33 | α-$U_3O_7$ | *I*4/*m* | 5,46 | 5,46 | 5,40 | 90 | 90 | 90 | 9,84 | [193,202] |
| 2,33 | β-$U_3O_7$ | *I*-42*d* | 5,363 | 5,363 | 5,531 | 90 | 90 | 90 | 9,96 | [108,203] |
| 2,33 | γ-$U_3O_7$ | Quadrat. | 5,41 | 5,41 | 5,49 | 90 | 90 | 90 | 9,86 | [195] |
| 2,67 | α'-$U_3O_8$ | *C*2*mm* | 6,716 | 11,96 | 4,147 | 90 | 90 | 90 | 8,40 | [93] |
| 2,67 | α-$U_3O_8$ | *P*-62*m* | 6,812 | 6,812 | 4,142 | 90 | 90 | 120 | 8,40 | [93] |
| 2,67 | β-$U_3O_8$ | *Cmcm* | 7,069 | 11,445 | 8,303 | 90 | 90 | 90 | 8,33 | [197] |

* Densités calculées à partir des paramètres de maille pour des composés présentant le ratio O/M donné en première colonne.
† Aucun paramètre de maille à température ambiante n'a pu être reporté pour la phase γ-$U_4O_9$, mais il est probable que celui-ci soit similaire à celui de la phase β-$U_4O_9$ [82].

#### 3.1.4.2. Coefficients de dilatation thermique

Les coefficients de dilatation thermique sont des données physiques dont la connaissance est essentielle pour l'évaluation du comportement sous irradiation (et donc en température) d'un combustible nucléaire ou d'un CCAm, mais sont également utiles pour l'interprétation des données expérimentales collectées, comme par exemple celles de DRX-HT. Concernant les dioxydes d'actinides, Fahey *et al.* ont reporté des données expérimentales pour toute une série d'actinides, allant du thorium au berkélium (exception faite du protactinium) pour des températures comprises entre 300 et 1300 K [204]. À partir de ces données, l'évolution avec la température des paramètres de maille des dioxydes d'actinides est généralement représentée par un polynôme du deuxième ou troisième degré. Les coefficients de dilatation thermique associés évoluent donc également avec la température. Dans le cas d'études incluant des domaines plus étendus vers les hautes températures,

des variations polynomiales du troisième degré sont plus représentatives, notamment dans le cas d'$UO_2$ [205]. Les différentes données expérimentales de la littérature présentent toutefois un bon accord entre elles, comme souligné dans les travaux de Yamashita *et al.* [206].

La dilatation thermique du composé $UO_2$ a été très largement étudiée. Une revue de Martin propose les Relations (5) et (6) reportées ci-dessous, respectivement pour des domaines de températures compris entre 273 et 923 K, d'une part, et 923 et 3120 K, d'autre part [205] :

$$a = a_{273\,K}(9{,}9734 \cdot 10^{-1} + 9{,}802 \cdot 10^{-6} \times T - 2{,}705 \cdot 10^{-10} \times T^2 + 4{,}391 \cdot 10^{-13} \times T^3) \quad (5)$$

$$a = a_{273\,K}(9{,}9672 \cdot 10^{-1} + 1{,}179 \cdot 10^{-5} \times T - 2{,}429 \cdot 10^{-9} \times T^2 + 1{,}219 \cdot 10^{-12} \times T^3). \quad (6)$$

Ces valeurs, reportées en Figure I-14, sont généralement prises comme référence dans les travaux postérieurs [207–209]. Il est également précisé que ces valeurs peuvent, sur la base de résultats expérimentaux, être utilisées pour des oxydes sur-stœchiométriques en oxygène $UO_{2+\delta}$ pour des valeurs de $\delta$ comprises entre 0 et 0,13, ainsi qu'entre 0,23 et 0,25 [104,205]. Concernant les températures inférieures à 273 K, les travaux de simulation de Sobolev prévoient une nette diminution du coefficient de dilatation thermique [209].

Dans le cas des oxydes d'américium, les travaux récents de Minato *et al.* contiennent des données de paramètres de maille dans le cas des composés $Am_2O_3$ de type A et $AmO_2$, jusqu'à des températures respectives de 1300 et 1500 K environ [210] (Figure I-14). Pour le composé trigonal, un gonflement anisotrope est observé, ce dernier étant 50 % plus important selon $c$ que selon $a$. L'évolution de ces deux paramètres peut être décrite à partir de polynômes du second degré, à l'instar de celle du paramètre $a$ du composé $AmO_2$. Le gonflement volumique de la phase A-$Am_2O_3$ est légèrement supérieur à celui de la phase $AmO_2$, mais reste cependant du même ordre de grandeur (Figure I-14).

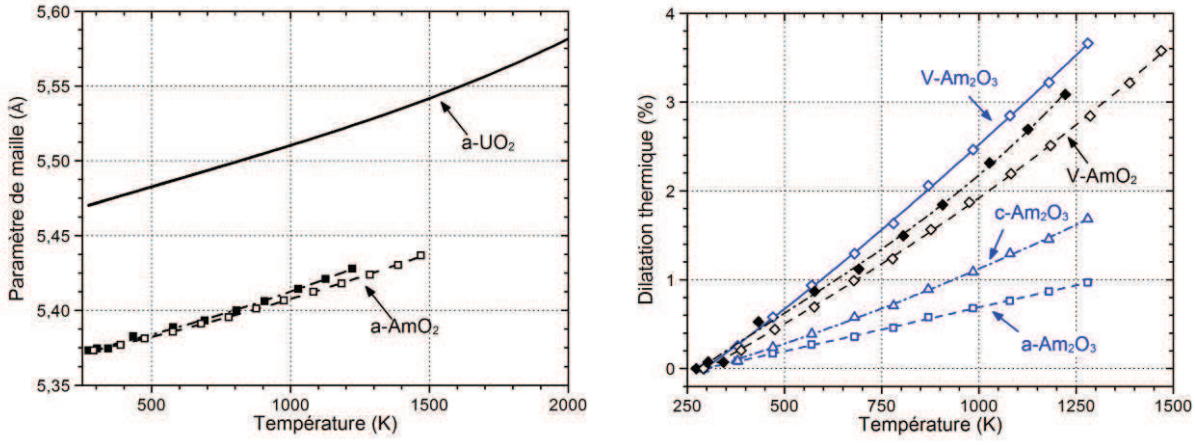


*Figure I-14. Évolution absolue des paramètres de maille des dioxydes des composés $UO_2$ et $AmO_2$ avec la température, à gauche, et évolutions relatives des paramètres de maille et volumes des composés $Am_2O_3$ de type A et $AmO_2$, à droite. Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes, les régressions polynomiales. (— : Martin [205] ; ◆,■ : Fahey et al. [204] ; □,◇ ,□,△,◇ : Minato et al. [210]).*

## 3.2. Oxydes mixtes d'uranium-américium

### 3.2.1. Structures cristallines

Tous les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ reportés dans la littérature sont monophasés et isostructuraux avec $UO_2$ et $AmO_2$ [24,29,61,139,142,143]. Comme indiqué précédemment, l'obtention de composés biphasés lors de la synthèse d'un composé présentant une teneur Am/(U+Am) de 30 %mol est vraisemblablement due à la limite du procédé de synthèse employé (frittage réactif en conditions oxydantes, décrit en Section 4.3.1 de ce chapitre) [28]. Les principales études structurales sur ces composés ont été réalisées par DRX et XAS (XANES et EXFAS).

Les études par XANES mettent en évidence une distribution des charges cationiques inattendue dans les composés, menant à la coexistence de trois degrés d'oxydation différents ($U^{+IV}$, $U^{+V}$ et $Am^{+III}$). Une augmentation importante du désordre, voire même une distorsion du sous-réseau d'oxygène, qui serait par ailleurs difficilement détectable par DRX, pourraient alors être attendu. Les résultats obtenus par EXAFS montrent cependant que la structure de type fluorine s'accommode de cette distribution de charges [29,33]. L'augmentation du désordre constatée (par le biais des facteurs de Debye-Waller obtenus par affinement des spectres EXAFS) par rapport à un composé $UO_2$ reste limitée, et les nombres de coordinence de la première et la deuxième sphère de coordinence d'oxygène (respectivement égaux à 8 et 24) et de cations (respectivement égaux à 12 et 6) sont en accord avec ceux attendus pour une structure de type fluorine idéale [29]. Pour des composés synthétisés suivant le même procédé, une augmentation du désordre avec la teneur en américium est cependant notée, probablement liée à l'introduction de cations présentant des degrés d'oxydation et des rayons ioniques différents dans la structure [29]. Aucune évolution significative du désordre structural avec les variations de ratios O/M (pour une même teneur en américium) n'a par contre été mise en évidence [33] et ce, malgré l'augmentation de la teneur en $U^{+V}$ dans le matériau. La probable augmentation du désordre liée à l'introduction d'$U^{+V}$ à un taux plus important est donc certainement inférieure à la limite de détection de la méthode. Les distances interatomiques, notamment celles correspondant à la première sphère de coordination autour des cations, sont tout de même affectées par les rayons ioniques différents des cations et diffèrent ainsi de celles calculées par DRX. Les premières distances $Am^{+III}$-O sont plus longues que la distance moyenne, tandis que les distances $U^{+IV/+V}$-O sont plus courtes.

### 3.2.2. Paramètres de maille

Les paramètres de maille des phases $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ reportés dans la littérature sont présentés en Figure I-15, en fonction de la teneur en américium et du ratio O/M. Les valeurs obtenues sont généralement plus proches de celles de $UO_2$ que de celles prévues par une loi de Vegard entre $UO_2$ et $AmO_2$, contrairement à ce qui est observé dans le cas des oxydes mixtes d'uranium-plutonium [211] ou d'uranium-cérium [212–214]. La dispersion importante des données ne permet pas de déterminer avec précision une tendance pour l'évolution du paramètre de maille, sinon une diminution globale avec la teneur en américium.

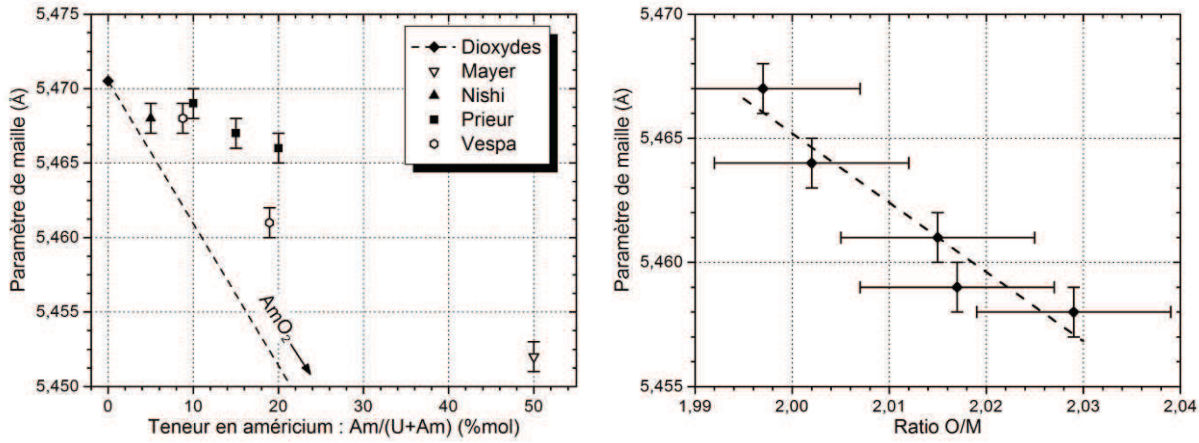


*Figure I-15. Paramètres de maille des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ en fonction de la teneur en américium (les symboles pleins correspondent à des ratios O/M estimés proches de 2,00, la ligne en pointillés correspond à la loi de Vegard entre $UO_2$ et $AmO_2$) [29,60,61,142], à gauche, et en fonction du ratio O/M pour une teneur Am/(U+Am) égale à 15 %mol [29,33], à droite (la droite en pointillés correspond à la régression linéaire des points expérimentaux).*

Trois principaux phénomènes sont à l'origine de cette dispersion des résultats :

- des différences de ratios O/M entre les échantillons, le paramètre de maille augmentant lorsque le ratio O/M diminue, potentiellement de manière linéaire selon les résultats reportés en Figure I-15 (droite) [33] ;
- les effets de l'auto-irradiation, qui provoquent une augmentation du paramètre de maille avec le temps et, plus précisément, la dose intégrée, et sur lesquels davantage de détails sont donnés en Section 5 de ce chapitre ;
- les taux d'impuretés présentes dans les échantillons et venant notamment des lots de précurseurs d'américium, qui en contiennent généralement des quantités non négligeables. L'influence de ce paramètre reste indéterminée.

## 3.3. Conclusion

La principale phase d'intérêt pour cette étude est le dioxyde de structure de type fluorine existant dans les systèmes U-O, Am-O et U-Am-O. Celle-ci présente des larges domaines de stabilité en composition s'accommode de la présence de plusieurs cations de degrés d'oxydation et de rayons ioniques différents. Cette structure existe également dans les états sous- et sur-stœchiométriques en oxygène. Son domaine d'existence s'étend de ratios O/M de 1,6 (dans le système Am-O) à 2,25 (dans le système U-O). Une des structures observées pour $Am_2O_{3+\delta}$, c'est-à-dire la phase de type C, est une surstructure de la structure de type fluorine. Du côté sur-stœchiométrique, les arrangements de la première sphère d'oxygène autour des cations peuvent être considérés comme de type fluorine jusqu'à des ratios O/M de 2,33, ce qui correspond au composé métastable $U_3O_7$. Au-delà, le taux

élevé de cations $U^{+VI}$ conduit à une réorganisation du sous-réseau d'oxygène avec la formation de liaisons U-O courtes.

Tous les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ reportés sont monophasés et présentent une structure de type fluorine avec cependant une distribution des charges cationiques singulière. L'américium y est effectivement seulement présent au degré d'oxydation +III, tandis que l'uranium est partiellement oxydé, présentant alors un degré d'oxydation mixte +IV/+V. Le désordre généré par cette distribution de charges reste toutefois limité, et le sous-réseau d'oxygène semble demeurer stable. Ces données restent représentatives des teneurs Am/(U+Am) inférieures ou égales à 20 %mol, dans lesquelles $U^{+IV}$ demeure l'espèce cationique majoritaire.

# 4. Synthèse et densification des composés

Les scénarii de transmutation des actinides mineurs dans le cadre desquels s'inscrit cette thèse prévoient l'utilisation de CCAm sous forme de pastilles frittées. Le frittage est une étape-clé de la fabrication de combustibles ou de cibles nucléaires de type oxyde. C'est en effet de cette étape que vont dépendre la densité, la morphologie et la granulométrie de la porosité résiduelle ainsi que la taille de grain du matériau destiné à être irradié, caractéristiques qui détermineront sa tenue mécanique, ses propriétés thermiques, sa résistance au fluage ou encore le comportement des espèces gazeuses produites (hélium, gaz de fission) en son sein lors de son irradiation en réacteur. Cette partie comporte dans un premier temps des généralités concernant le frittage, puis la présentation de données de la littérature concernant le frittage des oxydes simples et mixtes d'uranium-américium. Enfin, les procédés de fabrication de composés CCAm, actuels et en cours de développement, sont également décrits.

## 4.1. Généralités sur le frittage [215,216]

### 4.1.1. Définition

Plusieurs définitions du frittage ont été proposées, dont la suivante par Bernache-Assolant :

> *Nous définirons le frittage, dans un sens restrictif, comme le développement des liaisons entre les grains d'un milieu pulvérulent ou d'un aggloméré, par la diffusion d'atomes ou de molécules, sous l'action de contraintes superficielles et de la température. Cette définition suppose qu'il n'y ait jamais fusion totale de l'échantillon.*
>
> (extrait de [215], p. 165)

Le frittage peut ainsi être défini comme la consolidation au cours d'un traitement thermique d'un matériau pulvérulent conservant au moins une phase solide tout au long du traitement. Au cours de ce traitement thermique, la microstructure s'établit par transport de matière entre les grains gouverné par une minimisation de l'énergie libre du système, principalement la tension superficielle. Cette minimisation est généralement responsable de l'évacuation de la porosité (ouverte et fermée) initialement contenue dans la pièce crue se traduisant au niveau macroscopique par un retrait volumique et une augmentation de la densité apparente. En fonction de l'état d'avancement et des conditions de frittage, différentes microstructures sont ainsi accessibles, du matériau poreux consolidé au matériau dense.

Plusieurs mécanismes, présentés en Figure I-16, peuvent intervenir au cours du frittage, tels que la diffusion en surface, en volume depuis les joints de grains, l'évaporation-condensation, la diffusion aux joints de grains, en volume depuis les joints de grains et l'écoulement visqueux. La prédominance d'un de ces phénomènes est fonction du matériau et des conditions (température et composition de l'atmosphère) considérées. Parmi ces mécanismes, seuls les trois premiers sont directement responsables de la densification, les trois autres influençant uniquement la vitesse de densification via la croissance des cous (ou ménisques) entre particules.

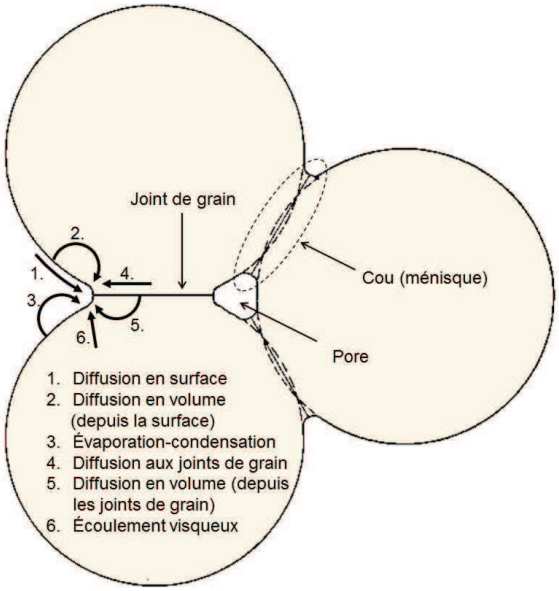


*Figure I-16. Description schématique des six mécanismes de frittage [216].*

### 4.1.2. Déroulement et mécanismes du frittage

Le déroulement du frittage peut être décrit par plusieurs étapes. La première correspond à la formation de liaisons correspondant à des joints de grains entre les particules composant le matériau. Au cours de cette phase, la densité apparente du massif évolue peu et lentement. L'échantillon acquiert alors une certaine tenue mécanique tout en restant très poreux. Il est en effet généralement considéré que cette étape intervient pour des taux de porosité supérieurs à 35 %vol. La seconde étape du frittage correspond à l'élimination de la porosité ouverte. C'est au cours de cette étape, qui est généralement considérée comme ayant lieu pour des densités comprises entre 65 et 90 %DT, que la densité augmente le plus. La dernière étape correspond à l'élimination de la porosité restante, désormais majoritairement fermée. Une partie de cette porosité pourra rester piégée dans le matériau. Tout au long des deux dernières étapes, un phénomène de croissance granulaire a également généralement lieu, associé ou non à un réarrangement de la porosité résiduelle.

Sur la base des informations données dans le paragraphe précédent, il sera possible de décrire les caractéristiques microstructurales en fin de frittage. L'échantillon présentera un faible taux de porosité résiduelle, majoritairement fermée mais pouvant être intra- ou intergranulaire. La taille de grains sera typiquement plus importante que celle de départ. Les grains présenteront de plus une morphologie polyédrique qui sera notamment mise en évidence par observation de l'échantillon après fracture.

Il est à noter qu'une dé-densification est parfois observée après la fin du frittage. Dans le cas de composés $UO_2$, ce processus, nommé solarisation, est causé par l'augmentation de la pression gazeuse au sein des pores avec la température, donnant lieu à un grossissement de ces derniers et donc à l'augmentation du volume total du massif [217–219]. Ce phénomène est ainsi favorisé par des conditions (en matière de cycle thermique et d'atmosphère de frittage ou encore de surface spécifique du précurseur) entrainant la fermeture à basse température des pores. La présence d'impuretés telles

que du carbone dans les précurseurs ou d'un composé organiques utilisé, par exemple, comme liant ou lubrifiant contribuent également à ce phénomène.

## 4.2. Frittage des oxydes simples d'uranium et d'américium

### 4.2.1. Oxydes d'uranium

Le frittage de composés de dioxyde d'uranium a été très largement étudié depuis les années 1950 du fait de l'importance de tels composés pour la production d'énergie électronucléaire. Industriellement, les combustibles $UO_2$ sont frittés plusieurs heures à 1973 K sous Ar-$H_2$ (8 %mol), pour obtenir des pastilles présentant des densités supérieures à 95 %DT. Les études dilatométriques réalisées dans ces conditions s'accordent sur une température de début de densification proche de 1170 K et une température de vitesse de retrait maximale comprise entre 1720 et 1770 K [220–223].

Plusieurs méthodes ont été appliquées pour déterminer le ou les mécanismes de frittage ainsi que son ou ses énergies d'activation. Il a ainsi été mis en évidence que le mécanisme principal de frittage pour $UO_{2+\delta}$ est la diffusion aux joints de grains [224–226], du moins pour les premiers stades du frittage. Une étude de Lahiri *et al.* utilisant notamment la méthode RCS (*rate controlled sintering* : frittage à vitesse de densification contrôlée [227]) a permis d'identifier une transition vers un mécanisme de diffusion en volume à partir de 1373 K [223]. De plus, il peut être considéré, du fait de la faible mobilité des cations d'uranium devant celle des anions d'oxygène dans la structure de type fluorine, que le frittage est limité par la diffusion de l'uranium. Il a aussi été montré que le contrôle de l'importance relative des mécanismes de diffusion aux joints de grain et de diffusion en volume, par une technique de *multi-steps sintering* (frittage en multi-étapes), permet de limiter le grossissement en fin de densification [228]. Des valeurs de densité de l'ordre de 95-96%DT ont ainsi été obtenues avec une taille de grains n'excédant pas 2 µm.

Concernant les énergies d'activation, les travaux de Dehaudt *et al.* et de Lahiri *et al.* offrent les données les plus récentes. Les premiers ont obtenus, par méthode CHR (*constant heating rate* : montée en température à vitesse constante), une valeur de 429(8) $kJ \cdot mol^{-1}$ pour $UO_{2,00}$ entre 1430 et 1670 K [229]. Les seconds ont calculé, par méthodes CHR et RCS, des énergies d'activation plus faibles sur des domaines de températures plus étroits [223]. Les valeurs obtenues par CHR sont pour exemple comprises entre 257 et 78 $kJ \cdot mol^{-1}$, pour des domaines de température respectifs de 1173-1223 K et 1373-1473 K. Dehaudt *et al.* fournissent également une comparaison des différentes énergies d'activation reportées pour des oxydes sur-stœchiométriques en oxygène [229]. Pour ces derniers, une diminution de l'énergie d'activation par rapport à celle d'$UO_{2,00}$ est tout d'abord notée. Celle-ci est suivie de deux augmentations successives, respectivement à partir de ratios O/U de 2,10 et 2,17. Ces phénomènes sont probablement respectivement causés par des réarrangements structuraux ayant lieu au-delà de 2,11 d'une part, et par la présence partielle d'$U_4O_9$ pour des ratios O/U supérieurs à 2,17 d'autre part.

L'influence de l'atmosphère sur le frittage de composés $UO_{2+\delta}$ a également été étudiée. Sous vide ou sous atmosphère neutre, ce comportement reste inchangé, ainsi que la densité finale obtenue

[221]. Des pressions partielles en oxygène plus élevées permettent de diminuer la gamme de températures idéale de frittage, la déviation de la stœchiométrie en oxygène favorisant la diffusion des cations d'uranium [221,230–232]. L'utilisation d'argon permet par exemple de diminuer la température de frittage de 400 K par rapport à un frittage sous hydrogène et ce, pour une même densité après frittage [230]. Ces conditions sont cependant particulièrement propices au phénomène de solarisation, et les paramètres du cycle thermique appliqué, notamment la température maximale et la durée de plateau, doivent être optimisées en fonction des caractéristiques de la poudre. De plus, les composés finaux présentent une sur-stœchiométrie en oxygène et nécessitent donc un traitement thermique de réduction pour répondre aux spécifications des combustibles $UO_2$.

### 4.2.2. Oxydes d'américium

Très peu de données sont disponibles dans la littérature concernant le frittage d'oxydes d'américium. Dans le cadre des études sur la fabrication de cibles de transmutation cercer $AmO_2$/MgO, Casalta a étudié par dilatométrie le frittage de pastilles d'$AmO_2$ sous air et sous hélium [55]. Dans les deux cas, une température de début de densification de 1040 K est observée. La pression partielle en $O_2$ n'a pas d'influence sur la densification et ce, au moins jusqu'à 1600 K. Après frittage sous air durant 9 h, une densité finale relativement faible de 87(2) %DT est obtenue. Nishi *et al.* ont également reporté la fabrication de pastilles d'$AmO_2$, par frittage sous air à 1673 K pendant 8 h ainsi qu'à 1733 K pendant 6,5 h, pour des densités finales respectives de 85 % et 85,7 %DT [233,234]. Les mêmes auteurs ont de plus obtenu une pastille d'$Am_2O_3$ présentant une densité de 91,2 %DT après frittage à 1733 K pendant 5 h sous $N_2$-$H_2$ (4 %mol) [234].

Peu d'information peuvent donc être extraites des données disponibles. Les faibles densités après frittage pour les composés $AmO_2$ (inférieures à 90 %DT) pourraient être uniquement causées par des températures trop faibles, comme le suggèrent les résultats de dilatométrie présentés par Casalta [55] et/ou par une atmosphère et, plus particulièrement, une pression partielle d'oxygène défavorisant la diffusion.

## 4.3. Procédés utilisés pour le frittage des oxydes mixtes d'uranium-américium

Cette partie est consacrée à la présentation des études antérieures à ces travaux sur le frittage de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Les différents procédés proposés sont présentés, ainsi que les résultats reportés pour chacun d'entre eux.

### 4.3.1. Double co-broyage (type MIMAS)

#### 4.3.1.1. Principe

Le premier procédé utilisé au CEA pour la fabrication de pastilles denses d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ (et notamment pour la fabrication des échantillons destinés à l'irradiation expérimentale MARIOS [23]), schématisé en Figure I-17, est dérivé du procédé MIMAS (*micronized masterblend*) utilisé pour la fabrication industrielle de combustibles MOX [235].

Le principe de ce procédé est d'utiliser un frittage réactif, pour lequel le traitement thermique appliqué a pour but à la fois d'assurer la formation de la solution solide $U_{1-}Am_xO_{2\pm\delta}$ et la densification de la pastille. Deux étapes sont utilisées pour préparer le mélange des précurseurs pulvérulents $UO_{2+\delta}$ et $AmO_{2-\delta}$ et ce, afin de permettre une dilution progressive de la poudre d'$AmO_{2-\delta}$ par celle d'$UO_{2+\delta}$ et d'améliorer l'homogénéisation du mélange. Chacun de ces deux mélanges est réalisé durant 30 min à 15 Hz au moyen d'un broyeur oscillant. Deux jeux de conditions ont été étudiés pour le traitement thermique de frittage réactif [25], sur la base de celles utilisées pour le frittage de combustibles $UO_2$. Le premier correspond à des conditions sur-stœchiométriques en oxygène à température intermédiaire, le second à des conditions réductrices à haute température.

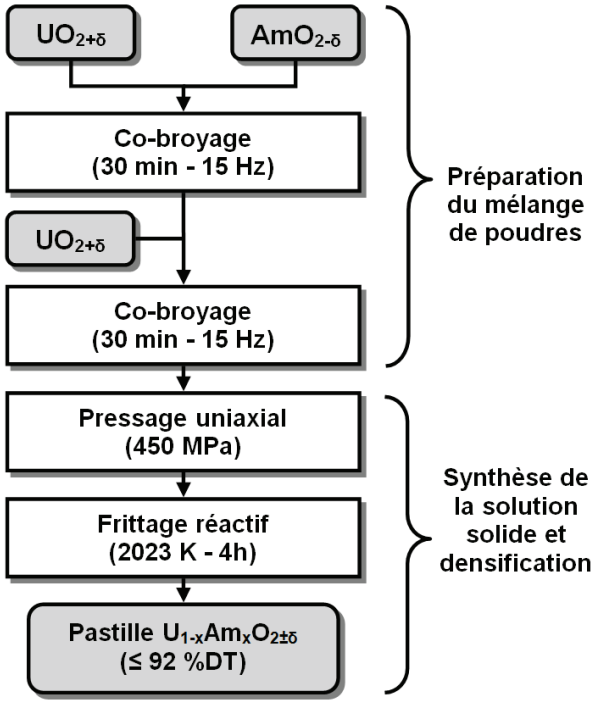


*Figure I-17. Schéma de principe du procédé de co-broyage/frittage réactif utilisé pour la fabrication de pastilles denses d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.*

#### 4.3.1.2. Frittage réactif en conditions sur-stœchiométriques

Le premier frittage réactif correspond à des conditions dites sur-stœchiométriques en oxygène à températures intermédiaires [25,32]. Le cycle thermique associé comporte ainsi un plateau de 4 h à des températures comprises entre 1273 et 1573 K et des rampes de montée et de descente en température de 3 K·min$^{-1}$, sous une atmosphère d'argon présentant une pression partielle en $O_2$ de 45 ppm. L'objectif de l'utilisation de telles conditions est de rester proche des conditions (potentiels d'oxygène) de stabilité des oxydes d'américium ($\Delta G(O_2)$ > -200 kJ·mol$^{-1}$), pour des températures comprises entre 1273 et 1573 K), en évitant ainsi la perte d'américium par sublimation.

Si ces conditions permettent la densification de composés $UO_2$ au-delà de 95 %DT, elles n'ont par contre pas permis de dépasser 85 %DT dans le cadre de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, comme présenté en Figure I-18. Ceux-ci sont de plus polyphasés, comportant au moins trois phases correspondant à une phase $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ainsi qu'à deux phases résiduelles de compositions proches d'$UO_{2+\delta}$ ainsi que, probablement, d'$Am_2O_{3+\delta}$ de type C. Les conditions utilisées ne permettent donc pas la formation complète de la solution solide dans le cas d'un frittage réactif. Une étude par XAS de ces composés a toutefois révélé que, malgré la présence de plusieurs phases, l'américium était déjà complètement réduit en $Am^{+III}$ [32].

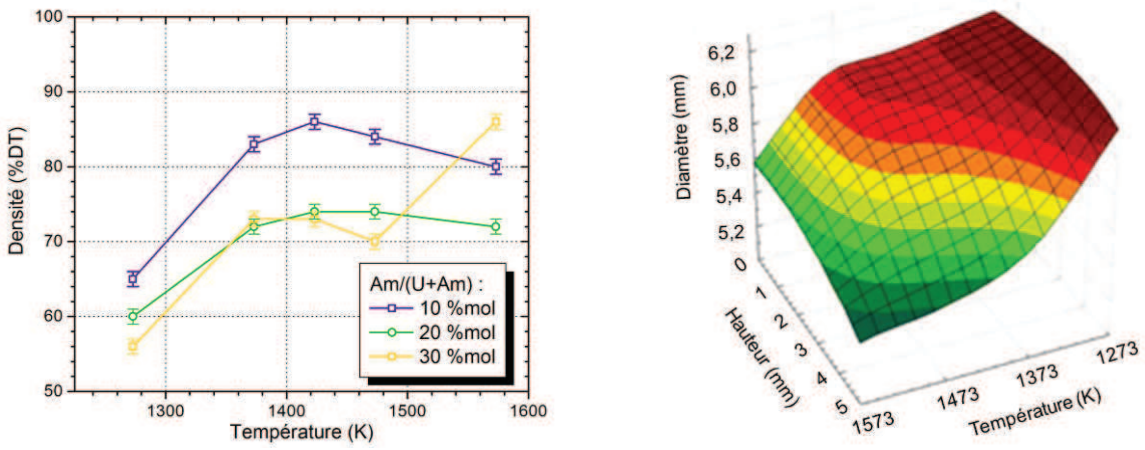


*Figure I-18. Évolution de la densité des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ après frittage réactif en conditions sur-stœchiométriques (Ar-$O_2$ (45 ppm)) en fonction de la température de plateau de frittage pour plusieurs teneurs en américium, à gauche, et exemple d'évolution de profils de pastilles d'$U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm\delta}$ déformées après des frittage sous Ar-$O_2$ (45 ppm) durant 4 h à différentes températures, à droite [32].*

#### 4.3.1.3. Frittage réactif en conditions réductrices à haute température

Le second jeu de conditions étudié correspond à celui utilisé industriellement pour la fabrication de combustibles $UO_2$ ou MOX, à savoir un traitement thermique à haute température en conditions réductrices. Le cycle de référence est un plateau de 4 h à 2023 K et des rampes de montée et de descente en température de 3 K·min$^{-1}$. L'atmosphère utilisée est composée d'un mélange d'Ar-$H_2$ (4 %mol) et d'Ar-$O_2$ ou d'Ar-$H_2$ (4 %mol) humidifié, pour des potentiels d'oxygène compris entre -520 et -325 kJ·mol$^{-1}$ durant le plateau isotherme.

Ce procédé a permis la densification de composés au-delà de 90 %DT, comme présenté en Figure I-19 (gauche) qui illustre également la variation de la densité finale en fonction de la teneur en américium et du potentiel d'oxygène du plateau de frittage. Si la diminution de la densité avec la teneur en américium est évidente, l'évolution avec le potentiel d'oxygène est plus limitée. Une augmentation est toutefois observée, la densité passant d'environ 90 %DT pour un potentiel d'oxygène de -520 kJ·mol$^{-1}$ à 93 %DT pour un potentiel de -390 kJ·mol$^{-1}$. Il est à noter que cette densité était associée à un ratio O/(U+Am) particulièrement élevé (de l'ordre de 2,04) ainsi qu'à une déformation importante de la pastille concernée [33]. Cette dernière présentait en effet un profil en cône à apex tronqué qui pourrait indiquer qu'une partie de l'américium s'est sublimée au cours du frittage [33]. Dans le cas d'un frittage réactif, la densité finale reste donc limitée, probablement du fait de la compétition existant entre la formation de la solution solide et la densification, au détriment de cette dernière. Elle apparait également particulièrement dépendante des caractéristiques des lots de précurseurs de départ (morphologie, taux d'impuretés, *etc.*). Les échantillons obtenus possèdent souvent des microstructures hétérogènes présentant plusieurs classes de porosités avec notamment des macropores mais aussi des chapelets de porosités submicroniques situés aux joints de grains, comme présenté en Figure I-19 (droite). Cette dernière classe de porosité est probablement causée

par effet Kirkendall dû à la différence de coefficients d'autodiffusion entre l'américium et l'uranium [236–239].

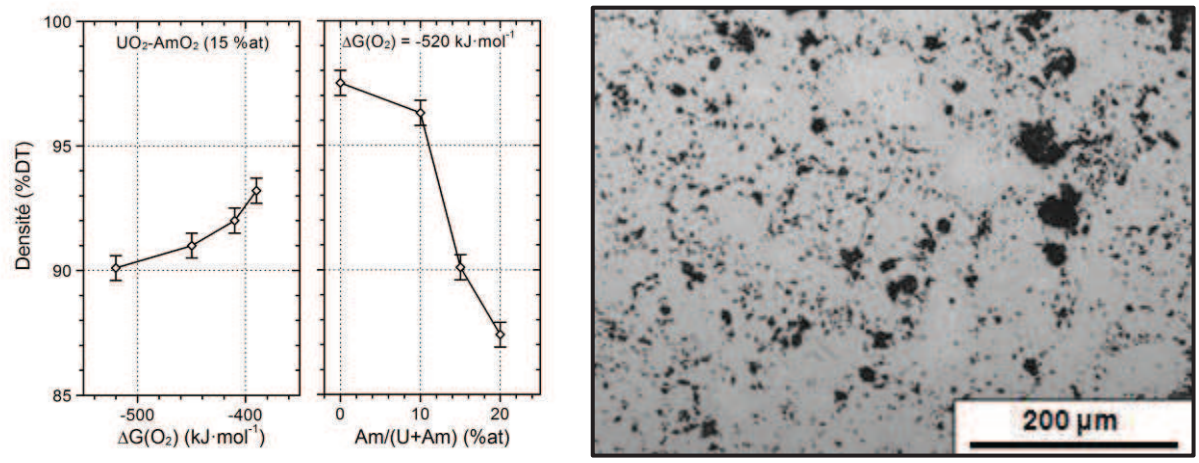


*Figure I-19. Densités après frittage à haute température en conditions réductrices à 2023 K en fonction du potentiel d'oxygène et de la teneur en américium, à gauche, et micrographie optique d'un échantillon d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ fritté pendant 4 h à 2023 K sous un potentiel d'oxygène de -520 kJ·mol$^{-1}$, à droite [25,31].*

#### 4.3.1.4. Conclusions sur le procédé de co-broyage / frittage réactif

En dépit des différents jeux de conditions étudiés et des études paramétriques réalisées, le frittage réactif de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présente des limitations de densités finales et d'homogénéité microstructurale. Celles-ci résultent principalement des caractéristiques d'un frittage réactif au cours duquel la formation de la solution solide et la densification ont lieu en même temps, au détriment de la seconde.

### 4.3.2. Composés à microstructure optimisée

La formation importante d'hélium au cours des irradiations expérimentales de composés à base d'$^{241}$Am a amené à étudier le comportement de pastilles d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentant une densité limitée et une microstructure dite optimisée pour faciliter le relâchement gazeux, c'est-à-dire incluant notamment un réseau de larges porosités ouvertes interconnectées. À cette fin, un procédé a été développé par le CEA [23,240], sur la base de celui présenté en Figure I-17.

La particularité de ce procédé présenté en Figure I-20 repose sur l'utilisation d'une étape de pré-compactage d'agglomérats contenant de l'$U_3O_8$ remplaçant partiellement l'$UO_2$. Dans un premier temps, un mélange d'$AmO_2$ et d'$U_3O_8$ est préparé par co-broyage puis pastillé à une pression élevée, concassé et tamisé de manière à obtenir des agglomérats composés d'$U_3O_8$ et d'$AmO_2$ de tailles comprises entre 100 et 250 µm. Dans un deuxième temps, ces agglomérats sont ajoutés à un mélange d'$UO_2$-$AmO_2$ lui-même préparé par co-broyage. La poudre est ensuite pastillée à une pression inférieure à celle précédemment utilisée pour préformer les agglomérats, la finalité étant de conserver les agglomérats au sein des pastilles crues.

Les pastilles sont frittées au cours d'un traitement thermique composé d'un premier plateau de 1 h à 1073 K et d'un second de 4 h à 2023 K avec des vitesses de montée et descente en température de 3 $K \cdot min^{-1}$, sous une atmosphère réductrice d'Ar-$H_2$ (4 %mol). Au cours du frittage réactif sous atmosphère réductrice, l'$U_3O_8$ est réduit en $UO_2$ [241], réaction associée à une diminution du volume de l'ordre de 25 % du fait de la différence de densité entre ces deux composés (cf. Tableau I-2). Le phénomène provoque donc un retrait des agglomérats initiaux d'$U_3O_8$-$AmO_2$ sur eux-mêmes. Un large réseau de porosité interconnectée illustré sur les micrographies de la Figure I-21 est ainsi établi et stabilisé au cours du frittage, confirmé par la stabilité de la densité apparente de la pastille lors de tests de recuit dans les conditions de frittage [23,24].

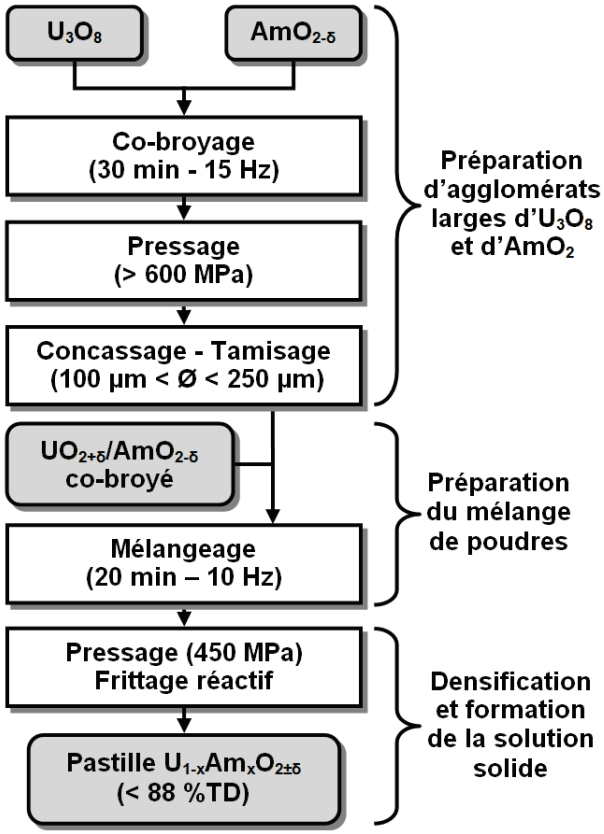


*Figure I-20. Schéma de principe du procédé de fabrication de pastilles d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ à porosité contrôlée [23,240].*

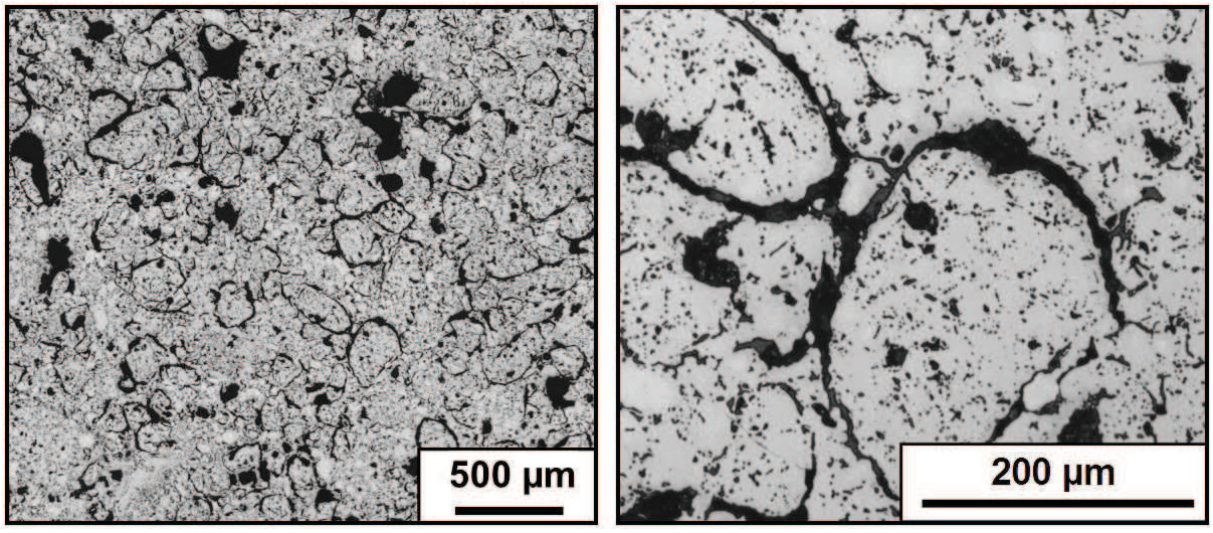


*Figure I-21.Micrographies optiques d'un échantillon à porosité contrôlée d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ fritté pendant 4 h à 2023 K sous un potentiel d'oxygène de -520 $kJ \cdot mol^{-1}$ [25].*

## 4.4. Procédés alternatifs/innovants

Compte-tenu de la forte radiotoxicité des composés à base d'américium, d'autres procédés sont développés, avec des objectifs de trois ordres :

- permettre la synthèse de précurseurs possédant des caractéristiques (morphologie et d'homogénéité chimique) adaptées au pressage et au frittage ;
- limiter la contamination des postes de travail en évitant d'avoir recours ou de générer des poudres fines lors d'étapes de broyage par exemple ;
- être adapté à la télémanipulation en caissons blindés par l'utilisation d'étapes simples et en nombre restreint.

Sur la base de ces trois aspects, des procédés en cours de développement basés respectivement sur l'adaptation d'une voie sol-gel et d'imprégnation, sur la co-conversion oxalique et sur l'utilisation de résines échangeuses d'ions microsphériques sont présentés dans cette section.

### 4.4.1. Procédé INRAM (sol-gel/infiltration)

Le procédé INRAM (*Infiltration of Radioactive Materials* : infiltration de matériaux radioactifs) basé sur l'association d'une voie sol-gel et d'étapes d'imprégnation a été mis au point pour la synthèse de microsphères d'oxydes mixtes par JRC-ITU. Ce procédé était au départ dédié à la fabrication de cibles pour la transmutation hétérogène en matrice inerte [242,243] mais a également été adapté à la fabrication de CCAm et d'autres oxydes mixtes d'actinides, notamment d'américium [61,244]. Dans cette version, le procédé consiste à synthétiser dans un premier temps des microsphères poreuses d'$UO_2$ par voie sol-gel. L'américium y est ensuite intégré par imprégnation d'une solution de nitrate d'américium dans ces microsphères. Après calcination, des composés oxydes sont obtenus et peuvent servir de précurseurs pour le pressage sous forme de pastilles et le frittage. Appliqué à des CCAm, ce procédé a permis d'atteindre des densités de 87 et de 93 %DT pour des teneurs Am/(U+Am) respectivement de 8,77 et de 18,95 %mol et ceci, après 8 et 24 h de plateaux de frittage à 1923 K sous Ar-$H_2$ humidifié [61]. Dans les deux cas, des matériaux monophasés sont reportés.

### 4.4.2. Co-conversion oxalique

Le procédé de co-conversion oxalique a été développé par le CEA et AREVA NC dans le cadre de recherches concernant la synthèse de combustibles MOX ou plus généralement, d'oxydes mixtes d'actinides [245–248]. Ce procédé avait notamment pour intérêt de garantir une homogénéité chimique des composés, par comparaison aux procédés par voie solide, ainsi qu'une gestion couplée de l'uranium et du plutonium en accord avec le principe de non-prolifération. Appliqué aux composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, ce procédé consiste en la synthèse d'oxalate mixte d'uranium-américium de formule $U^{+IV}_{2-2x}Am^{+III}_{2x}[N_2H_5,H_3O]_{2+2x}(C_2O_4)_5$, $nH_2O$, converti en oxyde mixte par calcination sous atmosphère neutre. Un premier essai de fabrication de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ via ce procédé a récemment été reporté [35]. Cet essai a conduit à la synthèse d'une poudre composée de larges agglomérats mous de particules submicroniques garantissant une forte réactivité ainsi qu'une aptitude au pastillage et ce, sans étape de broyage. Une étude dilatométrique a confirmé le bon comportement de ces poudres au

frittage avec des températures de début de frittage relativement faibles et une température optimale de densification de l'ordre de 1900 K. Dans ces conditions, des pastilles atteignant 95 % DT et présentant une microstructure homogène ont été obtenues.

### 4.4.3. Procédé CRMP : pastillage de microsphères poreuses d'actinides

Le CEA a également mis au point un procédé permettant la synthèse de microsphères d'oxyde mixte d'uranium-américium utilisables comme précurseurs pour la mise en forme de CCAm [249]. Ce procédé, nommé CRMP (*Calcined Resin Microsphere Pelletizing* : pastillage de microsphères de résine calcinées) est basé sur l'utilisation de microsphères de résine échangeuse d'ions obtenues par le procédé WAR (*Weak Acid Resin* : résine d'acide faible). Ces résines sont tout d'abord chargées en cations uranium et américium puis calcinées sous atmosphère oxydante afin d'éliminer le squelette carboné et d'obtenir des microsphères d'oxydes simples d'uranium et d'américium qui subissent ensuite un second traitement thermique sous atmosphère réductrice. Un oxyde mixte d'uranium-américium de type $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ est alors obtenu. À l'issue de ces étapes, des microsphères poreuses (~75 %vol de porosité) d'oxyde mixte aptes au pressage sont obtenues. Les premières études sur des microsphères de cérium [250], d'uranium [251] et, plus récemment, d'uranium-américium [36] ont permis de mettre en évidence la faisabilité de ce procédé à l'échelle du laboratoire. Des études sont actuellement en cours pour son optimisation [252].

## 4.5. Conclusion

Plusieurs procédés ont été développés pour le frittage d'oxydes mixtes d'uranium-américium répondant chacun à des besoins différents. Le principal procédé utilisé jusqu'à maintenant est basé sur un frittage réactif d'un mélange d'$UO_{2+\delta}$ et d'$AmO_{2-\delta}$. Malgré une étude consacrée à l'optimisation des conditions de frittage, les densités atteintes restent limitées, notamment pour des teneurs Am/(U+Am) supérieures à 15 %mol, et diminuent avec la teneur en américium. De plus, ce procédé s'est avéré être inadapté à la synthèse de composés présentant une teneur Am/(U+Am) de 30 %mol, voire davantage. Ces limitations sont dues à la compétition ayant lieu entre la formation de la solution solide et la densification, phénomène intrinsèque au frittage réactif. De nouveaux procédés permettant la synthèse de précurseurs mixtes par voie liquide sont actuellement en cours de développement, mais répondent plutôt aux problématiques associées à la fabrication à l'échelle industrielle de CCAm et ne sont pas le sujet de ces travaux. Pour les synthèses des composés à fortes teneurs en américium requises pour l'étude du système U-Am-O, il est donc nécessaire de développer un nouveau procédé, basé sur l'emploi de précurseurs simples ($UO_2$, $AmO_2$) disponibles pour les travaux de cette thèse.

# 5. Effets de l'auto-irradiation α dans les composés

L'auto-irradiation désigne le phénomène d'irradiation provoqué par un isotope radioactif interne au matériau. Les conséquences macroscopiques de cette irradiation, et donc potentiellement problématiques d'un point de vue technologique, sont réunies sous le terme d'effets d'auto-irradiation. De façon différente, le terme de dégâts d'auto-irradiation représente les phénomènes à l'échelle microscopique/structurale à l'origine des effets macroscopiques. Du fait de la forte activité α des isotopes d'américium ($^{241}$Am et $^{243}$Am), les matériaux à base d'américium tels que les CCAm sont sujets à ces dégâts et effets d'auto-irradiation α. La connaissance et la caractérisation de ces effets sont nécessaires pour prédire le comportement des CCAm lors du stockage entre fabrication et irradiation, mais également pour pouvoir les prendre en compte lors des études fondamentales présentées dans ces travaux (en ce qui concerne par exemple les paramètres de maille).

Cette partie est dédiée à la description des dégâts et effets connus de l'auto-irradiation α, tout d'abord dans $UO_2$ (composé proche des CCAm et dont le comportement sous (auto-)irradiation a été très largement étudié et documenté) puis dans les oxydes d'américium et, enfin, dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.

## 5.1. Effets de l'(auto-)irradiation α dans les oxydes d'actinides

### 5.1.1. Phénomènes et endommagements associés à la désintégration α [253]

La désintégration α d'un isotope M est décrite par la Relation (7) ci-dessous :

$$ {}^{A}_{Z}M - désintégration\ \alpha \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}N_r + {}^{4}_{2}He. \qquad (7) $$

Une particule α, c'est-à-dire un noyau d'hélium, et un noyau de recul ($^{A-4}_{Z-2}N_r$) sont ainsi émis avec une certaine énergie cinétique. Ils vont alors interagir avec les atomes environnants présents dans la structure du matériau selon deux phénomènes principaux : des collisions électroniques (inélastiques) ou balistiques (élastiques). Au cours d'une collision balistique, une partie de l'énergie cinétique de la particule incidente est transmise à l'atome cible, qui est ainsi déplacé. Dans $UO_2$, les énergies nécessaires pour déplacer un atome d'oxygène et d'uranium sont respectivement de 20 et 40 eV. Si l'énergie transmise est suffisante, l'atome déplacé pourra à son tour provoquer une nouvelle collision. La succession de collisions générées selon ce processus est appelée cascade de collisions. Le déplacement des atomes suite aux collisions entraine la formation de défauts dans la structure de plusieurs types :

- auto-interstitiel d'anion ou de cation ;
- paire de Frenkel : couplage d'une lacune et d'un atome interstitiel de même nature ;
- défaut de Schottky : présence de lacunes de cations et d'anions en proportions permettant le maintien de l'électroneutralité (une lacune d'un cation $U^{+IV}$ associée à celle de deux anions $O^{2-}$ par exemple).

À l'issue de la cascade de collisions, une partie généralement importante de ces défauts est toutefois dissipée par recombinaison, compte-tenu de la forte concentration en défauts à la proximité

d'une cascade de collisions. Les défauts non recombinés restent en place et peuvent éventuellement être stabilisés via une agglomération en amas de défauts tels que des boucles de dislocations ou par la formation de cavités [254]. Une fois stabilisés, ces défauts formés par auto-irradiation peuvent être éliminés par traitement thermique, au même titre que les autres défauts structuraux présents dans les matériaux. Le terme de recuit est communément utilisé pour désigner ce traitement thermique et l'état du matériau non seulement à l'issue du traitement thermique, mais également pour les défauts recombinés sans traitement thermique [255].

Dans le cas de la désintégration α, la particule α est émise avec une énergie cinétique généralement de l'ordre de 5 MeV et possède un parcours moyen important, proche de 15 µm dans l'$UO_2$ par exemple. Ces particules perdent cependant 99 % de leur énergie lors de collisions inélastiques avec les électrons, ne générant ainsi que 200 déplacements atomiques, principalement en bout de parcours. L'énergie cinétique du noyau de recul est plus faible, de l'ordre de 100 keV, tout comme son parcours moyen, qui est de 0,02 µm dans $UO_2$. Il perd en revanche une grande partie de son énergie (environ 90 %) par collisions élastiques, provoquant entre 1500 et 1600 déplacements atomiques. La Figure I-22 présente un exemple de cascade de collisions via les déplacements d'atome causés par un noyau de recul d'une désintégration α.

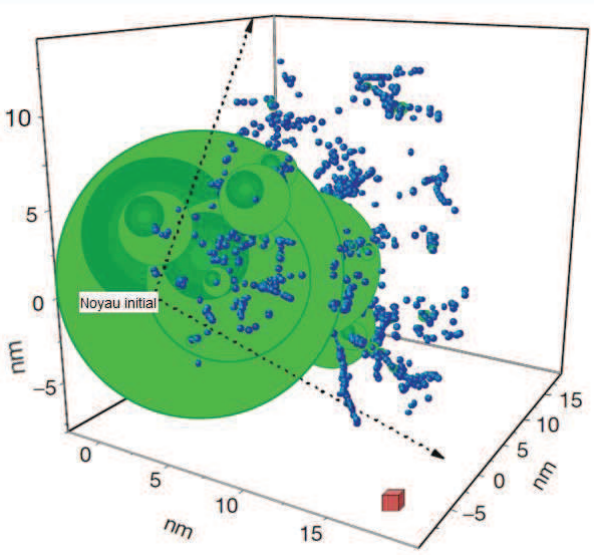


*Figure I-22.Exemple (calculé avec SRIM-2003 [256]) de cascade de collisions provoquée par un noyau de recul (~100 keV) d'une désintégration α dans l'$UO_2$ (extrait de [253], page 467). Les sphères vertes représentent les atomes d'uranium, les bleues, les atomes d'oxygène. La taille de la sphère représente, l'énergie transmise lors de la collision. Le cube rouge représente le volume approximatif occupé par huit mailles de type fluorine d'$UO_2$.*

Dans le cas particulier de l'auto-irradiation, le temps est le paramètre-clé pour déterminer le nombre de désintégrations subies par le matériau et donc sa dose intégrée. Dans ces travaux, la notion d'âge d'un échantillon correspondra au temps écoulé depuis le dernier recuit des dégâts d'auto-irradiation considérés. De plus, le temps pourra être normalisé en fonction du nombre de désintégrations α subies, c'est-à-dire de la dose α cumulée, ou en déplacements par atome, notés dpa. La formule utilisée pour calculer le nombre de dpa d'un matériau (appliquée au cas d'un matériau $i$ contenant l'isotope $^{241}$Am comme seul émetteur α) est donnée par la Relation (8) :

$$dpa = N_d \times D_\alpha / N = \; N_d \times N\left(^{241}Am\right) \times \left(1 - e^{-\lambda\left(^{241}Am\right)\times t}\right) / \left(x_i \times N_A / M_i\right) \qquad (8)$$

avec :

– $N_d$, le nombre moyens d'atomes déplacés pour chaque désintégration α (pris égal à 1600 pour $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$) ;

– $D_\alpha$, la dose α cumulée (en $g^{-1}$) ;

– $N$, la concentration en atome dans le matériau (en $g^{-1}$) ;

– $N(^{241}Am)$, le nombre d'atomes d'$^{241}$Am (en $Å^{-3}$ ou $g^{-1}$) ;

– $\lambda(^{241}Am)$, la constante radioactive de l'$^{241}$Am (en $s^{-1}$) ;

– $t$, l'âge de l'échantillon (en s) ;

– $x_i$, le nombre d'atomes dans la formule de $i$ ;

– $N_A$, le nombre d'Avogadro (en $mol^{-1}$) ;

– $M_i$, la masse molaire de $i$ (en $g{\cdot}mol^{-1}$).

### 5.1.2. Effets de l'(auto-)irradiation α

De nombreuses études ont été dédiées aux effets de l'(auto-)irradiation α dans l'$UO_2$. Au niveau structural, plusieurs types de dégâts et d'effets d'(auto-)irradiation ont été reportés. En plus des défauts ponctuels ou agglomérés évoqués dans la section précédente, ceux-ci peuvent notamment provoquer :

– un gonflement structural [28,55,120,124,248,257–263] décrit par la Relation(9) :

$$\frac{a_t - a_i}{a_i} = A \times \left(1 - e^{-B' \times t}\right) = A \times (1 - e^{-B \times D_\alpha}) \quad (9)$$

avec $a_t$, paramètre de maille au temps $t$ (en s), $a_i$, le paramètre de maille initial, $D_\alpha$, la dose α cumulée au temps $t$ (en $g^{-1}$ ou $Å^{-3}$), $A$, le gonflement à saturation (sans unité, mais souvent exprimé en %), et, $B'$ et $B$ (respectivement en $s^{-1}$, et g ou $Å^3$) deux constantes explicitées dans la Section 5.1.3 de ce chapitre ;

– la polygonisation du composé, c'est-à-dire, la scission d'une cristallite en de nombreuses plus petites. Typiquement, ce terme est appliqué au phénomène menant à la scission de cristallites d'$UO_2$ de l'ordre de 10 µm en $10^4$-$10^5$ cristallites de taille inférieure à 0,2 µm [264] ;

– la formation de bulles dans le cas de production d'éléments gazeux (hélium pour la désintégration α, mais le phénomène existe également dans le cas des produits de fission ou de désintégration β) [254,265].

D'autres types de défauts structuraux ont également été observés dans des matériaux autres qu'$UO_2$, à savoir :

– des transitions de phase, généralement allotropiques [124,129,266–268]. Dans le cas de composés incluant des isotopes présentant une courte demi-vie (de quelques jours par exemple), la décroissance de cet isotope entraine également la modification chimique du composé, avec ou sans transformation de phase ;

– l'amorphisation, partielle ou totale, du composé [263]. Un tel phénomène n'a par contre jamais été observé dans le cas d'un dioxyde d'actinide de structure de type fluorine. Cette dernière possède en effet une très grande stabilité sous irradiation du fait de sa capacité à accommoder des défauts structuraux [265,269,270].

À l'échelle de la pastille, un phénomène de gonflement a également été mis en évidence pour $UO_2$ ainsi que d'autres matériaux [26–28,262,271,272]. Celui-ci est la conséquence directe du gonflement structural évoqué, mais également de l'augmentation de la concentration de défauts microstructuraux tels que la formation de cavités.

### 5.1.3. Gonflement sous (auto-)irradiation α

Un effet remarquable de l'(auto-)irradiation α dans les oxydes d'actinides (entre autres matériaux) est un gonflement structural s'opérant jusqu'à une valeur de saturation. Bien que celui-ci soit principalement causé par l'accumulation de défauts le long des cascades de collision causée par le noyau de recul, le terme d'auto-irradiation α est conservé, ainsi que le calcul de la dose cumulée en nombre de particules α émises et de dose α (cumulée). La dilatation structurale peut être modélisée, notamment sur la base des travaux de Weber [259–261] à partir du taux de formation de défauts par évènement α, défini par la Relation (10) :

$$\left({}^{\mathrm{d}\rho_D}/_{\mathrm{d}D_\alpha}\right) = N_d - B \times \rho_d \tag{10}$$

avec :

- $\rho_D$, la concentration en défauts, majoritairement des paires de Frenkel (en Å$^{-3}$) ;
- $D_\alpha$, la dose α cumulée (en Å$^{-3}$) ;
- $N_d$, le nombre moyens d'atomes déplacés pour chaque désintégration α ;
- $B$, une constante d'autoréparation des défauts (en Å$^3$).

Cette relation met déjà en évidence la compensation de la formation de défaut (terme $N_D$) par celle d'élimination par autoréparation (terme $B \times \rho_d$), la seconde augmentant avec la concentration de défauts et étant ainsi responsable de la saturation du gonflement structural en fonction du temps. En considérant un taux de défauts initial quasiment nul, l'intégration de la Relation (10) donne accès à la concentration de défauts en fonction de la dose α cumulée, donnée par la Relation (11) :

$$\rho_d = \frac{N_d}{B} \times (1 - e^{-B \times D_\alpha}) \tag{11}$$

dans laquelle la compensation de la formation de défauts par leur élimination est traduite par la présence du terme exponentiel asymptotique. Reste à considérer la variation de volume causée par les défauts présents, grâce à la Relation (12) :

$$\left({}^{\Delta V}/_{V}\right) = 3\left({}^{\Delta a}/_{a}\right) = \rho_d \times \Delta V_f \tag{12}$$

avec $a$ et $V$, respectivement paramètres et volumes de maille (en Å et Å$^3$), et $\Delta V_f$, variation de volume causée par un défaut (en Å$^3$). Il est à noter qu'une erreur est introduite par l'utilisation de l'approximation de premier ordre $\Delta V/V = 3(\Delta a/a)$, celle-ci restant inférieure à l'incertitude liée à la détermination du paramètre de maille par affinement (respectivement égales à 0,004 et 0,01 Å$^3$ pour le volume de maille). La réunion des Relations (11) et (12) permet de déterminer l'évolution du paramètre ou du volume de maille en fonction de la dose α cumulée, présentée en Relation (13) :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta a}{a} = \frac{N_d \times \Delta V_f}{B} \times (1 - e^{-B \times D_\alpha}). \tag{13}$$

Le paramètre $A$ (noté $A_a$ ou $A_V$ respectivement pour le gonflement à saturation linéaire ou volumique) utilisé dans la Relation (9) et qui représente le gonflement structural à saturation, peut alors être exprimé selon la Relation (14) :

$$A_V = 3A_a = \left(N_d \times \Delta V_f\right)/B\,. \qquad (14)$$

Dans le cas d'$UO_2$ irradié depuis une source α externe, pour lesquelles seules les particules α participent au gonflement (pas de noyau de recul), un nombre $N_d$ de l'ordre de 80-100 est estimé à partir de la Relation (13) en ne considérant que la formation de défauts de type paires de Frenkel [259] dont le volume peut être estimé par calcul [273,274]. Dans le cas d'auto-irradiation, le nombre $N_d$ liés au noyau de recul (estimé à 1600 dans le cas de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$) doit prendre en compte le phénomène d'agrégation des défauts sous forme de clusters, dont le volume total est inférieur à celui de chacun des défauts le composant pris séparément [259]. De plus récents travaux ont par ailleurs mis en évidence une possible sous-estimation de $N_d$, qui est estimé par dynamique moléculaire pour $ZrSiO_4$ dopé en $^{234}U$ à 5000-6000, au lieu des 1500 précédemment considérés [275]. Des incertitudes significatives sont donc associées au calcul de $N_d$ ou de $\Delta V_f$ dans des composés pour lesquels peu de données sont disponibles, à l'instar des oxydes mixtes d'uranium-américium.

## 5.2. Auto-irradiation α dans les oxydes d'américium

### 5.2.1. Dioxydes d'américium

Du fait de l'activité importante des isotopes d'américium, plusieurs études ont été consacrées aux effets de l'auto-irradiation dans les composés à base d'américium. Les deux isotopes les plus fréquemment rencontrés, $^{241}Am$ et $^{243}Am$, décroissent majoritairement par désintégration α. Les caractéristiques associées à ces phénomènes sont données dans le Tableau I-3.

*Tableau I-3. Caractéristiques associées à la désintégration α des isotopes $^{241}Am$ et $^{243}Am$.*

| Isotope | Demi-vie (années) | Activité ($Bq{\cdot}g^{-1}$) | Noyau de recul | | Particule α |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Nature | Énergie cinétique (keV) | |
| $^{241}Am$ | 432,2 | $1{,}3{\cdot}10^{11}$ | $^{237}Np$ | 91-93 | 5500 |
| $^{243}Am$ | 7370 | $7{,}4{\cdot}10^{9}$ | $^{239}Np$ | ~90 | 5300 |

Le principal effet de l'auto-irradiation dans les oxydes d'américium à avoir été étudié est le gonflement structural [28,55,120,124,170]. Plusieurs séries de données obtenues par DRX sur poudre (reportées en Figure I-23 en valeurs absolues et relatives) décrivent l'évolution du paramètre de maille de composés $AmO_{2-\delta}$ en fonction du temps. Dans tous les cas, le paramètre de maille évolue selon la Relation (9) avec les paramètres $A$, $B$ et $B'$ reportés dans le Tableau I-4. Les cinétiques de gonflement obtenues sont dans tous les cas du même ordre de grandeur, avec une saturation du paramètre de maille après environ trois mois. Des gonflements à saturation compris entre 0,22 et 0,325 % sont observés. Les résultats obtenus présentent également une dispersion conséquente probablement

causée par les teneurs importantes en impuretés généralement présentes dans les poudres d'américium.

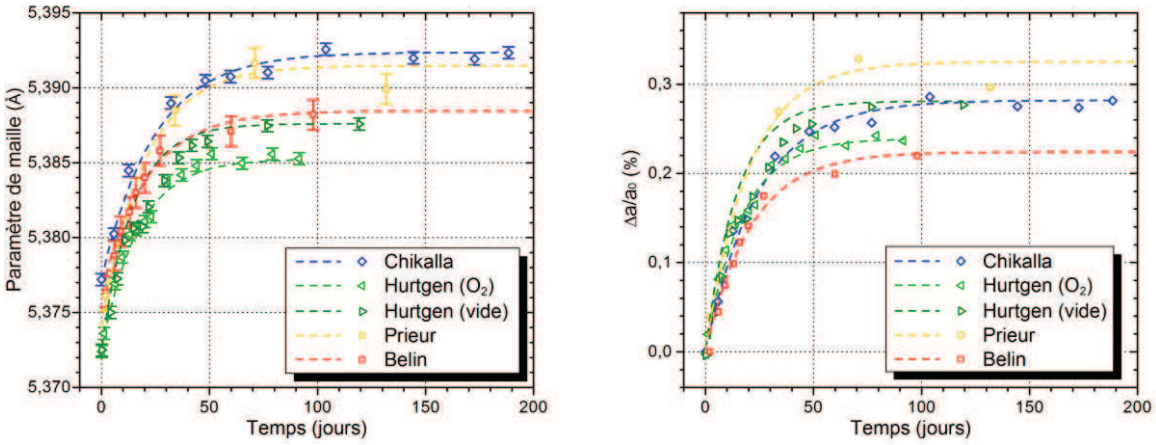


*Figure I-23. Évolution absolue, à gauche, et relative, à droite, avec le temps du paramètre de maille du composé $AmO_2$ sous les effets de l'auto-irradiation selon Chikalla et Eyring [120], Hurtgen et Fuger [124], Prieur et al. [28] et Belin et al. [170]. Les points représentent les données expérimentales et les lignes pointillées le résultat de la régression selon la Relation (9).*

*Tableau I-4. Paramètres $A$, $B$ et $B'$ recalculés à partir de la Relation (9) décrivant l'évolution du paramètre de maile d'$AmO_2$ en fonction du temps ou de la dose cumulée.*

| Source | Chikalla *et al.* [120] | Hurtgen et Fuger [124] | | Prieur *et al.* [28] | Belin *et al.* [170] |
|---|---|---|---|---|---|
| Conditions de stockage | - | 1 atm($O_2$) | Vide | Ambiantes | Ambiantes |
| $A$ (%) | 0,28 (1) | 0,24 (1) | 0,28 (1) | 0,32 (3) | 0,25 (1) |
| $B$ ($10^{-8}$ $s^{-1}$) | 56 (4) | 70 (5) | 56 (4) | 61 (20) | 66 (4) |
| $B'$ ($dpa^{-1}$) | 21 (2) | 26 (2) | 21 (2) | 23 (8) | 24 (2) |
| $a_i$ (Å) | 5,3771 (4) | 5,3726 (3) | 5,3725 (5) | 5,374 (2) | 5,3750(4) |
| $R^2$ (%) | 99,2 | 98,8 | 98,8 | 95,8 | 99,2 |

Une étude réalisée sur un échantillon d'$AmO_2$ âgé de 40 ans (soit environ $1{,}4 \cdot 10^{20}$ $\alpha \cdot g^{-1}$ et 36 dpa) combinant DRX, XAS et MET a également récemment été reportée [265]. En dépit de l'importante dose cumulée de l'échantillon, celui-ci est resté cristallisé sous une structure de type fluorine et présente des facteurs de désordre relativement faibles ainsi qu'un gonflement structural de l'ordre de 0,3 %. Des bulles nanométriques d'hélium ont également été observées ainsi que, dans une moindre mesure, des boucles de dislocation. Ces résultats, ainsi que ceux des précédentes études, soulignent tout particulièrement la résistance de la structure de type fluorine aux endommagements par irradiation.

### 5.2.2. Sesquioxyde d'américium

Il existe peu de données sur les effets de l'auto-irradiation concernant les oxydes d'américium sous-stœchiométriques en oxygène. Hurtgen et Fuger ont reporté, pour la phase $Am_2O_3$ de type A, une augmentation des paramètres de maille a et c avec le temps pouvant être décrite par la Relation (9) [124]. Le suivi d'un échantillon de la phase de type C est également reporté, bien qu'aucune évolution du paramètre de maille ne soit observée. Pour ce composé, une transition progressive vers la phase de type A est cependant mise en évidence après environ trois ans de stockage, de manière similaire à ce qui avait été observé dans le cas de composés $^{244}Cm_2O_3$, sur des durées cependant plus courtes du fait de l'activité plus importante du $^{244}Cm$ ($3 \cdot 10^{12}$ Bq·g$^{-1}$) [129,266,267].

## 5.3. Auto-irradiation dans les oxydes mixtes d'uranium-américium

### 5.3.1. Modifications structurales

Plusieurs études ont été directement ou indirectement dédiées aux effets de l'auto-irradiation dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ incluant uniquement ou majoritairement l'isotope $^{241}Am$. Ces études ont notamment été réalisées par DRX et XAS sur un composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2,00(1)}$ vieilli 220 jours [35,44]. Par comparaison aux résultats obtenus sur le même échantillon 20 jours après la synthèse, plusieurs différences ont été observées. Un gonflement structural du composé au cours des 220 jours a été mis en évidence par les valeurs de paramètre de maille (qui passe de 5,467 à 5,476 Å entre 20 et 220 jours, soit une augmentation de 0,16(5) %) et de distances interatomiques (premières et deuxièmes distances U-O, Am-O et U/Am-U/Am), déterminées respectivement par affinement des données de DRX sur poudre et d'EXAFS. Une augmentation du désordre structural a également été observée via l'augmentation des facteurs de Debye-Waller, déterminés par ces deux mêmes méthodes. Aucune influence de l'auto-irradiation n'a cependant été notée concernant la répartition des charges cationiques et donc le ratio O/(U+Am) des composés.

Le recuit des défauts et plus particulièrement du gonflement structural engendré par l'auto-irradiation dans un échantillon de $U_{0,81}Am_{0,19}O_{2\pm\delta}$ a également été suivi par DRX-HT [255]. La réparation du gonflement a lieu entre 450 et 1400 K, avec un effet maximal autour de 820 K. Une température de l'ordre de 1400 K peut ainsi être utilisée pour effectuer un recuit dans le but de résorber le gonflement structural d'un composé $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.

### 5.3.2. Conséquences à l'échelle macroscopique

À l'échelle macroscopique, le gonflement de pastilles d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ avec des teneurs Am/(U+Am) de 10 et 15 %mol a également été reporté aussi bien pour des composés denses (95-97 %DT) préparés par co-broyage/frittage réactif (Section 4.3.1 de ce chapitre) que pour des composés poreux (84-87 %DT) obtenus via le procédé à microstructure optimisée (Section 4.3.2 de ce chapitre) [25–27]. Le gonflement macroscopique des pastilles semble également suivre la Relation (9) caractérisant le gonflement à l'échelle structurale. La forte dispersion des mesures impose néanmoins d'utiliser ces relations avec précaution. Ces résultats n'ont pas permis de conclure quant à l'influence de la porosité

sur le gonflement, du fait de la contradiction entre les résultats pour les composés à 10 et à 15 %mol La faible différence de densité entre les composés dense et poreux, ainsi que la forte dispersion des mesures en sont deux causes probables.

Pour un composé dense présentant une teneur Am/(U+Am) de 15 %mol, le gonflement linéaire à saturation est de l'ordre de 0,5 %. Il est ainsi supérieur au gonflement observé à l'échelle structurale (~0,3 %), ce qui suggère la contribution d'effets autres que le gonflement structural dans le gonflement macroscopique, tels que la formation de bulles d'hélium et/ou d'amas de défauts générés par auto-irradiation α. La masse des pastilles reste constante au cours des mesures, ce qui exclut un phénomène d'oxydation des pastilles, comme suggéré par la stabilité des degrés d'oxydation des cations reportée par XANES [30].

## 5.4. Conclusion

Du fait de l'importante activité α de l'isotope $^{241}Am$ ($1{,}3 \cdot 10^{11}$ $Bq \cdot g^{-1}$), les composés à base d'américium, tels que les CCAm de type $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, subissent un phénomène d'auto-irradiation α et à l'endommagement associé. Bien que subissant les mêmes endommagements que les autres matériaux soumis à l'auto-irradiation, les oxydes d'actinides cristallisant dans une structure de type fluorine sont particulièrement stables. Pour les composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2,00(1)}$, la stabilité a été confirmée pour une durée de stockage de 220 jours. Une augmentation du paramètre de maille et des distances interatomiques avec le temps a toutefois été mise en évidence. Cette évolution se fait vraisemblablement selon la Relation (9), la quantité limitée d'information reportée dans la littérature ne permettant toutefois pas de le vérifier expérimentalement. La formation de bulles d'hélium et, éventuellement, de boucles de dislocation sont également des effets attendus sur la base des résultats concernant les composés $AmO_2$, mais n'ont jamais été observées pour des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Pour ces derniers, aucune conséquence rédhibitoire à l'utilisation de CCAm n'a été mise en évidence, tout du moins pour les temps de stockage étudiés. Sachant que les CCAm pourraient être stockées jusqu'à plusieurs années entre leur fabrication et leur irradiation en RNR, des études complémentaires sur des durées plus importantes semblent nécessaires avant toute conclusion définitive.

# 6. Conclusion du Chapitre I

L'américium est un contributeur majeur à la radiotoxicité et à la chaleur résiduelle des colis ultimes de déchets radioactifs. Dans un scénario de cycle du combustible nucléaire fermé, l'inventaire d'américium pourrait être stabilisé par transmutation en mode hétérogène en RNR. Ce mode est basé sur l'emploi de CCAm se présentant sous la forme de pastilles d'oxyde mixte d'uranium-américium (avec une teneur Am/(U+Am) de l'ordre de 10 %mol) destinées à être gainées en aiguille d'acier inoxydable et intégrées à la périphérie du cœur du réacteur. Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans ce contexte.

Cette revue bibliographique a permis de présenter les principaux résultats disponibles dans la littérature concernant les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Ceux-ci concernent principalement des teneurs Am/(U+Am) comprises entre 5 et 20 %mol Pour ces teneurs relativement faibles, les composés synthétisés présentent une singularité de répartition des charges cationiques notamment par comparaison aux composés $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$. Celle-ci est caractérisée par la stabilité de l'$Am^{+III}$ et sa coexistence avec $U^{+V}$. De plus, des échantillons monophasés ont été reportés jusqu'à des teneurs Am/(U+Am) de 50 %mol, ce qui tend à infirmer l'existence d'une lacune de miscibilité, à l'inverse de ce qui est observé dans les systèmes voisins U-Pu-O ou U-Nd-O. La rareté des données concernant des composés présentant des teneurs Am/(U+Am) supérieures à 20 %mol ne permet toutefois pas de conclure sur l'absence d'une telle lacune dans le système U-Am-O, et des investigations sur des gammes de composition (teneurs en américium et stœchiométries en oxygène) plus étendues demeurent nécessaires.

Au niveau structural (aussi bien à l'échelle locale qu'à longue distance), la structure de type fluorine adoptée par ces composés s'accommode de la présence de plusieurs cations à des degrés d'oxydation différents. De légères distorsions des distances interatomiques ont toutefois été mises en évidence, notamment dans le sous-réseau cubique que constituent les atomes d'oxygène. Plusieurs paramètres de maille ont été reportés pour les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, mais ceux-ci n'expriment pas de tendance claire, ni en fonction de la teneur en américium, ni du ratio O/M, à l'exception d'une diminution générale lorsque l'un ou l'autre de ces paramètres augmente. Les teneurs Am/(U+Am) concernées par la plupart de ces résultats restent cependant relativement limitées, et il apparait donc nécessaire d'étudier l'influence de plus fortes teneurs pour pouvoir proposer une description précise des propriétés thermodynamiques et structurales des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.

Pour répondre au besoin de composés présentant des teneurs en américium plus élevées, un nouveau procédé de fabrication devra également être envisagé. Jusqu'à présent, les pastilles d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ont majoritairement été préparées par frittage réactif de mélange d'$UO_{2+\delta}$ et d'$AmO_{2-\delta}$, sur la base des procédés utilisés pour la synthèse de MOX. Ce type de procédé, simple à mettre en œuvre compte tenu des équipements à disposition en haute activité, s'avère être limité dans le cas particulier des CCAm en densité maximale et d'homogénéité microstructurale, voire chimique pour des teneurs Am/(U+Am) supérieures à 20 %mol Ces limites sont principalement causées par la compétition induite par un frittage réactif entre la formation de la solution solide et la densification.

C'est pourquoi un nouveau procédé, également basé sur l'emploi de précurseurs simples (précurseurs $UO_2$ et $AmO_2$), apparait nécessaire.

Une spécificité des composés à base d'américium également à prendre en compte dans ces études est l'auto-irradiation causée par l'activité α importante des isotopes d'américium. Ce phénomène peut en effet provoquer divers endommagements, dont un gonflement structural avec le temps. Dans le cas des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, des résultats sont disponibles concernant des composés présentant une teneur Am/(U+Am) de 15 %mol pour des durées de vieillissement de 20 et 220 jours. Ils mettent en évidence un comportement proche de celui des oxydes d'américium à savoir, au niveau structural, un gonflement ainsi qu'une légère augmentation du désordre. Une étude sur une gamme de teneur en américium plus large ainsi que sur une durée plus importante permettrait de prévoir les effets et dégâts de l'auto-irradiation, informations utiles non seulement pour les études fondamentales des composés d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, mais également en vue de l'industrialisation de la transmutation en mode hétérogène.

# CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET DENSIFICATION DES COMPOSÉS

## 1. Caractérisation des précurseurs

Les précurseurs utilisés pour la synthèse des composés étudiés au cours de cette thèse sont des poudres d'oxydes simples d'uranium ou d'américium. Cette section est dédiée à leurs caractérisations chimiques, structurales et morphologiques. Les données acquises seront par la suite employées afin de comprendre les mécanismes impliqués lors des synthèses et frittages mis en jeu dans ces travaux. Les conditions de réalisation de ces caractérisations sont détaillées en Section 2 de l'Annexe I.

### 1.1. Précurseurs $UO_{2+\delta}$

Deux lots de précurseur de dioxyde d'uranium $UO_{2+\delta}$ ont été utilisés pour la synthèse des échantillons étudiés au cours de cette thèse. Le premier, qui sera appelé $UO_2$-Lot 1, est un lot de dioxyde d'uranium naturel fourni en 2001 par le centre technique SICN (Société Industrielle de Combustibles Nucléaires, filiale d'Areva) de Veurey-Voroise. Le second, noté $UO_2$-Lot 2, est un lot de dioxyde d'uranium appauvri fourni par Areva NC en 2006.

#### 1.1.1. Compositions et impuretés

Les résultats d'analyses des compositions chimiques et isotopiques de ces poudres communiqués par les fournisseurs sont présentés dans le Tableau II-1.

Les taux de pureté des deux poudres sont élevés notamment par comparaison avec les impuretés présentes en quantités plus importantes dans les précurseurs $AmO_{2-\delta}$ (Section 1.2.1 de ce chapitre). Les seules impuretés détectables à des taux supérieurs aux limites de détection sont du carbone et, dans $UO_2$-Lot 1 uniquement, du thorium. Sur la base des rayons ioniques proches des cations $U^{+IV}$ et $Th^{+IV}$ (respectivement égaux à 1,00 et 1,05 Å en coordinence 8 [174]) et du taux de solubilité important du thorium dans $UO_{2\pm\delta}$ [276], le thorium est vraisemblablement en substitution de l'uranium dans la structure. Sa présence n'est donc pas apparue rédhibitoire à l'utilisation de ce précurseur pour la synthèse de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Les deux poudres présentent un taux de carbone décelable relativement faible (< 100 ppm). La présence de carbone est connue pour être à l'origine, même à de faibles taux, d'une porosité additionnelle lors du frittage de pastilles de $UO_{2+\delta}$ par exemple [217–219]. Les compositions isotopiques sont quant à elle conformes à la nature (naturel, appauvri) de l'uranium annoncée pour les deux lots employés.

*Tableau II-1. Compositions chimiques et isotopiques des poudres précurseurs d'$UO_{2+\delta}$*

| Composition (données fournisseur) | | $UO_2$-Lot 1 | | $UO_2$-Lot 2 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Méthode | Valeur | Méthode | Valeur |
| Isotopique (%mol) | $^{234}U$ | TIMS* | 0,0060 (6) | N.C.† | 0,0011 (6) |
| | $^{235}U$ | TIMS* | 0,722 (7) | | 0,258 (1) |
| | $^{236}U$ | TIMS* | ≤ 0,005 | | ≤ 0,0003 |
| | $^{238}U$ | TIMS* | 99,27 (3) | | 99,741 (2) |
| Chimique‡ (%mol) | U | - | - | N.C.† | 87,80 (2) |
| | Th | ICP/QMS# | 0,011 (1) | | < 0,0001 |
| | C | N.C.† | 0,0077 | | 0,0018 |
| Ratio O/M | | Polarographie | 2,06 (1) | N.C.† | 2,04 (1) |

* *Thermal ionization mass spectrometry* : spectrométrie de masse à thermo-ionisation.
† Non-communiquée.
‡ La teneur en oxygène n'était pas reportée dans ce tableau, la somme totale des teneurs est différente de 100 %.
# *Inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry* : spectrométrie de masse quadripolaire par torche à plasma.

### 1.1.2. Aspects structuraux

Le diagramme de DRX sur poudre du précurseur $UO_2$-Lot 2 est présenté en Figure II-1. Il correspond à une structure de type fluorine, mais les pics présentent un épaulement aux grands angles. Ceux-ci indiquent la présence d'une phase additionnelle, de paramètre de maille plus faible et donc plus oxydée.

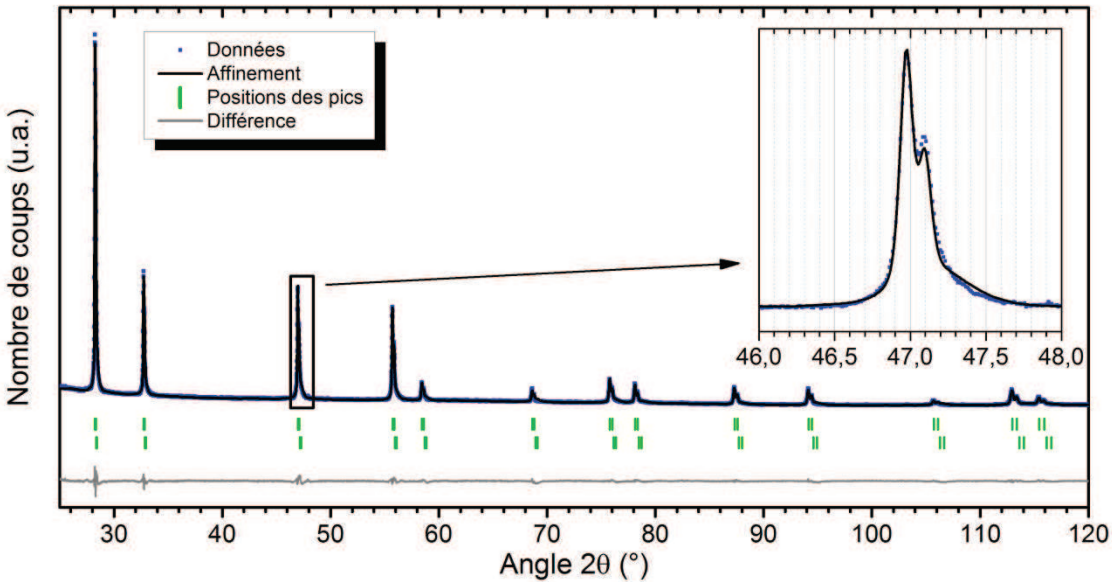


*Figure II-1. Diagramme de DRX sur poudre obtenue à partir du précurseur $UO_2$-Lot 2 et résultats d'affinement du diagramme.*

L'affinement a été effectué (dans les conditions présentées en Section 2.3.2 de l'Annexe I) avec deux phases de groupe d'espace *Fm*-3*m*. Les résultats indiquent des paramètres de maille de 5,4659(5) et 5,4458(5) Å correspondant à des ratio O/M d'environ 2,03 et 2,19 selon la Relation (4)

[67]. Ces résultats sont ainsi en accord avec le ratio O/M reporté dans le Tableau II-1 ainsi qu'avec les données thermodynamiques sur le système U-O (Figure I-2) qui prévoient la présence de deux phases pour des composés $UO_{2+\delta}$ sur-stœchiométriques en oxygène à température ambiante.

### 1.1.3. Morphologies

Les observations au MEB-FEG (microscopie électronique à balayage à canon à effet de champ) de la morphologie des deux lots de poudre d'$UO_{2+\delta}$ sont présentées en Figure II-2. Les micrographies obtenues révèlent des morphologies similaires entre les deux lots, composés d'agglomérats sphériques de particules submicroniques, et typiques d'une synthèse par voie liquide.

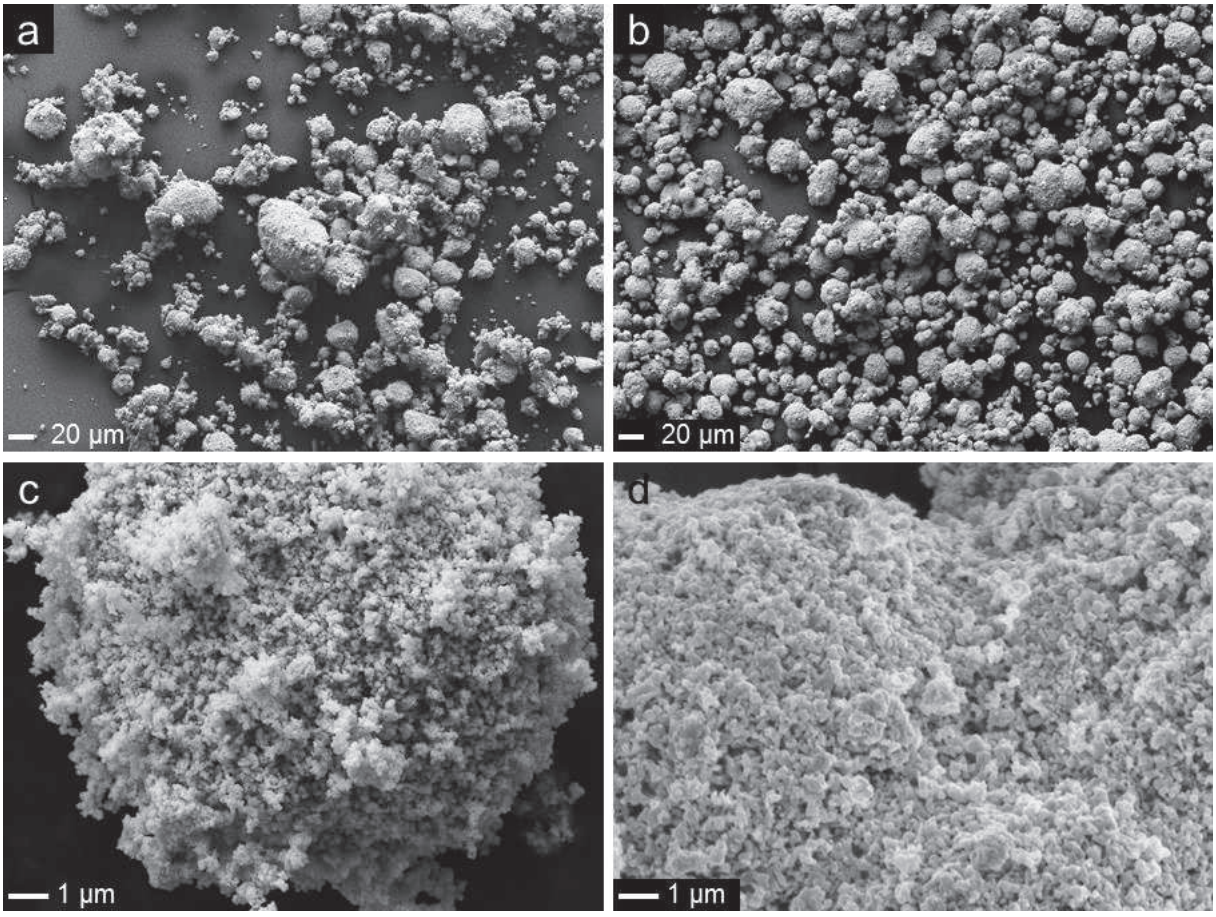


*Figure II-2. Micrographies par MEB-FEG en mode électrons secondaires des précurseurs d'$UO_2$-Lot 1, à gauche, et $UO_2$-Lot 2, à droite.*

Des résultats de mesures de granulométrie laser sur ces deux lots sont présentés en Figure II-3. Selon le modèle de Fraunhofer, ces mesures révèlent, pour $UO_2$-Lot 1 une répartition de taille de particules multimodale avec notamment un pic représentatif des particules submicroniques et une répartition étendue entre 1 et 30 µm. $UO_2$-Lot 2 présente une taille d'agglomérats plus importante, associée à une répartition étendue sur un ordre de grandeur (entre 6 et 60 µm environ). Les paramètres granulométriques associés à ces mesures sont reportés dans le Tableau II-2 et confirment ces observations. Les surfaces spécifiques des deux poudres ont été déterminées par adsorption

d'azote selon le modèle de la méthode B.E.T. (Brunauer, Emett et Teller). Les valeurs obtenues, reportées dans le Tableau II-2 s'accordent également avec une plus faible réactivité du Lot 2. La différence entre le diamètre moyen obtenu par la méthode B.E.T. et les répartitions granulométriques des deux lots (Tableau II-2) met en évidence la porosité importante des agglomérats.

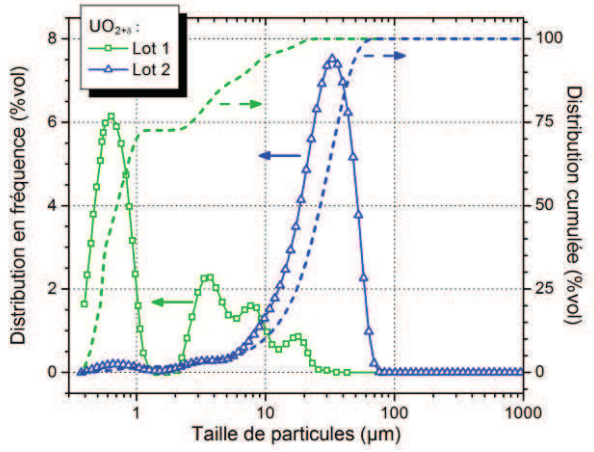


*Figure II-3. Distributions en fréquence et cumulée de la taille des particules des précurseurs $UO_2$-Lot 1 et $UO_2$-Lot 2.*

*Tableau II-2. Paramètres granulométriques des précurseurs $UO_2$-Lot 1 et $UO_2$-Lot 2.*

| Paramètres | | $UO_2$-Lot 1 | $UO_2$-Lot 2 |
|---|---|---|---|
| Indices granulométriques (µm) | $d_{10}$ | 0,46 (2) | 9,8 (5) |
| | $d_{50}$ | 0,71 (4) | 27 (1) |
| | $d_{90}$ | 7,2 (4) | 46 (2) |
| Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$) | | 5,6 (1) | 2,8 (1) |
| Diamètre B.E.T. (µm) | | 0,098 (2) | 0,20 (1) |

En conclusion, les deux poudres présentent des propriétés morphologiques similaires malgré une différence de tailles de particules qui pourrait influencer certaines étapes de la fabrication, telle que la densité en cru des pastilles obtenues après mise en forme par pressage de ces précurseurs. Ainsi, pour des conditions similaires de pressage (pressage uniaxial en moule tricoquille à 450 MPa d'une pastille de 5,17 mm de diamètre pour environ 5 mm de hauteur), la densité en cru d'une pastille préparée à partir de $UO_2$-Lot 1 est d'environ 60(1) %DT tandis qu'elle est de 55(1) %DT pour $UO_2$-Lot 2. Cette différence n'a cependant pas de répercussion sur les pastilles frittées. Pour exemple, après un frittage de 4 h à 2023 K sous Ar-$H_2$ (4 %mol), des densités proches sont obtenues, à savoir 96,2(5) et 96,4(5) %DT, respectivement pour $UO_2$-Lot1 et $UO_2$-Lot 2. De même, des pastilles issues du pressage d'un mélange $UO_2$-$AmO_2$ préparé par co-broyage à partir de l'un ou l'autre des précurseurs $UO_2$ présentent des densités similaires. L'utilisation d'une étape de broyage lors de la mise en contact avec un précurseur $AmO_{2-\delta}$ est ainsi suffisante pour rendre l'influence de ces différences morphologiques négligeable.

## 1.2. Précurseurs $AmO_{2-\delta}$

Deux lots de précurseur d'$AmO_{2-\delta}$ ont été utilisés pour la synthèse des composés étudiés au cours de cette thèse. Le premier, appelé $AmO_2$-Lot 1 est un lot provenant des USA. Le second, dit $AmO_2$-Lot 2, est issu d'un essai d'extraction liquide-liquide d'américium par le procédé Exam [277,278] réalisé dans la chaîne blindée C9 de l'INB (installation nucléaire de base) Atalante en 2010.

### 1.2.1. Composition et impuretés

Les résultats d'analyses d'isotopie et de composition sont récapitulés dans le Tableau II-3. L'isotope d'américium majoritaire dans les lots est $^{241}$Am (demi-vie de 432 ans pour une activité de $1{,}3 \cdot 10^{11}$ Bq·g$^{-1}$), mais le précurseur $AmO_2$-Lot 2 comporte également une faible quantité de l'isotope $^{243}$Am, qui possède une demi-vie plus longue ainsi qu'une activité plus faible, toutes deux d'un peu plus d'un ordre de grandeur (demi-vie de 7400 ans pour une activité de $7{,}4 \cdot 10^9$ Bq·g$^{-1}$). Le mode principal de décroissance de ces deux isotopes est la désintégration α, respectivement en $^{237}$Np et $^{239}$Np.

*Tableau II-3. Isotopie, composition et taux d'impuretés des précurseurs $AmO_2$-Lot 1 et $AmO_2$-Lot 2.*

| Composition | | Méthode | $AmO_2$-Lot 1 | $AmO_2$-Lot 2 |
|---|---|---|---|---|
| Isotopique (%mol) | $^{241}$Am | TIMS | 100,00 (1) | 98,74 (1) |
| | $^{242}$Am | TIMS | - | < 0,02 |
| | $^{243}$Am | TIMS | - | 1,25 (1) |
| Chimique* (%mas) | Am | Spectrométrie α | N.D.[#] | 83 (8) |
| | Np | ICP-SFMS[†] | 2,1 (2) | - |
| | Na | ICP-AES[‡] | 0,18 (5) | 0,6 (2) |
| | Si | ICP-AES[‡] | 0,6 (2) | < 0,2 |
| | Fe | ICP-AES[‡] | < 0,02 | 0,4 (1) |
| | Ce | ICP-AES[‡] | N.D.[#] | 1,7 (5) |
| | Nd | ICP-AES[‡] | N.D.[#] | 0,5 (1) |
| | U | ICP-QMS | 0,17 (2) | - |
| Date d'analyse | | | Août 2008 | Avril 2010 |

* La teneur en oxygène n'était pas reportée dans ce tableau, la somme totale des teneurs est différente de 100 %.
[†] *Inductively coupled plasma - sector field mass spectrometry* : spectrométrie de masse à secteur magnétique par torche à plasma.
[‡] *Inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy* : spectroscopie d'émission atomique par torche à plasma.
[#] Non déterminée.

Dans les deux lots de poudre de $AmO_{2-\delta}$ employés, des teneurs importantes en impuretés ont été mesurées (Tableau II-3). Outre l'effet sur la composition chimique finale des composés synthétisés (effet certes indésirable mais pouvant être aisément pris en compte lors de la préparation d'échantillons), ces impuretés peuvent avoir une influence sur la formation de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ étudiée (par la formation de phases parasites stables ou l'initiation de transitions ou transformations de phases) ou sur le déroulement du frittage et la microstructure finale des pastilles frittées (via des effets de ségrégation intragranulaire, croissance cristalline) [279].

Concernant les impuretés de type actinide et lanthanide (uranium, neptunium, cérium et néodyme), leur présence est attendue en substitution de l'américium dans la structure, compte tenu de leurs rayons ioniques proches de ceux de l'américium à l'état d'oxydation +III ou +IV en coordinence 8 [174]

et des taux de substitution tolérés par la structure de type fluorine largement supérieurs aux teneurs considérées. Malgré les quantités importantes de certains de ces éléments (cérium dans $AmO_2$-Lot 2 notamment), il est peu probable que ceux-ci se retrouvent répartis de manière hétérogène dans le composé final, contrairement à ce qui peut être observé lors de la fabrication de combustibles pour la transmutation homogène par métallurgie des poudres [19]. Concernant le silicium, le fer et le sodium, leur localisation ne peut être identifiée de façon certaine, mais il est probable de les retrouver ségrégés dans des domaines non-cohérents (joints de grains, par exemple) à l'issue de traitements thermiques tels que ceux utilisés au cours de synthèses par voie solide ou pour le frittage de CCAm.

### 1.2.2. Aspects structuraux

Le diagramme de DRX sur poudre du précurseur $AmO_2$-Lot 2 est présenté en Figure II-4. Seuls les pics correspondant à la structure de type fluorine du composé $AmO_{2-\delta}$ sont mis en évidence. Le paramètre de maille déterminé par affinement (réalisées dans les conditions présentées en Section 2.3.2 de l'Annexe I) est de 5,3917(5) Å ($\chi^2$= 1,4 ; $c$-$Rp$ = 17,7). En tenant compte des effets de l'auto-irradiation (les analyses de DRX ont été réalisées sur des échantillons dont le gonflement structural était arrivé à saturation) une valeur de 5,378(1) Å est obtenue, supérieure de 0,05 % à celle reportée pour le composé $AmO_2$ (5,375 Å). Cette différence peut indiquer une sous-stœchiométrie en oxygène du précurseur mais peut également être causée par les nombreuses impuretés présentes dans ces précurseurs. L'application de la méthode de Williamson-Hall indique un taux de microcontraintes de $1{,}4(1)\cdot10^{-3}$ et une taille de domaine cohérent de 35(1) nm. Aucune analyse par DRX du précurseur $AmO_2$-Lot 1 n'a pu être réalisée, mais des résultats reportés dans la littérature indiquent un paramètre de maille après synthèse de 5,375(1) Å, similaire à celui reporté pour un ratio O/Am de 2,00 [28].

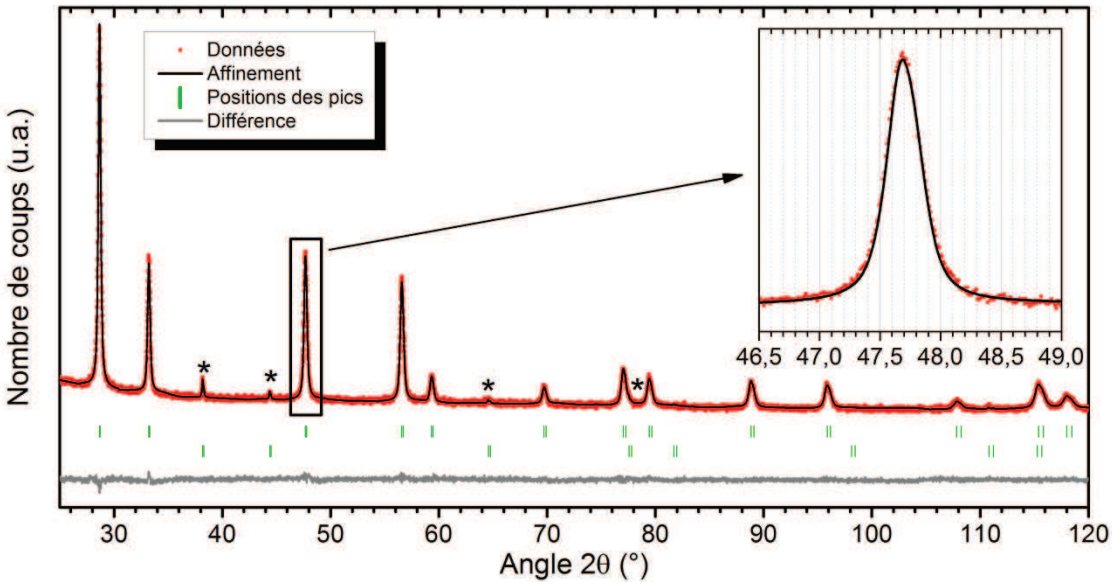


*Figure II-4. Diagramme de DRX sur poudre obtenu à partir du précurseur $AmO_2$-Lot 2 et résultats d'affinement du diagramme. Les astérisques indiquent les pics correspondant à l'or utilisé comme référence.*

### 1.2.3. Morphologies

Une comparaison des morphologies des deux poudres a été effectuée par MEB-FEG. Comme le montre la Figure II-5 présentant les micrographies à différents grossissements des deux précurseurs d'$AmO_{2-\delta}$ employés, les deux lots se présentent sous forme d'agglomérats de particules de l'ordre du micromètre.

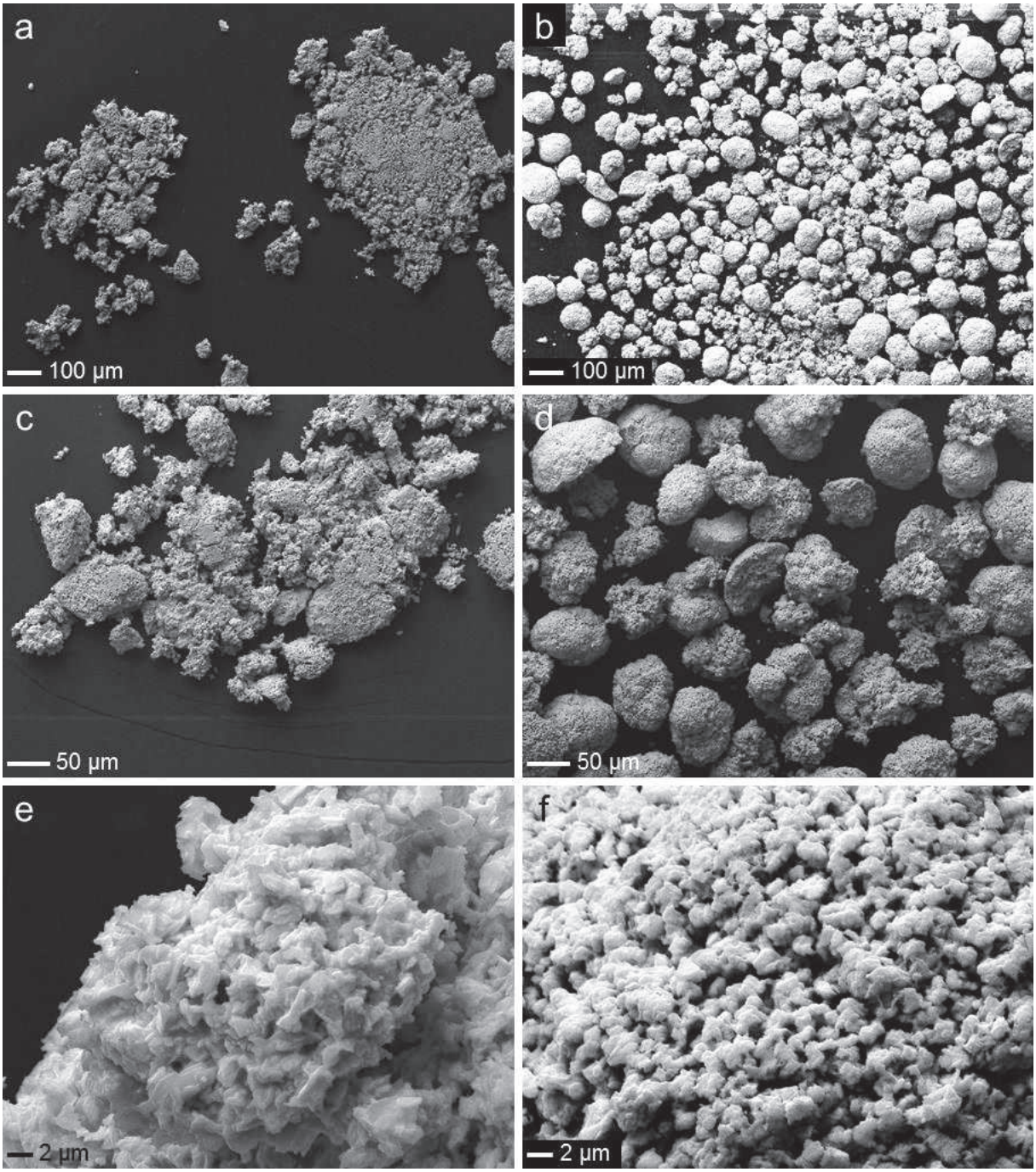


*Figure II-5. Micrographies par MEB-FEG en mode électrons secondaires des précurseurs $AmO_2$-Lot 1, à gauche, et $AmO_2$-Lot 2, à droite.*

Le précurseur $AmO_2$-Lot 1 est composé d'agglomérats plus petits et de formes peu régulières tandis que des sphères de taille plus importante sont observées pour le précurseur $AmO_2$-Lot 2. À plus fort grossissement, les agglomérats de ce dernier présentent une porosité plus marquée que pour le premier, ce qui suggère une réactivité plus importante dans le cas du précurseur $AmO_2$-Lot 2. Cette différence n'a pas pu être confirmée par des mesures de surface spécifique par méthode B.E.T., faute d'équipement adapté aux échantillons contenant de l'américium. Les morphologies de ces précurseurs sont proches de celles observées pour les précurseurs $UO_2$-Lot 1 et -Lot 2, avec toutefois des tailles de particules plus importantes. Les résultats des mesures de granulométrie laser réalisées sur ces deux précurseurs sont présentés en Figure II-6 et dans le Tableau II-4. Les deux précurseurs possèdent une répartition de taille de particules de type polydisperse comprise entre 1 et 100-200 µm. Les tailles des particules des deux lots sont proches, comme le confirment les courbes de répartition cumulées, ainsi que les paramètres granulométriques reportés dans le Tableau II-4.

L'utilisation sans désagglomération préalable de ces poudres pour la synthèse par voie solide de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ pourrait s'avérer problématique, mais celle-ci est réalisée lors de l'opération de co-broyage utilisée pour la préparation des mélanges de précurseurs $UO_2$-$AmO_2$ avant synthèse.

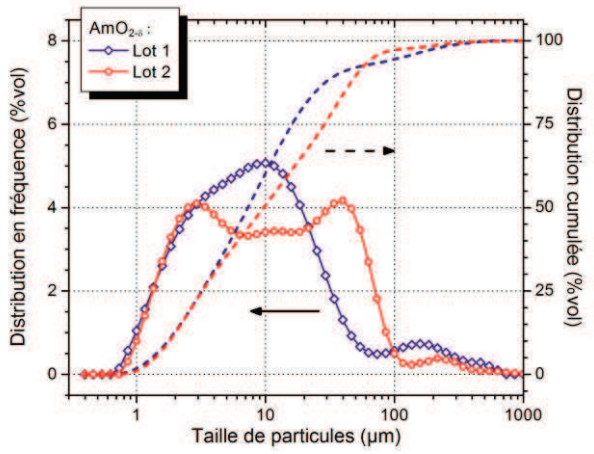


*Figure II-6. Distribution en fréquence et cumulée de la taille des particules des précurseurs $AmO_2$-Lot 1 et $AmO_2$-Lot 2.*

*Tableau II-4. Indices granulométriques des précurseurs $AmO_2$-Lot 1 et $AmO_2$-Lot 2.*

| Indices granulométriques (µm) | $AmO_2$-Lot 1 | $AmO_2$-Lot 2 |
|---|---|---|
| $d_{10}$ | 1,8 (1) | 1,8 (1) |
| $d_{50}$ | 7,3 (4) | 9,7 (5) |
| $d_{90}$ | 37 (2) | 51 (3) |

## 1.3. Conclusion

Parmi les précurseurs d'oxyde d'uranium et d'américium utilisés dans ces travaux, les seconds apparaissent comme limitant pour la synthèse de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. En effet, de par le taux d'impuretés présents dans ces composés d'américium, l'utilisation de ces précurseurs peut conduire à la synthèse d'oxydes mixtes de pureté limitée. Leur morphologie pourrait également être l'origine de défauts macroscopiques dans les pastilles crues en modifiant le processus d'interdiffusion entre $UO_{2+\delta}$ et $AmO_{2-\delta}$. L'étape de mélangeage-broyage généralement utilisée avant celle de pastillage a cependant pour vocation de limiter ces effets, pour les teneurs en américium les plus faibles. Il est à noter qu'aucune solution alternative à l'emploi de ces précurseurs n'est encore disponible.

# 2. Formation de la solution solide

Les précédents résultats concernant la synthèse de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ à partir d'oxydes simples ($UO_2$, $AmO_2$) ont mis en évidence des réactions incomplètes en fonction des conditions de synthèse et de la teneur Am/(U+Am) considérée [32]. Le but de ces travaux étant d'étudier les composés dans une gamme de compositions plus large, il est nécessaire de connaitre les conditions et les mécanismes permettant la formation d'une solution solide à partir de précurseurs oxydes simples.

En reportant la répartition particulière des charges cationiques dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, Prieur *et al.* ont proposé deux mécanismes pour l'établissement de cette répartition lors de la formation de la solution solide. Le premier correspond à une réaction entre $U^{+IV}O_2$ et $Am^{+IV}O_{2-\delta}$ donnant lieu, une fois la réaction complète, à un transfert de charge de l'uranium vers l'américium. Dans le cas, le plus simple, d'un ratio O/(U+Am) égal à 2,00, la Relation (15) ci-dessous s'appliquerait :

$$U_{1-x}^{+IV}Am_x^{+IV}O_{2,00} \rightarrow U_{1-(x+x')}^{+IV}U_{x'}^{+V}Am_x^{+III}O_{2,00}. \quad (15)$$

La seconde supposition est basée sur une réduction du composé $Am^{+IV}O_2$ en $Am^{+III}{}_2O_3$ avant la réaction avec $UO_2$ conduisant à la formation d'une solution solide sous-stœchiométrique en oxygène de type $U^{+IV}{}_{1-x}Am^{+III}{}_xO_{2-x/2}$. L'oxydation partielle des cations $U^{+IV}$ en $U^{+V}$ se ferait dans ce cas simultanément à la variation du ratio O/(U+Am) du composé, en relation avec le potentiel d'oxygène imposé par les conditions de synthèse.

Afin de conclure entre ces deux hypothèses, la formation de la solution solide à partir des précurseurs $UO_{2+\delta}$ et $AmO_{2-\delta}$ a été étudiée *in-situ* par DRX-HT (DRX à haute température) sur poudre sous atmosphère contrôlée. Les premières mesures ont été effectuées sur le précurseur $AmO_{2-\delta}$ seul, dont le comportement en température, c'est-à-dire les transformations de phase, demeure méconnu, contrairement à celui du précurseur $UO_{2+\delta}$. Sur la base des résultats obtenus, la formation de la solution solide a ensuite été étudiée, tout d'abord sous une atmosphère réductrice, identifiée comme optimale pour la formation d'une solution solide [23,31], puis dans d'autres conditions afin d'identifier les relations entre l'atmosphère et la réaction $UO_2$-$AmO_2$.

## 2.1. Conditions expérimentales

Les mesures de DRX-HT sur poudre ont été réalisées au LEFCA (CEA Cadarache) en utilisant l'équipement présenté en Section 2.4 de l'Annexe I). Les cycles thermiques utilisés sont composés de paliers isothermes au cours desquels un diagramme de DRX est enregistré dans un domaine angulaire large (25-120° 2θ). La vitesse de montée ou de descente en température entre chaque plateau est de 5 $K{\cdot}s^{-1}$.

Pour l'étude du comportement du précurseur $AmO_{2-\delta}$, un échantillon de lot $AmO_2$-Lot 2 broyé manuellement a été utilisé comme échantillon. Concernant la formation de la solution solide, les mesures ont été réalisées avec un mélange intime $UO_{2-\delta}/AmO_{2-\delta}$ (15 %mol), obtenu par broyage d'une

pastille crue préparée par pressage uniaxial (450 MPa) en moule tricoquille d'un mélange broyé des précurseurs $UO_2$-Lot 1 et $AmO_2$-Lot 2. Cette méthode permet de favoriser la présence d'agglomérats composés d'$UO_{2+\delta}$ et d'$AmO_{2-\delta}$ et donc l'existence de fronts d'interdiffusion. Cette méthode de préparation permet de reproduire les conditions d'interdiffusion au sein d'une pastille crue d'$UO_2$-$AmO_2$. Il est à noter que pour cette série de mesures par DRX-HT, la pression partielle en $O_2$ présente dans la chambre de mesure n'est pas connue avec exactitude, et ne pourra ainsi être qu'estimée à partir de la nature des gaz choisis. Les résultats présentés ne sont par conséquent pas associés à des valeurs précises de potentiel d'oxygène, mais à des conditions contrôlées pour être réductrices (He-$H_2$ (5 %mol)) ou neutres (hélium seul).

## 2.2. Comportement du composé $AmO_{2-\delta}$ en conditions réductrices

### 2.2.1. Transformations de phase

La Figure II-7 présente l'évolution avec la température des diagrammes de DRX sur poudre pour le composé $AmO_{2-\delta}$.sous atmosphère réductrice. À température ambiante, le diffractogramme présente la structure attendue de type fluorine (*Fm*-3*m*). De 300 à 550 K, les pics se décalent légèrement vers les petits angles, suggérant une évolution du matériau uniquement sous l'effet de la dilatation thermique. Ce comportement est confirmé par la comparaison (présentée en Figure II-8 droite) des paramètres de maille obtenus par affinement avec les données de Fahey *et al.* [204]. Deux transformations de phases sont ensuite identifiées, entre 550 et 650 K d'une part, et entre 1200 et 1300 K, d'autre part.

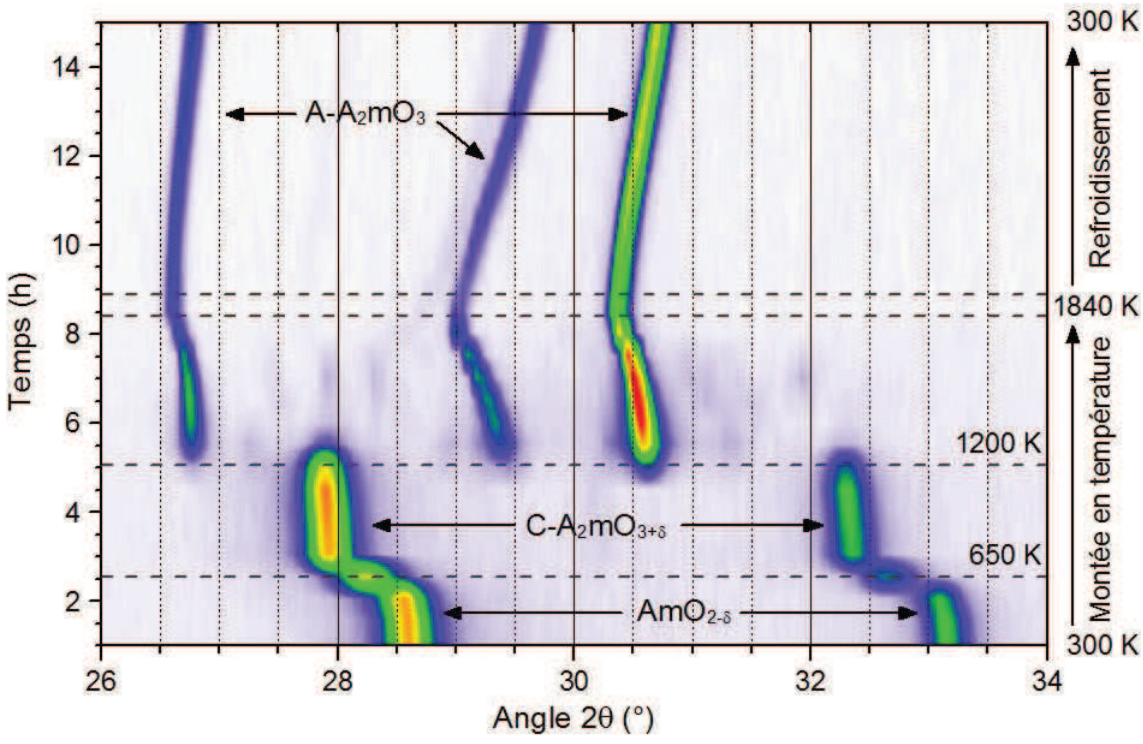


*Figure II-7. Carte d'iso-intensité issue des diagrammes de DRX sur poudre obtenus pour $AmO_{2-\delta}$ en température sous atmosphère réductrice d'He-$H_2$ (5 %mol).*

#### 2.2.1.1. Transformations à 550-650 K

Entre 550 et 650 K, un décalage des pics vers les petits angles associés à une augmentation du paramètre de maille indique une réduction rapide du composé (Figure II-8). Celle-ci est confirmée par l'apparition de pics de faible intensité (à 34,5, 38, 40 et 42° 2θ en Figure II-8 gauche) indiquant la présence de la surstructure *Ia*-3, correspondant à la phase $Am_2O_{3+\delta}$ de type C. La stœchiométrie en oxygène exacte de cette phase n'a pas pu être déterminée, du fait de l'absence de données sur ce sujet. À partir de 650 K, l'évolution du paramètre de maille avec la température semble de nouveau due uniquement à la dilatation thermique.

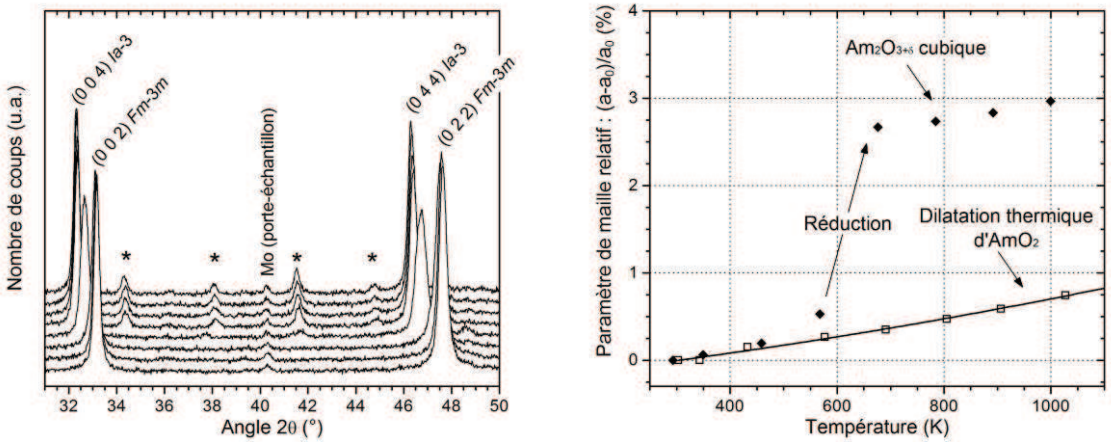


*Figure II-8. Extraits des diagrammes de DRX sur poudre mettant en évidence la transition de la phase $AmO_{2-\delta}$ vers la phase $Am_2O_{3+\delta}$ de type C avec l'apparition des pics de surstructure (*), à gauche, et paramètres de maille correspondants (◆ : échantillon, □ : $AmO_2$ selon Fahey et al. [204]), à droite. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées.*

#### 2.2.1.2. Transformations à 1200-1300 K

À partir de 1200 K, de nouveaux pics apparaissent, correspondant à la phase trigonale *P*-3*m*1 de $Am_2O_3$ de type A. Au-dessus de 1300 K, cette phase est très largement majoritaire. Seuls les pics principaux de la phase de type C subsistent, et à des intensités très faibles. Le composé peut par conséquent être considéré, comme entièrement réduit en $Am_2O_3$ à partir de cette température et donc l'américium réduit en $Am^{+III}$. C'est cette structure qui sera alors conservée jusqu'à 1840 K ainsi que tout au long du refroidissement à la température ambiante.

Il est à noter que trois pics supplémentaires sont présents entre 27° et 32° 2θ, visibles sur la Figure II-9, uniquement lors de la transformation de la phase de type C vers celle de type A. Ces pics ont pu être identifiés comme les pics (111), (401) et (-311)/(-112) de la phase $Am_2O_{3\pm\delta}$ de type B, monoclinique de groupe d'espace *C*2/*m*. Les paramètres de maille déterminés par affinement ($a$ = 14,36(1) Å, $b$ = 3,73(1) Å, $c$ = 8,97(1) Å et $\beta$ = 100,4(1)° à 1300 K par exemple) sont cohérents avec ceux reportés pour cette phase (Tableau I-2). La dilatation thermique semble avoir lieu principalement selon l'axe $b$, mais la faible quantité de données disponibles dans la littérature sur ce composé ne permet pas de confirmer ou de réfuter cette hypothèse.

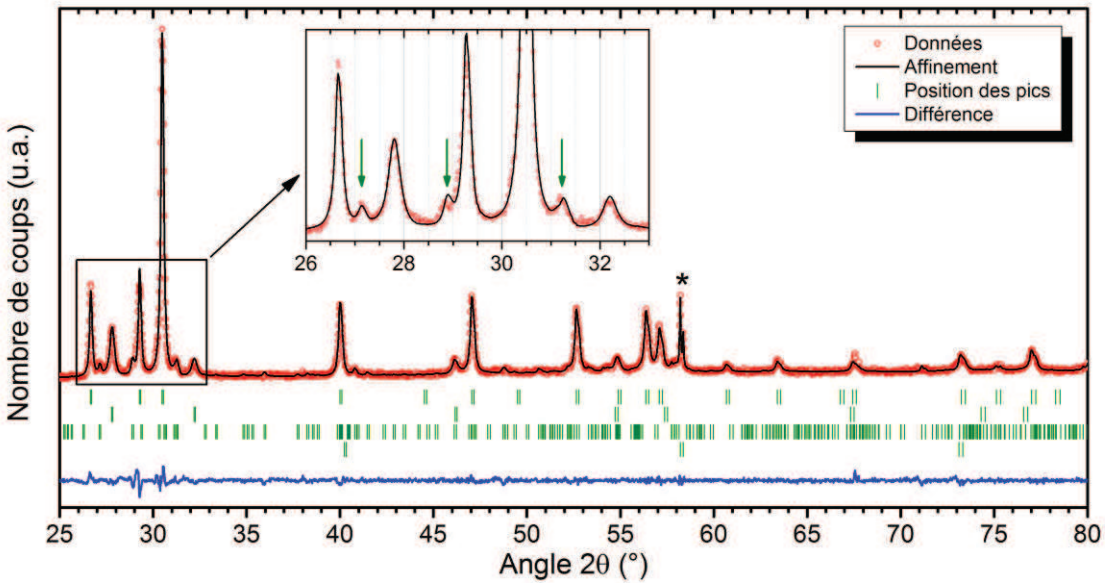


*Figure II-9. Résultats d'affinement du diagramme de DRX sur poudre de l'échantillon d'oxyde d'américium à 1300 K sous He-$H_2$ (5 %mol). Les traits verticaux indiquent, respectivement du haut vers le bas, les positions calculées des pics des phases $Am_2O_3$ de type A (trigonale), $Am_2O_3$ de type C (cubique), $Am_2O_3$ de type B (monoclinique) et du molybdène (porte-échantillon). Dans l'encart, les flèches verticales indiquent la position des pics correspondant à la phase $Am_2O_{3+\delta}$ de type B (C2/m).*

### 2.2.2. Coefficient de dilatation thermique

À partir des affinements réalisés sur les diagrammes de DRX sur poudre enregistrés au cours du refroidissement, les paramètres de maille *a* et *c* de la structure trigonale *P*-3*m*1 de la phase $Am_2O_3$ de type A ont pu être tracés en fonction de la température en Figure II-10 (gauche), ainsi que le volume de maille associé. Pour les deux paramètres de maille, des données proches de celles reportées par Minato *et al.* [210] sont obtenues.

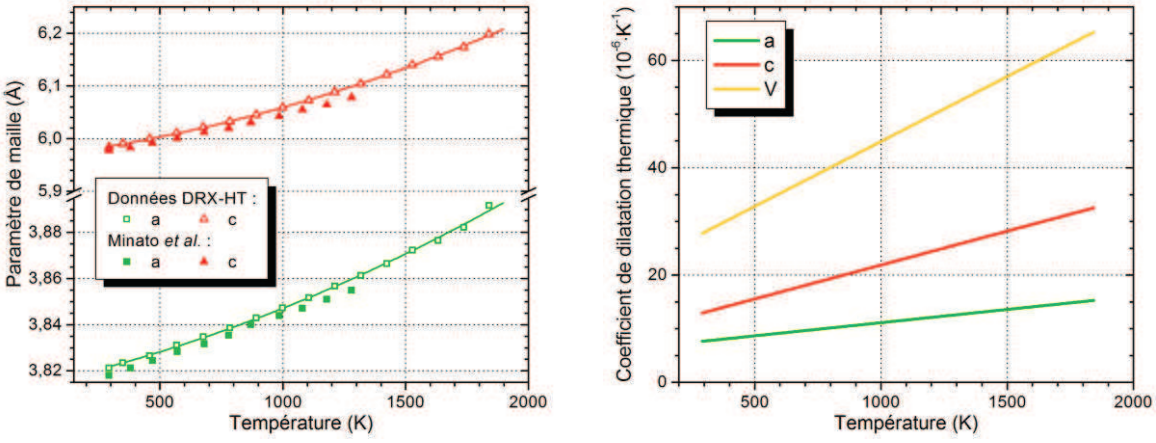


*Figure II-10. Paramètres de maille a et c de la phase $Am_2O_3$ de type A déterminés en fonction de la température lors du refroidissement par DRX-HT et comparés aux valeurs de Minato et al. [210], à gauche, et des coefficients de dilatation thermiques, à droite.*

Ces évolutions ont par ailleurs pu être modélisées par les polynômes du second degré donnés en Relations (16), (17) et (18).

$$\frac{(a-a_0)}{a_0} = 0{,}998(3) + 6{,}2(6)\cdot 10^{-6}\times T + 2{,}5(3)\cdot 10^{-9}\times T^2 \quad (16)$$

$$\frac{(c-c_0)}{c_0} = 0{,}997(3) + 9{,}2(6)\cdot 10^{-6}\times T + 6{,}3(3)\cdot 10^{-9}\times T^2 \quad (17)$$

$$\frac{(V-V_0)}{V_0} = 0{,}99(1) + 2{,}1(2)\cdot 10^{-5}\times T + 1{,}21(8)\cdot 10^{-8}\times T^2 \quad (18)$$

L'évolution du coefficient de dilatation thermique sur l'ensemble de la plage de température étudiée (298 K - 1840 K) calculée pour chacun de ces paramètres est présentée en Figure II-10 (droite).

### 2.2.3. Conclusion

L'étude du comportement de l'oxyde d'américium sous atmosphère réductrice menée par DRX-HT sur poudre a mis en évidence la réduction de l'$AmO_{2-\delta}$ en $Am_2O_3$ via deux transformations de phase successives : la première, $AmO_{2-\delta}$ (*Fm*-3*m*) → $Am_2O_{3+\delta}$ de type C (*Ia*-3), vers 650 K et la seconde, $Am_2O_{3+\delta}$ de type C → $Am_2O_3$ de type A (*P*-3*m*1), entre 1200 et 1300 K. Dans les conditions de mesure, l'oxyde d'américium est complètement réduit en $Am_2O_3$, et donc l'américium en $Am^{+III}$, à partir de 1300 K. Il est à noter que ces données sont en accord avec le diagramme de phase Am-O proposé par Gotcu-Freis *et al.* [112], et sur l'existence des domaines biphasés F+C et A+C, ainsi que sur la possible stabilité de la phase $Am_2O_3$ de type A sur l'ensemble du domaine de température pour un ratio O/Am de 1,5. Aucun domaine biphasé C+C' n'a en effet, une fois encore, été mis en évidence.

## 2.3. Formation de la solution solide sous atmosphère réductrice

La formation de la solution solide a été étudiée suivant un cycle thermique proche de celui typiquement utilisé pour le frittage de pastilles d'$UO_2$-$AmO_2$. La comparaison de ces deux cycles est présentée en Figure II-11. La rampe de montée en température et la température de plateau ont cependant été adaptées aux conditions de mesure. La durée du plateau à quant à elle été allongée pour garantir la formation de la solution solide malgré la température légèrement plus faible et le contact moins intime entre les deux précurseurs que dans une pastille d'$UO_2$-$AmO_2$.

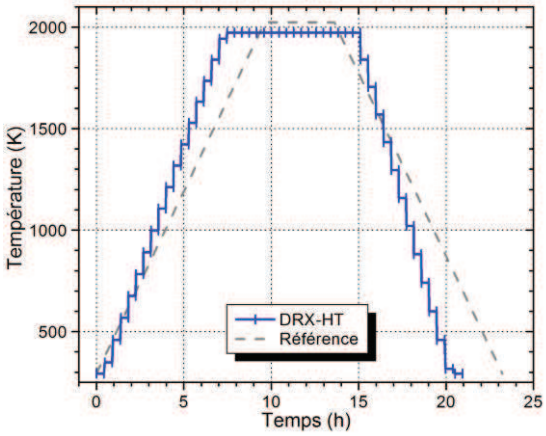


*Figure II-11. Comparaison du cycle thermique de l'étude de la formation de la solution solide sous He-$H_2$ (5 %mol) et hélium par DRX-HT à celui de référence pour le frittage d'$UO_2$-$AmO_2$ [23,28,31].*

### 2.3.1. Transformations de phase

Au début du cycle, deux phases de structure de type fluorine sont présentes, correspondant à $UO_{2+\delta}$ (pics intenses) et $AmO_{2-\delta}$ (épaulement aux grands angles des pics d'$UO_{2+\delta}$). Lors de la montée en température, un décalage vers les petits angles est observé pour les pics des deux composés (Figure II-12). Ce décalage correspond à une augmentation des paramètres de maille liée à deux effets : la dilatation thermique, d'une part et la réduction des oxydes, notamment à partir de 600 K, d'autre part. Ces deux effets combinés conduisent à un déplacement plus important des pics correspondants à $AmO_{2-\delta}$. Ces derniers sont ainsi retrouvés comme épaulement aux petits angles de ceux d'$UO_2$ à partir d'environ 800 K. À partir de 1350 K, des pics correspondant à la structure trigonale *P*-3*m*1 de la phase $Am_2O_3$ de type A apparaissent tandis que les épaulements correspondants à la phase cubique d'oxyde d'américium ($AmO_{2-\delta}$ ou $Am_2O_{3+\delta}$) disparaissent. L'américium est donc alors uniquement présent sous forme de $Am_2O_3$ de type A.

Vers 1800 K, les pics de la phase $Am_2O_3$ de type A disparaissent et une seconde phase de type fluorine apparait sous la forme d'un épaulement aux petits angles des pics de $UO_2$. Au cours du plateau à 1970 K, l'intensité des pics de cette seconde phase croit au détriment de ceux de la phase $UO_2$, jusqu'à la disparition complète d'$UO_2$ au milieu du plateau, c'est-à-dire au bout de 4 h. Il ne subsiste alors qu'une seule phase de structure de type fluorine jusqu'à la fin du cycle thermique. Cette phase correspond donc à la solution solide recherchée. Considérant que la phase $Am_2O_3$ de type A disparait plus vite que celle de $UO_2$, la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ formée au début de la réaction possède vraisemblablement une teneur Am/(U+Am) supérieure à celle de l'échantillon de départ (15 %mol). Au cours de la réaction, la teneur en américium diminue progressivement jusqu'à atteindre un ratio de 15 %mol lorsque la totalité du composé $UO_2$ est consommée par la réaction à l'état solide.

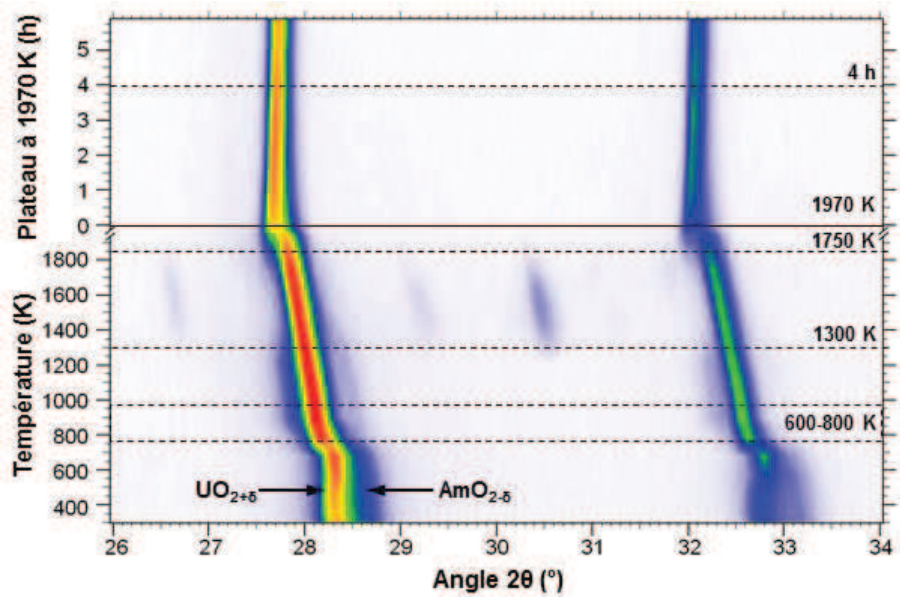


*Figure II-12. Carte d'iso-intensité des diagrammes de DRX sur poudre d'un mélange $UO_{2+\delta}$/$AmO_{2-\delta}$ (15 %mol) au cours du cycle thermique sous He-$H_2$ (5 %mol). Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées.*

### 2.3.2. Évolution des paramètres de maille

L'évolution des paramètres de maille des phases de structures cubiques au cours de la montée en température est présentée en Figure II-13. Concernant l'oxyde d'américium, les valeurs de paramètres de maille obtenues à partir de 700 K correspondent à ceux de la phase $Am_2O_{3+\delta}$ de type C. La transformation observée au cours de l'étude d'un échantillon d'oxyde d'américium seul (Section 2.2 de ce chapitre) a donc également lieu dans ce cas, bien qu'aucun pic de surstructure de la phase $Am_2O_{3+\delta}$ de type C n'aient été observé, du fait de la faible quantité d'oxyde d'américium dans l'échantillon.

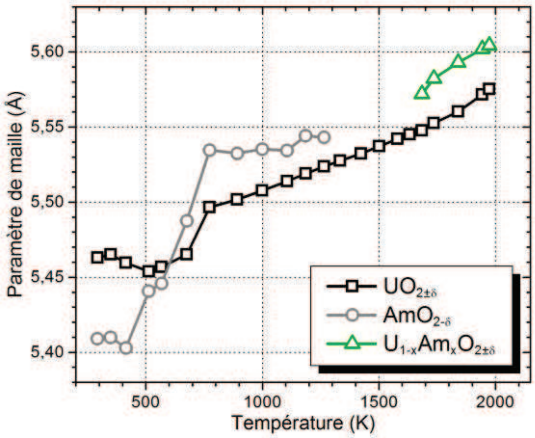


*Figure II-13. Évolution des paramètres de maille des phases $UO_{2+\delta}$, $AmO_{2-\delta}$/C-$Am_2O_{3+\delta}$ et $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ au cours de la montée en température.*

Pour l'oxyde d'uranium, dont les paramètres de maille sont comparés aux données de la littérature en Figure II-14, un phénomène d'oxydation est observé entre 500 et 700 K. Compte-tenu de l'atmosphère réductrice employée, celui-ci n'était pas attendu. Cette oxydation peut s'expliquer par une modification locale de l'atmosphère et, plus précisément, de la pression partielle en oxygène sous l'effet des relâchements d'oxygène liés à la réduction rapide de l'oxyde d'américium dans ce même domaine de températures. Au-delà de 700 K, les paramètres de maille obtenus correspondent à un composé $UO_{2+\delta}$ très proche de la stœchiométrie en oxygène.

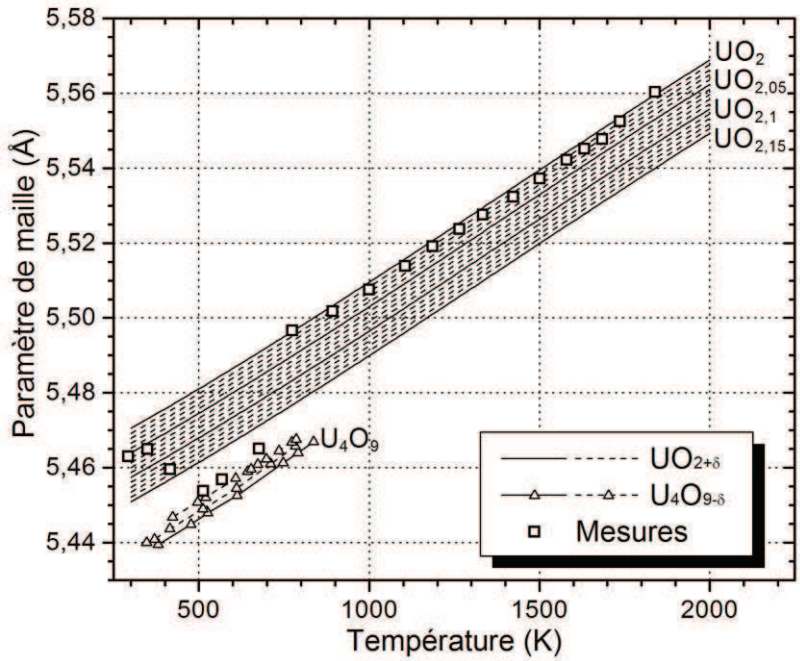


*Figure II-14. Comparaison des paramètres de maille de la phase $UO_{2+\delta}$ au cours de la montée en température aux données de la littérature pour les phases $UO_{2+\delta}$ et $U_4O_9$ [67,83,206].*

Au cours du plateau, les paramètres de maille de la solution solide et de la phase $UO_2$ diminuent progressivement. Après retour à la température ambiante, le paramètre de maille de la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ est 5,4791(5) Å. Cette valeur est significativement supérieure à celle reportée (5,467 Å) pour le même composé après un frittage dans des conditions pourtant proches (plateau à 2023 K sous Ar-$H_2$ (4 %mol) durant 4 h) de celles du cycle thermique utilisé [29]. L'explication la plus probable d'une telle différence est l'obtention dans le cas présent d'un échantillon plus réduit. L'échantillon ayant été maintenu sous He-$H_2$ (5 %mol) jusqu'à la mesure à la température ambiante, aucune ré-oxydation importante du composé n'est attendue. Les mesures de DRX sur poudre précédemment reportées ayant été réalisées sous air (voire même, suite à un stockage de l'échantillon sous air), une ré-oxydation de l'échantillon avant et pendant les mesures ne peut être exclue. Cette hypothèse sera étudiée plus en détails dans la Section 1 du Chapitre III.

### 2.3.3. Conclusions sur les mécanismes de formation de la solution solide

Les résultats de DRX-HT sur poudre présentés mettent en évidence que sous une atmosphère réductrice d'He-$H_2$ (5 %mol) les deux phases présentes initialement, $UO_{2+\delta}$ et $AmO_{2-\delta}$, se réduisent respectivement en $UO_2$ (à 700 K) et $Am_2O_3$ de type A (présent seul à partir de 1350 K). La réaction de formation de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, qui commence à environ 1840 K s'effectue ainsi entre ces deux composés, et donc par interdiffusion $U^{+IV}/Am^{+III}$. Cette réaction est complète au bout de 4 h de plateau à 1970 K et ce, malgré l'utilisation d'un échantillon sous forme pulvérulente qui a tendance à limiter la présence de surfaces d'interdiffusion entre les deux précurseurs.

Ces résultats permettent d'identifier de façon définitive le mécanisme impliqué dans la formation de la solution solide qui correspond à la seconde hypothèse émise par Prieur *et al.* [29], à savoir la réduction de l'américium en $Am^{+III}$ avant la formation de la solution solide. L'oxydation partielle de l'uranium en $U^{+IV/+V}$ pourrait ensuite avoir lieu lors du stockage de l'échantillon en conditions ambiantes.

## 2.4. Influence de l'atmosphère sur la formation de la solution solide

La suite du suivi de la formation de la solution solide est dédiée à l'étude de l'influence de l'atmosphère sur la réaction entre les oxydes d'uranium et d'américium. Dans ce but, des mesures ont été effectuées sous hélium seul, en conservant le cycle thermique présenté en Figure II-11.

### 2.4.1. Résultats obtenus sous He

La Figure II-15 présente les résultats obtenus sous hélium seul. Les deux phases de structure cubique correspondant respectivement à l'oxyde d'uranium et à celui d'américium sont présentes tout au long de la montée en température. Comme observé sous He-$H_2$ (5 %mol), les pics de diffraction de ces deux phases se déplacent vers les petits angles au cours de la montée en température. Ce phénomène d'augmentation du paramètre de maille est causé par la dilatation thermique ainsi que, probablement, la réduction des deux oxydes. Dans ces conditions également, les pics de diffraction

correspondant à l'oxyde d'américium passent, à partir de 600 K, d'un épaulement aux grands angles à un épaulement aux petits angles sur les pics de diffraction correspondant à la phase $UO_2$.

Les pics de diffraction correspondant à une phase $Am_2O_3$ de type A apparaissent à 1420 K, comme le montre la Figure II-15, mais restent présents uniquement jusqu'à 1630 K. Simultanément, une phase se démarque à partir de 1630 K (indiquée par une flèche sur la Figure II-15) aux grands angles de la phase principale ($UO_2$), puis perd progressivement en intensité quand la température augmente. Au vu de la position des pics de diffraction de cette phase, il pourrait s'agir d'$Am_2O_{3+\delta}$ de type C. Il est à noter que si la phase $Am_2O_3$ de type C était présente dans un état complètement réduit, les pics de diffraction correspondants seraient présents à des valeurs angulaires inférieures à celles de pics d'$UO_2$. Dans le cas présent, ces pics de diffraction se trouvent à des valeurs angulaires supérieures à celles des pics d'$UO_{2,00}$, ce qui indique vraisemblablement la présence d'$Am_2O_3$ de type C avec une sur-stœchiométrie en oxygène $\delta$ non négligeable. L'américium n'est donc pas complètement réduit à l'état +III avant la formation de la solution solide.

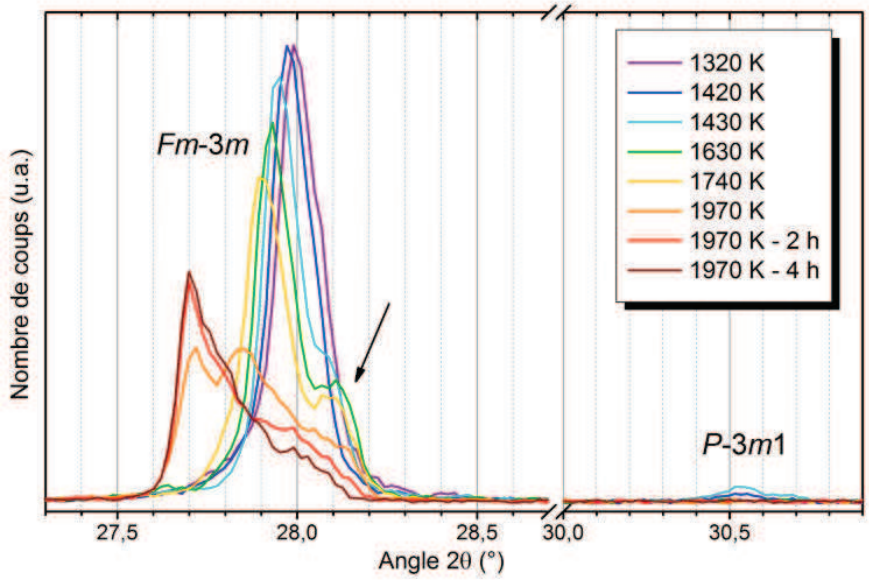


*Figure II-15. Extraits des diagrammes de DRX sur poudre obtenus lors du cycle thermique réalisé entièrement sous hélium. Les pics entre 27,5 et 28,5° 2θ sont les pics principaux des phases de structures de type fluorine, celui proche de 30,5° 2θ correspond au pic principal de la phase $Am_2O_3$ de type A. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées.*

À partir de 1840 K, une troisième phase de structure fluorine se forme aux petits angles de la phase principale et devient progressivement majoritaire au cours du palier à 1970 K. La phase $UO_2$, devenue minoritaire, reste néanmoins présente jusqu'à la fin du plateau (8 h) et au cours du refroidissement jusqu'à la température ambiante. La phase majoritaire semble donc correspondre à un composé de type $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, compte tenu de sa température d'apparition, de la position de ses pics de diffraction par rapport à ceux de la phase $UO_2$ et de sa prédominance à la fin du traitement thermique. Ainsi, les conditions utilisées ne permettent ni de conserver l'américium à un état réduit ($Am^{+III}$) dans le précurseur, ni d'assurer la formation complète d'une solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.

### 2.4.2. Comparaisons des cycles sous He-$H_2$ (5 %mol) et He

En comparant les résultats obtenus lors des deux premières expériences (cycles complets sous atmosphère réductrice, He-$H_2$ (5 %mol), et neutre, hélium seul), deux différences majeures peuvent être notées, à savoir :

- la réduction complète de l'américium en $Am^{+III}$ avant la formation de la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ sous atmosphère réductrice, mais la présence de $Am^{+III/+IV}$ sous atmosphère neutre ;
- la formation d'une solution solide monophasée au bout de 4 h de plateau à 1970 K sous atmosphère réductrice, mais la formation incomplète de la solution solide et la présence résiduelle d'une phase $UO_2$ sous atmosphère neutre au bout de 8 h de plateau à 1970 K.

Compte tenu du fait que les cycles thermiques utilisés sont équivalents, la formation de la solution solide est rendue possible par un des deux (ou les deux) facteurs différenciant ces deux expériences : l'utilisation d'hydrogène dans l'atmosphère réduisant la pression partielle d'oxygène d'une part, et la présence d'américium uniquement sous forme de $Am_2O_3$ de type A et donc complètement réduit en $Am^{+III}$, d'autre part. Une troisième expérience, présentée ci-dessous, a pour but de dissocier ces deux facteurs afin d'isoler leur contribution respective.

### 2.4.3. Résultats obtenus en température sous He avec plateau réducteur

L'expérience présentée dans cette section a été réalisée suivant un cycle thermique différent de celui utilisé précédemment, présenté en Figure II-16. Il se distingue par une montée en température sous hélium jusqu'à 1373 K, la réalisation de deux plateaux à 1373 K (2 h) et 1473 K (1 h) sous He-$H_2$ (5 %mol), appliqués afin de réduire l'oxyde d'américium en $Am^{+III}{}_2O_3$ de type A, et une nouvelle montée en température sous hélium jusqu'à 1970 K, suivie d'un plateau d'une durée de 4 h (durée limitée pour des raisons de contrainte de sécurité au moment de la réalisation de l'expérience).

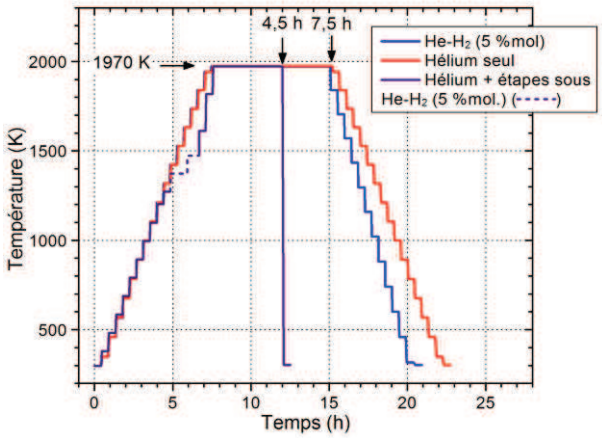


*Figure II-16. Cycles thermiques utilisés lors des trois suivis de formation de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ par DRX-HT.*

Durant la première partie de ce cycle, correspondant à la montée en température sous hélium avant le plateau réducteur, des résultats identiques à ceux obtenus lors du cycle précédent sont observés (décrits en Section 2.3 de ce chapitre). Au cours des étapes sous He-$H_2$ (5 %mol) effectués à 1373 puis 1473 K, les pics correspondant à la phase $Am_2O_3$ de type A apparaissent (Figure II-17). Cette phase reste présente jusqu'à 1830 K. Dans le même temps, une seule phase de type fluorine est présente. Ceci indique donc une réduction complète de l'oxyde d'américium en $Am_2O_3$ de type A, et donc de l'américium en $Am^{+III}$.

Une nouvelle phase de type fluorine apparait à partir de 1830 K aux petits angles de la phase $UO_2$ et devient majoritaire au cours du plateau à 1970 K. Le produit final indique la présence d'une phase majoritaire et d'une seconde phase, aux plus petits angles (Figure II-18), dont les paramètres de maille sont respectivement de 5,478(1) et de 5,473(1) Å à 300 K. L'écart entre ces valeurs (d'environ 0,005 Å) est plus faible que celui obtenu dans la précédente expérience, pour laquelle un écart entre les paramètres de maille des deux phases d'environ 0,010 Å a été noté. Ces observations indiquent donc que, grâce au traitement réducteur et malgré un temps de palier inférieur (4 h au lieu de 8 h), la formation de la solution solide est comparativement plus avancée. La comparaison présentée en Figure II-18 des résultats obtenus pour les trois expériences à des états similaires, c'est-à-dire après 4 h de plateau à 1970 K met notamment en évidence l'état avancé de la formation de la solution solide dans le cas du troisième cycle (étapes sous He-$H_2$ (5 %mol) suivi d'un plateau sous hélium) comparé au deuxième (sous hélium). Le premier cycle reste cependant celui permettant la formation complète de la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ la plus rapide.

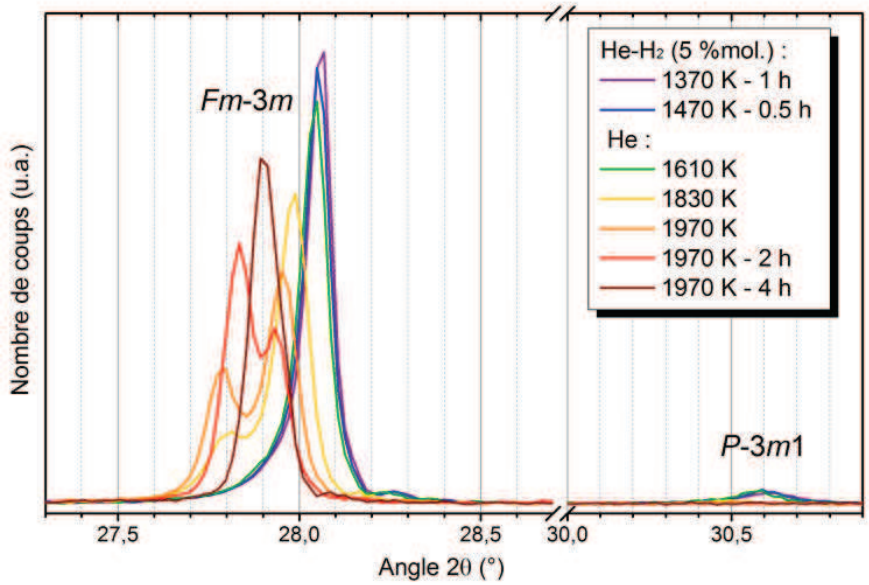


*Figure II-17. Extraits des diagrammes de DRX sur poudre obtenus lors du cycle thermique sous hélium après plateau sous He-$H_2$ (5 %mol) à 1373 et 1473 K. Les pics entre 27,5 et 28,5° 2θ sont les pics principaux des phases de type fluorine (Fm-3m), celui à 30,6° 2θ le pic principal de la phase $Am_2O_3$ de type A (P-3m1). Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées.*

Il apparaît donc qu'une faible pression partielle en $O_2$ n'est pas le principal facteur limitant la formation de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ sous hélium, mais que c'est la présence d'$Am_2O_3$ uniquement de type A, c'est-à-dire d'$Am^{+III}$, qui favorise l'interdiffusion U/Am et donc la formation de la solution solide en température. Une différence de coefficients de diffusion dans $UO_2$ entre $Am^{+IV}$ et $Am^{+III}$ est ainsi mise en évidence. L'atmosphère joue également un rôle dans cette réaction, comme le suggère la comparaison entre la première et la troisième expérience. La formation de la solution solide est effectivement plus rapide sous He-$H_2$ (5 %mol), du fait de la plus faible stœchiométrie en oxygène de la solution solide. Ces résultats sont ainsi en accord avec des calculs par dynamique

moléculaire sur les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, qui prévoient une augmentation des coefficients de diffusion de l'uranium et de l'américium lorsque le ratio O/M diminue, c'est-à-dire lorsque le composé devient plus sous-stœchiométrique en oxygène, avec la présence de cations $U^{+IV}$ et $Am^{+III}$ [280].

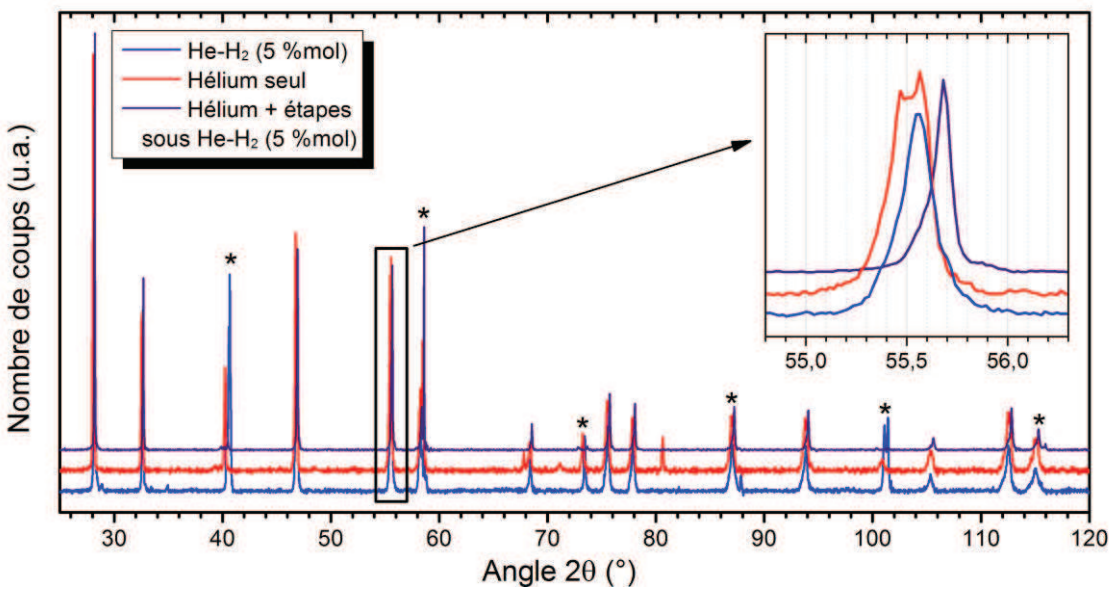


*Figure II-18. Diagrammes de DRX sur poudre des produits finaux obtenus pour chaque expérience. Les astérisques indiquent les pics de diffraction correspondant au molybdène (porte-échantillon). Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées.*

## 2.5. Conclusion

La réalisation de mesures par DRX-HT sur poudre sur des mélanges $UO_2$-$AmO_2$ (15 %mol) a permis de mettre en évidence le mécanisme de formation de la solution solide $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ par voie solide à partir d'oxydes simples. Tout d'abord, les mesures réalisées sous différentes atmosphères confirment qu'une atmosphère réductrice est favorable à la formation de la solution solide, et permet d'atteindre une réaction complète le plus rapidement, c'est-à-dire au bout de 4 h à 1970 K. Dans ces conditions l'américium est réduit en $Am^{+III}$ avant le début de la réaction entre les oxydes d'uranium et d'américium, validant la seconde hypothèse de Prieur *et al.* [29]. Le paramètre de maille déterminé à température ambiante suggère cependant que le composé obtenu dans ces conditions est plus réduit que ceux généralement reportés dans la littérature, dont les paramètres de maille sont plus faibles. Cet aspect sera étudié plus en détail en Section 1 du Chapitre III.

Les mesures réalisées sous différentes atmosphères mettent en évidence l'utilité de la réduction de l'américium en $Am^{+III}$ pour la formation de la solution solide. Plus particulièrement, en présence d'américium quasi-uniquement à l'état trivalent (sous forme de $Am_2O_3$ de type A), la formation de la solution solide sous hélium se déroule de façon similaire à ce qui est observé sous He-$H_2$ (5 %mol), tandis qu'en présence d'américium partiellement réduit (sous forme de $Am_2O_{3+\delta}$ de type C), la cinétique de formation de la solution solide est significativement diminuée et ne donne pas lieu à un composé monophasé après 8 h de palier à 1970 K. Ces résultats soulignent donc l'augmentation de cinétique de diffusion cationique induite par la présence de cations $Am^{+III}$.

# 3. Densification des composés

Les résultats de densification par frittage réactif de pastilles d'oxyde mixte d'uranium-américium ont mis en évidence des limites de densités finales ainsi que d'homogénéité chimique et microstructurale. Une étude par dilatométrie a été réalisée afin, dans un premier temps, d'identifier les causes de ces limites et, dans un second temps, d'étudier la densification classique d'une solution solide déjà formée dans le cas d'un procédé (UMACS) également présenté ci-dessous.

## 3.1. Densification par frittage réactif

### 3.1.1. Suivi dilatométrique du frittage réactif d'$UO_2$-$AmO_2$ (15 %mol)

L'étude dilatométrique du frittage réactif a été réalisée sur une pastille d'un mélange de poudre $UO_{2+\delta}$-$AmO_{2-\delta}$ (15 %mol) préparé à partir des précurseurs $UO_2$-Lot1 et $AmO_2$-Lot1 selon le procédé présenté en Figure I-17 (Section 4.3.1 du Chapitre I). Le cycle thermique utilisé est composé d'une montée en température à 3 $K \cdot min^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 2073 K, suivie d'un plateau isotherme de 10 min et d'un refroidissement à 10 $K \cdot min^{-1}$, le tout sous Ar-$H_2$ (4 %mol). Les résultats sont présentés en Figure II-19, comparés à ceux obtenus pour une pastille d'$UO_2$ ($UO_2$-Lot1). Les densités crues des pastilles d'$UO_2$-$AmO_2$ et d'$UO_2$ sont respectivement de 59(1) et 55(1) %DT. Après traitement thermiques, des densités de 84(1) et 91(1) %DT sont respectivement obtenues.

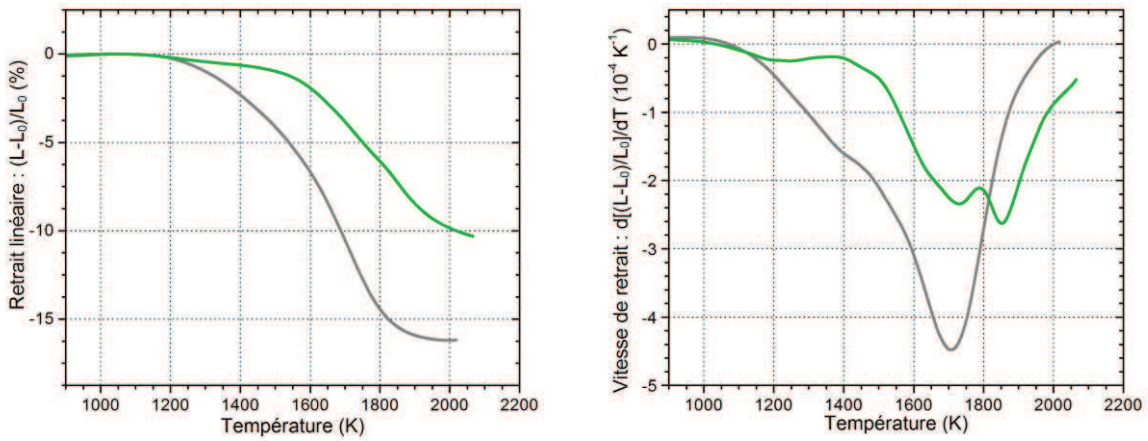


*Figure II-19. Retrait linéaire à 3 $K \cdot min^{-1}$ sous Ar-$H_2$ (4 %mol) de pastilles d'$UO_{2+\delta}$ (—) et d'un mélange co-broyé d'$UO_{2+\delta}$-$AmO_{2-\delta}$ (15 %mol) (—), à gauche, et vitesses de retrait associées, à droite.*

Les courbes dilatométriques d'$UO_2$ présentent des allures correspondant à celles attendues pour ce composé. La température de début de densification se situe entre 1050 et 1100 K, température à partir de laquelle la vitesse de retrait augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum entre 1700 et 1750 K. Pour des températures plus élevées, la vitesse de densification diminue rapidement et devient même nulle près de 2000 K.

Dans le cas de la pastille d'$UO_2$-$AmO_2$ (15 %mol), une température de début de densification proche de celle d'$UO_2$ est observée. La vitesse de densification diminue cependant et atteint un premier minimum autour de 1350 K. La densification ré-accélère ensuite jusqu'à 1700 K, puis ralentit légèrement jusqu'à 1800 K avant d'accélérer de nouveau jusqu'à 1850 K. Au-dessus de cette température, la vitesse de densification diminue rapidement, mais n'est toujours pas nulle à la température maximale des mesures de 2073 K.

### 3.1.2. Mécanismes de frittage réactif d'$UO_2$-$AmO_2$

La principale différence entre les deux pastilles mise en évidence par leurs courbes dilatométriques respectives est la présence de plusieurs ralentissements de la densification dans le cas de la pastille d'$UO_2$-$AmO_2$.

#### 3.1.2.1. Début du frittage et premier ralentissement : 1000-1400 K

Le premier ralentissement est observé pour un domaine de température (1200-1400 K) dans lequel la formation de la solution solide et, par conséquence, l'interdiffusion entre uranium et américium n'a pas encore débuté. La densification observée avant et dans ce domaine correspond ainsi uniquement au frittage de chacun des précurseurs sur lui-même. Pour le mélange de poudres contenant 85 %mol, soit environ 85 %vol, d'oxyde d'uranium, il n'y a pas de percolation entre les particules d'oxyde d'américium et la densification est surtout imputable au frittage entre elles des particules d'$UO_2$. Le même phénomène est retrouvé dans des composés similaires tels que des mélanges d'oxydes d'uranium et de lanthanides, à savoir $UO_2$-$Gd_2O_3$ [281–285], $UO_2$-$CeO_2$ [286] et $UO_2$-$Nd_2O_3$ [287]. Les différents auteurs mettent en évidence un ralentissement peu après le début du frittage et avant le début de la formation de la solution solide. Ce frittage est cependant rapidement limité par la présence de particules d'une seconde phase, l'oxyde d'américium. Celles-ci jouent, avant le début de l'interdiffusion entre uranium et américium, le rôle de frein qui limite la densification, d'où le ralentissement observé entre 1200 et 1400 K.

#### 3.1.2.2. Seconde accélération de la densification : 1400-1700 K

À partir de 1400 K, la densification recommence à accélérer et ce, de façon encore plus prononcée à partir de 1500 K. Ce phénomène est vraisemblablement lié au début de l'interdiffusion entre uranium et américium, c'est à dire au début de formation de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Cette température est plus basse que celle mise en évidence par DRX-HT sur poudre. Cette différence peut s'expliquer par deux aspects. Premièrement, une pastille pressée fournit de meilleures conditions d'interdiffusion entre les particules d'oxyde d'uranium et d'américium qu'un échantillon pulvérulent et ce, malgré l'utilisation d'une étape intermédiaire de pressage lors de la préparation d'échantillon pour l'étude par DRX-HT. Deuxièmement, la DRX sur poudre, de par sa résolution, n'est pas une méthode adaptée pour la mise en évidence d'une phase très minoritaire dans un échantillon, telle qu'une solution solide en tout début de formation. L'hypothèse du début de la formation de la solution solide entre 1400 et 1500 K est par ailleurs confortée par les résultats de Song *et al.* sur des pastilles de $UO_2$-$Gd_2O_3$ (14 %mol) [282]. En effet, en combinant un suivi dilatométrique et des mesures par DRX sur

poudre (réalisées à température ambiante après trempe), les auteurs ont mis en évidence que le début de la formation de la solution solide avait lieu moins de 50 K après la ré-accélération du frittage, suggérant ainsi une corrélation entre les deux phénomènes. La différence de 50 K s'explique principalement par la faible sensibilité de la DRX sur poudre pour les phases très minoritaires, comme proposé ci-dessus. La différence observée par Song *et al.*, 50 K [282], est cependant significativement inférieure à celle observée dans cette étude, de l'ordre de 250 K. Cette dernière est donc principalement due à une interdiffusion entre oxydes d'uranium et d'américium limitée dans le cas de l'analyse par DRX-HT, du fait que l'échantillon soit pulvérulent.

#### 3.1.2.3. Vitesse de densification maximale et fin du frittage : 1700-2000 K

L'origine du ralentissement observé à plus haute température, entre 1700 et 1800 K, n'a pu être mise en évidence sur la base des informations expérimentales disponibles. Par rapport au frittage d'$UO_2$, la vitesse de densification maximale est atteinte pour une température de 100 K plus élevée. Le ralentissement de la densification observé à partir de 1850 K suggère que la densité finale ne pourrait être améliorée par la réalisation d'un plateau de frittage à une température supérieure à celle typiquement utilisée de 2023 K. Une température trop faible peut donc être exclue des causes possibles de la limitation de densité après frittage dans le cas du frittage réactif de pastilles d'$UO_2$-$AmO_2$.

### 3.1.3. Conclusions sur le frittage réactif

Le suivi dilatométrique d'une pastille d'un mélange d'$UO_2$-$AmO_2$ (15 %mol) a permis de mettre en évidence de nombreux ralentissements de la vitesse de densification au cours du frittage réactif. Ces domaines de ralentissement provoquent une stabilisation de la microstructure, et donc des défauts qu'elle comporte, notamment de la porosité, rendant par la suite cette dernière plus difficile à résorber au cours du frittage. La stabilisation de ces défauts, associée aux conséquences de l'effet Kirkendall générateur de chapelets de micropores aux joints de grains (Section 4.3.1 du Chapitre I), est à l'origine de la présence de plusieurs catégories de porosité dans la pastille finale et donc, d'une microstructure finale hétérogène.

Si le frittage réactif a permis d'obtenir des densités élevées pour les plus faibles teneurs Am/(U+Am) (c'est-à-dire, inférieures ou égales à 10 %mol) [25], il n'est pas adapté à la densification de pastilles de $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$, et encore moins au frittage de pastilles de composés présentant des teneurs en américium plus élevées. Un nouveau procédé évitant le recours au frittage réactif a donc été utilisé pour la fabrication des échantillons étudiés au cours de cette thèse.

## 3.2. Densification par frittage conventionnel

### 3.2.1. Présentation du procédé UMACS

Le procédé UMACS (pour *uranium-minor actinide conventional sintering* : frittage conventionnel d'uranium-actinide mineur) [288] a été développé au cours des campagnes de R&D pour la fabrication d'échantillons pour l'irradiation expérimentale DIAMINO [20,24] et pour le programme de recherche CP-ESFR [289]. L'objectif de ce procédé est d'améliorer la densité et l'homogénéité physico-chimique et microstructurale des pastilles fabriquées tout en conservant l'utilisation de précurseurs disponibles ($UO_2$, $AmO_2$). Le principe de ce procédé, schématisé en Figure II-20, est d'utiliser deux traitements thermiques séparés par une étape de broyage et de pressage.

Le premier traitement thermique est principalement dédié à la formation d'une solution solide aussi avancée que possible. Pour ce faire, un mélange de poudre similaire à celui utilisé pour le frittage réactif est pastillé puis traité thermiquement selon un cycle présentant un plateau d'une durée supérieure à 4 h à une température généralement comprise entre 1873 et 2123 K. Le pastillage permet d'optimiser l'interdiffusion U/Am et par conséquence la formation de la solution solide, comme cela a été mis en évidence par la comparaison des résultats de DRX-HT sur poudre et de dilatométrie. L'atmosphère, généralement composée d'un mélange d'Ar-$H_2$ (4 %mol) et d'Ar-$O_2$ (100 ppm mol) est choisie en fonction de la teneur en américium, des atmosphères plus oxydantes étant préférables pour des teneurs en américium plus élevées.

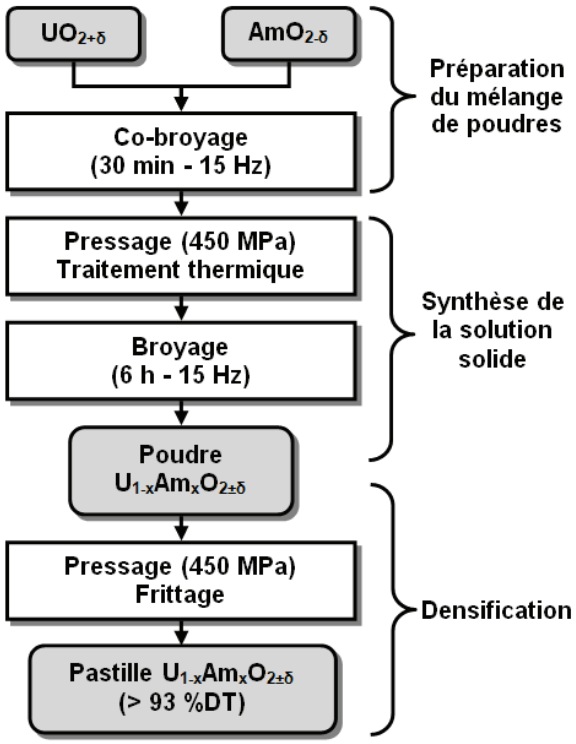


*Figure II-20. Schéma de principe du procédé UMACS.*

Les pastilles de composés monophasés (ou proches de l'être) ainsi obtenues sont broyées de manière à obtenir une poudre apte au pastillage. Cette étape de broyage permet également d'éliminer les défauts (principalement la porosité) formés dans les pastilles durant le premier cycle thermique et mis en évidence lors des essais de frittage réactif (Section 4.3.1 du Chapitre I). La poudre ainsi obtenue est ensuite utilisée pour le pressage de nouvelles pastilles qui sont frittées selon un cycle similaire à celui-ci utilisé pour le frittage réactif en conditions réductrices. L'atmosphère utilisée est typiquement Ar-$H_2$ (4 %mol). L'américium étant déjà intégré au sein d'une solution solide, son risque de sublimation est limité et des atmosphères plus réductrices peuvent être utilisées pour le frittage (aspect développé en Section 3.2.3 du Chapitre IV). À l'issue de ce frittage, des densités élevées sont

obtenues par comparaison à celles obtenues par frittage réactif dans les mêmes conditions, comme cela est mis en évidence en Section 4.2.2 de ce chapitre.

### 3.2.2. Étude dilatométrique

La densification d'une pastille d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ préparée selon le procédé UMACS a été suivie par dilatométrie. Le cycle thermique appliqué est similaire à celui utilisé pour l'étude du frittage réactif, à savoir une montée en température à 3 $K{\cdot}min^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 2173 K, suivie d'un plateau isotherme de 10 min et d'un refroidissement à 10 $K{\cdot}min^{-1}$, sous une atmosphère d'Ar-$H_2$ (4 %mol). La pastille d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ présente des densités crue et frittée respectivement égales à 70(1) et 95(1) %DT.

La valeur particulièrement élevée de la densité en cru de la pastille préparée selon le procédé UMACS s'explique par les caractéristiques morphologiques de la poudre utilisée. Au cours du premier traitement thermique, un phénomène de frittage a lieu, ne permettant pas l'obtention d'une pastille de densité élevée, mais générant tout de même des agrégats denses. Ces agrégats résistent à l'étape de broyage, qui produit par ailleurs une poudre composé de particules fines, comme mis en évidence par la Figure II-21. La poudre est donc principalement composée d'agrégats fins exempts de porosité, conditions permettant une compaction optimale.

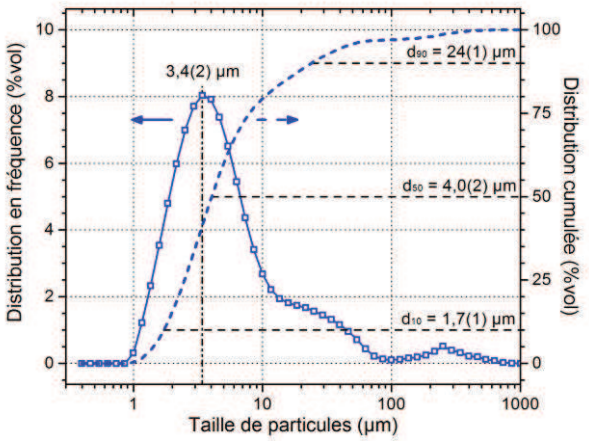


*Figure II-21. Distribution en fréquence et cumulée de la taille des particules de la poudre de $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ préparée selon le procédé UMACS.*

Les courbes dilatométriques obtenues, présentées en Figure II-22, indiquent une température de début de la densification aux alentours de 1250 K. La vitesse de densification augmente ensuite régulièrement jusqu'à atteindre son maximum entre 2000 et 2100 K. Au-dessus de 2100 K, la vitesse de densification diminue rapidement jusqu'à être quasiment nulle à la température maximale de l'expérience, 2173 K.

Ces résultats mettent en évidence un décalage vers les hautes températures du frittage de la pastille d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ par rapport à celle d'$UO_2$. Le début de la densification est ainsi retardé de près de 150 K, tandis que la température de vitesse de densification maximale est décalée de 200 à 300 K. Ces décalages sont dus à deux caractéristiques de la pastille obtenue via le procédé UMACS :

- Premièrement, la présence d'américium en substitution de l'uranium provoque l'introduction de cations de degrés d'oxydation différents ($U^{+IV}$, $Am^{+III}$, voire $U^{+V}$). La présence d'américium en substitution d'une partie de l'uranium augmente donc l'aliovalence des cations dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, ce qui conduit à une intensification du caractère iono-covalent des liaisons entre cations, phénomène connu pour diminuer la diffusion

cationique [290]. Cette dernière étant le facteur limitant des mécanismes de frittage des oxydes d'actinides (Section 4.2 du Chapitre I), la densification se trouve ralentie ;

– Deuxièmement, les agrégats qui composent la poudre étant pré-frittés, ils sont peu réactifs, ce qui défavorise la formation des cous, correspondant au premier stade du frittage. La densification est ainsi retardée vers de plus hautes températures.

En plus du décalage de la densification vers les hautes températures, la pastille d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ présente un retrait final et une vitesse de densification maximale respectivement deux et trois fois plus faibles que ceux d'$UO_2$. Ces désavantages sont toutefois compensés par la densité en cru très importante qui permet ainsi d'atteindre une densité finale élevée (95 %DT) malgré une faible densification relative.

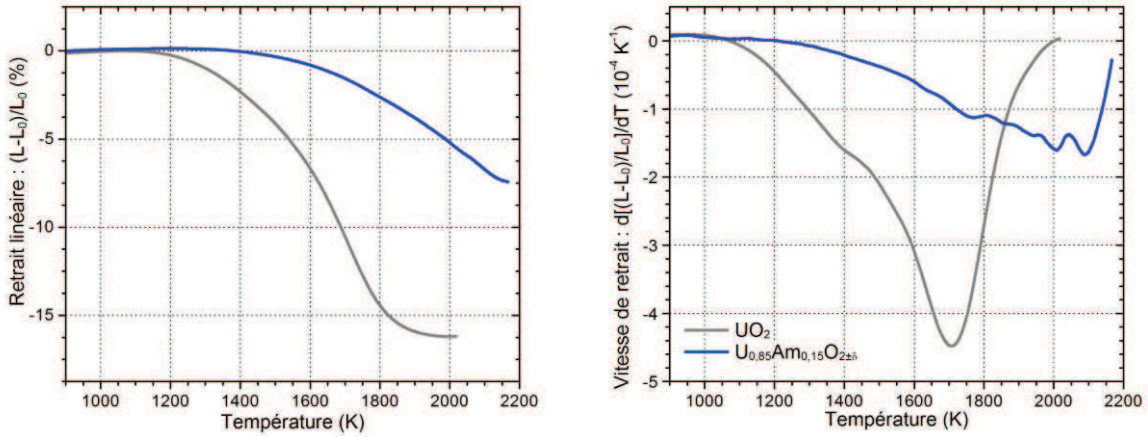


*Figure II-22. Retraits linéaires à 3 K·min$^{-1}$ sous Ar-$H_2$ (4 %mol) de pastilles d'$UO_{2+\delta}$ (—) et d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2+\delta}$ préparé selon le procédé UMACS (—), à gauche, et vitesses de retrait associées, à droite.*

## 3.3. Conclusion

Le frittage réactif est le principal procédé utilisé pour la fabrication de CCAm jusqu'en 2011 et est connu pour présenter, dans le cas de CCAm, des limites de densités finales et être souvent à l'origine d'hétérogénéités microstructurales, voire même chimiques. L'étude dilatométrique réalisée a permis de mettre en évidence les causes de ces particularités. La présence de deux phases au début du frittage est notamment défavorable à la densification, la phase minoritaire ($AmO_{2-\delta}$) agissant comme frein au frittage sur elle-même de la phase principale ($UO_{2+\delta}$). Bien que les températures de début de frittage de $UO_{2+\delta}$ et de $UO_{2+\delta}$-$AmO_{2-\delta}$ soient proches, la vitesse de densification reste limitée dans un large domaine de températures dans le cas du frittage réactif. Ces ralentissements réduisent ainsi la densité finale, et sont favorables à la stabilisation de défauts tels que de larges porosités qui ne pourront ensuite être résorbées par frittage, limitant encore davantage la densité finale.

Ces limitations peuvent cependant être évitées par l'utilisation d'un précurseur composé d'une solution solide déjà formée. Dans le cas du procédé UMACS, développé spécifiquement pour la

fabrication de CCAm, la formation de la solution solide est réalisée par un traitement thermique de pastilles d'$UO_{2+\delta}$-$AmO_{2-\delta}$ suivi d'un broyage. La poudre obtenue est fine et homogène chimiquement et structuralement. Elle présente cependant une faible réactivité et son frittage est par conséquent décalé vers les hautes températures. Ce défaut est cependant compensé par deux aspects, mis en évidence par l'évolution de la densité au cours du frittage présentée en Figure II-23 : une compacité et donc une densité en cru élevées d'une part, et l'absence d'un ralentissement de la densification d'autre part. Des densités significativement plus élevées sont ainsi obtenues. Cette étude permet donc de valider l'utilisation du procédé UMACS pour la fabrication des échantillons étudiés dans cette thèse.

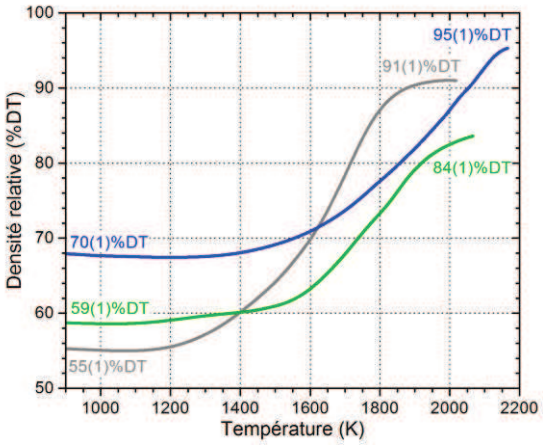


*Figure II-23. Suivis de la densification à 3 K·min$^{-1}$ sous Ar-$H_2$ (4 %mol) de pastilles de $UO_{2+\delta}$ (—), d'un mélange co-broyé de $UO_{2+\delta}$-$AmO_{2-\delta}$ (15 %mol) (—) et de $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2+\delta}$ préparé selon le procédé UMACS (—).*

# 4. Synthèse de composés pour la suite de l'étude

Cette section présente la synthèse des composés qui ont servi aux études présentées dans la suite de ce manuscrit. Elle concerne la fabrication de pastilles d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ dont les teneurs Am/(U+Am) visées sont de 7,5, 15, 30, 40, 50, 60 et 70 %mol.

## 4.1. Procédé et conditions employés

L'ensemble des fabrications ont été réalisées selon le procédé UMACS présenté en Figure II-20, à partir des précurseurs pulvérulents $UO_2$-Lot 2 et $AmO_2$-Lot 2, à l'exception du composé de teneur Am/(U+Am) de 7,5 %mol, effectuée à partir d'$UO_2$-Lot 1 et d'$AmO_2$-Lot 1, cette composition ayant été initialement synthétisée pour l'irradiation expérimentale DIAMINO [24]. Ces fabrications se sont déroulées en deux étapes, la première destinée aux composés présentant des teneurs Am/(U+Am) de 7,5 à 50 %mol, la seconde pour les composés à 60 et 70 %mol. Pour chaque composition, trois pastilles ont été préparées pour la synthèse de la solution solide, et au moins une pastille a été fabriquée à partir de la poudre synthétisée et frittée suivant l'ensemble du procédé UMACS.

Le premier traitement thermique, destiné principalement à la synthèse de la solution solide se caractérise, pour les teneurs Am/(U+Am) allant de 15 à 50 %mol, par un plateau de 8 h à 2023 K avec des rampes de montée et de descente en température respectivement égales à 3 et 5 $K.min^{-1}$. Pour les composés à teneurs en américium plus importantes (60 et 70 %mol), la température de plateau a été limitée à 1873 K. L'atmosphère est composée d'un mélange de Ar-$H_2$ (4 %mol) et de Ar-$O_2$ (100 ppm mol) en proportions égales, pour des potentiels d'oxygène durant les plateaux proches de -440 $kJ·mol^{-1}$ et -450 $kJ·mol^{-1}$, respectivement pour les plateaux à 2023 et 1873 K. L'ajout d'oxygène à l'atmosphère est privilégié afin de réduire le risque de sublimation de l'américium au cours du traitement thermique, en raison des potentiels d'oxygène élevés des oxydes d'américium (décrits en Section 2.2.2 du Chapitre I). C'est dans cette même optique que la température de plateau a été diminuée dans le cas des teneurs en américium les plus élevées.

Le broyage des pastilles traitées thermiquement est réalisé durant 6 h à une fréquence de 15 Hz dans un broyeur oscillant. Les pastilles préparées à partir des poudres ainsi obtenues sont frittées au cours d'un traitement thermique composé d'un plateau de 4 h à 2023 K (rampes de montée et de descente en température de 5 $K.min^{-1}$), sous une atmosphère d'Ar-$H_2$ (4 %mol) pour un potentiel d'oxygène durant le plateau de -570 $kJmol^{-1}$. Pour les teneurs Am/(U+Am) de 60 et 70 %mol, la température au cours du plateau a été limitée à 1873 K sous une atmosphère identique à celle utilisée pour le premier traitement thermique, soit un potentiel d'oxygène durant le plateau de -450 $kJ·mol^{-1}$.

## 4.2. Caractérisation des composés

### 4.2.1. Composition

Les teneurs en uranium et en américium, et donc les teneurs Am/(U+Am) dans les pastilles frittées ont été mesurées par spectrométrie de masse (TIMS) et sont reportées dans le Tableau II-5. À l'exception du composé avec une teneur Am/(U+Am) de 30 %mol, l'écart à la composition est faible, compte tenu des conditions de fabrication et du risque de sublimation, même limitée, de l'américium au cours du premier traitement thermique. Dans le cas du composé à 30 %mol, l'écart à la composition visée est plus marqué et s'explique par la pollution lors du broyage de pastilles issues du premier traitement thermique. Celui-ci a en effet été réalisé dans le bol de broyage ayant servi au broyage de pastilles de $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$, dont des résidus sur les parois du bol ont pu polluer le composé $U_{0,70}Am_{0,30}O_{2\pm\delta}$.

*Tableau II-5. Teneurs Am/(U+Am) des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ synthétisés mesurées par TIMS.*

| Teneur Am/(U+Am) visée (%mol) | | 7,5 | 15 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mesure par TIMS | (%mas) | 7,1 (2) | 14,6 (2) | 31,9 (5) | 39 (1) | 49 (1) | 59 (2) | 69 (3) |
| | (%mol) | 7,0 (2) | 14,5 (2) | 31,6 (5) | 39 (1) | 49 (1) | 59 (2) | 69 (3) |

### 4.2.2. Densités

Les densités relatives des échantillons après frittage, calculées à partir des données présentées en Section 1.4 de l'Annexe I sont reportées dans le Tableau II-6 et en Figure II-24 en fonction de la teneur en américium. Pour l'ensemble des échantillons, le procédé utilisé a permis l'obtention de pastilles présentant des densités relativement élevées, qui diminuent cependant avec la teneur en américium. L'augmentation du potentiel d'oxygène pour le frittage des composés présentant des teneurs Am/(U+Am) de 60 et 70 %mol semble compenser en partie cette diminution et ce, malgré la plus faible température maximale. Ce résultat est en accord avec ce qui avait été observé dans le cas du frittage réactif de composé à 15 %mol [31].

*Tableau II-6. Densités, compositions et paramètres de maille des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ fabriqués.*

| Teneur Am/(U+Am) (%mol) | | 7,5 | 15 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Conditions de frittage | $T$ | 2023 K | | | | | 1873 K | |
| | $\Delta G(O_2)$ | -570 kJ·mol$^{-1}$ | | | | | -450 kJ·mol$^{-1}$ | |
| Nombre d'échantillons | | 9 | 4 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| Densité (%DT) | Crue | 69 (1) | 68 (1) | 66 (1) | 68 (1) | 66 (1) | 70 (2) | 70 (2) |
| | Frittée | 96,8 (1) | 95 (1) | 93 (1) | 91 (1) | 89 (1) | 90 (1) | 89 (1) |

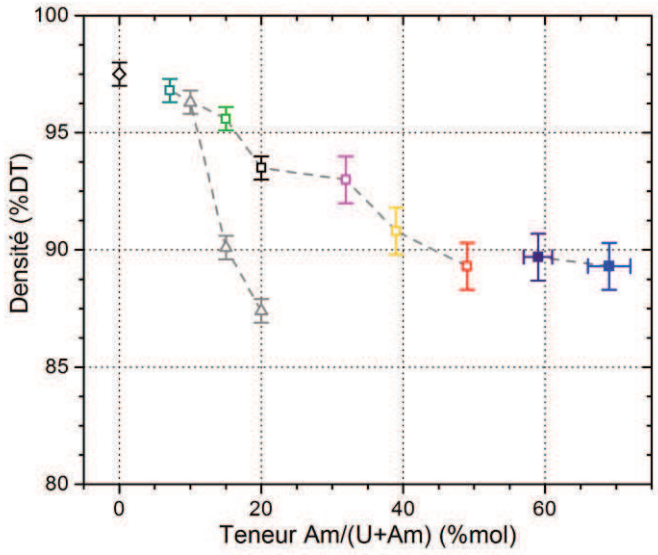


*Figure II-24. Comparaison des densités obtenues pour des pastilles d'$UO_2$ (◇) et d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ par frittage réactif (△) et suivant le procédé UMACS (□■). Les symboles vides correspondent à des frittages à 2023 K sous un potentiel d'oxygène de -570 kJ·mol$^{-1}$, les symboles pleins à des frittages à 1873 K sous un potentiel d'oxygène de -450 kJ·mol$^{-1}$.*

En Figure II-24, les densités mesurées sont comparées à celles obtenues pour des pastilles préparées par frittage réactif d'échantillons à 10, 15 et 20 %mol [23,25]. Cette comparaison met en évidence l'augmentation de densité obtenue grâce au procédé UMACS, de l'ordre de 5 %DT dans le cas des teneurs Am/(U+Am) de 15 et 20 %mol. De manière générale, quel que soit le procédé utilisé, la densité obtenue diminue avec la teneur en d'américium, la diminution étant cependant plus limitée dans le cas du procédé UMACS que dans celui du frittage réactif. Trois effets peuvent expliquer cette diminution :

- Premièrement, les conditions de frittage utilisées sont plus proches des domaines de stabilité et de frittage d'$UO_2$ que de ceux d'$AmO_2$. Le frittage de ce dernier est généralement réalisé dans des conditions pour lesquelles la phase $AmO_2$ est stable, c'est-à-dire sous atmosphère neutre ou oxydante [55,233,234]. En conditions réductrices, l'oxyde d'américium n'est pas stable dans une structure de type fluorine, laquelle est cependant maintenue par association avec l'uranium dans la solution solide oxyde formée. Ainsi, plus le taux d'américium augmente, plus le matériau s'éloigne du pôle $UO_2$ et se rapproche du pôle $AmO_2$, et donc moins les conditions de densification utilisées sont adaptées. Il s'ensuit une diminution de la densité obtenue avec la teneur en américium. Les résultats de frittage sous des atmosphères plus oxydantes des composés présentant une teneur en américium plus importante semblent soutenir cette hypothèse. L'incertitude sur la densité est toutefois importante avec une seule pastille, ce qui ne permet donc pas de conclure définitivement sur cette hypothèse ;
- Deuxièmement, comme expliqué en Section 3.2.2 de ce chapitre [290], l'aliovalence des cations dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ augmente avec la teneur en américium, ce qui

conduit à une intensification du caractère iono-covalent des liaisons entre cations, ce phénomène étant connu pour diminuer la diffusion cationique. Cette dernière étant le facteur limitant des mécanismes de frittage des oxydes d'actinides (Section 4.2 du Chapitre I), la densification par frittage se trouve ralentie par l'augmentation de la teneur en américium ;

– Enfin, le taux important d'impuretés contenues dans le précurseur $AmO_2$ employé pourrait également renforcer ce phénomène en retardant ou limitant le frittage [279].

### 4.2.3. Structure et paramètres de maille

Une caractérisation par DRX sur poudre d'un fragment broyé de pastille frittée a été réalisée pour chaque composition environ cinq jours après sa fabrication, période durant laquelle les échantillons ont été stockés sous air. Les diffractogrammes obtenus, présentés en Figure II-25, indiquent la présence d'une seule phase, de structure de type fluorine (groupe d'espace *Fm*-3*m*, N° 225), pour des teneurs Am/(U+Am) jusqu'à 50 %mol. Pour les teneurs plus élevées, trois phases, également de structures de type fluorine et de paramètres de maille proches entre elles, sont mises en évidence. Les paramètres de maille correspondants sont donnés dans le Tableau II-7.

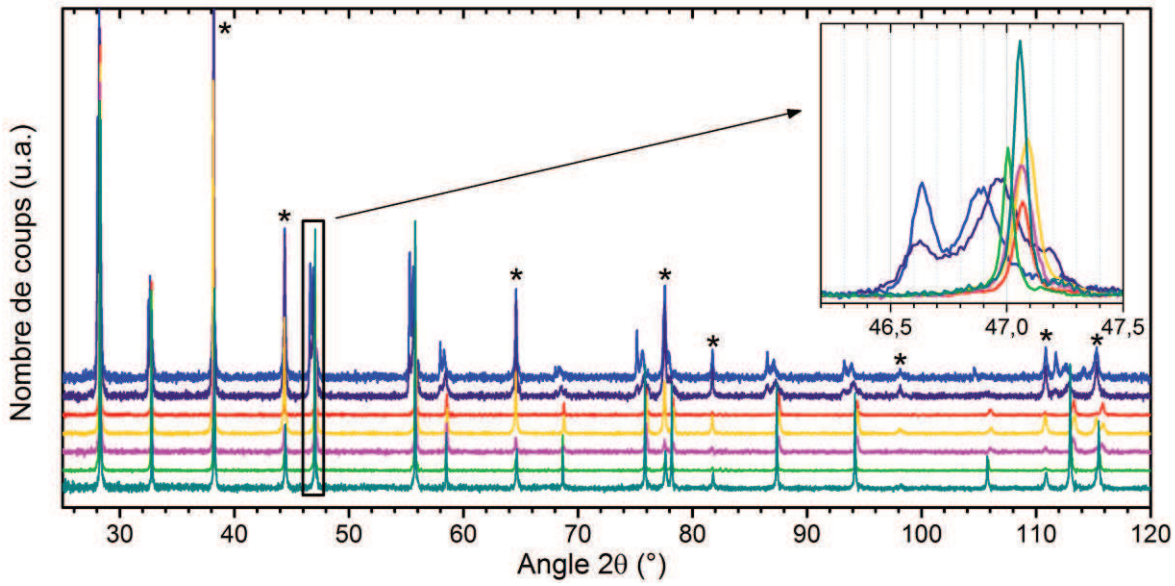


*Figure II-25. Diagrammes de DRX sur poudres des composés de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (—), 15 (—), 30 (—), 40 (—), 50 (—), 60 (—) et 70 (—) %mol. Les pics marqués d'un astérisque correspondent à ceux de l'or utilisé comme référence. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées.*

Ces résultats obtenus cinq jours après frittage indiquent l'existence d'une solution solide pour des teneurs Am/(U+Am) jusqu'à 50 %mol avec une répartition cationique homogène au sens de la DRX. Le ratio O/M de ces phases reste cependant inconnu, à l'exception de celui du composé à 15 %mol

qui peut être estimé légèrement inférieur à 2,01(2) à partir des données existantes présentées en Section 3.2.2 du Chapitre I [33]. Pour les composés à 60 et 70 %mol, les résultats ne mettent pas en évidence l'existence d'une solution solide. Les échantillons ayant subi des dégâts d'auto-irradiation ainsi qu'une probable oxydation du fait des conditions de stockage, l'interprétation des diffractogrammes ne permet toutefois de conclure ni sur l'obtention d'une répartition cationique homogène, ni sur l'existence d'une solution solide pour ces teneurs en américium élevées. Des informations plus précises sur l'évolution structurale de ces composés après fabrication sont disponibles en Section 1 du Chapitre III, qui présente une étude pour laquelle un recuit des échantillons a été effectué avant un suivi régulier par DRX sur poudre des échantillons et ce, dès la fin du traitement thermique.

*Tableau II-7. Paramètres de maille obtenus par affinement des diagrammes de DRX sur poudre enregistrés cinq jours après fabrication et présentés en Figure II-25.*

| Teneur Am/(U+Am) (%mol) | 7,5 | 15 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Âge (jours) | 6 | 5 | 5 | 5,5 | 5 | 4 | 5 |
| Dose α cumulée ($g^{-1}$) | $4{,}3\cdot10^{15}$ | $7{,}2\cdot10^{15}$ | $1{,}6.10^{16}$ | $2{,}0.10^{16}$ | $2{,}4.10^{16}$ | $2{,}3.10^{16}$ | $3{,}3.10^{16}$ |
| Nombre de dpa | $1{,}0\cdot10^{-3}$ | $1{,}7\cdot10^{-3}$ | $3{,}9\cdot10^{-3}$ | $4{,}9\cdot10^{-3}$ | $5{,}8\cdot10^{-3}$ | $5{,}5\cdot10^{-3}$ | $8{,}1\cdot10^{-3}$ |
| Paramètres de maille (Å) | 5,4680(5) | 5,4616(5) | 5,4546(5) | 5,4538(5) | 5,4562(5) | 5,5049(5)<br>5,4702(5)<br>5,4452(5) | 5,5062(5)<br>5,4789(5)<br>5,4396(5) |

## 4.3. Conclusion

Les travaux présentés dans cette thèse incluent l'étude de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ sur une large gamme de teneurs en américium. Pour ce faire, des pastilles de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentant des teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 15, 30, 40, 50, 60 et 70 %mol ont été préparées en suivant le procédé UMACS. Ce dernier a permis la fabrication de pastilles de densités relativement élevées, notamment par comparaison avec celles obtenues par frittage réactif. Malgré le risque de sublimation de l'américium à haute température et les taux élevés d'impuretés dans le précurseur $AmO_2$-Lot 2 utilisé, des compositions proches de celles visées ont été obtenues. Cinq jours après le frittage, un composé monophasé est obtenu pour des teneurs Am/(U+Am) jusqu'à 50 %mol. Pour les teneurs plus importantes en américium, plusieurs phases d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ sont présentes. Les échantillons ainsi synthétisés ont été utilisés pour les différentes études présentées dans la suite de cette thèse.

# 5. Conclusion du Chapitre II

Les composés étudiés dans cette thèse ont été synthétisés à partir de précurseurs simples $UO_{2+\delta}$ et $AmO_{2-\delta}$ qui ont été caractérisés de points de vue morphologique, structural et chimique. Les lots sont tous composés d'agglomérats de particules submicroniques favorables au pressage sous forme de pastille, notamment après une étape de broyage/mélange. Les impuretés présentes à des teneurs relativement importantes dans les lots de précurseurs à base d'américium auront probablement des effets, positifs ou négatifs, sur la formation d'une solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ et sur sa densification. Une partie de ces impuretés, notamment les éléments lanthanides (cérium, néodyme) et actinides (uranium) par exemple, seront probablement présentes en substitution de l'uranium ou de l'américium dans la solution solide.

Les deux processus nécessaires à la fabrication d'échantillons à partir de ces précurseurs simples, à savoir la formation de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ et sa densification, ont été étudiés séparément. L'étude de la formation de la solution solide par DRX-HT a été réalisée sous différentes atmosphères. Les séries de mesures ont mis en évidence l'importance de la réduction d'$Am^{+IV}$ en $Am^{+III}$ pour l'obtention d'un composé monophasé. Sous une atmosphère réductrice de He-$H_2$ (5 %mol), l'américium est complètement réduit en $Am^{+III}$ avant le début de l'interdiffusion U/Am (mise en évidence par l'apparition d'une phase de type fluorine correspondant à une solution solide) et un composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ est obtenu après 4 h de plateau à 1970 K. Sur la base de ces observations, une atmosphère réductrice a été privilégiée pour la synthèse des composés étudiés dans cette thèse. Ces résultats ont par ailleurs permis de valider la seconde hypothèse proposée par Prieur *et al.* [29], à savoir la réduction de l'américium en $Am^{+III}$ sous forme d'$Am_2O_3$ avant son interdiffusion avec $UO_2$ et la formation d'une solution solide.

L'étude du frittage de pastilles d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ a été réalisée par dilatométrie selon deux procédés. Le premier, faisant appel au frittage réactif, s'est avéré être peu adapté à la fabrication de pastilles de CCAm denses et homogènes. Pendant la montée en température, ces limitations, dues à la compétition entre la formation de la solution solide et la densification, causent des ralentissements de la densification, phénomènes responsables d'une densité limitée et d'une microstructure généralement hétérogène. Ces effets indésirables peuvent être évités par l'utilisation d'un procédé en deux temps, tel que le procédé UMACS spécifiquement développé pour la fabrication de pastilles d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. L'utilisation d'un premier traitement permet la synthèse de la solution solide sans objectif de densification. Lors du second traitement thermique dédié au frittage, aucun ralentissement de la densification n'est observé et des densités plus élevées sont obtenues. De plus, l'utilisation d'une étape de broyage entre les deux traitements thermiques permet d'éliminer les défauts macroscopiques propres au frittage réactif qui peuvent se former lors du premier traitement thermique et donc d'obtenir des pastilles à microstructure homogène. Les études dilatométriques pour l'étude du procédé UMACS ont permis de valider son utilisation pour la synthèse des échantillons d'oxydes mixtes d'uranium-américium pour cette thèse.

Afin de répondre au besoin d'étudier les oxydes mixtes d'uranium-américium sur un large domaine de teneurs en américium évoqué dans le Chapitre I, sept compositions ont été synthétisées, avec des

teneurs Am/(U+Am) visées de 7,5, 15, 30, 40, 50, 60 et 70 %mol. Les caractérisations préliminaires des échantillons indiquent un comportement singulier de la solution solide en fonction de la teneur en américium. En effet, les composés présentant des teneurs supérieures à 50 %.mol étudiés par DRX sur poudre cinq jours après synthèse apparaissent composés de plusieurs phases. Ce comportement pourrait être le signe de la présence d'une lacune de miscibilité dans le domaine sous-stœchiométrique en oxygène du diagramme de phase ternaire U-Am-O ou bien la conséquence de l'oxydation des composés voire d'un endommagement causé par l'auto-irradiation α. Une caractérisation structurale plus approfondie des composés s'est donc imposée.

# CHAPITRE III : CARACTÉRISATION STRUCTURALE EN CONDITIONS AMBIANTES

Ce chapitre est dédié à la caractérisation structurale ex-situ en conditions ambiantes (voire à basse température) des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ dont la synthèse a été présentée dans le Chapitre II. Un accent particulier est mis sur l'influence de la teneur en américium sur les propriétés structurales de ces composés. Dans un premier temps, l'évolution de ces oxydes en conditions ambiantes a été suivie par DRX sur poudre afin d'évaluer l'importance des phénomènes d'oxydation pouvant avoir lieu. Dans un second temps, la caractérisation, après oxydation, d'une partie des composés obtenus par XAS (XANES et EXAFS) et complétée par des résultats de spectroscopie Raman est présentée. L'évolution de la répartition des charges dans les composés avec la teneur en américium et ses conséquences sur les ratios O/(U+Am) ainsi qu'en matière de distorsions du sous-réseau d'oxygène y sont notamment discutées.

## 1. Évolution structurale des composés en conditions ambiantes

Dans le but de préciser la caractérisation structurale présentée dans la Section 4.2.3 du Chapitre II, la première partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation par DRX sur poudre des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentant des teneurs Am/(U+Am) de 7,5 à 70 %mol, lors d'un suivi de l'évolution temporelle de l'état structural des échantillons en conditions ambiantes (300 K, pression partielle en $O_2$ de 0,2 atm) après un traitement thermique en conditions réductrices. Au cours de ce suivi, deux phénomènes sont susceptibles de faire évoluer les paramètres structuraux : d'une part, l'oxydation liée aux conditions oxydantes de stockage et, d'autre part, l'endommagement par auto-irradiation. Dans cette section, seule la partie concernant l'évolution liée à l'oxydation des composés est abordée, l'évolution due à l'auto-irradiation étant discutée plus en détails dans le Chapitre V, dédié à ses effets dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.

### 1.1. Conditions expérimentales

Le suivi de l'évolution structurale des échantillons a consisté en une série de mesure par DRX sur poudre. Pour ce faire, un fragment d'une pastille de chaque composé a tout d'abord été traité thermiquement à 1373 K pendant 1 h sous une atmosphère réductrice d'Ar-$H_2$ (4 %mol) correspondant à un potentiel d'oxygène en plateau de -550 kJ·mol$^{-1}$. Ce traitement thermique a pour but non seulement de réduire les composés mais également d'éliminer les défauts structuraux par dus au phénomène d'auto-irradiation et accumulés depuis la synthèse. À l'issue du traitement thermique, l'échantillon est broyé et mélangé à de la poudre d'or dans de la graisse puis analysé par DRX. Cette procédure permet de débuter les mesures moins d'une heure après la fin du traitement thermique.

Un échantillon d'$UO_2$-Lot 2 a également été étudié dans les mêmes conditions. Tout au long du suivi, cet échantillon est resté composé d'une seule et même phase, de groupe d'espace *Fm*-3*m* et de paramètre de maille 5,4703(5) Å. Cette valeur correspond à un ratio O/U de 2,000(2) [67], confirmant que les conditions utilisées au cours du traitement thermique de recuit permettent la réduction des composés.

## 1.2. Résultats du suivi DRX

### 1.2.1. Évolution des diffractogrammes

L'évolution au cours des premiers jours en conditions ambiantes des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ est présentée ci-dessous en trois parties, de manière à regrouper les échantillons dont le comportement est comparable. Dans un premier temps, le comportement des composés présentant des teneurs Am/(U+Am) de 7,5 et 15%mol sera ainsi présenté, suivi de celui des composés à 30, 40 et 50 %mol puis de celui des composés à 60 et 70 %mol.

#### 1.2.1.1. Teneurs Am/(U+Am) de 7,5 et 15 %mol

La Figure III-1 présente l'évolution d'un pic de diffraction dont l'évolution est représentative de celle des composés $U_{0,925}Am_{0,075}O_{2\pm\delta}$ et $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$. Pendant toute la durée des mesures, le profil symétrique des pics de diffraction indique la présence d'une seule phase de structure de type fluorine, notée F. Avec le temps, l'ensemble des pics se déplace progressivement vers les grands angles, indiquant une diminution du paramètre de maille. L'amplitude de ce phénomène semble plus importante pour le composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$, observation qui sera confirmée par les paramètres de maille obtenus par affinement de ces diagrammes (Section 1.2.2 de ce chapitre). Le déplacement vers les grands angles est maximal au bout d'environ 50 h pour les deux composés. Au-delà de cette durée, un déplacement des pics de diffraction vers les petits angles est noté, correspondant à une augmentation du paramètre de maille. Au cours de cette même période, ni les positions ni les intensités des pics de diffraction de l'or ne varient. L'évolution notée est donc propre aux composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ concernés.

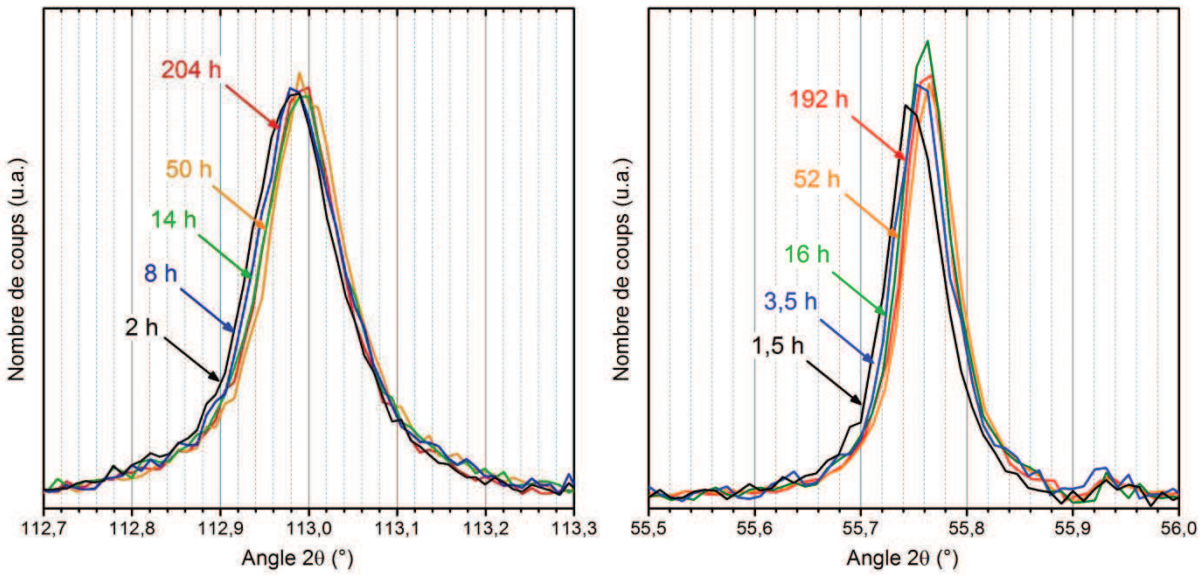


*Figure III-1. Extraits des diagrammes de DRX sur poudres des échantillons ayant des teneurs Am/(U+Am) de 7,5 %mol, à gauche, et 15 %mol, à droite, respectivement centrés sur les pics (5 3 1) et (3 1 1) de la structure de type fluorine, enregistrés en conditions ambiantes après un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées.*

#### 1.2.1.2. Teneurs Am/(U+Am) de 30, 40 et 50 %mol

L'évolution structurale des échantillons présentant des teneurs Am/(U+Am) de 30, 40 et 50 %mol est présentée en Figure III-2, à travers la représentation d'un pic de diffraction représentatif de l'ensemble des pics pour chaque diagramme. Pour ces trois composés, le diagramme de DRX au temps le plus court met en évidence la présence de plusieurs phases. Dans le cas des échantillons à 40 et 50 %mol deux phases sont discernables, une majoritaire aux petits angles (donc à paramètre de maille plus élevé), notée F1, et une minoritaire aux grands angles (donc à paramètre de maille plus faible), notée F2. L'échantillon à 30 %mol est quant à lui composé d'au moins trois phases. Il est par ailleurs à noter que l'écart entre les pics de diffraction des phases F1 et F2 augmente avec la teneur en américium. Au cours des premiers jours de suivi, la phase F2 devient progressivement majoritaire, au détriment des autres et notamment de la phase F1 dont les pics perdent en intensité. Un composé monophasé au sens de la DRX est ainsi obtenu après environ 50 h pour les trois composés. La FWHM (*full width at half-maximum* : largeur à mi-hauteur) des pics de diffraction continue cependant à diminuer durant environ 300 h. Entre le moment auquel un composé monophasé est obtenu et celui auquel la FWHM des pics de diffraction atteint son minimum, le paramètre de maille de la phase, a commencé à augmenter pour les trois compositions, phénomène qui continue par la suite. Cet aspect sera abordé en Section 1.2.2 de ce chapitre.

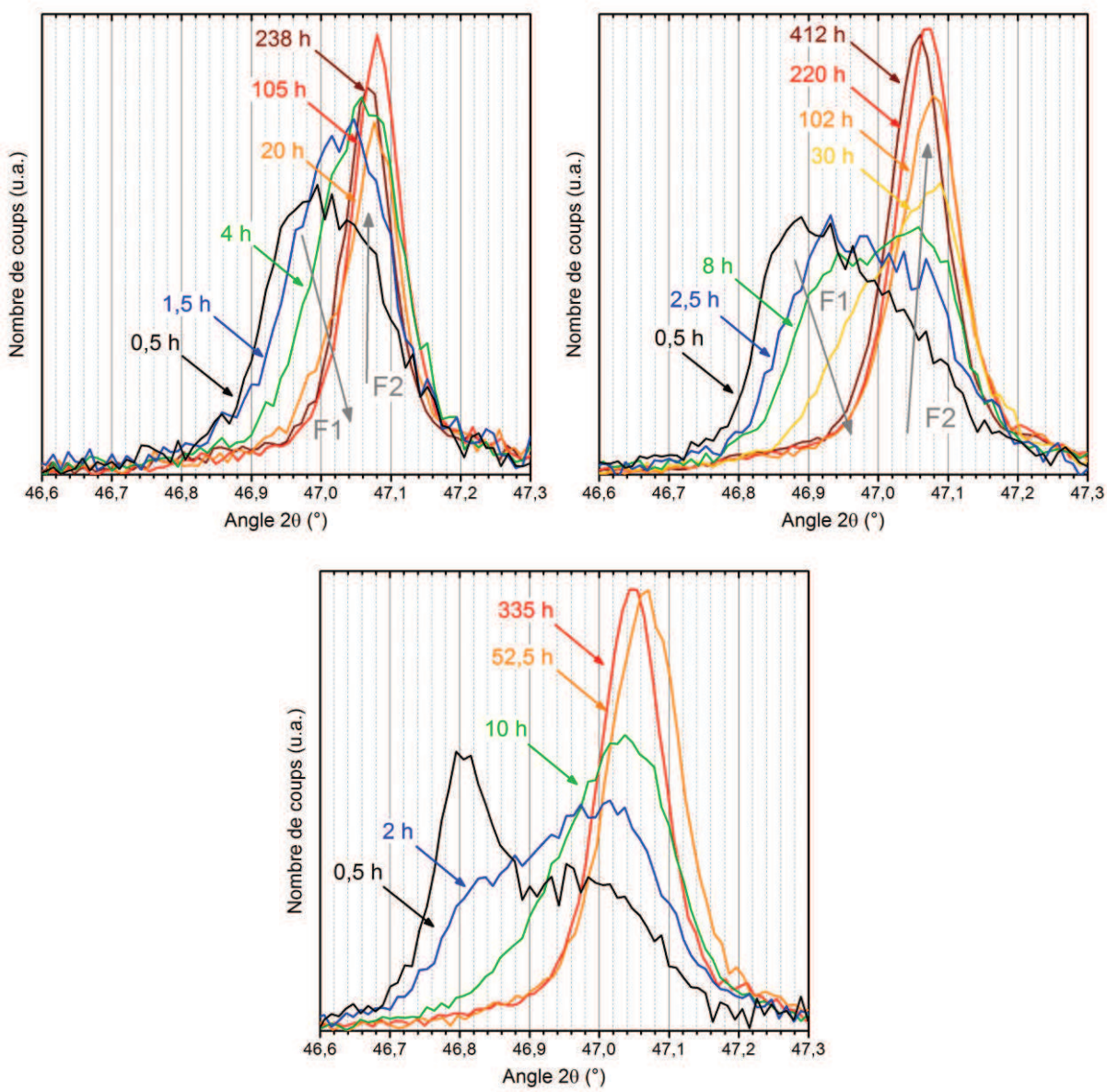


*Figure III-2. Extraits des diagrammes de DRX sur poudres des échantillons ayant des teneurs Am/(U+Am) de 30 %mol, en haut à gauche, 40 %mol, en haut à droite, et 50 %mol, en bas, centré sur les pics (2 2 0) de la structure de type fluorine enregistrés en conditions ambiantes après un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées.*

### 1.2.1.3. Teneurs Am/(U+Am) de 60 et 70%mol

La Figure III-3 présente l'évolution d'un pic de diffraction représentatif de l'ensemble du diffractogramme pour les échantillons présentant des teneurs Am/(U+Am) de 60 et 70 %mol. Ces deux échantillons ont initialement un comportement proche de ceux des échantillons à 40 et 50 %mol, à savoir la présence de plusieurs phases, dont une majoritaire (notée F1) à paramètre de maille plus élevé et une minoritaire (notée F2) à paramètre de maille plus faible. Au cours des premières heures du suivi, la phase F2 devient progressivement majoritaire au détriment de la phase F1. Les comportements de ces deux échantillons se distinguent cependant par l'apparition d'une troisième

phase (notée F3). Celle-ci est tout d'abord présente sous la forme d'un épaulement aux grands angles des pics de diffraction de la phase F2 puis sous la forme d'un pic distinct, toujours aux grands angles de la phase F2. Le paramètre de maille de cette nouvelle phase est donc inférieur à celui de la phase F2. Cette phase F3 devient ensuite majoritaire au cours du temps, et un composé monophasé au sens de la DRX est obtenu au bout de plusieurs semaines.

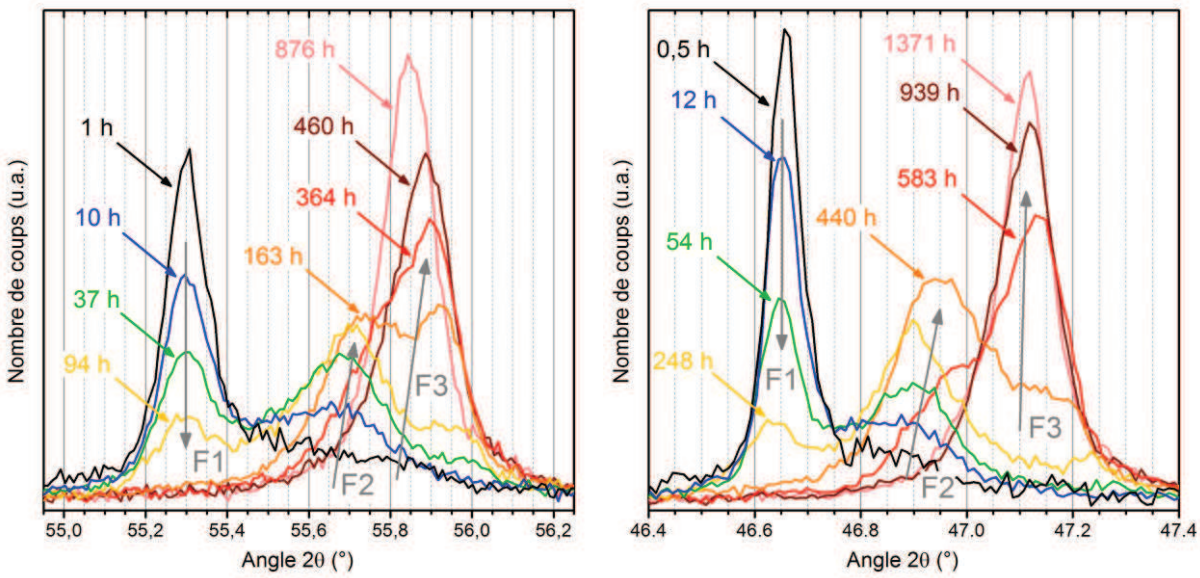


*Figure III-3. Extraits des diagrammes de DRX sur poudres des échantillons ayant des teneurs Am/(U+Am) de 60 %mol, à gauche, et 70 %mol, à droite, respectivement centrés sur les pics (3 1 1) et (2 2 0) de la structure de type fluorine, enregistrés en conditions ambiantes après un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées.*

### 1.2.2. Paramètres de maille

L'analyse graphique des diagrammes de DRX sur poudre met en évidence, pour l'ensemble des compositions étudiées, une diminution initiale du paramètre de maille suivie, dans un second temps, par une ré-augmentation, variations déduites de l'évolution en fonction du temps des positions des pics de diffraction, respectivement vers les grands et les petits angles. Un tel comportement qui n'est pas observé dans le cas d'un échantillon d'$UO_2$ (utilisé comme référence) suivi dans les mêmes conditions. Pour les teneurs en américium les plus importantes, ce phénomène se déroule via une ou plusieurs transitions isostructurales entre différentes phases de structure de type fluorine. Cette analyse est complétée ci-dessous par les résultats d'affinement des paramètres de maille des phases identifiées pour chaque échantillon. Pour les composés de teneurs Am/(U+Am) inférieures à 60 %mol, seuls les paramètres de maille de la phase F2 sont présentés, la phase F1 n'étant pas présente durant un temps suffisamment long pour apporter des renseignements pertinents.

### 1.2.2.1. Teneurs Am/(U+Am) de 7,5 à 50 %mol

Les paramètres de maille des composés de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 à 50 %mol sont présentés en Figure III-4 en fonction du temps. Du fait du temps nécessaire pour obtenir un composé monophasé pour les composés à teneurs de 30, 40 et 50 %mol, aucun point correspondant au début du suivi n'est présenté sur les graphiques pour ces compositions. L'évolution avec le temps des paramètres de maille est similaire pour les cinq composés. Une diminution du paramètre de maille est tout d'abord notée les 50 premières heures (Figure III-4 droite), en accord avec les déplacements des pics de diffraction vers les grands angles observés au cours des premières heures de mesure. Pour les échantillons présentant des teneurs Am/(U+Am) de 30, 40 et 50 %mol, la phase F2 semble concernée par ce phénomène, bien que la diminution du paramètre de maille soit principalement liée à la transition de la phase F1 vers la phase F2. Après cette diminution initiale, le paramètre de maille des cinq phases augmente au cours du temps.

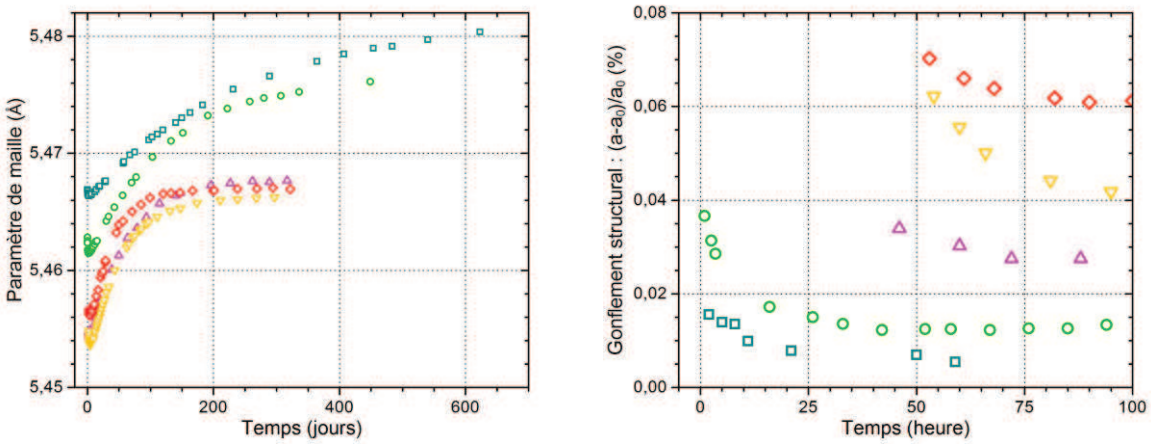


*Figure III-4. Évolutions en conditions ambiantes des paramètres de maille des composés $U_{1-x}AmxO_{2\pm\delta}$ obtenus par affinement des diagrammes de DRX sur poudre, à gauche, et de la contraction structurale durant les premiers jours de suivi (calculés à partir des paramètres de maille « initiaux » reportés dans le Tableau III-1), à droite, pour des teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (□), 15 (○), 30 (△), 40 (▽) et 50 %mol (◇).*

L'augmentation du paramètre de maille au-delà de la valeur minimale semble être due aux effets de l'auto-irradiation. L'ajustement des courbes d'évolution des paramètres de maille des phases a donc été réalisé à partir de la loi de gonflement sous auto-irradiation présentée en Section 5.2.1 du Chapitre I :

$$(a_t - a_i)/a_i = A \times \left(1 - e^{-B' \times t}\right) = A \times (1 - e^{-B \times D_\alpha}) \quad (9)$$

L'utilisation de cette loi nécessite de déterminer le paramètre de maille initial $a_i$ de la phase concernée. Dans le cas présent, les diagrammes collectés au cours des premiers jours du suivi ne peuvent être utilisés ni pour l'ajustement, ni pour la détermination expérimentale de $a_i$, du fait du phénomène d'oxydation. L'ajustement des courbes expérimentales à partir de la Relation (9) a donc été réalisé avec trois variables : $A$, $B$ et $a_i$. Les résultats ainsi obtenus sont présentés en Figure III-5 en fonction du temps et les paramètres associés sont reportés dans le Tableau III-1. Il est à noter que

les premiers points enregistrés, pour lesquels le phénomène d'oxydation n'est pas encore terminé, n'ont pas été pris en compte lors de l'ajustement. Le nombre de points à retirer a été déterminé en réalisant plusieurs ajustements successifs du même jeu de données en augmentant progressivement le nombre de points retirés tant que les valeurs obtenues pour les paramètres ($A$, $B$ et $a_i$) variaient de manière significative.

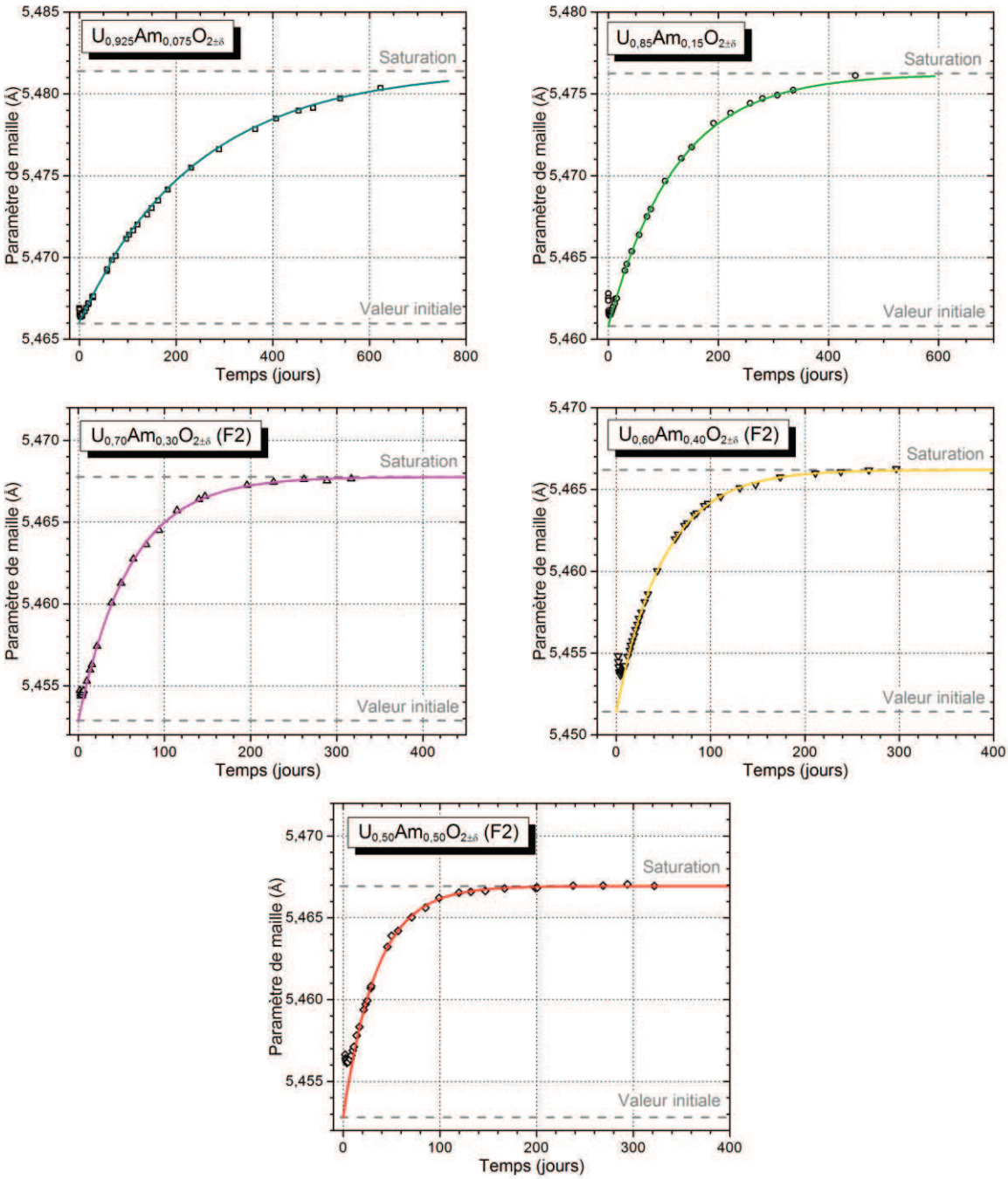


*Figure III-5. Comparaison des données expérimentales (symboles) et ajustées (ligne) de paramètres de maille des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ en fonction du temps pour des teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (—□) 15 (—○), 30 (—△), 40 (—▽) et 50 %mol (—◇).*

*Tableau III-1. Paramètres de gonflement sous auto-irradiation des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ obtenus par ajustement des courbes de paramètres de maille en fonction du temps à partir de la Relation (9).*

| Teneur Am/(U+Am) | Gonflement maximal $A$ | Paramètre $B'$ ($10^{-8}$ $s^{-1}$) | Paramètre de maille initial $a_i$ (Å) | Facteur $R^2$ de l'ajustement |
|---|---|---|---|---|
| 7,5 %mol | 0,282 (1) % | 4,8 (1) | 5.4660 (5) | 99,96 % |
| 15 %mol | 0,283 (1) % | 9,5 (1) | 5.4608 (5) | 99,97 % |
| 30 %mol | 0,273 (3) % | 19,4 (4) | 5.4529 (5) | 99,9 % |
| 40 %mol | 0,271 (1) % | 23,1 (4) | 5.4514 (5) | 99,98 % |
| 50 %mol | 0,259 (3) % | 33,6 (6) | 5.4528 (5) | 99,6 % |
| 60 %mol | 0,25 (1) % | 41 (2) | 5,4460 (5) | 99,3 % |
| 70 %mol – F1 | 0,19 (2) % | 72 (9) | 5,5035 (5) | 99,7 % |
| 70 %mol – F3 | 0,57 (6) % | 103 (9) | 5,423 (5) | 96,1 % |
| $AmO_2$ * | 0,27 % | 62 | 5,3743 | - |

Pour les cinq compositions, les facteurs de corrélation $R^2$ supérieurs à 99,5 % et les valeurs des paramètres $A$ et $B$ de même ordre de grandeur que ceux de la littérature pour le composé $AmO_2$ indiquent que l'évolution structurale de ces phases est très majoritairement liée aux effets de l'auto-irradiation sur les durées expérimentales. L'analyse de ces données sera discutée dans le Chapitre V. L'ajustement de courbe réalisé permet, pour ce qui est de l'étude de l'oxydation, de disposer d'une donnée essentielle à la comparaison des échantillons entre eux, à savoir le paramètre de maille $a_i$ dit initial, c'est-à-dire sans la contribution liée aux effets de l'auto-irradiation.

#### 1.2.2.2. Teneurs Am/(U+Am) supérieures à 50 %mol

Pour les échantillons de teneurs Am/(U+Am) de 60 et 70 %mol, le paramètre de maille moyen de l'échantillon diminue durant les premiers jours de suivi par DRX sur poudre (Figure III-6).

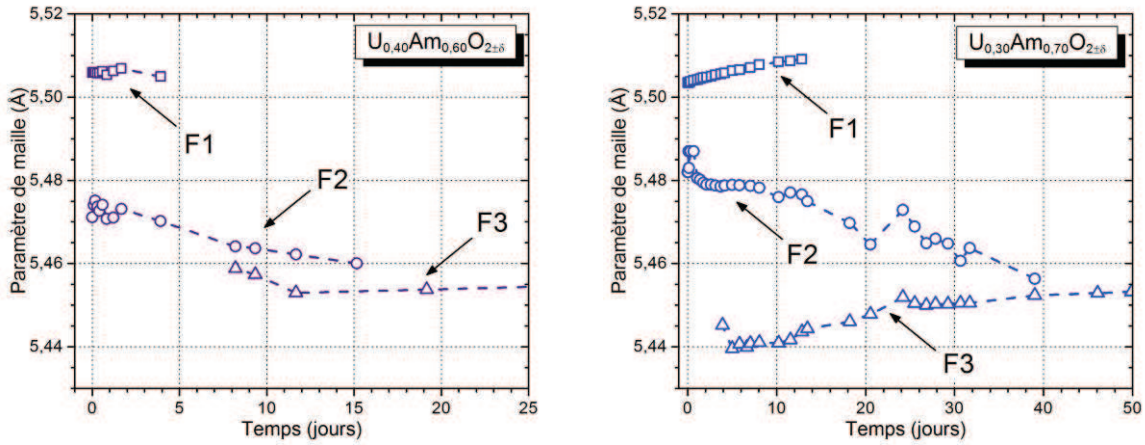


*Figure III-6. Évolution durant les premiers jours de suivi par DRX sur poudre des paramètres de maille des phases F1 (□), F2 (○) et F3 (△) des échantillons présentant des teneurs Am/(U+Am) de 60 %mol, à gauche, et 70 %mol, à droite.*

Pour ces deux échantillons, la diminution est effectuée à la fois via les transitions des phases F1 vers F2 (la deuxième possédant un paramètre de maille plus faible que la première) et ensuite F2 vers F3, ainsi que par la diminution du paramètre de maille de la phase F2 avec le temps.

Pour l'échantillon à 70 %mol, une augmentation du paramètre de maille avec le temps de la phase F1 est notée. Cette augmentation peut être ajustée en utilisant comme modèle la Relation (9). Le résultat de cet ajustement est présenté en Figure III-7. Les paramètres obtenus sont reportés dans le Tableau III-1. Le facteur de corrélation $R^2$ de 99,7 % suggère que la phase F1 évolue en grande partie sous les effets de l'auto-irradiation. Une contribution du phénomène de diminution initiale du paramètre de maille ne peut toutefois pas être exclue. Concernant la phase F1 de l'échantillon à 60 %mol, sa présence dans l'échantillon est trop temporaire pour que le même phénomène puisse être observé.

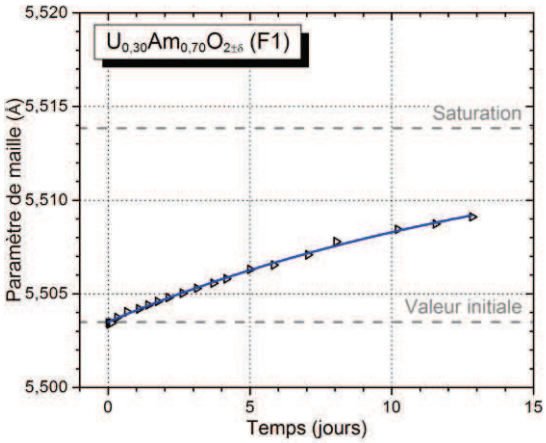


*Figure III-7. Comparaison des données expérimentales (▷) et ajustées (—) de paramètres de maille de la phase F1 dans l'échantillon présentant une teneur Am/(U+Am) de 70 %mol.*

Une fois l'échantillon monophasé, le paramètre de maille de la phase F3 des deux composés, présenté en Figure III-8, augmente avec le temps. Pour le composé $U_{0,40}Am_{0,60}O_{2\pm\delta}$, l'ajustement de courbe à partir de la Relation (9) présente un facteur $R^2$ et des paramètres proches de ceux obtenus pour les composés à plus faible teneur en américium. L'évolution observée semble donc être principalement causée par les effets de l'auto-irradiation.

Pour le composé $U_{0,30}Am_{0,70}O_{2\pm\delta}$, l'augmentation du paramètre de maille est nettement plus rapide que pour les autres composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ et $AmO_2$. La saturation est ainsi atteinte après seulement 50 jours, soit environ deux fois plus vite que pour un composé $AmO_2$. L'ajustement de courbe indique par ailleurs que l'évolution pourrait donc ne pas être due uniquement à des effets de l'auto-irradiation. Les paramètres $A$ et $B'$, reportés dans le dans le Tableau III-1, sont élevés par rapport à ceux des composés à plus faibles teneurs en américium, le paramètre de maille initial $a_i$ particulièrement faible, et le facteur de corrélation $R^2$ de 96,1 % est significativement inférieur à ceux obtenus dans les autres cas. Des données expérimentales complémentaires restent cependant nécessaires pour préciser davantage les raisons de ce comportement singulier.

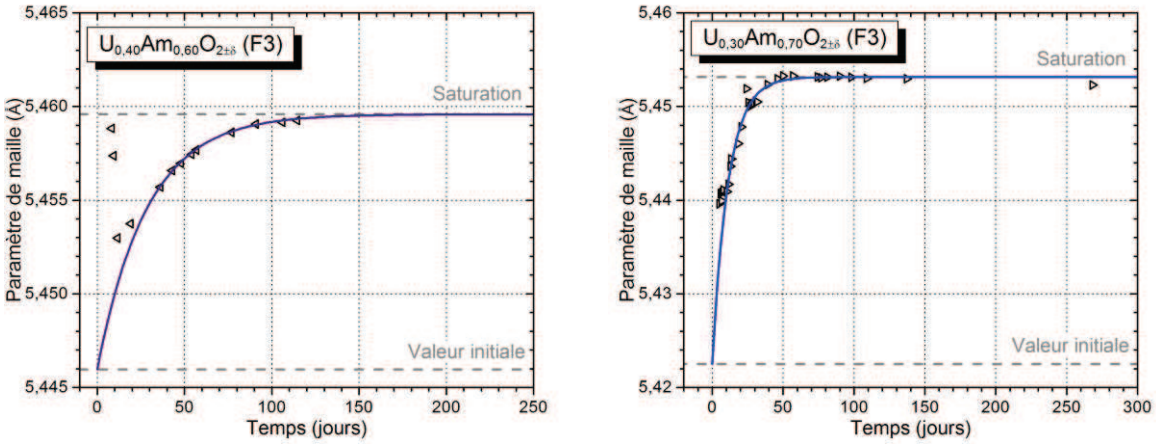


*Figure III-8. Comparaison des données expérimentales (symboles) et ajustées (ligne) de paramètres de maille des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ (phases F3) en fonction du temps pour des teneurs Am/(U+Am) de 60 (◁—) et 70 %mol (▷—).*

## 1.3. Oxydation des échantillons

Pour l'ensemble des teneurs en américium étudiées, une diminution du paramètre de maille a lieu au cours des premiers jours de mesure en conditions ambiantes. Celle-ci se traduit par le déplacement des pics de diffraction des phases en présence vers les grands angles mais également, pour les teneurs Am/(U+Am) supérieures à 15 %mol, au travers de transitions vers des phases (notées F2 et F3) aux paramètres de maille plus faibles. Sur la base des données de la littérature, l'auto-irradiation devrait uniquement provoquer une augmentation du paramètre de maille avec le temps. Les phénomènes observés ne sont donc certainement pas associés aux effets d'auto-irradiation.

Une variation de la teneur en oxygène, c'est-à-dire du ratio O/M, est l'explication la plus probable de cette diminution de paramètre de maille. Les mesures ayant été effectuées à température ambiante, il est peu probable qu'un phénomène de diffusion cationique ait lieu et par conséquent, la répartition cationique dans chaque échantillon est considérée comme constante. Les différentes phases observées pour chaque échantillon correspondent à des phases de même teneur en américium, mais présentant différents ratios O/M. Dans les dioxydes d'actinides sur- ou sous-stœchiométriques, une augmentation du ratio O/M a pour conséquence une dilatation du volume de la maille (voir Section 3.1.1 du Chapitre I). En conclusion, les échantillons étudiés subissent une oxydation au cours des premiers jours de mesure causée par la différence entre les conditions réductrices du traitement thermique de recuit avant les mesures par DRX sur poudre, et oxydantes liées aux analyses, qui sont effectuées sous air, c'est-à-dire en conditions oxydantes.

Ce phénomène d'oxydation n'est par contre pas observé dans le cas d'un composé $UO_2$ étudié dans les mêmes conditions (y compris le même traitement thermique de recuit). Ce dernier présente en effet un paramètre de maille stable lors du stockage de l'échantillon à une valeur de 5,4703(5) Å, similaire à celle correspondant à un ratio O/M de 2,00 (5,4704 Å [67]). L'atmosphère oxydante ne

suffit donc pas à expliquer l'oxydation observée pour les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, bien que ceux-ci ne soient pas, au même titre qu'un composé $UO_2$, thermodynamiquement stables sous air. Compte tenu du mode de préparation similaire des échantillons, (frittage à 2023 K et recuit à 1373 K sous Ar-$H_2$ (4 %mol) suivi d'un broyage manuel), il n'est pas attendu de différence de surface spécifique entre les échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ et $UO_2$ suffisamment importante pour provoquer une telle différence. Deux principales hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette différence. D'une part, l'oxydation des composés contenant de l'américium pourrait être activée par l'irradiation α qui provoque un échauffement local ainsi que des déplacements d'atomes dans la structure [291]. D'autre part, les potentiels d'oxygène de la solution solide réduite, c'est-à-dire telle qu'obtenue à la fin du traitement thermique pourrait être significativement plus bas que ceux d'$UO_2$, menant ainsi à l'établissement d'un potentiel chimique plus important favorisant l'oxydation des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, même à température ambiante. Ces deux hypothèses pourraient par ailleurs contribuer conjointement à ce phénomène.

Les paramètres de maille reportés dans le Tableau II-7 (Section 4.2.3 du Chapitre II) correspondent ainsi à des phases pour lesquelles l'oxydation est quasiment terminée mais contiennent également une contribution résultant des effets de l'auto-irradiation ce qui rend leur comparaison délicate. Le suivi de l'évolution structurale des composés permet toutefois d'estimer des paramètres de maille quasiment exempts d'effets d'auto-irradiation. L'affinement du premier diffractogramme obtenu fournit, pour chaque teneur en américium, une valeur (notée $a_0$) correspondant à la phase réduite peu de temps après le traitement réducteur. Les ajustements de courbe réalisés pour l'évolution temporelle du paramètre de maille reporté en Figure III-5 et Figure III-8 permettent d'estimer les paramètres de maille $a_i$ correspondant à un composé après oxydation en conditions ambiantes et vierge de tout défaut causé par l'auto-irradiation. Ces paramètres de maille sont comparés en Figure III-9 et dans le Tableau III-2.

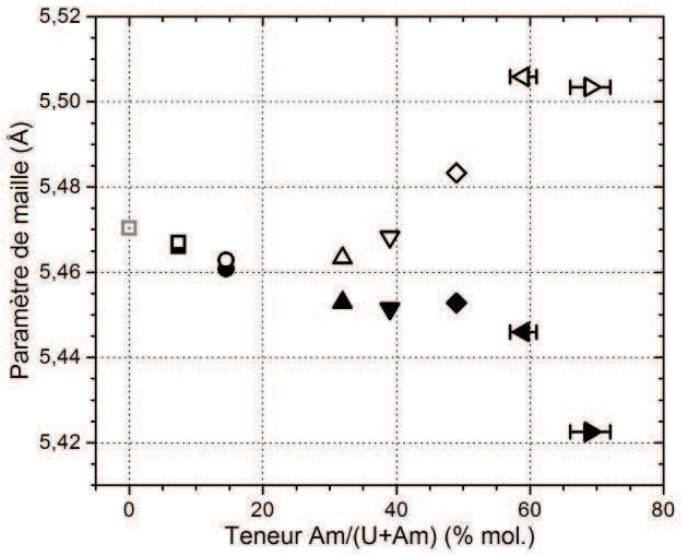


*Figure III-9. Comparaison des paramètres de maille initiaux des phases réduites $a_0$ (symboles vides) et oxydées $a_i$ (symboles pleins) des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ suivis par DRX sur poudre.*

Pour des teneurs Am/(U+Am) inférieures à 30 %mol, les paramètres de maille des phases oxydées et réduites sont proches et diminuent avec la teneur en américium. Pour des teneurs plus élevées, le paramètre de maille des phases oxydées évolue peu avec la teneur en américium, tandis que celui des phases réduites augmente significativement. L'amplitude de variation du paramètre de maille entre les phases réduites et oxydées augmente avec la teneur en américium de l'échantillon. Il est à noter que le composé $U_{0,30}Am_{0,70}O_{2\pm\delta}$ présente des singularités par rapport aux composés à plus faibles teneurs en américium, en partie du fait de la faible corrélation entre les données expérimentales et ajustées (Figure III-8).

*Tableau III-2. Paramètres de maille des phases $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ oxydées et réduites exemptes de défaut d'auto-irradiation et estimation des variations de ratios O/(U+Am) associées.*

| Teneur Am/(U+Am) | Paramètre de maille (Å) | | |
|---|---|---|---|
| | Phase oxydée ($a_i$) | Phase réduite ($a_0$) | Différence $a_i - a_0$ |
| 7,5 %mol | 5.4660 (5) | 5,4669 (5) | -0,001 (1) |
| 15 %mol | 5.4608 (5) | 5,4628 (5) | -0,002 (1) |
| 30 %mol | 5.4529 (5) | 5,4634 (5) | -0,011 (1) |
| 40 %mol | 5.4514 (5) | 5,4682 (5) | -0,017 (1) |
| 50 %mol | 5.4528 (5) | 5,4833 (5) | -0,030 (1) |
| 60 %mol | 5,4460 (5) | 5,5059 (5) | -0,060 (1) |
| 70 %mol | 5,423 (1) | 5,504 (1) | -0,081 (6) |

## 1.4. Coexistence de plusieurs phases

La présence de plusieurs phases lors de l'oxydation des échantillons possédant des teneurs Am/(U+Am) d'au moins 30 %mol pourrait indiquer l'existence d'une lacune de miscibilité (avec la coexistence, à l'équilibre thermodynamique, de deux phases de type fluorine de compositions différentes) dans le domaine $UO_2$-$AmO_2$-$Am_2O_3$, sous-stœchiométrique en oxygène, de manière similaire à celle présente dans le système U-Pu-O [63,147,149,151,152,155]. Ayant été obtenus à température ambiante pour des échantillons hors équilibre, ces résultats ne permettent toutefois pas de conclure quant à l'existence d'une telle lacune pour tous les teneurs Am/(U+Am) allant de 30 à 70 %mol. Le phénomène de transition de phase observé pourrait également être la conséquence de l'oxydation mise en évidence pour l'ensemble des teneurs en américium. Des résultats similaires à ceux reportés seraient par exemple obtenus dans le cas d'une oxydation depuis la surface vers le cœur des composés. Un tel phénomène ne permet cependant pas d'expliquer à lui seul le cas des échantillons à 60 et 70 %mol, qui présentent trois phases distinctes de type fluorine en coexistence. Pour ces échantillons, la présence d'une lacune de miscibilité est donc d'autant plus probable. Ces hypothèses seront discutées plus en détail dans le Chapitre IV.

## 1.5. Conclusion

Les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ sont, au même titre que les composés $UO_{2+\delta}$ et $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$, très sensibles à l'oxydation en conditions ambiantes, imposées par la plupart des instruments de caractérisation disponibles pour ces travaux. Un suivi des effets des conditions ambiantes à la sortie d'un traitement (correspondant au frittage ou à un recuit) à haute température sous atmosphère réductrice a donc été réalisé par DRX sur poudre. L'oxydation des composés mise en évidence par une diminution du paramètre de maille a lieu pendant plusieurs jours et son amplitude augmente avec la teneur en américium. Une fois achevé, ce phénomène est progressivement compensé par l'augmentation du paramètre de maille induite par les effets de l'auto-irradiation et qui seront abordés en détail dans le Chapitre V. Ces données ne permettent pas la détermination de ratios O/M à partir des paramètres de maille des composés de manière précise, comme le met en évidence la tentative décrite en Annexe II. Des données supplémentaires concernant les ratios O/M d'une partie de ces composés sont présentées dans la Section 2 de ce chapitre. Les résultats obtenus au cours de ce suivi par DRX sur poudre ont également mis en évidence qu'au cours de l'oxydation les composés présentant des teneurs Am/(U+Am) d'au moins 30 %mol passent par un état polyphasé, ce qui pourrait indiquer la présence d'une lacune de miscibilité dans le domaine sous-stœchiométrique en oxygène $UO_2$-$Am_2O_3$-$AmO_2$ du diagramme de phase ternaire U-Am-O. Cette hypothèse sera étudiée dans le cadre du Chapitre IV.

# 2. Répartition des charges cationiques par XANES

Comme présenté en Section 0 du Chapitre I, les données de répartition de charges dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ sont limitées à des teneurs Am/(U+Am) inférieures ou égales à 20 %mol [29,30,33,60]. Seules des mesures par XPS suggèrent la présence d'américium uniquement au degré d'oxydation +III pour une teneur Am/(U+Am) de 50 %mol, sans précision sur l'état d'oxydation de l'uranium [142]. Des mesures de XANES ont donc été réalisées sur une partie des composés synthétisés pour sonder les degrés d'oxydation des cations d'uranium et d'américium mis en jeu dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ à teneurs en américium plus élevées.

## 2.1. Échantillons concernés

Les échantillons concernés par les mesures de XANES sont ceux présentant des teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol. La synthèse de ces échantillons a eu lieu au moins 50 jours avant les mesures de XAS, c'est-à-dire après la fin du phénomène d'oxydation décrit dans la Section 1 de ce chapitre. Les échantillons étaient donc tous monophasés au sens de la DRX au moment des mesures, composés d'une seule phase $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ oxydée en conditions ambiantes. Les spectres ont été collectés sur la ligne de lumière ROBL (synchrotron ESRF, Grenoble) dans les conditions détaillées en Section 2.5 de l'Annexe I.

## 2.2. Résultats

Les spectres XANES des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ au seuil Am $L_{III}$ et leurs dérivées secondes respectives sont présentés et comparés à ceux des composés de référence en Figure III-10, et en Figure III-11 au seuil U $L_{III}$. Les positions de point d'inflexion et de maximum de raie blanche associées sont données dans le Tableau III-3.

### 2.2.1. Seuil Am $L_{III}$

Au seuil Am $L_{III}$, les spectres des trois échantillons sont alignés entre eux et avec celui du composé de référence pour $Am^{+III}$. Les positions des raies blanches de ces spectres sont par ailleurs identiques tandis que celle de la référence $Am^{+IV}$ est significativement plus élevée (d'environ 4 eV). Ces caractéristiques indiquent la présence de l'américium au degré d'oxydation +III dans les trois échantillons. Les spectres (pré- et post-seuil) des trois composés sont similaires, indiquant des symétries autour de l'américium proches pour les trois compositions, en accord avec les résultats de DRX sur poudre. Les différences structurales existant entre les composés oxydes (échantillons) et l'oxalate (composé de référence pour l'$Am^{+III}$) sont par contre responsables de différences du post-seuil entre les spectres des échantillons et de la référence $Am^{+III}$ et ce, malgré des positions de raie blanche identiques pour tous ces spectres.

### 2.2.2. Seuil U $L_{III}$

Au seuil U $L_{III}$, un déplacement progressif des spectres vers les hautes énergies avec l'augmentation de la teneur en américium est mis en évidence et confirmé par les positions des maxima des raies blanches et des points d'inflexion. Le degré d'oxydation de l'uranium dans les composés augmente donc avec la teneur en américium [109,172,292]. Un élargissement (voire une distorsion du post-seuil) des spectres est également identifié avec la teneur en américium, provoqué par la variation des distances autour de l'uranium du fait de sa présence à plusieurs degrés d'oxydation. Par comparaison aux composés de référence, le spectre de l'échantillon présentant une teneur Am/(U+Am) de 7,5 %mol se trouve entre ceux des composés $UO_2$ et $U_4O_9$, suggérant la présence de l'uranium sous forme des cations $U^{+IV}$ et $U^{+V}$ pour un degré d'oxydation moyen compris entre 4 et 4,5. Pour les échantillons à 40 et 50 %mol, les spectres sont entre ceux des composés $U_4O_9$ et $U_3O_8$, indiquant la présence d'uranium à un degré d'oxydation moyen compris entre 4,5 et 5,33.

*Tableau III-3. Positions des points d'inflexion ($E_0$) et des raies blanches ($WL$) des spectres XANES des échantillons et des références. Les valeurs sont données avec une incertitude de 0,2 eV.*

| Teneur Am/(U+Am) | Seuil Am $L_{III}$ | | Seuil U $L_{III}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | $E_0$ (eV) | $WL$ (eV) | $E_0$ (eV) | $WL$ (eV) |
| 7,5 %mol | 18513,1 | 18517,7 | 17170,0 | 17175,5 |
| 40 %mol | 18512,7 | 18517,5 | 17171,1 | 17177,0 |
| 50 %mol | 18512,8 | 18517,7 | 17171,4 | 17177,9 |
| $U^{+IV}O_2$ | - | - | 17169,8 | 17175,3 |
| $U^{+IV/V}{}_4O_9$ | - | - | 17170,8 | 17176,7 |
| $U^{+V/VI}{}_3O_8$ | - | - | 17171,9 | 17179,6 |
| $[Am^{+III}]$* | 18512,9 | 18517,7 | - | - |
| $Am^{+IV}O_2$ | 18514,0 | 18521,6 | - | - |

* La référence pour $Am^{+III}$ est un oxalate d'(U,Am) de formule $(U^{+IV}{}_{0,9}\ Am^{+III}{}_{0,1})_2(C_2O_4)_5{,}6H_2O$ [245,246].

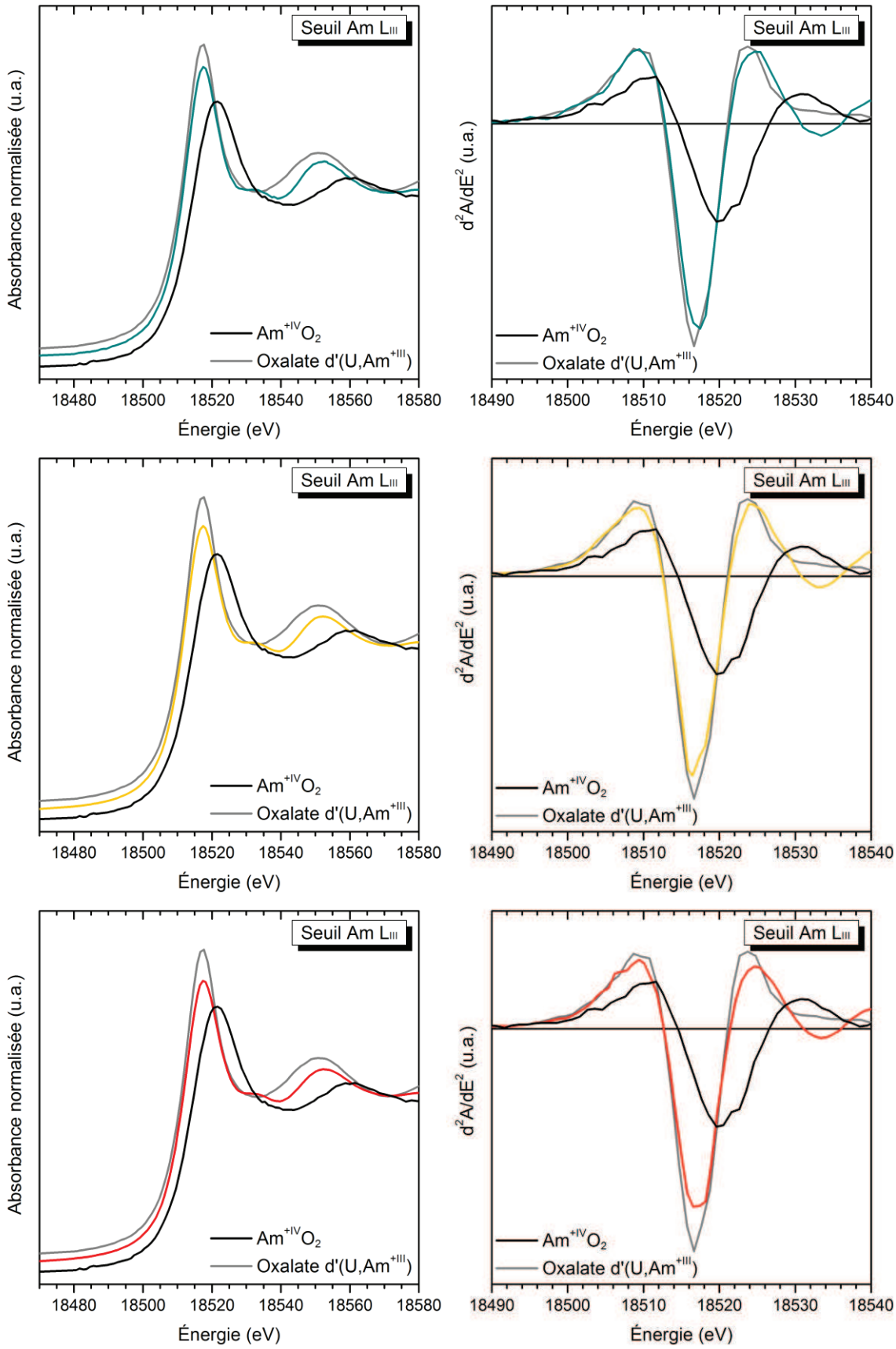


*Figure III-10. Spectres XANES des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol (de haut en bas) au seuil Am $L_{III}$, à gauche, et dérivées secondes associées, à droite.*

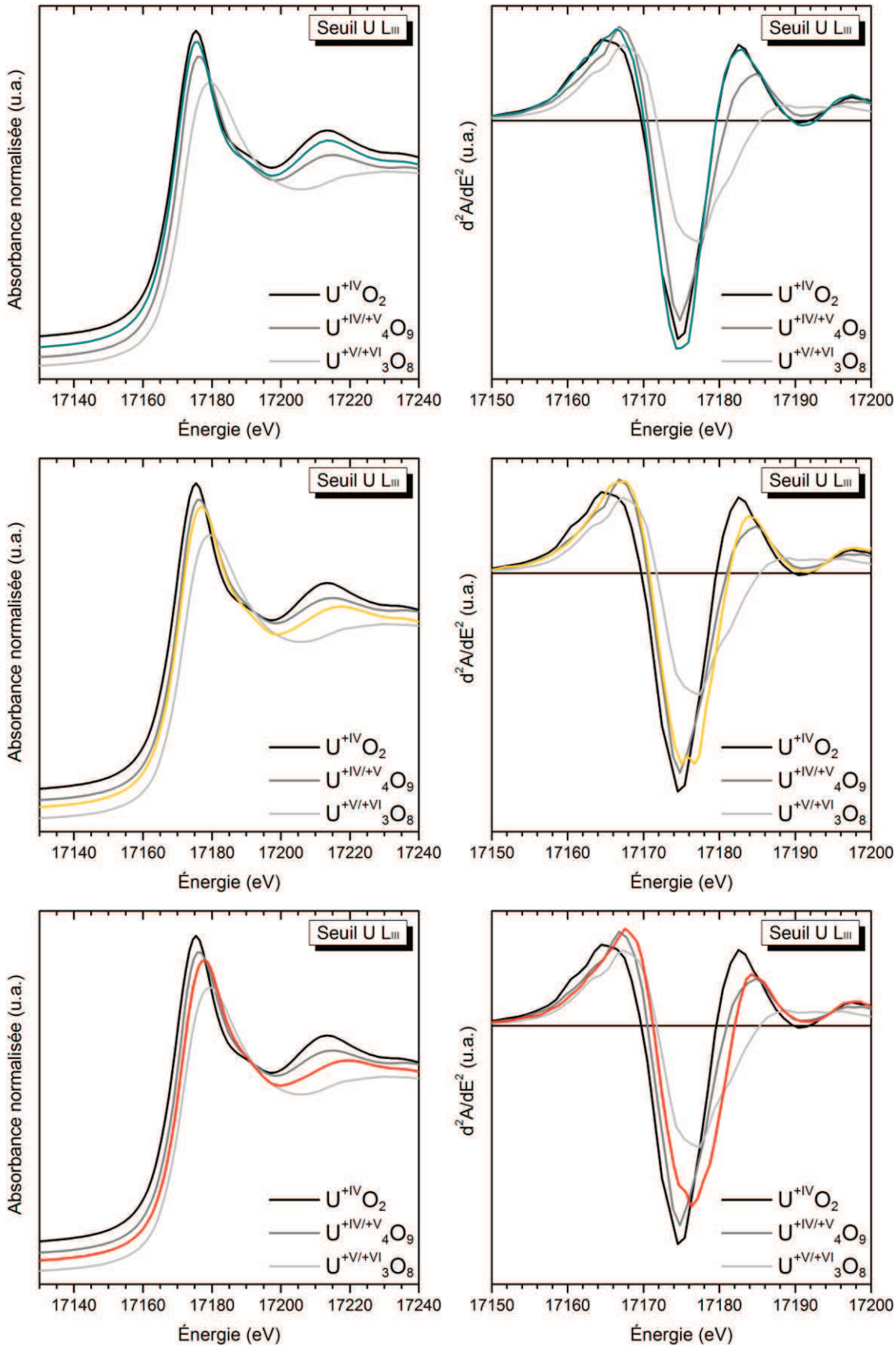


*Figure III-11. Spectres XANES des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol (de haut en bas) au seuil U $L_{III}$, à gauche, et dérivées secondes associées, à droite.*

### 2.2.3. Détermination des degrés d'oxydations des cations

Les degrés d'oxydation de l'uranium et de l'américium déterminés par ajustement des spectres XANES par combinaison linéaire des spectres des composés de référence (présentés en Figure III-12) sont reportés dans le Tableau III-4. Pour le seuil Am $L_{III}$, ces analyses confirment la présence de cations de l'américium uniquement sous forme de cations $Am^{+III}$ pour les trois compositions, en accord avec les positions relatives des spectres. Au seuil U $L_{III}$, les résultats indiquent l'augmentation du degré d'oxydation de l'uranium avec la teneur en américium. Pour une teneur Am/(U+Am) de 7,5 %mol, le cation $U^{+V}$ est présent à une teneur légèrement supérieure à celle de $Am^{+III}$, d'où un ratio O/(U+Am) légèrement supérieur à 2,00. Son comportement est donc similaire à celui mis en évidence pour des teneurs de 10, 15 et 20 %mol [29,30,33]. Pour des teneurs Am/(U+Am) de 40 et 50 %mol, le degré d'oxydation moyen de l'uranium est respectivement proche de 4,6(1) et 4,7(1). De telles valeurs ne permettent donc pas de compenser entièrement la présence de l'américium dans un état réduit, indiquant une sous-stœchiométrie en oxygène des composés par ailleurs confirmée par les ratios O/(U+Am) calculés présentés dans le Tableau III-4. Les incertitudes calculées par ces valeurs demeurent cependant élevées, notamment du fait de la réalisation des mesures aux seuils U et Am $L_{III}$.

*Tableau III-4. Résultats d'ajustement des spectres XANES des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ par combinaisons linéaires des spectres des composés de référence : ratios des combinaisons, degrés d'oxydation moyens (DO) et ratios O/(U+Am) calculés à partir des degrés d'oxydation.*

| Teneur Am/(U+Am) | Seuil U $L_{III}$ | | | | Seuil Am $L_{III}$ | | | Ratio O/(U+Am) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $UO_2$ | $U_4O_9$ | $U_3O_8$ | DO (U) | « $Am^{+III}$ » | $AmO_2$ | DO (Am) | |
| 7,5 %mol | 81(5) % | 19(5) % | - | 4,10(5) | 100(2) % | 0(2) % | 3 | 2,01(1) |
| 40 %mol | - | 93(5) % | 7(5) % | 4,6 (1) | 100(2) % | 0(2) % | 3 | 1,97(2) |
| 50 %mol | - | 80(5) % | 20(5) % | 4,7 (1) | 100(2) % | 0(2) % | 3 | 1,93(2) |

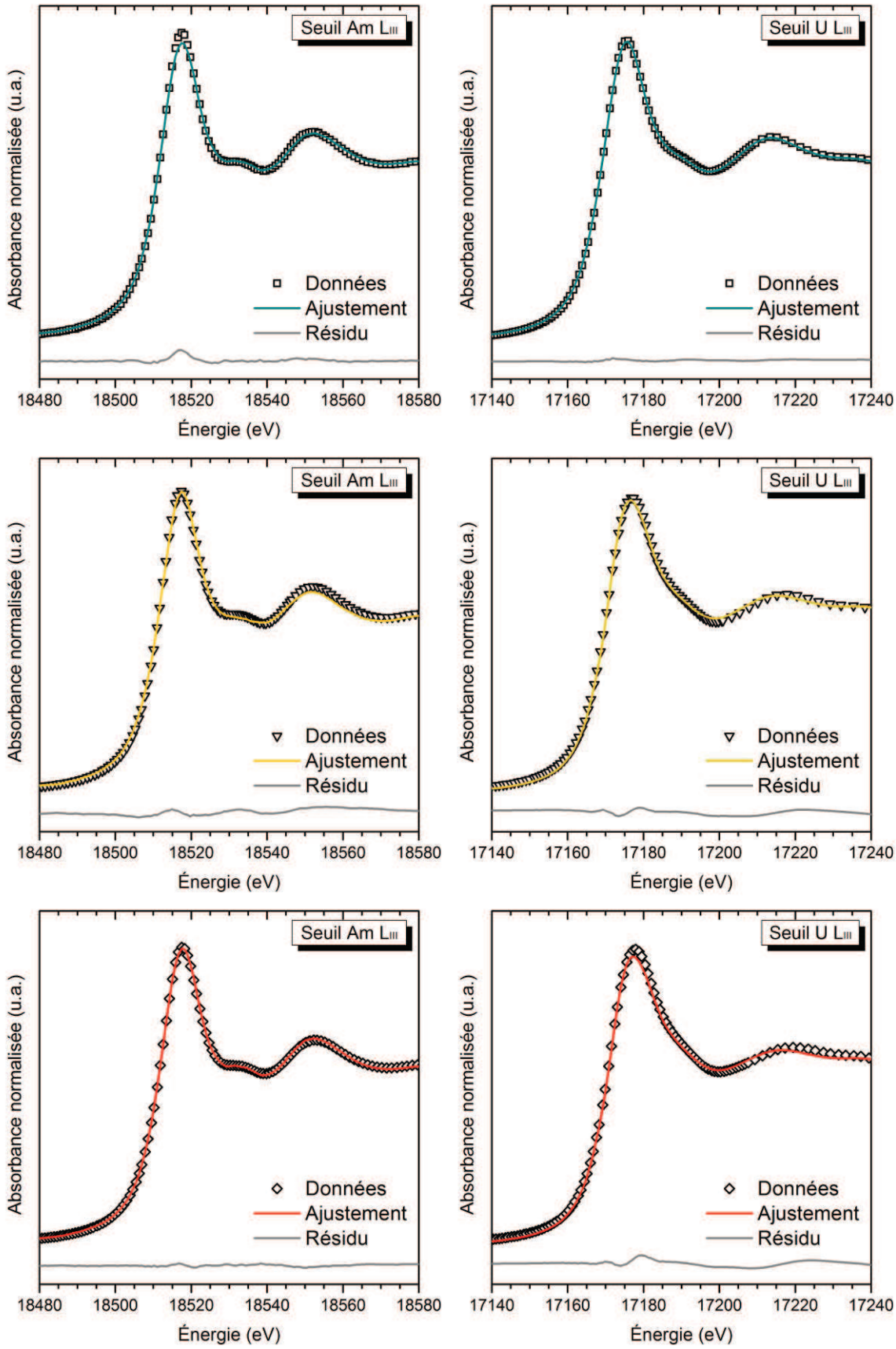


*Figure III-12. Résultats d'ajustement des spectres XANES des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol (respectivement, de haut en bas) par combinaisons linéaires des spectres des composés de référence aux seuils Am $L_{III}$, à gauche et U $L_{III}$, à droite.*

## 2.3. Schéma de répartition de charges dans les composés

D'après les résultats de XANES, l'américium est uniquement présent sous forme de cations $Am^{+III}$ dans les échantillons étudiés, tandis que l'uranium présente systématiquement un degré d'oxydation supérieur à +IV. Ces composés suivent donc, d'un point de vue qualitatif, le schéma de répartition des charges cationiques mis en évidence par Prieur *et al.* avec des composés de teneurs Am/(U+Am) de 10, 15 et 20 %mol [29,30,33] ainsi qu'à partir des calculs de DFT de Suzuki *et al.* [144]. Dans le cas du composé à 50 %mol, ils confirment également les résultats obtenus par XPS (et donc uniquement pour la surface) d'un échantillon de même composition [142]. Les composés présentent ainsi le même type de répartition des charges que celle des oxydes mixtes $U_{1-x}M^{+III}_xO_{2\pm\delta}$ (où M représente un élément, lanthanide notamment, existant uniquement au degré d'oxydation +III en phase solide), dans lesquels la présence de cations $U^{+V}$ a été reportée [157,283,293–295]. Des études théoriques de Middleburgh *et al.* ont également mis en évidence que l'oxydation partielle de l'uranium permet la stabilisation de la structure de tels composés, notamment via une augmentation du taux de solubilité des cations $M^{+III}$ avec la teneur en $U^{+V}$ [296]. Ce phénomène reste toutefois davantage prononcé pour des cations de faibles rayons ioniques (tel que $Cr^{+III}$), la solubilité des cations plus larges (tels que $Gd^{+III}$ ou $Am^{+III}$) étant déjà élevées dans $U^{+IV}O_2$ sans la présence de cations $U^{+V}$ [297]. La stabilisation de la structure par la présence de cations d'uranium oxydés sera notamment mise en relation avec l'étude de la structure locale de la Section 3 de ce chapitre ainsi qu'avec la stabilité des composés sous les effets de l'auto-irradiation, discutée dans le Chapitre V.

Ces résultats permettent également l'estimation, sans hypothèse structurale, du ratio O/(U+Am) des composés. Dans les conditions présentes (frittage sous Ar-$H_2$ (4 %mol) à 2023 K, puis stockage en conditions ambiantes de plusieurs semaines), cette répartition de charge donne lieu à des composés présentant des ratios O/(U+Am) de l'ordre de 2,00(1) pour des teneurs Am/(U+Am) jusqu'au moins 20 %mol. Pour des teneurs plus élevées, ce ratio O/(U+Am) diminue, comme l'illustrent les résultats des échantillons à 40 et 50 %mol, pour lesquels des ratios O/(U+Am) de 1,97(2) et 1,93(2) sont respectivement obtenus.

Compte-tenu du phénomène d'oxydation en conditions ambiantes mis en évidence lors du suivi par DRX sur poudre présenté en Section 1 de ce chapitre, les répartitions de charges cationiques déterminées par XANES et les ratios O/(U+Am) associés ne correspondent pas à l'état des composés en température et sous l'atmosphère réductrice utilisée lors du frittage ou du recuit des échantillons. Elles permettent cependant de décrire la répartition des charges des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ pour des domaines de ratios O/(U+Am) compris entre la valeur $2-x/2$ et la valeur mesurée par XANES. La valeur $2-x/2$ correspond à un état complètement réduit à température ambiante, et donc incluant uniquement des cations $U^{+IV}$ et $Am^{+III}$. Dans ce domaine, l'américium reste effectivement présent uniquement en tant qu'$Am^{+III}$, et les variations de ratio O/(U+Am) sont alors assurées par les changements de degré d'oxydation de l'uranium, c'est-à-dire par des variations des teneurs en $U^{+IV}$ et $U^{+V}$ (voire $U^{+VI}$). Ces données présentent l'avantage de pouvoir être comparées directement aux résultats de modélisation thermodynamique du système U-Am-O (Chapitre IV).

Il est par ailleurs intéressant de noter que l'état d'oxydation de l'uranium dans l'échantillon à 50 %mol est de 4,7(1), et est donc proche de celui de l'uranium dans le composé $U_3O_7$. Dans le système binaire U-O, ce composé correspond à la limite d'existence d'une structure dérivée de la structure de type fluorine [109]. Pour des ratios O/U plus importants, des cations $U^{+VI}$ sont présents, donnant lieu à la formation de composés de type $U_3O_{8\pm\delta}$. Ceux-ci présentent alors une distorsion du sous-réseau cationique significative (celui-ci n'évoluant que peu dans le domaine $UO_{2\pm\delta}$-$U_4O_9$-$U_3O_7$) ainsi qu'une fraction de courtes distances U-O liées à la présence des cations $U^{+VI}$. Le ratio O/(U+Am) obtenu pour cet échantillon est donc vraisemblablement proche de la valeur maximale qui peut être atteinte par ce composé tout en conservant des cations d'américium uniquement au degré d'oxydation +III ainsi qu'une structure de type fluorine. Pour des ratios O/(U+Am) plus élevés, deux hypothèses peuvent être formulées. L'augmentation de ratio O/(U+Am) peut en effet avoir lieu de deux façons :

- soit via l'oxydation d'une partie des cations d'américium en $Am^{+IV}$ permettant de conserver une seule phase de type $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2-\delta}$ et de structure proche d'une fluorine,
- soit via l'oxydation d'une partie des cations uranium en $U^{+VI}$, donnant probablement lieu à une transition d'une phase $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2-\delta}$ vers un domaine biphasé de type $U_3O_8$ + $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ (avec x > 50 mol%, les cations de degré d'oxydation +III ayant tendance à défavoriser la formation de phases de type $U_3O_8$ [192]).

Les données expérimentales présentées ne permettent cependant pas d'évaluer la validité de ces deux hypothèses.

## 2.4. Conclusion

Les résultats obtenus par XANES avec des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol indiquent que la substitution d'une partie de l'uranium par de l'américium dans $UO_2$ stabilise le cation $Am^{+III}$. Cette réduction de l'américium est partiellement compensée par l'oxydation d'une fraction des cations d'uranium. Le schéma de répartition des charges mis en évidence par Prieur *et al.* pour des teneurs comprises entre 10 et 20 %mol peut ainsi être étendu, d'un point de vue qualitatif, à l'ensemble du domaine de composition étudié ($7,5 \leq$ Am/(U+Am) $\leq$ 50 %mol). La présence, pour les teneurs en américium les plus élevées, d'une majorité de cations de degrés d'oxydation différents de +IV pose en revanche la question de la stabilité du sous-réseau d'oxygène initialement présent dans le composé de référence $UO_2$, les résultats de DRX sur poudre ayant par ailleurs mis en évidence la conservation d'un sous-réseau cationique correspondant à celui d'une structure de type fluorine. Cet aspect est étudié par EXAFS dans la Section 3 de ce chapitre.

Par ailleurs, les résultats de XANES reportés dans la littérature sur des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) inférieures ou égales à 20 %mol présentaient des contradictions quant à la coexistence de cations $U^{+V}$ et $Am^{+III}$ [29,33,60,61]. Si, pour de telles teneurs en américium, le décalage de raie blanche demeurait faible au seuil U $L_{III}$ (le décalage entre $U^{+IV}O_2$ et $(U^{+IV}_{0,5}U^{+V}_{0,5})_4O_9$ étant d'environ 1 eV), les décalages au-delà d'$U_4O_9$ présentés dans cette section pour les échantillons de teneurs Am/(U+Am) de 40 et 50 %mol permettent de prouver définitivement la possibilité de la coexistence de cations $U^{+V}$ et $Am^{+III}$ dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.

# 3. Structure locale par EXAFS

Les répartitions de charges cationiques des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ mises en évidence par XANES comprennent, pour les teneurs Am/(U+Am) les plus élevées (40 et 50 %mol), une part largement majoritaire de cations de degrés d'oxydation différents de +IV ($Am^{+III}$, $U^{+V}$, voire $U^{+VI}$). Sur la base des résultats de DRX sur poudre, cette particularité n'affecte pas l'organisation structurale du sous-réseau cationique (auquel cette méthode est particulièrement sensible, à la différence du sous-réseau d'oxygène) qui reste celle d'une structure de type fluorine. Compte-tenu des différences de charges entre les cations, le sous-réseau d'oxygène pourrait cependant présenter des défauts accommodés par la structure de type fluorine (présentés en Section 3.1 du Chapitre I). Dans le cas de composés de référence $UO_{2+\delta}$ sur-stœchiométriques en oxygène, l'incorporation d'oxygènes supplémentaires dans la structure donne lieu à la stabilisation d'oxygènes en positions interstitielles, voire à la formation de clusters d'oxygène sous forme de cuboctaèdres. Dans le cas opposé de composés sous-stœchiométriques en oxygène, tels qu'$AmO_{2-\delta}$, la diminution de la teneur en oxygène dans la structure entraine la formation de lacunes dans le sous-réseau d'oxygène. Les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ étudiés incluant à la fois des cations d'américium réduits et d'uranium oxydés, ces deux types de défauts pourraient être attendus dans la structure des composés, notamment de ceux présentant les teneurs en américium les plus élevées. La structure locale autour des cations uranium et américium dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ a par conséquent été étudiée par EXAFS, méthode permettant non seulement de déterminer les distances interatomiques entre les cations et leurs premières sphères de coordination, mais également d'étudier séparément les structures locales autour des cations d'uranium, d'une part, et d'américium, d'autre part.

## 3.1. Conditions expérimentales et échantillons

Les spectres EXAFS ont été acquis en même temps que les spectres XANES présentés dans la section précédente, aux seuils Am $L_{III}$ et U $L_{II}$ et dans les conditions présentées en Section 2.5 de l'Annexe I. Les échantillons étaient donc tous monophasés au sens de la DRX au moment des mesures, composés d'une seule phase $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ oxydée en conditions ambiantes, ce qui a été confirmé par une analyse par DRX sur poudre réalisée à quelques jours d'intervalle des mesures de XAS. Les paramètres de maille déterminés par DRX sur poudre ainsi que les distances interatomiques correspondantes sont reportés dans le Tableau III-5.

*Tableau III-5. Caractéristiques des composés étudiés pas EXAFS. Les paramètres structuraux correspondent aux valeurs moyennes obtenues par affinement des diagrammes de DRX sur poudre.*

| Teneur Am/(U+Am) | Âge (jour) | Dose α cumulée ($g^{-1}$) | Paramètres structuraux obtenus par DRX sur poudre (Å) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | An-O1 | An-An1 | An-O2 | $a$ (An-An2) |
| 7,5 %mol | 469 | $3{,}4\cdot10^{17}$ | 2,3727 (2) | 3,8746 (4) | 4,5434 (4) | 5,4795 (5) |
| 40 %mol | 47 | $1{,}8\cdot10^{17}$ | 2,3641 (2) | 3,8606 (4) | 4,5269 (4) | 5,4597 (5) |
| 50 %mol | 163 | $7{,}8\cdot10^{17}$ | 2,3672 (2) | 3,8656 (4) | 4,5328 (4) | 5,4668 (5) |

## 3.2. Affinements des spectres EXAFS

### 3.2.1. Spectres au seuil Am $L_{III}$

Les spectres EXAFS obtenus au seuil Am $L_{III}$, présentés en Figure III-13, sont similaires pour les trois échantillons, à l'exception d'une diminution de l'amplitude avec la teneur en américium. Les transformées de Fourier correspondantes présentent deux pics intenses, en accord avec la structure de type fluorine mise en évidence par DRX sur poudre. Le premier pic proche de 1,9 Å correspond ainsi à la première sphère d'oxygènes autour de l'américium, tandis que le second à environ 3,8 Å est principalement constitué de la contribution de la première sphère de cations. L'affinement des spectres EXAFS a donc été réalisé en utilisant le modèle de structure de type fluorine décrit en Section 2.5.3 de l'Annexe I. L'utilisation de ce modèle est validée par un accord visible entre les spectres expérimentaux et affinés ainsi que par des facteurs de corrélation faibles, comme présenté respectivement en Figure III-13 et Tableau III-6. Cette corrélation est également confirmée par les nombres de coordination des quatre premières sphères, en accord avec les valeurs attendues pour une structure de type fluorine, avec toutefois la présence de lacunes dans la première sphère d'oxygènes des composés de teneurs Am/(U+Am) de 40 et 50 %mol.

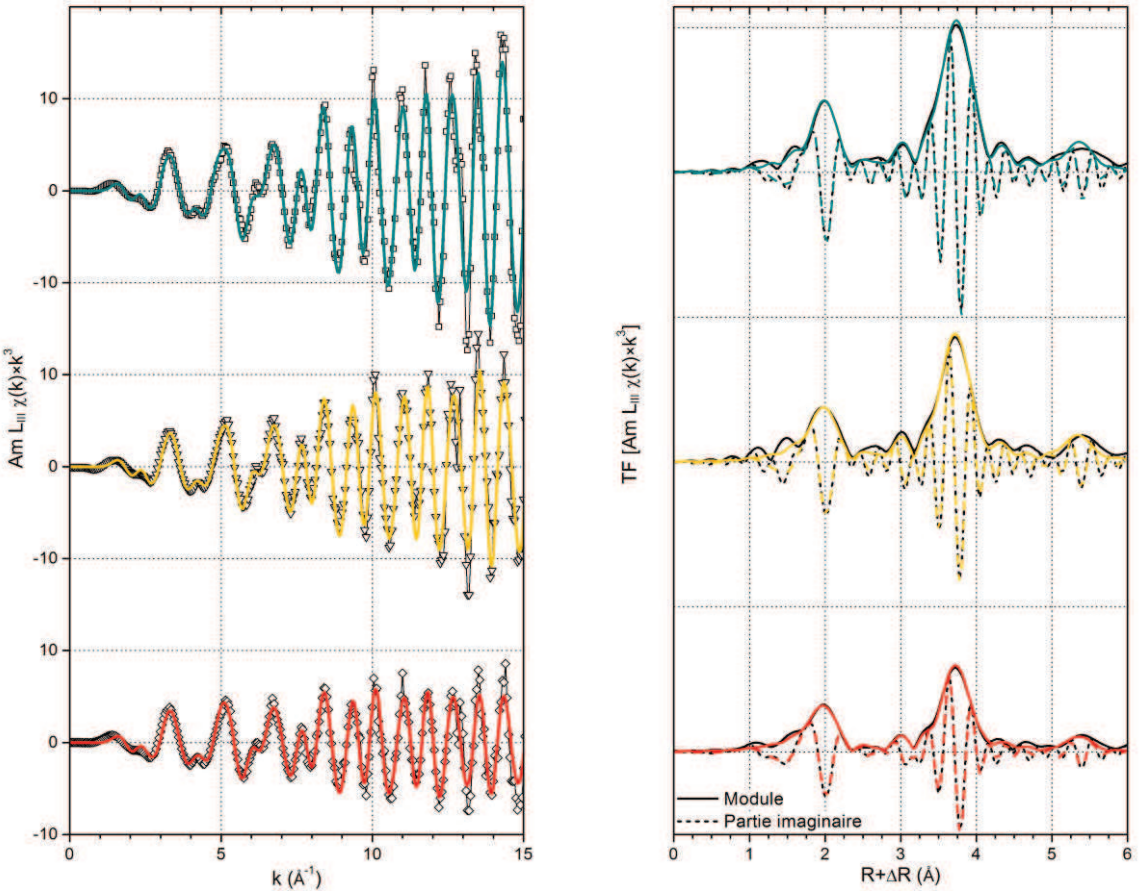


*Figure III-13. Affinement des spectres EXAFS, à gauche, et des transformées de Fourier correspondantes, à droite, au seuil Am $L_{III}$ des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (—□), 40 (—▽) et 50 %mol (—◇). Les données en noir correspondent aux données expérimentales, les traits de couleur aux résultats obtenus par affinement.*

### 3.2.2. Spectres au seuil U $L_{II}$

Les spectres EXAFS obtenus au seuil U $L_{II}$ présentent des différences entre eux plus significatives que ceux au seuil Am $L_{III}$, mises en évidence par comparaison à ceux des composés de référence $UO_2$, $U_4O_9$ et $U_3O_8$ (Figure III-14). Pour l'échantillon $U_{0,925}Am_{0,075}O_{2,01(1)}$, un spectre équivalent à celui d'$UO_2$ est obtenu, notamment au niveau de la première sphère d'oxygènes (domaine compris entre 4 et 7,5 $Å^{-1}$ sur le spectre EXAFS). L'ajustement du spectre du composé $U_{0,925}Am_{0,075}O_{2,01(1)}$ a donc été réalisé sur la base d'un modèle de structure de type fluorine sans défaut.

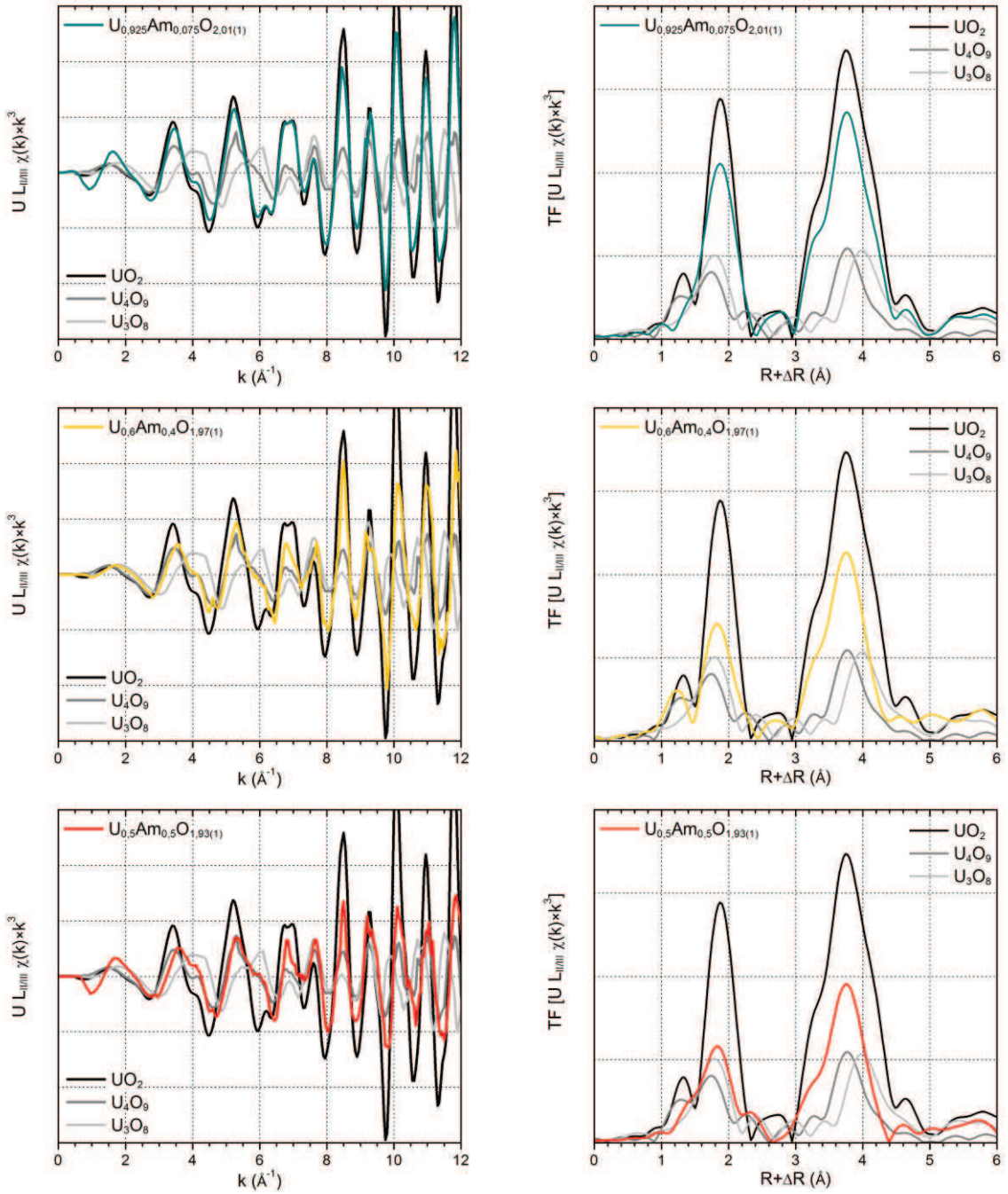


*Figure III-14. Spectres EXAFS, à gauche, et transformées de Fourier correspondantes, à droite, au seuil U $L_{II}$ des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (—), 40 (—) et 50 %mol (—) comparés à ceux de composés de référence $UO_2$, $U_4O_9$ et $U_3O_8$.*

Pour les composés présentant des teneurs Am/(U+Am) de 40 et 50 %mol, une distorsion de la première sphère d'oxygènes est mise en évidence par la comparaison avec les composés de référence. Les spectres des échantillons sont en effet plus proches de celui du composé $U_4O_9$, pour lequel une partie des anions d'oxygène forment par groupe de douze des cuboctaèdres remplaçant les cubes formés de huit anions d'oxygène présents dans la structure de type fluorine [108,188,190,192]. L'ajustement du spectre du composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{1,93(1)}$ a alors été effectué en utilisant pour modèle une structure de type fluorine dans laquelle une partie des distances U-O « normales » a été remplacée par celles basées sur les positions des anions d'oxygène dans le cuboctaèdre reportées par Garrido *et al.* [107] pour le composé $U_3O_7$, cristallographiquement proche d'$U_4O_9$. Plus précisément, ce nouveau modèle est principalement caractérisé par l'ajout de deux nouvelles distances U-$O_{cubo}$, estimées à 2,30 et 2,82 Å avant ajustement et donc respectivement plus courte et plus longue que la première distance U-$O_{fluo}$ (2,37 Å avant ajustement) de la structure fluorine. D'autres distances U-O apparaissent également avec l'ajout d'anions oxygènes en positions cuboctaédriques, mais la plupart d'entre elles possèdent des amplitudes trop faibles pour être prises en compte lors de l'ajustement. Concernant les anions d'oxygène présents sur les cuboctaèdres, l'ajustement des spectres d'EXAFS a été réalisé en fixant le facteur de Debye-Waller à une valeur de 0,003 $Å^2$, l'estimation par ajustement renvoyant systématiquement à des valeurs de l'ordre à 0,0001 $Å^2$ ne présentant aucun sens d'un point de vue physique. La valeur choisie correspond à celle obtenue dans les mêmes conditions de mesure pour la première sphère de coordination de l'uranium dans un composé $UO_2$ proche de la stœchiométrie en oxygène (Tableau III-6) [298]. La substitution d'un cube de huit anions d'oxygène par un cuboctaèdre en contenant douze a en effet probablement tendance à stabiliser les positions des anions le composant, du fait de l'augmentation significative de la densité à volume quasi-constant et des effets de répulsion entre anions associés. Une valeur raisonnablement faible a donc été appliquée. Les résultats des ajustements des spectres EXAFS des échantillons de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 et 50 %mol au seuil U $L_{II}$ sont présentés en Figure III-15 et dans le Tableau III-6.

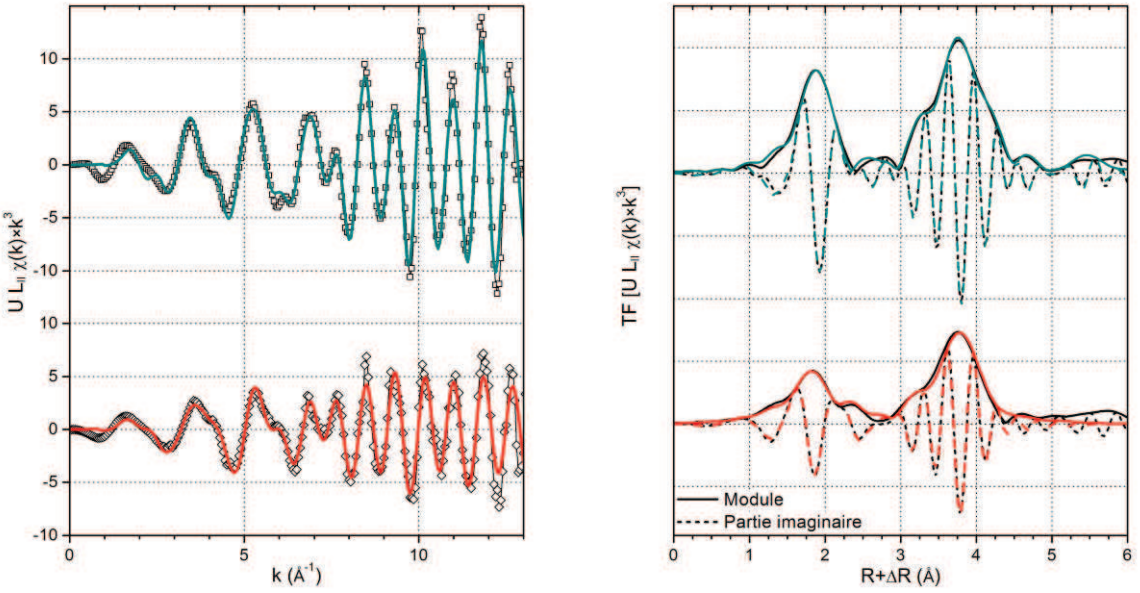


*Figure III-15. Affinements des spectres EXAFS, à gauche, et des transformées de Fourier correspondantes, à droite, au seuil U $L_{II}$ des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (—□) et 50 %mol (—◇). Les données en noir correspondent aux données expérimentales, les traits de couleur aux résultats obtenus par affinement.*

L'ajustement du spectre EXAFS du composé $U_{0,6}Am_{0,4}O_{1,98(1)}$ a quant à lui été réalisé par combinaison linéaire des spectres des deux autres échantillons, qui a donné des résultats plus fidèles aux données expérimentales qu'un ajustement complet à partir d'un modèle de structure de type fluorine avec ou sans cuboctaèdres d'oxygènes. Cet ajustement a été réalisé en $k^2$, sur un domaine compris entre 3 et 11,5 Å$^{-1}$. Le résultat obtenu, présenté en Figure III-16, donne des contributions respectives de 30(2) % et 70(2) % des composés de teneurs de 7,5 et 50 %mol, pour un facteur de qualité $R$ de 0,043. Ils confirment donc la formation de clusters cuboctaédriques dans le sous-réseau d'oxygène pour ce composé, à une teneur cependant moins élevée que pour l'échantillon à 50 %mol.

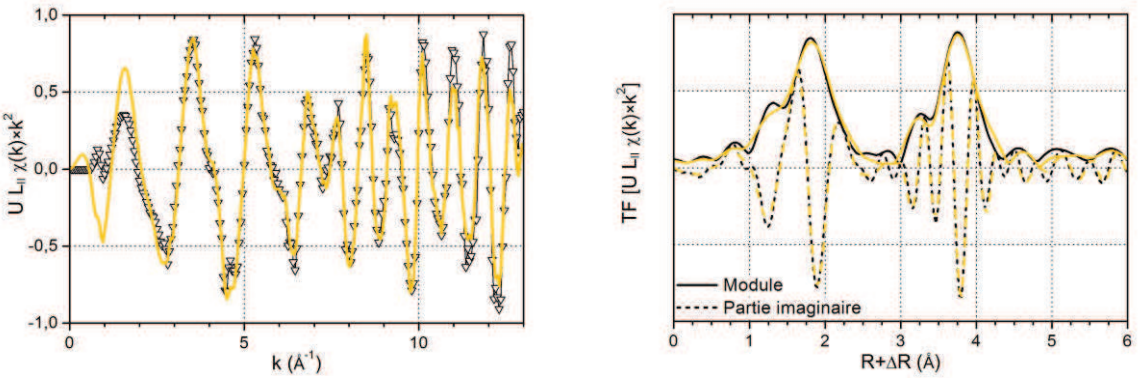


*Figure III-16. Ajustement du spectre EXAFS du composé de teneur Am/(U+Am) de 40 %mol, à gauche, et transformées de Fourier correspondantes, à droite, au seuil U $L_{II}$ par combinaison linéaire des spectres des composés de teneurs de 7,5 et 50 %mol. Les données en noir correspondent aux données expérimentales, les traits de couleur aux résultats obtenus par affinement.*

*Tableau III-6. Paramètres structuraux obtenus par affinement des spectres EXAFS des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol présentés en Figure III-13 et Figure III-15.*

| Teneur Am/(U+Am) | Seuil | Sphère de coordination | Distance $R$ (Å) | Nombre de coordination $N$ | Facteur de Debye-Waller $\sigma^2$ (Å$^2$) | Facteur de corrélation $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $UO_2$ (référence) | U $L_{II}$ | O1 | 2,36 (1) | 7,9 (5) | 0,003 (1) | 0,008 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | U1 | 3,87 (1) | 11,9 (5) | 0,0015 (5) | |
| | | O2 | 4,52 (2) | 26 (5) | 0,005 (2) | |
| | | U2 | 5,46 (5) | 6 (1) | 0,003 (2) | |
| 7,5 %mol | Am $L_{III}$ | O1 | 2,43 (1) | 7,5 (5) | 0,004 (1) | 0,009 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,86 (1) | 11,7 (5) | 0,0023 (5) | |
| | | O2 | 4,53 (2) | 28 (5) | 0,011 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,48 (2) | 6 (1) | 0,003 (2) | |
| | U $L_{II}$ | O1 | 2,36 (1) | 8,1 (5) | 0,006 (1) | 0,006 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,87 (1) | 11,8 (5) | 0,0029 (5) | |
| | | O2 | 4,52 (2) | 25 (5) | 0,007 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,47 (5) | 6 (1) | 0,003 (2) | |
| 40 %mol | Am $L_{III}$ | O1 | 2,42 (1) | 7,0 (5) | 0,005 (5) | 0,018 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,85 (1) | 11,8 (5) | 0,0031 (5) | |
| | | O2 | 4,48 (2) | 22 (5) | 0,014 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,47 (2) | 6 (1) | 0,003 (2) | |
| 50 %mol | Am $L_{III}$ | O1 | 2,42 (1) | 6,8 (5) | 0,007 (1) | 0,017 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,85 (1) | 11,6 (5) | 0,0047 (5) | |
| | | O2 | 4,43 (2) | 22 (5) | 0,010 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,46 (2) | 6 (1) | 0,005 (2) | |
| | U $L_{II}$ | $O_{cubo.}1$* | 2,28 (2) | 1,2 (5) | *0,003* † | 0,013 (domaine : 1,41 - 4,5 Å) |
| | | $O_{fluo}.1$* | 2,31 (2) | 5,9 (5) | 0,018 (3) | |
| | | $O_{cubo.}2$* | 2,87 (2) | 1,2 (5) | *0,003* † | |
| | | Am/U1 | 3,86 (1) | 12,0 (5) | 0,0053 (5) | |
| | | $O_{fluo}.2$* | 4,52 (5) | 28 (5) | 0,014 (5) | |

* Les atomes d'oxygène notés O et $O_{fluo.}$ sont ceux en positions normales (sites de Wyckoff 8c) pour une structure de type fluorine tandis que ceux notés $O_{cubo.}$ sont ceux positionnés sur les positions correspondant aux cuboctaèdres décrits en Figure I-12 et Figure I-13 (sites de Wyckoff 48i).

† Les facteurs de Debye-Waller des oxygènes en positions cuboctaédriques sont fixés.

### 3.2.3. Distances interatomiques

#### 3.2.3.1. Seuil Am $L_{III}$

Autour des cations d'américium, les distances moyennes des sphères de coordination considérées évoluent de même manière que les paramètres de maille obtenus par DRX sur poudre, bien que les valeurs obtenues par EXAFS soient plus faibles que celles attendues par DRX. Cette différence (de l'ordre de 0,4 % pour la première sphère de cations) est en partie liée à la température à laquelle les spectres d'EXAFS ont été enregistrés (typiquement comprise entre 15 et 20 K), tandis que les diagrammes de DRX ont été acquis à température ambiante. Pour le composé $UO_2$, les données de dilatation thermique entre 0 et 300 K reportées dans la littérature indiquent une variation de l'ordre de 0,05 % de la valeur à température ambiante à 20 K [299,300]. La dilatation thermique ne semble donc pas pouvoir être seule responsable de cette différence.

Seule la première sphère de coordination Am-O a un comportement différent, des distances similaires étant obtenues pour les trois échantillons, respectivement de 2,43(1), 2,42(1), 2,42(1) Å pour les composés présentant des teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol. Ces distances sont supérieures à celles calculées sur la base des paramètres de maille déterminés par DRX sur poudre qui sont de l'ordre de 2,37 Å (Tableau III-5). Ce résultat semble cohérent avec la présence de cations $Am^{+III}$, dont le rayon ionique en coordination VIII (1,09 Å) est plus élevé que ceux des cations $Am^{+IV}$ (0,95 Å), $U^{+IV}$ (1,00 Å), $U^{+V}$ (estimé à 0,9 Å) ou $U^{+VI}$ (0,86 Å) [174].

#### 3.2.3.2. Seuil U $L_{II}$

Autour des cations d'uranium, la première sphère d'oxygène est plus proche qu'autour des cations d'américium pour l'échantillon présentant une teneur Am/(U+Am) de 7,5 %mol. Sa distance U-O1 est en effet de 2,37 Å, contre 2,43 Å pour Am-O1. Cette particularité est également expliquée par le plus faible rayon ionique du cation $U^{+V}$ par rapport aux autres cations en présence dans l'échantillon ($U^{+IV}$ et $Am^{+III}$). Selon la même logique, la distance U-O1 dans l'échantillon pourrait être plus faible que celle dans la référence $UO_2$ du fait de la présence de l'uranium partiellement sous forme de cations $U^{+V}$, dont le rayon ionique en coordinence VIII est plus faible (estimé à 0,9 Å) que celui d'$U^{+IV}$ (1,00 Å), seul cation présent dans $UO_2$ [174] et ce, malgré le fait que le paramètre de maille du composé $U_{0,925}Am_{0,075}O_{2\pm\delta}$ soit supérieur à celui d'$UO_2$. Ces deux distances sont cependant trouvées égales à 2,36(1) Å par affinement des spectres EXAFS, ce qui suggère une différence trop faible par rapport à la précision des résultats.

Pour les échantillons à teneurs en américium plus élevées, deux distances U-O additionnelles sont identifiées par l'analyse des spectres EXAFS, respectivement plus courtes et plus longues que la distance U-O1 correspondant à la première sphère de coordination du cation dans la structure de type fluorine. Cette dernière, qui reste majoritaire par rapport aux deux autres, est également plus courte que la valeur attendue par DRX sur poudre et l'écart entre la valeur obtenue par DRX et EXAFS augmente avec la teneur en américium. De même que pour les résultats obtenus au seuil Am $L_{III}$, les autres distances sont, en tenant compte des incertitudes, en accord avec les valeurs calculées sur la base de résultats de DRX sur poudre.

### 3.2.4. Désordres et distorsions structuraux

#### 3.2.4.1. Seuil Am $L_{III}$

L'étude des spectres EXAFS indique que la structure de type fluorine est conservée à l'échelle locale autour des atomes d'américium (plus précisément de cations $Am^{+III}$) et ce, même pour les échantillons de teneurs Am/(U+Am) de 40 et 50 %mol dans lesquels des degrés d'oxydation moyens de l'uranium élevés pour ce type de structure, respectivement égaux à 4,6(1) et 4,7(1).

Les facteurs de Debye-Waller des sphères de coordination en oxygènes et en cations augmentent néanmoins avec la teneur en américium. Des lacunes sont également identifiées dans la première sphère de coordination des cations d'américium, à des taux moyens de 13(6) et 15(6) % pour des teneurs Am/(U+Am) respectives de 40 et 50 %mol. Les facteurs de corrélation des ajustements, deux fois plus élevé pour les deux échantillons à forte teneur en américium que pour celui à 7,5 %mol (0,017-0,018 comparé à 0,009), indiquent un moins bon accord entre les spectres expérimentaux et modélisés pour les teneurs en américium les plus élevées, ce qui pourrait également être le signe d'un désordre structural en augmentation avec la teneur en américium.

#### 3.2.4.2. Seuil U $L_{II}$

Au seuil U $L_{II}$, seul l'échantillon présentant une teneur Am/(U+Am) de 7,5 %mol conserve une structure locale en accord avec une structure de type fluorine. Les facteurs de Debye-Waller dans l'échantillon sont toutefois plus élevés que ceux du composé de référence $UO_2$, notamment dans le cas des premières sphères de coordination d'oxygène (U-O1) et de cation (U-An1). Ils semblent ainsi indiquer une structure locale autour de l'uranium plus désordonnée dans l'échantillon substitué que dans $UO_2$, ce qui est cohérent avec la présence de plusieurs cations de degré d'oxydation et de rayons ioniques différents ($U^{+IV}$ et $U^{+V}$ et même, indirectement, $Am^{+III}$) dans les échantillons. Concernant les composés à 40 et 50 %mol, la présence de distorsions dans la première sphère d'oxygène entraine une augmentation du désordre pour toutes les sphères prises en compte dans l'affinement (O1, U1 et O2).

#### 3.2.4.3. Comparaison Am $L_{III}$/U $L_{II}$

Les facteurs de Debye-Waller sont plus importants (notamment concernant la première sphère de coordination U/Am-O1) pour l'environnement local autour de l'uranium qu'autour de l'américium. Les valeurs obtenues sont toutes deux supérieures à celle d'un composé $UO_2$. Cette différence est causée par la présence de l'uranium à deux degrés d'oxydation, $U^{+IV}$ et $U^{+V}$, qui présentent probablement des environnements locaux légèrement différents. Sur la base de leurs rayons ioniques respectifs, les distances $U^{+IV}$-O1 sont en effet probablement plus longues que celles $U^{+V}$-O1. De même que pour les distances interatomiques, les facteurs de Debye-Waller de la première sphère de cations sont similaires autour de l'uranium et de l'américium.

Pour les composés à teneurs en américium élevées, l'augmentation du désordre constaté dans la première sphère de cations est vraisemblablement liée à la présence des clusters d'oxygène sous

forme de cuboctaèdres. Des résultats de diffraction de neutrons ont notamment mis en évidence que la présence de ce type de cluster génère un léger déplacement d'une partie des cations d'uranium dans le cas d'un composé $U_4O_9$ [190].

## 3.3. Étude complémentaire par spectroscopie Raman

Des informations structurales complémentaires ont été acquises par spectroscopie Raman réalisée avec des disques de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentant des teneurs Am/(U+Am) de 15 et 50 %mol. Les spectres ont été acquis dans les conditions présentées en Section 2.6 de l'Annexe I. Quelques jours avant les mesures, ces échantillons ont été recuits à 1373 K pendant 1 h sous Ar-$H_2$ (4 %mol), de manière à éliminer les défauts causés par l'auto-irradiation. Ce traitement ne permet toutefois pas d'empêcher la ré-oxydation des composés (présentée en Section 1 de ce chapitre) de se produire, une fois les échantillons de retour en conditions ambiantes.

### 3.3.1. Composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$

Un spectre caractéristique de ceux obtenus pour le composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ est présenté en Figure III-17. Trois bandes de vibration distinctes sont observées à 446(1), 551(3) et 1148(3) $cm^{-1}$. Un épaulement du côté des grands nombres d'onde est également noté sur la bande à 551(3) $cm^{-1}$, et correspond à une quatrième bande centrée vers 630-640 $cm^{-1}$.

D'après la littérature, le seul mode Raman autorisé par la théorie des groupes pour $UO_2$ de structure de type fluorine est le mode $T_{2g}$, attendu vers 445 $cm^{-1}$ [301–306]. La bande à 446(1) $cm^{-1}$ correspond donc vraisemblablement à ce mode de vibration. Deux bandes supplémentaires sont également généralement reportées pour des composés $UO_2$, vers 575 et 1150 $cm^{-1}$, respectivement attribuées aux modes 1LO (phonon longitudinal-optique) et à sa résonnance 2LO, pourtant théoriquement interdites en Raman pour $UO_2$ [68,304,307]. La bande observée à 1148(3) $cm^{-1}$ correspond probablement au mode 2LO. Le mode 1LO serait alors attendu vers 574 $cm^{-1}$, avec une intensité plus faible que celle de sa résonnance, mais la présence d'autres bandes intenses dans ce domaine de nombre d'onde empêche une identification précise de cette bande.

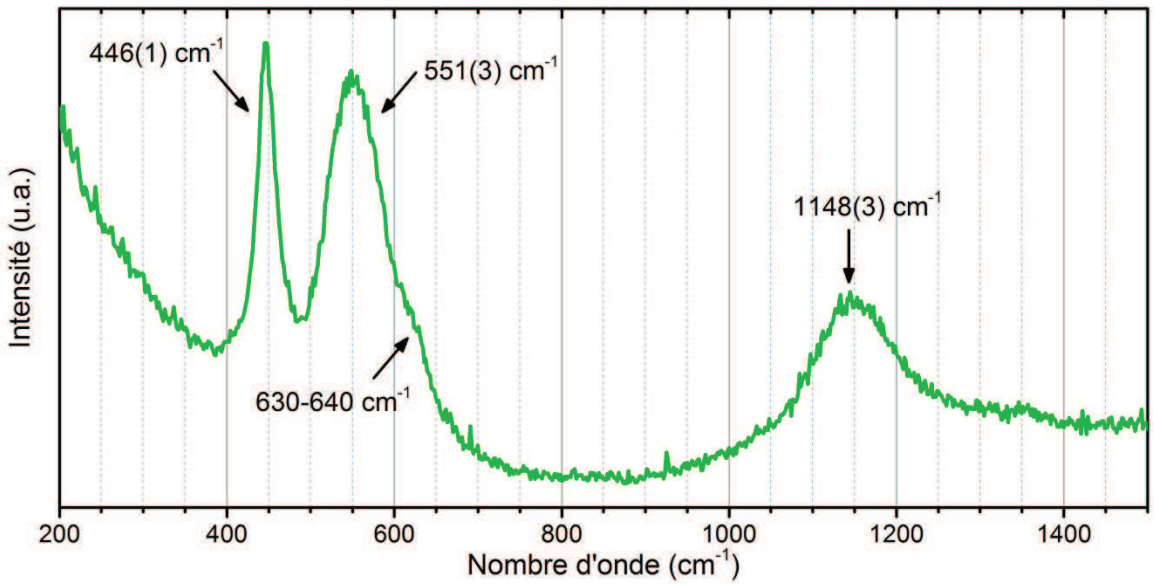


*Figure III-17. Spectre Raman du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$.*

Le spectre du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ peut également être comparé aux travaux de Desgranges *et al.* et Razdan et Shoesmith sur des composés $U_{1-x}Ln^{+III}_xO_{2\pm\delta}$, dans lesquels l'uranium est présent dans un état partiellement oxydé par rapport à $U^{+IV}$ [157,308]. En plus de la bande $T_{2g}$ observée vers 446(1) $cm^{-1}$, ces auteurs ont mis en évidence des bandes centrées à environ 530-540, 570 et 640 $cm^{-1}$, respectivement attribuées à la présence de lacunes d'oxygène, au mode 1LO et au mode $A_{1g}$ lié à la présence de clusters d'oxygène sous forme de cuboctaèdres [309] (tels que ceux décrits en Section 3.1.3 du Chapitre I). La bande observée à 551(3) $cm^{-1}$ est donc attribuable à la présence de lacunes d'oxygène et, plus précisément, au mode de vibration des liaisons M-O, M se trouvant au centre d'un cube d'oxygène présentant au moins une lacune. Le mode observé proche de 630-640 $cm^{-1}$ pourrait être le mode $A_{1g}$ lié à la présence de cuboctaèdres d'oxygène [309].

### 3.3.2. Composé $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$

La Figure III-18 présente deux spectres caractéristiques du composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$. Deux bandes intenses sont respectivement observées à 457(2) et 602(5) $cm^{-1}$, cette dernière présentant un épaulement vers les petits nombres d'onde, centré vers 530(10) $cm^{-1}$. Trois bandes moins intenses sont également présentes à 135(5), 155(5) et 320(5) $cm^{-1}$.

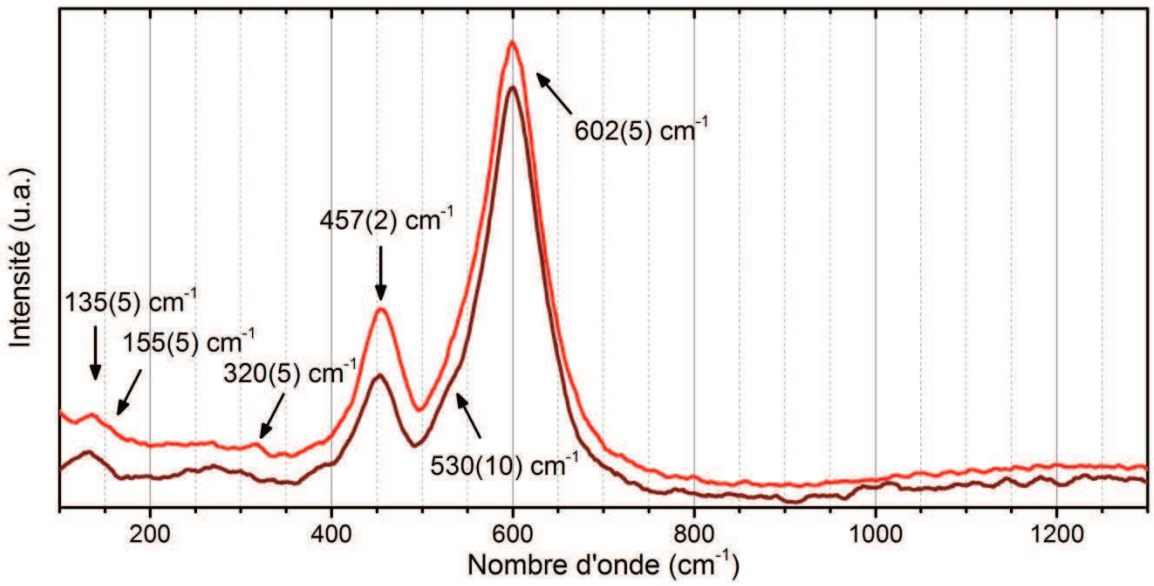


*Figure III-18. Spectres Raman du composé $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$.*

La bande à 455(5) $cm^{-1}$ correspond au mode de vibration $T_{2g}$ qui se trouve décalé d'une dizaine de $cm^{-1}$ par rapport à la position habituelle pour un composé $UO_2$ et aussi observée pour le composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ (446(1) $cm^{-1}$). Cette différence s'explique probablement par la présence en quantité importante de cations différents de $U^{+IV}$ ($Am^{+III}$, $U^{+V}$, voire $U^{+VI}$) modifiant la fréquence moyenne du tenseur de la liaison An-O. Contrairement au cas précédent, le mode de vibration 2LO vers 1150 $cm^{-1}$ est absent. La présence d'une bande 1LO entre 550 et 600 $cm^{-1}$ est par conséquent improbable. Malgré un décalage d'environ 30 $cm^{-1}$ par rapport aux composés analogues $U_{1-x}Ln^{+III}{}_xO_{2\pm\delta}$ [68,157,308,309] et $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$, la bande principale à 602(5) $cm^{-1}$ est vraisemblablement liée à la présence de clusters d'oxygène sous forme de cuboctaèdres (mode de vibration $A_{1g}$). La présence de ce type de clusters est par ailleurs confirmée par la mise en évidence de bandes de faibles intensités à 135(5)-155(5) et 320(5) $cm^{-1}$. Celles-ci correspondent vraisemblablement aux bandes observées à 155 et 315 $cm^{-1}$ dans des échantillons de type $UO_{2+\delta}$ avec $\delta > 0,15$, pour lesquelles elles ont été identifiées comme des signatures de distorsions du sous-réseau d'oxygène de type $U_4O_9$ [68]. L'épaulement de la bande à 602(5) $cm^{-1}$ centré à 530(10) $cm^{-1}$ correspond probablement à la bande observée à 550(5) $cm^{-1}$ pour le composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ et est donc liée à la présence de lacunes dans le sous-réseau d'oxygène.

Il est à noter que les variations relatives d'intensités entre les bandes à 530(10) $cm^{-1}$ (lacunes d'oxygène) et 602(5) $cm^{-1}$ (cuboctaèdres) ne traduisent pas nécessairement une évolution quantitative entre les éléments de symétrie associés. L'augmentation relative de l'intensité du mode $A_{1g}$ par rapport à celle du mode $T_{2g}$ avec la teneur en américium indique, au contraire, une augmentation significative de la teneur en clusters d'oxygène sous forme de cuboctaèdres par rapport aux motifs cubiques d'oxygène présents dans une structure de type fluorine [68].

## 3.4. Distorsions du sous-réseau d'oxygène

Les études par EXAFS de Prieur *et al.* sur des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentant des teneurs Am/(U+Am) de 10, 15 et 20 %mol ont mis en évidence la conservation d'une organisation structurale proche de celle d'une structure de type fluorine et ce, en dépit des différences de degrés d'oxydation des cations ($U^{+IV}$, $U^{+V}$, $Am^{+III}$) [25,29,33]. Les résultats présentés dans cette section pour un composé à 7,5 %mol sont en accord avec ces données. Les seules conséquences structurales identifiées de cette répartition des charges cationiques sont des variations de distances dans la première sphère d'oxygènes autour des cations (allongement des distances moyennes Am-O1 et raccourcissement des distances moyennes U-O1), ainsi qu'une augmentation des facteurs de Debye-Waller de cette sphère de coordination par rapport à un composé $UO_2$. Celle-ci est plus importante autour des cations d'uranium, du fait du degré d'oxydation mixte de l'uranium (+IV/+V) et ainsi de la présence de cations de degrés d'oxydation différents vraisemblablement à l'origine de distances $U^{+IV}$-O1 et $U^{+V}$-O1 légèrement différentes. Aucune évolution significative des distances U-O1 et Am-O1 avec la teneur en américium n'est par ailleurs notée. Ces conséquences semblent ainsi principalement liées aux différences de rayons ioniques, et donc aux degrés d'oxydation des cations.

Dans les composés $An^{+IV}O_2$ (ou plus généralement $M^{+IV}O_2$ de structure de type fluorine), la substitution d'une partie des cations $An^{+IV}$ par des cations de degrés d'oxydation +III (cas des oxydes sous-stœchiométriques en oxygène d'américium $AmO_{2-\delta}$) ou +V (cas des oxydes d'uranium sur-stœchiométriques en oxygène $UO_{2+\delta}$) ont des impacts directs sur le sous-réseau d'oxygène. Dans le premier cas, des lacunes d'oxygène apparaissent et se réarrangent à partir d'un certain taux pour donner lieu à une surstructure *Ia*-3 [55,120,121,124,143]. Dans le second cas, l'addition d'anions oxygènes en positions interstitielles génère des distances U-O supplémentaires et des distorsions du sous-réseau [65,107,109,172,188,190].

Pour les oxydes mixtes d'uranium-américium de teneurs Am/(U+Am) jusqu'à 20 %mol, la présence conjuguée de cations $Am^{+III}$ et $U^{+V}$ ne semble pas, d'après les résultats d'EXAFS ou de DRX sur poudre, donner lieu à ce type de défauts en quantités importantes. De plus, les autres sphères de coordination, et notamment la première sphère de cations ne sont pas affectées par la distribution de charges, des distances U-An1 et Am-An1 proches étant mises en évidence. La légère déformation du sous-réseau d'oxygène (distances U-O1 et Am-O1) reste donc sans effet sur le sous-réseau cationique, beaucoup plus stable. Sur la base de ces seuls résultats, la présence de clusters associant $U^{+V}$ et $Am^{+III}$ permettrait de compenser les variations de distances An-O1 sans provoquer l'apparition des défauts observés respectivement dans les composés sur- et sous-stœchiométriques en oxygène. Les résultats de spectroscopie Raman mettent cependant en évidence la présence de lacunes dans le sous-réseau d'oxygène, voire même de réarrangements de type cuboctaèdres pour un composé de teneur Am/(U+Am) de 15 %mol. Ces défauts n'étant pas observés par EXAFS, leurs teneurs respectives dans la structure sont probablement faibles. L'intensité des bandes observées par spectroscopie Raman n'est en effet pas forcément proportionnelle à la teneur de l'élément de symétrie considéré dans l'échantillon, contrairement à l'EXAFS. L'observation par Raman et non par EXAFS de ce type de défauts suggéreraient ainsi la présence de ce type de défauts à des taux particulièrement

faibles. Leur présence de ces défauts serait par ailleurs en désaccord avec la formation de clusters $Am^{+III}$-$U^{+V}$, qui ne les engendreraient pas. Les résultats obtenus par spectroscopie Raman suggèrent ainsi que si des clusters associant $Am^{+III}$ et lacunes d'oxygène d'une part, et $U^{+V}$ (voire $U^{+IV}$) pourraient effectivement être présents, ils ne le seraient qu'à de faibles teneurs.

Pour des teneurs en américium plus importantes (teneurs Am/(U+Am) de 40 et 50 %mol), les résultats d'EXAFS indiquent clairement la présence de clusters d'oxygène sous forme de cuboctaèdres dans la structure locale des cations d'uranium, ainsi que des lacunes dans le sous-réseau d'oxygène autour des cations d'américium. Ces résultats sont ainsi, d'un point de vue qualitatif, en accord avec ceux de spectroscopie Raman, mais également d'un point de vue quantitatif, l'évolution relative des intensités des bandes Raman correspondant aux motifs cubiques et cuboctaédriques du sous-réseau d'oxygène suggérant que le rapport de la teneur en cuboctaèdres sur celle en motifs $MO_8$ (structure de type fluorine) est plus élevé dans le composé à 50 %mol que dans celui à 15 %mol. Le taux important de lacunes autour des cations d'américium (de l'ordre de 15(6) %) et de cuboctaèdres autour des cations d'uranium entraine une augmentation du désordre du sous-réseau cationique qui reste cependant celui d'une structure de type fluorine. Ces résultats démontrent donc la capacité d'accommodation des défauts de cette dernière, et laisse présager d'une excellente résistance à l'(auto-)irradiation [310].

# 4. Conclusion du Chapitre III

La structure de type fluorine dans laquelle cristallisent les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ est connue pour s'accommoder de la présence, dans le sous réseau cubique faces centrées, de cations de degrés d'oxydation et rayons ioniques différents, ainsi que de variations de la teneur en oxygène dans le sous-réseau cubique simple. Ces variations peuvent toutefois entrainer des modifications et des distorsions par rapport à une structure sans défaut telle que celle du composé de référence $UO_2$. L'étude de ces effets dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ a été réalisée en combinant plusieurs méthodes de caractérisation.

Les mesures ont dans un premier temps été focalisées sur l'influence des ratios O/M des composés et de leur évolution avec les conditions de mesure. La plupart des moyens de caractérisation impose de travailler en conditions ambiantes (300 K, 0,2 atm($O_2$)), c'est-à-dire dans des conditions éloignées de celles de synthèse des composés, typiquement réalisées à haute température sous atmosphère réductrice voire neutre. Cette différence est à l'origine, dès la fin d'un traitement thermique de frittage ou de recuit, d'une oxydation des composés, mise en évidence par DRX sur poudre via la diminution des paramètres de maille des phases en présence. Les teneurs élevées en américium permettant d'augmenter la fraction molaire de cations au degré d'oxydation +III et, par conséquent, la sous-stœchiométrie en oxygène du composé, l'amplitude de cette oxydation augmente avec la teneur en américium. Une fois ce phénomène terminé, les phases subissent une dilatation structurale causée par les effets de l'auto-irradiation. L'état des composés après oxydation a pu être décrit sur la base de résultats de XANES qui révèlent, pour des teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol, une répartition des charges cationiques qui suit le même schéma que celui identifié pour des teneurs allant de 10 à 20 %mol [29,30,33]. L'américium est ainsi uniquement présent en tant qu'$Am^{+III}$, tandis que l'uranium est partiellement oxydé par rapport à $U^{+IV}$. Si cette répartition des charges entraine, pour des teneurs inférieures ou égales à 20 %mol, des ratios O/(U+Am) proches de 2,00(1), avec des fractions molaires en $Am^{+III}$ et $U^{+V}$ similaires, les composés de teneurs en américium plus élevées sont sous-stœchiométriques en oxygène, le degré d'oxydation de l'uranium ne permettant plus de compenser les 40 ou 50 %mol d'$Am^{+III}$ présents dans la structure.

La très grande capacité d'accommodation de la structure de type fluorine permet sa conservation malgré l'introduction de cations de degrés d'oxydation et de rayons ioniques différents, ce qui a été mis en évidence par DRX sur poudre. Cette méthode étant cependant quasi-uniquement sensible au sous-réseau cationique, la stabilité constatée concerne uniquement ce dernier. Des mesures par EXAFS et spectroscopie Raman ont apporté des informations additionnelles sur l'état du sous-réseau d'oxygène. Des lacunes d'oxygène ainsi que des clusters d'oxygène sous forme de cuboctaèdres (retrouvés dans les composés $U_4O_9$ et $U_3O_7$ par exemple) sont ainsi observés, respectivement autour des cations d'américium et d'uranium des composés $U_{0,5}Am_{0,5}O_{1,93(1)}$ et, dans une moindre mesure, $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2,00(1)}$. La présence de l'américium en substitution de l'uranium provoque donc la cohabitation de ces deux types de défauts qui sont habituellement rencontrés dans des composés $MO_2$ soit sous-, soit sur-stœchiométrique en oxygène. Ces résultats ne permettent cependant pas de donner des informations plus détaillées quant à l'organisation de ces défauts dans la structure, et d'un

possible arrangement à longue distance des cuboctaèdres et/ou des lacunes d'oxygènes. Sur le même principe, la présence de clusters associant $U^{+V}$ et $Am^{+III}$ semble en contradiction avec la présence de cuboctaèdres, dont la stabilisation requiert une majorité de cations de degrés d'oxydation +V. Une répartition non aléatoire des cations en fonction de leur degré d'oxydation ne peut toutefois pas être exclue, et justifierait même la présence de ces deux types de défauts dans la même structure. De plus, ces résultats restent limités d'un point de vue quantitatif, puisque des incertitudes importantes restent associées aux taux de lacunes d'oxygène autour des cations d'américium déterminés par EXAFS, tandis que la faible sensibilité de l'EXAFS aux atomes légers tels que l'oxygène ne permet pas d'estimer le taux de cuboctaèdres présents dans les composés à fortes teneurs en américium. Les résultats obtenus par spectroscopie Raman et par EXAFS s'accordent toutefois logiquement sur l'augmentation du taux de défauts ou distorsions dans le sous-réseau d'oxygène avec la teneur en américium.

Le taux de substitution de l'uranium par l'américium a également des conséquences sur le l'évolution structurale des composés durant leur oxydation. Pour des teneurs Am/(U+Am) de 30 à 50 %mol, l'oxydation se déroule notamment via la transition isostructurale d'une première phase de structure de type fluorine, réduite, vers une seconde, oxydée. Pour les teneurs plus élevées, une phase intermédiaire positionnée entre les phases réduite et oxydée est également stabilisée. Ces résultats suggèrent la présence d'une lacune de miscibilité dans le système U-Am-O, comme c'est le cas dans le système U-Pu-O. Les différences de répartition de charges constatées entre les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ et $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$ laissent toutefois présager l'existence de différences entre les diagrammes de phase ternaires U-Am-O et U-Pu-O, et donc de variations importantes associées au domaine d'existence de cette probable lacune.

# CHAPITRE IV : STABILITÉ DES COMPOSÉS EN TEMPÉRATURE

Au cours de leur fabrication et de leur irradiation en réacteur, les CCAm subissent des traitements thermiques à des températures élevées auxquelles très peu de données expérimentales ou modélisées existent concernant la stabilité des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Cette stabilité a donc été évaluée via des mesures de DRX-HT sur des composés à teneurs en américium élevées en conditions réductrices, de manière à mettre en évidence la présence probable d'une lacune de miscibilité dans le système U-Am-O. Des mesures de pressions de vapeur à haute température par spectrométrie de masse en cellule de Knudsen sont également présentées et comparées aux résultats obtenus pour des oxydes d'actinides proches ($UO_{2\pm\delta}$, $AmO_{2-\delta}$, $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$, $Pu_{1-x}Am_xO_{2-\delta}$…). Ces données sont finalement comparées à celles obtenues à partir d'un modèle thermodynamique récemment développé sur la base des systèmes binaires U-O, Am-O et U-Am ainsi que des données expérimentales disponibles sur les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.

## 1. Stabilité structurale en température par DRX-HT

Comme présenté en Section 2.1.4.2 du Chapitre I, de nombreux systèmes binaires et ternaires d'oxydes d'actinides et/ou de lanthanides possédant un domaine sous-stœchiométrique en oxygène de type $MO_{2-\delta}$ comportent une lacune de miscibilité se présentant sous la forme d'un domaine de coexistence de deux phases $MO_{2-\delta}$ isostructurales de ratios O/M différents [63,110,112,133,146–157,311]. Comme cela a été introduit précédemment, l'existence d'une telle lacune dans le système ternaire U-Am-O est suspectée, du fait notamment des similarités entre les systèmes Am-O et Pu-O [110]. En effet, la lacune de miscibilité présente dans le diagramme de phase Pu-O est responsable de l'existence d'une lacune de miscibilité dans le diagramme de phase U-Pu-O reportée expérimentalement et en accord avec les modélisations thermodynamiques de ce système [63,146–155]. Aucune preuve expérimentale de l'existence ou de l'absence d'une telle lacune n'a toutefois été apportée dans le cas du système U-Am-O. Afin de conclure sur son existence, des mesures par DRX-HT sur poudre et sous atmosphère contrôlée ont été menées, cette méthode s'étant avérée particulièrement efficace pour caractériser la lacune existant dans le cas du système U-Pu-O, et notamment dans la détermination de températures critiques (c'est-à-dire, de démixtion) [151,153,155].

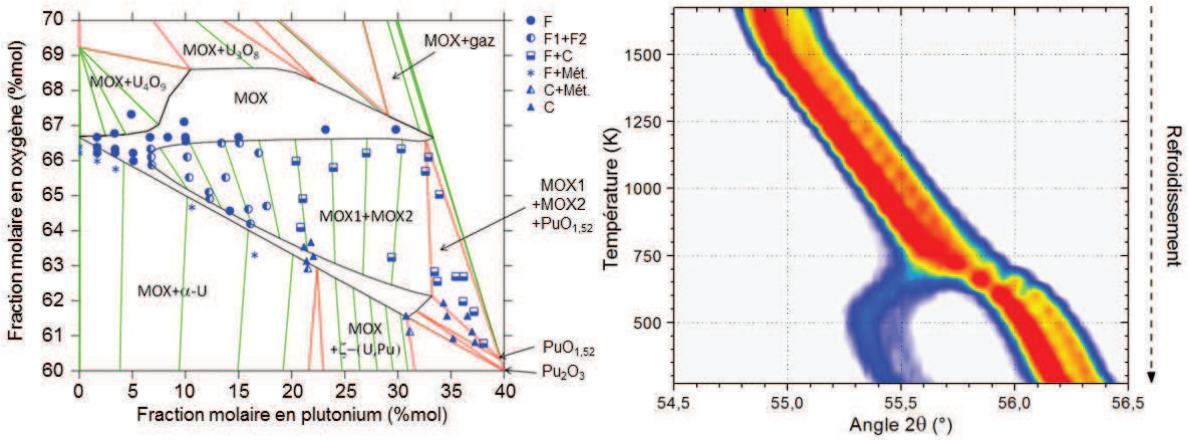


*Figure IV-1. Extrait du diagramme de phase ternaire U-Pu-O à 473 K selon Guéneau et al. [63] mettant en évidence la lacune de miscibilité « F1+F2 » ou « MOX1+MOX2 » (F ou MOX : phase fluorine, C : $Pu_2O_3$ de type C, Mét. : phase métallique), à gauche, et mise en évidence expérimentale de la démixtion de la phase $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-\delta}$ en deux phases $U_{1-x}Pu_xO_{2-\delta}$ lors de la traversée de la lacune par DRX-HT telle que reportée par Truphémus et al. [151,312].*

## 1.1. Conditions expérimentales

### 1.1.1. Cycles thermiques et enregistrement des diagrammes de DRX

Les mesures de DRX-HT sur poudre ont été réalisées dans les conditions décrites en Section 2.4 de l'Annexe I sur des échantillons présentant des teneurs Am/(U+Am) de 50, 60 et 70 %mol. Pour cette série d'analyses, la pression partielle en $O_2$ a été mesurée et ajustée à l'aide d'une pompe-jauge *Gen'Air*. Les valeurs indiquées dans la suite de cette section sont celles données par la jauge à 1073 K.

Le cycle thermique utilisé pour la recherche d'une lacune de miscibilité dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 50, 60 et 70 %mol consiste en un recuit à une température supérieure à 1700 K pendant quelques heures suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante au cours duquel des mesures de DRX sont réalisées. Chaque diagramme est collecté en 25 min dans le domaine angulaire 25-140° 2θ lors de paliers isothermes séparés d'intervalles de température compris entre 50 et 100 K. Ces cycles ont été effectués sous des atmosphères d'He-$H_2$ (5 %mol) sec (pour une pression partielle en $O_2$ proche de $4 \cdot 10^{-29}$ atm) ou avec ajout d'oxygène pour des pressions partielles en $O_2$ de $10^{-26}$ atm et $10^{-24}$ atm, respectivement pour les échantillons présentant des teneurs Am/(U+Am) de 50 %mol, d'une part, et de 60 et 70 %mol d'autre part.

### 1.1.2. Recuit initial des échantillons

Les études réalisées sur la stabilité des composés en température par DRX-HT sur poudre comportent en début de cycle un traitement thermique de recuit. Celui-ci est typiquement composé d'une montée en température à une vitesse proche de 1 $K \cdot s^{-1}$ jusqu'à une température supérieure à 1700 K suivie d'un palier isotherme de quelques heures. Ce recuit permet à la fois de réduire le

composé et d'éliminer les défauts générés par auto-irradiation [255,261]. L'évolution lors de la montée en température d'un pic de diffraction du composé peut-être suivie via l'enregistrement d'extraits de diagramme sur un domaine angulaire de 3° 2θ toutes les 20 s. Un exemple de ce suivi est présenté en Figure IV-2 (gauche) pour un composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2-\delta}$, sous $4 \cdot 10^{-29}$ atm($O_2$).

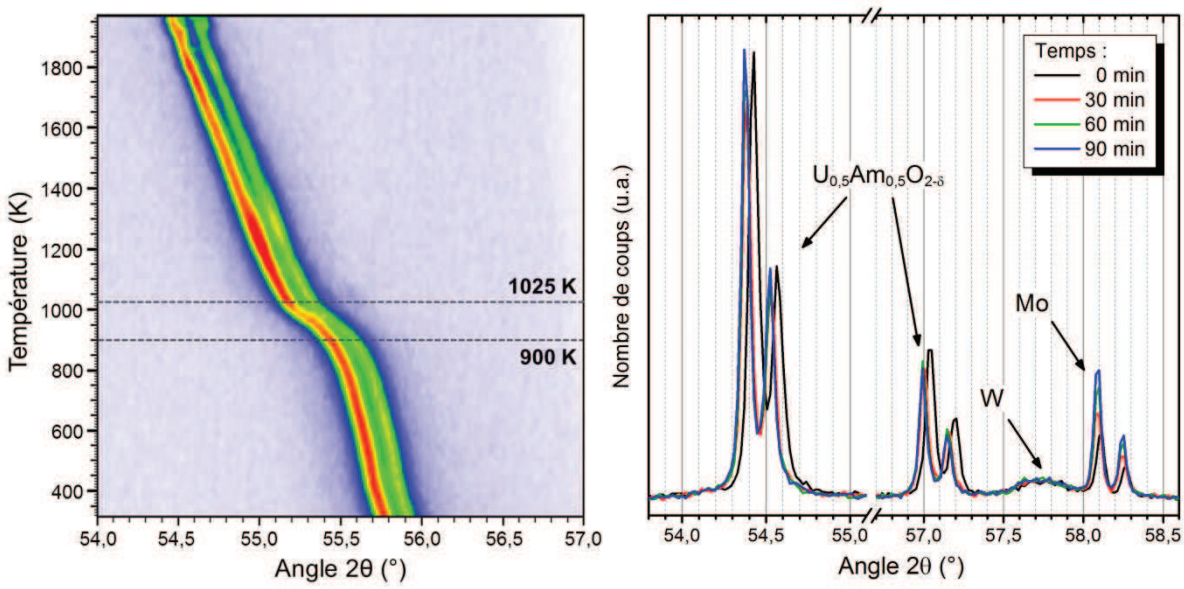


*Figure IV-2. Carte d'iso-intensité des diagrammes de DRX sur poudre centrée sur le pic (311) d'$U_{0,5}Am_{0,5}O_{2-\delta}$ lors de la montée en température (1 K·s$^{-1}$) sous $4 \cdot 10^{-29}$ atm($O_2$), à gauche, et extrait des diffractogrammes enregistrés au cours du palier à 1970 K, à droite. Les pics (200) des structures Im-3m du molybdène (porte-échantillon) et du tungstène (poudre utilisée pour l'étalonnage de la température) sont également visibles.*

Le déplacement des pics de la solution solide vers les petits angles correspond à une augmentation du paramètre de maille. Ce déplacement est régulier et continu, exception faite du domaine de température compris entre environ 900 et 1025 K, dans lequel le paramètre de maille augmente rapidement. Parmi les trois phénomènes pouvant faire varier le paramètre de maille, à savoir la dilatation thermique, la réduction du composé et l'élimination des défauts générés par auto-irradiation, seuls les deux premiers provoquent une augmentation du paramètre de maille. La dilatation thermique étant responsable d'une augmentation du paramètre de maille quasi constante sur le domaine de température considéré pour les dioxydes d'actinides [204–206], elle est la principale composante de l'évolution quasi linéaire observée de la température ambiante à la température maximale. La dilatation plus rapide entre 900 et 1025 K est donc causée par la réduction du composé. Aucune contraction de volume due à l'élimination des dégâts d'auto-irradiation n'est observée lors de la montée en température, qui atteint et dépasse pourtant celles identifiées pour ce phénomène (1373 K) [255]. Cette diminution de volume est vraisemblablement compensée par la dilatation globale du composé, notamment lors de sa réduction. Le processus mis en jeu lors de la réduction (diffusion dans le sous-réseau anionique) permet en effet également l'élimination d'une part importante des défauts générés par auto-irradiation dans les oxydes d'actinides [260,261]. Tout au

long de la montée en température, une seule phase fluorine est observée indiquant que le composé reste monophasé au cours de ce traitement thermique.

Pour ce composé, une fois le palier à 1970 K atteint, les positions des pics se stabilisent au bout d'environ trente minutes, comme le montre la Figure IV-2 (droite). Le plateau isotherme de quelques heures utilisé est donc suffisant pour amener le composé à un état proche de l'équilibre thermodynamique. Il est à noter que la Figure IV-2 met également en évidence une diminution relative de l'intensité des pics correspondant à la solution solide par rapport à ceux au molybdène (porte-échantillon). Cette évolution peut être expliquée par un phénomène de frittage de la poudre augmentant la densité des particules la composant et diminuant ainsi la surface de l'échantillon. À ce phénomène pourrait s'ajouter la sublimation partielle de l'échantillon, également responsable du volume d'échantillon disponible pour interagir avec les rayons X, notamment si des zones de faible épaisseur existent dans la couche d'échantillon déposée sur le ruban.

## 1.2. Recherche d'une lacune de miscibilité

### 1.2.1. Évolution des diffractogrammes au cours du refroidissement

Les diagrammes enregistrés au cours des cycles de refroidissement sous deux atmosphères différentes sont présentés en Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5 pour les échantillons présentant des teneurs Am/(U+Am) respectives de 50, 60 et 70 %mol. Les cartes d'iso-intensité mettent en évidence le fait qu'aucune démixtion de la phase principale de type fluorine en deux phases nettement distinctes n'est observée et ceci, quelles que soient la teneur en américium ou la pression partielle en $O_{2(g)}$. Les échantillons d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ne se comportent donc pas comme ceux d'$U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$, pour lesquels une démixtion est observée dans les mêmes conditions expérimentales (Figure IV-1), les pics de diffraction des deux phases formées étant séparés d'au moins 0,5° 2θ autour de 55° 2θ (pour une différence de paramètre de maille associée supérieure à 0,06 Å), [151,155]. D'une manière générale, l'évolution avec la température de la position des pics de diffraction représentés en Figure IV-3, Figure IV-4 et Figure IV-5 est continue et régulière, comme le mettent en évidence les droites tracées en pointillés. Cette évolution sera par ailleurs confirmée lors de l'étude des paramètres de mailles correspondants, en Section 1.2.3 de ce chapitre. Le composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2-\delta}$ étudié sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$) fait toutefois figure d'exception. Une rupture de pente apparait en effet entre 1200 et 800 K. La position à basse température (≤ 700 K) du pic de diffraction (311) est ainsi décalée de 0,2° 2θ par rapport à celle attendue sur la base de sa position à haute température (≥ 1300 K) (et réciproquement). Une contribution de la déformation en température du porte-échantillon peut par ailleurs être considérée comme négligeable, les pics de diffraction du molybdène ne présentant pas une telle anomalie. Des mesures focalisées sur cette singularité sont présentées en Section 1.2.4 de ce chapitre.

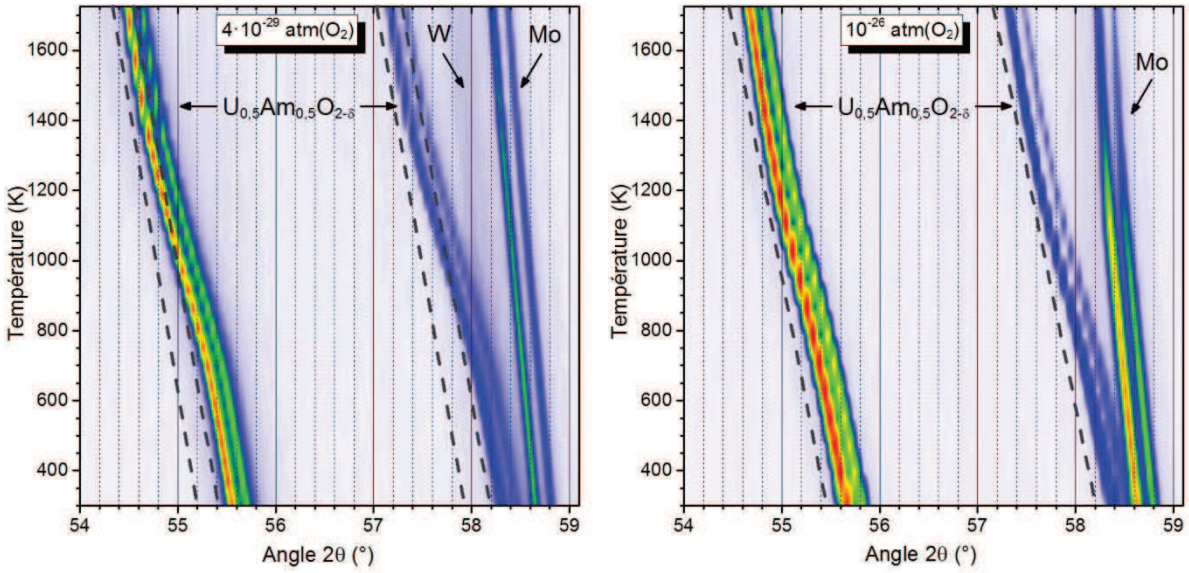


*Figure IV-3. Cartes d'iso-intensité des diagrammes de DRX sur poudre du composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$ focalisées sur les pics (311) et (222) de la structure Fm-3m, sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$), à gauche, et $10^{-26}$ atm($O_2$), à droite. Les pics (200) des structures Im-3m du molybdène (porte-échantillon) et du tungstène (poudre utilisée pour l'étalonnage de la température) sont également visibles.*

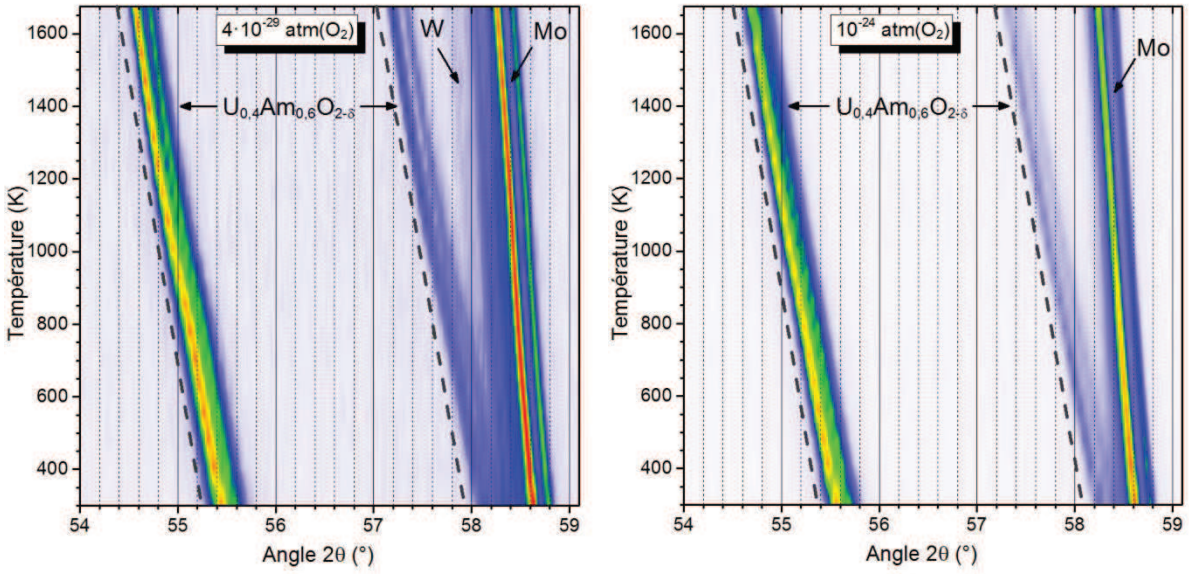


*Figure IV-4. Cartes d'iso-intensité des diagrammes de DRX sur poudre du composé $U_{0,4}Am_{0,6}O_{2\pm\delta}$ focalisées sur les pics (311) et (222) de la structure Fm-3m, sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$) à gauche, et $10^{-26}$ atm($O_2$), à droite. Le pic (200) de la structure Im-3m du molybdène (porte-échantillon) est également visible.*

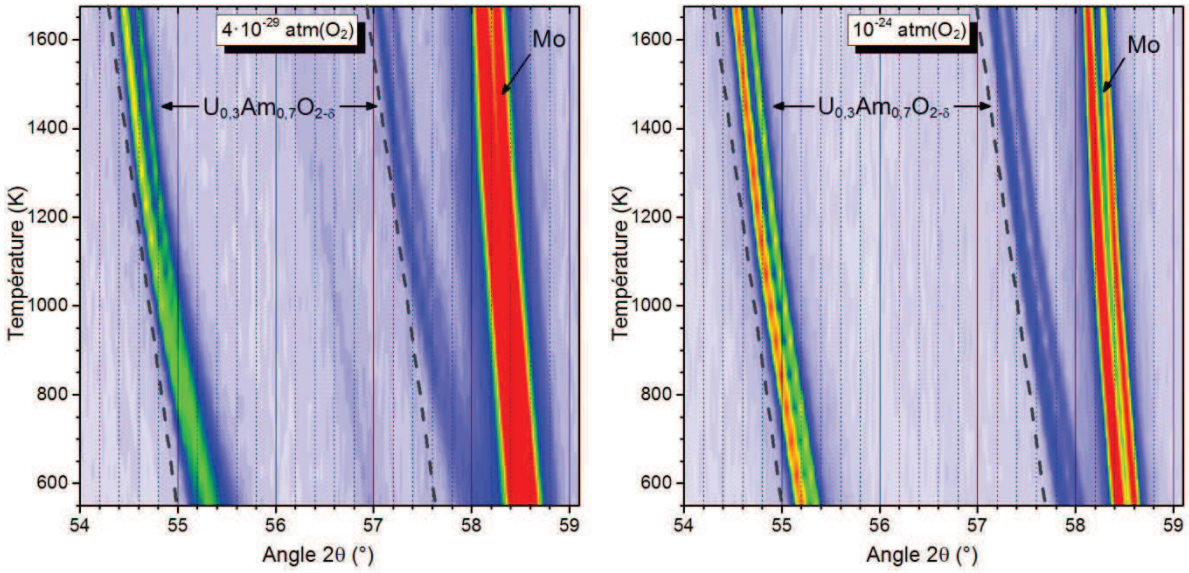


*Figure IV-5. Cartes d'iso-intensité des diagrammes de DRX sur poudre du composé $U_{0,3}Am_{0,7}O_{2\pm\delta}$ focalisées sur les pics (311) et (222) de la structure Fm-3m, sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$), à gauche, et $10^{-26}$ atm($O_2$), à droite. Le pic (200) de la structure Im-3m du molybdène (porte-échantillon) est également visible.*

Pour les mesures réalisées sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$), le profil des pics, présenté en Figure IV-6, évolue lors du refroidissement. Un élargissement dont l'amplitude augmente avec la teneur en américium est en effet mis en évidence. Il demeure ainsi faible pour l'échantillon à 50 %mol, mais provoque une diminution de plus de moitié de la hauteur de pic de diffraction associé à l'échantillon à 70 %mol, qui semble comporter au moins trois phases de structure de type fluorine à 300 K. Un tel phénomène n'est pas observé dans le cas des mesures réalisées sous des pressions partielles en $O_2$ plus élevées ($10^{-26}$ ou $10^{-24}$ atm).

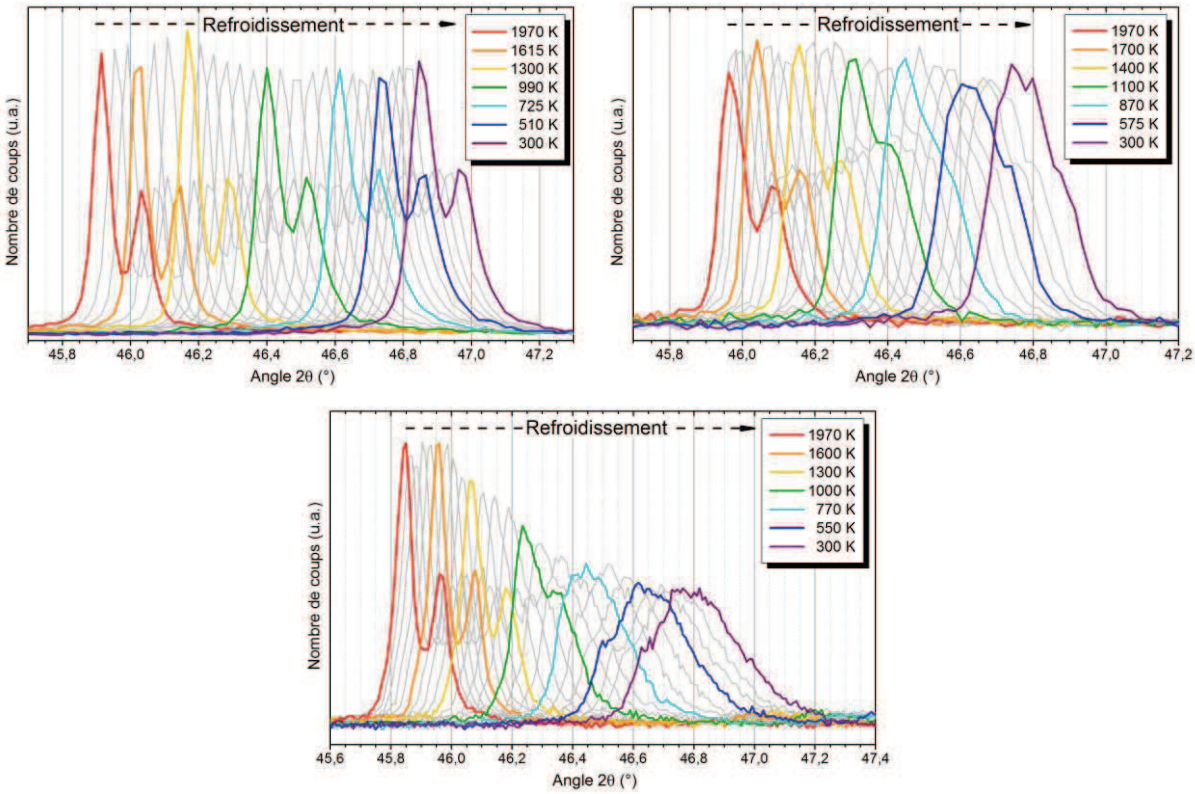


*Figure IV-6. Extraits des diagrammes de DRX sur poudre enregistrés au cours du refroidissement sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$) sur les échantillons présentant des teneurs Am/(U+Am) de 50, 60 et 70 %mol respectivement en haut à gauche, en haut à droite et en bas.*

### 1.2.2. Particularités de l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 70 %mol

L'étude sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$) de l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 70 %mol met de plus en évidence deux singularités par rapports aux échantillons de teneurs de 50 et 60 %mol.

La premières est l'apparition de pics correspondant à une phase $Am_2O_3$ de type A (de structure trigonale et de groupe d'espace *P*-3*m*1). Le pic (101), le plus intense de cette phase, est présent vers 30,5° 2θ dès le début du palier de réduction à 1970 K. L'intensité de ce pic augmente ensuite au début du refroidissement, et deux pics supplémentaires apparaissent (proches de 26,5 et 29,5° 2θ), visibles en Figure IV-7. L'intensité de ces pics continue d'augmenter jusqu'à 1300 K puis se stabilise dans la suite du refroidissement.

La seconde particularité est la diminution, au cours du palier de réduction à 1970 K, de l'intensité des pics de la phase $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ concomitante avec une augmentation de celle des pics du molybdène du porte-échantillon. Dans le même temps, le pic correspondant à la phase $Am_2O_3$ de type A ne présente pas d'évolution significative d'intensité. Un tel comportement indique vraisemblablement une perte de matière de l'échantillon par vaporisation. La quantité d'échantillon masquant le porte-échantillon diminuant, le volume du ruban en molybdène en interaction avec les rayons X augmente, d'où une intensité plus élevée des pics correspondants. Cette observation est en

accord avec la perte de masse de l'échantillon (déterminée par pesée avant et après mesures) constatée à la fin du cycle thermique, qui est en effet nettement supérieure à celles constatées dans le cas des teneurs en américium plus faibles ou des atmosphères plus oxydantes.

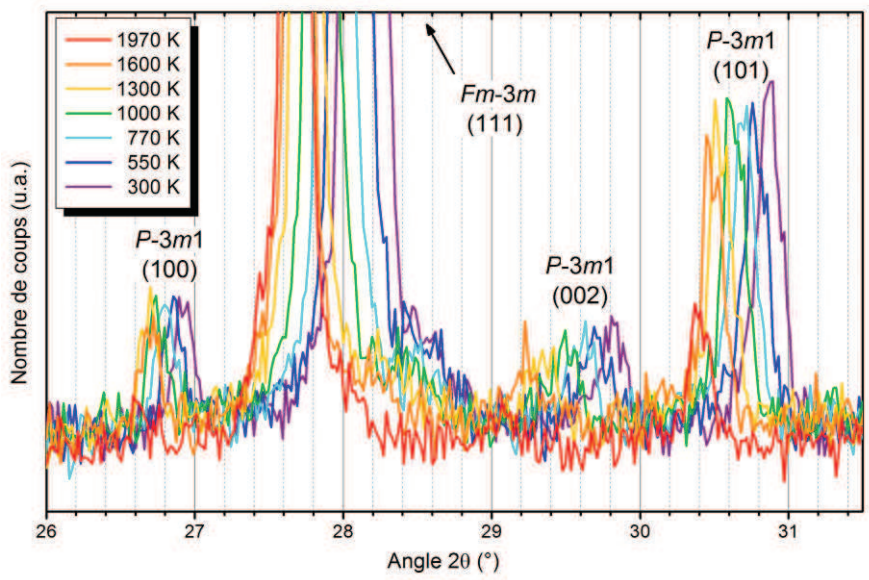


*Figure IV-7. Extraits des diagrammes de DRX sur poudre enregistrés au cours du refroidissement sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$) sur l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 70 %mol mettant en évidence la présence de trois pics indiquant la présence d'une phase $Am_2O_3$ de type A de groupe d'espace P-3m1.*

### 1.2.3. Affinements des diffractogrammes

L'analyse graphique des diffractogrammes ayant révélé la présence probable de plusieurs phases dans les échantillons dans certaines conditions expérimentales, les affinements des diagrammes initiaux (haute température) et finaux (300 K) ont été systématiquement réalisés avec une et deux phases de structure de type fluorine afin de sélectionner le résultat le plus en accord avec la mesure. Les résultats obtenus sont présentée en Figure IV-8, Figure IV-9, Figure IV-10 et dans le Tableau IV-1. Cette méthode n'a cependant pas pu être appliquée aux diagrammes enregistrés à température ambiante sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$) sur l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 70 %mol, du fait de la présence d'au moins trois phases de type fluorine de paramètres de maille très proches.

Les résultats de cette analyse indiquent qu'un affinement réalisé avec deux phases ne donne des résultats acceptables que dans un seul cas : celui du au diagramme de l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 60 %mol collecté à température ambiante après refroidissement sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$). À l'exception de celui de l'échantillon à 70 %mol à température ambiante après refroidissement sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$), les autres diffractogrammes peuvent être affinés avec une seule phase de structure de type fluorine et ce, malgré l'élargissement des pics constaté lors du refroidissement, notamment pour le composé à 50 %mol.

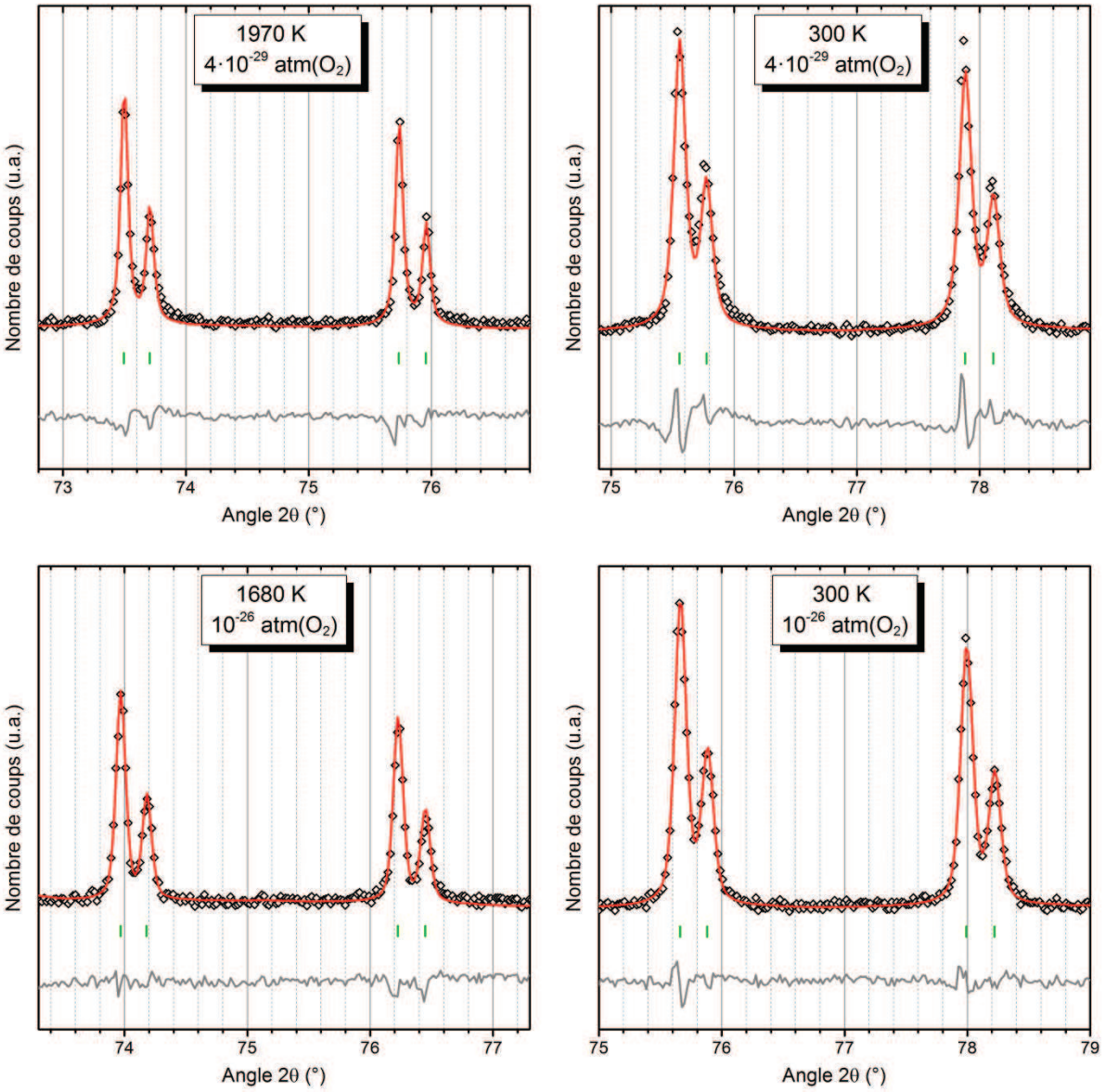


*Figure IV-8. Résultats des affinements pour l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 50 %mol à haute température (début du cycle de refroidissement), à gauche, et à basse température (fin du cycle), à droite, sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$), en haut, et $10^{-26}$ atm($O_2$), en bas (◇ : données expérimentales, ▬ : données affinés, | : positions des pics de diffraction, ▬ : différence entre données expérimentales et affinées).*

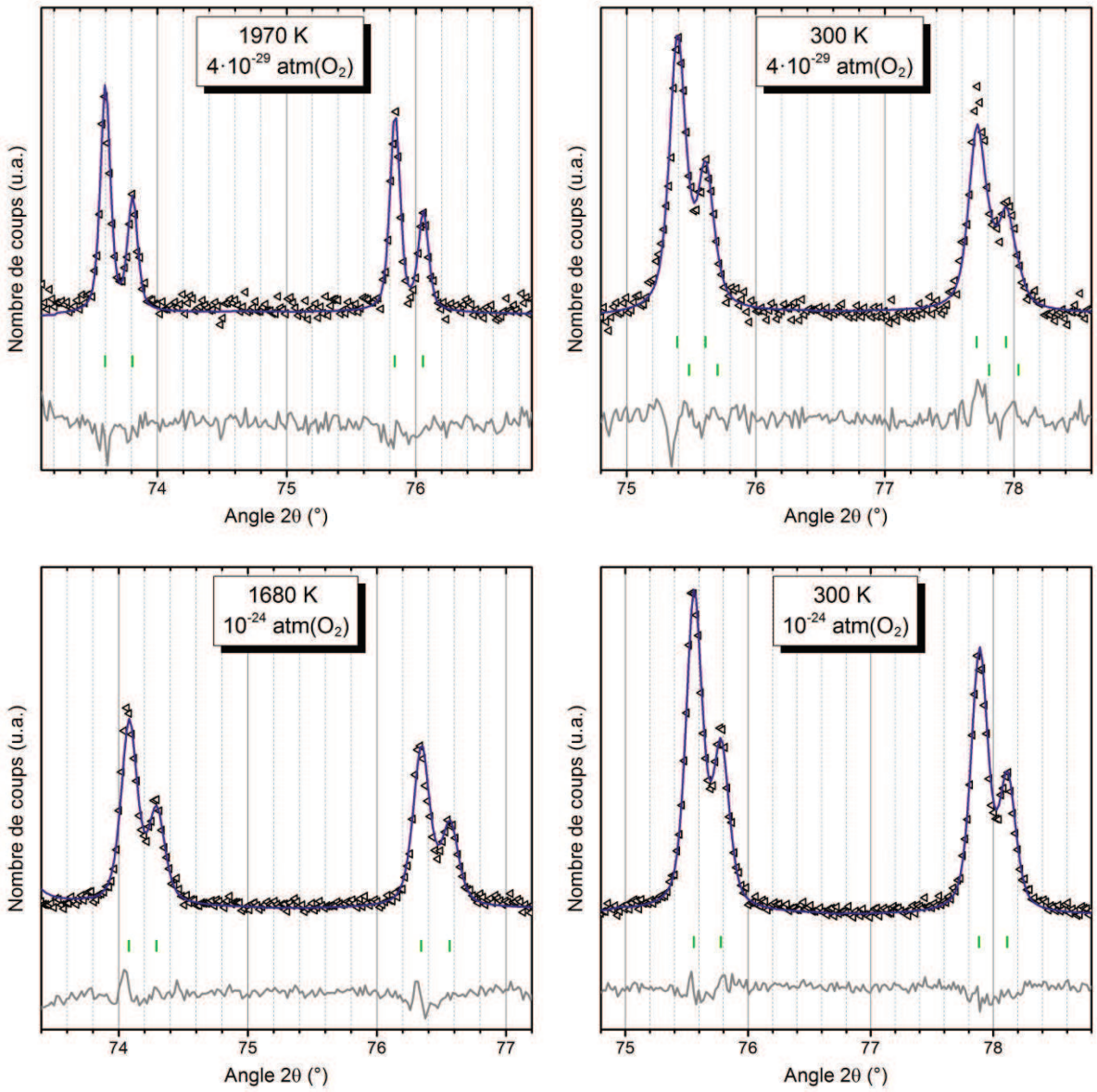


*Figure IV-9. Résultats des affinements pour l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 60 %mol à haute température (début du cycle de refroidissement), à gauche, et à basse température (fin du cycle), à droite, sous 4·10$^{-29}$ atm($O_2$) (◁ : données expérimentales, ▬ : données affinés, | : positions des pics de diffraction, ▬ : différence entre données expérimentales et affinées*

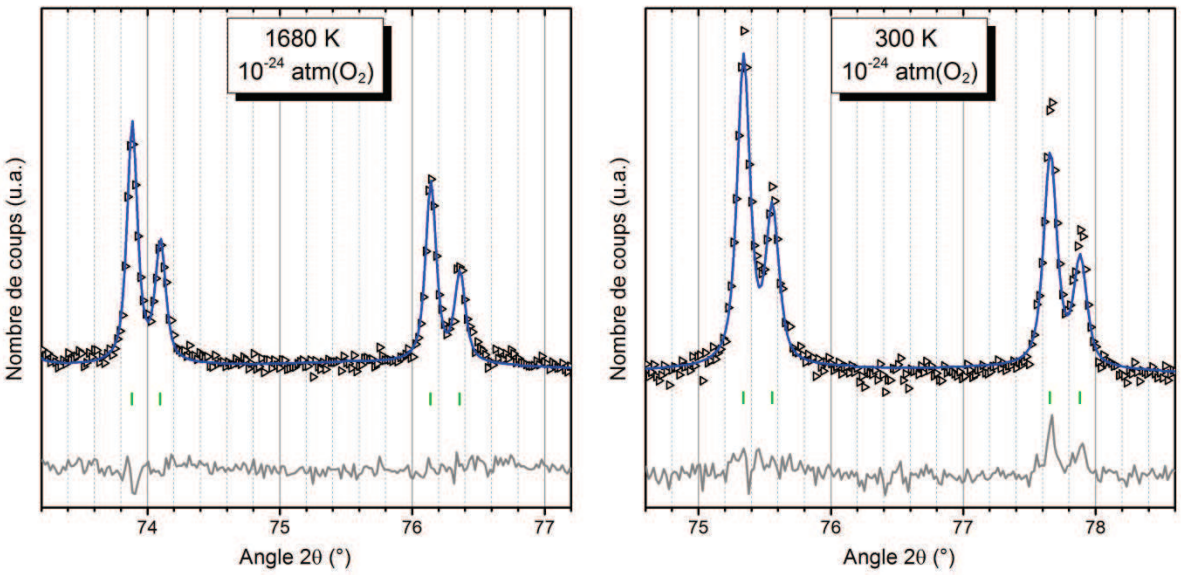


*Figure IV-10. Résultats des affinements pour l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 70 %mol à haute température (début du cycle de refroidissement), à gauche, et à basse température (fin du cycle), à droite $10^{-24}$ atm($O_2$) (▷ : données expérimentales, ▬ : données affinés, | : positions des pics de diffraction, ▬ : différence entre données expérimentales et affinées).*

*Tableau IV-1. Résultats des affinements des diagrammes de DRX sur poudre des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ enregistrés en début (haute température) et fin (300 K) des refroidissements.*

| Teneur Am/(U+Am) | $4 \cdot 10^{-29}$ atm($O_2$) | | | | $10^{-26}/10^{-24}$ atm($O_2$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T$ (K) | $c$-$Rp$ | $a$ (Å) | $R_{Bragg}$ | $T$ (K) | $c$-$Rp$ | $a$ (Å) | $R_{Bragg}$ |
| 50 %mol | 1970 | 13,2 | 5,6121 (5) | 2,73 | 1680 | 24,7 | 5,5814 (5) | 1,35 |
| | 300 | 14,6 | 5,4810 (5) | 4,15 | 300 | 16,0 | 5,4744 (5) | 1,28 |
| 60 %mol | 1850 | 28,1 | 5,5977 (5) | 3,21 | 1680 | 22,7 | 5,5742 (5) | 2,59 |
| | 300 | 23,0 | 5,4912 (5) | 2,26 | 300 | 19,5 | 5,4808 (5) | 1,27 |
| | | | 5,4854 (5) | 1,13 | | | | |
| 70 %mol | 1970 | 39,8 | 5,6097 (5) | 2,27 | 1680 | 21,4 | 5,5868 (5) | 1,72 |
| | 300 | * | * | * | 300 | 19,6 | 5,4945 (5) | 2,35 |

* Compte-tenu de la présence d'au moins trois phases de structure de type fluorine possédant des paramètres de mailles proches, aucun affinement n'a donné de résultat pertinent.

L'affinement des diffractogrammes enregistrés aux autres températures a alors été réalisé à partir de ces résultats, en incluant une ou deux phases de structure de type fluorine, voire la phase $Am_2O_3$ de type A, le cas échéant. L'ensemble des paramètres de maille obtenus sont présentés en Figure IV-11. L'évolution des valeurs obtenues confirment les observations faites sur la base des cartes d'iso-intensité. Pour les mesures sous $10^{-26}$ et $10^{-24}$ atm($O_2$), l'évolution est quasi-linéaire pour les trois compositions, tandis que la courbe de l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 50 %mol présente une

rupture de pente entre 800 et 1200 K. Les paramètres de maille obtenus à des températures inférieures à celle de la rupture de pente sont ainsi plus faibles que ceux attendus sur la base des valeurs obtenues à des températures supérieures. Pour les échantillons à 60 et 70 %mol, les affinements réalisés sur les différents diffractogrammes enregistrés sous $4 \cdot 10^{-29}$ atm($O_2$) suggèrent une température d'apparition de phases $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ supplémentaires proche de 1200 K.

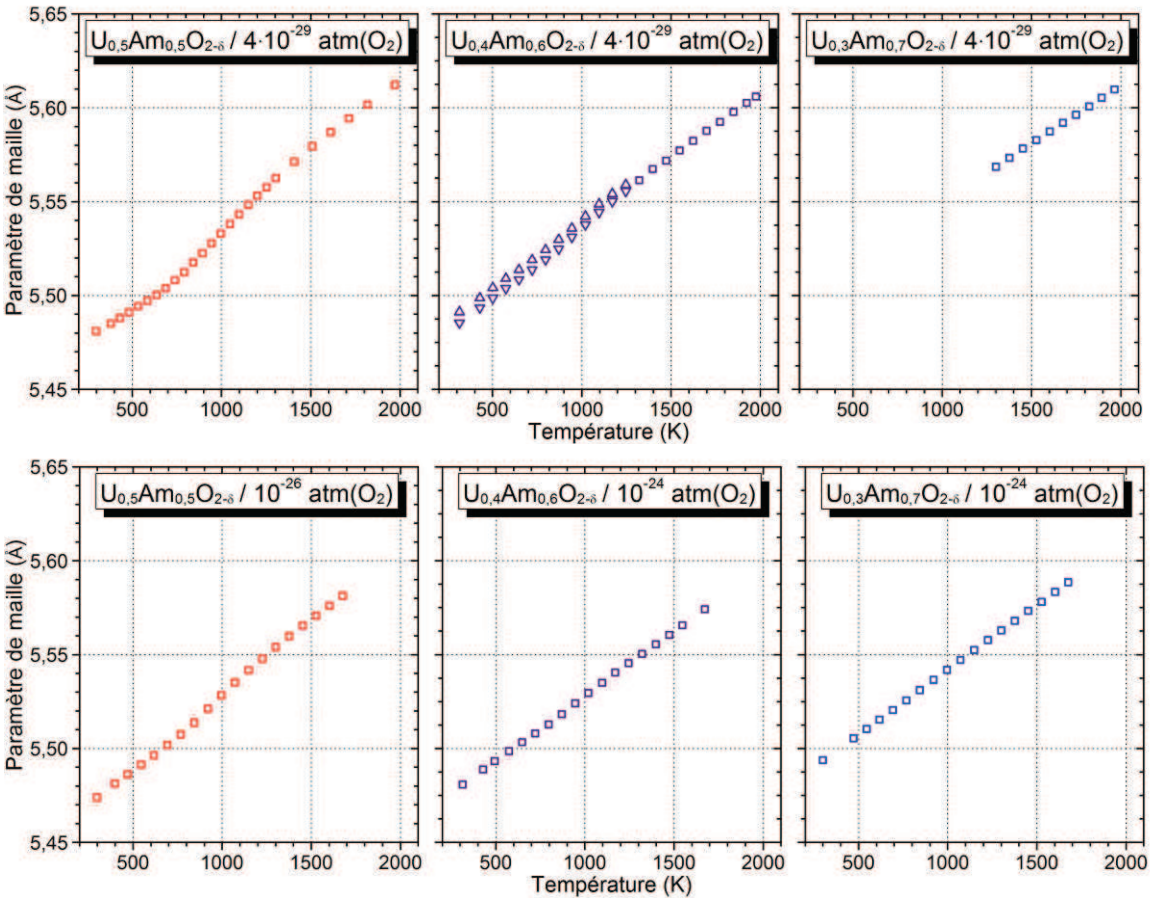


*Figure IV-11. Paramètres de maille des phases de structure de type fluorine des échantillons de teneurs Am/(U+Am) de 50, 60 et 70 %mol sous $4 \cdot 10^{-29}$ atm($O_2$), en haut, et sous $10^{-26}$ et $10^{-24}$ atm($O_2$), en bas.*

### 1.2.4. Étude complémentaire sur $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2-\delta}$

Un cycle supplémentaire a été réalisé avec l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 50 %mol sous une pression partielle en $O_2$ de $4 \cdot 10^{-29}$ atm. Il est composé de plateaux successifs de deux heures tous les 50 K entre 1000 et 600 K, à la suite d'un plateau de réduction à haute température. Au cours de chacun de ces plateaux, cinq diffractogrammes complets ont été collectés, dont des pics représentatifs sont tracés en Figure IV-12. Une transition de phase isostructurale est mise en évidence entre 1000 et 900 K. Celle-ci débute lors du plateau à 1000 K, par un décalage progressif des pics vers les grands angles accompagné d'une diminution de leur intensité (Figure IV-12 gauche). Ce phénomène se poursuit en s'amplifiant au cours du plateau à 950 K, pendant lequel la transition vers une phase présentant un paramètre de maille plus faible a lieu, la hauteur et la largeur du pic représenté en Figure IV-12 passant respectivement par un minimum et un maximum. La diminution de

la largeur du pic se poursuit et s'achève ensuite lors du plateau à 900 K. À partir de 850 K, aucune évolution autre que le déplacement des pics sous l'effet de la température n'intervient (Figure IV-12 droite), leurs intensités restant notamment stables. La comparaison des pics avant et après la transition met en évidence une augmentation de la largeur des pics à intensité constante. Cette différence de profil semble par ailleurs similaire à celle observée entre les diagrammes enregistrés à haute (1970 K) et basse (300 K) températures et présentées en Figure IV-6 (en haut à gauche).

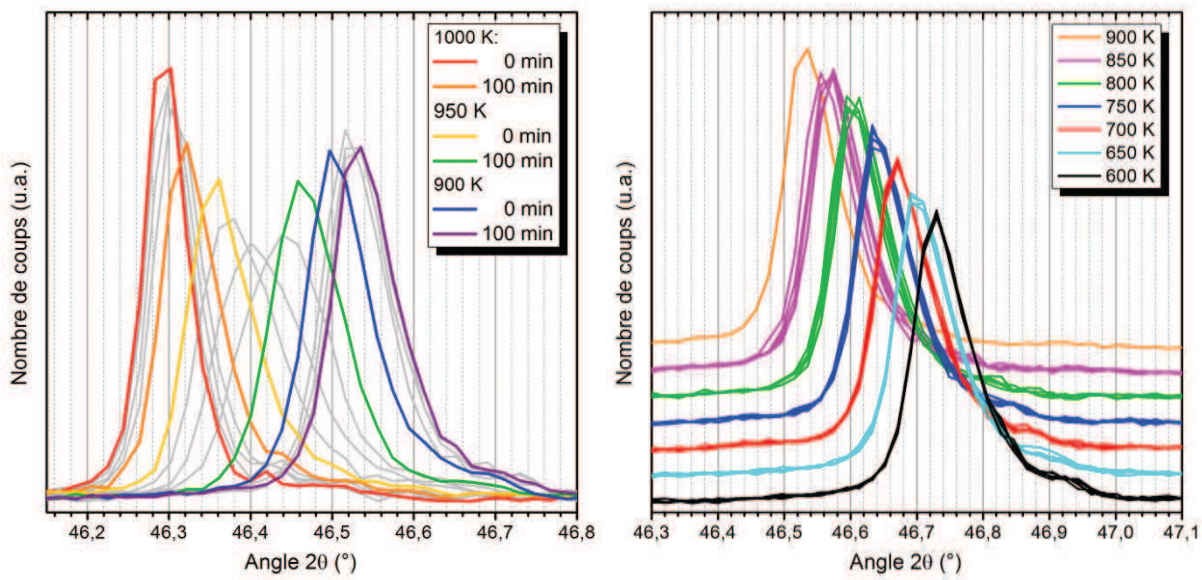


*Figure IV-12. Extraits des diffractogrammes de DRX sur poudre du composé $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$ enregistrés au cours des plateaux entre 1000 et 900 K, à gauche, et entre 900 et 600 K, à droite. Les contributions du fond continu et de la raie $K_{\alpha 2}$ du cuivre ont été retirées.*

## 1.3. Stabilité des phases $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ étudiées

La principale conclusion associée à la recherche d'une lacune de miscibilité dans le domaine sous-stœchiométrique en oxygène $UO_2$-$AmO_2$-$Am_2O_3$ est la confirmation de la différence existant entre les systèmes U-Pu-O et U-Am-O. Dans le premier système, une lacune de miscibilité composée de deux phases distinctes est mise en évidence dès une teneur Pu/(U+Pu) de 20 %mol [63,146–155]. Ce comportement n'est néanmoins pas observé à l'issue des travaux présentés dans cette section sur des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 50, 60 et 70 %mol. Une évolution du profil des pics de DRX avec la température est toutefois notée lors des mesures. Alors que tous les échantillons ne contiennent qu'une seule phase de type fluorine à haute température, la présence de plusieurs phases est mise en évidence lors du refroidissement dans certaines conditions expérimentales, en fonction de la teneur en américium et de la pression partielle en $O_2$ dans l'atmosphère.

### 1.3.1. Teneur Am/(U+Am) de 60 %mol

L'échantillon à 60 %mol présente le comportement le plus proche de celui attendu en supposant l'existence d'une lacune de miscibilité telle que celle observée dans le système U-Pu-O. Lors du refroidissement de 1970 à 300 K sous une pression partielle en $O_2$ de $4{\cdot}10^{-29}$ atm, une démixtion de la phase présente à haute température en deux phases est identifiée aux alentours de 1200 K. Compte-tenu de la similarité des deux phases identifiées, du pas de température utilisé (75 K) et de l'incertitude de mesure (15 K), l'incertitude sur cette température reste cependant très importante et la valeur retenue est probablement peu représentative de la réalité. Il faut noter que la présence de deux phases n'est cependant pas forcément révélatrice d'une lacune de miscibilité, les deux phases présentant des paramètres de maille particulièrement proches (différence à 300 K de 0,006 Å pour une teneur Am/(U+Am) de 60 %mol et de 0,06 Å pour une teneur Pu/(U+Pu) de 55 %mol [151]). Ce phénomène n'est par contre pas observé avec une atmosphère plus oxydante ($10^{-24}$ atm($O_2$) à 1073 K).

### 1.3.2. Teneur Am/(U+Am) de 50 %mol

Le comportement de l'échantillon à 50 %mol sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$) présente des similarités avec celui de l'échantillon à 60 %mol. Une augmentation de la largeur des pics lors du refroidissement est également constatée, mais demeure trop peu prononcée pour conclure quant à l'apparition d'une seconde phase. Le même comportement est par ailleurs retrouvé pour une pression partielle en $O_2$ de $10^{-26}$ atm. Pour ces atmosphères, les affinements réalisés avec une seule phase permettent d'obtenir des résultats satisfaisants. Les études complémentaires menées sur cette composition ont mis en évidence que l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics avait lieu suite à une transition d'une phase « réduite » présente à haute température vers une phase « oxydée » possédant des pics plus larges, phénomène se déroulant vers 950 K. L'élargissement du profil des pics de diffraction lors du refroidissement semble, d'après ces résultats, résulter des effets d'une oxydation provoquée par le refroidissement. Ce phénomène sera explicité en Section 3.2.2 de ce chapitre.

### 1.3.3. Teneur Am/(U+Am) de 70 %mol

Le composé $U_{0,3}Am_{0,7}O_{2-\delta}$ porté à haute température sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$) se décompose en plusieurs phases $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de structure de type fluorine et une phase $Am_2O_3$ de type A. Cette dernière n'acceptant la présence de cations de degrés d'oxydation différents de +III qu'en très faible quantité, sa teneur en uranium peut être considérée comme nulle. La teneur en américium dans la phase de type fluorine est donc inférieure à celle dans le composé initial. Lors du refroidissement, cette phase se décompose en plusieurs phases *a priori* isostructurales, dont le nombre exact n'a pu être déterminé. Les affinements des diagrammes suggèrent que cette décomposition débute vers 1200 K. De manière similaire à l'échantillon à 60 %mol, la phase identifiée à haute température sous $10^{-24}$ atm($O_2$) reste par contre la seule présente tout le long du refroidissement jusqu'à la température ambiante, aucun signe d'une phase $Am_2O_3$ de type A n'étant identifié.

## 1.4. Conclusion

Le principal objectif de l'étude par DRX-HT sur poudre sous atmosphère contrôlée des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ à fortes teneurs Am/(U+Am) (50, 60 et 70 %mol) était la recherche d'une probable lacune de miscibilité dans le domaine sous-stœchiométrique en oxygène telle que celle observée dans le système U-Pu-O [63,146–155]. Les différentes mesures réalisées soulignent toutefois l'existence d'une différence majeure entre les systèmes U-Pu-O et U-Am-O. Si dans le premier cas la lacune de miscibilité est composée de deux phases de paramètres de maille nettement différents et s'étale sur un large domaine de compositions (teneurs Pu/(U+Pu) supérieures à 20 %mol), une démixtion n'est observée dans le second cas qu'à partir d'une teneur Am/(U+Am) de 60 %mol, vers 1200 K sous une atmosphère réductrice d'He-$H_2$ (5 %mol). Les diagrammes de DRX réalisés sur une teneur plus faible, 50 %mol, ne permettent en effet pas d'identifier de démixtion et ce, malgré une gamme de pressions partielles en $O_2$ relativement large. À plus haute teneur en américium (70 %mol), un domaine polyphasé composé d'une phase $Am_2O_3$ de type A et de plusieurs phases $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ est identifié, pour une atmosphère réductrice d'He-$H_2$ (5 %mol). Pour une atmosphère plus oxydante, un domaine monophasé est présent pour des teneurs de 50 à 70 %mol. La précision et, par conséquent, l'interprétation de l'ensemble de ces résultats de DRX-HT reste toutefois limités par la similarité des caractéristiques structurales phases de type fluorine identifiées. Ces données seront comparées aux résultats de modélisation thermodynamique du système U-Am-O en Section 3.2.2 de ce chapitre.

Pour le composé de teneur Am/(U+Am) de 70 %mol, un phénomène de vaporisation a également été identifié à haute température. Les conséquences de ce phénomène sur la composition (teneurs Am/(U+Am) et ratios O/M) restent difficiles à évaluer, du fait notamment de l'absence de données sur les pressions de vapeur à haute température des oxydes mixtes d'uranium-américium. Une première approche de cette problématique est proposée en Section 2 de ce chapitre, dédiée à des mesures de vaporisation de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ en cellule de Knudsen.

# 2. Pressions de vapeur à haute température

La problématique de la stabilité des oxydes d'actinides à haute température soulève la question de de leur pressions de vapeur, propriété thermophysique essentielle à l'évaluation du comportement à la vaporisation des composés, notamment lors de leur passage en réacteur, en situation normale ou accidentelle. La vaporisation partielle du composé $U_{0,3}Am_{0,7}O_{2-\delta}$ sous $4 \cdot 10^{-29}$ atm($O_2$) évoquée en Section 1.2.2 de ce chapitre donne un bon exemple de situation dans laquelle la prise en compte d'un tel phénomène pourrait s'avérer utile. Une méthode efficace pour la mesure des pressions de vapeur est l'utilisation d'une cellule de Knudsen couplée à un spectromètre de masse, méthode ayant notamment été utilisée pour l'étude de plusieurs systèmes d'oxydes d'actinides binaires (U-O, Pu-O, Am-O…) [313–316] et ternaires (U-Pu-O, Pu-Am-O…) [112,317]. Aucune donnée n'étant cependant disponible concernant les oxydes mixtes d'uranium-américium, ce type de mesure a été réalisé sur une partie des composés synthétisés dans le cadre de cette thèse.

## 2.1. Contexte

Les expériences en cellule de Knudsen nucléarisée ont été effectuées à JRC-ITU dans les conditions décrites en Section 2.7 de l'Annexe I. Trois des compositions synthétisées, de teneurs Am/(U+Am) de 30, 40 et 50 %mol, sont concernées par ces mesures.

Pour les trois échantillons, les mesures ont été réalisées autour d'une seule température, 2300 K, sous vide ($10^{-7}$ Pa) dans une cellule de Knudsen en tungstène. Cette température a été choisie car elle permet d'atteindre une cinétique de vaporisation suffisante pour que les pressions partielles associées puissent être mesurées, tout en évitant une vaporisation complète de l'échantillon trop rapide, et évite la fusion, même partielle, de l'échantillon. C'est pour ces mêmes raisons que cette température avait été utilisée pour la réalisation de mesures similaires sur des composés proches (oxydes simples et mixtes d'actinides), les résultats reportés [112,313–317] pouvant donc être directement comparés à ceux obtenus pour les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ et présentés dans cette section.

L'objectif principal de ces mesures était d'atteindre, si possible, des conditions de vaporisation congruente, c'est-à-dire dans lesquelles les compositions chimiques de la phase solide et de la phase vapeur sont identiques. Pour le cas d'oxydes d'actinides, la congruence peut être atteinte soit pour l'oxygène seul (teneur en oxygène identique dans les phases solide et gazeuse) soit pour l'ensemble des éléments en présence (oxygène et actinides), il s'agira alors d'une congruence totale. Dans un système ternaire, la congruence totale ne peut être atteinte qu'en une seule composition à une température donnée. Lors des mesures, cet état est caractérisé par la stabilisation des signaux de spectrométrie de masse correspondant aux différentes espèces à base d'uranium ou d'américium en fonction du temps lors d'un plateau isotherme (réalisé dans le cas présent à 2300 K). Les mesures d'efficacité d'ionisation et de pressions partielles des espèces $AnO_{x(g)}$ présentées respectivement en Sections 2.2 et 2.3 de ce chapitre ont été réalisées une fois cette stabilisation atteinte. L'obtention d'un tel plateau ne signifie cependant pas forcément l'atteinte d'une congruence totale, mais peut

correspondre à une vaporisation uniquement congruente en oxygène, voire à l'obtention d'une composition de l'échantillon très proche de celle de la congruence

## 2.2. Ionisation et dissociation

L'analyse des signaux de spectrométrie de masse doit tenir compte des phénomènes de dissociation provoqués par l'ionisation des espèces gazeuses d'uranium ($UO_{3(g)}$, $UO_{2(g)}$, $UO_{(g)}$ et $U_{(g)}$) et d'américium ($AmO_{2(g)}$, $AmO_{(g)}$ et $Am_{(g)}$) nécessaire pour leur analyse par le spectromètre. La réalisation de mesures d'efficacité d'ionisation, c'est-à-dire d'évolution des signaux de spectrométrie de masse de chaque ion à base d'uranium et d'américium en fonction de l'énergie des électrons, permet cette correction. Un exemple de courbes d'efficacité est donné en Figure IV-13 pour le composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$.

Pour les espèces à base d'uranium, les principaux phénomènes de dissociation sont les décompositions d'$UO_{3(g)}$ et d'$UO_{2(g)}$ en $UO^+_{(g)}$ ainsi que, dans une moindre mesure, en $U^+_{(g)}$. Aucune dissociation de l'espèce $UO_{(g)}$ n'a été observée. Concernant les espèces à base d'américium, la décomposition d'$AmO_{(g)}$ en $Am^+_{(g)}$ est la principale à intervenir. Compte-tenu de la faible pression en $AmO_{2(g)}$, sa décomposition a dû être estimée sur la base des données reportées par Gotcu-Freis *et al.* pour un échantillon de dioxyde d'américium [315]. Une dissociation significative d'$AmO_{2(g)}$ en $AmO^+_{(g)}$ et $Am^+_{(g)}$ est ainsi prise en compte. Les facteurs de dissociation des espèces gazeuses d'uranium et d'américium calculés pour cette série de mesure sont reportés dans le Tableau IV-2. Des facteurs similaires sont obtenus pour les trois compositions. Les signaux corrigés des dissociations indiquent que la contribution de l'espèce $U_{(g)}$ est négligeable pour les trois échantillons, le signal d'$U^+_{(g)}$ n'étant dû qu'à la décomposition des espèces $UO_{2(g)}$ et $UO_{3(g)}$. La contribution d'$UO_{(g)}$ est également faible, une part importante du signal d'$UO^+_{(g)}$ provenant de la dissociation d'$UO_{2(g)}$. $AmO_{(g)}$ et $Am_{(g)}$ sont les principales espèces à base d'américium présentes, mais la correction de la dissociation d'$AmO_{2(g)}$ met en évidence une faible contribution de cette espèce.

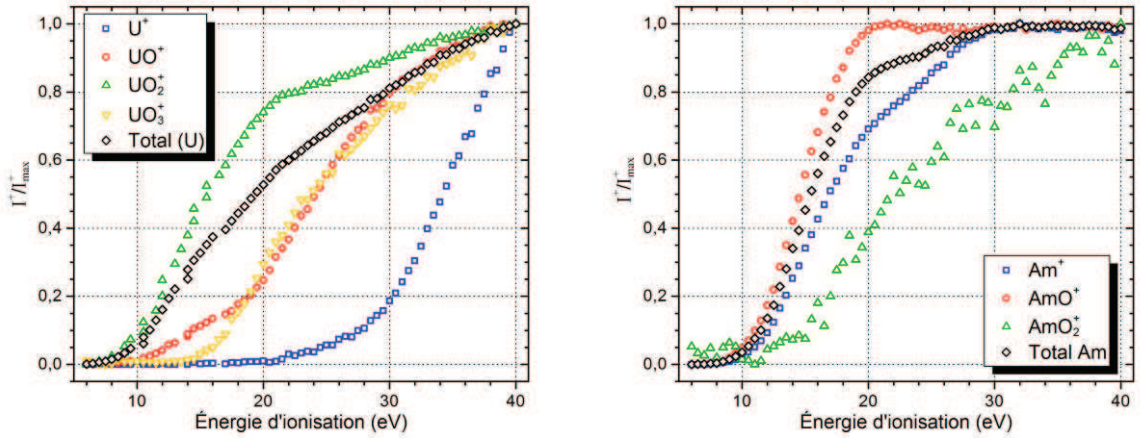


*Figure IV-13. Courbes d'efficacité en fonction de l'énergie des électrons de l'ionisation et de la dissociation à 2300 K des espèces gazeuses à base d'uranium, à gauche, et d'américium, à droite au-dessus du composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2-\delta}$.*

*Tableau IV-2. Facteurs de dissociations des espèces gazeuses à base d'uranium et d'américium lors de l'ionisation à 40 eV.*

| Teneur Am/(U+Am) | $UO_{(g)}$ | | $UO_{2(g)}$ | | | $UO_{3(g)}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $UO^+_{(g)}$ | $U^+_{(g)}$ | $UO_2^+{}_{(g)}$ | $UO^+_{(g)}$ | $U^+_{(g)}$ | $UO_3^+{}_{(g)}$ | $UO_2^+{}_{(g)}$ | $UO^+_{(g)}$ | $U^+_{(g)}$ |
| 30 %mol | 100 % | 0 % | 71 % | 18 % | 11 % | 13 % | 31 % | 32 % | 24 % |
| 40 %mol | 100 % | 0 % | 69 % | 19 % | 12 % | 13 % | 32 % | 31 % | 24 % |
| 50 %mol | 100 % | 0 % | 73 % | 19 % | 9 % | 13 % | 32 % | 32 % | 23 % |
| Teneur Am/(U+Am) | $AmO_{(g)}$ | | $AmO_{2(g)}$ | | | | | | |
| | $AmO^+_{(g)}$ | $Am^+_{(g)}$ | $AmO_2^+{}_{(g)}$ | $AmO^+_{(g)}$ | $Am^+_{(g)}$ | | | | |
| 30 %mol | 81 % | 19 % | 15 % | 47 % | 38 % | | | | |
| 40 %mol | 77 % | 23 % | 0 % | 56 % | 44 % | | | | |
| 50 %mol | 76 % | 24 % | 14 % | 48 % | 38 % | | | | |

## 2.3. Pression partielles et composition de la phase gazeuse

### 2.3.1. Pressions mesurées

Les pressions des espèces gazeuses à base d'uranium et d'américium mesurées au-dessus des composés $U_{0,7}Am_{0,3}O_{2-\delta}$, $U_{0,6}Am_{0,4}O_{2-\delta}$, $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2-\delta}$ sont présentées en Figure IV-14, ainsi que les pressions totales d'espèces gazeuses à base d'uranium et d'américium, séparées et cumulées. La pression cumulée d'espèces à base d'uranium et d'américium diminue entre des teneurs Am/(U+Am) de 30 et 40 %mol, puis reste stable jusqu'à 50 %mol. Par comparaison avec des résultats obtenus sur des oxydes mixtes d'uranium-plutonium [317], une variation de la pression totale en espèces à base d'uranium ou d'américium avec la composition de l'élément peut être attendue. La pression partielle en espèce à base d'uranium présente cette évolution, c'est-à-dire une diminution avec la teneur en américium, contrairement aux pressions des espèces à base d'américium. Celles-ci sont en effet proches pour les composés à 30 et 50 %mol, tandis que celle du composé à 40 %mol est significativement plus faible. L'écart entre les pressions des espèces d'uranium et d'américium n'évolue ainsi que peu entre 30 et 40 %mol, la pression des espèces à base d'uranium restant majoritaire. Pour l'échantillon à 50 %mol, la pression totale des espèces à base d'américium est légèrement supérieure à celle des espèces à base d'uranium.

Les évolutions des pressions partielles $p_i$ de l'ensemble des espèces gazeuses identifiées en fonction de la température $T$ ont pu être ajustées à l'aide d'une régression linéaire du type :

$$\ln p_i = -A \times 1/T + B. \quad (19)$$

Les paramètres ainsi obtenus sont reportées dans le Tableau IV-3, à l'exception des paramètres de corrélation $R^2$, systématiquement supérieurs à 99,7 %.

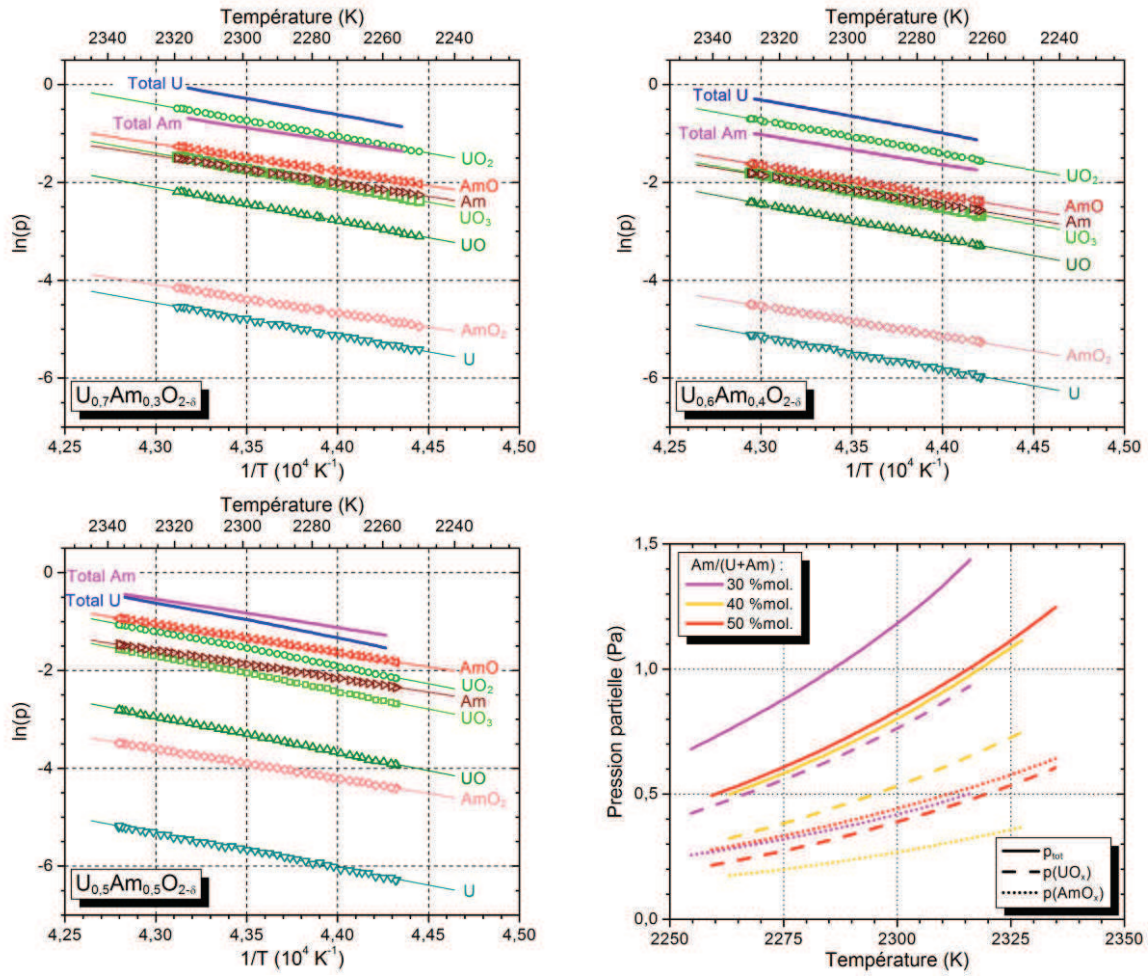


*Figure IV-14. Pression de vapeur des espèces d'uranium et d'américium au-dessus des échantillons et pressions totales des espèces d'uranium et d'américium, en bas à droite. Les points représentent les données expérimentales, les lignes, les régressions linéaires associées.*

*Tableau IV-3. Paramètres de la Relation (19) obtenues par régression linéaire des pressions des espèces gazeuses à base d'uranium et d'américium au-dessus des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 30, 40 et 50 %mol autour de 2300 K.*

| Am/(U+Am) / Espèce | 30 %mol | | 40 %mol | | 50 %mol | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $A$ ($10^3$ K) | $B$ | $A$ ($10^3$ K) | $B$ | $A$ ($10^3$ K) | $B$ |
| $UO_{3(g)}$ | -66,9 (2) | 27,4 (1) | -68,2 (3) | 27,5 (1) | -72,2 (3) | 29,4 (1) |
| $UO_{2(g)}$ | -66,3 (2) | 28,1 (1) | -67,9 (2) | 28,5 (1) | -71,4 (3) | 29,5 (1) |
| $UO_{(g)}$ | -68,4 (2) | 27,3 (1) | -70,3 (2) | 27,8 (1) | -73,5 (3) | 28,6 (1) |
| $U_{(g)}$ | -66,6 (2) | 24,2 (1) | -67,3 (4) | 23,8 (1) | -71,1 (4) | 25,2 (1) |
| $AmO_{2(g)}$ | -57,8 (3) | 20,8 (1) | -61,4 (2) | 21,9 (1) | -60,5 (2) | 22,4 (1) |
| $AmO_{(g)}$ | -55,9 (2) | 23,5 (1) | -61,7 (2) | 24,9 (1) | -58,5 (1) | 24,1 (1) |
| $Am_{(g)}$ | -56,6 (1) | 22,6 (1) | -60,5 (3) | 24,2 (1) | -57,3 (1) | 23,1 (1) |

### 2.3.2. Composition de la phase gazeuse

Parmi les espèces à base d'uranium, $UO_{2(g)}$ est la principale présente pour les trois compositions. Les pressions partielles des espèces $UO_{3(g)}$ et $UO_{(g)}$ sont moins élevées, les pressions des trois espèces étant réparties sur moins d'un ordre de grandeur. Pour l'échantillon à 50 %mol, la pression en $UO_{3(g)}$ se rapproche de celle en $UO_{2(g)}$, et celle en $UO_{(g)}$ diminue pour se trouver un ordre de grandeur plus bas. La pression partielle en $U_{(g)}$ est, dans les trois cas, inférieure de plusieurs ordres de grandeur. Concernant l'américium, les espèces $AmO_{(g)}$ et $Am_{(g)}$ sont majoritaires, avec des pressions partielles proches. La pression partielle en $AmO_{2(g)}$ est inférieure de plusieurs ordres de grandeur, bien qu'elle soit plus élevée pour le composé à 50 %mol, compensée par une baisse de celle d'$Am_{(g)}$.

Du point de vue des espèces à base d'uranium, la répartition des espèces est proche de celle obtenue pour des échantillons d'oxyde mixte d'uranium-plutonium (de teneurs Pu/(U+Pu) de 25, 50 et 75 %mol), qui présentent également $UO_{2(g)}$ comme espèce majoritaire suivie de $UO_{3(g)}$ puis $UO_{(g)}$ [317]. Pour ces derniers, le rapport entre les pressions partielles d'$UO_{2(g)}$ et d'$UO_{3(g)}$ n'évolue cependant quasiment pas avec la composition. Les espèces d'américium en présence sont au contraire significativement différentes de celles à base de plutonium au-dessus d'$U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$, principalement composées de $PuO_{(g)}$ et $PuO_{2(g)}$. Les résultats obtenus pour les espèces d'américium se distinguent également de ceux obtenus avec des échantillons d'$AmO_{2-\delta}$ ou de $Pu_{0,756}Am_{0,244}O_{2-\delta}$, pour lesquels $AmO_{2(g)}$ est l'espèce principale, suivie d'$AmO_{(g)}$ et $Am_{(g)}$.

Les ratios O/U, O/Am et O/(U+Am) ainsi que les teneurs Am/(U+Am) calculés à partir de ces pressions sont réunis en Figure IV-15. Les valeurs obtenues, correspondant à la phase vapeur, ne sont représentatives de la composition de la phase solide que si la vaporisation est congruente (ce qui est le but recherché mais pas forcément au cours des mesures). Les ratios O/U et O/Am sont constants avec la température, contrairement à la teneur Am/(U+Am) et, par conséquence, au ratio O/(U+Am). Les teneurs Am/(U+Am) obtenues sont relativement éloignées de celles présentes dans la phase solide avant les mesures, proches des valeurs cibles de 30, 40 et 50 %mol.

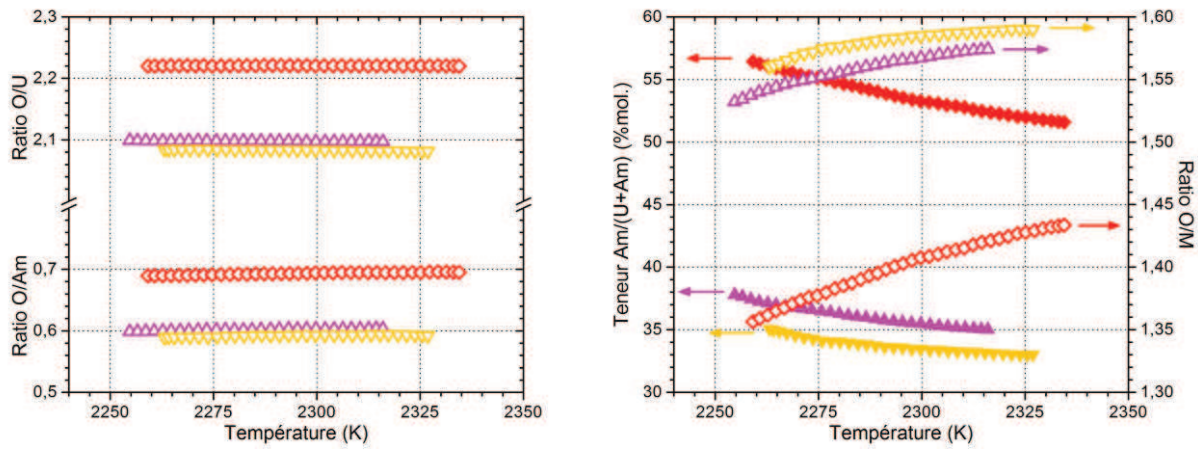


*Figure IV-15. Ratios O/U et O/Am, à gauche, et ratios O/(U+Am) (symboles vides) et teneurs Am/(U+Am) (symboles pleins), à droite, dans la phase vapeur en fonction de la température pour les composés de teneurs Am/(U+Am) de 30 (△), 40 (▽) et 50 %mol (◇).*

## 2.4. Conclusion

Les pressions de vapeur au-dessus des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 30, 40 et 50 %mol ont été mesurées par spectrométrie de masse couplée à une cellule de Knudsen. Les mesures d'efficacité d'ionisation et de décomposition des espèces gazeuses effectuées dans un premier temps n'ont pas mis en évidence un comportement singulier, en accord avec les résultats précédemment obtenus dans les mêmes conditions pour des échantillons de compositions proches ($UO_{2\pm\delta}$, $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$, $AmO_{2-\delta}$ ou encore $Pu_{1-x}Am_xO_{2-\delta}$). Ces résultats ont ainsi pu être utilisés pour déterminer la composition de la phase gazeuse pour les trois échantillons, qui mettent en évidence une évolution inattendue avec la teneur en américium. Si la pression totale en espèce à base d'uranium varie de façon attendue (diminution avec la teneur en américium initiale de l'échantillon), celle des espèces à base d'américium ne semble pas liée à la teneur en américium. De plus, les teneurs Am/(U+Am) mesurées pour la phase gazeuse sont différentes de celles des échantillons avant mesures. Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence. D'une part, il est possible que la vaporisation ne soit congruente qu'en oxygène, impliquant ainsi des teneurs Am/(U+Am) différentes entre la phase solide et la phase gazeuse. D'autre part, la composition dans le solide a pu évoluer au cours des mesures. Une combinaison de ces deux hypothèses est par ailleurs tout aussi probable.

L'interprétation de l'ensemble de ces résultats reste cependant limitée par l'absence de données concernant les espèces gazeuses d'oxygène, ainsi que par la faible quantité d'échantillon restante après mesure, ce qui n'a pas permis la réalisation de caractérisations permettant, entre autres, de déterminer la composition de la phase solide après vaporisation partielle. Ces résultats seront confrontés à ceux obtenus par modélisation thermodynamique en Section 3.2.3 de ce chapitre afin de préciser les interprétations.

# 3. Comparaison des données au modèle thermodynamique

Les données de stabilité à haute température des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentées en Section 1 et 2 de ce chapitre ainsi que les propriétés structurales de ces composés abordées au Chapitre III sont dans cette section confrontées aux données calculées à partir d'un modèle thermodynamique récemment développé pour décrire le système ternaire U-Am-O. Le but de cette comparaison est, d'une part, d'approfondir l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus et, d'autre part, d'évaluer le modèle, qui n'a pu être développé que sur la base de la quantité limitée d'informations disponibles dans la littérature sur les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.

## 3.1. Présentation du modèle thermodynamique utilisé

Le développement du modèle utilisé (ainsi que l'ensemble des calculs associés) ont été réalisés par Christine Guéneau (DEN/DPC/SCCME/LM2T) par la méthode *Calphad* (*CALculation of PHAse Diagrams* : calculs de diagrammes de phase) [318] à l'aide du logiciel *Thermocalc* [319], en vue de son intégration dans la *Fuelbase* [320], base de données thermodynamiques dédiée aux matériaux en lien avec le nucléaire.

### 3.1.1. Principe de la méthode

#### 3.1.1.1. La méthode *Calphad* [318]

La méthode *Calphad* consiste à déterminer l'enthalpie libre des phases (solides, liquides et gazeuses) constituant le système étudié en fonction de la température, de la pression, voire de la composition pour les phases non-stœchiométriques (dans le cas présent, l'influence de la pression pour les phases solides et liquides n'est pas prise en compte). L'équilibre thermodynamique associé à des conditions de température, de pression et de composition est alors déterminé par minimisation de l'enthalpie libre totale du système, qui est une combinaison linéaire des enthalpies libres des phases (solides, liquides et gazeuses) en présence. C'est à partir de ces équilibres que peuvent être construits des diagrammes de phase. Il est à noter que les fonctions décrivant les enthalpies libres sont données en utilisant comme référence l'enthalpie $H_i^{SER}$ des éléments *i* stables à 298 K sous une pression de 1 atm.

Les enthalpies libres des phases sont généralement intégrées dans des bases de données (telles que la *Fuelbase* [320]) regroupant les fonctions décrivant les enthalpies libres des phases d'intérêt en fonction de la température, de la composition et/ou de la pression. Ces fonctions sont basées sur des modèles mathématiques dont les paramètres sont ajustés par la méthode des moindres carrés sur les données expérimentales disponibles. De nombreuses données peuvent ainsi être prises en compte, regroupant aussi bien des mesures de propriétés thermodynamiques (capacité calorifique à pression constante, enthalpie libre de formation, activités, potentiels chimiques, pressions de vapeur…) que des données de diagrammes de phase (identification de présence et de taux de phases par

métallographie, conditions de transitions de phase…) ou cristallographiques (défauts liés à une non-stœchiométrie, organisation du matériau en sous-réseaux…).

#### 3.1.1.2. Modèle en sous-réseau

Un modèle en sous-réseau est utilisé pour la description des phases condensées, chaque sous-réseau étant associé, dans le cas des solides cristallins, à un site cristallographique (voire un ensemble de sites dans certains cas particuliers). Chacun de ces sous-réseaux peut contenir différents ions ainsi que des lacunes (notées $Va$) à des concentrations qui se rapprochent, d'un point de vue cristallographique, à des taux d'occupation. Il est à noter que les taux d'occupation doivent permettre de respecter l'électroneutralité de la phase décrite. Grâce à ce type de modèle, la même description peut être utilisée pour l'ensemble des phases isostructurales, telles que les dioxydes sur- et/ou sous-stœchiométriques en oxygène d'uranium, de plutonium, d'américium, de cérium ou de zirconium ou encore les sesquioxydes de plutonium et d'américium de type A.

Pour exemple, la phase $UO_{2\pm\delta}$ de structure de type fluorine est décrite à l'aide de trois sous-réseaux :

- un premier correspondant aux positions normales du sous-réseau cationique d'uranium (sites de Wyckoff 4*a*) ;
- un deuxième pour les positions normales du sous-réseau anionique d'oxygène (site de Wyckoff 8*c*) ;
- un troisième dédié aux anions d'oxygène en position interstitielles (exemple de sous-réseau qui ne correspond pas directement à un site cristallographique, mais plus généralement à l'ensemble des anions qui ne sont pas en positions normales pour une structure de type fluorine).

La phase $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ peut ainsi être décrite selon la Relation (20) [63].

$$(U^{+III}, U^{+IV}, U^{+V}, Am^{+III}, Am^{+IV})(O^{-II}, Va)_2(O^{-II}, Va) \quad (20)$$

Dans cette description, la sous-stœchiométrie en oxygène est gérée par le taux de lacunes dans le deuxième sous-réseau, équilibrée à l'aide de cations $An^{+III}$ dans le premier sous-réseau, tandis que le troisième sous-réseau permet la description de la sur-stœchiométrie en oxygène, équilibrée à l'aide de cations $U^{+V}$ dans le premier sous-réseau.

#### 3.1.1.3. Expression de l'enthalpie libre des phases solides

L'enthalpie libre $G_m^{\varphi}$ des composés considérés comme stœchiométriques dans le modèle ($Am_2O_3$ (type A) et $AmO_{1,62}$ ($Am_2O_3$ de type C'), $U_4O_9$, $U_3O_8$ et $UO_3$) et ceux pour lesquels chaque sous-réseau n'accueille qu'un seul constituant (lacunes comprises), peut être exprimée en fonction de la température par une formule du type :

$$G_m^{\varphi} - \sum_i b_i^{\varphi} H_i^{SER} = a + b\,T + c\ln T + \sum_n d_n T^n \quad (21)$$

avec $b_i^{\varphi}$, le facteur stœchiométrique de l'élément $i$ dans la phase $\varphi$, et $a$, $b$, $c$ et $d_n$, des paramètres spécifiques à la phase.

Pour les phases à composition variable représentées par un modèle en sous-réseau, l'enthalpie libre est décrite par la Relation (22).

$$G_m^{\varphi} = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k' \, {}^{\circ}G_{(i)(j)(k)}^{\varphi} + RT\left(\sum_i y_i \ln y_i + 2\sum_j y_j \ln y_j + \sum_k y_{k'} \ln y_{k'}\right) + {}^{exc}G^{\varphi} \quad (22)$$

$y_i$, $y_j$ et $y_k'$ sont les fractions des éléments respectivement dans le premier, deuxième et troisième sous-réseau concerné (les deuxième et troisième sous-réseaux contenant les mêmes éléments ($O^{-II}$ et $Va$), la notation $y'$est utilisé pour les concentrations dans le troisième sous-réseau). Cette expression est composée de trois termes. Le premier décrit l'état de référence, le deuxième celui du mélange idéal et le troisième l'excès ${}^{exc}G^{\varphi}$ dont la forme complète a été décrite, dans le cas d'$U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$ (la notation ${}^{exc}G^{MOX}$ est alors utilisée), par Guéneau *et al.* [63]. Dans ce terme interviennent notamment des paramètres d'interaction ternaire, du type $L_{(Am^{+III},U^{+IV})(O^{-II})(*)}$ ($*$ est utilisé quand le paramètre s'applique quels que soient les composants du sous-réseau concerné).

La démarche alors utilisée pour l'ajustement à l'aide des données expérimentales des différents paramètres mis en jeu dans les fonctions d'enthalpie libre est décrite en Figure IV-16. Celle-ci est notamment basée sur l'analyse critique des résultats disponibles dans la littérature, afin d'asseoir le modèle sur des données aussi précises et cohérentes que possible.

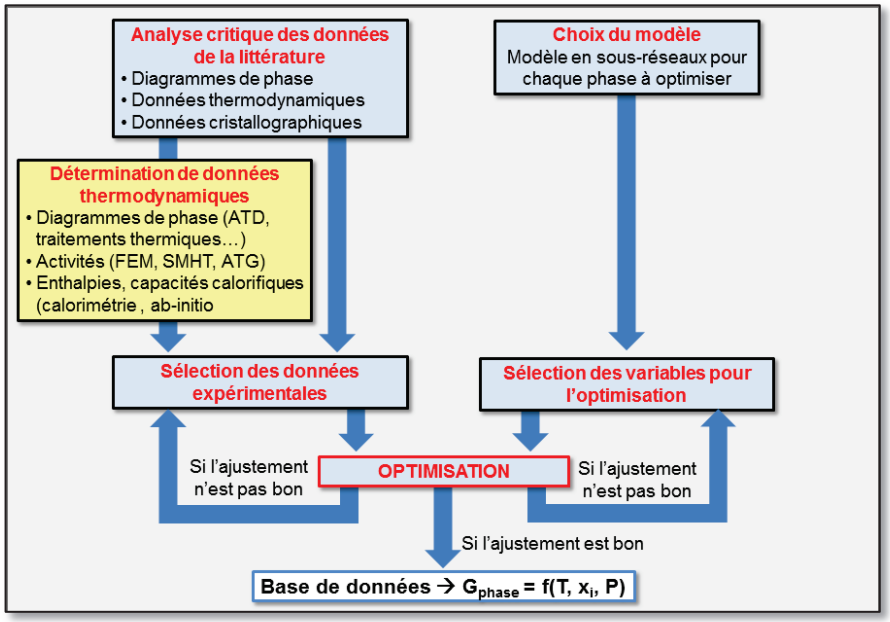


*Figure IV-16. Démarche appliquée pour l'ajustement des paramètres utilisés pour la détermination des enthalpies libres des phases.*

### 3.1.1.4. Méthodologie pour les systèmes ternaires

Une méthodologie spécifique est appliquée pour le développement d'un modèle décrivant les systèmes ternaires. La première étape consiste en la modélisation des diagrammes binaires associés, suivie de leur extrapolation pour déterminer un premier diagramme de phase ternaire. Dans la plupart

des cas, ce système ne permet pas une description fidèle des données expérimentales et doit donc être amélioré. Cet ajustement est réalisé par l'ajout des phases ternaires qui ne seraient pas décrites dans les systèmes binaires (aucune n'a été identifiée dans le cas du système U-Am-O, la phase $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ étant la même qu'$UO_{2\pm\delta}$ et $AmO_{2-\delta}$) ainsi que de paramètres d'interaction ternaire entre les trois éléments (voire, les ions correspondants) dans les solutions solides et liquides.

### 3.1.2. Modélisation par extrapolation des diagrammes binaires

#### 3.1.2.1. Modèles des systèmes binaires pris en compte

Les diagrammes de phases U-O, Am-O et U-Am des modèles utilisés pour la modélisation du diagramme ternaire U-Am-O sont retranscrits en Figure IV-17.

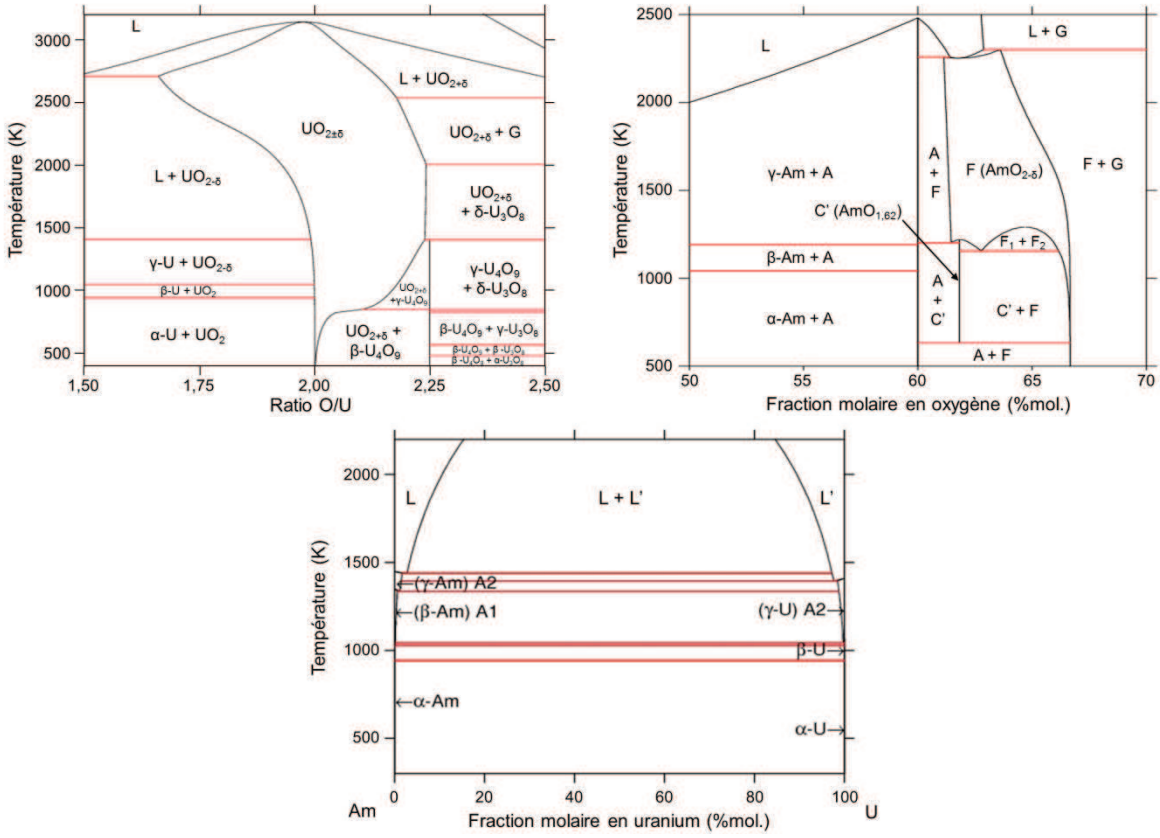


*Figure IV-17. Diagrammes de phase binaires U-O [63], en haut à gauche, Am-O [112], en haut à droite, et U-Am [138], en bas, obtenus à partir des modèles utilisés pour la description du système ternaire U-Am-O.*

Le modèle utilisé pour le système U-O est celui proposé puis amélioré par Guéneau *et al.* en accord avec les nombreuses données expérimentales sur ce système [62,63]. Le système contient quatre oxydes d'uranium, $UO_{2\pm\delta}$, $U_4O_9$, $U_3O_8$ et $UO_3$, les trois derniers étant considérés dans le modèle comme des composés stœchiométriques.

Concernant le système Am-O, le modèle sélectionné est celui reporté par Gotcu-Freis *et al.* [112], lui-même inspiré des travaux de Thiriet et Konings [111]. Dans ce modèle, une lacune de miscibilité en accord avec les données expérimentales de Sari et Zamorani d'une part, et de Chikalla et Eyring d'autre part, est obtenue [110,120], ainsi qu'une description fidèle des données de potentiels d'oxygène de ces derniers [169]. Concernant les sesquioxydes d'américium, une seule phase ($Am_2O_3$ de type A, trigonale) est considérée pour un ratio O/Am de 1,5. La phase $Am_2O_3$ de type C' est également inclue, pour une composition d'$AmO_{1,62}$. La phase $Am_2O_3$ de type B (monoclinique) est considérée comme étant métastable et n'est donc pas inclue dans le système.

Le modèle utilisé pour le système U-Am, proposé par Kurata, n'est basé sur aucune donnée expérimentale [135,138].

### 3.1.2.2. Diagramme de phase ternaire U-Am-O

Le diagramme calculé par simple extrapolation des trois diagrammes binaires à 2000 K est présenté en Figure IV-18. À une telle température, un domaine d'existence de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ étendu entre $UO_{2\pm\delta}$ et $AmO_{2-\delta}$ est attendu. Les résultats de l'extrapolation présentent une lacune de miscibilité d'une étendue importante et des domaines d'existence d'une solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ uniquement restreints à des compositions proches d'$UO_2$ ou d'$AmO_2$. Le modèle prévoit de plus la coexistence de cations $Am^{+IV}$ et $U^{+IV}$ pour des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ sous-stœchiométriques en oxygène, en désaccord avec les résultats expérimentaux [29,33,33,60,142]. La solution solide n'est donc pas assez stable et le modèle nécessite l'ajout de paramètres d'interaction ternaire. Les paramètres ternaires utilisés pour la stabilisation de la solution solide sont schématisés en Figure IV-19. Les paramètres $L^{(U,Am)O_2}_{(U^{+V},Am^{+IV})(*)(*)}$, $L^{(U,Am)O_2}_{(U^{+V},Am^{+III})(*)(*)}$ et $L^{(U,Am)O_2}_{(U^{+IV},Am^{+III})(*)(*)}$ stabilisent ainsi respectivement les lignes $UO_{2,5}$-$AmO_2$, $UO_{2,5}$-$AmO_{1,5}$ et $UO_2$-$AmO_{1,5}$.

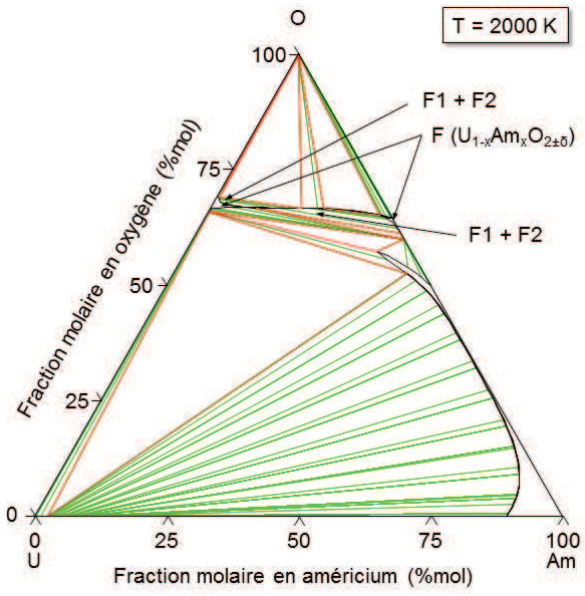


*Figure IV-18. Diagramme de phase U-Am-O calculé par extrapolation des diagrammes de phase binaires (Figure IV-17) sans paramètre d'interaction ternaire mettant en évidence les lacunes de miscibilité (F1 + F2) présentes sur une large gamme de teneurs en américium (2000 K, 1 atm).*

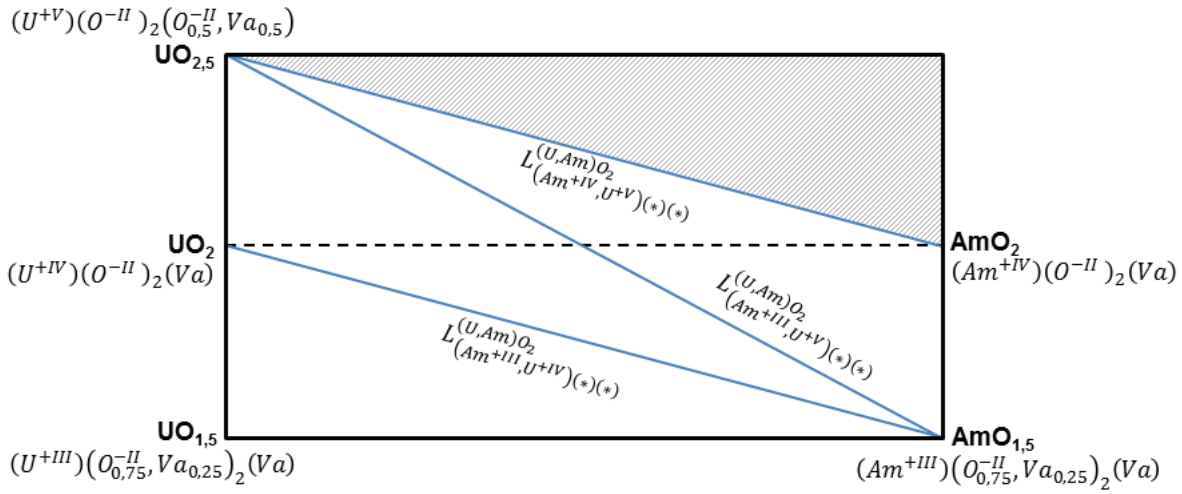


*Figure IV-19. Représentations graphiques des paramètres d'interaction ternaire utilisés dans le modèle thermodynamique pour stabiliser de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.*

### 3.1.3. Ajustement du modèle thermodynamique

#### 3.1.3.1. Hypothèses de départ et donnes expérimentales

La modélisation du diagramme de phase ternaire U-Am-O a été réalisée en posant plusieurs hypothèses, permettant notamment la détermination des paramètres d'interaction ternaire à ajouter.

- Il a tout d'abord été considéré qu'une solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ isostructurale à $UO_{2\pm\delta}$ et $AmO_{2-\delta}$ existait pour des teneurs Am/(U+Am) comprises entre 0 %mol et, au moins, 50 %mol en sur- et sous-stœchiométrie en oxygène. Cette hypothèse est basée sur plusieurs résultats expérimentaux (principalement obtenus par DRX sur poudre) [23,29,31,33,60,61,142], notamment sur le composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$ qui serait monophasé pour des ratios O/M compris entre 1,87 et 2,09 [141] ;
- La seconde hypothèse concerne le taux de solubilité de l'uranium dans les phases $Am_2O_{3(+\delta)}$ de type A et C' qui est considéré nul. Si cette hypothèse est avérée dans le cas de la phase de type A, ce n'est pas le cas pour la phase C'. La substitution de l'américium par l'uranium dans cette structure reste cependant négligeable sauf pour des teneurs en américium très élevées (Am/(U+Am) > 90%mol), pour lesquelles aucune donnée expérimentale n'a été reportée ;
- La troisième hypothèse est l'existence d'une lacune de miscibilité pour les fortes teneurs en américium, sur la base de celles existant dans le système Am-O et dans les systèmes ternaires proches (U-Pu-O et U-Nd-O notamment) [63,110,112,133,146–157,311].

Il existe peu de données expérimentales exploitables pour la modélisation du diagramme U-Am-O. Deux jeux de données ont ainsi été considérés pour l'optimisation des paramètres d'interaction ternaire à savoir, d'une part, les mesures de potentiels d'oxygène de la composition $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$ en fonction du ratio O/M et de la température reportées par Bartscher et Sari [139] et, d'autre part les

différents résultats de la littérature mettant en évidence la présence de l'américium uniquement au degré d'oxydation +III par XPS [142] et XANES [29,33,33,60]. Les données présentées dans cette thèse (répartition des charges pour des teneurs en américium élevées, recherche d'une lacune de miscibilité par DRX-HT et mesures de pressions de vapeur par spectrométrie de masse en cellule de Knudsen) n'ont toutefois pas été prises en compte pour l'ajustement des paramètres du modèle.

Les paramètres utilisés pour la description de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ dans le diagramme ternaire et leurs valeurs ajustées sont réunis dans le Tableau IV-4. Une partie de ces paramètres correspond à ceux de la phase $UO_2$ précédemment décrits et ajustés par Guéneau *et al.* [63]. Suivent les paramètres de la phase $AmO_{2-\delta}$, uniquement pour le côté sous-stœchiométrique en oxygène, reportés par Gotcu-Freis *et al.* [112]. Ces paramètres ayant été ajustés pour des systèmes (Am-O et Pu-Am-O) dans lesquels aucune sur-stœchiométrie en oxygène de la phase fluorine n'est considérée, des paramètres ont été ajoutés dans le modèle pour U-Am-O afin d'exclure la possibilité d'une sur-stœchiométrie en oxygène de la phase $AmO_2$. Il s'agit des quatre premiers présentés pour ce modèle dans le Tableau IV-4. Les autres paramètres sont ceux spécifiques au système ternaire U-Am-O et représentant notamment les interactions décrites en Figure IV-19.

#### 3.1.3.2. Modèle obtenu après ajustement

Les valeurs des paramètres ajustés à partir des données expérimentales sont reportées dans le Tableau IV-4 et les diagrammes de phase ternaires obtenus à différentes températures sont présentés en Figure IV-20.

Contrairement à celui obtenu par simple extrapolation des diagrammes binaires (présenté en Figure IV-18), ils présentent, pour une température supérieure à 1200 K, un large domaine d'existence de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ s'étalant d'$UO_2$ à $AmO_2$/$Am_2O_3$. Pour des températures inférieures à 1500 K, la ligne $U^{+IV}$-$Am^{+III}$ (en d'autres termes, $UO_2$-$Am_2O_3$) représente la limite basse de ratio O/M de stabilité de la solution solide. À plus haute température, la substitution partielle d'$U^{+IV}$ par $U^{+III}$ permet de stabiliser des ratios O/(U+Am) plus faibles pour les teneurs faibles en américium. En dessous de 1200 K et jusqu'à la température ambiante, une lacune de miscibilité apparait dans le domaine sous-stœchiométrique en oxygène pour des teneurs Am/(U+Am) supérieures à 50 %mol.

La limite d'existence dans la partie sur-stœchiométrique en oxygène est moins nettement définie, souffrant notamment d'un manque de données expérimentales. Le modèle y prévoit l'existence de lacune de miscibilité qui reste hypothétique du fait de l'absence de données expérimentales.

Pour des teneurs Am/(U+Am) jusqu'à 20 %mol, la répartition des charges calculée à l'aide du modèle prévoit la présence de l'américium uniquement sous forme d'$Am^{+III}$ dans la solution solide, avec des teneurs en $Am^{+III}$ et en $U^{+V}$ similaires pour des ratios O/M proches de 2,00.

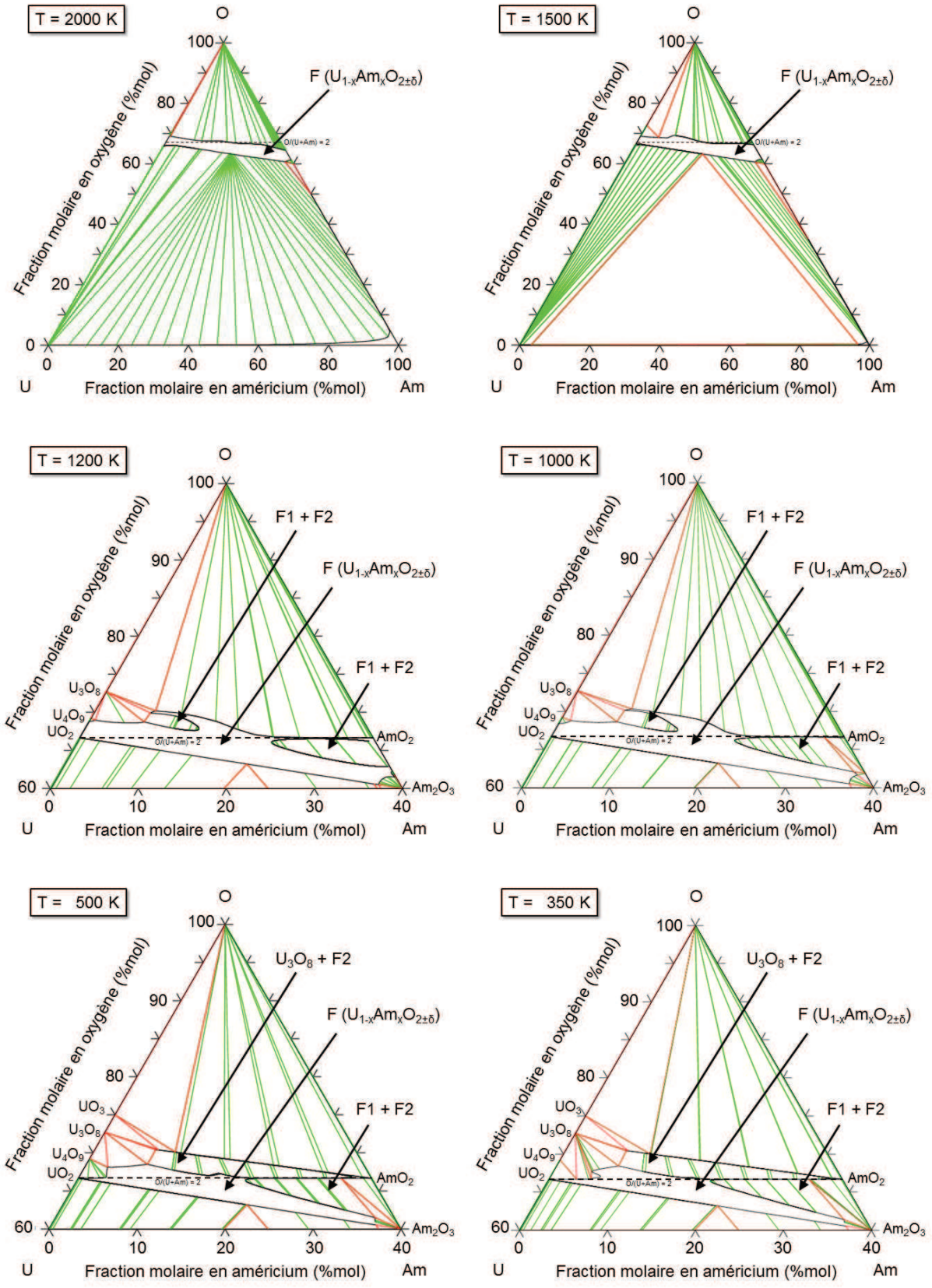


*Figure IV-20. Diagrammes de phase ternaires U-Am-O obtenus après ajustement des paramètres à différentes températures : 2000, 1500, 1200, 1000, 500 et 350 K (à P = 1 atm).*

*Tableau IV-4. Paramètres thermodynamiques employés pour la description de la phase $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ dans le modèle et fonctions associées.*

| Paramètres thermodynamiques de la phase $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ | Référence |
|---|---|
| $G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+III})(O^{-II})(Va)}$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+IV})(O^{-II})(Va)}$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+V})(O^{-II})(Va)}$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+III})(Va)(Va)}$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+IV})(Va)(Va)}$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+V})(Va)(Va)}$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+III})(O^{-II})(O^{-II})}$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+IV})(O^{-II})(O^{-II})}$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+V})(O^{-II})(O^{-II})}$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+III})(Va)(O^{-II})}$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+IV})(Va)(O^{-II})}$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(U^{+V})(Va)(O^{-II})}$<br>$L^{(U,Am)O_2}_{(U^{+IV},U^{+V})(O^{-II})(Va)}$<br>$L^{(U,Am)O_2}_{(U^{+III},U^{+V})(O^{-II})(Va)}$ | [63] |
| $G^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+III})(O^{-II})(Va)} - H^{SER}_{Am} - 2\,H^{SER}_{O} = GAM3V + {}^{3}/_{2}\,O2GAS + 1{,}12467 \cdot R \cdot T$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+IV})(O^{-II})(Va)} - H^{SER}_{Am} - 2\,H^{SER}_{O} = GAMO2$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+III})(Va)(Va)} - H^{SER}_{Am} = GAM3V$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+IV})(Va)(Va)} - H^{SER}_{Am} = GAMO2 - O2GAS$<br>$L^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+III},Am^{+IV})(*)(*)}$ | [112] |
| $G^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+III})(O^{-II})(O^{-II})} - H^{SER}_{Am} - 3H^{SER}_{O} = GAM3V + 3 \cdot GHSEROO + 2 \cdot 10^5$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+IV})(O^{-II})(O^{-II})} - H^{SER}_{Am} - 3H^{SER}_{O} = GAMO2 + GHSEROO + 2 \cdot 10^5$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+III})(Va)(O^{-II})} - H^{SER}_{Am} - H^{SER}_{O} = GAM3V + GHSEROO + 2 \cdot 10^5$<br>$G^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+IV})(Va)(O^{-II})} - H^{SER}_{Am} - H^{SER}_{O} = GAMO2 - GHSEROO + 2 \cdot 10^5$<br>$L^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+III},U^{+V})(O^{-II},Va)(Va)} = -3{,}2 \cdot 10^5 - 1{,}7588 \cdot 10^3 \cdot T$<br>$L^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+III},U^{+V})(*)(*)} = -6{,}9 \cdot 10^5 \cdot T$<br>$L^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+III},U^{+IV})(*)(*)} = -6{,}3 \cdot 10^5 + 47 \cdot T$<br>$L^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+IV},U^{+V})(*)(*)} = -6{,}9 \cdot 10^5$<br>$L^{(U,Am)O_2}_{(Am^{+IV},U^{+IV},U^{+V})(*)(*)} = -4{,}7 \cdot 10^5$ | Ce modèle |
| **Fonctions** | |
| $GAM3V = GAMO15 - {}^{3}/_{2}\,GHSEROO + 1{,}12467 \cdot R \cdot T$ | Ce modèle |
| $GAMO15 = {}^{1}/_{2}\,GAM2O3 + 2337$ | Ce modèle |
| $GHSEROO = {}^{1}/_{2}\,O2GAS$ | [321] |
| $GAM2O3$, $GAMO2$ | [112] |

Les potentiels d'oxygène du composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$ calculés à partir du modèle sont en accord avec ceux mesurés par Bartscher et Sari [139], comme le met en évidence la Figure IV-21. Cette figure présente également la répartition des charges de ce composé aux mêmes températures. Contrairement à la proposition de Bartscher et Sari (résumée en Section 2.1.4.1 du Chapitre I) [139], le modèle prévoit la coexistence des cations $Am^{+III}$ et $U^{+V}$, ainsi que l'absence d'$Am^{+IV}$ dans la solution solide pour des ratios O/(U+Am) compris entre 1,75 et environ 1,95. Pour des ratios O/(U+Am) plus faibles, la sous-stœchiométrie en oxygène est compensée par la substitution partielle d'$U^{+IV}$ par $U^{+III}$ dans le premier sous-réseau. Pour les températures considérées, la solution solide obtenue n'est cependant pas stable (sauf éventuellement pour 1573 K).

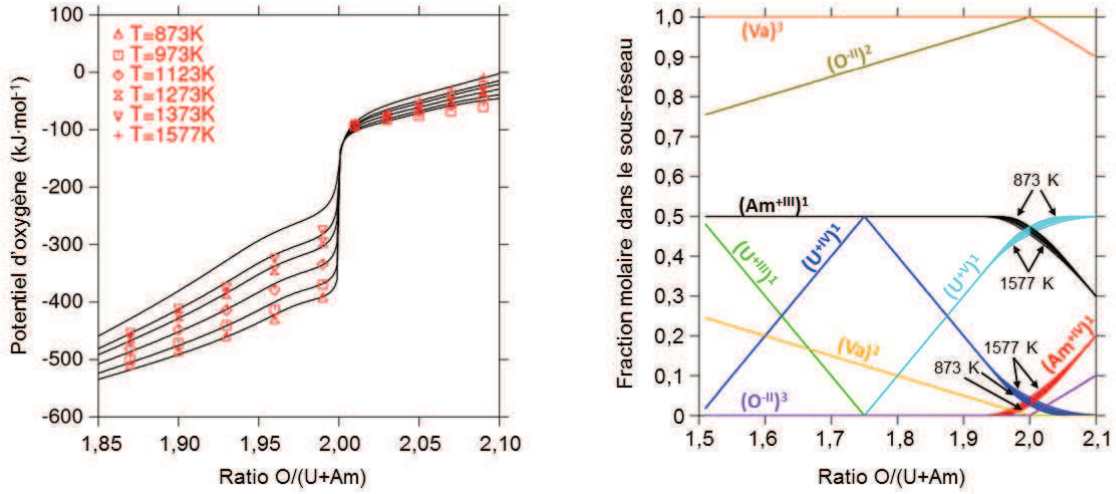


*Figure IV-21. Comparaison des potentiels d'oxygène mesurés par Bartscher et Sari [139] (symboles rouges) et calculés à partir du modèle thermodynamique développé (lignes noires) , à gauche, et fraction de sites des sous-réseaux ($(i)^n$ désigne la fraction de site de l'élément $i$ dans le $n$-ième sous-réseau) du même composés entre 873 et 1577 K.*

La Figure IV-21 met également en évidence l'influence quasi-négligeable de la température (comprise entre 873 et 1577 K dans la figure) sur la répartition des charges cationiques. De faibles variations des teneurs des cations $Am^{+III}$, $Am^{+IV}$, $U^{+IV}$ et $U^{+V}$ sont constatées pour des ratios O/M proches de 2,00, l'augmentation de la température augmentant les teneurs en cations $Am^{+IV}$ et $U^{+IV}$ et diminuant celles en $Am^{+III}$ et $U^{+V}$. Cette remarque est toutefois uniquement vraie pour un ratio O/(U+Am) de la solution solide fixe. Les variations de température provoquent en effet, pour un rapport $H_2/H_2O$ constant par exemple, des variations de potentiel d'oxygène et, par conséquent, de ratio O/(U+Am) de la solution solide (ce qui est notamment le cas lors des mesures de DRX-HT, comme mis en évidence en Section 3.2.2 de ce chapitre).

Sur la base de cette première analyse, le modèle ajusté est en accord avec les hypothèses et les données expérimentales sélectionnées. Il a donc été utilisé pour l'interprétation des résultats expérimentaux présentés en Section 2 et 3 du Chapitre III, ainsi qu'en Sections 1 et 2 de ce chapitre.

## 3.2. Comparaison du modèle aux données expérimentales

### 3.2.1. Répartition des charges et structure locale

Les répartitions des charges cationiques calculées à l'aide du modèle sont présentées en Figure IV-22 en fonction du ratio O/M pour les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 40 et 50 %mol. Pour les ratios O/M déterminés par XANES (respectivement égaux à 1,97(2) et 1,93(2)), les valeurs calculées sont en accord avec la répartition des charges obtenues par XANES (en considérant une teneur en $U^{+VI}$ nulle) et présentée en Section 2 du Chapitre III. L'américium est ainsi uniquement présent en tant qu'$Am^{+III}$, et l'uranium présente un degré d'oxydation mixte +IV/+V, les variations de ratios O/M étant assurée par les teneurs en $U^{+IV}$ et $U^{+V}$.

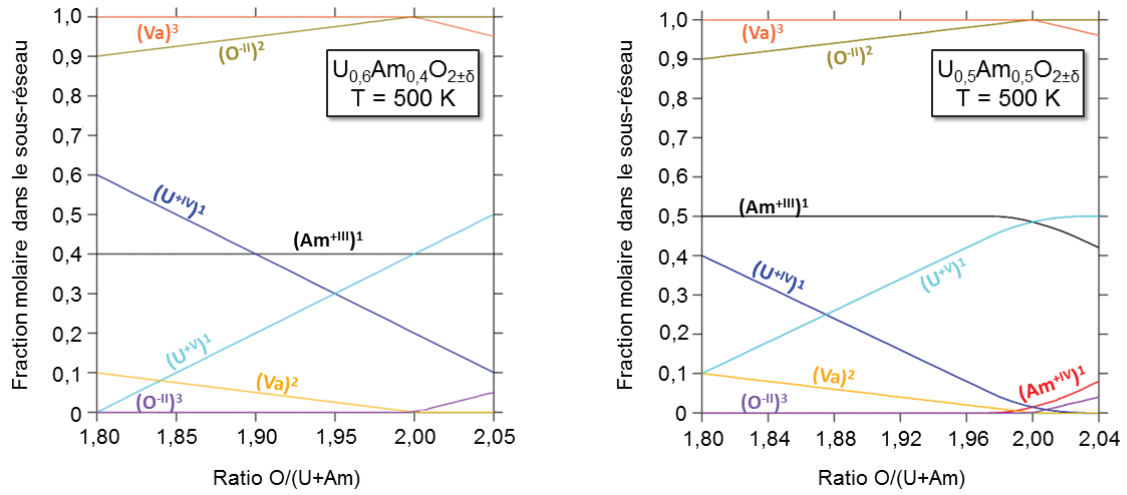


*Figure IV-22. Composition des sous-réseaux des composés $U_{0,6}Am_{0,4}O_{2\pm\delta}$, à gauche, et $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$, à droite, calculées sur la base du modèle thermodynamique à 500 K.*

Pour le composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$, le modèle prévoit la coexistence de cations $Am^{+IV}$ et $U^{+IV}$ lorsque le ratio O/M approche de 2, ce qui n'est pas le cas pour le composé $U_{0,6}Am_{0,4}O_{2\pm\delta}$, pour lequel la teneur en cations $Am^{+IV}$ reste nulle même pour un ratio O/(U+Am) de 2,05. Le modèle est donc en accord avec une limite supérieure du degré d'oxydation de l'uranium dans la solution solide, suggérée en Section 2.3 du Chapitre III. Deux hypothèses avaient alors été émises : la formation d'$Am^{+IV}$ ou l'apparition d'un domaine $U_{1-x}Am_xO_{2-\delta}$ + $U_3O_8$. Les résultats du modèle semblent confirmer la première hypothèse et contredire la seconde, de tels domaines n'étant observés que dans la partie sur-stœchiométrique en oxygène des diagrammes de phase présentés en Figure IV-20. À une température de 500 K, l'apparition de cations $Am^{+IV}$ semble coïncider avec le passage du composé dans la lacune de miscibilité présente entre des ratios O/M de 1,98 et 2,00 dans ces conditions. Ces deux phénomènes ne paraissent cependant pas liés, compte-tenu du fait que la lacune de miscibilité disparait pour cette teneur en américium dès 800 K alors que la teneur en $Am^{+IV}$ continue d'augmenter au-delà de cette température. Le modèle obtenu est donc en accord avec les résultats de répartition des charges cationiques obtenues par XANES.

Concernant les sous-réseaux d'oxygène, le modèle prévoit l'absence d'oxygène en positions interstitielles pour des composés sous-stœchiométriques en oxygène, les variations de ratio O/M étant uniquement contrôlées par le taux de lacunes dans le deuxième sous-réseau, qui correspond aux positions normales de l'oxygène. Ce résultat est donc en désaccord avec la structure locale mise en évidence par EXAFS qui prévoit la présence d'oxygène en positions interstitielles autour de l'uranium (sous forme de clusters cuboctaédriques) pour les composés sous-stœchiométriques en oxygène $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 40 et 50 %mol. Aucun paramètre n'ayant été ajouté pour gérer cet aspect des sous-réseaux d'oxygène, cette différence n'est pas étonnante et ne remet pas en cause le modèle obtenu.

### 3.2.2. Stabilité structurale par DRXHT

Les mesures réalisées par DRX-HT (présentées en Section 1 de ce chapitre) sur les composés $U_{1-x}Am_xO_{2-\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 50, 60 et 70 %mol dans différentes conditions n'avaient pas permis de mettre en évidence la présence d'une lacune de miscibilité dans la partie sous-stœchiométrique en oxygène. La Figure IV-23 présente la position de la lacune de miscibilité estimée par le modèle pour des teneurs Am/(U+Am) de 60 et 70 %mol, comparée aux ratios O/M associés aux conditions expérimentales pour ces deux compositions. Ils mettent en évidence que, malgré l'utilisation de conditions plus oxydantes au cours du second cycle (passage de $4\cdot10^{-29}$ à $10^{-24}$ atm($O_2$)), les composés restent trop sous-stœchiométriques en oxygène pour atteindre la lacune. Le modèle est ainsi en accord le fait qu'une lacune de miscibilité n'ait pu être observée au cours des analyses par DRX-HT réalisées dans cette étude. Il est à noter que les résultats obtenus avec le modèle sont des calculs d'équilibre entre les phases solides et gazeuses. Ils supposent donc que l'équilibre thermodynamique est atteint, ce qui n'est pas forcément le cas dans ces conditions, comme l'ont mis en évidence des expériences similaires sur le système U-Pu-O.

Par ailleurs, suite à l'oxydation des composés mise en évidence lors du suivi par DRX sur poudre présenté en Section 1 du Chapitre III, le paramètre de maille de la phase $U_{0,4}Am_{0,6}O_{2\pm\delta}$ après oxydation est inférieur à celui obtenu après le cycle sous $10^{-24}$ atm($O_2$) (respectivement de 5,4460(5) et 5,4808(5) Å), indiquant la présence d'un composé significativement plus oxydé dans le premier cas. L'observation en Figure III-3 de plusieurs phases lors de l'oxydation de ce composé serait donc liée à la traversée du domaine d'existence de la lacune de miscibilité lors de la ré-oxydation en conditions ambiantes.

Les résultats présentés en Figure IV-23 suggèrent également qu'une oxydation des composés se produit lors du refroidissement. Pour le composé $U_{0,4}Am_{0,6}O_{2-\delta}$, ce phénomène s'intensifie notamment à partir de 1000 K. Cette oxydation est par ailleurs plus importante pour les conditions les plus réductrices, les deux jeux de conditions utilisés donnant lieu, selon le modèle, à des ratios O/(U+Am) très proches à température ambiante. Ce phénomène pourrait ainsi être responsable de l'apparition d'une seconde phase aux grands angles de la phase présente à haute température respectivement mise en évidence pour des teneurs Am/(U+Am) de 50 et 60 %mol sous la forme d'une transition de phase isostructurale, d'une part, et de l'apparition d'une seconde phase de paramètre de maille proche de la phase initiale, d'autre part.

L'augmentation du ratio O/M prévue par le modèle à haute température pour les conditions les plus réductrices (courbe rouge en Figure IV-23) est liée à un équilibre entre la solution solide et une phase gazeuse comportant, en plus de l'oxygène majoritaire, des espèces à base d'uranium et d'américium en quantités non négligeables. L'observation d'un tel phénomène de vaporisation partielle pour l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 70 %mol est donc confirmée. Son influence sur la teneur en américium dans la phase solide semble toutefois limitée, aucune évolution significative de la position des pics ou du paramètre de maille n'étant observée au cours du plateau à 1970 K.

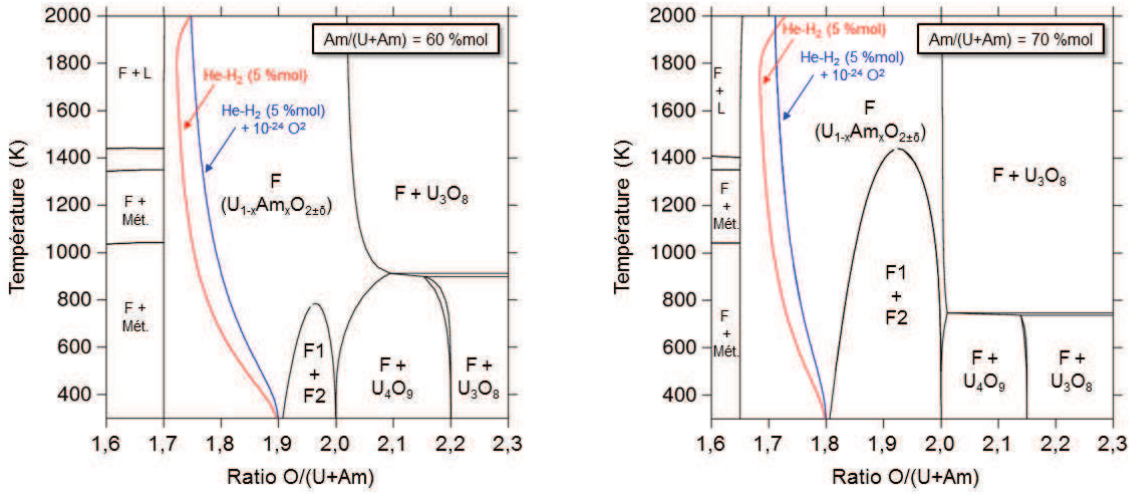


*Figure IV-23. Isoplèthes pour des teneurs Am/(U+Am) de 60 %mol, à gauche, et 70 %mol, à droite, en fonction du ratio O/(U+Am) et de la température estimés à partir du modèle (à P = 1 atm). Les lignes de couleur correspondant aux conditions de mesures par DRX-HT sous des pressions partielles en $O_2$ de $4 \cdot 10^{-29}$ (—) et $10^{-24}$ atm (—) mettent en évidence le fait que les valeurs trop faibles de ratios O/(U+Am) atteintes sont plus faibles que ceux de la lacune de miscibilité (F1 + F2).*

Les résultats de calculs de positions de la lacune de miscibilité dans le système U-Am-O sont en accord avec l'absence de démixtion lors des mesures par DRX-HT présentée en Section 1 de ce chapitre. La lacune de miscibilité n'existerait en effet que pour des ratios O/(U+Am) plus élevés que ceux atteints, selon le modèle thermodynamique, pour les conditions appliquées. Le modèle prévoit également l'oxydation des composés lors du refroidissement ainsi qu'une vaporisation partielle pour les teneurs en américium les plus élevées, phénomènes observés expérimentalement. La présence d'une phase $Am_2O_3$ de type A, observée pour un échantillon de teneur Am/(U+Am) de 70 %mol, n'est par contre pas prévue par le modèle.

### 3.2.3. Mesures de pressions de vapeur en cellule de Knudsen

#### 3.2.3.1. Calcul de la composition de vaporisation congruente

Les mesures de pressions de vapeur présentées en Section 2 de ce chapitre ont mis en évidence des teneurs Am/(U+Am) dans la phase gazeuse différentes de celles de la phase solide avant les mesures, ce qui rend délicate l'analyse des résultats. Le modèle thermodynamique du système U-Am-

O permet toutefois d'estimer la composition de la phase gazeuse en fonction de la teneur Am/(U+Am) dans la phase solide, en considérant que la congruence en oxygène de la vaporisation est atteinte. La Figure IV-24 présente les résultats de ces calculs et, plus précisément, la teneur Am/(U+Am) et le ratio O/(U+Am) dans la phase gazeuse en fonction de la teneur Am/(U+Am) dans la phase solide. Ces données permettent tout d'abord d'estimer la composition de vaporisation congruente du diagramme ternaire U-Am-O à 2300 K (c'est-à-dire pour laquelle les compositions des phases solides et gazeuses sont identiques) : $U_{0,513}Am_{0,487}O_{1,828}$.

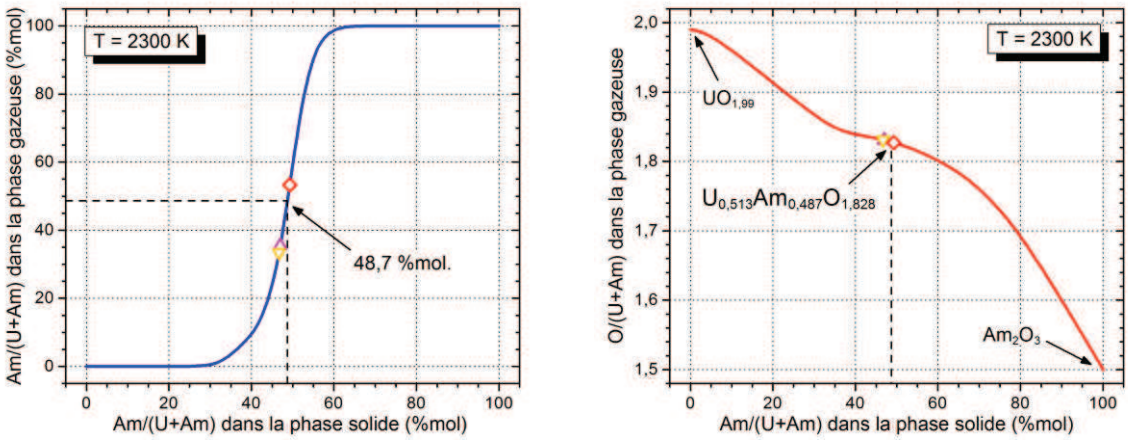


*Figure IV-24. Évolutions de la teneur Am/(U+Am), à gauche, et du ratio O/(U+Am), à droite, dans la phase gazeuse en fonction de la teneur Am/(U+Am) dans la phase solide pour une vaporisation congruente en oxygène., la composition $U_{0,513}Am_{0,487}O_{1,828}$ identifiée par les flèches correspond à la congruence totale. Les points correspondent aux teneurs Am/(U+Am) dans la phase gazeuse mesurées à 2300 K pour les composés de teneurs Am/(U+Am) initiales de 30 (△), 40 (▽) et 50 %mol (◇).*

À partir de ces données, la teneur Am/(U+Am) dans la phase solide peut également être évaluée sur la base des teneurs Am/(U+Am) mesurées pour la phase gazeuse (Figure IV-15). Des valeurs de 47,0, 46,7 et 49,3 %mol sont respectivement obtenues pour des teneurs Am/(U+Am) initiales de 31,6(5), 39(1) et 49(1) %mol dans les échantillons. Pour l'échantillon de teneur initiale de 50 %mol, la composition initiale est proche de la congruence estimée et la variation de composition de la phase solide n'est donc probablement pas pertinente, notamment au vu des incertitudes associées aussi bien aux mesures qu'au modèle. Dans les deux premiers cas, la composition de la phase solide aurait évolué vers celle de la congruence lors du plateau à 2300 K réalisé avant les mesures. Une telle évolution est en accord avec les résultats du calcul, qui prévoient une phase vapeur composée principalement d'espèces à base d'uranium (c'est-à-dire une vaporisation préférentielle de l'uranium) pour des teneurs en américium dans la phase solide inférieure à celle de la congruence, comme le met en évidence la Figure IV-25. Pour des teneurs en américium supérieures à celle de la congruence, la phase gazeuse est au contraire majoritairement composée d'espèces à base d'américium. Les valeurs proches obtenues pour les échantillons de teneurs Am/(U+Am) de 30 et

40 %mol suggèrent que la cinétique d'évolution de la composition de la phase solide diminue lorsque la composition se rapproche de celle de la vaporisation congruente.

### 3.2.3.2. Pressions et composition de la phase vapeur

Le modèle permet également de calculer la composition de la phase vapeur en fonction de la teneur Am/(U+Am) dans la phase solide, représentée en Figure IV-25. Ces résultats mettent notamment en avant la prédominance de l'espèce $UO_2$ dans la phase vapeur pour de faibles teneurs en américium dans la phase solide, et des espèces à base d'américium pour les faibles teneurs en uranium dans la phase solide. Près de la congruence, les teneurs des différentes espèces à base d'uranium ou d'américium sont par contre proches. Les pressions mesurées pour les échantillons sont comparées à celles obtenues par calcul à partir de la teneur en américium estimée de la phase solide dans le Tableau IV-5. Pour les espèces à base d'uranium, l'ordre des pressions entre les espèces est respecté. $UO_{2(g)}$ est ainsi l'espèce principale à base d'uranium, suivie d'$UO_{3(g)}$ et d'$UO_{(g)}$ puis, nettement plus faibles, d'$U_{(g)}$, espèce la moins présente. Pour les espèces à base d'américium, le calcul prévoit une pression plus importante en $Am_{(g)}$ qu'en $AmO_{(g)}$, contrairement aux mesures. Les pressions de ces deux espèces restent cependant proches, et la pression en $AmO_{2(g)}$ est, dans les deux cas, plus faible. L'utilisation du modèle permet également de révéler que, près de la composition de vaporisation congruente, les pressions partielles en espèces à base d'oxygène sont élevées, et notamment celle d'$O_{(g)}$ qui est l'espèce principale (ou proche de l'être) autour de la congruence. Ces pressions n'ayant pu être mesurées, la composition de la phase gazeuse et, plus précisément, les ratios O/U, O/Am et O/(U+Am) estimés, sont faux.

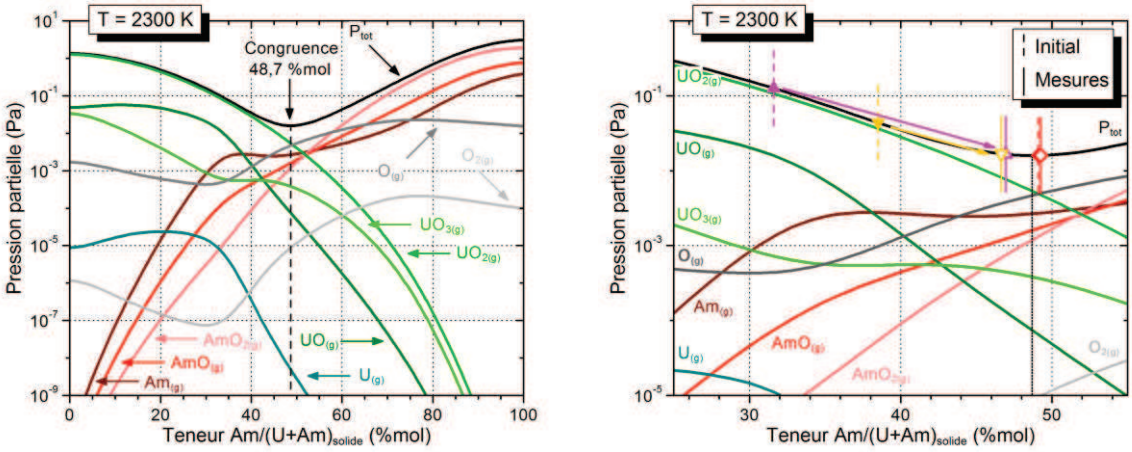


*Figure IV-25. Pressions de vapeur des différentes espèces au-dessus des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ en fonction de la teneur en américium dans la phase solide sur l'ensemble du domaine, à gauche, et centrées sur le domaine d'intérêt, à droite. Les points indiquent les teneurs Am/(U+Am) mesurées dans l'échantillon initial (symbole pleins) et estimées (symboles vides) à 2300 K à partir de la Figure IV-24 pour les composés de teneurs Am/(U+Am) initiales de 30 (△▲), 40 (▽▼) et 50 %mol (◇◆).*

*Tableau IV-5. Comparaison des pressions de vapeur à 2300 K mesurées et calculées d'après le modèle thermodynamique pour les échantillons de teneurs Am/(U+Am) initiales de 30, 40 et 50 %mol.*

| Teneur Am/(U+Am) | 30 %mol | | 40 %mol | | 50 %mol | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pression (Pa) | Mesurée | Calculée | Mesurée | Calculée | Mesurée | Calculée |
| $UO_{3(g)}$ | $1{,}8\cdot10^{-1}$ | $4{,}4\cdot10^{-4}$ | $1{,}1\cdot10^{-1}$ | $4{,}5\cdot10^{-4}$ | $1{,}3\cdot10^{-1}$ | $3{,}6\cdot10^{-4}$ |
| $UO_{2(g)}$ | $4{,}9\cdot10^{-1}$ | $7{,}7\cdot10^{-3}$ | $3{,}5\cdot10^{-1}$ | $8{,}1\cdot10^{-3}$ | $2{,}2\cdot10^{-1}$ | $4{,}7\cdot10^{-3}$ |
| $UO_{(g)}$ | $8{,}9\cdot10^{-2}$ | $1{,}3\cdot10^{-4}$ | $6{,}2\cdot10^{-2}$ | $1{,}4\cdot10^{-4}$ | $3{,}4\cdot10^{-2}$ | $6{,}0\cdot10^{-5}$ |
| $U_{(g)}$ | $8{,}3\cdot10^{-3}$ | $1{,}1\cdot10^{-8}$ | $4{,}1\cdot10^{-3}$ | $1{,}2\cdot10^{-8}$ | $3{,}0\cdot10^{-3}$ | $4{,}0\cdot10^{-9}$ |
| $AmO_{2(g)}$ | $1{,}3\cdot10^{-2}$ | $7{,}6\cdot10^{-4}$ | $8{,}0\cdot10^{-3}$ | $6{,}8\cdot10^{-4}$ | $2{,}0\cdot10^{-2}$ | $1{,}4\cdot10^{-3}$ |
| $AmO_{(g)}$ | $2{,}3\cdot10^{-1}$ | $1{,}3\cdot10^{-3}$ | $1{,}4\cdot10^{-1}$ | $1{,}2\cdot10^{-3}$ | $2{,}7\cdot10^{-1}$ | $1{,}8\cdot10^{-3}$ |
| $Am_{(g)}$ | $1{,}8\cdot10^{-1}$ | $2{,}5\cdot10^{-3}$ | $1{,}2\cdot10^{-1}$ | $2{,}5\cdot10^{-3}$ | $1{,}6\cdot10^{-1}$ | $2{,}7\cdot10^{-3}$ |
| U + Am | 1,3 | $1{,}3\cdot10^{-2}$ | $7{,}9\cdot10^{-1}$ | $1{,}3\cdot10^{-2}$ | $8{,}4\cdot10^{-1}$ | $1{,}1\cdot10^{-2}$ |

Les valeurs de pression partielles obtenues par calcul sont inférieures d'au moins deux ordres de grandeur à celles mesurées. Les pressions totales en espèces à base d'actinides calculées restent cependant en bon accord compte tenu des incertitudes importantes liées à la fois à la mesure (non prise en compte des pressions partielles en $O_{(g)}$ et $O_{2(g)}$, approximations utilisées pour le calcul des pressions à partir des signaux de spectrométrie) et du modèle, basé sur des données thermodynamiques qui sont associées à des incertitudes importantes dans le cas des espèces gazeuses à base d'américium.

Les calculs effectués à partir du modèle thermodynamique permettent ainsi d'expliquer les résultats de mesures de pressions de vapeur réalisés par spectrométrie de masse en cellule de Knudsen. L'estimation de la composition de vaporisation congruente permet de poser l'hypothèse d'une évolution de la composition de la phase solide vers la congruence à 2300 K sous vide. Cette hypothèse suggère donc une diffusion importantes des cations d'actinides dans la structure, phénomène qui n'est pas observé dans le cas de composés $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$ étudiés dans les mêmes conditions et pour lesquels la composition de la phase solide ne varie que très peu [317]. Cette différence est probablement liée à la présence de l'américium en tant qu'$Am^{+III}$, les résultats obtenus par DRX-HT sur la formation de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés en Section 2 du Chapitre II ayant mis en évidence l'effet positif de la présence de l'américium à un état réduit pour l'interdiffusion U/Am.

Ces résultats restent toutefois soumis aux incertitudes de mesures et du modèle, comme le met en évidence l'écart sur les valeurs de pression de vapeur des différentes espèces à base d'uranium ou d'américium. Les données concernant l'équilibre avec les phases gazeuses des espèces à base d'américium demeurent méconnues et le modèle thermodynamique développé n'est basé que sur un nombre limité de données expérimentales [112]. Il est également à noter qu'une différence supplémentaire existe entre les mesures et les calculs basés sur les modèles concernant la congruence. La congruence mesurée correspond en effet, du fait des conditions de mesure en système ouvert, à une congruence de flux, tandis que celle calculée est une congruence

azéotropique, donnant lieu à des différences de composition de vaporisation congruente, notamment en ce qui concerne le ratio O/M, comme l'ont par exemple montré de précédentes études dans le système Pu-O [133].

## 3.3. Conclusion

Les données concernant la stabilité des oxydes mixtes d'uranium-américium présentées dans cette thèse ont été confrontées aux résultats de calculs thermodynamiques. Ceux-ci ont été effectués sur la base d'un modèle développé par la méthode *Calphad*, qui permet, entre autres, la détermination de diagrammes de phase ainsi que des propriétés thermodynamiques des phases associées. Ce modèle a été construit sur la base de ceux reportés pour les systèmes binaires : U-O, Am-O et U-Am, ainsi que sur les rares données expérimentales existant dans la littérature concernant les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Après l'ajustement de paramètres d'interaction ternaire, le modèle obtenu est en accord avec les données de potentiels d'oxygène de la littérature pour $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$, la répartition des charges cationiques observée expérimentalement (dans la littérature [29,33,33,60,142] ainsi qu'en Section 2 du Chapitre III) et présente un large domaine d'existence de la solution solide ainsi qu'une lacune de miscibilité pour les composés de fortes teneurs en américium et sous-stœchiométriques en oxygène.

Les résultats de stabilité en température des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés en Sections 1 et 2 de ce chapitre ont été confrontés aux calculs sur la base du modèle thermodynamique du système U-Am-O. Ces résultats mettent notamment en évidence que, si une lacune de miscibilité existe dans le domaine sous-stœchiométrique en oxygène pour des teneurs Am/(U+Am) d'au moins 50 %mol, les conditions d'étude par DRX-HT ne permettent pas d'oxyder suffisamment les composés et ce, malgré une importante différence de pression partielle en oxygène entre les atmosphères utilisées pour les deux cycles de mesures. Les résultats de modélisation semblent par ailleurs confirmer qu'un phénomène d'oxydation est responsable de l'élargissement des pics de diffraction au cours des mesures. Les résultats de modélisation thermodynamiques ont également permis d'expliquer les résultats de pressions de vapeur mesurées en cellule de Knudsen au-dessus des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 30, 40 et 50 %mol. La différence entre les teneurs en américium mesurées dans la phase gazeuse et initialement présente dans la phase solide serait expliquée par une évolution des teneurs dans la phase solide vers la composition de vaporisation congruente, estimée à 2300 K à $U_{0,513}Am_{0,487}O_{1,828}$. La présence de l'américium en solution solide avec l'uranium dans $UO_2$ aurait ainsi tendance à le stabiliser et à favoriser une vaporisation préférentielle de l'uranium. Les pressions calculées à l'aide du modèle restent toutefois éloignées de celles mesurées et ce, malgré un certain accord quant à la répartition des espèces à base d'uranium d'une part, et d'américium, d'autre part.

# 4. Conclusion du Chapitre IV

La stabilité thermodynamique des oxydes mixtes d'uranium-américium à haute température revêt une importance fondamentale pour la prédiction de leur comportement lors des étapes de fabrication et d'irradiation des composés, toutes deux réalisées à haute température. Les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ et, d'une manière plus générale, le système U-Am-O demeurent cependant méconnus et souffrent d'un manque de données concernant leurs propriétés thermodynamiques. En 2014, aucune représentation du diagramme de phase ternaire U-Am-O, ni aucun modèle thermodynamique décrivant ce système n'ont encore été reportés dans la littérature. Le modèle développé par Christine Guéneau selon la méthode *Calphad*, basée sur la détermination de l'enthalpie libre des phases composant le système et reporté dans ce chapitre est donc le premier à décrire ce système. Il est basé sur les modèles reportés pour les systèmes binaires U-O, Am-O et U-Am, ainsi que sur les données expérimentales disponibles sur les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Les données de potentiel d'oxygène de Bartscher et Sari [139], ainsi que les répartitions de charges mises en évidence, notamment par XANES, pour divers composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ [29,33] ont ainsi été utilisées pour ajuster les paramètres permettant la détermination de l'enthalpie libre de cette phase. Le modèle obtenu est en accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature et a pu être utilisé pour l'interprétation des résultats des études de stabilité également présentés dans ce chapitre.

Les mesures de stabilité ont en partie été réalisées par DRX-HT, notamment dans le but d'évaluer l'existence d'une lacune de miscibilité dans le domaine sous-stœchiométrique en oxygène de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2-\delta}$ pour des teneurs en américium élevées. Les résultats obtenus sur des échantillons de teneurs Am/(U+Am) de 50, 60 et 70 %mol n'ont toutefois pas permis de mettre en évidence la présence d'une telle lacune. Ces conclusions sont ainsi en accord avec le modèle, qui prévoit une lacune uniquement pour des atmosphères plus oxydantes que celles qui ont pu être utilisées lors des mesures. Les données modélisées présentent également un accord avec les résultats expérimentaux quant à l'oxydation des composés au cours du refroidissement, mais ne prévoient pas la présence d'une phase $Am_2O_3$ de type A, observée expérimentalement en coexistence avec une solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2-\delta}$ pour une teneur Am/(U+Am) de 70 %mol et une atmosphère réductrice

Le modèle thermodynamique du système U-Am-O a également permis d'expliquer en partie les résultats de pressions de vapeur mesurées par spectrométrie de masse couplée à une cellule de Knudsen pour des composés de teneurs Am/(U+Am) de 30, 40 et 50 %mol. La composition de la phase solide évoluerait ainsi au cours des mesures pour se rapprocher (sans toutefois l'atteindre) de la composition de vaporisation congruente, évaluée, pour une température de 2300 K, à $U_{0,513}Am_{0,487}O_{1,828}$. L'évolution de la composition cationique de la phase solide représente une nouvelle différence entre les composés $U_{1-x}Am_xO_{2-\delta}$ et $U_{1-x}Pu_xO_{2-\delta}$, ces derniers ne présentant pas un tel comportement dans les mêmes conditions. Les pressions de vapeur calculées à partir du modèle thermodynamique sont par contre éloignées de celles mesurées, bien que les résultats expérimentaux et modélisés soient en accord sur la composition de la phase gazeuse, à l'exception de l'oxygène dont la teneur dans la phase vapeur n'a pas été mesurée. Le modèle développé permet donc une

interprétation plus précise et plus complète des résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre, résultats qui devraient par ailleurs pouvoir, à leur tour, alimenter le modèle en données expérimentales nécessaires à l'ajustement des paramètres utilisés pour la détermination des enthalpies libres de la phase $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.

En résumé, la stabilité de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ semble confirmée par ces résultats. La lacune de miscibilité du domaine sous-stœchiométrique apparait moins étendue que celle reportée dans le système U-Pu-O, aussi bien en ratios O/M qu'en teneurs Am/(U+Am). De plus, pour des teneurs en américium relativement faibles, la formation d'une solution solide aurait tendance à stabiliser l'américium vis-à-vis de la vaporisation et ce, malgré les pressions de vapeur relativement élevées des oxydes d'américium par comparaison aux oxydes d'uranium, de neptunium ou de plutonium.

# CHAPITRE V : EFFETS DE L'AUTO-IRRADIATION

Du fait de l'activité α élevée des isotopes $^{241}Am$ et $^{243}Am$, les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ subissent un phénomène d'auto-irradiation lors de leur stockage en conditions ambiantes. Ce chapitre est dédié à l'étude des effets provoqués par ce phénomène aux niveaux structural et microstructural, non seulement pour prédire le comportement des CCAm lors du stockage entre fabrication et irradiation, mais également pour pouvoir retirer la contribution de ces phénomènes dans les différents résultats obtenus. Leur prise en compte est en effet primordiale, comme le montre l'exemple du système Am-O. Pour ce dernier, les paramètres de maille reportés avant 1966 pour les oxydes d'américium [117,121] sont en effet significativement plus élevés que ceux reportés par la suite [28,120,124,170] car ils ne prenaient pas en compte le gonflement structural induit par l'auto-irradiation.

Une première partie de ce chapitre concerne l'analyse des résultats du suivi par DRX sur poudre effectué sur l'ensemble des composés dont la synthèse a été présentée en Section 4 du Chapitre II. Dans les deux parties suivantes, des échantillons fabriqués en 2010 et stockés en conditions ambiantes sont étudiés tout d'abord par XAS, puis par MET, avant et après un recuit thermique au cours duquel le relâchement de l'hélium issu de la désintégration α des isotopes d'américium a été suivi en fonction de la température.

## 1. Évolution de l'ordre à longue distance

Le principal effet de l'(auto-)irradiation α reporté dans la littérature pour les oxydes d'actinides est un gonflement structural avec le temps, phénomène notamment reporté pour les oxydes simples d'américium [28,120,124,170]. Dans le cas des oxydes mixtes d'uranium-américium, les seules données disponibles sont des mesures de DRX sur poudre comparant deux composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2,00(1)}$ synthétisés par frittage réactif et respectivement âgés de 20 et 220 jours. Une augmentation du paramètre de maille est mise en évidence, mais le nombre limité de points expérimentaux ne permet pas une description précise du phénomène, notamment en ce qui concerne l'influence de la teneur en américium. Une étude de l'évolution structurale sous auto-irradiation des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ synthétisés a donc été réalisée par DRX sur poudre.

### 1.1. Contexte et échantillons

Les résultats ont été extraits du même suivi par DRX sur poudre que celui présenté en Section 1 du Chapitre III pour les composés présentant des teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 15, 30, 40, 50, 60 et 70 %mol. Chaque échantillon a donc été recuit à 1373 K pendant 1 h sous une atmosphère réductrice d'Ar-$H_2$ (4 %mol) afin d'éliminer les défauts liés à l'auto-irradiation avant le début des mesures. À

l'issue de ce traitement thermique, un suivi des échantillons par DRX sur poudre a été débuté. Les composés subissent toutefois une oxydation au début de ce suivi du fait des conditions de stockage proches de l'ambiante : 300 K, 0,2 atm($O_2$). Ce phénomène provoque une diminution du paramètre de maille des phases en présence, ainsi que la coexistence momentanée de plusieurs phases isostructurales pour les teneurs en américium les plus élevées. Ces phénomènes durent jusqu'à quelques jours après la fin du traitement thermique, voire davantage pour les composés de teneurs Am/(U+Am) de 60 et 70 %mol. Les résultats présentés dans cette section se concentrent sur l'évolution des composés une fois leur oxydation terminée, afin d'étudier uniquement les effets de l'auto-irradiation. Le Tableau V-1 résume les durées de chacun des suivis réalisés ainsi que les doses cumulées et le nombre de déplacements par atome atteints pour chaque échantillon.

*Tableau V-1. Durées des suivis par DRX sur poudre réalisés pour les échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, doses cumulées et nombre de déplacements par atome (dpa) atteints.*

| Teneur Am/(U+Am) | | 7,5 %mol | 15 %mol | 30 %mol | 40 %mol | 50 %mol | 60 %mol | 70 %mol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Durée | (h) | 14950 | 10774 | 7604 | 12669 | 7726 | 2748 | 6437 |
| | (jours) | 623 | 449 | 317 | 528 | 322 | 115 | 268 |
| Dose cumulée ($g^{-1}$) | | $4{,}51\cdot10^{17}$ | $6{,}40\cdot10^{17}$ | $9{,}95\cdot10^{17}$ | $1{,}99\cdot10^{18}$ | $1{,}55\cdot10^{18}$ | $6{,}63\cdot10^{17}$ | $1{,}79\cdot10^{18}$ |
| dpa* | | 0,107 | 0,153 | 0,239 | 0,479 | 0,372 | 0,160 | 0,432 |

* calculé pour un nombre $N_d$ de déplacements par désintégration α de 1600.

Une fois l'oxydation initiale des composés terminée (Figure III-1, Figure III-2 et Figure III-3), les diagrammes de DRX sur poudre présentent le comportement attendu. Seuls les pics correspondant à la structure de type fluorine des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ sont observés, aucune transition ou transformation de phase n'étant mise en évidence, en accord avec la très grande stabilité de cette structure aux effets de l'irradiation [124,253,255,269,270,322–324]. La seule évolution notée est un déplacement des pics correspondant aux composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ vers les petits angles au cours du temps indiquant l'augmentation du paramètre de maille sous les effets de l'auto-irradiation.

## 1.2. Paramètres de maille

Les paramètres des phases $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ après oxydation obtenus par affinement des diagrammes de DRX sur poudre sont présentés en Figure V-1 en fonction du temps et de la dose α cumulée $D_\alpha$. L'augmentation constatée du paramètre de maille, par ailleurs en accord avec le déplacement des pics, est d'autant plus rapide que la teneur en américium est importante. Après la normalisation par $D_\alpha$, des cinétiques de dilatation similaires sont obtenues.

### 1.2.1. Ajustement des courbes

Ces jeux de paramètres de maille ont été ajustés en fonction du temps et de la dose α cumulée à partir de la Relation (9) introduite en Section 5.2.1 du Chapitre I :

$$(a_t - a_i)/a_i = A_a \times \left(1 - e^{-B' \times t}\right) = A_a \times (1 - e^{-B \times D_\alpha}). \quad (9)$$

Les paramètres ainsi ajustés sont réunis dans le Tableau V-2.

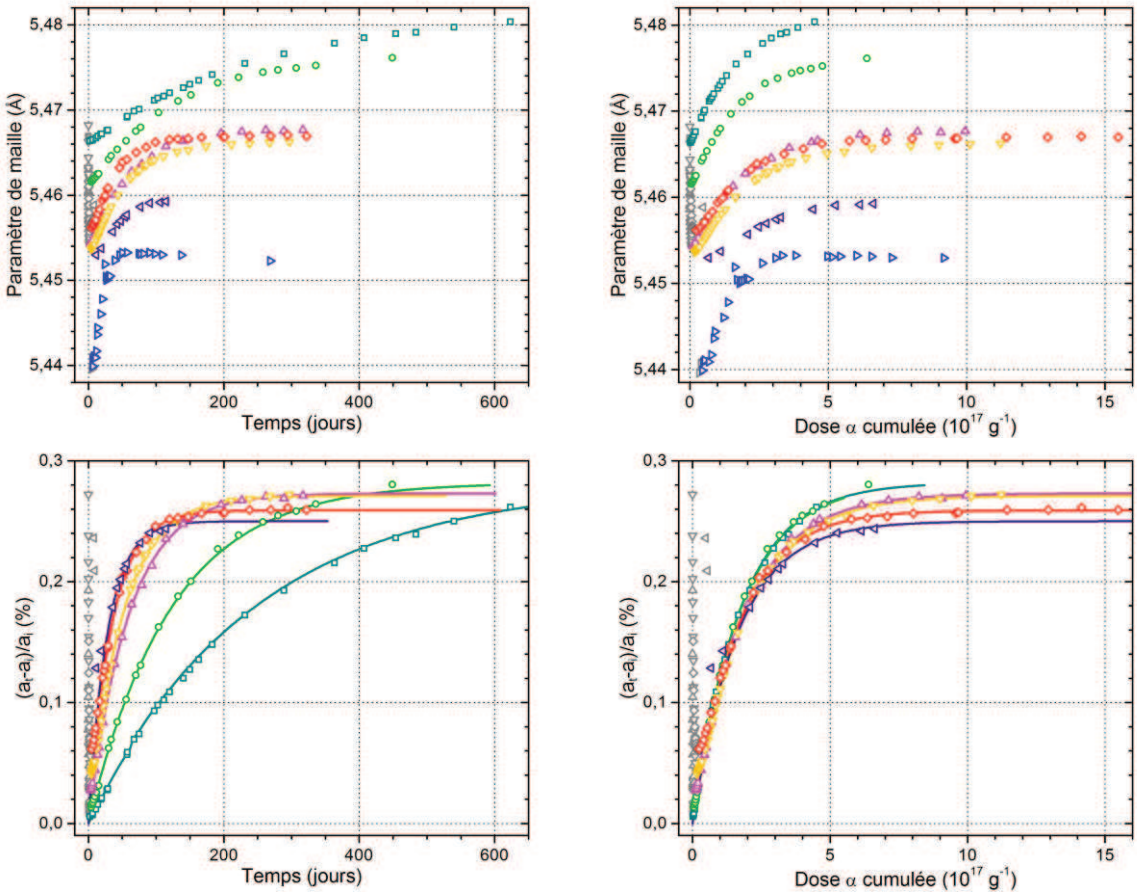


*Figure V-1. Évolution en fonction du temps, à gauche, et du nombre de dpa, à droite, des paramètres de maille, en haut, et du gonflement structural, en bas, des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (□), 15 (○), 30 (△), 40 (▽), 50 (◇), 60 (◁) 70 %mol (▷). Les symboles gris représentent les paramètres de maille déterminés avant la fin de l'oxydation.*

Pour chaque composition, les premiers points expérimentaux n'ont pas été pris en compte lors de l'ajustement de courbe, du fait de l'oxydation initiale des composés. Les facteurs de corrélation $R^2$ obtenus sont supérieurs à 99 %, à l'exception de celui correspondant à la phase F3 (oxydée) du composé à 70 %mol, phase dont les singularités avaient déjà été évoquées dans la Section 1.2.2.2 du Chapitre III. Les deux ajustements du gonflement réalisés pour chaque composé, respectivement en fonction du temps et de la dose α cumulée $D_\alpha$, donnent des résultats équivalents du fait de la quasi-proportionnalité entre le temps et $D_\alpha$ pour la durée du suivi par DRX, significativement inférieure à la

demi-vie de l'isotope $^{241}$Am (432 ans). À partir des paramètres de maille « initiaux » $a_i$ obtenus par affinement, l'évolution relative des paramètres de maille est également présentée en Figure V-1.

*Tableau V-2. Paramètres de gonflement sous auto-irradiation des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ obtenus par ajustement des courbes de paramètres de maille en fonction du temps à partir de la Relation (9).*

| Teneur Am/(U+Am) | $a_i$ (Å) | $A_a$ | $B'$ ($10^{-8}$ s$^{-1}$) | $B$ ($10^{-18}$ g) | $N_d \times \Delta V_f$ ($10^3$ Å$^3$) | Facteur $R^2$ de l'ajustement |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 7,5 %mol | 5.4660 (5) | 0,282 (1) % | 4,8 (1) | 5,7 (1) | 4,3 (4) | 99,96 % |
| 15 %mol | 5.4608 (5) | 0,283 (1) % | 9,5 (1) | 5,7 (1) | 4,4 (3) | 99,97 % |
| 30 %mol | 5.4529 (5) | 0,273 (3) % | 19,4 (4) | 5,3 (1) | 4,0 (4) | 99,9 % |
| 40 %mol | 5.4514 (5) | 0,271 (1) % | 23,1 (4) | 5,3 (1) | 3,9 (4) | 99,98 % |
| 50 %mol | 5.4528 (5) | 0,259 (3) % | 33,6 (6) | 6,0 (1) | 4,3 (5) | 99,6 % |
| 60 %mol | 5,4460 (5) | 0,25 (1) % | 41 (2) | 6,1 (3) | 4 (1) | 99,3 % |
| 70 %mol – F1 | 5,5035 (5) | 0,19 (2) % | 72 (9) | 13 (1) | 5 (3) | 99,7 % |
| 70 %mol – F3 | 5,423 (1) | 0,57 (6) % | 103 (9) | 9 (1) | 21 (9) | 96 % |
| $AmO_2$ * | 5,3743 | 0,27 (1) % | 62 (1) | 5,4 (4) | 3,7 (1) | |

* Valeurs moyennes de celles reportées dans la littérature (Tableau I-4) [28,120,124,170].

### 1.2.2. Gonflement structural

De manière attendue, les paramètres $B'$ augmentent en fonction de la teneur en américium et, donc, de l'activité α de l'échantillon (Figure V-2). Les paramètres $B$, indépendants de l'activité de l'échantillon, sont en revanche similaires pour les différentes compositions, ainsi que les gonflements de paramètre de maille à saturation (paramètres $A_a$). Une légère diminution du gonflement maximal avec la teneur en américium est toutefois notée. Les paramètres $A_a$ et $B$ permettent le calcul du terme $(N_d \times \Delta V_f)$ à partir de la Relation (14).

$$A_a = (N_d \times \Delta V_f)/(3 \times B) \quad (14)$$

Ce terme correspond au volume total de défauts généré par désintégration α, sans toutefois prendre en compte l'autoréparation des défauts représentée par le paramètre $B$. Les valeurs obtenues, reportées dans le Tableau V-2 et en Figure V-2 (droite), sont de l'ordre de $4 \cdot 10^3$ Å$^3$ et ne présentent pas d'évolution nette en fonction de la teneur en américium et ce, malgré la diminution du paramètre $A$ avec la teneur en américium. Il est à noter que le calcul de ce terme nécessite de calculer le terme $B$ en volume (et non pas en masse comme les valeurs ajustées reportées dans le Tableau V-2). Ce calcul fait ainsi intervenir les masses volumiques des composés, reportées dans le Tableau A-1, auxquelles sont associées des incertitudes significatives. Celles-ci sont la cause principale de l'incertitude importante sur le terme $(N_d \times \Delta V_f)$.

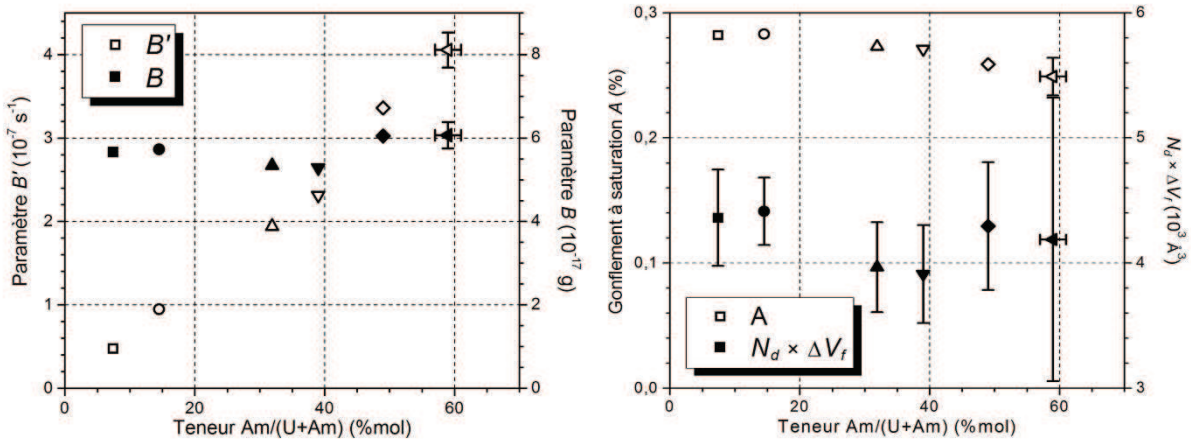


*Figure V-2. Paramètre $B$ et $B'$, à gauche, et $A$ et $(N_d \times \Delta V_f)$, à droite, déterminés par ajustement des courbes de gonflement du paramètre de maille sous auto-irradiation des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.*

L'absence de variation du terme $(N_d \times \Delta V_f)$ semble indiquer que la résistance aux effets de l'auto-irradiation α des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ n'est pas influencée de façon significative par la teneur Am/(U+Am) (pour des valeurs allant jusqu'à 60 %mol). L'incrément de volume généré par un défaut, $\Delta V_f$, est censé être proportionnel au terme $r_{An}^2 \times a$, avec $r_{An}$, le rayon ionique moyen des cations et $a$, le paramètre de maille [261]. Ces deux grandeurs n'évoluant que peu avec la teneur en américium (comme indiqué en Section 4.2.3 du Chapitre II pour le paramètre de maille et reporté par Shannon pour les rayons ioniques de l'ensemble des cations considérés [174]), les variations induites de $\Delta V_f$ ne sont pas observables.

Il n'est par contre pas possible de dissocier, à partir de ces résultats, les deux paramètres composant le terme $(N_d \times \Delta V_f)$. La valeur de $\Delta V_f$ ne permet pas de prendre en compte l'effet d'amas des défauts formés, qui est à l'origine d'un gonflement structural plus faible, le volume d'un amas de défauts étant inférieur à la somme des volumes de ces mêmes défauts isolés [261]. Si ce phénomène a pu être négligé dans les travaux de Weber par l'utilisation d'une source α externe (pastille ou poudre de $^{238}PuO_2$) à l'échantillon (pastille d'$UO_2$) [259–261], il est particulièrement présent dans le cas de l'auto-irradiation α. Le noyau de recul génère en effet une quantité importante de défauts dans un volume réduit, ce qui favorise leur regroupement en amas. Les formules typiquement utilisées pour estimer les valeurs de $\Delta V_f$ ne peuvent donc pas être appliquée dans ce cas. De même, une incertitude importante existe concernant le nombre de défauts générés par désintégration α, les résultats de différents travaux expérimentaux ou de modélisation suggérant la possibilité que cette valeur soit significativement sur- ou sous-estimée dans le cas de l'auto-irradiation α [261,275].

## 1.3. Profil des pics de diffraction

L'analyse du profil des pics de diffraction a permis la détermination des contributions à l'élargissement des pics provoqués par la taille des domaines de cohérence $L$ et le taux de

microcontraintes ⟨$\varepsilon$⟩ à partir de la méthode dite de Williamson-Hall décrite en Section 2.3.2 de l'Annexe I.

### 1.3.1. Taille des domaines de cohérence

Aucune évolution de la taille des domaines de cohérence n'a été mise en évidence par la méthode appliquée. Cette valeur reste stable aux alentours de 125(10) nm pour le composé $U_{0,925}Am_{0,075}O_{2\pm\delta}$, tandis qu'elle est supérieure à 150 nm (qui correspond à la limite haute de détection dans les conditions expérimentales considérées) pour les composés de teneurs Am/(U+Am) plus élevées. Ces résultats ne permettent donc pas de tirer de conclusion quantitative sur les effets de l'auto-irradiation sur la taille des domaines de cohérence, mais ils excluent tout de même la possibilité d'un phénomène important de scission des cristallites, qui aurait pu être mis en évidence par une diminution de la taille de cristallites.

### 1.3.2. Taux de microcontraintes

L'évolution du taux de microcontraintes des phases étudiées en fonction du temps et de la dose intégrée est présentée en Figure V-3. Aucune évolution notable n'est mise en évidence pour les différents composés, à l'exception de celui de teneur Am/(U+Am) de 7,5 %mol, pour lequel une augmentation du taux de microcontraintes est en effet observée durant les premiers jours.

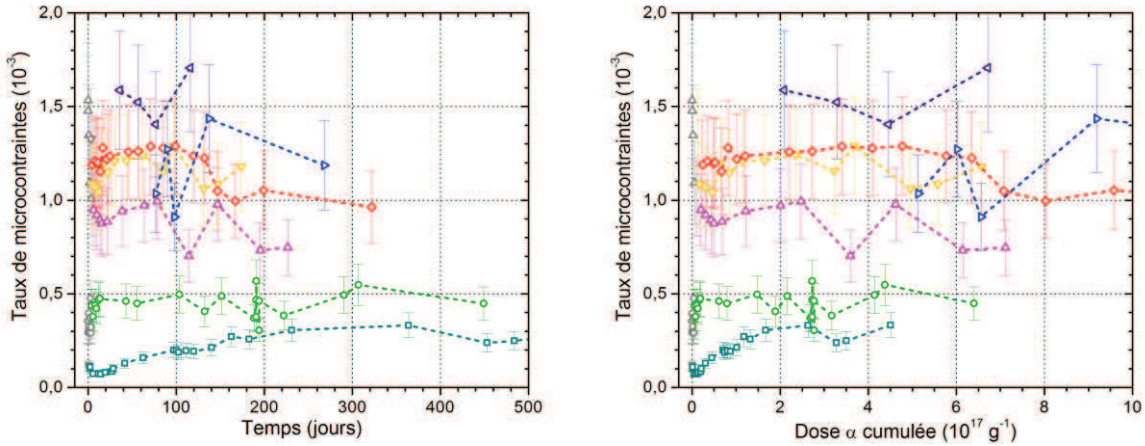


*Figure V-3. Évolution en fonction du nombre de dpa des taux de microcontraintes des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (□), 15 (○), 30 (△), 40 (▽), 50 (◇), 60 (◁) 70 %mol (▷). Les symboles gris représentent les valeurs déterminées avant la fin de l'oxydation.*

Les résultats présentés en Figure V-3 indiquent que le taux de microcontraintes varie principalement en fonction de la teneur en américium. Ces résultats sont ainsi en accord avec ceux d'EXAFS reportés par Prieur *et al.* pour des composés de teneurs Am/(U+Am) de 10, 15 et 20 %mol pour lesquels une augmentation des facteurs de Debye-Waller avec la teneur en américium était mise en évidence [29]. Les auteurs avaient alors justifié cette augmentation comme étant, entre autres, liée aux effets de l'auto-irradiation, la dose α reçue par le composé étant, à durées de vieillissement équivalentes, proportionnelle à la teneur Am/(U+Am). Les résultats présents semblent toutefois en

désaccord avec cette hypothèse. La présence de cations de nature, de degré d'oxydation et, par conséquent, de rayons ioniques différents, ainsi que ses conséquences sur le sous-réseau d'oxygène (décrits dans les Section 2.3 et 3.4 du Chapitre III) sont probablement les causes principales de cette augmentation du désordre structural.

L'absence d'évolution significative des taux de microcontraintes avec la dose α cumulée confirme la stabilité de la structure de type fluorine face aux effets de l'auto-irradiation. Le seul composé sur lequel l'auto-irradiation semble avoir une influence en ce qui concerne les microcontraintes est celui de teneur Am/(U+Am) de 7,5 %mol, qui est également celui qui possède le taux de microcontraintes le plus faibles et ce, y compris après l'augmentation mise en évidence au cours des 200 premiers jours (pour une dose α cumulée correspondante inférieure à $2 \cdot 10^{17}$ $g^{-1}$). Sur la base de ces résultats, il semblerait que l'auto-irradiation ait effectivement un impact en matière de microcontraintes, mais que celui-ci ne soit visible que pour les composés les moins chargés en américium, c'est-à-dire les plus ordonnés. Dès une teneur Am/(U+Am) de 15 %mol, les effets évoqués dans le paragraphe précédent deviennent prédominants, rendant les effets de l'auto-irradiation négligeables. Les données disponibles ne permettent cependant pas de vérifier cette hypothèse. De plus, le taux de microcontraintes déterminé par DRX ne correspond pas uniquement au désordre structural mais inclut des contributions liés à des effets microstructuraux, voire corrélées à la taille des domaines cohérents. L'absence d'évolution du taux de microcontraintes avec le temps indique probablement que le taux de désordre de la structure à longue distance des composés n'est pas influencé par les effets de l'auto-irradiation. Un phénomène de compensation d'une augmentation du taux de désordre par un ou plusieurs autres effets contribuant au taux de microcontraintes ne peut toutefois pas être complètement exclu.

Il est également à noter que ces résultats ne permettent pas d'exclure une augmentation du taux de microcontraintes au tout début d'auto-irradiation, c'est-à-dire avant le début du suivi par DRX sur poudre. De fait, le phénomène d'oxydation observé lors des premiers jours de suivi (décrit en Section 1.3 du Chapitre III) masque en partie une évolution des taux de microcontraintes au cours de cette période. Pour les composés de teneur Am/(U+Am) supérieure à 15 %mol, la présence initiale de plusieurs phases de paramètres de maille très proches rend cette analyse impossible ou peu précise et les premières données ne peuvent être obtenues qu'après plusieurs jours de vieillissement sous auto-irradiation. Ces incertitudes sur l'évolution initiale du taux de microcontraintes ne remettent toutefois pas en cause la stabilité des composés, compte tenu de la stabilisation rapide de ces valeurs pour des temps de vieillissement relativement courts.

## 1.4. Conclusion

Le suivi par DRX sur poudre de l'évolution de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ a permis de décrire précisément l'effet principal de l'auto-irradiation α dans ces composés, à savoir un gonflement structural en fonction du temps et, par conséquent, de la dose α cumulée. Celui-ci est décrit, comme attendu, par la Relation (9) qui prévoit une augmentation asymptotique du paramètre de maille caractérisée au moyen de paramètres $A_a$ et $B$ correspondant, respectivement, au gonflement à la

saturation et à un facteur d'autoréparation des défauts radio-induits. Les résultats montrent que l'ensemble des composés sont particulièrement stables sous auto-irradiation et présentent des gonflements comparables en fonction de la dose α cumulée. La saturation de l'augmentation du paramètre de maille, qui correspond par ailleurs à l'établissement d'un équilibre entre les cinétiques de formation et d'autoréparation de défauts radio-induits, s'établit à des taux compris entre 0,25 et 0,29 % de la valeur initiale, atteints pour une dose cumulée d'environ $6 \cdot 10^{17}$ $g^{-1}$.

Ces mesures n'ont par contre pas permis de mettre en évidence des effets significatifs liés à l'auto-irradiation en matière de désordre structural, ce qui apparait en désaccord avec de précédents résultats obtenus par EXAFS sur des composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ qui suggéraient une augmentation du désordre du fait de l'auto-irradiation [30]. Ce point sera discuté plus en détail en Section 2 de ce chapitre.

# 2. Étude structurale d'échantillons vieillis

Une précédente étude des effets de l'auto-irradiation α dans les composé $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ avait été réalisée par DRX sur poudre et XAS sur des échantillons de teneur Am/(U+Am) de 15 %mol après des vieillissements de 20 et 220 jours. Un échantillon d'une teneur de 20 %mol avait également été étudié par ces mêmes moyens de caractérisation après un vieillissement de 500 jours. Ces études avaient permis de mettre en évidence une augmentation des distances interatomiques ainsi que du désordre structural (facteurs de Debye-Waller). Les résultats présentés dans cette section ont pour but de compléter ces données à partir d'un nombre plus important d'échantillons et donc de durées de vieillissement sous auto-irradiation.

## 2.1. Échantillons concernés

Les échantillons concernés par ces études ont été préparés à partir de CCAm fabriquées dans le cadre de l'irradiation MARIOS [20–23] et des programmes de R&D de fabrication associés [25,31,32]. Il s'agit de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) cibles de 15 et 20 %mol, synthétisés suivant le procédé basé sur un co-broyage suivi d'un frittage réactif (présenté en Section 4.3.1 du Chapitre I) à partir des précurseurs $UO_2$-Lot 1 et $AmO_2$-Lot 1. Ils sont donc différents de ceux utilisés pour la synthèse (présentée en Section 4 du Chapitre II) des composés principalement étudiés dans cette thèse, et notamment lors du suivi des effets de l'auto-irradiation par DRX sur poudre (Section 1 de ce chapitre). Les caractéristiques des échantillons étudiés sont réunies dans le Tableau V-3. Compte-tenu de la teneur importante en neptunium dans $AmO_2$-Lot 1 (2,1(2) %mol en août 2008, soit 3,3(3) %mol au moment de ces mesures), la teneur en neptunium des échantillons a également été évaluée et les teneurs en américium et neptunium y sont exprimées en fonction du total (U+Am+Np).

Trois échantillons d'une teneur Am/(U+Am) visée de 15 %mol sont concernés. Deux différences existent entre ces échantillons, à savoir la durée de leur évolution sous auto-irradiation, comprises entre environ 1100 et 1400 jours, et leurs conditions de fabrication. Les échantillons A et C proviennent en effet d'un même mélange de poudre co-broyé, qui est par contre différent de celui utilisé pour la fabrication de l'échantillon B. Un échantillon d'une teneur visée de 20 %mol est également concerné par ces études. Par comparaison aux échantillons précédemment étudiés par Prieur *et al.*, les échantillons A et B ont été préparés à partir des mêmes CCAm que les échantillons à 15 %mol de Prieur *et al.* vieillis respectivement 220 et 20 jours [30] (ainsi notés A' et B' dans cette section), de même pour l'échantillon D et le composé $U_{0,8}Am_{0,2}O_{2\pm\delta}$ vieilli 500 jours [29] (noté D' dans cette section). Les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le Tableau V-4.

Les mesures par DRX et XAS ont été réalisées dans les conditions respectivement décrites en Sections 2.3 et 2.5 de l'Annexe I. Il est à noter qu'un échantillon d'$UO_2$ préparé par frittage dans les mêmes conditions que les échantillons (palier de 4 h à 2023 K sous Ar-$H_2$ (4 %mol) à partir du lot $UO_2$-Lot 2 a également été étudié avec les échantillons de manière à servir de référence, sa dose α cumulée $D_\alpha$ pouvant être considérée comme nulle.

*Tableau V-3. Caractéristiques du vieillissement des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ étudiés par DRX et XAS.*

| Échantillon | Teneurs (%mol) | | Âge (jours) | Dose cumulée ($10^{17}$ $g^{-1}$) | Nombre de dpa |
|---|---|---|---|---|---|
| | Am/(U+Am+Np) | Np/(U+Am+Np) | | | |
| A | 15,5 (3) | 0,5 (1) | 1113 | 16,8 (3) | 0,39 (1) |
| B | 15,0 (5) | 0,5 (1) | 1213 | 18,3 (6) | 0,42 (1) |
| C | 15,5 (3) | 0,5 (1) | 1401 | 21,2 (3) | 0,50 (1) |
| D | 20,0 (5) | 0,7 (1) | 1443 | 28,1 (3) | 0,67 (2) |

*Tableau V-4. Caractéristiques du vieillissement et paramètres de maille des échantillons (obtenus par DRX sur poudre) précédemment reportés par Prieur et al. [29,30].*

| Échantillon | Teneur Am/(U+Am) (%mol) | Conditions de fabrication | Âge (jours) | Dose α cumulée ($10^{17}$ $g^{-1}$) | Nombre de dpa | Paramètre de maille (Å) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A' | 15,5 (3) | Similaires à A et C | 220 | 3,3 (1) | 0,080 (2) | 5,476 (2) |
| B' | 15,0 (5) | Similaires à B | 20 | 0,30 (1) | 0,0073 (2) | 5,467 (2) |
| D' | 20,0 (5) | Similaires à D | 550 | 10,7 (3) | 0,25 (1) | 5,476 (1) |

## 2.2. Caractérisations structurales

### 2.2.1. DRX

Les échantillons ont été caractérisés par DRX sur poudre quelques jours avant ou après les mesures par XAS. Pour l'ensemble des échantillons, les diagrammes de DRX sur poudre, présentés en Figure V-5, indiquent la présence d'une seule phase $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de groupe d'espace *Fm*-3*m*. La structure de type fluorine est ainsi maintenue pour l'ensemble des échantillons et ce, en dépit de doses α cumulées de l'ordre de $10^{18}$ $g^{-1}$. Ces résultats sont en accord avec la très grande résistance de ce type de structure à l'auto-irradiation, qui sera discutée en Section 2.3 de ce chapitre.

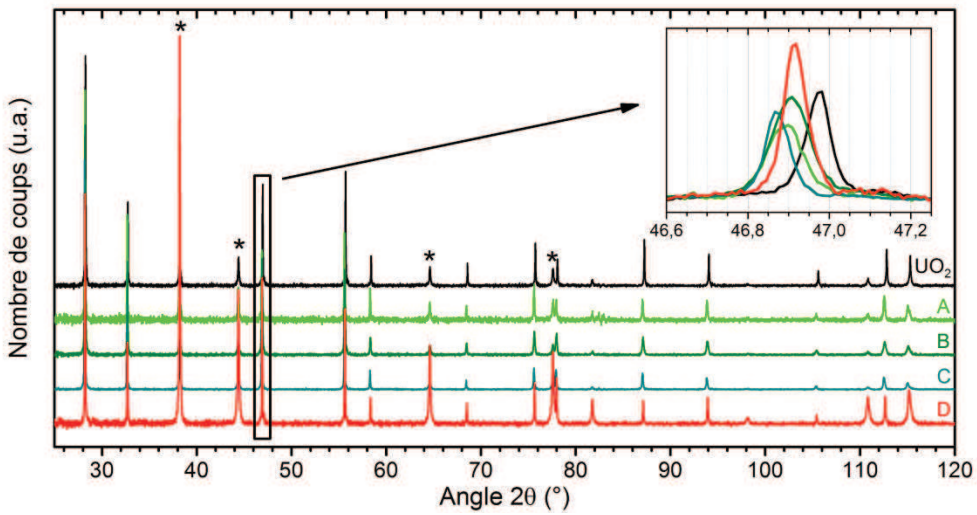


*Figure V-4. Diagrammes de DRX sur poudres des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés dans le Tableau V-3. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées. L'insert met est focalisé sur le pic (2 2 0) de la structure Fm-3m (proche de 47° 2θ).*

Les paramètres structuraux obtenus par affinement sont reportés dans le Tableau V-5. Les paramètres de maille sont par ailleurs comparés en Figure V-5 à ceux obtenus par Prieur *et al.* [29,30] sur les mêmes échantillons moins âgés ainsi qu'aux résultats de suivi par DRX sur poudre présentés en Section 1 de ce chapitre. Les paramètres de maille des échantillons D et D' (20 %mol) sont proches et donc en accord avec des composés ayant atteint la saturation du paramètre de maille. Ils sont de plus supérieurs d'environ 0,275 % à celui reportés par Vespa *et al.* (5,461 Å) pour un composé $U_{0,811}Am_{0,189}O_{2\pm\delta}$ étudié par DRX et XAS peu de temps après fabrication [61], différence proche de celle attendue pour un gonflement sous effet de l'auto-irradiation arrivé à saturation.

Des écarts sont par contre observés entre les paramètres de maille des échantillons B, d'une part, et A et C, d'autre part, ainsi qu'entre l'ensemble des échantillons et les données du suivi de l'évolution du gonflement structural. L'échantillon B présente par ailleurs un taux de microcontraintes plus élevé ($1,0(2)\cdot10^{-3}$) que celui des échantillons A et C ($0,6(2)\cdot10^{-3}$). Au vu des durées de vieillissement sous auto-irradiation, les échantillons A, B et C ont largement atteint la saturation et ce gonflement ne peut donc être responsable d'une telle différence. Celle-ci trouve probablement son explication dans l'utilisation de deux mélanges de poudres co-broyées différents pour la fabrication des CCAm. Un léger écart entre les teneurs en américium semble en effet exister entre l'échantillon B et les deux autres, mais il ne parait pas suffisant pour expliquer seul ces résultats. Le taux de microcontraintes plus élevé suggère la contribution d'un effet supplémentaire, par exemple lié à une pollution lors de l'étape de co-broyage du mélange ayant servi à la synthèse de l'échantillon B. Pour rappel, ces fabrications ont été réalisées par télémanipulation en boites blindées (Annexe I), conditions pouvant être à l'origine de pollutions. La quantité limitée d'échantillon n'a toutefois pas permis de valider ou d'infirmer cette hypothèse. La principale raison de la différence de paramètres de maille entre les cinq échantillons étudiés par XAS et ceux mesurés lors du suivi est probablement également liée aux impuretés, deux précurseurs différents ayant été utilisés pour la synthèse des échantillons ($UO_2$-Lot 1 et $AmO_2$-Lot 1 pour les échantillons de XAS, contre $UO_2$-Lot 2 et $AmO_2$-Lot 2 pour celui du suivi). Une contribution d'une faible différence de ratio O/M ne peut toutefois pas être exclue. L'échantillon utilisé pour le suivi serait alors plus oxydé pour des raisons vraisemblablement liées aux conditions de stockage, à savoir sous forme d'une poudre finement broyée diluée dans de la graisse.

*Tableau V-5. Distances interatomiques et paramètres structuraux obtenus par affinements des diagrammes de DRX sur poudre présentés en Figure V-4.*

| Échantillon | | A | B | C | D | $UO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Distances interatomiques (Å) | An-O1* | 2,3725 (2) | 2,3718 (2) | 2,3726 (2) | 2,3713 (2) | 2,3689 (2) |
| | An-An1* | 3,8743 (4) | 3,8732 (4) | 3,8744 (4) | 3,8723 (4) | 3,8684 (4) |
| | An-O2* | 4,5430 (4) | 4,5417 (4) | 4,5431 (4) | 4,5406 (4) | 4,5361 (4) |
| | An-An2 ($a$) | 5,4791 (5) | 5,4775 (5) | 5,4792 (5) | 5,4762 (5) | 5,4708 (5) |
| Tailles de cristallites $L$ (nm) | | > 150 | > 150 | > 150 | 133 (10) | 117 (7) |
| $\langle\varepsilon\rangle$ ($10^{-3}$) | | 0,6 (2) | 1,0 (2) | 0,6 (2) | 0,3 (1) | 0,18 (7) |

* Distances interatomiques calculées à partir du paramètre de maille pour une structure de type fluorine sans défaut.

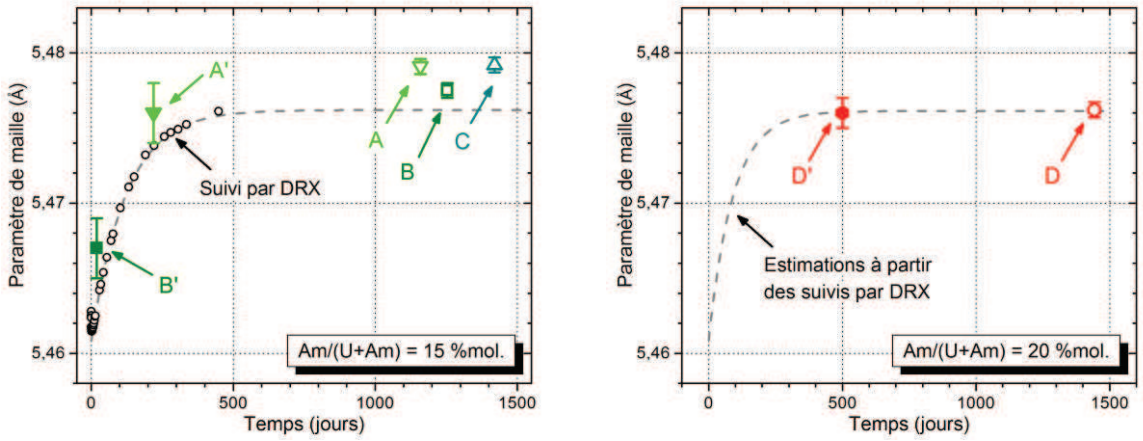


Figure V-5. Paramètres de maille des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés dans le Tableau V-3 (symboles vides) de teneurs Am/(U+Am) visées de 15 %mol, à gauche, et 20 %mol, à droite, comparés à ceux reportés par Prieur et al. (symboles pleins) [29,30] et à ceux obtenus lors du suivi par DRX sur poudre et présentés en Section 1 de ce chapitre (lignes pointillées). Pour la teneur de 20 %mol, les paramètres $A_a$ et $B'$ ont été estimés à partir de ceux du Tableau V-2 et le paramètre de maille initial $a_i$ à partir des deux valeurs mesurées.

## 2.2.2. XANES

### 2.2.2.1. Seuils Am et U $L_{III}$

Les spectres XANES aux seuils Am et U $L_{III}$ sont respectivement présentés en Figure V-6 et Figure V-7. Au seuil Am $L_{III}$, les spectres des quatre échantillons sont alignés avec celui de l'oxalate d'(U,Am) utilisé comme référence pour $Am^{+III}$ [245,246]. Cette observation est confirmée par les positions de la raie blanche des échantillons (reportées dans le Tableau V-6), qui ne varient pas de plus de 0,2 eV autour de celles associées au composé de référence pour $Am^{+III}$, tandis que celle du composé de référence pour $Am^{+IV}$ (à savoir $Am^{+IV}O_2$) se trouve 4 eV au-dessus. Les résultats d'ajustement des spectres des échantillons par combinaison linéaire des spectres des composés de référence (données dans le Tableau V-7) sont par ailleurs en accord avec ces résultats, indiquant la présence de l'américium uniquement au degré d'oxydation +III.

Au seuil U $L_{III}$, les spectres des échantillons sont situés entre ceux d'$U^{+IV}O_2$ et $(U^{+IV}_{0,5}U^{+V}_{0,5})_4O_9$, comme l'illustrent leurs positions de raie blanche et de point d'inflexion. Ces observations indiquent la présence de cations $U^{+IV}$ et $U^{+V}$ et permettent d'exclure celle de cations $U^{+VI}$ à une teneur significative. Les fractions molaires en cations $U^{+IV}$ et $U^{+V}$ ont donc été déterminées par combinaison linéaires des spectres d'$UO_2$ et d'$U_4O_9$. Les résultats indiquent des teneurs en $U^{+V}$ et $Am^{+III}$ proches, en accord avec la plupart des résultats reportés dans la littérature pour ces composés [29,30,33].

Les ratios O/(U+Am) calculés sont donc proches de 2,0, l'écart entre les échantillons étant compris dans l'incertitude. Pour le composé de teneur Am/(U+Am) de 20 %mol, la fraction en $U^{+V}$ dans le sous-réseau, égale à 17(2) %mol, est identique à celle reportée par Prieur *et al.* [29]. Cette valeur inférieure à la teneur en $Am^{+III}$ pourrait être le signe du début du phénomène de compensation incomplète de la présence d'américium réduit par l'oxydation de l'uranium, phénomène qui mène à

des ratios O/(U+Am) de 1,97(2) et 1,93(2) dans les composés de teneurs Am/(U+Am) respectives de 40 et 50 %mol (Section 2 du Chapitre III). Il est utile de rappeler que cet état ne correspond pas à l'état d'équilibre thermodynamique des échantillons, que ce soit avec les conditions de frittage (2023 K sous Ar-$H_2$ (4 %mol) ou de stockage (300 K sous 0,2 atm($O_2$)).

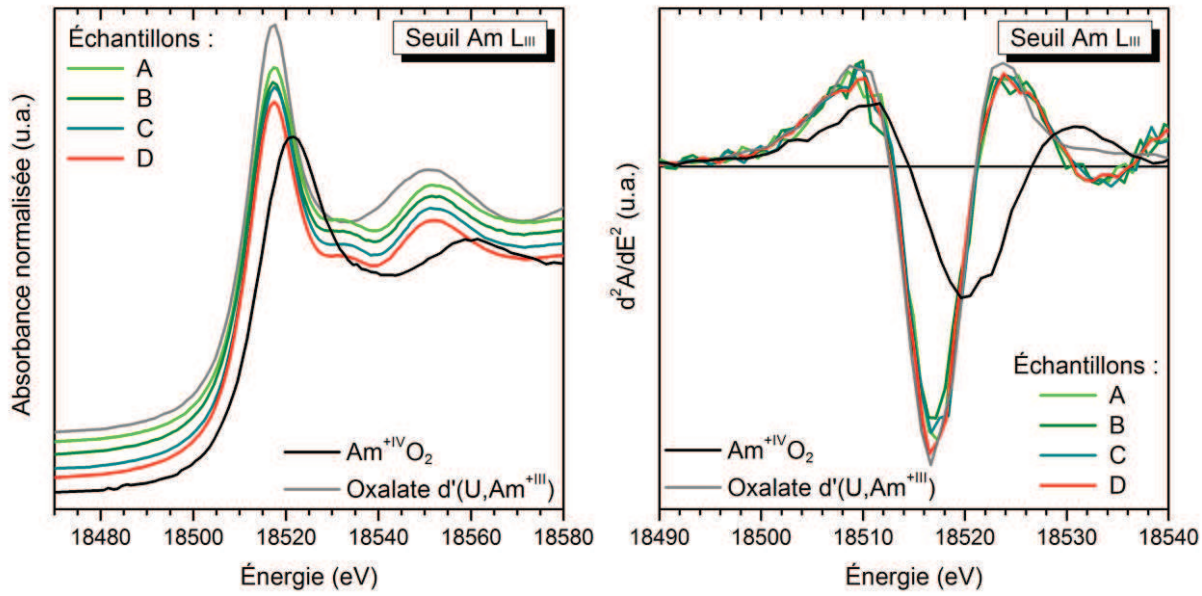


*Figure V-6. Spectres XANES normalisés au seuil Am $L_{III}$ des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés dans le Tableau V-3, à gauche, (décalés de 0,05 selon l'axe y pour faciliter leur lecture) et dérivées secondes associées, à droite, comparés à ceux des composés de référence pour $Am^{+III}$ et $Am^{+IV}$.*

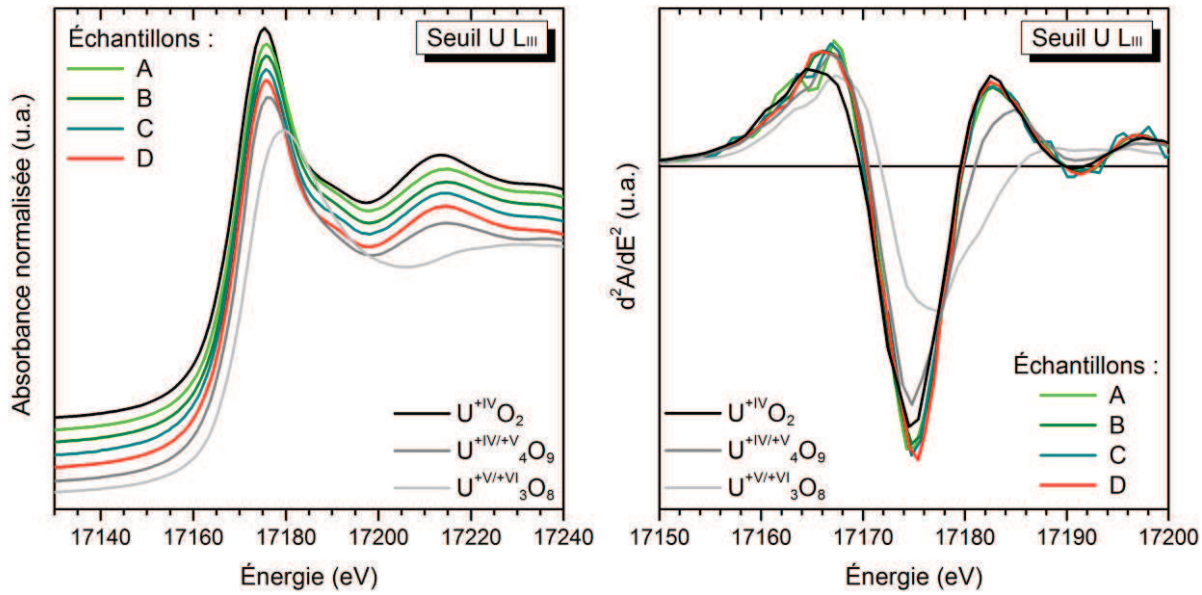


*Figure V-7. Spectres XANES normalisés au seuil U $L_{III}$ des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés dans le Tableau V-3, à gauche, (décalés de 0,05 selon l'axe y pour faciliter leur lecture) et dérivées secondes associées, à droite, comparés à ceux des composés de référence $U^{+IV}O_2$, $(U^{+IV}_{½}U^{+V}_{½})_4O_9$ et $(U^{+V}_{⅔}U^{+VI}_{⅓})_3O_8$.*

*Tableau V-6. Positions des points d'inflexions ($E_0$) et des raies blanches ($WL$) des spectres XANES présentées en Figure V-7. Sauf indication contraire, les valeurs sont données avec une incertitude de 0,2 eV aux seuils U et Am $L_{III}$ et 0,5 eV au seuil Np $L_{II}$.*

| Échantillon | Seuil Am $L_{III}$ | | Seuil U $L_{III}$ | | Seuil Np $L_{II}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_0$ (eV) | $WL$ (eV) | $E_0$ (eV) | $WL$ (eV) | $E_0$ (eV) | $WL$ (eV) |
| A | 18513,0 | 18517,5 | 17170,2 | 17175,9 | - | - |
| B | 18512,9 | 18517,4 | 17170,2 | 17175,9 | 21598,0 | 21604,6 |
| C | 18513,1 | 18517,6 | 17170,0 | 17175,9 | - | - |
| D | 18513,0 | 18517,5 | 17170,3 | 17175,9 | 21597,3 | 21605,0 |
| $[Am^{+III}]$* | 18512,9 | 18517,7 | - | - | - | - |
| $Am^{+IV}O_2$ | 18514,0 | 18521,6 | - | - | - | - |
| $U^{+IV}O_2$ | - | - | 17169,7 | 17175,2 | - | - |
| $U^{+IV}/^{+V}{}_4O_9$ | - | - | 17170,7 | 17176,5 | - | - |
| $U^{+V}/^{+VI}{}_3O_8$ | - | - | 17171,9 | 17179,6 | - | - |
| $Np^{+IV}O_2$ | - | - | - | - | 21599,7 | 21605,5 |

* La référence pour $Am^{+III}$ est un oxalate d'(U,Am) de formule $(U^{+IV}{}_{0,9}\ Am^{+III}{}_{0,1})_2(C_2O_4)_5{,}6H_2O$ [245,246].

*Tableau V-7. Fractions molaires cationiques obtenues par ajustement des spectres XANES par combinaison linéaire des spectres des composés de référence, et degrés d'oxydation moyens (DO) de l'uranium et de l'américium ainsi que les ratios O/(U+Am) déduits.*

| Éch. | Fraction molaire (%mol) | | DO (U) | Fraction molaire (%mol) | | DO (Am) | Ratios O/(U+Am) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $U^{+IV}$ | $U^{+V}$ | | $Am^{+III}$ | $Am^{+IV}$ | | |
| A | 70 (5) | 15 (5) | 4,2 (1) | 15 | 0 | 3 | 2,00 (2) |
| B | 68 (5) | 17 (5) | 4,2 (1) | 15 | 0 | 3 | 2,01 (2) |
| C | 68 (5) | 17 (5) | 4,2 (1) | 15 | 0 | 3 | 2,01 (2) |
| D | 63 (5) | 17 (5) | 4,2 (1) | 20 | 0 | 3 | 1,99 (2) |

D'une façon générale la répartition des charges déterminée par XANES est ainsi en accord avec celles reportées sur des composés de teneurs Am/(U+Am) jusqu'à 20 %mol [29,30,33,60]. Aucun effet de l'auto-irradiation sur la répartition des charges cationiques n'est donc mis en évidence, en accord avec les résultats précédemment reportés [30].

#### 2.2.2.2. Seuil Np $L_{II}$

Des spectres XANES ont également été enregistrés au seuil Np $L_{II}$ (21600 eV) pour les échantillons B et D et sont comparés en Figure V-8 à celui d'une référence $Np^{+IV}O_2$ [325]. Étant données les quantités limitées de neptunium dans les échantillons, le rapport signal sur bruit est faible. Il a néanmoins été possible de déterminer les positions des raies blanches et des points d'inflexion, qui sont, pour les deux échantillons, proches de celles relevées pour le composé de référence $Np^{+IV}O_2$ [325]. Ces résultats indiqueraient donc la présence majoritaire de $Np^{+IV}$, attendue

du fait de la stabilité de ce cation [171,326]. Il est à noter que ces positions souffrent d'une incertitude plus importante que celles obtenues aux seuils U et Am $L_{III}$, du fait de l'écart entre le seuil utilisé pour l'étalonnage en énergie, Mo K (20000 eV), et celui des mesures, Np $L_{II}$ (21600 eV). Aucune information supplémentaire n'a cependant pu être extraite au seuil Np $L_{II}$ (par EXAFS ou comparaison de l'écart entre la raie blanche et la première oscillation par exemple), du fait du faible rapport signal-sur-bruit des spectres.

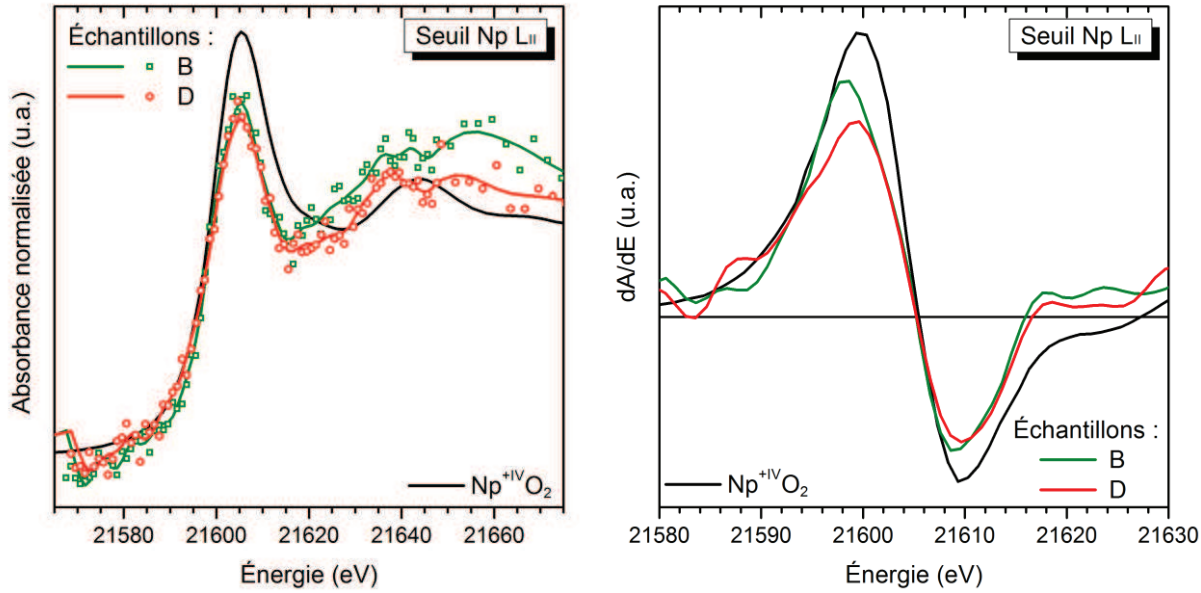


*Figure V-8. Spectres XANES normalisés au seuil Np $L_{II}$ (pour les échantillons, les points représentent les données expérimentales, les lignes étant uniquement ajoutées comme aide à la lecture), à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite.*

### 2.2.3. EXAFS

Les spectres EXAFS aux seuils Am $L_{III}$ and U $L_{II}$ et les transformées de Fourier correspondantes sont présentées en Figure V-9, comparés aux résultats d'ajustement réalisés à partir du modèle d'une structure de type fluorine décrit en Section 2.5.3 de l'Annexe I. Pour l'ensemble des spectres, les données ajustées sont en accord avec les résultats expérimentaux ce qui confirme la présence pour chaque échantillon traité d'une seule solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de structure fluorine. De plus, les nombres de coordination $N$ déterminés sont, aux incertitudes près, cohérents avec les valeurs attendues pour une structure de type fluorine. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les échantillons après des vieillissements sous auto-irradiation plus courts [29,30] ou pour le composé de référence $UO_2$ mettent toutefois en évidence une évolution des composés sous les effets de l'auto-irradiation.

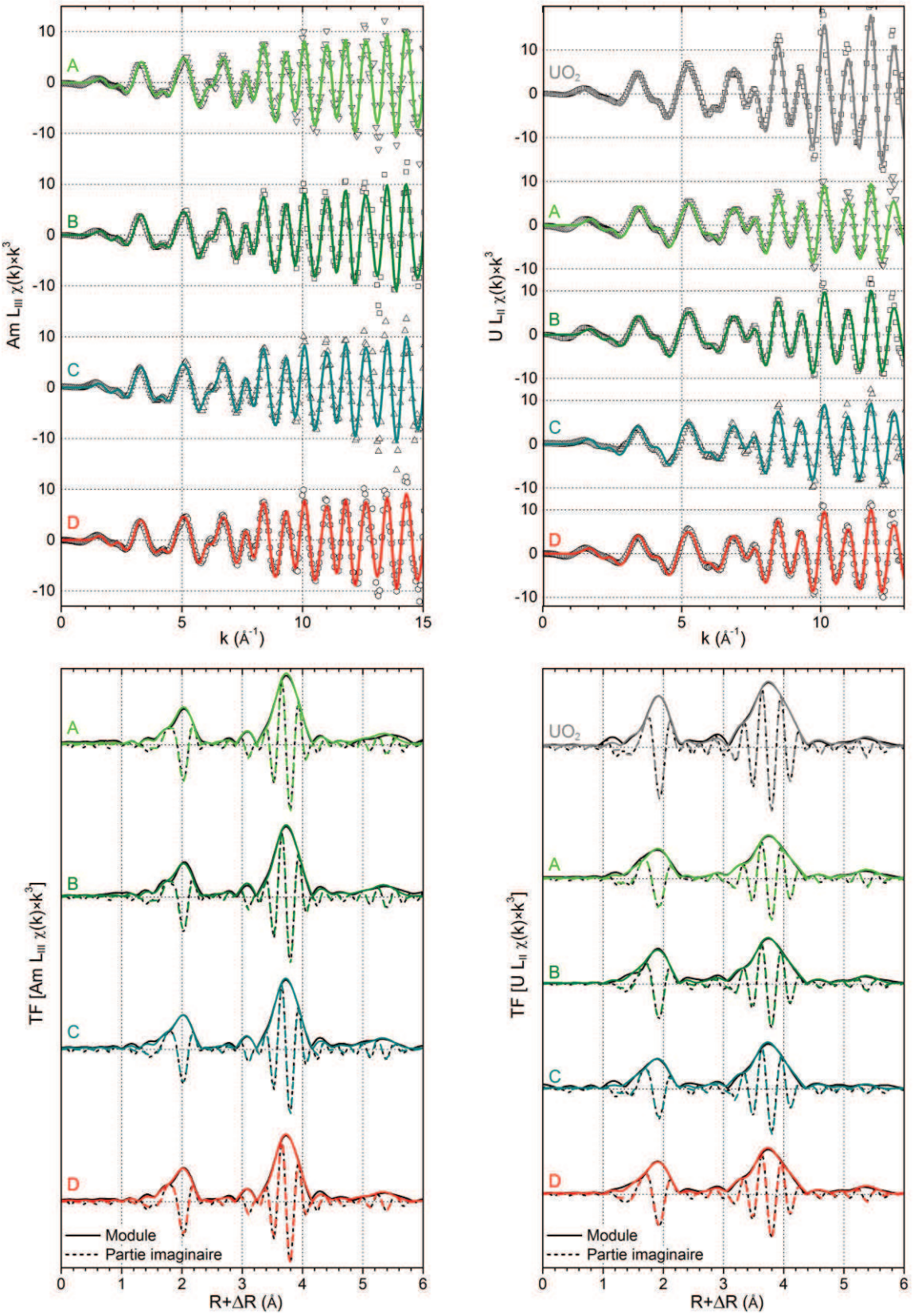


*Figure V-9. Spectres EXAFS, en haut, et transformées de Fourier correspondantes, en bas, aux seuils Am $L_{III}$, à gauche, et U $L_{II}$, à droite, des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés dans le Tableau V-3. Les points et lignes noires correspondent aux résultats expérimentaux, et les lignes grises ou de couleur aux résultats d'ajustement.*

*Tableau V-8. Résultats de l'ajustement des spectres EXAFS aux seuils U $L_{II}$ et Am $L_{III}$.*

| Échantillon | Seuil | Sphère de coordination | Distance $R$ (Å) | Nombre de coordination $N$ | Facteur de Debye-Waller $\sigma^2$ (Å$^2$) | Facteur de corrélation $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$UO_2$** (référence) | U $L_{II}$ | O1 | 2,36 (1) | 7,9 (5) | 0,003 (1) | 0,006 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | U1 | 3,87 (1) | 11,9 (5) | 0,0015 (5) | |
| | | O2 | 4,52 (2) | 26 (5) | 0,005 (2) | |
| | | U2 | 5,46 (2) | 6 (1) | 0,003 (2) | |
| **A** 15 %mol 1113 jours 0,39(1) dpa | Am $L_{III}$ | O1 | 2,43 (1) | 7,5 (5) | 0,005 (1) | 0,010 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,87 (1) | 11,8 (5) | 0,0031 (5) | |
| | | O2 | 4,48 (2) | 22 (5) | 0,011 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,48 (2) | 6 (1) | 0,004 (2) | |
| | U $L_{II}$ | O1 | 2,35 (1) | 8,2 (5) | 0,009 (1) | 0,008 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,87 (1) | 12,0 (5) | 0,0038 (5) | |
| | | O2 | 4,51 (2) | 23 (5) | 0,007 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,47 (2) | 6 (1) | 0,003 (2) | |
| **B** 15 %mol 1213 jours 0,42(1) dpa | Am $L_{III}$ | O1 | 2,43 (1) | 7,6 (5) | 0,005 (1) | 0,012 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,87 (1) | 11,8 (5) | 0,0031 (5) | |
| | | O2 | 4,50 (2) | 25 (5) | 0,012 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,47 (2) | 6 (1) | 0,003 (2) | |
| | U $L_{II}$ | O1 | 2,34 (1) | 7,8 (5) | 0,007 (1) | 0,010 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,86 (1) | 11,9 (5) | 0,0034 (5) | |
| | | O2 | 4,51 (2) | 24 (5) | 0,008 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,46 (2) | 6 (1) | 0,004 (2) | |
| **C** 15 %mol 1401 jours 0,50(1) dpa | Am $L_{III}$ | O1 | 2,43 (1) | 7,8 (5) | 0,005 (1) | 0,009 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,86 (1) | 11,8 (5) | 0,0032 (5) | |
| | | O2 | 4,49 (2) | 25 (5) | 0,011 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,47 (2) | 6 (1) | 0,003 (2) | |
| | U $L_{II}$ * | O1 | 2,34 (1) | 7,9 (5) | 0,008 (1) | 0,016 * (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,86 (1) | 11,8 (5) | 0,0033 (5) | |
| | | O2 | 4,52 (2) | 26 (5) | 0,010 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,46 (2) | 5 (1) | 0,007 (2) | |
| **D** 20 %mol 1443 jours 0,67(2) dpa | Am $L_{III}$ | O1 | 2,43 (1) | 7,7 (5) | 0,006 (1) | 0,009 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,86 (1) | 11,8 (5) | 0,0034 (5) | |
| | | O2 | 4,49 (2) | 24 (5) | 0,012 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,47 (1) | 6 (1) | 0,004 (2) | |
| | U $L_{II}$ | O1 | 2,35 (1) | 7,9 (5) | 0,007 (1) | 0,006 (domaine : 1,6 - 6 Å) |
| | | Am/U1 | 3,87 (1) | 11,9 (5) | 0,0034 (5) | |
| | | O2 | 4,50 (2) | 24 (5) | 0,008 (2) | |
| | | Am/U2 | 5,46 (2) | 6 (1) | 0,004 (2) | |

* Concernant le spectre EXAFS au seuil U $L_{II}$ de l'échantillon C, les mesures en mode fluorescence ont dû être utilisées plutôt que celles en transmission, du fait de défauts macroscopiques dans l'échantillon XAS dégradant le signal transmis. Le plus faible rapport signal-sur-bruit dans de telles conditions est principalement responsable des valeurs plus élevées des incertitudes et du facteur de corrélation $R$.

#### 2.2.3.1. Distances interatomiques

Pour les quatre échantillons, les premières distances An-O sont en moyenne de 2,43 Å pour Am-O et de 2,34-2,35 Å pour U-O. Les premières distances U-O dans les échantillons sont ainsi proches que celles dans le composé $UO_2$ (2,36(1) Å), tandis que les distances Am-O sont significativement plus élevées. Ces distances sont donc en accord avec la répartition des charges cationiques mise en évidence par XANES en considérant les rayons ioniques des cations en présence en coordination VIII [174]. Pour la seconde sphère de coordination d'oxygène, les distances sont, autour de l'uranium (4,51(2) Å en moyenne), proches de celles trouvées dans le composé $UO_2$ (4,52(2) Å), mais plus faibles autour de l'américium (4,49(2) en moyenne). Cette différence pourrait cependant ne pas être significative au vu des incertitudes pour les valeurs déterminées. Les premières distances U-An1 et Am-An1 sont toutes proches de 3,86-3,87 Å, indépendamment du seuil ou de l'échantillon considérés. Ces distances sont par ailleurs en accord avec celles déterminées à partir des résultats de DRX sur poudre en tenant compte des incertitudes des deux méthodes.

Les premières et secondes distances An-O et An-An des trois échantillons d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ varient moins que leurs incertitudes respectives, et peuvent donc être considérées comme constantes. Elles sont également très proches des distances déterminées par Prieur *et al.* pour les échantillons A' (15 %mol) et D' (20 %mol), étudié après respectivement 220 et 500 jours de vieillissement sous auto-irradiation [29,30]. Ces distances sont ainsi toutes supérieures d'environ 0,2 % de celles de l'échantillon B', étudié seulement 20 jours après sa fabrication. À partir des données du suivi par DRX sur poudre présentées en Section 1.2 de ce chapitre, les gonflements relatifs d'un composé de teneur Am/(U+Am) de 15 %mol sont de 0,043, 0,236 et 0,283 % respectivement après 20 jours, 220 et 1500 (et plus) jours. L'évolution des distances interatomiques observée par EXAFS entre 20 à 220 jours (échantillons B' et A') est donc cohérente avec cette prévision. L'évolution au-delà de 220 jours est par contre trop faible pour être détectée par EXAFS du fait de la saturation provoquée par l'établissement progressif d'un équilibre entre les cinétiques de formation de défauts radio-induits et leur élimination par autoréparation. Ce résultat est d'autant plus valable pour les échantillons D' et D, le premier ayant déjà été étudié après 500 jours de vieillissement sous-auto-irradiation.

#### 2.2.3.2. Désordre structural

Pour un même seuil et une même sphère de coordination, les valeurs de facteurs de Debye-Waller ($\sigma^2$) apparaissent très proches quel que soit l'échantillon, à l'exception de la référence $UO_2$ pour laquelle des valeurs plus faibles sont obtenues.

La première différence notable concerne la première sphère de coordination M-O. En effet, les valeurs obtenues pour l'uranium apparaissent plus élevées que celles déterminées pour l'américium (0,008 contre 0,005 $Å^2$). Ceci est probablement lié à la présence de l'uranium dans la structure sous la forme de deux cations différents, $U^{+IV}$ et $U^{+V}$, coexistant sur le même site cristallographique. Sur la base de la différence entre les rayons ioniques des deux cations, des distances $U^{+IV}$-O et $U^{+V}$-O différentes sont attendues. Les spectres EXAFS collectés au seuil U $L_{II}$ sont donc des mélanges, par ailleurs indissociables, de spectres correspondant à deux cations, ce qui provoque un élargissement

de la distribution des premières distances U-O se traduisant par une augmentation de la valeur de $\sigma^2$ pour cette sphère de coordination. Le sous-réseau cationique de la structure de type fluorine étant beaucoup plus stable que celui d'oxygène, il n'est pas affecté par ces effets, et les facteurs de Debye-Waller associés à la première sphère de coordination cationique sont, à l'instar des distances associées, indépendantes du seuil considéré.

Les valeurs de $\sigma^2$ sont par ailleurs, à seuil et sphère de coordination comparables, plus importantes que les valeurs obtenues pour $UO_2$ (en moyenne de 0,008 et 0,005 Å$^2$ pour U-O1 et An-O2, contre 0,003 Å$^2$ pour U-O1 dans $UO_2$). Ceci est, comme précédemment proposé par Prieur *et al.* [30], vraisemblablement lié aux effets de l'auto-irradiation mais également au fait que la substitution de l'uranium par de l'américium génère la présence dans la structure de nouveaux cations ($U^{+V}$ et $Am^{+III}$) de degrés d'oxydation et rayons ioniques différents. Les valeurs de $\sigma^2$ obtenues restent néanmoins relativement peu élevées et attestent du faible taux de désordre dans les échantillons malgré les doses α cumulées, en accord avec les résultats obtenus par DRX sur les mêmes échantillons. Les valeurs de $\sigma^2$ relevées sont par ailleurs équivalentes à celles déterminées pour l'échantillon A' (220 jours), mais se révèlent supérieures d'environ 25 % à celle de l'échantillon B' (20 jours), tel que précédemment déterminé par Prieur *et al.* [30]. Ainsi, durant la phase de gonflement structural se déroulant durant les premiers mois de stockage des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, l'auto-irradiation induit une augmentation du désordre structural. Une fois le gonflement structural maximal atteint, c'est-à-dire une fois l'équilibre entre les cinétiques de formation et d'élimination par autoréparation des défauts établi, les facteurs de Debye-Waller n'évoluent plus. Pour les composés de teneur Am/(U+Am) de 20 %mol (échantillons D', 550 jours et D, 1443 jours), des valeurs de $\sigma^2$ comparables sont obtenues, ce qui semble confirmer les observations précédentes. Ces valeurs sont également équivalentes à celles obtenues pour les composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$. Une influence de la composition sur le désordre structural n'a donc pas pu être mise en évidence contrairement à ce qui fut le cas dans de précédents travaux [29], vraisemblablement du fait de la proximité des composition entre les échantillons considérés.

Les facteurs de Debye-Waller mesurés à la saturation restent toutefois peu élevés et ce, en dépit des doses α cumulées de l'ordre de $10^{18}$ g$^{-1}$, soulignant le faible taux de désordre structural provoqué par l'auto-irradiation dans ces composés. Ce faible désordre est également responsable de différences entre les valeurs de $\sigma^2$ proches des incertitudes associées, ce qui ne permet qu'une description qualitative (et non quantitative) des effets de l'auto-irradiation en termes de désordre structural au niveau local dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Il est également à noter que bien que les spectres d'EXAFS aient été collectés pour une température de l'échantillon proche de 20 K, la contribution de la composante thermique aux facteurs de Debye-Waller n'a pu être que diminuée, et non éliminée. La détermination précise de cette contribution, par la réalisation de mesures à différentes températures, pourrait permettre une détermination plus précise du désordre induit par l'auto-irradiation à l'échelle locale.

## 2.3. Effets de l'auto-irradiation à l'échelle locale et à longue distance

### 2.3.1. Résistance de la structure de type fluorine

Les résultats de DRX sur poudre et d'EXAFS s'accordent sur la stabilité de la structure de type fluorine des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ face aux effets de l'auto-irradiation α. Cette observation est en accord avec les données reportées dans la littérature sur cette structure, réputée pour sa très grande stabilité face à l'irradiation de manière générale et ce, jusqu'à des doses très élevées [124,253,255,269,270,322–324]. Pour des composés (de type $A_2B_2O_7$ par exemple) présentant des structures proches de la fluorine (structure de type pyrochlore de groupe d'espace *Fd*-3*m* (N° 227) dans l'exemple donné), il a même été observé qu'une transition structurale vers une fluorine désordonnée provoquée par irradiation externe permettait d'améliorer la résistance à l'amorphisation du composé et ce, jusqu'à des doses très élevées (de l'ordre de 180-190 dpa pour des composés $Y_2Ce_2O_7$ ou $La_2Ce_2O_7$) [324].

Plus précisément, la stabilité de la structure de type fluorine (et des structures proches), c'est-à-dire leur capacité à s'accommoder de la présence de défauts, notamment dans le sous-réseau d'oxygènes, plutôt que de subir une amorphisation, des composés $MO_2$ substitués ou non par des cations de degré d'oxydation +III augmente avec la proximité des rayons ioniques des cations considérés [324]. Pour les oxydes mixtes d'uranium-américium, les rayons ioniques en coordinence VIII relativement proches des cations présents (à savoir, $Am^{+III}$ (1,09 Å), $U^{+IV}$ (1,00 Å) et $U^{+V}$ (estimé à 0,9 Å) [174]) et les conséquences du phénomène de compensation des charges entre les cations $Am^{+III}$ et $U^{+V}$ laisse présager une forte capacité de leur structure à accommoder des défauts. Cette proposition est en accord avec les résultats de DRX sur poudre et d'EXAFS, qui n'ont révélé qu'un gonflement structural et une augmentation des facteurs de Debye-Waller tous deux limités.

### 2.3.2. Comparaison des effets à l'échelle locale et à longue distance

L'augmentation des facteurs de Debye-Waller $\sigma^2$ durant les premiers mois après recuit du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ apparait en contradiction avec les résultats obtenus lors du suivi par DRX sur poudre de cette même composition (présentés en Section 1.3.2 de ce chapitre). En effet, le taux de microcontraintes $\langle\varepsilon\rangle$ de ce composé n'évolue pas du fait de l'auto-irradiation. Or, $\langle\varepsilon\rangle$ et $\sigma^2$ présentent tous deux des composantes liées au désordre structural, notamment en rapport à l'amplitude des variations des distances interatomiques autour de la distance moyenne. Une différence majeure entre ces deux paramètres réside cependant dans leur méthode de détermination. Le taux de microcontraintes $\langle\varepsilon\rangle$ étant obtenu à partir de données de diffraction, le désordre qu'il prend en compte est uniquement celui des domaines cohérents, c'est-à-dire possédant un ordre à longues distances, tandis que le facteur de Debye-Waller $\sigma^2$ est déterminé par EXAFS et est donc associé au désordre structural autour de l'ensemble des cations sondés, qu'ils soient présents dans un milieu cohérent ou incohérent, ce qui inclut notamment les joints de grains et les agrégats potentiels de défauts.

En conséquence, cette comparaison entre $\langle\varepsilon\rangle$ et $\sigma^2$ tend à démontrer que le désordre structural induit par l'auto-irradiation α dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ serait majoritairement concentré dans des domaines ne présentant pas d'ordre à longue distance. Ce résultat irait dans le même sens que des observations réalisées par différents groupes de recherche utilisant des méthodes de modélisation pour simuler la formation et l'autoréparation de défauts radio-induits dans divers matériaux de structure de type fluorine [327–330] (incluant notamment $UO_2$ [327]). Ces auteurs ont en effet mis en évidence que les joints de grains ont tendance à bloquer et donc à accumuler les défauts créés par l'(auto-)irradiation lors des cascades de collisions et, notamment, les cations en positions interstitielles. Il est ainsi vraisemblable que, de la même façon que pour $UO_2$, les défauts générés par auto-irradiation dans $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ migrent au cours du temps vers les joints de grains, expliquant l'augmentation de $\sigma^2$ tandis que $\langle\varepsilon\rangle$ reste stable.

Ce phénomène de migration et d'accumulation de défauts structuraux ponctuels facilite par ailleurs leur autoréparation par recombinaison au niveau du joint de grains [328,329]. Le terme $-B \times \rho_d$ de la Relation (10) (utilisée pour le calcul de la concentration en défauts en fonction de la dose α cumulée) suggère effectivement une augmentation de la cinétique d'autoréparation des défauts proportionnelle à leur concentration $\rho_D$. De cette façon, bien que les défauts continuent à affluer vers les joints de grains, la compensation de leur accumulation par leur recombinaison permet d'atteindre une saturation du niveau de désordre, au même titre que la saturation observée pour le gonflement structural. L'augmentation des facteurs de Debye-Waller $\sigma^2$ n'ayant été mise en évidence que par deux points expérimentaux, il n'est pas possible de donner plus de détails sur cette évolution. Il est probable que celle-ci puisse être décrite par une fonction proche de la Relation (9), mais le lien entre le temps nécessaire pour atteindre la saturation du gonflement structural, d'une part, et des facteurs de Debye Waller, d'autre part, n'est pas encore établi.

## 2.4. Conclusion

La caractérisation structurale par DRX sur poudre et XAS de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 15 et 20 %mol met en évidence leur stabilité après vieillissement sous auto-irradiation α pendant 3 à 4 ans. Si l'auto-irradiation provoque un gonflement structural au cours des premiers mois (décrit en Section 1.2.2 de ce chapitre), les distances interatomiques n'évoluent plus une fois la saturation atteinte. Concernant le désordre structural, l'auto-irradiation provoque une augmentation des facteurs de Debye-Waller $\sigma^2$ obtenus par EAXFS qui n'est pas observée pour le taux de microcontraintes $\langle\varepsilon\rangle$ déterminé par la méthode de Williamson-Hall à partir des résultats de DRX sur poudre (Section 1.3.2 de ce chapitre). Ces deux facteurs ne sont certes pas directement équivalents, mais possèdent tous deux des contributions liées au désordre structural auxquelles leurs évolutions respectives (stables dans le cas de $\langle\varepsilon\rangle$, mais pas dans celui de $\sigma^2$). Cette différence pourrait signifier que les défauts générés par auto-irradiation se concentrent principalement dans les domaines peu cristallisés tels que les joints de grains (voire leur proximité) ou les amas de défauts. L'accumulation des défauts dans les domaines non-cohérents serait par ailleurs favorable à leur autoréparation par

recombinaison, phénomène à l'origine de la saturation du gonflement structural par compensation de la génération de nouveaux défauts.

C'est le phénomène d'autoréparation par recombinaison aux joints de grains qui permet également de limiter le risque de dégradation structurale importante du matériau telle qu'une amorphisation. Weber a en effet mis en évidence un gonflement supérieur de 50 % pour un monocristal d'$UO_2$ par comparaison à un composé $UO_2$ polycristallin, probablement du fait de l'absence de joints de grains dans le premier [261]. L'amélioration de la résistance aux effets de l'irradiation permise par la diminution de la taille de grain et, donc, par l'augmentation de la densité en joints de grains observée expérimentalement [331,332] et discutée par Ackland [329] est également en accord avec un tel phénomène.

Ces résultats confirment ainsi la stabilité des CCAm y compris après un stockage de quelques années en conditions ambiantes (300 K, 0,2 atm($O_2$)), durées de stockage qui pourraient intervenir entre la fabrication et l'irradiation de ces composés.

# 3. Comportement de l'hélium et défauts structuraux par MET

L'endommagement par auto-irradiation α des composés $U_{1-x}AmO_{2\pm\delta}$ a également été caractérisé par microscopie électronique en transmission (MET), notamment dans le but d'observer les effets structuraux et microstructuraux potentiellement subis par les échantillons, tels que des bulles d'hélium (produit de désintégration des isotopes 241 et 243 de l'américium), des boucles de dislocation ou des scissions de cristallites. Cette étude a été réalisée sur des composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ après plus de quatre années d'auto-irradiation ainsi qu'après recuit thermique. Le relâchement de l'hélium lors de ce recuit thermique a de plus été étudié jusqu'à 1500 K en cellule de Knudsen couplée à un *Q-GAMES* (*Quantitative GAs MEasurements System* : système de mesures quantitatives de gaz), montage expérimental permettant la quantification de l'hélium relâché.

## 3.1. Étude par MET de composés vieillis

### 3.1.1. Conditions expérimentales et échantillons

L'échantillon concerné est un composé $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am+Np) de 15,5(3) %mol et Np/(U+Am+Np) de 0,5(1) %mol faisant partie des lots de CCAm fabriquées dans le cadre de l'irradiation expérimentale MARIOS [20–23]. Il provient par ailleurs de la même CCAm que celle ayant servie à la préparation de l'échantillon C de l'étude par XAS présentée en Section 2.2 de ce chapitre. Le procédé de synthèse utilisé, basé sur l'emploi d'un frittage réactif, est décrit en Section 4.3.1 du Chapitre I. Les mesures ont été réalisées au bout de 51 mois d'auto-irradiation, soit une dose α cumulée de l'ordre de $2{,}3\cdot10^{18}$ $g^{-1}$, pour un nombre de déplacements par atome équivalent d'environ 0,55. Les observations par MET ont été effectuées à JRC-ITU, dans les conditions présentées en Section 2.8 de l'Annexe I.

Il est à noter par ailleurs que des mesures similaires ont été réalisées sur un échantillon préparé à partir d'une CCAm à porosité contrôlée fabriquée selon le procédé décrit en Section 4.3.2 du Chapitre I (Figure I-20), également dans le contexte de l'irradiation expérimentale MARIOS. Aucune différence n'ayant cependant été mise en évidence par MET entre ces deux échantillons, leur comparaison ne sera pas présentée. Ce résultat indique toutefois que la différence entre les deux microstructures n'existe qu'à l'échelle macroscopique (les échantillons présentent des densités relatives respectives de 94(1) et 83(1) %DT [23] et des microstructures différentes, comme mis en évidence en Figure I-19 et Figure I-21), sans influence notable sur la microstructure à l'échelle de la maille.

### 3.1.2. Observations au MET

La Figure V-10 présente des clichés MET obtenus sur l'échantillon après 51 mois d'auto-irradiation. Ceux-ci soulignent l'aspect polycristallin de l'échantillon qui possède un haut degré de cristallinité. Certaines zones apparaissent toutefois composées de cristallites de tailles plus faibles (de l'ordre de 5-10 nm) mais elles ne représentent qu'une fraction minoritaire de l'échantillon. Des boucles de dislocations sont également mises en évidence, notamment en Figure V-10 (b et c). La

concentration en boucles de dislocations semble cependant relativement limitée dans l'échantillon. La Figure V-10 (d) et, surtout, la Figure V-11 mettent en évidence la présence de bulles d'hélium, conséquence de sa production lors de la désintégration α de l'isotope $^{241}$Am (en plus du noyau de recul $^{237}$Np). Celles-ci semblent majoritairement de tailles subnanométriques et paraissent présentes en plus grande concentration que les boucles de dislocations.

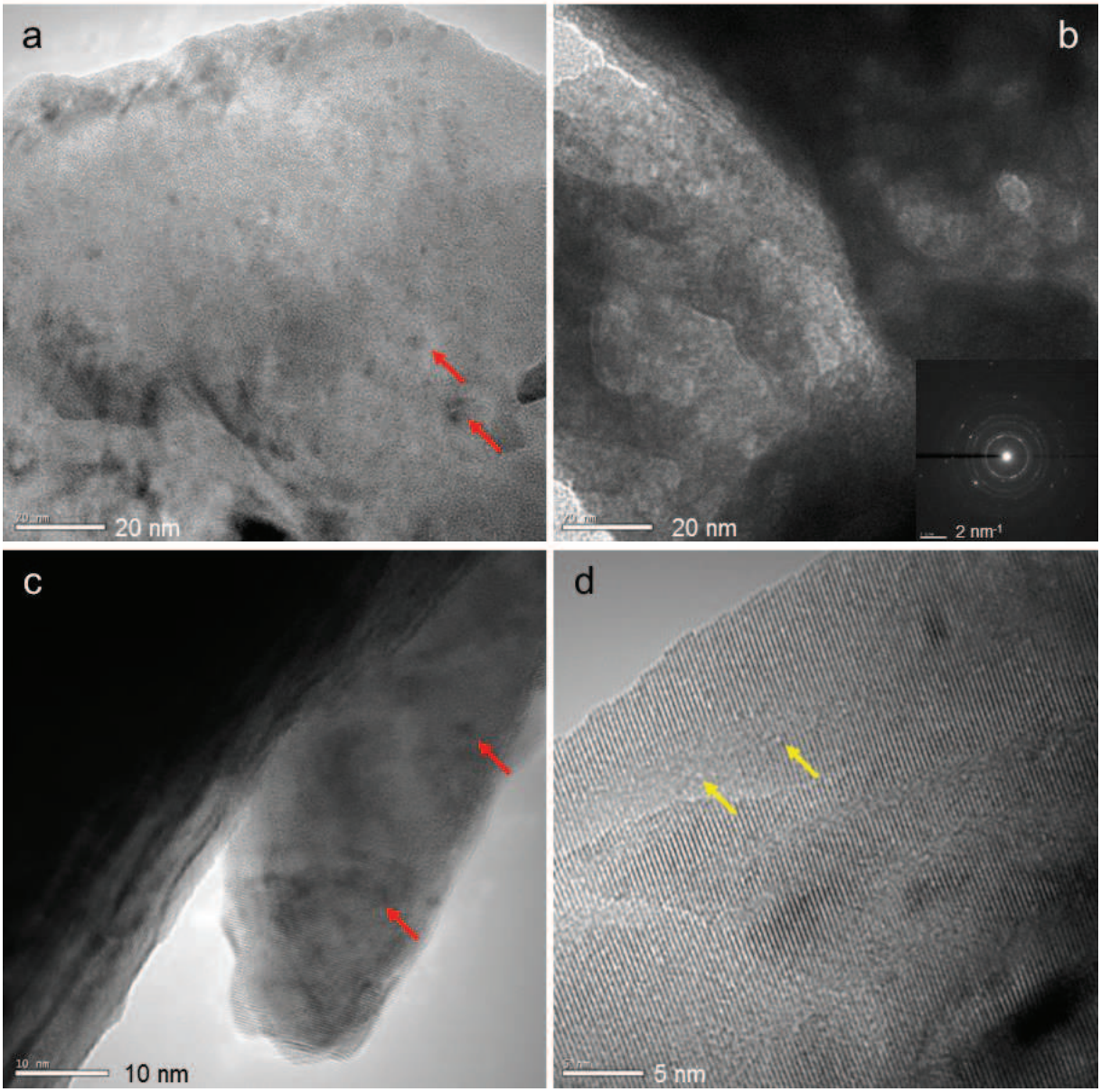


*Figure V-10. Clichés MET en champ clair du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ poreux après un vieillissement de 51 mois sous auto-irradiation α. En a et c, les flèches rouges indiquent quelques boucles de dislocations parmi celles présentes, en b, le cliché de diffraction met en évidence l'aspect polycristallin dans la zone concernée et, en d, le cliché en haute résolution permet de distinguer des franges et des bulles d'hélium subnanométriques (dont quelques-unes sont indiquées par les flèches jaunes).*

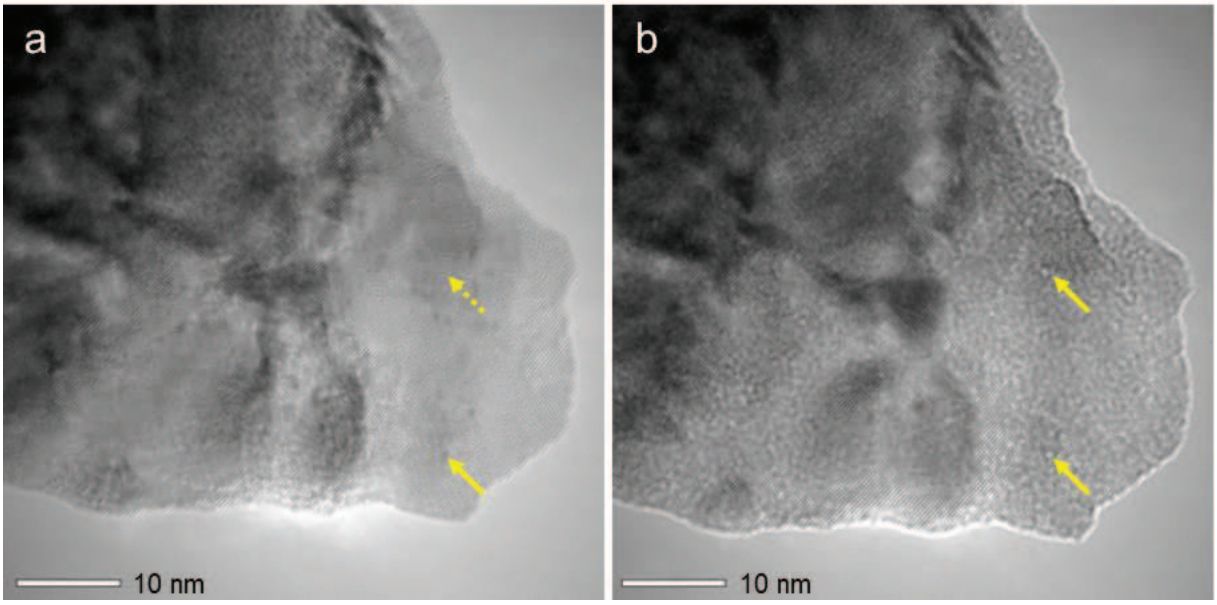


*Figure V-11. Clichés MET en haute résolution sur-focalisés, à gauche, et sous-focalisés, à droite, du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ après un vieillissement de 51 mois sous auto-irradiation α. Les flèches jaunes mettent en évidence une partie des bulles d'hélium présentes.*

D'une manière générale, les observations MET sur le composé $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ après vieillissement pendant 51 mois sous auto-irradiation α sont en accord avec la stabilité de ces composés mise en évidence par DRX et XAS en Sections 1 et 2 de ce chapitre. Ils sont par ailleurs qualitativement similaires à ceux obtenus pour un échantillon d'$AmO_2$ ayant subi un vieillissement de 40 ans sous auto-irradiation α [265]. Ce dernier est en effet resté cristallisé malgré un nombre de déplacements par atome estimé à 36 dpa et présente un faible taux de défauts de type boucles de dislocation.

## 3.2. Relâchement de l'hélium

### 3.2.1. Protocole expérimental

L'échantillon dense étudié par MET a dans un second temps été recuit en cellule de Knudsen couplée à un spectromètre de masse, de même qu'en Section 2 du Chapitre IV. Pour ces mesures, le gaz relâché par l'échantillon est également analysé par un *Q-GAMES*, présenté en Section 2.7.1 de l'Annexe I, qui permet une quantification de l'hélium relâché.

L'échantillon dense a été recuit après 57 mois de vieillissement sous auto-irradiation. Pour une telle durée, la quantité d'hélium produite est de $3,9(1)\cdot10^{-8}$ mol, la majorité étant piégée dans l'échantillon, par exemple en position interstitielle dans la structure (au centres des cubes d'oxygène libres de la structure de type fluorine, positions prévues par calcul dans $UO_2$ notamment [333,334]), ou dans les bulles subnanométriques observées dans les Figure V-10 et Figure V-11. De même, la quantité d'hélium provenant du précurseur $AmO_2$-Lot 1 a été considérée comme nulle, compte tenu de la haute température utilisée pour le frittage (2023 K pendant 4 h) et des transformations de phases

provoquées par la formation de la solution solide (A-$Am_2O_3$ + $UO_2$ → $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, décrite en Section 2.3 du Chapitre II), qui favorisent le relâchement de l'hélium, phénomène observé par exemple lors de la transformation de phase d'$U_3O_8$ vers $UO_2$ [335].

Le cycle de recuit est composé d'une rampe de 10 $K min^{-1}$ de 300 à 1500 K suivie d'un refroidissement à 60 $K \cdot min^{-1}$ jusqu'à 300 K, le tout sous vide ($10^{-7}$ atm). Au cours de ce cycle, les espèces gazeuses sortant de la cellule de Knudsen sont guidées vers le *Q-GAMES*, dans lequel elles sont purifiées pour ne garder que l'hélium. La quantité d'hélium collectée est alors mesurée en permanence au cours du cycle de recuit. Une fois le cycle achevé, deux quantités connues (respectivement de $3{,}12 \cdot 10^{-8}$ et $1{,}64 \cdot 10^{-7}$ mol) d'hélium sont injectées dans le *Q-GAMES* pour permettre la quantification de l'hélium relâché au cours du cycle thermique.

### 3.2.2. Résultats

Les résultats obtenus lors de ces mesures sont présentés en Figure V-12. La quantité d'hélium relâchée par l'échantillon a été calculée à partir des signaux correspondant aux deux quantités connues d'hélium injectées dans le Q-GAMES lors de la phase 3 de la Figure V-12 (gauche). Une quantité d'hélium de $2{,}9(1) \cdot 10^{-8}$ mol est ainsi déterminée, soit 75(5) % du total estimé en considérant que l'intégralité de l'hélium produit est restée piégée dans l'échantillon.

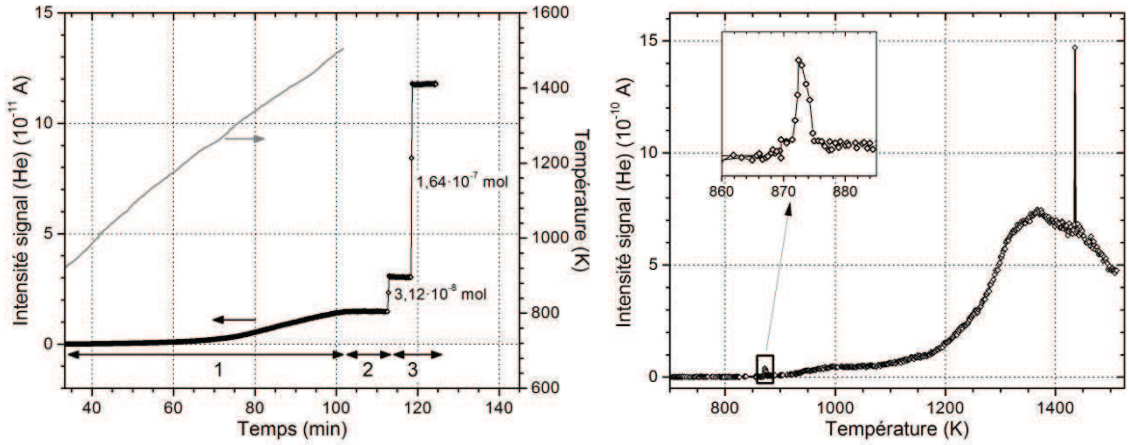


*Figure V-12. Quantité d'hélium collectée mesurée par le spectromètre de masse du Q-GAMES indiquant les trois phases des mesures (1 : montée en température à 10 $K \cdot min^{-1}$, 2 : refroidissement à 60 $K \cdot min^{-1}$ et 3 : injection de quantités connues d'hélium dans le Q-GAMES), à gauche, et flux d'hélium relâché mesuré par le spectromètre de masse de la cellule de Knudsen, à droite.*

Le premier relâchement d'hélium identifié est un pic aux alentours de 875 K. Compte-tenu de son profil fin et de la faible température associée, ce pic pourrait correspondre au relâchement de bulles d'hélium localisées près de la surface de l'échantillon. Il est suivi, à partir de 900 K, d'une légère augmentation jusqu'à 1000 K qui suggère la présence d'un pic de faible intensité centré autour de cette température. Une telle température et la faible intensité de ce pic suggèrent un phénomène lié à l'hélium présent dans la structure près de la surface de l'échantillon (voire adsorbé en surface) et pouvant donc être relâché par diffusion atomique [336,337]. À partir de 1150 K, le phénomène

principal de relâchement est identifié, avec la présence d'un pic qui atteint un maximum autour de 1350 K. Ce pic correspond à l'hélium piégé dans la structure dans les sites cubiques libres de la structure de type fluorine ou dans les bulles subnanométriques, qui est relâché par diffusion atomique à travers les joints de grains [335–337]. Au cours de ce phénomène, l'hélium se retrouve également bloqué dans des pores intragranulaires contenant déjà de l'hélium, ce qui a tendance à favoriser le gonflement de ces bulles d'hélium, ces dernières ne diffusant probablement qu'à plus haute température. Un des buts de ce recuit étant de mettre en évidence la formation de ces bulles, la température a été limitée à 1500 K de manière à ne pas atteindre le stade suivant du relâchement, qui correspond à la diffusion de ces bulles par les joints de grains (par diffusion ou via des tunnels formés aux joints de grain) [335–337].

## 3.3. Étude MET des composés après recuit

L'échantillon recuit en cellule de Knudsen a été étudié par MET au cours des semaines qui ont suivi le traitement thermique. Du point de vue de la cristallinité générale de l'échantillon, aucune évolution n'est notée. En ce qui concerne les boucles de dislocations, une concentration plus importante semble être mise en évidence, comme le montre la Figure V-13. Il est à noter que ces dernières étaient déjà observées quelques jours après la fin du traitement thermique, leur présence ne peut donc pas être attribuée à la poursuite sur plusieurs semaines des mesures par MET. L'augmentation apparente de la concentration en boucle de dislocation dans le composé après les mesures en cellule de Knudsen n'est pas forcément la conséquence du traitement thermique subi par l'échantillon, un recuit ayant plutôt tendance à permettre l'élimination de tels défauts par diffusion dans la structure [338]. La différence est probablement davantage attribuable aux limites de la représentativité quantitative de l'interprétation des mesures réalisées en Section 3.1 de ce chapitre.

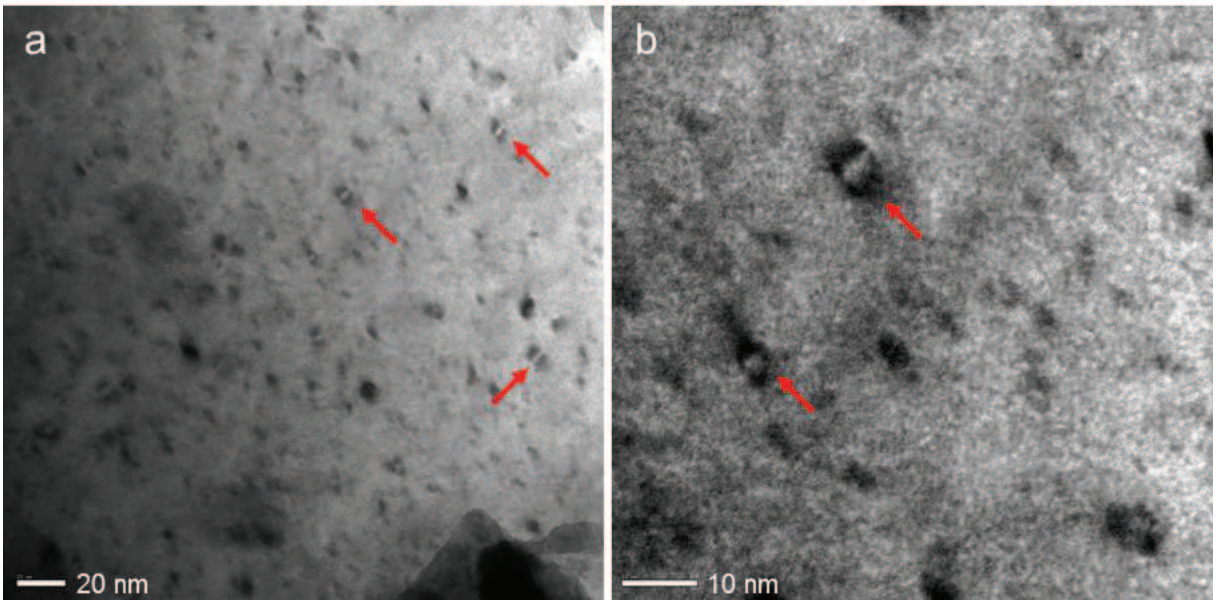


*Figure V-13. Clichés MET en champ clair du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ recuit en cellule de Knudsen après un vieillissement de 51 mois sous auto-irradiation α. Les flèches rouges mettent en évidence une partie des boucles de dislocation présentes.*

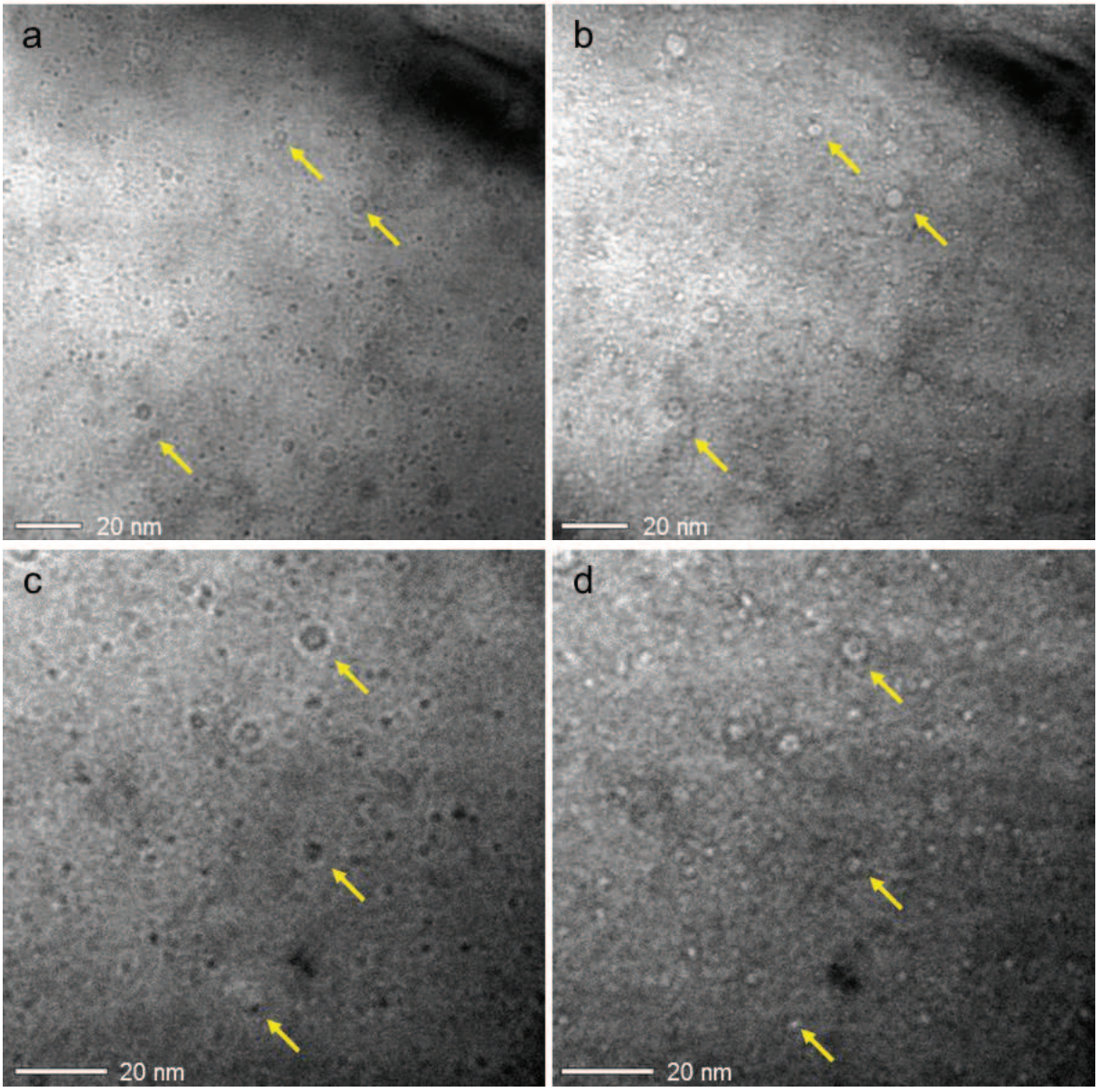


*Figure V-14. Clichés MET en champ clair sur-focalisés, à gauche, et sous-focalisés, à droite, du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ recuit en cellule de Knudsen après un vieillissement de 51 mois sous auto-irradiation α. Les flèches jaunes mettent en évidence une partie des bulles présentes.*

La Figure V-14 met en évidence la présence de nombreuses bulles dans l'échantillon après le recuit. Leur taille moyenne, de l'ordre de 2-5 nm, est supérieure à celle estimée avant recuit (inférieures au nanomètre) et ce, malgré la quantité importante d'hélium ayant été relâché par le matériau lors des mesures en cellule de Knudsen (d'environ 75 % du total accumulé). Cette caractérisation ne permet cependant pas d'affirmer que l'ensemble des bulles mises en évidences contient de l'hélium à l'issue du recuit. L'augmentation de la taille des bulles suite au traitement thermique suggère que ce dernier a provoqué la coalescence des atomes d'hélium piégés dans la matrice d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ainsi que des bulles de plus faibles volumes déjà présentes, ce phénomène ayant par ailleurs déjà été observé dans $UO_2$ substitué au $^{238}Pu$ par exemple [336]. Ces résultats

s'accordent donc avec ceux du suivi du relâchement de l'hélium présentés en Section 3.2 de ce chapitre, qui mettent en évidence le relâchement de l'hélium au cours du recuit par diffusion atomique à travers les joints de grains, phénomène donnant également lieu au piégeage d'une partie de l'hélium diffusant dans les bulles, provoquant leur gonflement.

## 3.4. Conclusion

L'étude par MET de composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ dense et à porosité contrôlée (voir Sections 4.3.1 et 4.3.2 du Chapitre I) vieillis pendant plus de 4 ans sous auto-irradiation α puis recuits thermiquement a permis de mettre en évidence la présence de défauts structuraux et d'identifier le comportement de l'hélium produit lors de la désintégration α de l'américium (isotope 241 principalement). Avant recuit, des bulles d'hélium intragranulaires et subnanométriques sont observées, mais la présence d'hélium en position interstitielle dans la structure ne peut être exclue. Le suivi du relâchement de l'hélium au cours du recuit indique qu'environ 75 % du total accumulé au cours des 57 mois de vieillissement sous auto-irradiation α est relâché à 1500 K, principalement par diffusion via les joints de grains. Ce phénomène est également responsable du piégeage d'une partie de l'hélium dans des bulles de tailles plus importantes (comprise entre 5 et 10 nm), des bulles subnanométriques étant toujours observées. L'échantillon étudié présente également des boucles de dislocation, qui sont encore présentes après le recuit à 1500 K. La durée limitée du traitement thermique appliqué explique probablement la présence de ces défauts après recuit.

Ces résultats confirment également que la différence en matière de porosités entre les CCAm denses et à porosité contrôlée n'a pas d'influence à l'échelle structurale. Des tests de relâchement d'hélium réalisés sur des échantillons massifs seraient donc plus adaptés pour caractériser une différence potentielle entre ces deux types de microstructure.

# 4. Conclusion du Chapitre V

L'auto-irradiation α est un phénomène connu pour provoquer l'endommagement structural et microstructural des matériaux contenant des émetteurs α tels que $^{241}Am$ (d'activité $1,3 \cdot 10^{11}$ $Bq \cdot g^{-1}$) ou, dans une moindre mesure $^{243}Am$ (d'activité $7,4 \cdot 10^{9}$ $Bq \cdot g^{-1}$). Concernant les oxydes mixtes d'uranium-américium, les résultats disponibles suggèrent une augmentation des distances interatomiques ainsi que du désordre structural (identifié via les facteurs de Debye-Waller obtenus par EXAFS) [30]. Ces résultats sont toutefois limités à des teneurs Am/(U+Am) de 15 et 20 %mol et à des durées de vieillissement sous auto-irradiation de 20 et 220 jours. Les résultats reportés dans ce chapitre, obtenus par DRX sur poudre, XAS (XANES et EXAFS), MET et spectrométrie de masse couplée à une cellule de Knudsen et un *Q-GAMES* permettent une caractérisation plus précise du comportement des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ sous auto-irradiation.

L'ensemble des résultats obtenus mettent en évidence la stabilité des composés sous auto-irradiation α, en accord avec les nombreuses données expérimentales et de modélisation soulignant la très grands résistance de la structure de type fluorine face à l'irradiation et à l'amorphisation. Un gonflement structural est observé, par DRX sur poudre et EXAFS, au cours des premiers mois de vieillissement quelle que soit la teneur en américium. Celui-ci est, en fonction de la dose α cumulée, similaire pour des teneurs Am/(U+Am) comprises entre 7,5 et 60 %mol. Des caractérisations complémentaires sont par contre nécessaires afin de comprendre le comportement des composés de teneurs en américium plus importantes, les résultats obtenus sur le composé $U_{0,3}Am_{0,7}O_{2-\delta}$ étant en désaccord avec ceux obtenus pour les autres compositions. Ce phénomène de gonflement structural est accompagné d'une augmentation des facteurs du désordre structural mise en évidence par EXAFS, mais pas par DRX sur poudre, à l'exception du composé le moins chargé en américium pour lequel le niveau de désordre est par ailleurs plus faible que pour des teneurs plus élevées. Cette différence pourrait s'expliquer par deux hypothèses. D'une part, l'EXAFS prend en compte l'ensemble des atomes sondés, contrairement à la DRX sur poudre dont les résultats ne correspondent qu'aux domaines cohérents. Une accumulation des défauts dans les domaines peu cohérents serait ainsi observée uniquement par EXAFS. D'autre part, l'augmentation de la teneur en américium induit un désordre structural observé par EXAFS et DRX sur poudre du fait de la présence de cations de nature, degrés d'oxydation et rayons ioniques différents et de ses conséquences en matière de distorsions du sous-réseau d'oxygène. Ce désordre pourrait masquer celui généré par auto-irradiation dès une teneur Am/(U+Am) de 15 %mol. Une contribution de chacune de ces deux hypothèses ne peut pas non plus être exclue.

Ces résultats expérimentaux permettent, par comparaison avec les données de la littérature, une description du comportement des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ sous auto-irradiation. Les défauts générés par les désintégrations α migrent ainsi progressivement vers les domaines peu ou non-cohérents, tels que les joints de grains. Ce phénomène provoque non seulement l'apparition de défauts étendus, tels que les boucles de dislocation observées par MET, mais également une accumulation des défauts près des joints de grains, favorisant alors leur autoréparation par recombinaison. Au fur et à mesure que les défauts s'accumulent, le taux d'autoréparation augmente et compense celui d'apparition de

nouveaux défauts. Un état d'équilibre est ainsi atteint, observé expérimentalement via la saturation du gonflement structural ainsi que du taux de désordre structural. Dans le même temps, l'hélium produit lors des désintégrations α est présent principalement dans des bulles subnanométriques et probablement en position interstitielle dans la structure de type fluorine.

Il est à noter que les doses cumulées et, donc, les nombres de déplacements par atome atteints, restent peu élevés dans le cas de ces expériences d'auto-irradiation, au regard, par exemple, des doses subies par une CCAm lors d'une irradiation en réacteur. Des études complémentaires sur des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ayant subi des doses significativement plus importantes permettraient donc de conclure plus précisément quant à leur résistance aux effets de l'irradiation. De plus, lors de leur irradiation en réacteur, les CCAm seront exposées à d'autres types de rayonnement ionisants (β, γ, *n*) ainsi qu'aux phénomènes de fissions de l'américium et de captures neutroniques de l'uranium (238 principalement), dont les conséquences restent, dans les oxydes mixtes d'uranium-américium, à évaluer.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Les isotopes d'américium produits dans les combustibles nucléaires lors de leur irradiation en réacteur contribuent pour une part importante à la radiotoxicité et à la chaleur résiduelle des colis de déchets nucléaires ultimes, notamment après recyclage du plutonium. La réduction ou, du moins, la stabilisation de l'inventaire d'américium permettrait de diminuer le volume de ces déchets, et donc l'empreinte écologique des sites d'entreposage. Pour y parvenir, une option prometteuse à l'étude au CEA est la transmutation en mode hétérogène de l'américium intégré dans une matrice à base d'uranium fertile. Cette option consiste à remplacer une partie des couvertures fertiles positionnées en périphérie du cœur d'un réacteur à neutrons rapides par des CCAm, cibles de transmutation composées d'oxyde mixte d'uranium-américium de composition $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Ces composés et, de manière plus générale le système U-Am-O, demeurent cependant méconnus, malgré plusieurs études reportées dans la littérature notamment depuis 2008 [23,25–34,60,61,139,142,339]. Afin de progresser dans la connaissance de ces composés, des programmes de recherche sont en cours, notamment dans le cadre du projet ASTRID, prototype français de réacteur à neutrons rapides de quatrième génération [13]. Ils concernent notamment la fabrication de CCAm, l'étude de leur comportement sous irradiation ainsi que de leurs propriétés physico-chimiques et thermodynamiques. C'est dans ce contexte que ce sont déroulés les travaux présentés dans cette thèse, qui s'est particulièrement focalisée sur la caractérisation de la stabilité structurale, thermodynamique et sous auto-irradiation des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.

En premier lieu, les composés dans cette thèse devant être synthétisés à base de précurseurs d'oxydes simples d'uranium ($UO_{2+\delta}$) et d'américium ($AmO_{2-\delta}$), une étude des procédés de synthèse correspondants a été menée. La synthèse a été optimisée en dissociant les deux mécanismes mis en jeu lors de la fabrication des échantillons, à savoir la formation de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ par réaction à l'état solide d'une part et la densification par frittage d'autre part. Les interactions entre ces deux mécanismes ont aussi pu être discutées. Les résultats obtenus mettent notamment en évidence le rôle majeur de la réduction de l'américium en $Am^{+III}$ et, donc du potentiel d'oxygène de l'atmosphère, pour favoriser l'interdiffusion U/Am nécessaire à la formation de la solution solide.

Deux types de procédés ont ensuite été étudiés pour la densification de pastilles d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Le premier, utilisé jusqu'en 2010 pour la fabrication de CCAm au CEA, est basé sur le frittage réactif de pastilles composées d'un mélange d'$UO_{2+\delta}$-$AmO_{2-\delta}$ [23,28,31,32,34]. La compétition s'établissant entre la formation de la solution solide et sa densification, identifiée par dilatométrie, est à l'origine de limitations en matière de densité finale ainsi que d'homogénéité microstructurale. Un second procédé, nommé UMACS [288], a par conséquent été développé pour lever ces verrous technologiques. Il est basé sur l'utilisation de deux traitements thermiques des composés sous forme de pastilles, un premier destiné à former la solution solide et un second à la densifier, qui sont séparés par une étape de broyage. Tirant profit du frittage conventionnel et de l'élimination par le broyage des défauts

microstructuraux générés au cours du premier traitement thermique, ce procédé permet d'échapper aux limitations inhérentes au frittage réactif.

Sur la base de ces travaux, le procédé UMACS a pu être mis en application pour la fabrication de CCAm de haute densité destinées au programme d'irradiation expérimentale DIAMINO [20,24], ainsi que pour la synthèse de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ dans une large gamme de teneurs en américium (7,5 %mol ≤ Am/(U+Am) ≤ 70 %mol) utilisés pour la suite des études de cette thèse. Ces composés présentent des densités relativement élevées, bien que diminuant avec la teneur en américium. Une optimisation des conditions de frittage, plutôt adaptées dans le cas présent à de faibles teneurs en américium (de l'ordre de 15 %mol), permettrait d'améliorer, dans le futur, les densités obtenues, voire même d'offrir un contrôle de la microstructure des échantillons (tailles de grain et porosité résiduelle), problématique qui n'a pas été abordée dans cette thèse.

Les composés synthétisés ont par la suite été caractérisés par DRX sur poudre et XAS. Les conditions expérimentales n'étant pas réunies pour un stockage des échantillons en conditions contrôlées ou neutres, celui-ci a dû être effectué dans des conditions proches de l'ambiante, c'est-à-dire sous air à 300 K. Ces conditions sont responsables, selon les résultats obtenus du suivi de l'évolution avec le temps des échantillons par DRX sur poudre, de leur oxydation dès la fin des traitements thermiques de frittage ou de recuit effectués sous atmosphères réductrices. Le ratio O/M, paramètre influençant de nombreuses propriétés de ces matériaux, n'est par conséquent pas maitrisable dans de telles conditions. Au cours de cette oxydation, la coexistence de plusieurs phases isostructurales est observée, en conséquence de cinétiques d'oxydation hétérogènes entre la surface et le cœur des grains ainsi que, uniquement pour des teneurs Am/(U+Am) de 60 et 70 %mol., caractérisés par la présence d'une lacune de miscibilité.

Malgré ce phénomène d'oxydation, la répartition des charges cationique déterminée par XANES indique la conservation de l'américium uniquement sous forme réduite de cations $Am^{+III}$ et ce, au moins jusqu'à une teneur Am/(U+Am) de 50 %mol. Les variations de ratios O/M sont alors assurées par l'oxydation de l'uranium, principalement en $U^{+V}$. Le schéma de répartition des charges précédemment reporté pour des teneurs en américium plus faibles [29,33] peut donc être étendu à une gamme de teneurs en américium plus large. Ces résultats sont par ailleurs en accord avec les calculs thermodynamiques réalisés à partir de la modélisation du système ternaire U-Am-O.

Au niveau structural, l'organisation à longue distance d'une structure de type fluorine est conservée, en dépit de la présence majoritaire de cations de degrés d'oxydation différents de +IV, qui est l'état de référence des cations dans cette structure. Cette particularité induit néanmoins une réorganisation du sous-réseau d'oxygène, moins stable que le sous-réseau cationique. Des lacunes apparaissent ainsi autour des cations d'américium, tandis que des cuboctaèdres d'oxygène se forment près des cations d'uranium qui sont similaires à ceux observés dans les composés sur-stœchiométriques en oxygène $U_4O_9$ et $U_3O_7$. La présence de ces nouveaux éléments de symétrie est par ailleurs confirmée par des résultats complémentaires obtenus par spectroscopie Raman. La présence d'un ordre à longue distance permettant de décrire les arrangements de ces défauts dans

une surstructure (telle que celles reportées pour les composés $Ln_2O_{3+\delta}$ de type C dans le cas des lacunes d'oxygène [184–186] ou pour les composés $U_4O_9$ ou $U_3O_7$ en ce qui concerne les cuboctaèdres [108,190–192]) n'a par contre pas pu être identifiée à partir des résultats expérimentaux reportés dans cette thèse. Des études complémentaires, par diffraction de neutrons par exemple, devraient permettre la description de ce type d'organisation cristallographique, si elle existe, voire de conclure sur le positionnement aléatoire ou organisé des cations dans le sous-réseau correspondant.

Les études de stabilité en température des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ont été focalisées sur deux phénomènes : leur comportement en vaporisation et la présence d'une lacune de miscibilité. Les résultats ont été comparés avec un modèle thermodynamique développé pour décrire le système U-Am-O.

Par analogie avec le cas des systèmes Am-O, Pu-O et U-Pu-O, une lacune de miscibilité est observée dans le système Am-O notamment dans le domaine sous-stœchiométrique en oxygène de du composé $AmO_{2-\delta}$. Les mesures réalisées par DRX-HT sur des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 50, 60 et 70 %mol n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence d'une telle lacune dans les conditions d'atmosphères des essais. La comparaison avec le modèle thermodynamique indique cependant qu'une lacune existerait bien pour des teneurs Am/(U+Am) supérieures à 50 %mol, mais seulement pour des rapports O/M plus élevés que ceux atteints lors des mesures (bien qu'inférieurs à 2,00), en accord avec les résultats obtenus lors du suivi par DRX (en température ambiante) de l'évolution structurale des mêmes composés. Ces résultats mettent en évidence une différence entre les systèmes U-Am-O et U-Pu-O, puisque la lacune présente dans ce dernier s'étale sur des domaines de teneurs en plutonium et de ratios O/M significativement plus étendues.

Concernant le comportement lors de la vaporisation des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ (de teneurs Am/(U+Am) de 30, 40 et 50 %mol), les pressions de vapeur mesurées par spectrométrie de masse couplée à une cellule de Knudsen ont été comparées à celles calculées par modélisation thermodynamique. Cette comparaison indique la très probable évolution de la composition de la phase solide vers celle de la vaporisation congruente, par ailleurs estimée par calcul à $U_{0,513}Am_{0,487}O_{1,828}$. Ces résultats montrent une autre différence entre les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ et $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$, la composition de ces derniers n'évoluant que très peu dans les mêmes conditions expérimentales [317]. De tels résultats suggèrent que l'intégration de l'américium en substitution de l'uranium dans $UO_2$ permettrait de le stabiliser en limitant sa sublimation et ce, jusqu'à des teneurs relativement élevées (Am/(U+Am) < 40 %mol).

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur des composés de teneurs proches de 10 et 20 %mol et fabriqués à JRC-ITU permettra de confirmer ces conclusions, qui restent en l'état actuel soumises à de fortes incertitudes notamment du fait de l'absence de caractérisation de la phase solide après vaporisation.

L'isotope 241 de l'américium étant un émetteur α d'activité importante ($1{,}3 \cdot 10^{11}$ Bq·g$^{-1}$), les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ subissent un phénomène d'auto-irradiation α connu pour provoquer un endommagement structural et microstructural des matériaux. Plusieurs méthodes ont été employées pour caractériser les effets et dégâts de natures diverses provoqués. Tout d'abord, un gonflement structural est observé au cours des quelques mois suivant un traitement thermique de synthèse ou de recuit. Celui-ci résulte des défauts générés par les désintégrations α et, plus précisément, par l'émission à la fois d'un noyau de recul ($^{237}$Np pour $^{241}$Am) et d'une particule α (noyau d'hélium) d'énergies cinétiques importantes. Au cours du temps, ces défauts migrent vers les domaines peu organisés du matériau, tels que la proximité des joints de grain où ils s'accumulent, favorisant leur autoréparation par recombinaison. La cinétique du phénomène d'autoréparation étant proportionnelle à la concentration en défauts, l'accumulation de défauts dans les domaines peu organisés favorise leur recombinaison qui compense progressivement la formation de nouveaux défauts. Un état de saturation du gonflement et du désordre structural est alors atteint.

Du fait de son influence sur l'activité α de l'échantillon, la teneur en américium augmente la vitesse de gonflement en fonction du temps. Elle n'a pas contre que peu d'influence sur les cinétiques de gonflement après normalisation du temps relativement à la dose α cumulée, ainsi que sur les gonflements à saturation. La teneur en américium ne semble donc pas avoir d'impact sur le comportement structural des composés vis-à-vis de l'auto-irradiation. Ces résultats restent toutefois à confirmer par des mesures sur des composés présentant des teneurs Am/(U+Am) supérieures à 60 %mol, les résultats présentés pour un composé à 70 %mol ne permettant pas de tirer des conclusions claires.

L'étude par MET des composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ vieillis et recuits à 1500 K a permis d'observer la présence d'amas de défauts tels que des boucles de dislocation ainsi que des bulles d'hélium. Avant recuit, les bulles observées sont principalement subnanométriques et intragranulaires. À la suite d'un recuit à 1500 K au cours duquel environ 75 % de la quantité d'hélium produit est relâché, des bulles de tailles plus importantes sont observées. Ce comportement semble ainsi se rapprocher de celui reporté pour des composés $^{238}PuO_2$ également auto-irradiés [337]. La détermination des concentrations en boucles de dislocation et en bulles d'hélium permettraient de préciser ces résultats, de même que la réalisation d'un traitement thermique de recuit jusqu'à une température plus élevée pour atteindre le relâchement de la quasi-totalité de l'hélium produit.

L'ensemble de ces résultats permettent ainsi une meilleure description des propriétés structurales et thermodynamiques des oxydes mixtes d'uranium-américium. Dans l'ensemble, les résultats obtenus présentent un accord satisfaisant avec

- le modèle thermodynamique développé pour le système U-Am-O, qui est pourtant basé sur une faible quantité de données expérimentales ;
- les modèles proposés pour l'évolution des oxydes d'actinides de structure de type fluorine sous auto-irradiation α.

L'acquisition de données expérimentales supplémentaires permettrait de continuer à améliorer le modèle thermodynamique actuel, notamment par DRX-HT en conditions plus oxydantes, pour affiner l'observation de la lacune de miscibilité et en déterminer les limites (compositions et températures critiques). Des mesures de potentiels d'oxygène de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ pour différentes teneurs en américium et températures seraient également d'un grand intérêt. L'acquisition de nouvelles données sera notamment facilité par l'apport d'un système expérimental en cours de développement pour la réalisation de mesures par XANES à haute température et sous atmosphères contrôlées (et aussi d'EXAFS juste après trempe) sur des échantillons radioactifs contenant de l'américium ou du plutonium, les premiers résultats sur des échantillons à base de lanthanides et d'uranium étant particulièrement prometteurs [252].

# ANNEXE I : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus, sauf indication contraire, au sein de l'installation de base nucléaire Atalante (ATelier Alpha et Laboratoires pour ANalyses, Transuraniens et Études de retraitement) située sur le site du CEA Marcoule, et notamment dans les laboratoires L6 et L7 du DTEC/SDTC/LEMA. Du fait des débits de dose importants des échantillons à base d'américium, les mélanges de poudres, le pressage de pastilles et leur frittage en four ont été réalisés en caissons blindés par télémanipulation. Les autres opérations ont été effectuées en boites à gants équipées de sur-vitres renforcées au plomb permettant la diminution du débit de dose au niveau du poste de travail.

## 1. Fabrication des échantillons

### 1.1. Préparation des précurseurs et pressage

Les mélanges de poudre ont été préparés par co-broyage en broyeur oscillant *Retsch MM200*. Le broyage est assuré par oscillation de deux billes d'acier inoxydable de 12 mm de diamètre dans une jarre de 25 $cm^3$ de volume, également en acier inoxydable.

Les pastilles ont été mises en forme par pressage uniaxial en moule tricoquille. L'utilisation de ce type de moule permet de limiter les effets de rebonds lors du démoulage et est adapté pour la fabrication de pastilles par télémanipulation en caisson blindés. La pression appliquée est comprise entre 400 et 500 MPa, maintenue pendant environ 20 s. Des pastilles présentant des densités en cru relativement élevées sont ainsi obtenues : de l'ordre de 55 %DT pour la poudre $UO_2$-Lot 1 ou Lot 2 non broyée, 60 %DT pour un mélange co-broyé de $UO_2$-$AmO_2$ (Section 4.3.1 du Chapitre I), et de 70 %DT pour une poudre de $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ préparée selon le procédé UMACS (Section 3.2.1 du Chapitre II).

### 1.2. Dilatométrie

Les mesures de dilatométrie ont été réalisées dans un dilatomètre horizontal *Netzsch DIL 402C* intégré en boite à gants et équipé d'un garnissage intérieur en graphite. Dans cette configuration, la température maximale de travail est de 2173 K, pour des rampes de montée en température comprises entre 60 et 1500 $K \cdot h^{-1}$, les mesures pouvant être réalisées sous une atmosphère neutre (argon par exemple) ou réductrice (Ar-$H_2$ (4 %mol) par exemple). Pour éviter toute interaction entre les pièces en graphite (palpeur, butée et support de l'échantillon) et l'échantillon, des cales et supports en tungstène sont utilisés. Le système de contrôle et de suivi de la température est composé de deux thermocouples de type C (W-Re (5 %)/W-Re (26 %)), l'un étant situé près de l'échantillon pour

mesurer précisément la température de ce dernier et le second près de l'élément chauffant afin d'assurer la précision et la stabilité des rampes en température imposées.

## 1.3. Frittage en four

Un four vertical de frittage *VAS* nucléarisé a été utilisé pour les frittages des pastilles d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Le garnissage intérieur du four est entièrement en tungstène. La température est contrôlée par deux thermocouples de type C positionnés de part et d'autre du four.

L'atmosphère dans le four est composée d'un mélange d'Ar-$H_2$ (4 %mol) et d'Ar-$O_2$ dont les débits sont contrôlés à l'aide de deux débitmètres massiques *Bronkhorst EL-FLOW Select* (de débits maximums respectifs de 90 et 45 $L{\cdot}h^{-1}$ respectivement pour les mélanges de gaz d'Ar-$H_2$ et d'Ar-$O_2$). La pression partielle en oxygène de l'atmosphère est contrôlée en ajustant les débits des deux mélanges ainsi que la teneur en $O_2$ du second (50, 100 ou 500 ppm mol). Le potentiel d'oxygène $\Delta G(O_2)$ de l'atmosphère est alors calculé (en $J{\cdot}mol^{-1}$) selon la Relation (23) reportée par Wheeler et Jones et dérivée de l'enthalpie libre molaire de la réaction 2 $H_2O_{(g)} \leftrightarrow O_{2(g)} + 2\ H_{2(g)}$ [163,340] :

$$\Delta G(O_2) = -479070 + 4{,}18 \cdot T \cdot \left[8{,}96 \cdot \log T - 4{,}42 - 9{,}152 \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)\right] \qquad (23)$$

avec $T$, la température (en K) et $R$, la constante des gaz parfaits (égale à égale à 8,314 $J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$). Dans le cas d'une atmosphère uniquement composé d'Ar-$H_2$ (4 %mol), une teneur résiduelle en $H_2O_{(g)}$ de 10 ppm mol est considérée pour l'estimation du potentiel d'oxygène.

## 1.4. Métrologie des pastilles

Avant et après frittage, les pastilles ont été pesées et mesurées. La masse, la hauteur et le diamètre des pastilles sont respectivement obtenus à l'aide d'une balance de précision 0,001 g, d'un comparateur de précision 10 µm et d'un profilomètre laser mesurant le diamètre tous les 16 µm avec une précision de 2 µm [26,28]. Ce dernier permet également de tracer le profil des pastilles afin de contrôler leur sphéricité et de détecter la présence d'éventuelles déformations post-pressage ou post-frittage. Ces mesures permettent le calcul de la masse volumique apparente des pastilles, avec une incertitude de mesure de l'ordre de 0,5 $g{\cdot}cm^{-3}$. Les densités relatives (%DT) présentées notamment dans le Chapitre II sont calculées à partir de la masse volumique apparente et de la masse volumique dite théorique du composé. Pour ces dernières, la masse volumique « DRX » (notée $\rho_{DRX}$) a été utilisée, sur la base des paramètres de maille obtenus par affinement des premiers diffractogrammes collectés lors du suivi de l'évolution des composés par DRX sur poudre (Section 1 du Chapitre III). Dans le cas où plusieurs phases sont présentes, le paramètre de la phase majoritaire a été utilisé. Cette phase correspondant à la phase la plus réduite, son paramètre de maille est le plus élevé. Compte-tenu des incertitudes sur les ratios O/M, une valeur de 2,00 a été appliquée pour toutes les compositions. L'utilisation de ces valeurs de paramètres de maille et de ratios O/M, trop élevées dans la plupart des cas, ne peut conduire qu'à une surestimation de la masse volumique théorique et donc

qu'à une sous-estimation de la densité apparente relative des pastilles. Les masses volumiques ainsi calculées sont regroupées dans le Tableau A-1.

*Tableau A-1. Masses volumiques $\rho_{DRX}$ des composés $U_{1-x}Am_xO_2$ à partir du paramètre ($a_{DRX}$) et du volume ($V_{DRX}$) de maille obtenus par DRX et de la masse molaire ($M$) d'un motif $U_{1-x}Am_xO_2$.*

| Teneur Am/(U+Am) (%mol) | $a_{DRX}$ (Å) | $V_{DRX}$ (Å$^3$) | $M$ (g·mol$^{-1}$) | $\rho_{DRX}$ (g·cm$^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|
| $UO_2$ | 5,4705 | 163,71 | 269,98 | 10,96 |
| 7,5 | 5,4669 (5) | 163,39 (4) | 270,21 | 10,99 (1) |
| 15 | 5,4627 (5) | 163,01 (4) | 270,44 | 11,02 (1) |
| 30 | 5,4661 (5) | 163,32 (4) | 270,89 | 11,04 (1) |
| 40 | 5,4735 (5) | 163,98 (4) | 271,20 | 11,02 (1) |
| 50 | 5,4833 (5) | 164,86 (4) | 271,50 | 11,08 (1) |
| 60 | 5,5059 (5) | 166,91 (5) | 271,81 | 10,82 (1) |
| 70 | 5,5034 (5) | 166,68 (5) | 272,11 | 10,85 (1) |
| $AmO_2$ | 5,375 | 155,29 | 273,03 | 11,68 |

# 2. Caractérisations

## 2.1. Granulométrie et mesures de surface spécifique par méthode B.E.T.

Les mesures de granulométrie laser ont été réalisées en voie liquide dans de l'eau sous agitation à l'aide d'un granulomètre *Mastersizer 2000* de *Malvern Instruments* intégré en boite à gants dans le laboratoire L15 d'Atalante (DRCP/SERA/LCAR). L'exploitation des données a été effectuée selon le modèle de Fraunhofer dans lequel les particules mesurées sont considérées comme sphériques. Les indices granulométriques $d_{10}$, $d_{50}$ et $d_{90}$ ont été pris comme les diamètres sous lesquels se trouvent respectivement 10, 50 et 90 %vol des particules.

Aucune information n'est disponible sur les conditions employées pour les mesures par méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) de la surface spécifique des précurseurs à base d'uranium. Le diamètre B.E.T. (noté $d_{B.E.T.}$) a été calculé selon la Relation (24) :

$$d_{B.E.T.} = {}^{6}/_{(\rho \cdot S_{B.E.T.})} \quad (24)$$

avec $\rho$, la masse volumique du matériau (en g·m$^{-3}$) et $S_{B.E.T.}$, la surface spécifique déterminée par méthode B.E.T. (en m$^2$·g$^{-1}$). Ce diamètre correspond à celui des sphères obtenues en considérant que la poudre est composée uniquement de sphères de même diamètre et ne présentant aucune porosité. L'écart entre cette valeur et le diamètre moyen déterminé par granulométrie peut ainsi être utilisé pour estimer le niveau de porosité des particules composant la poudre.

## 2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies des poudres ont été réalisées par un MEB-FEG (microscope électronique à balayage à effet de champ) *Zeiss SUPRA 55/55VP* nucléarisé. La métallisation des échantillons est réalisée par dépôt d'une couche mince d'or.

## 2.3. Diffraction des rayons X à température ambiante (DRX)

### 2.3.1. Équipement et conditions de mesures

La diffractomètre utilisé pour l'acquisition de diagramme de DRX sur poudre est un *Bruker D8 ADVANCE* en géométrie Bragg-Brentano θ-θ équipé d'une source cuivre ($K_{\alpha1-2}$, λ = 1,54059 et 1,54439 Å) réglée à 40 kV et 40 mA pendant les mesures et d'un détecteur linéaire rapide *Lynx-Eye* possédant un angle d'ouverture de 3°. Le porte-échantillon nucléarisé utilisé consiste en une cellule pouvant à la fois se connecter sur une boite à gants et servir de porte-échantillon du diffractomètre. Le passage des faisceaux de rayons X incidents et diffractés est assuré par une fenêtre en béryllium.

L'utilisation de ce porte-échantillon requiert des échantillons sous forme pulvérulente et mélangé dans de la graisse pour limiter la contamination interne de la cellule, et par conséquent les risques de contamination, ainsi que son débit de dose. Les échantillons sont donc broyés manuellement avant mesure puis mélangés à la graisse. De l'or (de groupe d'espace *Fm*-3*m*, n° 225) sous forme pulvérulente (99,96 %mol, *Alfa-Aesar*) est également ajouté à ce mélange. Les pics de diffraction de l'or sont utilisés comme étalons pour la position en 2θ du porte-échantillon, ce qui est réalisé lors des affinements en fixant le paramètre de maille de l'or à une valeur de 4,0786 Å [341].

Les diagrammes de DRX sur poudre ont généralement été acquis avec un pas de 0,01° 2θ, pour un temps par pas de 1 s. Pour un composé de structure de type fluorine, un domaine angulaire de 25-120° 2θ est utilisé, pour une durée totale d'acquisition de l'ordre de 3 h. Dans le cas du suivi par DRX de l'évolution structurale des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ en fonction du temps (Section 1 du Chapitre III), des temps par pas plus courts ont été utilisés pour les premières mesures pour chaque échantillon, compte tenu de leur évolution structurale rapide au cours des premiers jours de suivi sous les effets conjoints de l'auto-irradiation et de l'oxydation.

### 2.3.2. Traitement des diagrammes de DRX

Le logiciel *Bruker EVA DIFFRAC$^{plus}$* a été utilisé pour l'analyse et le traitement (retrait des contributions du fond continu ou de la raie Cu $K_{\alpha2}$) des diagrammes de DRX sur poudre, tandis que leurs affinements ont été réalisé en employant la suite de logiciel *Fullprof Suite* [342]. Les affinements ont été effectués en appliquant la méthode de Le Bail [343] avec une fonction Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modifiée (TCH-Z) pour la description du profil des pics de diffraction [344] en utilisant comme référence un composé $LaB_6$ de type *SRM066b* produit par le *NIST (National Institute of Standard and Technology).*

Les taux de microcontraintes $\langle\varepsilon\rangle$ et les longueurs de cohérence $L$ ont été déterminés par la méthode des diagrammes de Williamson-Hall [345–348] basée sur l'analyse de l'évolution de la largeur intégrale des pics de diffraction en fonction de leur positions angulaire (2θ). La largeur intégrale observée $\beta_{obs}$ d'un pic comporte deux contributions :

- $\beta_{ins}$, liée à l'instrument utilisé (dispersion en longueur d'onde et non-monochromaticité du faisceau de rayons X, positionnement et planéité de l'échantillon…) ;
- $\beta_{mat}$, liée aux caractéristiques structurales de l'échantillon, elle-même composée de deux contributions :
  - $\beta_L$, liée à la longueur cohérente des cristallites, dont la diminution entraine un élargissement lorentzien des pics de diffraction ;
  - $\beta_D$, liée au taux de microcontraintes structurales de l'échantillon, correspondant aux variations locales des distances interatomiques, dont l'augmentation est responsable d'un élargissement gaussien des pics de diffraction.

La contribution du matériau $\beta_{mat}$ à la largeur intégrale d'un pic en position 2θ pouvant être exprimée par la Relation (25) :

$$\beta_{mat} = \beta_D + \beta_L = {}^{\lambda}/_{(L \cdot \cos\theta)} + 4 \cdot \langle\varepsilon\rangle \cdot \tan\theta \qquad (25)$$

avec $\lambda$, la longueur d'onde de la source de rayons X, la régression linéaire de l'évolution du terme $\beta_{mat} \cdot \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$ permet le calcul de $L$ et $\langle\varepsilon\rangle$, respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et du coefficient directeur de la régression linéaire.

L'application de la méthode de Williamson-Hall nécessite de retirer de la largeur intégrale des pics la contribution instrumentale $\beta_{ins}$. Celle-ci a été déterminée à partir des largeurs des pics de diffraction d'un standard, dans le cas présent le composé $LaB_6$ utilisé pour retirer la contribution instrumentale lors de l'affinement en utilisant une fonction de profil de type TCH-Z. Celui-ci possède un taux de microcontraintes quasi-nul ainsi qu'une taille de cristallite suffisamment élevée pour que sa contribution à l'élargissement des pics puisse être considérée comme négligeable, soit $\beta_{obs} = \beta_{ins}$. Le.

## 2.4. Diffraction des rayons X à haute température (DRX-HT)

### 2.4.1. Équipement

Les mesures de diffraction de rayons X sur poudre en température sous atmosphère contrôlée (DRX-HT) ont été réalisés au LEFCA (CEA Cadarache) au sein du DEC/SPUA/LMPC. Le diffractomètre utilisé est un *D8 Advance* de *Bruker* en géométrie Bragg-Brentano θ-θ, doté d'une source cuivre ($K\alpha_{1\text{-}2}$, λ = 1,54059 et 1,54439 Å) réglée à 40 kV et 40 mA pendant les mesures et d'un détecteur linéaire rapide *Lynx'Eye* possédant un angle d'ouverture de 3°. Il est également équipé d'une cellule (d'un volume de 0,5 L) haute température *MRI Physikalische Gerate GmbH TC-Radiation* d'une température maximale de 2273 K intégrant deux éléments chauffants : un ruban de molybdène sur lequel le matériau pulvérulent à analyser est déposé permettant ainsi d'assurer des rampes en températures rapides (10 $K \cdot s^{-1}$) d'une part, et un massif de tantale positionné de part et

d'autre du ruban permettant d'homogénéiser la température de l'échantillon par chauffage radiatif d'autre part. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type D positionné sous le ruban. L'ensemble du dispositif est implanté dans une boite à gants adaptée à la manipulation d'échantillons radioactifs et maintenue sous atmosphère neutre ($N_2$ + quelques ppm mol d'$O_2$).

Toutes les mesures de DRX-HT ont été effectuées sous circulation d'He ou d'He-$H_2$ (5 %mol), dont la pression partielle en $O_2$ est mesurée et contrôlée par le système *Gen'Air* de *Setnag* composé d'une sonde et d'une jauge à $O_2$, permettant de mesurer des pressions partielles en $O_2$ comprises entre $10^{-35}$ et 0,25 atm.

Chaque couple ruban-élément a été étalonné en température de la température ambiante à 1973 K (par pas de 100 K) par comparaison du paramètre de maille obtenu par affinement d'un échantillon de tungstène (*Sigma Aldrich*, 99,999 %mol) aux données de la littérature [349,350]. La reproduction de ce cycle permet par ailleurs de déterminer une incertitude expérimentale de la température proche de 15 K sur l'ensemble de la gamme de températures concernée.

### 2.4.2. Échantillons et procédure

Avant les mesures, les échantillons sont broyés manuellement dans un mortier en agate puis mélangés à de l'éthanol. Quelques gouttes d'échantillon finement broyé en suspension dans l'éthanol sont déposées et étalées sur le ruban, permettant l'obtention d'un échantillon plan. Avant chaque cycle de mesure, la hauteur du porte-échantillon et son inclinaison sont corrigées à température ambiante. La chambre de mesure est également purgée deux fois (vide à $10^{-5}$ mbar puis circulation d'hélium haute pureté) avant le début du cycle thermique.

La plupart des diagrammes ont été acquis entre 25° et 120° (voire 140°) 2θ, avec un pas de 0,02° 2θ lors de plateaux isothermes typiquement séparés de rampes en montée ou descente en température de 5 $K \cdot s^{-1}$. Le temps par pas est fixé entre 0,2 et 0,5 s, en fonction de la durée du cycle souhaité et du nombre de coups obtenu. Certaines mesures (Figure IV-2 (gauche) par exemple) ont également été réalisées en mode *fixscan*, pour lequel les positions de la source et du détecteur linéaire restent stables permettant ainsi l'enregistrement d'extraits de diagramme sur une gamme de 3° 2θ à une fréquence élevée (plusieurs par minute). Ce mode de fonctionnement est particulièrement adapté pour le suivi de phénomènes rapides (telles que la réduction des oxydes mixtes mises en évidence en Section 1.1.2 du Chapitre IV) en fonction de la température.

### 2.4.3. Affinement des diagrammes

Les affinement des diagrammes de DRX sur poudre obtenus ont été réalisés à l'aide du logiciel *Bruker TOPAS V4* en employant la méthode de Pawley [351] basée sur une approche en paramètres fondamentaux [352]. Les profils des pics sont déterminés par convolution de contributions liées à la non-monochromaticité de la source de rayons X, à la géométrie de l'instrument et aux caractéristiques de l'échantillon (taille des domaines cohérents et taux de microcontraintes), ces caractéristiques pouvant être affinées. Le fond continu est déterminé par approximation en utilisant un polynôme de Tchebychev à trois paramètres.

## 2.5. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

Le XAS (*X-ray absorption spectroscopy* : spectroscopie d'absorption d rayons X) est une méthode de caractérisation permettant l'étude de la structure électronique et de la structure locale autour d'un atome. Elle possède l'avantage d'offrir une sélectivité chimique permettant d'étudier indépendamment différents atomes présents au sein d'un même matériau, ainsi que d'être applicable à tous types d'échantillons.

### 2.5.1. Principe

Le principe du XAS repose sur l'interaction entre les photons et la matière et, plus précisément sur l'effet photoélectrique, qui correspond à l'absorption de photons par des électrons liés. Selon l'énergie du photon absorbé, l'électron est éjecté soit vers un niveau de plus haute énergie, soit vers le continuum, avec une certaine énergie cinétique. De telles transitions sont permises si la règle d'or de Fermi est respectée [353,354]. Celle-ci est donnée par la Relation (26) :

$$\mu(E) = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot n \cdot e^2}{\hbar \cdot c} \sum_f |\langle i|\mathrm{H}|f\rangle|^2 \, \delta\left(E_i - E_f + \hbar \cdot \omega\right) \qquad (26)$$

avec $\mu(E)$, coefficient d'absorption, $n$, densité d'atomes considérés, $\langle i|$ et $\langle f|$, états initial et final, $\mathrm{H}$, opérateur hamiltonien d'interaction entre les états $\langle i|$ et $\langle f|$ et $\delta$, distribution de Dirac. Lorsque l'énergie des photons incidents est suffisante pour éjecter un électron de l'atome absorbant vers le continuum, un seuil d'absorption, c'est-à-dire une augmentation importante du coefficient d'absorption de l'échantillon, est atteint. L'énergie de ce seuil est donc l'énergie de liaison de l'électron en question. Le seuil est désigné en fonction de l'orbitale de départ de l'électron. Les éjections d'électrons présents sur les orbitales 1s, 2s, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ et 3s correspondent ainsi respectivement aux seuils K, $L_I$, $L_{II}$, $L_{III}$ et $M_I$, et ainsi de suite. Les spectres de XAS présentés dans cette thèse ont été enregistrés aux seuils $L_{II}$ et $L_{III}$ de l'uranium, du neptunium et de l'américium, correspondant à des énergies comprises entre 17 et 22 keV au cours des de mesure. Un exemple de spectre de XAS d'un composé $U_{0,8}Am_{0,2}O_{2\pm\delta}$ au seuil Am $L_{III}$ est présenté en Figure A-1.

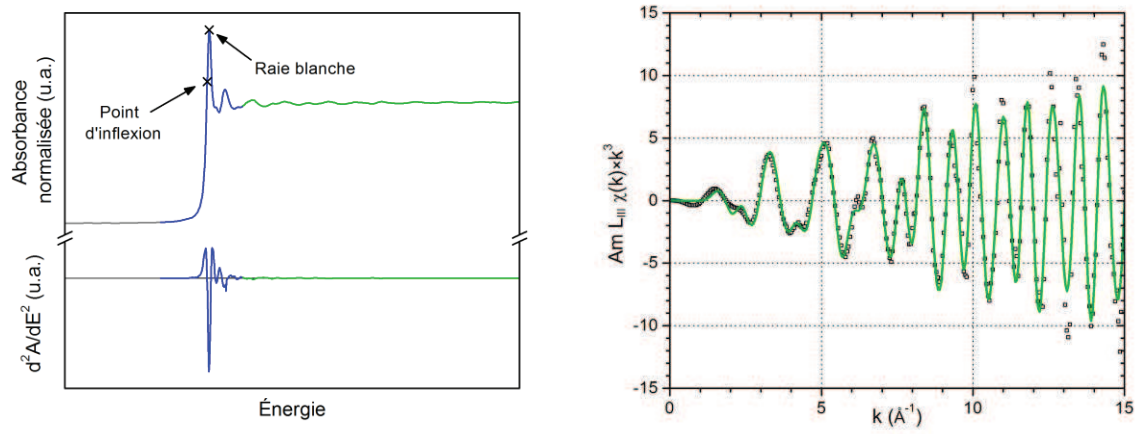


*Figure A-1. Exemple de spectre de XAS normalisé enregistré à 30 K au seuil Am $L_{III}$ avec un échantillon d'$U_{0,8}Am_{0,2}O_{2\pm\delta}$, à gauche, et spectre EXAFS associé en $k^3$ (les symboles représentent les données expérimentales, la ligne les données ajustées), à droite.*

Deux zones sont mises en évidence. La première (en bleu sur la Figure A-1) située entre quelques électronvolts avant le seuil et une cinquantaine après est le XANES (*X-ray absorption near edge structure* : spectroscopie de structure près du seuil d'absorption des rayons X). Dans cette région, l'électron est éjecté avec une faible énergie cinétique et ses interactions avec l'environnement atomique local de l'atome absorbeur sont caractérisées par un régime de diffusion multiple. Les spectres XANES fournissent des informations sur la structure électronique de l'atome absorbeur ainsi que sur sa symétrie. Deux énergies sont généralement relevées pour caractériser un spectre XANES, correspondant au point d'inflexion (notée $E_0$) et à la raie blanche (notée $WL$), respectivement déterminés comme étant les premières énergies pour lesquelles la dérivée seconde et première du spectre sont nulles.

La seconde région (en vert sur la Figure A-1) est l'EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure* : structure fine par spectroscopie d'absorption des rayons X étendue) et correspond à des énergies de photon incident plus importantes que pour le XANES. L'énergie cinétique de l'électron éjecté étant alors plus élevée, ses interactions avec l'environnement atomique local de l'atome absorbeur sont dominées par des phénomènes de diffusion simple, c'est-à-dire que l'électron est dans la plupart des cas rétrodiffusé par un seul atome voisin. Ce mécanisme provoque des modulations de l'évolution du coefficient d'absorption du matériau avec l'énergie des photons incidents qui sont décrites par la fonction $\chi(E)$ en Relation (27) :

$$\chi(E) = \big(\mu(E) - \mu_0(E)\big)/\mu_0(E) \tag{27}$$

avec $\mu_0(E)$est le coefficient d'absorption de l'atome isolé. Les spectres EXAFS sont généralement tracés en fonction du nombre d'onde $k$ plutôt qu'en énergie, calculés via la Relation (28) :

$$k\big(\text{Å}^{-1}\big) = \sqrt{2m_e(E - E_0)/\hbar^2} \tag{28}$$

avec $E$, l'énergie du photon incident ($E = h \cdot \nu$), $E_0$, la position du point d'inflexion du seuil, et $m_e$, la masse de l'électron (511 keV·c$^{-2}$). L'ensemble des spectres EXAFS présentés dans cette thèse sont par ailleurs donnés en $k^3$, c'est-à-dire multiplié par $k^3$ afin de donner du poids aux données contenues à des valeurs de $k$ élevées (comme dans l'exemple donné en Figure A-1 droite).

L'équation de l'EXAFS décrivant les modulations est alors décrite par la Relation (29) :

$$\chi(k) = \frac{S_0^2}{k} \times \sum_j \frac{N_j \times \left|f_j(k,\pi)\right|}{R_j^2} \times e^{-2\,\sigma_j^2 \times k^2} \times e^{-\frac{2\,R_j}{\lambda(k)}} \times \sin\big(2\,R_{jk} + 2\,\delta_j + \Phi\big) \tag{29}$$

avec les paramètres structuraux :

- $R_j$ : distance effective entre l'atome absorbeur et l'atome rétrodiffuseur de type $j$ ;
- $N_j$ : nombre de voisin de type $j$ à la distance $R_j$ ;
- $\sigma_j$ : facteur de Debye-Waller du chemin, traduisant la largeur de distribution des distances effectives autour de la distance moyenne $R_j$ et qui contient une composante structurale et une composante thermique, cette dernière pouvant être négligée par la réalisation de mesures à basse température (20 K par exemple),

et les paramètres électroniques :

– $S_0^2$ : facteur d'atténuation lié aux pertes intrinsèques dues aux effets multiélectroniques,

– $f_j(k,\pi)$ : amplitude de rétrodiffusion au site $j$ ;

– $\delta_j$ et $\Phi$ : déphasages respectifs de l'atome absorbeur et de l'atome rétrodiffuseur ;

– $\lambda(k)$ : libre parcours moyen de l'électron éjecté.

La méthode d'affinement des paramètres structuraux des spectres EXAFS consiste, dans un premier temps, à un calculer les chemins de diffusion simples et multiples à partir d'un modèle structural théorique, ainsi que les paramètres électroniques associés (à l'exception du facteur $S_0^2$ qui doit être déterminé par ajustement pour un échantillon dont la composition, et donc les valeurs de $N_j$, sont connues). Dans un second temps, les paramètres structuraux sont déterminés par ajustement des données modélisées sur les données expérimentales.

Expérimentalement, une mesure de XAS consiste en la mesure de la variation du coefficient d'absorption ou, plus précisément, de l'absorbance $A(E)$, en fonction de l'énergie des photos incident autour d'un seuil d'un atome présent dans l'échantillon. Cette mesure peut être réalisée en mode transmission, via la détermination de l'intensité des flux de photons incident $I_0(E)$ et transmis $I_1(E)$ et en appliquant la loi de Beer-Lambert, donnée en Relation (30) pour une épaisseur $x$ homogène :

$$A(E) = \mu(E) \cdot x = \ln(I_0(E)/I_1(E)). \quad (30)$$

Dans de nombreux cas, ce mode de mesures n'est cependant pas adapté, notamment lorsque la quantité d'atome considéré n'est pas suffisante pour donner lieu à un rapport signal-sur-bruit satisfaisant. L'absorbance peut alors être mesurée de manière indirecte, notamment via la mesure de l'intensité du signal de fluorescence $I_{Fluo}(E)$ liée à la désexcitation de l'atome absorbeur. L'absorbance est dans ce cas calculée à partir de la Relation (31) :

$$A(E) = I_{Fluo}(E)/I_0(E). \quad (31)$$

### 2.5.2. Conditions de mesure

Les spectres de XAS présentés dans cette thèse ont été acquis sur la ligne de lumière *BM20-ROBL* (*Rossendorf Beamline*) du synchrotron *ESRF* (*European Synchrotron Radiation Facility*, Grenoble). Celle-ci est notamment équipée d'une boite à gants adaptée à la manipulation d'échantillons radioactifs doublement confinés pour une activité totale maximale de 185 MBq (soit environ 1,45 mg d'$^{241}$Am).

La préparation des échantillons consiste à les broyer pour obtenir une poudre fine qui est alors mélangée à une poudre de nitrure de bore, composé pouvant être considéré comme transparent aux rayons X dans le domaine d'énergie considéré pour les mesures. Une fois le mélange homogénéisé, il est pressé sous forme de pastilles de forme oblongues d'une d'épaisseur de 1 mm. Le mélange avec le nitrure de bore permet ainsi de réduire la quantité d'échantillon par dilution, non seulement pour respecter la limite d'activité imposée sur la ligne de lumière, mais également pour limiter l'absorbance de la pastille afin de pouvoir réaliser les mesures par transmission.

Les spectres XANES ont été collectés en transmission et en fluorescence aux seuils U et Am $L_{III}$ (respectivement situés à 17166 et 18510 eV) ainsi que, dans le cas des échantillons vieillis étudiés en Section 2.2.2.2 du Chapitre V, au seuil Np $L_{II}$ (21600 eV), uniquement par fluorescence. L'étalonnage en énergie est effectué à l'aide de feuilles d'yttrium, de zirconium et de molybdène dont les seuils K (respectivement situés à 17038, 17998 et 20000 eV) sont proches des seuils d'intérêt. Pour les spectres EXAFS, les seuils Am $L_{III}$ et U $L_{II}$ (20948 eV) ont été utilisés, jusqu'à des valeurs de $k$ de 18 et 13,5 $Å^{-1}$ (par pas de 0,05 $Å^{-1}$), respectivement. Le seuil U $L_{II}$ est préféré au $L_{III}$ car la présence de neptunium dans l'échantillon ($^{237}$Np produit par désintégration α d'$^{241}$Am) limiterait les mesures à des valeurs de $k$ de l'ordre de 10,7 $Å^{-1}$. La température de l'échantillon lors de l'enregistrement des spectres est maintenue proche de 20 K à l'aide d'un cryostat à hélium liquide. La contribution au facteur de Debye-Waller liée à l'agitation thermique est ainsi largement réduite et peut être considérée comme négligeable. Ce facteur est alors quasi-uniquement dépendant de la dispersion des distances correspondant notamment à du désordre structural.

### 2.5.3. Traitement des données

L'ensemble des données obtenues ont été traitées en utilisant les programmes *ATHENA* et *ARTEMIS* inclus dans la suite *IFFEFIT* [355,356] ainsi que le programme *FEFF* 8.40 [357] pour les calculs *ab initio* des spectres EXAFS.

Les spectres XANES sont normalisés en utilisant un polynôme de premier degré pour l'approximation du pré-seuil, tandis que des polynômes de premier ou de second degré sont utilisés pour les post-seuils. Les positions du point d'inflexion (notée $E_0$) de de raie blanche (notée $WL$) sont respectivement déterminées comme les énergies pour lesquelles les dérivées secondes et premières du spectre sont nulles. Des spectres de composés de référence sont utilisés pour l'interprétation des spectres XANES et l'évaluation des degrés d'oxydation des cations dans les échantillons par combinaison linéaire. Au seuil U $L_{III}$, les spectres des composés $U^{+IV}O_2$, $(U^{+IV}_{0.5}U^{+V}_{0.5})_4O_9$ [192] et $(U^{+V}_{2/3}U^{+VI}_{1/3})_3O_8$ sont utilisés. Au seuil Am $L_{III}$, les références utilisées sont $Am^{+IV}O_2$ et deux composés mixtes d'$(U_{0,9},Am^{+III}_{0,1})$, un oxalate [247] et un oxyde [29].

Les transformées de Fourrier des spectres EXFAS ont été extraites en utilisant des fenêtres de type Hanning entre 3,5 et 11,5 $Å^{-1}$, et 3,5 et 14 $Å^{-1}$ respectivement aux seuils U $L_{II}$ et Am $L_{III}$ avec dans les deux cas un facteur $dk$ de 2. Une sphère d'un rayon de 6 Å d'une structure de type fluorine (groupe d'espace *Fm*-3*m*, N° 255) est considérée pour le calcul ab initio des chemins de diffusion et des paramètres associés, sur la base du paramètre de maille $a$ obtenu par DRX. L'atome absorbeur est ainsi entouré de 8 atomes d'oxygène à $a \times \sqrt{3}/4$, 12 atomes d'uranium $a \times \sqrt{2}/2$ à, 24 atomes d'oxygène à $a \times \sqrt{11}/4$ et 6 atomes d'uranium à $a$. Pour les échantillons de teneurs Am/(U+Am) de 40 et 50 %mol, un atome d'uranium sur deux est remplacé par un d'américium, aspect négligé pour les teneurs en américium plus faibles. Quatre chemins multiples (deux chemins triples et deux chemins quadruples) sont également inclus dans le modèle. Les deux chemins triples sont *Abs-O2-U1-Abs* (Abs représentant l'atome absorbeur) et *Abs-O1-O2-Abs*. Les deux chemins quadruples sont de type *Abs-O1-Abs-O1-Abs*, avec des angles de 0° (chemin linéaire) ou 180° (chemin pour lequel les deux

oxygènes considérés correspondent au même atome). Les affinements sont réalisés entre 1,6 et 6 Å, en $k^3$.

## 2.6. Spectroscopie Raman

Les mesures de spectroscopie Raman présentés dans cette thèse font partie d'une série de mesures sur des oxydes à base d'américium réalisées par Denis Horlait au LEMA [358].

L'appareil de mesure de spectroscopie Raman utilisé est constitué d'un spectromètre *Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800* équipé d'un laser YAG de longueur d'onde de 532 nm. Ce système, installé dans la chaine blindée C18 du d'Atalante (DTCD/SECM/LMPA), permet l'étude d'échantillons radioactifs en caissons blindés [304,359]. La puissance du laser est ajustée à l'aide d'un filtre variable placé à la sortie du générateur. Les spectres Raman présentés ont été enregistrés par accumulation de dix spectres de trente secondes. Pour chaque mesure, environ dix points distincts ont été analysés pour chaque échantillon, les positions des pics reportées correspondant à la position moyenne sur ces dix points.

## 2.7. Mesures de pressions de vapeur en cellule de Knudsen

### 2.7.1. Principe et montage expérimental

Les mesures de pression de vapeur ont été réalisées à JRC-ITU, à l'aide d'un montage expérimental composé d'une cellule de Knudsen insérée dans un four haute température et couplée à un spectromètre de masse décrit avec davantage de précision et de détails dans la littérature [360,361]. L'ensemble du montage expérimental est intégré dans une boite à gants blindée, permettant l'étude d'échantillons radioactifs contenant des produits de fission ou des éléments transuraniens.

La cellule de Knudsen est une cellule de faible volume dans laquelle l'échantillon (initialement sous forme solide) subit en température un phénomène de vaporisation. Un équilibre s'établit alors dans la cellule ente la phase solide et la phase gazeuse. La cellule est également percée d'un orifice circulaire dont le diamètre est suffisamment faible pour répondre aux conditions de Knudsen, valides pour un parcours moyen des molécules gazeuses significativement supérieur au diamètre de l'orifice. Le nombre de molécules gazeuses quittant la cellule de Knudsen est alors proportionnel à la pression partielle de cette molécule gazeuse dans la cellule. La part de la vapeur quittant la cellule est ainsi faible et n'a pas d'influence sur l'équilibre de la phase gazeuse à l'intérieur de la cellule. Cette cellule de Knudsen est coupée à un spectromètre de masse *QMG422* (*Pfeiffer Vacuum GmbH*) couvrant un domaine de 1 à 512 u. Une partie des espèces gazeuses sortant de la cellule de Knudsen est ionisée par ionisation électronique afin d'être prises en compte par le spectromètre de masse.

Pour les mesures de relâchement d'hélium, les gaz extraits de la cellule de Knudsen sont dirigés vers un système expérimental d'analyse quantitative des gaz nommé *Q-GAMES* (*Quantitative Gas Measurement System* : système de mesures quantitatives de gaz), présenté en détail dans la

littérature [336,337,362]. Ce système permet de collecter, de purifier et de mesurer en continu la quantité d'un gaz donné (dans le cas présent, de l'hélium) au cours des mesures à l'aide d'un second spectromètre de masse de même modèle que celui directement relié à la cellule de Knudsen. Un système d'injection de quantités connues du même gaz permet, une fois les meures en cellule de Knudsen terminées, de déterminer la quantité de gaz relâchée par l'échantillon.

### 2.7.2. Calcul de la pression de vapeur [316,363]

La pression $p_i$ d'une espèce gazeuse $i$ peut être calculée à partir de l'intensité $I_{i^+}$ du signal de spectrométrie correspondant à l'espèce ionisée par la Relation (32) :

$$p_i = I_{i^+} \times T_i / K_i = I_{i^+} \times T_i / (\kappa_g \times \kappa_i) \quad (32)$$

avec $T_i$, la température de l'espèce $i$, $K_i$, un facteur d'étalonnage contenant une composante instrumentale $\kappa_g$ et une composante $\kappa_i$, respectivement indépendante et dépendante de l'espèce $i$. L'expression de la composante $\kappa_i$ est donnée en Relation (33) :

$$\kappa_i = n_i \times \sigma_i \times \tau_i \quad (33)$$

avec $n_i$, l'abondance isotopique l'espèce $i$, $\sigma_i$, la section efficace d'ionisation de l'espère $i$ et $\tau_i$, l'efficacité du second électromultiplicateur. La section efficace aux faibles énergies $\sigma_i$ est estimée selon la Relation (34) en faisant l'hypothèse d'une variation linéaire avec l'excès d'énergie de la section efficace $\sigma_i$ jusqu'à la section efficace à l'énergie maximale $\sigma_{mi}$ [364] :

$$\sigma_i = \sigma_{mi} \times (E_i - AP_i) / (E_{mi} - AP_i) \quad (34)$$

avec $E_i$, l'énergie d'ionisation appliquée, $AP_i$, l'énergie de première ionisation de l'espère $i$ et $E_{mi}$, l'énergie maximale de la courbe d'efficacité, le terme $(E_{mi} - AP_i)$ étant considéré comme une constante dépendant uniquement de l'instrument. L'efficacité $\tau_i$ du second électromultiplicateur est calculée à partir de l'approximation donnée en Relation (35) :

$$\tau_i = \delta / \sqrt{M_i} \quad (35)$$

avec $\delta$, une constante indépendante de l'espère $i$ et $M_i$, la masse molaire de l'espère $i$ [365].

La détermination du facteur $\kappa_g$ est réalisée en vaporisant un fragment d'argent en même temps que les mesures sur l'échantillon. L'argent a été choisi car il reste relativement inerte dans les conditions de mesure et possède des pressions de vapeur bien connues [366] qui permettent une détermination précise du facteur d'étalonnage $\kappa_g$. L'argent est de plus complètement vaporisé à 1500 K, soit bien avant l'apparition des premières espèces à base d'actinides et ne perturbe donc pas les mesures.

En intégrant les Relations (33), (34) et (35) à la Relation (32), la pression de l'espère $i$ peut être définie à partir de celle de l'argent selon la Relation (36).

$$p_i = p_{Ag} \times \frac{I_{i^+}}{I_{Ag^+}} \times \sqrt{\frac{M_i}{M_{Ag}}} \times \frac{\sigma_{mAg} \times (E_i - AP_i)}{\sigma_{mi} \times (E_{mi} - AP_i)} \times \frac{n_{Ag}}{n_i} \quad (36)$$

L'application de la Relation (32) à la pression d'$Ag_{(g)}$ permet d'obtenir la Relation (37) à partir de laquelle est calculée expérimentalement la pression $p_i$ de l'espère $i$ :

$$p_i = I_{i^+} \times T_i \times K_{Ag} \times \sqrt{M_i} \times J_i \quad (37)$$

avec :

$$J_i = \frac{1}{\sqrt{M_{Ag}}} \times \frac{\sigma_{mAg} \times (E_i - AP_i)}{\sigma_{mi} \times (E_{mi} - AP_i)} \times \frac{n_{Ag}}{n_i}. \quad (38)$$

Le facteur d'étalonnage pour l'argent $K_{Ag}$ est déterminé par ajustement des données mesurées sur celles reportées dans la littérature.

### 2.7.3. Déroulement des mesures

Afin de mesurer la pression partielle des différentes espèces d'uranium et d'américium, un protocole dédié a été appliqué. Dans un premier temps la température est progressivement augmentée jusqu'à 2300 K. Au cours de cette montée en température, le signal correspondant aux espèces $Ag^+_{(g)}$ ($^{107}Ag$ et $^{109}Ag$) est enregistré permettant, par comparaison aux données modélisées, le calcul du facteur d'étalonnage $\kappa_g$. La température est ensuite maintenue à 2300 K dans le but d'atteindre une vaporisation congruente, c'est-à-dire pour laquelle les compositions des phases solides et gazeuses sont identiques. Celle-ci est déterminée via le suivi de l'évolution en fonction du temps de l'intensité des signaux du spectromètre de masse correspondant aux différentes espèces ($U^+_{(g)}$, $Am^+_{(g)}$, $UO^+_{(g)}$, $AmO^+_{(g)}$, $UO_2{}^+_{(g)}$, $AmO_2{}^+_{(g)}$ et $UO_3{}^+_{(g)}$). La congruence est théoriquement considérée comme atteinte une fois ces signaux stables avec le temps. Dans la pratique, il est possible que la congruence ne soit pas parfaitement atteinte avant la vaporisation totale de l'échantillon.

La deuxième étape des mesures consiste à déterminer les phénomènes de dissociation des espèces gazeuses en présence. L'ionisation des espèces gazeuse peut en effet également provoquer leur dissociation en espèces de degrés d'oxydation plus faibles (l'ionisation d'$AmO_{2(g)}$ donnant ainsi lieu à la formation non seulement d'ions $AmO_2{}^+_{(g)}$, mais aussi d'ions $AmO^+_{(g)}$ et $Am^+_{(g)}$). Pour ce faire, l'énergie d'ionisation est variée de 0 à 40 eV (énergie utilisée lors des mesures) par pas de 0,5 eV. En corrigeant l'évolution du signal correspondant à chaque ion sur la base de celui de la somme des signaux des espèces à base de l'élément concerné, les contributions de chaque espèce gazeuse aux différents signaux peuvent être calculées.

Au cours de la troisième étape de ce cycle, la température a été variée autour de 2300 K (typiquement de 2250 à 2350 K) permettant d'enregistrer la variation de la pression partielle de chaque espèce avec la température pour un état proche de la congruence.

## 2.8. Microscopie électronique en transmission (MET)

Le MET utilisé pour cette étude est un *Tecnai G2* (*FEI*) installé à JRC-ITU et nucléarisé pour pouvoir accueillir des échantillons radioactifs [367]. Il est équipé d'une caméra *Gatan Tridiem GIF*, d'un système EDS (*energy dispersive X-ray spectrometry* : analyse dispersive en énergie) et d'un

détecteur annulaire à grand angle en champ sombre pour l'imagerie par microscopie électronique à balayage par transmission.

Avant mesures, les échantillons ont été broyés finement dans du méthanol. La suspension obtenue est ensuite laissée à décanter et une goutte en est prélevée et déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une fine couche de carbone afin de pouvoir réaliser les mesures.

# ANNEXE II : RATIOS O/M ET PARAMÈTRES DE MAILLE

Une méthode simple pour l'estimation du ratio O/M de dioxydes d'actinides (simple ou mixte) est la détermination de leur paramètre de maille. Cette méthode est notamment appliquée dans le cas des composés $UO_{2+\delta}$ et $U_{1-x}Pu_xO_{2\pm\delta}$ pour lesquels la relation traduisant l'évolution du paramètre de maille avec le ratio O/M a été précédemment étudiée et reportée dans la littérature [67,205]. De telles données sont cependant très limitées dans le cas des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. Le seul jeu de données existant dans la littérature, reportée en Section 3.2.2 du Chapitre I, ne concerne qu'une seule teneur Am/(U+Am) (15 %mol) et un domaine limité en ratios O/M (compris entre 1,997 et 2,029) par rapport auquel les incertitudes sur les valeurs reportées sont très importantes [29,33]. Cette annexe présente un essai visant à élargir le domaine d'application d'une telle relation aussi bien en ratios O/M qu'en teneurs Am/(U+Am) sur la base des résultats de suivi de l'évolution des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ par DRX sur poudre présentée en Section 1.2 du Chapitre III.

## 1. Cas des composés de teneur Am/(U+Am) de 15 %mol

L'absence de donnée concernant la relation entre le ratio O/(U+Am) (ou même O/M) et le paramètre de maille de composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ limite l'interprétation de l'évolution structurale des échantillons durant les premiers jours de suivi par DRX sur poudre. Pour un composé $UO_{2+\delta}$, l'augmentation du paramètre de maille est proportionnelle à $\delta$ (selon la Relation (4) [67]). L'amplitude de la variation de ratio O/M des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ au cours de l'oxydation des échantillons pourrait être estimée en appliquant, à défaut de mieux, la formule de variation du paramètre de maille en fonction du ratio O/U d'$UO_{2+\delta}$ (Section 3.1.4 du Chapitre I). Pour le composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$, des informations supplémentaires sont cependant disponibles dans la littérature, en plus grand nombre que pour les autres teneurs en américium qui ont été beaucoup moins étudiées [29–31,33].

Prieur *et al.* ont notamment reporté plusieurs valeurs de ratios O/(U+Am) calculées à partir de répartition de charges cationiques obtenues par interprétation de spectres XANES ainsi que les paramètres de maille associés [29,33]. En tenant compte de l'âge des échantillons de Prieur *et al.* et des données reportées dans le Tableau III-1 sur le gonflement structural d'un composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$, les échantillons présentant des ratios O/(U+Am) de 1,997 et 2,002 sont les plus proches de celui concerné par le suivi par DRX sur poudre. Les paramètres de maille de ces deux échantillons sont comparés à ceux des phases oxydées et réduites du suivi par DRX en Figure A-2. Cette comparaison permet d'estimer le ratio O/(U+Am) des phases oxydées et réduites comme respectivement égales à environ 2,000(1) et 1,994(1). La différence de ratios O/(U+Am) entre les deux phases ainsi calculée, égale à 0,006, est du même ordre de grandeur que celle estimée à partir du modèle d'$UO_{2+\delta}$ (0,014(8)), bien que deux fois plus faible.

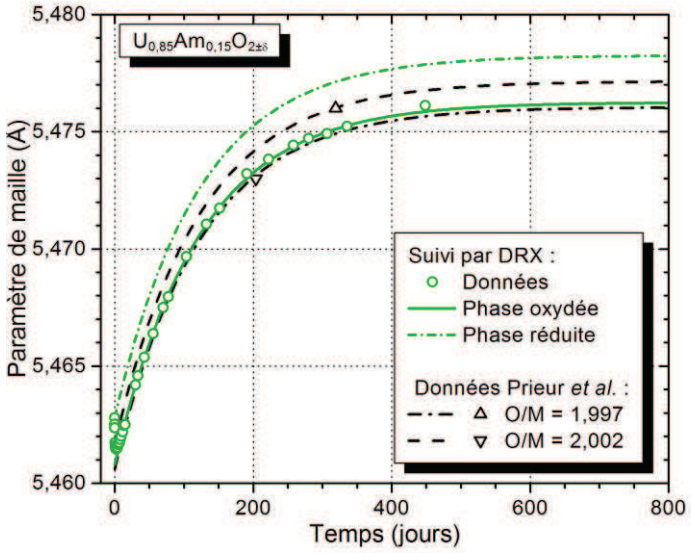


*Figure A-2. Comparaison de l'estimation de l'évolution en fonction du temps des paramètres de maille et des phases oxydées et réduites et des données de Prieur et al. [29].*

En considérant le modèle de répartition de charge également proposé par Prieur *et al.* [29,33], la phase réduite de ratio O/(U+Am) de 1,993(1) serait ainsi composée des cations $Am^{+III}$, $U^{+IV}$ et $U^{+V}$, à des teneurs respectives proches de 15, 71 et 14 %mol. Cette composition resterait donc éloignée de celle correspondant à un état complètement réduit du composé, qui inclurait alors uniquement les cations $U^{+IV}$ et $Am^{+III}$ pour un ratio O/(U+Am) de 1,925. Compte-tenu de l'atmosphère réductrice utilisée (Ar-$H_2$ (4 %mol)) lors du traitement thermique de recuit, du potentiel d'oxygène correspondant (-550 kJ·mol$^{-1}$ en plateau) et de la température suffisamment élevée pour réduire les composés (1373 K), une telle composition aurait cependant pu être attendue. Le temps nécessaire pour la préparation des échantillons et l'enregistrement complet d'un premier diffractogramme (tous deux proches d'une heure) pourrait expliquer cette différence. La variation des paramètres de maille présentée en Figure III-4 indique en effet que la cinétique de cette oxydation diminue très rapidement au cours des premières mesures. Le phénomène d'oxydation se déroule donc en partie avant que le suivi par DRX sur poudre n'ait débuté.

Dans le cadre de l'étude de la formation de la solution solide, présentée en Section 2.3 du Chapitre II, la valeur de paramètre de maille du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ à température ambiante est de 5,479(1) Å, valeur significativement plus élevée que les autres reportées pour une telle teneur en américium. Dans ce cas, le diffractogramme a été enregistré sous atmosphère réductrice (He-$H_2$ (5 %mol)) et ce, juste après la fin du traitement thermique. L'échantillon est donc potentiellement complètement réduit et la contribution des effets de l'auto-irradiation à la variation de son paramètre de maille peut être négligée. En partant du principe que ce composé contient uniquement des cations $U^{+IV}$ et $Am^{+III}$, son ratio O/(U+Am) serait de 1,925, soit une différence de 0,073 avec la valeur de la phase oxydée du suivi par DRX, pour une différence de paramètre de maille de 0,018 Å. Cette

différence de paramètre de maille correspondrait, dans le cas de composés $UO_{2+\delta}$, à une différence de ratio O/U de 0,14. La valeur estimée à partir des données d'$UO_{2+\delta}$ est donc deux fois supérieure à celle attendue, de même que pour la différence entre les phases réduites et oxydées du composé extraite de l'analyse de la Figure A-2. Ces résultats semblent donc indiquer une variation linéaire du paramètre de maille avec le ratio O/(U+Am), avec une dépendance du paramètre de maille en fonction de l'écart à la stœchiométrie en oxygène $\delta$ environ deux fois plus importante que celle des composés $UO_{2+\delta}$. La régression linéaire des données présentées dans cette section suggère en effet que le paramètre de maille des composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2+\delta}$ varie en fonction de $\delta$ suivant la Relation (39) :

$$a = 5.4610(5) - 0{,}24(1) \times \delta. \qquad (39)$$

À partir de cette relation et des paramètres d'évolution du paramètre de maille sous auto-irradiation reporté dans le Tableau III-1, il est possible d'estimer l'évolution du ratio O/(U+Am) du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ au cours du suivi en conditions ambiantes, tracée en Figure A-3. Celle-ci souligne l'évolution rapide du ratio O/(U+Am) dans les premières heures de suivi, ainsi que la dispersion importante des ratios O/(U+Am) calculés par cette méthode. Les conclusions de cette analyse restent en effet soumises aux incertitudes associées à la détermination de ratio O/(U+Am) par XANES, égale à 0,01, valeur relativement élevée et du même ordre de grandeur que les variations expérimentales concernées. L'incertitude donnée pour le coefficient de la Relation (39), 0,240(1), ne prend pas en compte les incertitudes liées à ces aspects, mais uniquement la dispersion de ces données. Il est donc significativement sous-estimé. En dépit de ces imprécisions, la Relation (39) reste la seule méthode d'estimation du ratio O/(U+Am) en fonction du paramètre de maille pour un composé $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$.

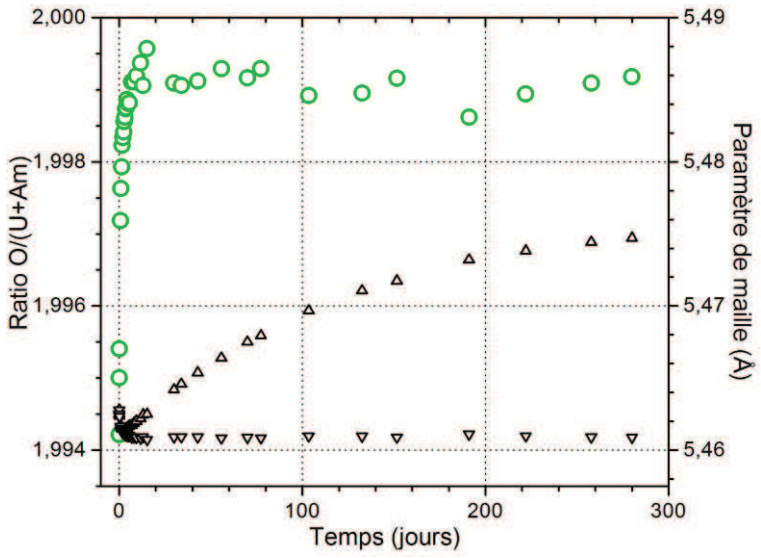


*Figure A-3. Estimation de l'évolution en fonction du temps des paramètres de maille du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ avec (△) et sans (▽) contribution de l'auto-irradiation et ratios O/(U+Am) correspondants (○), estimés à partir de la Relation (39).*

## 2. Autres teneurs en américium

Les variations de ratio O/(U+Am) associées à celles du paramètre de maille ont été estimées à partir de la Relation (39) proposée dans la section précédente. Les valeurs obtenues (reportées en Figure A-4 et dans le Tableau A-2) augmentent avec la teneur en américium et vont de 0,003(4) pour une teneur Am/(U+Am) de 7,5 %mol à 0,33(3) pour 70 %mol. L'augmentation de la variation de ratio O/(U+Am) avec la teneur en américium est en accord avec celle du paramètre de maille des phases réduites. Cette dernière suggère en effet une diminution du ratio O/(U+Am) atteint à l'issue du traitement thermique de recuit avec la teneur en américium, du fait de l'augmentation de la teneur en $Am^{+III}$ et de la diminution de celle en cations d'uranium ($U^{+IV}$, $U^{+V}$ voire $U^{+VI}$, dont la présence ne peut être exclue, notamment pour les teneurs en américium les plus élevées).

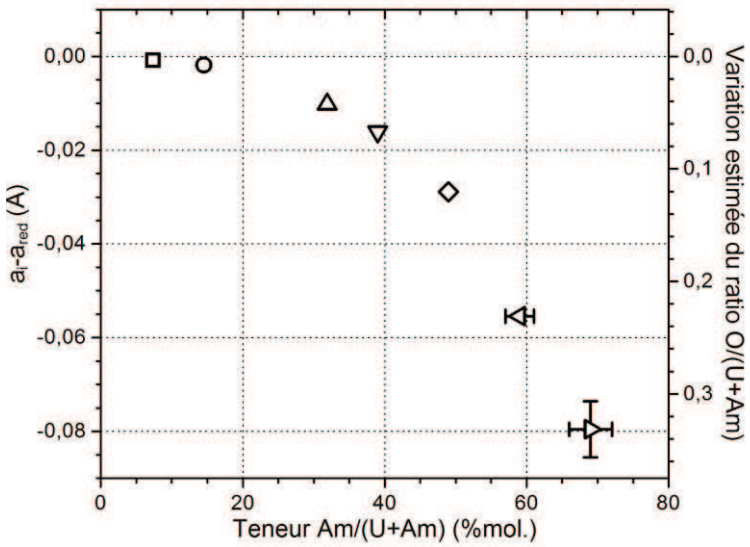


*Figure A-4. Différence entre les paramètres de maille des phases réduites et oxydées en fonction de la teneur en américium et estimations des variations de ratio O/(U+Am) associées.*

*Tableau A-2. Paramètres de maille des phases $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ oxydées et réduites exemptes de défaut d'auto-irradiation et estimation des variations de ratios O/(U+Am) associées.*

| Teneur Am/(U+Am) | Paramètre de maille (Å) | | | Variation de ratio O/(U+Am) équivalente* |
|---|---|---|---|---|
| | Phase oxydée ($a_i$) | Phase réduite ($a_{red}$) | Différence $a_i$-$a_{red}$ | |
| 7,5 %mol | 5.4660 (5) | 5,4669 (5) | -0,001 (1) | 0,004 (4) |
| 15 %mol | 5.4608 (5) | 5,4628 (5) | -0,002 (1) | 0,008 (4) |
| 30 %mol | 5.4529 (5) | 5,4634 (5) | -0,011 (1) | 0,044 (4) |
| 40 %mol | 5.4514 (5) | 5,4682 (5) | -0,017 (1) | 0,070 (4) |
| 50 %mol | 5.4528 (5) | 5,4833 (5) | -0,030 (1) | 0,127 (4) |
| 60 %mol | 5,4460 (5) | 5,5059 (5) | -0,060 (1) | 0,250 (4) |
| 70 %mol | 5,423 (5) | 5,504 (1) | -0,081 (6) | 0,34 (2) |

* Les incertitudes reportées sur les variations de ratios O/(U+Am) estimées prennent uniquement en compte l'incertitude sur les paramètres de maille, et n'intègrent donc pas l'incertitude sur les valeurs de ratios O/(U+Am) des composés $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ utilisés pour estimer la relation entre variations de paramètre de maille et de ratio O/(U+Am) (qui sont de l'ordre de 0,01).

# BIBLIOGRAPHIE


[1] M. Salvatores, “Nuclear fuel cycle strategies including Partitioning and Transmutation” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 235, no. 7, pp. 805–816, 2005.

[2] R. A. Wigeland, E. E. Morris, T. H. Bauer, “Criteria derived for geologic disposal concepts,” dans : *OECD/NEA 9th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Nîmes, France, 2008.

[3] M. Salvatores, G. Palmiotti, “Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges” *Progress in Particle and Nuclear Physics*, vol. 66, no. 1, pp. 144–166, 2011.

[4] C. Chabert et al., “Impact of minor actinide transmutation options on interim storage and geological disposal: The French Case,” présenté à *12th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitionnig and TRansmutation*, Prague, République Tchèque, 2012.

[5] G. Ivan Maldonado, J. Galloway, H. Hernandez, “Recycling heterogeneous americium targets in a boiling water reactor” *Annals of Nuclear Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 256–264, 2010.

[6] C. Poinssot et al., “Assessment of the environmental footprint of nuclear energy systems. Comparison between closed and open fuel cycles” *Energy*, vol. 69, pp. 199–211, 2014.

[7] *Les déchets radioactifs à haute activité et à vie longue - Recherches et résultats (Axe 1 : Séparation et transmutation des radionucléides à vie longue)*. CEA, 2005.

[8] D. Warin, “Status of the French Research Program on Partitioning and Transmutation” *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 44, no. 3, pp. 410–414, 2007.

[9] C. Bataille, “Loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs,” *91-1381*. 1991.

[10] “Loi n°2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs,” *2006-739*. 2006.

[11] T. Abram, S. Ion, “Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science” *Energy Policy*, vol. 36, no. 12, pp. 4323–4330, 2008.

[12] “The Generation IV Internationl Forum.” [En ligne]. Disponible : https://www.gen-4.org/gif/. [Consulté le 01/12/2014].

[13] F. Gauche, J. Rouault, “French SFR R&D Program and Design Activities for SFR Prototype ASTRID” *Energy Procedia*, vol. 7, pp. 314–316, 2011.

[14] *Homogeneous versus Heterogeneous Recycling of Transuranics in Fast Nuclear Reactors*. Paris, France: OECD/NEA PUBLISHING, 2012.

[15] N. Chauvin, R. J. M. Konings, H. Matzke, “Optimisation of inert matrix fuel concepts for americium transmutation” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 274, no. 1–2, pp. 105–111, 1999.

[16] C. Degueldre, J. M. Paratte, “Concepts for an inert matrix fuel, an overview” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 274, no. 1–2, pp. 1–6, 1999.

[17] P. Pöml, R. J. M. Konings, J. Somers, T. Wiss, G. J. L. M. de Haas, F. C. Klaassen, “3.09 - Inert Matrix Fuel,” dans : *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Ed. Oxford: Elsevier, 2012, pp. 237–256.

[18] F. Jorion et al., “Research and development for the fabrication of minor actinide bearing fuel materials and technologies,” présenté à *International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13)*, Paris, France, 2013.

[19] F. Lebreton et al., “Fabrication and characterization of americium, neptunium and curium bearing MOX fuels obtained by powder metallurgy process” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 420, no. 1–3, pp. 213–217, 2012.

[20] S. Bejaoui, “Americium-Bearing Blanket Separate-effect Experiments: MARIOS and DIAMINO Irradiations,” dans : *Proceedings of GLOBAL 2011*, Makuhari, Japan, 2011.

[21] E. D’Agata et al., “MARIOS: Irradiation of $UO_2$ containing 15% americium at well defined temperature” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 242, pp. 413–419, 2012.

[22] E. D’Agata et al., “The results of the irradiation experiment MARIOS on americium transmutation” *Annals of Nuclear Energy*, vol. 62, pp. 40–49, 2013.

[23] D. Prieur, A. Jankowiah, T. Delahaye, N. Herlet, P. Dehaudt, P. Blanchart, “Fabrication and characterisation of $U_{0.85}Am_{0.15}O_{2-x}$ discs for MARIOS irradiation program” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 414, no. 3, pp. 503–507, 2011.

[24] T. Delahaye, F. Lebreton, D. Horlait, N. Herlet, P. Dehaudt, “Application of the UMACS process to highly dense $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ MABB fuel fabrication for the DIAMINO irradiation” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 432, no. 1–3, pp. 305–312, 2013.

[25] D. Prieur, “Elaboration de combustible à base d’oxydes d’uranium et d’américium : modélisation thermodynamique et propriétés des matériaux,” Ph.D Thesis, Université de Limoges, 2011.

[26] D. Prieur et al., “Influence of the microstructure on the $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ (y= 0.1; 0.15) pellet macroscopic qwelling” *Advances in Science and Technology*, vol. 73, pp. 104–108, 2010.

[27] D. Prieur et al., “Self-irradiation effects in dense and tailored porosity $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ (y = 0.10; 0.15) compounds” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 411, no. 1–3, pp. 15–19, 2011.

[28] D. Prieur et al., “Fabrication and characterization of minor actinides bearing fuels obtained by conventional powder metallurgy process” *Powder Technology*, vol. 208, no. 2, pp. 553–557, 2011.

[29] D. Prieur et al., “Local Structure and Charge Distribution in Mixed Uranium–Americium Oxides: Effects of Oxygen Potential and Am Content” *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 24, pp. 12437–12445, 2011.

[30] D. Prieur et al., “Alpha self-irradiation effect on the local structure of the $U_{0.85}Am_{0.15}O_{2\pm x}$ solid solution” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 194, pp. 206–211, 2012.

[31] D. Prieur, A. Jankowiak, J. Lechelle, N. Herlet, P. Dehaudt, P. Blanchart, “Reactive sintering of $U_{0.85}Am_{0.15}O_{2-x}$ blanket fuels in various oxygen potentials” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 424, no. 1–3, pp. 285–288, 2012.

[32] D. Prieur et al., “Reactive sintering of $U_{1-y}Am_yO_{2\pm x}$ in overstoichiometric conditions” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 8, pp. 1585–1591, 2012.

[33] D. Prieur et al., “Accommodation of multivalent cations in fluorite-type solid solutions: Case of Am-bearing $UO_2$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 434, no. 1–3, pp. 7–16, 2013.

[34] F. Lebreton et al., “Recent progress on minor-actinide-bearing oxide fuel fabrication at CEA Marcoule” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 438, no. 1–3, pp. 99–107, 2013.

[35] D. Horlait et al., “Americium-based oxides: Dense pellet fabrication from co-converted oxalates” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 444, no. 1–3, pp. 181–185, 2014.

[36] E. Remy et al., “Fabrication of uranium–americium mixed oxide pellet from microsphere precursors: Application of CRMP process” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 453, no. 1–3, pp. 214–219, 2014.

[37] *Reactor and Fuel Cycle Technology Subcommittee*. Washington D.C., USA: Blue Ribbon Commission on America’s Nuclear Future, 2012.

[38] T. Dujardin, J. Uhlir, “Session I: International and National Programmes,” dans : *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation - Twelfth Information Exchange Meeting*, Prague, République Tchèque, 2013, pp. 9–11.

[39] M. Salvatores, A. Zaetta, C. Girard, M. Delpech, I. Slessarev, J. Tommasi, “Nuclear waste transmutation” *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 46, no. 6–7, pp. 681–687, 1995.

[40] D. Westlén, “Reducing radiotoxicity in the long run” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 49, no. 8, pp. 597–605, 2007.

[41] W. Maschek et al., “Accelerator driven systems for transmutation: Fuel development, design and safety” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 50, no. 2–6, pp. 333–340, 2008.

[42] G. L. Fiorini, A. Vasile, “European Commission – 7th Framework Programme: The Collaborative Project on European Sodium Fast Reactor (CP ESFR)” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 241, no. 9, pp. 3461–3469, 2011.

[43] C. T. Walker, G. Nicolaou, “Transmutation of neptunium and americium in a fast neutron flux: EPMA results and KORIGEN predictions for the superfact fuels” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 218, no. 2, pp. 129–138, 1995.

[44] C. Prunier, F. Boussard, L. Koch, M. Coquerelle, S. P. I. D. Ccdex, “Some Specific Aspects of Homogeneous Am and Np Based Fuels Transmutation Through the Outcomes of the Superfact Experiment” *Nuclear Technology*, vol. 119, no. 2, pp. 114 – 118, 1997.

[45] K. Maeda, S. Sasaki, M. Kato, Y. Kihara, “Short-term irradiation behavior of minor actinide doped uranium plutonium mixed oxide fuels irradiated in an experimental fast reactor” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, no. 2, pp. 413–418, 2009.

[46] J. Carmack, K. O. Pasamehmetoglu, *Review of Transmutation Fuel Studies*. Idaho National Laboratory (INL), 2008.

[47] S. Pillon, J. Somers, S. Grandjean, J. Lacquement, “Aspects of fabrication of curium-based fuels and targets” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, no. 1–2, pp. 36–43, 2003.

[48] S. Pillon, “3.05 - Actinide-Bearing Fuels and Transmutation Targets,” dans : *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Ed. Oxford: Elsevier, 2012, pp. 109–141.

[49] R. J. M. Konings, J. L. Kloosterman, “A view of strategies for transmutation of actinides” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 38, no. 3–4, pp. 331–334, 2001.

[50] D. Warin, S. Pillon, “Combustibles et cibles pour la transmutation de déchets radioactifs HAVL,” *Techniques de l’ingénieur*. Éditions T.I., 2010.

[51] R. J. M. Konings, D. Haas, “Fuels and targets for transmutation” *Comptes Rendus Physique*, vol. 3, no. 7–8, pp. 1013–1022, 2002.

[52] J.-F. Babelot, R. Conrad, R. J. M. Konings, G. Mühling, M. Salvatores, G. Vambenepe, “The EFTTRA experiment on irradiation of Am targets” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 271–273, pp. 606–609, 1998.

[53] R. J. M. Konings, R. Conrad, G. Dassel, B. J. Pijlgroms, J. Somers, E. Toscano, “The EFTTRA-T4 experiment on americium transmutation” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 282, no. 2–3, pp. 159–170, 2000.

[54] S. Casalta, H. Matzke, C. Prunier, “A thermodynamic properties study of the americium-oxygen system,” dans : *Proceedings Global 95*, Versailles, France, 1995.

[55] S. Casalta, “Étude des propriétés du système Am-O en vue de la transmutation l’$Am^{241}$ en RNR,” Université d’Aix-Marseille I, 1996.

[56] Y. Croixmarie, E. Abonneau, A. Fernandez, R. J. M. Konings, F. Desmoulière, L. Donnet, “Fabrication of transmutation fuels and targets: the ECRIX and CAMIX-COCHIX experience” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, no. 1–2, pp. 11–17, 2003.

[57] E. Brunon et al., “The Futurix-FTA experiment in Phénix,” présenté à *Actinide and Fission Product Partitioning & Transmutation - Eighth Information Exchange Meeting*, Las Vegas, Nevada, USA, 2004.

[58] E. D’Agata et al., “The results of the irradiation experiment HELIOS” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 53, no. 6, pp. 748–755, 2011.

[59] N. Ouvrier, “U-free target recycling: assessment of aqueou reprocessing feasibility,” présenté à *ENC2014*, Marseille, France, 2014.

[60] T. Nishi et al., “Valence state of Am in $(U_{0.95}Am_{0.05})O_{2.0}$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 418, no. 1–3, pp. 311–312, 2011.

[61] M. Vespa, M. Rini, J. Spino, T. Vitova, J. Somers, “Fabrication and characterization of (U, Am)$O_{2-x}$ transmutation targets” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 421, no. 1–3, pp. 80–88, 2012.

[62] C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman, “Thermodynamic assessment of the uranium–oxygen system” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 304, no. 2–3, pp. 161–175, 2002.

[63] C. Guéneau et al., “Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 419, no. 1–3, pp. 145–167, 2011.

[64] R. J. M. Konings et al., “The Thermodynamic Properties of the f-Elements and their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 43, no. 1, p. 013101, 2014.

[65] B. T. M. Willis, “Positions of the Oxygen Atoms in $UO_{2.13}$” *Nature*, vol. 197, no. 4869, pp. 755–756, 1963.

[66] B. T. M. Willis, “The defect structure of hyper-stoichiometric uranium dioxide” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 34, no. 1, pp. 88–90, 1978.

[67] K. Teske, H. Ullmann, D. Rettig, “Investigation of the oxygen activity of oxide fuels and fuel-fission product systems by solid electrolyte techniques. Part I: Qualification and limitations of the method” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 116, no. 2–3, pp. 260–266, 1983.

[68] H. He, D. Shoesmith, “Raman spectroscopic studies of defect structures and phase transition in hyper-stoichiometric $UO_{2+x}$” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 28, pp. 8109–8118, 2010.

[69] B. E. Schaner, “Metallographic determination of the $UO_2$-$U_4O_9$ phase diagram” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 2, no. 2, pp. 110–120, 1960.

[70] R. E. Latta, R. E. Fryxell, “Determination of solidus-liquidus temperatures in the $UO_{2+x}$ system ($-0.50<x<0.20$)” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 35, no. 2, pp. 195–210, 1970.

[71] D. Manara, C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Lewis, M. Brykin, “Melting of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 342, no. 1–3, pp. 148–163, 2005.

[72] F. De Bruycker et al., “On the melting behaviour of uranium/plutonium mixed dioxides with high-Pu content: A laser heating study” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 419, no. 1–3, pp. 186–193, 2011.

[73] J.-F. Babelot, R. W. Ohse, M. Hoch, “The system U-$UO_3$: Phase diagram and oxygen potential” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 137, no. 2, pp. 144–153, 1986.

[74] F. Cappia, R. Jovani-Abril, J. Spino, L. Luzzi, A. Janßen, D. Manara, “Laser melting of nano-crystalline uranium dioxide” *Progress in Nuclear Energy*,.

[75] W. Van Lierde, J. Pelsmaekers, A. Lecocq-Robert, “On the phase limits of $U_4O_9$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 37, no. 3, pp. 276–285, 1970.

[76] K. Gotoo, K. Naito, “Study on $U_4O_9$-part I. An anomaly of the heat capacity near the room temperature” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 26, no. 11, pp. 1673–1677, 1965.

[77] E. F. Westrum Jr, Y. Takahashi, F. Grønvold, “λ-type thermal anomaly in tetrauranium enneaoxide at 348 K” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 69, no. 9, pp. 3192–3193, 1965.

[78] B. Belbeoch, J. C. Boivineau, P. Perio, “Changements de structure de l’oxyde $U_4O_9$” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, no. 7, pp. 1267–1275, 1967.

[79] F. Grønvold, N. J. Kveseth, A. Sveen, J. Tichý, “Thermodynamics of the $UO_{2+x}$ phase I. Heat capacities of $UO_{2.017}$ and $UO_{2.254}$ from 300 to 1000 K and electronic contributions” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 2, no. 5, pp. 665–679, 1970.

[80] K. Naito, “Phase transitions of $U_4O_9$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 51, no. 1, pp. 126–135, 1974.

[81] H. Blank, C. Ronchi, “Electron diffraction of $U_4O_9$” *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, vol. 24, no. 6, pp. 657–666, 1968.

[82] K. Naito, T. Tsuji, T. Matsui, “An electrical conductivity and X-ray study of a high-temperature transition in $U_4O_9$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 48, no. 1, pp. 58–66, 1973.

[83] T. Ishii, K. Naito, K. Oshima, “X-ray study on a phase transition and a phase diagram in the $U_4O_9$ phase” *Solid State Communications*, vol. 8, no. 9, pp. 677–683, 1970.

[84] H. Inaba, K. Naito, “Specific heat anomaly of nonstoichiometric $U_4O_{9-y}$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 49, no. 2, pp. 181–188, 1973.

[85] L. E. J. Roberts, A. J. Walter, “Equilibrium pressures and phase relations in the uranium oxide system” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 22, no. 3–4, pp. 213–229, 1961.

[86] A. C. Macleod, “Enthalpy of $UO_{2.25}$ to 1600 K by drop calorimetry” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 4, no. 5, pp. 699–708, 1972.

[87] S. Siegel, “The crystal structure of trigonal $U_3O_8$” *Acta Crystallographica*, vol. 8, no. 10, pp. 617–619, 1955.

[88] H. L. Girdhar, E. F. Westrum, “Lambda-type thermal anomaly in triuranium octaoxide at 482.7 K” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 13, no. 4, pp. 531–533, 1968.

[89] T. Ishii, K. Naito, K. Ochima, “Electrical conductivity study on phase transitions in $U_3O_8$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 35, no. 3, pp. 335–344, 1970.

[90] I. Hideaki, S. Hisashi, N. Keiji, “Lambda-type heat capacity anomalies in $U_3O_8$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 64, no. 1–2, pp. 66–70, 1977.

[91] K. Naito, H. Inaba, S. Takahashi, “Phase transitions in $U_3O_{8-z}$: I, heat capacity measurements” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 110, no. 2–3, pp. 317–323, 1982.

[92] K. Naito, T. Tsuji, F. Ohya, “Phase transitions in $U_3O_{8-z}$: II. Electrical conductivity measurement” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 114, no. 2–3, pp. 136–142, 1983.

[93] B. O. Loopstra, “The phase transition in α-$U_3O_8$ at 210°C” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 3, no. 2, pp. 94–96, 1970.

[94] R. J. Ackermann, A. T. Chang, C. A. Sorrell, “Thermal expansion and phase transformations of the $U_3O_{8-z}$ phase in air” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 39, no. 1, pp. 75–85, 1977.

[95] I. Grenthe et al., *Chemical Thermodynamics of Uranium (Volume 1)*. Paris, France: OECD Publications, 2004.

[96] W. H. Zachariasen, “Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. I. New structure types” *Acta Crystallographica*, vol. 1, no. 5, pp. 265–268, 1948.

[97] W. H. Zachariasen, “Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXIII. On the crystal chemistry of uranyl compounds and of related compounds of transuranic elements” *Acta Crystallographica*, vol. 7, no. 12, pp. 795–799, 1954.

[98] E. Wait, “A cubic form of uranium trioxide” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 1, no. 4–5, pp. 309–312, 1955.

[99] D. E. Connolly, “A new interpretation of the X-ray diffraction pattern of Mallinckrodt $UO_3$” *Acta Crystallographica*, vol. 12, no. 11, pp. 949–951, 1959.

[100] H. R. Hoekstra, S. Siegel, “The uranium-oxygen system: $U_3O_8$-$UO_3$” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 18, pp. 154–165, 1961.

[101] F. Coenen, “The preparation of α-$UO_3$ by the high temperature hydrolysis of uranyl halides” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 28, no. 8, pp. 1733–1734, 1966.

[102] M. T. Weller, P. G. Dickens, D. J. Penny, “The structure of δ-$UO_3$” *Polyhedron*, vol. 7, no. 3, pp. 243–244, 1988.

[103] E. H. P. Cordfunke, P. Aling, “System $UO_3$+$U_3O_8$: Dissociation pressure of γ-UO3” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 61, pp. 50–53, 1965.

[104] F. Grønvold, “High-temperature X-ray study of uranium oxides in the $UO_2$-$U_3O_8$ region” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 1, no. 6, pp. 357–370, 1955.

[105] P. E. Blackburn, J. Weissbart, E. A. Gulbransen, “Oxidation of uranium dioxide” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 62, no. 8, pp. 902–908, 1958.

[106] H. Hoekstra, S. Siegel, P. Charpin, “The synthesis of $UO_{2.37}$ at high pressure” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 30, no. 2, pp. 519–523, 1968.

[107] F. Garrido, R. M. Ibberson, L. Nowicki, B. T. M. Willis, “Cuboctahedral oxygen clusters in $U_3O_7$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 322, no. 1, pp. 87–89, 2003.

[108] L. Desgranges, G. Baldinozzi, G. Rousseau, J.-C. Nièpce, G. Calvarin, “Neutron diffraction study of the in situ oxidation of $UO_2$” *Inorganic Chemistry*, vol. 48, no. 16, pp. 7585–7592, 2009.

[109] S. D. Conradson et al., “Possible Bose-condensate behavior in a quantum phase originating in a collective excitation in the chemically and optically doped Mott-Hubbard system $UO_{2+x}$” *Physical Review B*, vol. 88, no. 11, p. 115135, 2013.

[110] C. Sari, E. Zamorani, “An investigation in the americium oxide system” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 37, no. 3, pp. 324–330, 1970.

[111] C. Thiriet, R. J. M. Konings, “Chemical thermodynamic representation of $AmO_{2-x}$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 320, no. 3, pp. 292–298, 2003.

[112] P. Gotcu-Freis, J.-Y. Colle, C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, R. J. M. Konings, “A thermodynamic study of the Pu-Am-O system” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 414, no. 3, pp. 408–421, 2011.

[113] H. Okamoto, “Am-O (americium-oxygen)” *Journal of Phase Equilibria*, vol. 12, no. 6, pp. 696–697, 1991.

[114] H. Okamoto, “Am-O (Americium-Oxygen)” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 27, no. 2, pp. 197–197, 2006.

[115] H. Okamoto, “Am-O (Americium-Oxygen)” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 32, no. 6, pp. 572–573, 2011.

[116] H. Otobe, Mitsuo Akabori, Kazuo Minato, “Oxygen Potential Measurement of Americium Oxide by Electromotive Force Method” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 6, pp. 1981–1985, 2008.

[117] W. H. Zachariasen, “Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XII. New compounds representing known structure types” *Acta Crystallographica*, vol. 2, no. 6, pp. 388–390, 1949.

[118] D. B. McWhan, B. B. Cunningham, J. C. Wallmann, “Crystal structure, thermal expansion and melting point of americium metal” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 24, no. 9, pp. 1025–1038, 1962.

[119] Y. Akimoto, “A note on AmN and AmO” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, no. 10, pp. 2650–2652, 1967.

[120] T. D. Chikalla, L. Eyring, “Phase relationships in the americium-oxygen system” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 30, no. 1, pp. 133–145, 1968.

[121] D. H. Templeton, C. H. Dauben, “Crystal Structures of Americium Compounds” vol. 75, pp. 4560–4562, 1953.

[122] I. Warshaw, R. Roy, “Polymorphism of the rare earth sesquioxides” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 65, no. 11, pp. 2048–2051, 1961.

[123] R. D. Baybarz, “High-temperature phases, crystal structures and the melting points for several of the transplutonium sesquioxides” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 35, no. 12, pp. 4149–4158, 1973.

[124] C. Hurtgen, J. Fuger, “Self-irradiation effects in americium oxides” *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, vol. 13, no. 3–4, pp. 179–188, 1977.

[125] T. D. Chikalla, C. E. McNeilly, R. E. Skavdahl, “The plutonium-oxygen system” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 12, no. 2, pp. 131–141, 1964.

[126] W. C. Mosley, “Phases and transformations in the curium-oxygen system” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 34, no. 2, pp. 539–555, 1972.

[127] R. P. Turcotte, T. D. Chikalla, L. Eyring, “The $^{248}$Cm-oxide system” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 35, no. 3, pp. 809–816, 1973.

[128] R. J. M. Konings, “Thermochemical and thermophysical properties of curium and its oxides” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 298, no. 3, pp. 255–268, 2001.

[129] J. C. Wallmann, “A structural transformation of curium sesquioxide” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 26, no. 12, pp. 2053–2057, 1964.

[130] T. D. Chikalla, L. Eyring, “The curium-oxygen system” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 31, no. 1, pp. 85–93, 1969.

[131] R. D. Baybarz, “The berkelium oxide system” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 30, no. 7, pp. 1769–1773, 1968.

[132] R. D. Baybarz, R. G. Haire, J. A. Fahey, “On the californium oxide system” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 34, no. 2, pp. 557–565, 1972.

[133] C. Guéneau, C. Chatillon, B. Sundman, “Thermodynamic modelling of the plutonium-oxygen system” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 378, no. 3, pp. 257–272, 2008.

[134] C. Keller, U. Berndt, “The reaction of americium oxides with tetravalent metal oxides,” dans : *Transplutonium Elements*, North-Holland Publishing Compagny., Amsterdam: W. Muller and R. Lindner, 1976, pp. 85–93.

[135] M. Kurata, “Thermodynamic database on U-Pu-Zr-Np-Am-Fe alloy system II - Evaluation of Np, Am, and Fe containing systems-” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 9, p. 012023, 2010.

[136] T. Ogawa, “Alloying behaviour among U, Np, Pu and Am predicted with the Brewer valence bond model” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 194, no. 1, pp. 1–7, 1993.

[137] H. Okamoto, “Am-U (americium-uranium)” *Journal of Phase Equilibria*, vol. 20, no. 4, pp. 452–452, 1999.

[138] M. Kurata, “2.05 - Phase Diagrams of Actinide Alloys,” dans : *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Ed. Oxford: Elsevier, 2012, pp. 139–195.

[139] W. Bartscher, C. Sari, “A thermodynamic study of the uranium-americium oxide $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2\pm x}$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 118, no. 2–3, pp. 220–223, 1983.

[140] S. R. Sarkar, K. Une, Y. Tominaga, “Determination of oxygen to uranium ratio in irradiated uranium dioxide by controlled potential coulometry” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 220, no. 2, pp. 155–159, 1997.

[141] W. Bartscher, “Bestimmung des Sauerstoff-Metall-Verhältnisses von Uran-Americium-Mischoxiden (Determination of the oxygen-metal-ratio of uranium-americium mixed oxides)” *Fresenius’ Zeitschrift für Analytische Chemie*, vol. 310, no. 5, pp. 413–414, 1982.

[142] K. Mayer, B. Kanellakopoulos, J. Naegele, L. Koch, “On the valency state of americium in $(U_{0.5},Am_{0.5})O_{2-x}$” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 213–214, pp. 456–459, 1994.

[143] T. Nishi et al., “Local and electronic structure of $Am_2O_3$ and $AmO_2$ with XAFS spectroscopy” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 401, no. 1–3, pp. 138–142, 2010.

[144] C. Suzuki et al., “DFT study on the electronic structure and chemical state of Americium in an (Am,U) mixed oxide” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, no. 12, pp. 1769–1774, 2013.

[145] D. Prieur et al., “Impact of synthesis process on homogeneity at atomic scale of uranium-americium mixed oxides” *Soumise à Dalton Trans.*, 2014.

[146] L. E. Russell, N. H. Brett, J. D. L. Harrison, J. Williams, “Observations on phase equilibria and sintering behaviour in the $PuO_2$-$UO_2$ system” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 5, no. 2, pp. 216–227, 1962.

[147] T. L. Markin, R. S. Street, “The uranium-plutonium-oxygen ternary phase diagram” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, no. 9, pp. 2265–2280, 1967.

[148] C. Sari, U. Benedict, H. Blank, “Metallographic and X-Ray Investigations in the Pu-O and U-Pu-O Systems,” dans : *Thermodynamics of Nuclear Materials*, Vienne, Autriche, 1968, pp. 587–611.

[149] C. Sari, U. Benedict, H. Blank, “A study of the ternary system $UO_2$-$PuO_2$-$Pu_2O_3$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 35, no. 3, pp. 267–277, 1970.

[150] R. Agarwal, B. K. Sen, V. Venugopal, “Phase diagram analysis of (U,Pu)$O_{2-x}$ sub-system” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, no. 1, pp. 112–116, 2009.

[151] T. Truphémus, R. C. Belin, J.-C. Richaud, J. Rogez, “Phase Equilibria in the Uranium-Plutonium-Oxygen Ternary Phase Diagram at ($U_{0.55}$,$Pu_{0.45}$)$O_{2-x}$ and ($U_{0.45}$,$Pu_{0.55}$)$O_{2-x}$” *Procedia Chemistry*, vol. 7, pp. 521–527, 2012.

[152] T. Truphémus et al., “Structural studies of the phase separation in the $UO_2$-$PuO_2$-$Pu_2O_3$ ternary system” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 432, no. 1–3, pp. 378–387, 2013.

[153] R. Vauchy, R. C. Belin, A.-C. Robisson, F. Hodaj, “In situ high temperature X-ray diffraction study of the kinetics of phase separation in the uranium-plutonium mixed oxide ($U_{0.55}Pu_{0.45}$)$O_{2-x}$” *MRS Proceedings*, vol. 1645, 2014.

[154] R. Vauchy, A.-C. Robisson, F. Audubert, F. Hodaj, “Ceramic processing of uranium–plutonium mixed oxide fuels ($U_{1-y}Pu_y$)$O_2$ with high plutonium content” *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, Part B, pp. 10991–10999, 2014.

[155] R. Vauchy, R. C. Belin, A.-C. Robisson, F. Hodaj, “High temperature X-ray diffraction study of the kinetics of phase separation in hypostoichiometric uranium–plutonium mixed oxides” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 10, pp. 2543–2551, 2014.

[156] L. Desgranges et al., “Evidence of a biphasic domain in the $UO_2$-$Nd_2O_3$ diagram at room temperature: a proof for a miscibility gap in $UO_2$-$Nd_2O_3$ phase diagram ?” *Solid State Phenomena*, vol. 172–174, pp. 624–629, 2011.

[157] L. Desgranges et al., “Miscibility Gap in the U–Nd–O Phase Diagram: a New Approach of Nuclear Oxides in the Environment?” *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 17, pp. 9147–9149, 2012.

[158] M. Kato, K. Morimoto, H. Sugata, K. Konashi, M. Kashimura, T. Abe, “Solidus and liquidus temperatures in the $UO_2$–$PuO_2$ system” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, no. 1–3, pp. 237–245, 2008.

[159] A. Komeno, M. Kato, H. Uno, K. Takeuchi, K. Morimoto, M. Kashimura, “Phase separation behaviour of ($U_{0.7}Pu_{0.3}$)$O_{2-x}$ ($1.92<x<2.00$) based fuels containing actinides and/or lanthanides” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 9, p. 012016, 2010.

[160] T. L. Markin, V. J. Wheeler, R. J. Bones, “High temperature thermodynamic data for $UO_{2\pm x}$” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 30, no. 3, pp. 807–817, 1968.

[161] M. Tetenbaum, P. D. Hunt, “High-Temperature Thermodynamic Properties of Oxygen-Deficient Urania” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, no. 11, pp. 4739–4744, 1968.

[162] V. J. Wheeler, “High temperature thermodynamic data for $UO_{2-x}$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 39, no. 3, pp. 315–318, 1971.

[163] V. J. Wheeler, I. G. Jones, “Thermodynamic and composition changes in $UO_{2\pm x}$ ($x < 0.005$) at 1950 K” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 42, no. 2, pp. 117–121, 1972.

[164] N. A. Javed, “Thermodynamic study of hypostoichiometric urania” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 43, no. 3, pp. 219–224, 1972.

[165] V. G. Baranov, Y. G. Godin, “Chemical potential of oxygen of $UO_2$ close to stoichiometry” *Soviet Atomic Energy*, vol. 51, no. 4, pp. 633–636, 1981.

[166] T. B. Lindemer, T. M. Besmann, “Chemical thermodynamic representation of $UO_{2\pm x}$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 130, pp. 473–488, 1985.

[167] P.-Y. Chevalier, E. Fischer, B. Cheynet, “Progress in the thermodynamic modelling of the O–U binary system” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 303, no. 1, pp. 1–28, 2002.

[168] D. Labroche, O. Dugne, C. Chatillon, “Thermodynamic properties of the O-U system. II - Critical assessment of the stability and composition range of the oxides $UO_{2+x}$, $U_4O_{9-y}$ and $U_3O_{8-z}$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 312, no. 1, pp. 50–66, 2003.

[169] T. D. Chikalla, L. Eyring, “Dissociation pressures and partial thermodynamic quantities for americium oxides” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, no. 9, pp. 2281–2293, 1967.

[170] F. Lebreton, R. C. Belin, T. Delahaye, P. Blanchart, “In-situ X-ray diffraction study of phase transformations in the Am–O system” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 196, pp. 217–224, 2012.

[171] C. Guéneau, A. Chartier, L. Van Brutzel, “2.02 - Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Oxides,” dans : *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Ed. Oxford: Elsevier, 2012, pp. 21–59.

[172] S. D. Conradson et al., “Local Structure and Charge Distribution in the $UO_2$−$U_4O_9$ System” *Inorganic Chemistry*, vol. 43, no. 22, pp. 6922–6935, 2004.

[173] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, P. Glatzel, “Chemical State of Complex Uranium Oxides” *Physical Review Letters*, vol. 111, no. 25, p. 253002, 2013.

[174] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.

[175] P. Li, I.-W. Chen, J. E. Penner-Hahn, T.-Y. Tien, “X-ray Absorption Studies of Ceria with Trivalent Dopants” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 5, pp. 958–967, 1991.

[176] L. Minervini, M. O. Zacate, R. W. Grimes, “Defect cluster formation in $M_2O_3$-doped $CeO_2$” *Solid State Ionics*, vol. 116, no. 3–4, pp. 339–349, 1999.

[177] G. C. Allen, P. A. Tempest, “The accommodation of oxygen clusters in hyperstoicheiometric uranium dioxide and its effects on crystal structure” *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 12, pp. 2673–2677, 1983.

[178] A. D. Murray, B. T. M. Willis, “A neutron diffraction study of anion clusters in nonstoichiometric uranium dioxide” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 84, no. 1, pp. 52–57, 1990.

[179] M. Freyss, T. Petit, J.-P. Crocombette, “Point defects in uranium dioxide: Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 347, no. 1–2, pp. 44–51, 2005.

[180] K. Govers, “Atomic scale simulations of noble gases behaviour in uranium dioxide,” Université libre de Bruxelles, 2008.

[181] J. X. Boucherle, J. Schweizer, “Refinement of the $Nd_2O_3$ structure and determination of the neutron scattering length of neodymium” *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 31, no. 11, pp. 2745–2746, 1975.

[182] R. M. Douglass, E. Staritzky, “Crystallographic Data. 112. Samarium Sesquioxide, $Sm_2O_3$, Form B” *Analytical Chemistry*, vol. 28, no. 4, pp. 552–552, 1956.

[183] D. T. Cromer, “The Crystal Structure of Monoclinic $Sm_2O_3$” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 61, no. 6, pp. 753–755, 1957.

[184] V. Grover, A. Banerji, P. Sengupta, A. K. Tyagi, “Raman, XRD and microscopic investigations on $CeO_2$–$Lu_2O_3$ and $CeO_2$–$Sc_2O_3$ systems: A sub-solidus phase evolution study” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 8, pp. 1930–1935, 2008.

[185] F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, J. Zou, J. Drennan, “A structure model of nano-sized domain in Gd-doped ceria” *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 26–27, pp. 1414–1420, 2009.

[186] D. Horlait et al., “Stability and Structural Evolution of $Ce^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$ Solid Solutions: A Coupled μ-Raman/XRD Approach” *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 15, pp. 7150–7161, 2011.

[187] B. Belbeoch, C. Piekarski, P. Pério, “Structure de $U_4O_9$” *Acta Crystallographica*, vol. 14, no. 8, pp. 837–843, 1961.

[188] D. J. M. Bevan, I. E. Grey, B. T. M. Willis, “The crystal structure of β-$U_4O_{9-y}$” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, 1986.

[189] J. P. Lauriat, G. Chevrier, J. X. Boucherle, “Space group of $U_4O_9$ in the beta phase” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 80, no. 1, pp. 80–93, 1989.

[190] R. I. Cooper, B. T. M. Willis, “Refinement of the structure of β-$U_4O_9$” *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, vol. 60, no. 4, pp. 322–325, 2004.

[191] F. Garrido, A. C. Hannon, R. M. Ibberson, L. Nowicki, B. T. M. Willis, “Neutron Diffraction Studies of $U_4O_9$: Comparison with EXAFS Results” *Inorganic Chemistry*, vol. 45, no. 20, pp. 8408–8413, 2006.

[192] L. Desgranges, G. Baldinozzi, D. Siméone, H. E. Fischer, “Refinement of the α-$U_4O_9$ crystalline structure: new insight into the $U_4O_9 \rightarrow U_3O_8$ transformation” *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 13, pp. 6146–6151, 2011.

[193] L. Nowicki, F. Garrido, A. Turos, L. Thomé, “Polytypic arrangements of cuboctahedral oxygen clusters in $U_3O_7$” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, no. 11, pp. 1789–1804, 2000.

[194] N. Masaki, “Similarities of the atomic arrays in $U_4O_9$ and γ-$U_3O_7$ structures” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 101, no. 1–2, pp. 229–231, 1981.

[195] H. R. Hoekstra, S. Siegel, F. X. Gallagher, “The uranium-oxygen system at high pressure” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 32, no. 10, pp. 3237–3248, 1970.

[196] F. Grønvold, “Crystal Structure of Uranium Oxide ($U_3O_8$)” *Nature*, vol. 162, no. 4106, pp. 70–70, 1948.

[197] B. O. Loopstra, “The structure of β-$U_3O_8$” *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 26, no. 5, pp. 656–657, 1970.

[198] M. D. Karkhanavala, A. M. George, “δ-$U_3O_8$, A high temperature modification: Part I: Preparation and characterization” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 19, no. 3, pp. 267–273, 1966.

[199] V. Amirthalingam, “δ-$U_3O_8$: A high temperature modification: Part II. single crystal studies” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 20, no. 2, pp. 193–194, 1966.

[200] B. O. Loopstra, “On the existence of δ-U3O8; a comment on papers by Karkhanavalla and George, and by Amirthalingam” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 29, no. 3, pp. 354–355, 1969.

[201] H. R. Hoekstra, S. Siegel, L. H. Fuchs, J. J. Katz, “The Uranium–Oxygen System: $UO_{2.5}$ to $U_3O_8$” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 59, no. 2, pp. 136–138, 1955.

[202] H. R. Hoekstra, A. Santoro, S. Siegel, “The low temperature oxidation of $UO_2$ and $U_4O_9$” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 18, pp. 166–178, 1961.

[203] L. Desgranges et al., “Influence of the $U_3O_7$ domain structure on cracking during the oxidation of UO2” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 402, no. 2–3, pp. 167–172, 2010.

[204] J. A. Fahey, R. P. Turcotte, T. D. Chikalla, “Thermal expansion of the actinide dioxides” *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, vol. 10, no. 6, pp. 459–465, 1974.

[205] D. G. Martin, “The thermal expansion of solid $UO_2$ and (U, Pu) mixed oxides - a review and recommendations” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 152, no. 2–3, pp. 94–101, 1988.

[206] T. Yamashita, N. Nitani, T. Tsuji, H. Inagaki, “Thermal expansions of $NpO_2$ and some other actinide dioxides” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 245, no. 1, pp. 72–78, 1997.

[207] J. K. Fink, “Thermophysical properties of uranium dioxide” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 279, no. 1, pp. 1–18, 2000.

[208] J. J. Carbajo, G. L. Yoder, S. G. Popov, V. K. Ivanov, “A review of the thermophysical properties of MOX and $UO_2$ fuels” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 299, no. 3, pp. 181–198, 2001.

[209] V. Sobolev, “Modelling thermal properties of actinide dioxide fuels” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 344, no. 1–3, pp. 198–205, 2005.

[210] K. Minato, Tanako, T. Nishi, A. Itoh, Y. Arai, “Properties of minor actinide compounds relevant to nuclear fuel technology,” *Recent Advances in Actinide Science*, 2006.

[211] F. Schmitz, G. Dean, M. Halachmy, “Application of lattice constant measurements for stoichiometry determination in irradiated U-Pu mixed oxide fuels” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 40, no. 3, pp. 325–337, 1971.

[212] T. L. Markin, E. C. Crouch, “Thermodynamic data for U-Ce-oxides” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 32, no. 1, pp. 77–82, 1970.

[213] H. Tagawa, T. Fujino, K. Watanabe, Y. Nakagawa, K. ji Saita, “Oxidation-reduction properties of mixed oxides in the cerium-uranium-oxygen system” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 54, pp. 138–142, 1981.

[214] R. Venkata Krishnan et al., “Synthesis, characterization and thermal expansion measurements on uranium–cerium mixed oxides” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 414, no. 3, pp. 393–398, 2011.

[215] D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage*. Paris, France: Hermès, 1993.

[216] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, 2nd ed. New York: M. Dekker, 2003.

[217] I. Amato, R. L. Colombo, A. M. Protti, “On a case of solarization during steam sintering of $UO_2$ pellets” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 8, no. 2, pp. 271–272, 1963.

[218] I. Amato, R. L. Colombo, “The influence of organic additions on the solarization and grain growth of sintered $UO_2$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 11, no. 3, pp. 348–351, 1964.

[219] I. Amato, R. L. Colombo, A. M. Protti, “Pore growth during solarization op sintered $UO_2$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 265–267, 1964.

[220] L. Bourgeois, P. Dehaudt, C. Lemaignan, A. Hammou, “Factors governing microstructure development of $Cr_2O_3$-doped $UO_2$ during sintering” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 297, no. 3, pp. 313–326, 2001.

[221] T. R. G. Kutty et al., “Densification behaviour of $UO_2$ in six different atmospheres” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 305, no. 2–3, pp. 159–168, 2002.

[222] S.-H. Kim, H.-S. Kim, S.-H. Na, C.-Y. Joung, Y.-W. Lee, “Characteristics of large-grained $UO_2$ and $UO_2$-5wt%$CeO_2$ pellets by $Li_2O$ doping,” dans : *CQCNF-2002*, Hyderabad, Inde, 2002, pp. 398–407.

[223] D. Lahiri, S. V. R. Rao, G. V. S. H. Rao, R. K. Srivastava, “Study on sintering kinetics and activation energy of $UO_2$ pellets using three different methods” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 357, no. 1–3, pp. 88–96, 2006.

[224] J. J. Bacmann, G. Cizeron, “Dorn Method in the Study of Initial Phase of Uranium Dioxide Sintering” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 51, no. 4, pp. 209–212, 1968.

[225] J. L. Woolfrey, “Effect of Green Density on the Initial-Stage Sintering Kinetics of $UO_2$” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, no. 8, pp. 383–389, 1972.

[226] M. J. Bannister, W. J. Buykx, “The sintering mechanism in $UO_{2+x}$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 64, no. 1–2, pp. 57–65, 1977.

[227] M. L. Huckabee, T. M. Hare, H. P. Iii, “Rate Controlled Sintering as a Processing Method,” dans : *Processing of Crystalline Ceramics*, H. P. III, R. F. Davis, T. M. Hare, Eds. Springer US, 1978, pp. 205–215.

[228] J. Vidal, M. Zemek, P. Blanchart, “Densification of $UO_2$ via Two Step Sintering,” dans : *Advances in Sintering Science and Technology II*, S.-J. L. Kang, R. Bordia, E. Olevsky, D. Bouvard, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 173–184.

[229] P. Dehaudt, L. Bourgeois, H. Chevrel, “Activation energy of $UO_2$ and $UO_{2+x}$ sintering” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 299, no. 3, pp. 250–259, 2001.

[230] J. Williams, E. Barnes, R. Scott, A. Hall, “Sintering of uranium oxides of composition $UO_2$ to $U_3O_8$ in various atmospheres” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 28–38, 1959.

[231] J. Gao, X. Yang, R. Li, Y. Wang, F. Zhong, “Low-temperature sintering mechanism on uranium dioxide” *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 15, pp. 5936–5940, 2007.

[232] X. Yang, J. Gao, Y. Wang, X. Chang, “Low-temperature sintering process for $UO_2$ pellets in partially-oxidative atmosphere” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 18, no. 1, pp. 171–177, 2008.

[233] T. Nishi, A. Itoh, M. Akabori, Y. Arai, K. Minato, M. Numata, “Thermal conductivity of $AmO_{2-x}$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, no. 1–3, pp. 295–298, 2008.

[234] T. Nishi, A. Itoh, K. Ichise, Y. Arai, “Heat capacities and thermal conductivities of $AmO_2$ and $AmO_{1.5}$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. In Press, Accepted Manuscript, 2011.

[235] D. Haas, *MOX fuel fabrication experience at Belgonucleaire*. Vienna (Austria): International Atomic Energy Agency, 1997.

[236] A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, “Zinc diffusion in alpha brass” *Trans. AIME*, vol. 171, pp. 130–142, 1947.

[237] J.-F. Cornet, D. Calais, “Etude de L’effet Kirkendall D’apres les Equations de Darken” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 33, no. 7–9, pp. 1675–1684, 1972.

[238] F. J. J. van Loo, B. Pieraggi, R. A. Rapp, “Interface migration and the kirkendall effect in diffusion-driven phase transformations” *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 38, no. 9, pp. 1769–1779, 1990.

[239] A. Paul, “The Kirkendall effect in solid state diffusion,” Technische Universiteit Eindhoven, 2004.

[240] A. Jankowiak et al., “Method for preparing a porous nuclear fuel containing at least one minor actinide,” Brevet WO2011026862 (A1)2011.

[241] M. Pijolat, C. Brun, F. Valdivieso, M. Soustelle, “Reduction of uranium oxide $U_3O_8$ to $UO_2$ by hydrogen” *Solid State Ionics*, vol. 101–103, Part 2, pp. 931–935, 1997.

[242] K. Richter, A. Fernandez, J. Somers, “Infiltration of highly radioactive materials: a novel approach to the fabrication of targets for the transmutation and incineration of actinides” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 249, no. 2–3, pp. 121–127, 1997.

[243] N. Boucharat, A. Fernández, J. Somers, R. J. M. Konings, D. Haas, “Fabrication of zirconia-based targets for transmutation” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 38, no. 3–4, pp. 255–258, 2001.

[244] U. Carvajal-Nunez, D. Prieur, T. Vitova, J. Somers, “Charge Distribution and Local Structure of Americium-Bearing Thorium Oxide Solid Solutions” *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 21, pp. 11762–11768, 2012.

[245] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, “Synthesis of new mixed actinides oxalates as precursors of actinides oxide solid solutions” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 444–445, pp. 387–390, 2007.

[246] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, “Synthesis and characterization of mixed An(IV)An(III) oxalates (An(IV) = Th, Np, U or Pu and An(III) = Pu or Am)” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, no. 1–3, pp. 259–268, 2008.

[247] S. Grandjean et al., “Structure of mixed U(IV)–An(III) precursors synthesized by co-conversion methods (where An = Pu, Am or Cm)” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, no. 1, pp. 204–207, 2009.

[248] A. Jankowiak, C. Maillard, L. Donnet, “Structural study of $Pu_{1-x}Am_xO_2$ (x = 0.2; 0.5; 0.8) obtained by oxalate co-conversion” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 393, no. 1, pp. 87–91, 2009.

[249] E. Remy, “Étude de la synthèse de sphères d’oxyde d’actinides et/ou de lanthanides et de leur aptitude à la céramisation,” Université de Montpellier 2, 2013.

[250] E. Remy et al., “Calcined resin microsphere pelletization (CRMP): A novel process for sintered metallic oxide pellets” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 12, pp. 3199–3209, 2012.

[251] E. Remy et al., “Fabrication of uranium dioxide ceramic pellets with controlled porosity from oxide microspheres” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 448, no. 1–3, pp. 80–86, 2014.

[252] M. Caisso et al., “Nanostructured gadolinium-doped ceria microsphere synthesis from ion exchange resin: Multi-scale in-situ studies of solid solution formation” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 218, pp. 155–163, 2014.

[253] T. Wiss, “2.18 - Radiation Effects in $UO_2$,” dans : *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Ed. Oxford: Elsevier, 2012, pp. 465–480.

[254] D. Staicu, T. Wiss, V. V. Rondinella, J. P. Hiernaut, R. J. M. Konings, C. Ronchi, “Impact of auto-irradiation on the thermophysical properties of oxide nuclear reactor fuels” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 397, no. 1–3, pp. 8–18, 2010.

[255] D. Prieur, G. Pagliosa, J. Spino, R. Caciuffo, J. Somers, R. Eloirdi, “Thermal recovery and lattice expansion of self-irradiated $U_{0.80}Am_{0.20}O_{2-x}$, an in situ high temperature x-ray diffraction study” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 199, pp. 334–337, 2013.

[256] J. F. Ziegler, “SRIM-2003” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 219–220, pp. 1027–1036, 2004.

[257] T. D. Chikalla, R. P. Turcotte, “Self-radiation damage ingrowth in $^{238}PuO_2$” *Radiation Effects*, vol. 19, no. 2, pp. 93–98, 1973.

[258] R. P. Turcotte, T. D. Chikalla, “Concentrated sefects in $PuO_2$,” dans : *Defects and Transport in Oxides*, M. S. Seltzer, R. I. Jaffee, Eds. Springer US, 1974, pp. 159–175.

[259] W. J. Weber, “Ingrowth of lattice defects in alpha irradiated $UO_2$ single crystals” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 98, no. 1–2, pp. 206–215, 1981.

[260] W. J. Weber, “Thermal recovery of lattice defects in alpha-irradiated $UO_2$ crystals” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 114, no. 2–3, pp. 213–221, 1983.

[261] W. J. Weber, “Alpha-irradiation damage in $CeO_2$, $UO_2$ and $PuO_2$” *Radiation Effects*, vol. 83, no. 1–2, pp. 145–156, 1984.

[262] M. Takano, M. Akabori, Y. Arai, “Annealing behavior of $(Pu,Cm)O_2$ lattice and bulk expansion from self-irradiation damage” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 414, no. 2, pp. 174–178, 2011.

[263] X. Deschanels et al., “Swelling induced by alpha decay in monazite and zirconolite ceramics: A XRD and TEM comparative study” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 448, no. 1–3, pp. 184–194, 2014.

[264] H. Matzke, A. Turos, G. Linker, “Polygonization of single crystals of the fluorite-type oxide $UO_2$ due to high dose ion implantation” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 91, no. 1–4, pp. 294–300, 1994.

[265] D. Prieur et al., “Structural investigation of self-irradiation damaged $AmO_2$” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 212, pp. 7–12, 2014.

[266] H. O. Haug, “Curium sesquioxide $Cm_2O_3$” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, no. 11, pp. 2753–2758, 1967.

[267] M. Noé, J. Fuger, G. Duyckaerts, “Some recent observations on curium sesquioxide” *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, vol. 6, no. 1, pp. 111–119, 1970.

[268] P. M. Martin, R. C. Belin, P. J. Valenza, A. C. Scheinost, “EXAFS study of the structural phase transition in the americium zirconate pyrochlore” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, no. 1, pp. 126–130, 2009.

[269] K. E. Sickafus et al., “Radiation Tolerance of Complex Oxides” *Science*, vol. 289, no. 5480, pp. 748–751, 2000.

[270] K. E. Sickafus et al., “Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides” *Nature Materials*, vol. 6, no. 3, pp. 217–223, 2007.

[271] C. Thiebaut, N. Baclet, B. Ravat, P. Giraud, P. Julia, “Effect of radiation on bulk swelling of plutonium alloys” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 361, no. 2–3, pp. 184–191, 2007.

[272] X. Deschanels et al., “Plutonium incorporation in phosphate and titanate ceramics for minor actinide containment” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 352, no. 1–3, pp. 233–240, 2006.

[273] N. Nakae, A. Harada, T. Kirihara, S. Nasu, “Irradiation induced lattice defects in $UO_2$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 71, no. 2, pp. 314–319, 1978.

[274] R. A. Jackson, A. D. Murray, J. H. Harding, C. R. A. Catlow, “The calculation of defect parameters in $UO_2$” *Philosophical Magazine A*, vol. 53, no. 1, pp. 27–50, 1986.

[275] I. Farnan, H. Cho, W. J. Weber, “Quantification of actinide α-radiation damage in minerals and ceramics” *Nature*, vol. 445, no. 7124, pp. 190–193, 2007.

[276] S. Anthonysamy, K. Nagarajan, P. R. V. Rao, “Studies on the oxygen potentials of $(U_yTh_{1-y})O_{2+x}$ solid solutions” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 247, pp. 273–276, 1997.

[277] P. Baron, G. Bernier, X. Hérès, C. Hill, C. Sorel, “Procédé de récupération sélective de l’américium à partir d’une phase aqueuse nitrique,” Brevet FR200900552392012.

[278] C. Rostaing, C. Poinssot, D. Warin, P. Baron, B. Lorrain, “Development and Validation of the EXAm Separation Process for Single Am Recycling” *Procedia Chemistry*, vol. 7, pp. 367–373, 2012.

[279] J. D. Nicholas, L. C. De Jonghe, “Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide” *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 19–20, pp. 1187–1194, 2007.

[280] M. Nishina, K. Yoshida, T. Arima, Y. Inagaki, K. Idemitsu, I. Sato, “Molecular dynamics study on grain boundary diffusion of actinides and oxygen in oxide fuels” *Prog. Nucl. Sci. Technol*, vol. 2, pp. 95–100, 2011.

[281] R. Yuda, K. Une, “Effect of sintering atmosphere on the densification of $UO_2$-$Gd_2O_3$ compacts” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 178, no. 2–3, pp. 195–203, 1991.

[282] K. W. Song, K. Sik Kim, J. Ho Yang, K. Won Kang, Y. Ho Jung, “A mechanism for the sintered density decrease of $UO_2$–$Gd_2O_3$ pellets under an oxidizing atmosphere” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 288, no. 2–3, pp. 92–99, 2001.

[283] M. Durazzo, F. B. V. Oliveira, E. F. Urano de Carvalho, H. G. Riella, “Phase studies in the $UO_2$-$Gd_2O_3$ system” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 400, no. 3, pp. 183–188, 2010.

[284] M. Durazzo, A. M. Saliba-Silva, E. F. U. de Carvalho, H. G. Riella, “Remarks on the sintering behavior of $UO_2$-$Gd_2O_3$ fuel” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 405, no. 2, pp. 203–205, 2010.

[285] M. Durazzo, A. M. Saliba-Silva, E. F. Urano de Carvalho, H. G. Riella, “Sintering behavior of $UO_2$-$Gd_2O_3$ fuel: Pore formation mechanism” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 433, no. 1–3, pp. 334–340, 2013.

[286] W. Dörr, S. Hellmann, G. Mages, “Study of the formation of $UO_2$-$PuO_2$ solid solution by means of $UO_2$-$CeO_2$ simulate” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 140, no. 1, pp. 7–10, 1986.

[287] M. El-Sayed Ali, R. Lorenzelli, “Kinetics of initial stage of sintering of $UO_2$ and $UO_2$ with $Nd_2O_3$ addition” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 87, no. 1, pp. 90–96, 1979.

[288] T. Delahaye, F. Lebreton, D. Prieur, P. Coste, M. Bataille, “Method for Preparing a Dense Nuclear Fuel Containing at Least One Minor Actinide,” Brevet WO2013076083 (A1)2013.

[289] “Collaborative Project for a European Sodium Fast Reactor.” [En ligne]. Disponible : http://www.cp-esfr.eu/. [Consulté le 22/04/2014].

[290] V. S. Bakunov, E. S. Lukin, “Particularities of the technology for producing high-density technical ceramics. Activity of oxide powders during sintering” *Glass. Ceram.*, vol. 65, pp. 402–406, 2008.

[291] H. Matzke, “Radiation enhanced diffusion in $UO_2$ and (U, Pu)$O_2$” *Radiation Effects*, vol. 75, no. 1–4, pp. 317–325, 1983.

[292] B. Kosog, H. S. La Pierre, M. A. Denecke, F. W. Heinemann, K. Meyer, “Oxidation state delineation via U $L_{III}$-edge XANES in a series of isostructural Uranium coordination complexes” *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 14, pp. 7940–7944, 2012.

[293] T. Fujino, N. Sato, K. Yamada, “A refined analysis of oxygen potential of $M_yU_{1-y}O_{2+x}$ (M = $M^{3+}$and $M^{2+}$) by lattice statistics based on the grand partition function and the Flory methods” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 223, no. 1, pp. 6–19, 1995.

[294] H. S. Kim, Y. K. Yoon, Y. W. Lee, “Defect structures of $U_{1-y}Er_yO_{2\pm x}$ solid solutions” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 226, no. 1–2, pp. 206–215, 1995.

[295] J.-G. Kim, Y.-K. Ha, S.-D. Park, K.-Y. Jee, W.-H. Kim, “Effect of a trivalent dopant, $Gd^{3+}$, on the oxidation of uranium dioxide” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 297, no. 3, pp. 327–331, 2001.

[296] S. C. Middleburgh et al., “Solution of trivalent cations into uranium dioxide” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 420, no. 1–3, pp. 258–261, 2012.

[297] A. G. Leyva, D. Vega, V. Trimarco, D. Marchi, “Homogeneity characterisation of sintered (U,Gd)$O_2$ pellets by X-ray diffraction” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 303, no. 1, pp. 29–33, 2002.

[298] D. J. Jones, J. Roziere, G. C. Allen, P. A. Tempest, “The structural determination of fluorite-type oxygen excess uranium oxides using EXAFS spectroscopy” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 84, no. 11, pp. 6075–6082, 1986.

[299] D. Taylor, *British Ceramic Transactions*, vol. 83, p. 32, 1984.

[300] Y. Yun, D. Legut, P. M. Oppeneer, “Phonon spectrum, thermal expansion and heat capacity of $UO_2$ from first-principles” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 426, no. 1–3, pp. 109–114, 2012.

[301] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4th ed. New York: Wiley, 1986.

[302] A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame, “Defect-induced Raman spectra in doped $CeO_2$” *Physical Review B*, vol. 50, no. 18, pp. 13297–13307, 1994.

[303] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber, “Raman and x-ray studies of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb” *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 4, pp. 2435–2441, 1994.

[304] C. Jégou, R. Caraballo, S. Peuget, D. Roudil, L. Desgranges, M. Magnin, “Raman spectroscopy characterization of actinide oxides $(U_{1-y}Pu_y)O_2$: Resistance to oxidation by the laser beam and examination of defects” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 405, no. 3, pp. 235–243, 2010.

[305] M. J. Sarsfield, R. J. Taylor, C. Puxley, H. M. Steele, “Raman spectroscopy of plutonium dioxide and related materials” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 427, no. 1–3, pp. 333–342, 2012.

[306] D. Horlait, N. Clavier, N. Dacheux, R. Cavalier, R. Podor, “Synthesis and characterization of $Th_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ mixed-oxides” *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 12, pp. 4017–4025, 2012.

[307] D. Manara, B. Renker, “Raman spectra of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 321, no. 2–3, pp. 233–237, 2003.

[308] M. Razdan, D. W. Shoesmith, “Influence of Trivalent-Dopants on the Structural and Electrochemical Properties of Uranium Dioxide ($UO_2$)” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, no. 3, pp. H105–H113, 2014.

[309] L. Desgranges, G. Baldinozzi, P. Simon, G. Guimbretière, A. Canizares, “Raman spectrum of $U_4O_9$: a new interpretation of damage lines in UO2” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, no. 3, pp. 455–458, 2012.

[310] R. E. Sykora, P. E. Raison, R. G. Haire, “Self-irradiation induced structural changes in the transplutonium pyrochlores $An_2Zr_2O_7$ (An=Am, Cf)” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, no. 2, pp. 578–583, 2005.

[311] T. L. Markin, R. S. Street, E. C. Crouch, “The uranium-cerium-oxygen ternary phase diagram” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 32, no. 1, pp. 59–75, 1970.

[312] T. Truphémus, “Étude des équilibres de phases en fonction de la température dans le système $UO_2$-$PuO_2$-$Pu_2O_3$ pour les céramiques nucléaires aux fortes teneurs en plutonium,” Aix Marseille Université, 2013.

[313] K. Nakajima, Y. Arai, “Investigation of vaporization behavior of hyper-stoichiometric uranium dioxide by Knudsen effusion mass spectrometry” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 317, no. 2–3, pp. 243–251, 2003.

[314] P. Gotcu-Freis, J.-Y. Colle, J.-P. Hiernaut, R. J. M. Konings, “(Solid + gas) equilibrium studies for neptunium dioxide” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 43, no. 3, pp. 492–498, 2011.

[315] P. Gotcu-Freis, J.-Y. Colle, J.-P. Hiernaut, R. J. M. Konings, “The vaporisation behaviour of americium dioxide by use of mass spectrometry” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 409, no. 3, pp. 194–198, 2011.

[316] P. Gotcu-Freis, J.-Y. Colle, J.-P. Hiernaut, F. Naisse, C. Guéneau, R. J. M. Konings, “Mass spectrometric studies of the vapour phase in the (Pu + O) system” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 43, no. 8, pp. 1164–1173, 2011.

[317] P. Gotcu-Freis, J.-Y. Colle, J.-P. Hiernaut, O. Beneš, C. Guéneau, R. J. M. Konings, “A mass spectrometric investigation of the vaporisation behaviour in the (U + Pu + O) system” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 71, pp. 212–220, 2014.

[318] H. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2007.

[319] B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, “The Thermo-Calc databank system” *Calphad*, vol. 9, no. 2, pp. 153–190, 1985.

[320] C. Guéneau et al., “FUELBASE: a thermodynamic database for advanced nuclear fuels.” [En ligne]. Disponible : http://www.calphad.org/awards/2008-Best-Poster.pdf. [Consulté le 01/12/2014].

[321] “SGTE Substances Database,” 2014. [En ligne]. Disponible : http://www.sgte.org/. [Consulté le 01/12/2014].

[322] R. C. Ewing, W. J. Weber, “Actinide Waste Forms and Radiation Effects,” dans : *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, New-York: Springer, 2011, pp. 3813–3887.

[323] F. Garrido, L. Vincent, L. Nowicki, G. Sattonnay, L. Thomé, “Radiation stability of fluorite-type nuclear oxides” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, no. 12–13, pp. 2842–2847, 2008.

[324] K. E. Sickafus, J. A. Valdez, J. R. Williams, R. W. Grimes, H. T. Hawkins, “Radiation induced amorphization resistance in $A_2O_3$–$BO_2$ oxides” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 191, no. 1–4, pp. 549–558, 2002.

[325] M. Chollet et al., “New insights into the phase transformations in the U-Np-O system: An oxidation study,” dans : *American Nuclear Society 2013 Annual Meeting*, Atlanta, USA, June 16-20.

[326] H. Kinoshita et al., “Thermodynamic modelling and phase stability assessment of $MO_{2-x}$ oxides with a fluorite structure” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 35, no. 5, pp. 719–731, 2003.

[327] L. Van Brutzel, E. Vincent-Aublant, J.-M. Delaye, “Large molecular dynamics simulations of collision cascades in single-crystal, bi-crystal, and poly-crystal $UO_2$” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, no. 18, pp. 3013–3016, 2009.

[328] X.-M. Bai, A. F. Voter, R. G. Hoagland, M. Nastasi, B. P. Uberuaga, “Efficient Annealing of Radiation Damage Near Grain Boundaries via Interstitial Emission” *Science*, vol. 327, no. 5973, pp. 1631–1634, 2010.

[329] G. Ackland, “Controlling Radiation Damage” *Science*, vol. 327, no. 5973, pp. 1587–1588, 2010.

[330] B. P. Uberuaga, D. A. Andersson, C. R. Stanek, “Defect behavior in oxides: Insights from modern atomistic simulation methods” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 17, no. 6, pp. 249–256, 2013.

[331] S. Ukai, M. Fujiwara, “Perspective of ODS alloys application in nuclear environments” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 307–311, Part 1, pp. 749–757, 2002.

[332] A. Misra, M. J. Demkowicz, X. Zhang, R. G. Hoagland, “The radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites” *JOM*, vol. 59, no. 9, pp. 62–65, 2007.

[333] J.-P. Crocombette, “Ab initio energetics of some fission products (Kr, I, Cs, Sr and He) in uranium dioxide” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 305, no. 1, pp. 29–36, 2002.

[334] M. Freyss, N. Vergnet, T. Petit, “Ab initio modeling of the behavior of helium and xenon in actinide dioxide nuclear fuels” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 352, no. 1–3, pp. 144–150, 2006.

[335] Z. Talip et al., “Helium behaviour in stoichiometric and hyper-stoichiometric $UO_2$” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, no. 5, pp. 1265–1277, 2014.

[336] Z. Talip et al., “Thermal diffusion of helium in $^{238}$Pu-doped $UO_2$” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 445, no. 1–3, pp. 117–127, 2014.

[337] E. Maugeri et al., “Helium solubility and behaviour in uranium dioxide” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, no. 2, pp. 461–466, 2009.

[338] K. Nogita, K. Une, “Thermal recovery of radiation defects and microstructural change in irradiated $UO_2$ fuels” *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 30, no. 9, pp. 900–910, 1993.

[339] O. S. Vălu, D. Staicu, O. Beneš, R. J. M. Konings, P. Lajarge, “Heat capacity, thermal conductivity and thermal diffusivity of uranium–americium mixed oxides” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 614, pp. 144–150, 2014.

[340] A. Pieragnoli, “Influence de l’adjuvant de frittage $Cr_2O_3$ sur l’homogénéisation de la répartition en plutonium au sein d’une pastille MOX hétérogène,” Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.

[341] H. E. Swanson, E. Tatge, United States, *Standard X-ray diffraction powder patterns. Vol. I, Data for 54 inorganic substances*. Washington, D.C.: National Bureau of Standards, 1953.

[342] J. Rodríguez-Carvajal, “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, no. 1–2, pp. 55–69, 1993.

[343] A. Le Bail, “Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection” *Powder Diffraction*, vol. 20, no. 04, pp. 316–326, 2005.

[344] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, “Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from $Al_2O_3$” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 20, no. 2, pp. 79–83, 1987.

[345] G. K. Williamson, W. H. Hall, “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram” *Acta Metallurgica*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, 1953.

[346] A. Weibel, R. Bouchet, F. Boulc’, P. Knauth, “The Big Problem of Small Particles: A Comparison of Methods for Determination of Particle Size in Nanocrystalline Anatase Powders” *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 9, pp. 2378–2385, 2005.

[347] P. Pourghahramani, E. Forssberg, “Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 79, no. 2, pp. 106–119, 2006.

[348] Z. Shao et al., “Evidence of ferroelectricity in metastable $Sm_2Ti_2O_7$ thin film” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 19, pp. 9806–9812, 2012.

[349] L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxena, “Thermal Expansion of Periclase (MgO) and Tungsten (W) to Melting Temperatures” *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 24, no. 8, pp. 547–550, 1997.

[350] K. Wang, R. R. Reeber, “The role of defects on thermophysical properties: Thermal expansion of V, Nb, Ta, Mo and W” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 23, no. 3, pp. 101–137, 1998.

[351] G. S. Pawley, “Unit-cell refinement from powder diffraction scans” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 14, no. 6, pp. 357–361, 1981.

[352] R. W. Cheary, A. Coelho, “A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 25, no. 2, pp. 109–121, 1992.

[353] P. a. M. Dirac, “The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. 114, no. 767, pp. 243–265, 1927.

[354] J. Orear, E. Fermi, A. H. Rosenfeld, Schluter, *Nuclear physics: a course given by Enrico Fermi at the University of Chicago*. Chicago: University of Chicago Press, 1974.

[355] M. Newville, “IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 8, no. 2, pp. 322–324, 2001.

[356] B. Ravel, M. Newville, “ATHENA , ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 12, no. 4, pp. 537–541, 2005.

[357] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, “Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure” *Physical Review B*, vol. 58, no. 12, pp. 7565–7576, 1998.

[358] D. Horlait, R. Caraballo, F. Lebreton, C. Jégou, P. Roussel, T. Delahaye, “Self-irradiation and oxidation effects on americium sesquioxide and Raman spectroscopy studies of americium oxides” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 217, pp. 159–168, 2014.

[359] C. Jégou et al., “Oxidizing dissolution of spent MOX47 fuel subjected to water radiolysis: Solution chemistry and surface characterization by Raman spectroscopy” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 399, no. 1, pp. 68–80, 2010.

[360] J.-P. Hiernaut, J.-Y. Colle, R. Pflieger-Cuvellier, J. Jonnet, J. Somers, C. Ronchi, “A Knudsen cell-mass spectrometer facility to investigate oxidation and vaporisation processes in nuclear fuel” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 344, no. 1–3, pp. 246–253, 2005.

[361] J.-Y. Colle, D. Freis, O. Beneš, R. J. M. Konings, “Knudsen Effusion Mass Spectrometry of Nuclear Materials: Applications and Developments” *ECS Transactions*, vol. 46, no. 1, pp. 23–38, 2013.

[362] J.-Y. Colle et al., “A mass spectrometry method for quantitative and kinetic analysis of gas release from nuclear materials and its application to helium desorption from $UO_2$ and fission gas release from irradiated fuel” *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 51, no. 5, pp. 700–711, 2014.

[363] A. L. Smith, J.-Y. Colle, O. Beneš, A. Kovács, P. E. Raison, R. J. M. Konings, “Mass spectrometric study of the vaporization behaviour of α-$Na_2NpO_4$: Thermodynamic investigation of the enthalpy of formation” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 60, pp. 132–141, 2013.

[364] J. Drowart, P. Goldfinger, “Investigation of inorganic systems at high temperature by mass spectrometry” *Angewandte Chemie Int. Ed. in Eng.*, vol. 6, no. 7, pp. 581–596, 1967.

[365] J. L. Margrave, *The characterization of high-temperature vapors*. Wiley, 1967.

[366] R. R. Hultgren, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*. Wiley, 1963.

[367] T. Wiss, H. Thiele, A. Janssen, D. Papaioannou, V. V. Rondinella, R. J. M. Konings, “Recent results of microstructural characterization of irradiated Light water reactor fuels using scanning and transmission electron microscopy” *JOM*, vol. 64, no. 12, pp. 1390–1395, 2012.

# TABLE DES MATIÈRES

**SOMMAIRE** ..... **9**

**INTRODUCTION** ..... **13**

**CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE** ..... **19**

**1. Préambule sur le cycle du combustible nucléaire** ..... **19**

1.1. Le combustible nucléaire ..... 19

1.2. Retraitement des combustibles usés ..... 20

1.3. La séparation-transmutation ..... 21
1.3.1. La transmutation en mode homogène ..... 21
1.3.2. La transmutation en mode hétérogène en matrices inertes ..... 22
1.3.3. La transmutation en mode hétérogène en CCAM ..... 22

1.4. Conclusion ..... 24

**2. Oxydes d'uranium et d'américium : aspects thermodynamiques** ..... **25**

2.1. Diagrammes de phase ..... 25
2.1.1. Système U-O ..... 25
2.1.1.1. $UO_{2\pm\delta}$ ..... 25
2.1.1.2. $U_4O_{9-\delta}$ ..... 26
2.1.1.3. $U_3O_8$ ..... 26
2.1.1.4. $UO_3$ ..... 27
2.1.1.5. $U_3O_{7\pm\delta}$ (composé métastable) ..... 27
2.1.2. Système Am-O ..... 27
2.1.2.1. $AmO_{2-\delta}$ ..... 28
2.1.2.2. $Am_2O_{3+\delta}$ ..... 28
2.1.2.2.1 $Am_2O_3$ de type C et $AmO_{1,62}$ ..... 28
2.1.2.2.2 $Am_2O_3$ de type A ..... 29
2.1.2.2.3 $Am_2O_{3+\delta}$ de type B ..... 29
2.1.3. Système U-Am ..... 29
2.1.4. Système ternaire U-Am-O ..... 30
2.1.4.1. Degrés d'oxydation des cations ..... 30
2.1.4.2. Stabilité des solutions solides et existence d'une lacune de miscibilité ..... 31

2.2. Potentiels d'oxygène ..... 32
2.2.1. Définition ..... 32
2.2.2. Oxydes simples d'uranium et d'américium ..... 32
2.2.3. Oxydes mixtes d'uranium-américium ..... 34

2.3. Conclusion ..... 35

**3. Oxydes d'uranium et d'américium : caractéristiques structurales** ..... **36**

3.1. Oxydes simples d'uranium et d'américium ..... 36
3.1.1. Description structurale d'$UO_2$ et d'$AmO_2$ ..... 36

3.1.2. Oxydes sous-stœchiométriques d'américium ($Am_2O_3$, $AmO_{1,62}$) ... 38
3.1.3. Oxydes sur-stœchiométriques d'uranium ($U_4O_9$, $U_3O_7$ et $U_3O_8$) ... 39
3.1.3.1. Phases $U_4O_9$ ... 39
3.1.3.2. Phase $U_3O_7$ ... 41
3.1.3.3. Phases $U_3O_8$ ... 41
3.1.3.4. Trioxyde d'uranium $UO_3$ ... 41
3.1.4. Paramètres de maille des phases d'intérêt ... 41
3.1.4.1. Valeurs de référence à température ambiante ... 41
3.1.4.2. Coefficients de dilatation thermique ... 42

3.2. Oxydes mixtes d'uranium-américium ... 44
3.2.1. Structures cristallines ... 44
3.2.2. Paramètres de maille ... 44

3.3. Conclusion ... 45

**4. Synthèse et densification des composés ... 47**

4.1. Généralités sur le frittage [215,216] ... 47
4.1.1. Définition ... 47
4.1.2. Déroulement et mécanismes du frittage ... 48

4.2. Frittage des oxydes simples d'uranium et d'américium ... 49
4.2.1. Oxydes d'uranium ... 49
4.2.2. Oxydes d'américium ... 50

4.3. Procédés utilisés pour le frittage des oxydes mixtes d'uranium-américium ... 50
4.3.1. Double co-broyage (type MIMAS) ... 50
4.3.1.1. Principe ... 50
4.3.1.2. Frittage réactif en conditions sur-stœchiométriques ... 51
4.3.1.3. Frittage réactif en conditions réductrices à haute température ... 52
4.3.1.4. Conclusions sur le procédé de co-broyage / frittage réactif ... 53
4.3.2. Composés à microstructure optimisée ... 53

4.4. Procédés alternatifs/innovants ... 55
4.4.1. Procédé INRAM (sol-gel/infiltration) ... 55
4.4.2. Co-conversion oxalique ... 55
4.4.3. Procédé CRMP : pastillage de microsphères poreuses d'actinides ... 56

4.5. Conclusion ... 56

**5. Effets de l'auto-irradiation α dans les composés ... 57**

5.1. Effets de l'(auto-)irradiation α dans les oxydes d'actinides ... 57
5.1.1. Phénomènes et endommagements associés à la désintégration α [253] ... 57
5.1.2. Effets de l'(auto-)irradiation α ... 59
5.1.3. Gonflement sous (auto-)irradiation α ... 60

5.2. Auto-irradiation α dans les oxydes d'américium ... 61
5.2.1. Dioxydes d'américium ... 61
5.2.2. Sesquioxyde d'américium ... 63

5.3. Auto-irradiation dans les oxydes mixtes d'uranium-américium ... 63
5.3.1. Modifications structurales ... 63
5.3.2. Conséquences à l'échelle macroscopique ... 63

5.4. Conclusion ... 64

**6. Conclusion du Chapitre I ..... 65**

**CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET DENSIFICATION DES COMPOSÉS ..... 69**

**1. Caractérisation des précurseurs ..... 69**

1.1. Précurseurs $UO_{2+\delta}$ ..... 69
1.1.1. Compositions et impuretés ..... 69
1.1.2. Aspects structuraux ..... 70
1.1.3. Morphologies ..... 71

1.2. Précurseurs $AmO_{2-\delta}$ ..... 72
1.2.1. Composition et impuretés ..... 73
1.2.2. Aspects structuraux ..... 74
1.2.3. Morphologies ..... 75

1.3. Conclusion ..... 76

**2. Formation de la solution solide ..... 77**

2.1. Conditions expérimentales ..... 77

2.2. Comportement du composé $AmO_{2-\delta}$ en conditions réductrices ..... 78
2.2.1. Transformations de phase ..... 78
2.2.1.1. Transformations à 550-650 K ..... 79
2.2.1.2. Transformations à 1200-1300 K ..... 79
2.2.2. Coefficient de dilatation thermique ..... 80
2.2.3. Conclusion ..... 81

2.3. Formation de la solution solide sous atmosphère réductrice ..... 81
2.3.1. Transformations de phase ..... 82
2.3.2. Évolution des paramètres de maille ..... 83
2.3.3. Conclusions sur les mécanismes de formation de la solution solide ..... 84

2.4. Influence de l'atmosphère sur la formation de la solution solide ..... 84
2.4.1. Résultats obtenus sous He ..... 84
2.4.2. Comparaisons des cycles sous He-$H_2$ (5 %mol) et He ..... 86
2.4.3. Résultats obtenus en température sous He avec plateau réducteur ..... 86

2.5. Conclusion ..... 88

**3. Densification des composés ..... 89**

3.1. Densification par frittage réactif ..... 89
3.1.1. Suivi dilatométrique du frittage réactif d'$UO_2$-$AmO_2$ (15 %mol) ..... 89
3.1.2. Mécanismes de frittage réactif d'$UO_2$-$AmO_2$ ..... 90
3.1.2.1. Début du frittage et premier ralentissement : 1000-1400 K ..... 90
3.1.2.2. Seconde accélération de la densification : 1400-1700 K ..... 90
3.1.2.3. Vitesse de densification maximale et fin du frittage : 1700-2000 K ..... 91
3.1.3. Conclusions sur le frittage réactif ..... 91

3.2. Densification par frittage conventionnel ..... 92
3.2.1. Présentation du procédé UMACS ..... 92
3.2.2. Étude dilatométrique ..... 93

3.3. Conclusion ..... 94

**4. Synthèse de composés pour la suite de l'étude ..... 96**

4.1. Procédé et conditions employés ..... 96

4.2. Caractérisation des composés ..... 97
4.2.1. Composition ..... 97
4.2.2. Densités ..... 97
4.2.3. Structure et paramètres de maille ..... 99

4.3. Conclusion ..... 100

**5. Conclusion du Chapitre II ..... 101**

**CHAPITRE III : CARACTÉRISATION STRUCTURALE EN CONDITIONS AMBIANTES ..... 105**

**1. Évolution structurale des composés en conditions ambiantes ..... 105**

1.1. Conditions expérimentales ..... 105

1.2. Résultats du suivi DRX ..... 106
1.2.1. Évolution des diffractogrammes ..... 106
1.2.1.1. Teneurs Am/(U+Am) de 7,5 et 15 %mol ..... 106
1.2.1.2. Teneurs Am/(U+Am) de 30, 40 et 50 %mol ..... 107
1.2.1.3. Teneurs Am/(U+Am) de 60 et 70%mol ..... 108
1.2.2. Paramètres de maille ..... 109
1.2.2.1. Teneurs Am/(U+Am) de 7,5 à 50 %mol ..... 110
1.2.2.2. Teneurs Am/(U+Am) supérieures à 50 %mol ..... 112

1.3. Oxydation des échantillons ..... 114

1.4. Coexistence de plusieurs phases ..... 116

1.5. Conclusion ..... 117

**2. Répartition des charges cationiques par XANES ..... 118**

2.1. Échantillons concernés ..... 118

2.2. Résultats ..... 118
2.2.1. Seuil Am $L_{III}$ ..... 118
2.2.2. Seuil U $L_{III}$ ..... 119
2.2.3. Détermination des degrés d'oxydations des cations ..... 122

2.3. Schéma de répartition de charges dans les composés ..... 124

2.4. Conclusion ..... 125

**3. Structure locale par EXAFS ..... 126**

3.1. Conditions expérimentales et échantillons ..... 126

3.2. Affinements des spectres EXAFS ..... 127
3.2.1. Spectres au seuil Am $L_{III}$ ..... 127
3.2.2. Spectres au seuil U $L_{II}$ ..... 128
3.2.3. Distances interatomiques ..... 132
3.2.3.1. Seuil Am $L_{III}$ ..... 132
3.2.3.2. Seuil U $L_{II}$ ..... 132
3.2.4. Désordres et distorsions structuraux ..... 133

3.2.4.1. Seuil Am $L_{III}$ ..... 133
3.2.4.2. Seuil U $L_{II}$ ..... 133
3.2.4.3. Comparaison Am $L_{III}$/U $L_{II}$ ..... 133

3.3. Étude complémentaire par spectroscopie Raman ..... 134
3.3.1. Composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ ..... 134
3.3.2. Composé $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$ ..... 135

3.4. Distorsions du sous-réseau d'oxygène ..... 137

**4. Conclusion du Chapitre III ..... 139**

**CHAPITRE IV : STABILITÉ DES COMPOSÉS EN TEMPÉRATURE ..... 143**

**1. Stabilité structurale en température par DRX-HT ..... 143**

1.1. Conditions expérimentales ..... 144
1.1.1. Cycles thermiques et enregistrement des diagrammes de DRX ..... 144
1.1.2. Recuit initial des échantillons ..... 144

1.2. Recherche d'une lacune de miscibilité ..... 146
1.2.1. Évolution des diffractogrammes au cours du refroidissement ..... 146
1.2.2. Particularités de l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 70 %mol ..... 149
1.2.3. Affinements des diffractogrammes ..... 150
1.2.4. Étude complémentaire sur $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2-\delta}$ ..... 154

1.3. Stabilité des phases $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ étudiées ..... 155
1.3.1. Teneur Am/(U+Am) de 60 %mol ..... 156
1.3.2. Teneur Am/(U+Am) de 50 %mol ..... 156
1.3.3. Teneur Am/(U+Am) de 70 %mol ..... 156

1.4. Conclusion ..... 157

**2. Pressions de vapeur à haute température ..... 158**

2.1. Contexte ..... 158

2.2. Ionisation et dissociation ..... 159

2.3. Pression partielles et composition de la phase gazeuse ..... 160
2.3.1. Pressions mesurées ..... 160
2.3.2. Composition de la phase gazeuse ..... 162

2.4. Conclusion ..... 163

**3. Comparaison des données au modèle thermodynamique ..... 164**

3.1. Présentation du modèle thermodynamique utilisé ..... 164
3.1.1. Principe de la méthode ..... 164
3.1.1.1. La méthode *Calphad* [318] ..... 164
3.1.1.2. Modèle en sous-réseau ..... 165
3.1.1.3. Expression de l'enthalpie libre des phases solides ..... 165
3.1.1.4. Méthodologie pour les systèmes ternaires ..... 166
3.1.2. Modélisation par extrapolation des diagrammes binaires ..... 167
3.1.2.1. Modèles des systèmes binaires pris en compte ..... 167
3.1.2.2. Diagramme de phase ternaire U-Am-O ..... 168

3.1.3. Ajustement du modèle thermodynamique ... 169
3.1.3.1. Hypothèses de départ et donnes expérimentales ... 169
3.1.3.2. Modèle obtenu après ajustement ... 170

3.2. Comparaison du modèle aux données expérimentales ... 174
3.2.1. Répartition des charges et structure locale ... 174
3.2.2. Stabilité structurale par DRXHT ... 175
3.2.3. Mesures de pressions de vapeur en cellule de Knudsen ... 176
3.2.3.1. Calcul de la composition de vaporisation congruente ... 176
3.2.3.2. Pressions et composition de la phase vapeur ... 178

3.3. Conclusion ... 180

**4. Conclusion du Chapitre IV ... 181**

**CHAPITRE V : EFFETS DE L'AUTO-IRRADIATION ... 185**

**1. Évolution de l'ordre à longue distance ... 185**

1.1. Contexte et échantillons ... 185

1.2. Paramètres de maille ... 186
1.2.1. Ajustement des courbes ... 187
1.2.2. Gonflement structural ... 188

1.3. Profil des pics de diffraction ... 189
1.3.1. Taille des domaines de cohérence ... 190
1.3.2. Taux de microcontraintes ... 190

1.4. Conclusion ... 191

**2. Étude structurale d'échantillons vieillis ... 193**

2.1. Échantillons concernés ... 193

2.2. Caractérisations structurales ... 194
2.2.1. DRX ... 194
2.2.2. XANES ... 196
2.2.2.1. Seuils Am et U $L_{III}$ ... 196
2.2.2.2. Seuil Np $L_{II}$ ... 198
2.2.3. EXAFS ... 199
2.2.3.1. Distances interatomiques ... 202
2.2.3.2. Désordre structural ... 202

2.3. Effets de l'auto-irradiation à l'échelle locale et à longue distance ... 204
2.3.1. Résistance de la structure de type fluorine ... 204
2.3.2. Comparaison des effets à l'échelle locale et à longue distance ... 204

2.4. Conclusion ... 205

**3. Comportement de l'hélium et défauts structuraux par MET ... 207**

3.1. Étude par MET de composés vieillis ... 207
3.1.1. Conditions expérimentales et échantillons ... 207
3.1.2. Observations au MET ... 207

3.2. Relâchement de l'hélium ... 209

3.2.1. Protocole expérimental ..... 209
3.2.2. Résultats ..... 210
3.3. Étude MET des composés après recuit ..... 211
3.4. Conclusion ..... 213
**4. Conclusion du Chapitre V ..... 214**
**CONCLUSION GÉNÉRALE ..... 219**
**ANNEXE I : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ..... 227**
**1. Fabrication des échantillons ..... 227**
1.1. Préparation des précurseurs et pressage ..... 227
1.2. Dilatométrie ..... 227
1.3. Frittage en four ..... 228
1.4. Métrologie des pastilles ..... 228
**2. Caractérisations ..... 229**
2.1. Granulométrie et mesures de surface spécifique par méthode B.E.T. ..... 229
2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) ..... 230
2.3. Diffraction des rayons X à température ambiante (DRX) ..... 230
2.3.1. Équipement et conditions de mesures ..... 230
2.3.2. Traitement des diagrammes de DRX ..... 230
2.4. Diffraction des rayons X à haute température (DRX-HT) ..... 231
2.4.1. Équipement ..... 231
2.4.2. Échantillons et procédure ..... 232
2.4.3. Affinement des diagrammes ..... 232
2.5. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) ..... 233
2.5.1. Principe ..... 233
2.5.2. Conditions de mesure ..... 235
2.5.3. Traitement des données ..... 236
2.6. Spectroscopie Raman ..... 237
2.7. Mesures de pressions de vapeur en cellule de Knudsen ..... 237
2.7.1. Principe et montage expérimental ..... 237
2.7.2. Calcul de la pression de vapeur [316,363] ..... 238
2.7.3. Déroulement des mesures ..... 239
2.8. Microscopie électronique en transmission (MET) ..... 239
**ANNEXE II : RATIOS O/M ET PARAMÈTRES DE MAILLE ..... 243**
**1. Cas des composés de teneur Am/(U+Am) de 15 %mol ..... 243**
**2. Autres teneurs en américium ..... 246**

**BIBLIOGRAPHIE ..... 249**

**TABLE DES MATIÈRES..... 269**

**TABLE DES ILLUSTRATIONS ..... 277**

**TABLE DES TABLEAUX..... 283**

# TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure I-1. Contributions à la radiotoxicité (exprimée en sievert par tonne initiale d'uranium) d'un combustible usé [1], à gauche, et inventaire radiotoxique de colis ultimes de déchets en fonction des composants incorporés, à droite [7]. ..... 20

Figure I-2. Diagrammes de phase U-O (à P = 1 atm) selon Guéneau *et al.* [62,63] sur l'ensemble de la gamme de compositions, à gauche, et centré sur le domaine d'intérêt de cette étude, à droite. ..... 25

Figure I-3. Diagrammes de phase Am-O (à P = 1 atm) selon Thiriet et Konings [111], à gauche, et Gotcu-Freis [112], à droite (A : $Am_2O_3$ de type A, C : $Am_2O_3$ de type C, C' : $AmO_{1,62}$, F, $F_1$ et $F_2$ : $AmO_{2-\delta}$)..... 27

Figure I-4. Diagramme de phase U-Am (à P = 1 atm) selon Kurata [138]. ..... 29

Figure I-5. Extrait du diagramme de phase ternaire U-Pu-O à 473 K selon Guéneau et al. [63] mettant en évidence la lacune de miscibilité « F1+F2 » ou « MOX1+MOX2 » (F ou MOX : phase fluorine, C : $Pu_2O_3$ de type C, Mét. : phase métallique), à gauche, et position de la lacune de miscibilité en fonction du ratio O/(U+Pu) et de la température [149,158,159], à droite. ..... 32

Figure I-6. Comparaison des données expérimentales de potentiels d'oxygène des composés $UO_{2\pm\delta}$ selon Guéneau et al. [62,63]. ..... 33

Figure I-7. Comparaison des potentiels d'oxygène des oxydes d'américium mesurés par Chikalla et Eyring [169] (en bleu), Casalta [54,55] (en vert) et Otobe *et al.* [116] (en rouge) aux données calculées d'après le modèle thermodynamique de Gotcu-Freis *et al.* [112] (en noir), à gauche, et comparaison des données de Chikalla et Eyring (en rouge) et de Casalta (en gris), selon Gotcu-Freis *et al.*, à droite. ..... 33

Figure I-8. Comparaison des potentiels d'oxygène de dioxydes d'actinides à 1600 K selon Guéneau [171]. ..... 34

Figure I-9. Potentiels d'oxygène du composé $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$ en fonction de la température, à gauche, et du ratio O/M, à droite, selon Bartscher et Sari [139]. Les symboles représentent les points expérimentaux, les lignes pointillées les régressions linéaires associées. ..... 34

Figure I-10. Motif d'une maille de structure de type fluorine $UO_2$ ou $AmO_2$. Les anions d'oxygène sont représentés en vert, les cations d'uranium ou d'américium en gris. ..... 36

Figure I-11. Représentation graphique du cluster 2:2:2 selon Willis [66], à gauche, et Govers [180], à droite. Les atomes d'uranium en position normale (4a) sont en bleu, les atomes d'oxygène en position normale (8c) en orange, les atomes d'oxygène déplacés en (32f) selon la direction <1 1 1> (ligne jaune) en jaune et les atomes oxygène déplacés en (48i) selon la direction <1 1 0> (ligne violette) en rose. ..... 38

Figure I-12. Représentation des cuboctaèdres d'oxygène selon Bevan *et al.* [188], à gauche, et Garrido *et al.* [107], à droite. Dans la représentation de gauche, les positions notées c représentent les anions à $z = 0$ et celles notées c' ceux à $z = \pm 0{,}38$. ..... 40

Figure I-13. Comparaison de la structure de type fluorine d'$UO_2$, à gauche, et d'un cuboctaèdre d'anions formé à partir de six antiprismes carrés de la structure β-$U_4O_9$ d'après Desgranges *et al.* [192]. Les cations d'uranium sont en gris, les anions d'oxygène en rouge et la position centrale du cuboctaèdre en jaune. ..... 40

Figure I-14. Évolution absolue des paramètres de maille des dioxydes des composés $UO_2$ et $AmO_2$ avec la température, à gauche, et évolutions relatives des paramètres de maille et volumes des composés $Am_2O_3$ de type A et $AmO_2$, à droite. Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes, les régressions polynomiales. (▬ : Martin [205] ; ◆,■ : Fahey *et al.* [204] ; □,◇ ,□,△,◇ : Minato *et al.* [210]). ..... 43

Figure I-15. Paramètres de maille des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ en fonction de la teneur en américium (les symboles pleins correspondent à des ratios O/M estimés proches de 2,00, la ligne en pointillés correspond à la loi de Vegard entre $UO_2$ et $AmO_2$) [29,60,61,142], à gauche, et en fonction du ratio O/M pour une teneur Am/(U+Am) égale à 15 %mol [29,33], à droite (la droite en pointillés correspond à la régression linéaire des points expérimentaux). ..... 45

Figure I-16. Description schématique des six mécanismes de frittage [216]. ..... 48

Figure I-17. Schéma de principe du procédé de co-broyage/frittage réactif utilisé pour la fabrication de pastilles denses d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. ..... 51

Figure I-18. Évolution de la densité des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ après frittage réactif en conditions sur-stœchiométriques (Ar-$O_2$ (45 ppm)) en fonction de la température de plateau de frittage pour plusieurs teneurs en américium, à gauche, et exemple d'évolution de profils de pastilles d'$U_{0,80}Am_{0,20}O_{2\pm\delta}$ déformées après des frittage sous Ar-$O_2$ (45 ppm) durant 4 h à différentes températures, à droite [32]. ..... 52

Figure I-19. Densités après frittage à haute température en conditions réductrices à 2023 K en fonction du potentiel d'oxygène et de la teneur en américium, à gauche, et micrographie optique d'un échantillon d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ fritté pendant 4 h à 2023 K sous un potentiel d'oxygène de -520 kJ·mol$^{-1}$, à droite [25,31]..... 53

Figure I-20. Schéma de principe du procédé de fabrication de pastilles d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ à porosité contrôlée [23,240]. ..... 54

Figure I-21.Micrographies optiques d'un échantillon à porosité contrôlée d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ fritté pendant 4 h à 2023 K sous un potentiel d'oxygène de -520 kJ·mol$^{-1}$ [25]. ..... 54

Figure I-22.Exemple (calculé avec SRIM-2003 [256]) de cascade de collisions provoquée par un noyau de recul (~100 keV) d'une désintégration α dans l'$UO_2$ (extrait de [253], page 467). Les sphères vertes représentent les atomes d'uranium, les bleues, les atomes d'oxygène. La taille de la sphère représente, l'énergie transmise lors de la collision. Le cube rouge représente le volume approximatif occupé par huit mailles de type fluorine d'$UO_2$..... 58

Figure I-23. Évolution absolue, à gauche, et relative, à droite, avec le temps du paramètre de maille du composé $AmO_2$ sous les effets de l'auto-irradiation selon Chikalla et Eyring [120], Hurtgen et Fuger [124], Prieur *et al.* [28] et Belin *et al.* [170]. Les points représentent les données expérimentales et les lignes pointillées le résultat de la régression selon la Relation (9). ..... 62

Figure II-1. Diagramme de DRX sur poudre obtenue à partir du précurseur $UO_2$-Lot 2 et résultats d'affinement du diagramme..... 70

Figure II-2. Micrographies par MEB-FEG en mode électrons secondaires des précurseurs d'$UO_2$-Lot 1, à gauche, et $UO_2$-Lot 2, à droite..... 71

Figure II-3. Distributions en fréquence et cumulée de la taille des particules des précurseurs $UO_2$-Lot 1 et $UO_2$-Lot 2. ..... 72

Figure II-4. Diagramme de DRX sur poudre obtenu à partir du précurseur $AmO_2$-Lot 2 et résultats d'affinement du diagramme. Les astérisques indiquent les pics correspondant à l'or utilisé comme référence. ..... 74

Figure II-5. Micrographies par MEB-FEG en mode électrons secondaires des précurseurs $AmO_2$-Lot 1, à gauche, et $AmO_2$-Lot 2, à droite. ..... 75

Figure II-6. Distribution en fréquence et cumulée de la taille des particules des précurseurs $AmO_2$-Lot 1 et $AmO_2$-Lot 2. ..... 76

Figure II-7. Carte d'iso-intensité issue des diagrammes de DRX sur poudre obtenus pour $AmO_{2-\delta}$ en température sous atmosphère réductrice d'He-$H_2$ (5 %mol)..... 78

Figure II-8. Extraits des diagrammes de DRX sur poudre mettant en évidence la transition de la phase $AmO_{2-\delta}$ vers la phase $Am_2O_{3+\delta}$ de type C avec l'apparition des pics de surstructure (*), à gauche, et paramètres de maille correspondants (◆ : échantillon, □ : $AmO_2$ selon Fahey *et al.* [204]), à droite. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées. ..... 79

Figure II-9. Résultats d'affinement du diagramme de DRX sur poudre de l'échantillon d'oxyde d'américium à 1300 K sous He-$H_2$ (5 %mol). Les traits verticaux indiquent, respectivement du haut vers le bas, les positions calculées des pics des phases $Am_2O_3$ de type A (trigonale), $Am_2O_3$ de type C (cubique), $Am_2O_3$ de type B (monoclinique) et du molybdène (porte-échantillon). Dans l'encart, les flèches verticales indiquent la position des pics correspondant à la phase $Am_2O_{3+\delta}$ de type B (*C*2/*m*). ..... 80

Figure II-10. Paramètres de maille *a* et *c* de la phase $Am_2O_3$ de type A déterminés en fonction de la température lors du refroidissement par DRX-HT et comparés aux valeurs de Minato et al. [210], à gauche, et des coefficients de dilatation thermiques, à droite..... 80

Figure II-11. Comparaison du cycle thermique de l'étude de la formation de la solution solide sous He-$H_2$ (5 %mol) et hélium par DRX-HT à celui de référence pour le frittage d'$UO_2$-$AmO_2$ [23,28,31]. ..... 81

Figure II-12. Carte d'iso-intensité des diagrammes de DRX sur poudre d'un mélange $UO_{2+\delta}$/$AmO_{2-\delta}$ (15 %mol) au cours du cycle thermique sous He-$H_2$ (5 %mol). Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées. ..... 82

Figure II-13. Évolution des paramètres de maille des phases $UO_{2+\delta}$, $AmO_{2-\delta}$/C-$Am_2O_{3+\delta}$ et $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ au cours de la montée en température..... 83

Figure II-14. Comparaison des paramètres de maille de la phase $UO_{2+\delta}$ au cours de la montée en température aux données de la littérature pour les phases $UO_{2+\delta}$ et $U_4O_9$ [67,83,206]. ..... 83

Figure II-15. Extraits des diagrammes de DRX sur poudre obtenus lors du cycle thermique réalisé entièrement sous hélium. Les pics entre 27,5 et 28,5° 2θ sont les pics principaux des phases de structures de type fluorine, celui proche de 30,5° 2θ correspond au pic principal de la phase $Am_2O_3$ de type A. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées. ..... 85

Figure II-16. Cycles thermiques utilisés lors des trois suivis de formation de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ par DRX-HT. ..... 86

Figure II-17. Extraits des diagrammes de DRX sur poudre obtenus lors du cycle thermique sous hélium après plateau sous He-$H_2$ (5 %mol) à 1373 et 1473 K. Les pics entre 27,5 et 28,5° 2θ sont les pics principaux des phases de type fluorine (*Fm*-3*m*), celui à 30,6° 2θ le pic principal de la phase $Am_2O_3$ de type A (*P*-3*m*1). Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha2}$ et du fond continu ont été retirées. ..... 87

Figure II-18. Diagrammes de DRX sur poudre des produits finaux obtenus pour chaque expérience. Les astérisques indiquent les pics de diffraction correspondant au molybdène (porte-échantillon). Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha2}$ et du fond continu ont été retirées. ..... 88

Figure II-19. Retrait linéaire à 3 K·min$^{-1}$ sous Ar-$H_2$ (4 %mol) de pastilles d'$UO_{2+\delta}$ (—) et d'un mélange co-broyé d'$UO_{2+\delta}$-$AmO_{2-\delta}$ (15 %mol) (—), à gauche, et vitesses de retrait associées, à droite. ..... 89

Figure II-20. Schéma de principe du procédé UMACS. ..... 92

Figure II-21. Distribution en fréquence et cumulée de la taille des particules de la poudre de $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ préparée selon le procédé UMACS. ..... 93

Figure II-22. Retraits linéaires à 3 K·min$^{-1}$ sous Ar-$H_2$ (4 %mol) de pastilles d'$UO_{2+\delta}$ (—) et d'$U_{0,85}Am_{0,15}O_{2+\delta}$ préparé selon le procédé UMACS (—), à gauche, et vitesses de retrait associées, à droite. ..... 94

Figure II-23. Suivis de la densification à 3 K·min$^{-1}$ sous Ar-$H_2$ (4 %mol) de pastilles de $UO_{2+\delta}$ (—), d'un mélange co-broyé de $UO_{2+\delta}$-$AmO_{2-\delta}$ (15 %mol) (—) et de $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2+\delta}$ préparé selon le procédé UMACS (—). ..... 95

Figure II-24. Comparaison des densités obtenues pour des pastilles d'$UO_2$ (◇) et d'$U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ par frittage réactif (△) et suivant le procédé UMACS (□■). Les symboles vides correspondent à des frittages à 2023 K sous un potentiel d'oxygène de -570 kJ·mol$^{-1}$, les symboles pleins à des frittages à 1873 K sous un potentiel d'oxygène de -450 kJ·mol$^{-1}$. ..... 98

Figure II-25. Diagrammes de DRX sur poudres des composés de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (—), 15 (—), 30 (—), 40 (—), 50 (—), 60 (—) et 70 (—) %mol. Les pics marqués d'un astérisque correspondent à ceux de l'or utilisé comme référence. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha2}$ et du fond continu ont été retirées. ..... 99

Figure III-1. Extraits des diagrammes de DRX sur poudres des échantillons ayant des teneurs Am/(U+Am) de 7,5 %mol, à gauche, et 15 %mol, à droite, respectivement centrés sur les pics (5 3 1) et (3 1 1) de la structure de type fluorine, enregistrés en conditions ambiantes après un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha2}$ et du fond continu ont été retirées. ..... 107

Figure III-2. Extraits des diagrammes de DRX sur poudres des échantillons ayant des teneurs Am/(U+Am) de 30 %mol, en haut à gauche, 40 %mol, en haut à droite, et 50 %mol, en bas, centré sur les pics (2 2 0) de la structure de type fluorine enregistrés en conditions ambiantes après un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha2}$ et du fond continu ont été retirées. ..... 108

Figure III-3. Extraits des diagrammes de DRX sur poudres des échantillons ayant des teneurs Am/(U+Am) de 60 %mol, à gauche, et 70 %mol, à droite, respectivement centrés sur les pics (3 1 1) et (2 2 0) de la structure de type fluorine, enregistrés en conditions ambiantes après un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha2}$ et du fond continu ont été retirées. ..... 109

Figure III-4. Évolutions en conditions ambiantes des paramètres de maille des composés $U_{1-x}AmxO_{2\pm\delta}$ obtenus par affinement des diagrammes de DRX sur poudre, à gauche, et de la contraction structurale durant les premiers jours de suivi (calculés à partir des paramètres de maille « initiaux » reportés dans le Tableau III-1), à droite, pour des teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (□), 15 (○), 30 (△), 40 (▽) et 50 %mol (◇). ..... 110

Figure III-5. Comparaison des données expérimentales (symboles) et ajustées (ligne) de paramètres de maille des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ en fonction du temps pour des teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (—□) 15 (—○), 30 (—△), 40 (—▽) et 50 %mol (—◇). ..... 111

Figure III-6. Évolution durant les premiers jours de suivi par DRX sur poudre des paramètres de maille des phases F1 (□), F2 (○) et F3 (△) des échantillons présentant des teneurs Am/(U+Am) de 60 %mol, à gauche, et 70 %mol, à droite. ..... 112

Figure III-7. Comparaison des données expérimentales (▷) et ajustées (—) de paramètres de maille de la phase F1 dans l'échantillon présentant une teneur Am/(U+Am) de 70 %mol. ..... 113

Figure III-8. Comparaison des données expérimentales (symboles) et ajustées (ligne) de paramètres de maille des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ (phases F3) en fonction du temps pour des teneurs Am/(U+Am) de 60 (◁—) et 70 %mol (▷—). ..... 114

Figure III-9. Comparaison des paramètres de maille initiaux des phases réduites $a0$ (symboles vides) et oxydées $ai$ (symboles pleins) des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ suivis par DRX sur poudre. ..... 115

Figure III-10. Spectres XANES des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol (de haut en bas) au seuil Am $L_{III}$, à gauche, et dérivées secondes associées, à droite. ..... 120

Figure III-11. Spectres XANES des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol (de haut en bas) au seuil U $L_{III}$, à gauche, et dérivées secondes associées, à droite. ..... 121

Figure III-12. Résultats d'ajustement des spectres XANES des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol (respectivement, de haut en bas) par combinaisons linéaires des spectres des composés de référence aux seuils Am $L_{III}$, à gauche et U $L_{III}$, à droite. ..... 123

Figure III-13. Affinement des spectres EXAFS, à gauche, et des transformées de Fourier correspondantes, à droite, au seuil Am $L_{III}$ des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (—□), 40 (—▽) et 50 %mol (—◇). Les données en noir correspondent aux données expérimentales, les traits de couleur aux résultats obtenus par affinement. ..... 127

Figure III-14. Spectres EXAFS, à gauche, et transformées de Fourier correspondantes, à droite, au seuil U $L_{II}$ des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (—), 40 (—) et 50 %mol (—) comparés à ceux de composés de référence $UO_2$, $U_4O_9$ et $U_3O_8$. ..... 128

Figure III-15. Affinements des spectres EXAFS, à gauche, et des transformées de Fourier correspondantes, à droite, au seuil U $L_{II}$ des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (—□) et 50 %mol (—◇). Les données en noir correspondent aux données expérimentales, les traits de couleur aux résultats obtenus par affinement. ..... 130

Figure III-16. Ajustement du spectre EXAFS du composé de teneur Am/(U+Am) de 40 %mol, à gauche, et transformées de Fourier correspondantes, à droite, au seuil U $L_{II}$ par combinaison linéaire des spectres des composés de teneurs de 7,5 et 50 %mol. Les données en noir correspondent aux données expérimentales, les traits de couleur aux résultats obtenus par affinement. ..... 130

Figure III-17. Spectre Raman du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$. ..... 135

Figure III-18. Spectres Raman du composé $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$. ..... 136

Figure IV-1. Extrait du diagramme de phase ternaire U-Pu-O à 473 K selon Guéneau *et al.* [63] mettant en évidence la lacune de miscibilité « F1+F2 » ou « MOX1+MOX2 » (F ou MOX : phase fluorine, C : $Pu_2O_3$ de type C, Mét. : phase métallique), à gauche, et mise en évidence expérimentale de la démixtion de la phase $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-\delta}$ en deux phases $U_{1-x}Pu_xO_{2-\delta}$ lors de la traversée de la lacune par DRX-HT telle que reportée par Truphémus *et al.* [151,312]. ..... 144

Figure IV-2. Carte d'iso-intensité des diagrammes de DRX sur poudre centrée sur le pic (311) d'$U_{0,5}Am_{0,5}O_{2-\delta}$ lors de la montée en température (1 $K{\cdot}s^{-1}$) sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$), à gauche, et extrait des diffractogrammes enregistrés au cours du palier à 1970 K, à droite. Les pics (200) des structures *Im*-3*m* du molybdène (porte-échantillon) et du tungstène (poudre utilisée pour l'étalonnage de la température) sont également visibles. ..... 145

Figure IV-3. Cartes d'iso-intensité des diagrammes de DRX sur poudre du composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$ focalisées sur les pics (311) et (222) de la structure *Fm*-3*m*, sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$), à gauche, et $10^{-26}$ atm($O_2$), à droite. Les pics (200) des structures *Im*-3*m* du molybdène (porte-échantillon) et du tungstène (poudre utilisée pour l'étalonnage de la température) sont également visibles. ..... 147

Figure IV-4. Cartes d'iso-intensité des diagrammes de DRX sur poudre du composé $U_{0,4}Am_{0,6}O_{2\pm\delta}$ focalisées sur les pics (311) et (222) de la structure *Fm*-3*m*, sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$) à gauche, et $10^{-26}$ atm($O_2$), à droite. Le pic (200) de la structure *Im*-3*m* du molybdène (porte-échantillon) est également visible. ..... 147

Figure IV-5. Cartes d'iso-intensité des diagrammes de DRX sur poudre du composé $U_{0,3}Am_{0,7}O_{2\pm\delta}$ focalisées sur les pics (311) et (222) de la structure *Fm*-3*m*, sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$), à gauche, et $10^{-26}$ atm($O_2$), à droite. Le pic (200) de la structure *Im*-3*m* du molybdène (porte-échantillon) est également visible. ..... 148

Figure IV-6. Extraits des diagrammes de DRX sur poudre enregistrés au cours du refroidissement sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$) sur les échantillons présentant des teneurs Am/(U+Am) de 50, 60 et 70 %mol respectivement en haut à gauche, en haut à droite et en bas. ..... 149

Figure IV-7. Extraits des diagrammes de DRX sur poudre enregistrés au cours du refroidissement sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$) sur l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 70 %mol mettant en évidence la présence de trois pics indiquant la présence d'une phase $Am_2O_3$ de type A de groupe d'espace *P*-3*m*1. ..... 150

Figure IV-8. Résultats des affinements pour l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 50 %mol à haute température (début du cycle de refroidissement), à gauche, et à basse température (fin du cycle), à droite, sous $4{\cdot}10^{-29}$ atm($O_2$), en haut, et $10^{-26}$ atm($O_2$), en bas (◇ : données expérimentales, — : données affinés, | : positions des pics de diffraction, — : différence entre données expérimentales et affinées). ..... 151

Figure IV-9. Résultats des affinements pour l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 60 %mol à haute température (début du cycle de refroidissement), à gauche, et à basse température (fin du cycle), à droite, sous

$4 \cdot 10^{-29}$ atm($O_2$) (◁ : données expérimentales, ▬ : données affinés, | : positions des pics de diffraction, ▬ : différence entre données expérimentales et affinées ..... 152

Figure IV-10. Résultats des affinements pour l'échantillon de teneur Am/(U+Am) de 70 %mol à haute température (début du cycle de refroidissement), à gauche, et à basse température (fin du cycle), à droite $10^{-24}$ atm($O_2$) (▷ : données expérimentales, ▬ : données affinés, | : positions des pics de diffraction, ▬ : différence entre données expérimentales et affinées)..... 153

Figure IV-11. Paramètres de maille des phases de structure de type fluorine des échantillons de teneurs Am/(U+Am) de 50, 60 et 70 %mol sous $4 \cdot 10^{-29}$ atm($O_2$), en haut, et sous $10^{-26}$ et $10^{-24}$ atm($O_2$), en bas. ..... 154

Figure IV-12. Extraits des diffractogrammes de DRX sur poudre du composé $U_{0,50}Am_{0,50}O_{2\pm\delta}$ enregistrés au cours des plateaux entre 1000 et 900 K, à gauche, et entre 900 et 600 K, à droite. Les contributions du fond continu et de la raie $K_{\alpha 2}$ du cuivre ont été retirées. ..... 155

Figure IV-13. Courbes d'efficacité en fonction de l'énergie des électrons de l'ionisation et de la dissociation à 2300 K des espèces gazeuses à base d'uranium, à gauche, et d'américium, à droite au-dessus du composé $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2-\delta}$..... 159

Figure IV-14. Pression de vapeur des espèces d'uranium et d'américium au-dessus des échantillons et pressions totales des espèces d'uranium et d'américium, en bas à droite. Les points représentent les données expérimentales, les lignes, les régressions linéaires associées. ..... 161

Figure IV-15. Ratios O/U et O/Am, à gauche, et ratios O/(U+Am) (symboles vides) et teneurs Am/(U+Am) (symboles pleins), à droite, dans la phase vapeur en fonction de la température pour les composés de teneurs Am/(U+Am) de 30 (△), 40 (▽) et 50 %mol (◇). ..... 162

Figure IV-16. Démarche appliquée pour l'ajustement des paramètres utilisés pour la détermination des enthalpies libres des phases..... 166

Figure IV-17. Diagrammes de phase binaires U-O [63], en haut à gauche, Am-O [112], en haut à droite, et U-Am [138], en bas, obtenus à partir des modèles utilisés pour la description du système ternaire U-Am-O. ..... 167

Figure IV-18. Diagramme de phase U-Am-O calculé par extrapolation des diagrammes de phase binaires (Figure IV-17) sans paramètre d'interaction ternaire mettant en évidence les lacunes de miscibilité (F1 + F2) présentes sur une large gamme de teneurs en américium (2000 K, 1 atm)..... 168

Figure IV-19. Représentations graphiques des paramètres d'interaction ternaire utilisés dans le modèle thermodynamique pour stabiliser de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$. ..... 169

Figure IV-20. Diagrammes de phase ternaires U-Am-O obtenus après ajustement des paramètres à différentes températures : 2000, 1500, 1200, 1000, 500 et 350 K (à P = 1 atm)..... 171

Figure IV-21. Comparaison des potentiels d'oxygène mesurés par Bartscher et Sari [139] (symboles rouges) et calculés à partir du modèle thermodynamique développé (lignes noires) , à gauche, et fraction de sites des sous-réseaux ($in$ désigne la fraction de site de l'élément $i$ dans le $n$-ième sous-réseau) du même composés entre 873 et 1577 K. ..... 173

Figure IV-22. Composition des sous-réseaux des composés $U_{0,6}Am_{0,4}O_{2\pm\delta}$, à gauche, et $U_{0,5}Am_{0,5}O_{2\pm\delta}$, à droite, calculées sur la base du modèle thermodynamique à 500 K. ..... 174

Figure IV-23. Isoplèthes pour des teneurs Am/(U+Am) de 60 %mol, à gauche, et 70 %mol, à droite, en fonction du ratio O/(U+Am) et de la température estimés à partir du modèle (à P = 1 atm). Les lignes de couleur correspondant aux conditions de mesures par DRX-HT sous des pressions partielles en $O_2$ de $4 \cdot 10^{-29}$ (▬) et $10^{-24}$ atm (▬) mettent en évidence le fait que les valeurs trop faibles de ratios O/(U+Am) atteintes sont plus faibles que ceux de la lacune de miscibilité (F1 + F2). ..... 176

Figure IV-24. Évolutions de la teneur Am/(U+Am), à gauche, et du ratio O/(U+Am), à droite, dans la phase gazeuse en fonction de la teneur Am/(U+Am) dans la phase solide pour une vaporisation congruente en oxygène., la composition $U_{0,513}Am_{0,487}O_{1,828}$ identifiée par les flèches correspond à la congruence totale. Les points correspondent aux teneurs Am/(U+Am) dans la phase gazeuse mesurées à 2300 K pour les composés de teneurs Am/(U+Am) initiales de 30 (△), 40 (▽) et 50 %mol (◇). ..... 177

Figure IV-25. Pressions de vapeur des différentes espèces au-dessus des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ en fonction de la teneur en américium dans la phase solide sur l'ensemble du domaine, à gauche, et centrées sur le domaine d'intérêt, à droite. Les points indiquent les teneurs Am/(U+Am) mesurées dans l'échantillon initial (symbole pleins) et estimées (symboles vides) à 2300 K à partir de la Figure IV-24 pour les composés de teneurs Am/(U+Am) initiales de 30 (△▲), 40 (▽▼) et 50 %mol (◇◆)..... 178

Figure V-1. Évolution en fonction du temps, à gauche, et du nombre de dpa, à droite, des paramètres de maille, en haut, et du gonflement structural, en bas, des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (□), 15 (○), 30 (△), 40 (▽), 50 (◇), 60 (◁) 70 %mol (▷). Les symboles gris représentent les paramètres de maille déterminés avant la fin de l'oxydation..... 187

Figure V-2. Paramètre $B$ et $B'$, à gauche, et $A$ et $Nd \times \Delta Vf$, à droite, déterminés par ajustement des courbes de gonflement du paramètre de maille sous auto-irradiation des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ..... 189

Figure V-3. Évolution en fonction du nombre de dpa des taux de microcontraintes des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5 (□), 15 (○), 30 (△), 40 (▽), 50 (◇), 60 (◁) 70 %mol (▷). Les symboles gris représentent les valeurs déterminées avant la fin de l'oxydation. ..... 190

Figure V-4. Diagrammes de DRX sur poudres des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés dans le Tableau V-3. Les contributions de la raie Cu $K_{\alpha 2}$ et du fond continu ont été retirées. L'insert met est focalisé sur le pic (2 2 0) de la structure *Fm*-3*m* (proche de 47° 2θ) ..... 194

Figure V-5. Paramètres de maille des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés dans le Tableau V-3 (symboles vides) de teneurs Am/(U+Am) visées de 15 %mol, à gauche, et 20 %mol, à droite, comparés à ceux reportés par Prieur et al. (symboles pleins) [29,30] et à ceux obtenus lors du suivi par DRX sur poudre et présentés en Section 1 de ce chapitre (lignes pointillées). Pour la teneur de 20 %mol, les paramètres $Aa$ et $B'$ ont été estimés à partir de ceux du Tableau V-2 et le paramètre de maille initial $ai$ à partir des deux valeurs mesurées. ..... 196

Figure V-6. Spectres XANES normalisés au seuil Am $L_{III}$ des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés dans le Tableau V-3, à gauche, (décalés de 0,05 selon l'axe y pour faciliter leur lecture) et dérivées secondes associées, à droite, comparés à ceux des composés de référence pour $Am^{+III}$ et $Am^{+IV}$. ..... 197

Figure V-7. Spectres XANES normalisés au seuil U $L_{III}$ des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés dans le Tableau V-3, à gauche, (décalés de 0,05 selon l'axe y pour faciliter leur lecture) et dérivées secondes associées, à droite, comparés à ceux des composés de référence $U^{+IV}O_2$, $(U^{+IV}_{½}U^{+V}_{½})_4O_9$ et $(U^{+V}_{⅔}U^{+VI}_{⅓})_3O_8$. ..... 197

Figure V-8. Spectres XANES normalisés au seuil Np $L_{II}$ (pour les échantillons, les points représentent les données expérimentales, les lignes étant uniquement ajoutées comme aide à la lecture), à gauche, et dérivées premières correspondantes, à droite. ..... 199

Figure V-9. Spectres EXAFS, en haut, et transformées de Fourier correspondantes, en bas, aux seuils Am $L_{III}$, à gauche, et U $L_{II}$, à droite, des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ présentés dans le Tableau V-3. Les points et lignes noires correspondent aux résultats expérimentaux, et les lignes grises ou de couleur aux résultats d'ajustement. ..... 200

Figure V-10. Clichés MET en champ clair du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ poreux après un vieillissement de 51 mois sous auto-irradiation α. En a et c, les flèches rouges indiquent quelques boucles de dislocations parmi celles présentes, en b, le cliché de diffraction met en évidence l'aspect polycristallin dans la zone concernée et, en d, le cliché en haute résolution permet de distinguer des franges et des bulles d'hélium subnanométriques (dont quelques-unes sont indiquées par les flèches jaunes). ..... 208

Figure V-11. Clichés MET en haute résolution sur-focalisés, à gauche, et sous-focalisés, à droite, du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ après un vieillissement de 51 mois sous auto-irradiation α. Les flèches jaunes mettent en évidence une partie des bulles d'hélium présentes. ..... 209

Figure V-12. Quantité d'hélium collectée mesurée par le spectromètre de masse du Q-GAMES indiquant les trois phases des mesures (1 : montée en température à 10 K·min$^{-1}$, 2 : refroidissement à 60 K·min$^{-1}$ et 3 : injection de quantités connues d'hélium dans le Q-GAMES), à gauche, et flux d'hélium relâché mesuré par le spectromètre de masse de la cellule de Knudsen, à droite. ..... 210

Figure V-13. Clichés MET en champ clair du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ recuit en cellule de Knudsen après un vieillissement de 51 mois sous auto-irradiation α. Les flèches rouges mettent en évidence une partie des boucles de dislocation présentes. ..... 211

Figure V-14. Clichés MET en champ clair sur-focalisés, à gauche, et sous-focalisés, à droite, du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ recuit en cellule de Knudsen après un vieillissement de 51 mois sous auto-irradiation α. Les flèches jaunes mettent en évidence une partie des bulles présentes. ..... 212

Figure A-1. Exemple de spectre de XAS normalisé enregistré à 30 K au seuil Am $L_{III}$ avec un échantillon d'$U_{0,8}Am_{0,2}O_{2\pm\delta}$, à gauche, et spectre EXAFS associé en $k^3$ (les symboles représentent les données expérimentales, la ligne les données ajustées), à droite. ..... 233

Figure A-2. Comparaison de l'estimation de l'évolution en fonction du temps des paramètres de maille et des phases oxydées et réduites et des données de Prieur *et al.* [29]. ..... 244

Figure A-3. Estimation de l'évolution en fonction du temps des paramètres de maille du composé $U_{0,85}Am_{0,15}O_{2\pm\delta}$ avec (△) et sans (▽) contribution de l'auto-irradiation et ratios O/(U+Am) correspondants (○), estimés à partir de la Relation (39). ..... 245

Figure A-4. Différence entre les paramètres de maille des phases réduites et oxydées en fonction de la teneur en américium et estimations des variations de ratio O/(U+Am) associées. ..... 246

# TABLE DES TABLEAUX


Tableau I-1. Inventaire et caractéristiques des principaux isotopes d'actinides mineurs présents dans un combustible UOX irradié en REP à 33 GW·j·t$^{-1}$. ..... 19

Tableau I-2. Résumé des caractéristiques structurales des oxydes simples d'américium et d'uranium. ..... 42

Tableau I-3. Caractéristiques associées à la désintégration α des isotopes $^{241}$Am et $^{243}$Am. ..... 61

Tableau I-4. Paramètres $A$, $B$ et $B'$ recalculés à partir de la Relation (9) décrivant l'évolution du paramètre de maile d'$AmO_2$ en fonction du temps ou de la dose cumulée. ..... 62

Tableau II-1. Compositions chimiques et isotopiques des poudres précurseurs d'$UO_{2+\delta}$ ..... 70

Tableau II-2. Paramètres granulométriques des précurseurs $UO_2$-Lot 1 et $UO_2$-Lot 2. ..... 72

Tableau II-3. Isotopie, composition et taux d'impuretés des précurseurs $AmO_2$-Lot 1 et $AmO_2$-Lot 2. ..... 73

Tableau II-4. Indices granulométriques des précurseurs $AmO_2$-Lot 1 et $AmO_2$-Lot 2. ..... 76

Tableau II-5. Teneurs Am/(U+Am) des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ synthétisés mesurées par TIMS. ..... 97

Tableau II-6. Densités, compositions et paramètres de maille des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ fabriqués. ..... 97

Tableau II-7. Paramètres de maille obtenus par affinement des diagrammes de DRX sur poudre enregistrés cinq jours après fabrication et présentés en Figure II-25. ..... 100

Tableau III-1. Paramètres de gonflement sous auto-irradiation des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ obtenus par ajustement des courbes de paramètres de maille en fonction du temps à partir de la Relation (9). ..... 112

Tableau III-2. Paramètres de maille des phases $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ oxydées et réduites exemptes de défaut d'auto-irradiation et estimation des variations de ratios O/(U+Am) associées. ..... 116

Tableau III-3. Positions des points d'inflexion ($E0$) et des raies blanches ($WL$) des spectres XANES des échantillons et des références. Les valeurs sont données avec une incertitude de 0,2 eV. ..... 119

Tableau III-4. Résultats d'ajustement des spectres XANES des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ par combinaisons linéaires des spectres des composés de référence : ratios des combinaisons, degrés d'oxydation moyens (DO) et ratios O/(U+Am) calculés à partir des degrés d'oxydation. ..... 122

Tableau III-5. Caractéristiques des composés étudiés pas EXAFS. Les paramètres structuraux correspondent aux valeurs moyennes obtenues par affinement des diagrammes de DRX sur poudre. ..... 126

Tableau III-6. Paramètres structuraux obtenus par affinement des spectres EXAFS des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 7,5, 40 et 50 %mol présentés en Figure III-13 et Figure III-15. ..... 131

Tableau IV-1. Résultats des affinements des diagrammes de DRX sur poudre des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ enregistrés en début (haute température) et fin (300 K) des refroidissements. ..... 153

Tableau IV-2. Facteurs de dissociations des espèces gazeuses à base d'uranium et d'américium lors de l'ionisation à 40 eV. ..... 160

Tableau IV-3. Paramètres de la Relation (19) obtenues par régression linéaire des pressions des espèces gazeuses à base d'uranium et d'américium au-dessus des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ de teneurs Am/(U+Am) de 30, 40 et 50 %mol autour de 2300 K. ..... 161

Tableau IV-4. Paramètres thermodynamiques employés pour la description de la phase $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ dans le modèle et fonctions associées. ..... 172

Tableau IV-5. Comparaison des pressions de vapeur à 2300 K mesurées et calculées d'après le modèle thermodynamique pour les échantillons de teneurs Am/(U+Am) initiales de 30, 40 et 50 %mol. ..... 179

Tableau V-1. Durées des suivis par DRX sur poudre réalisés pour les échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$, doses cumulées et nombre de déplacements par atome (dpa) atteints. ..... 186

Tableau V-2. Paramètres de gonflement sous auto-irradiation des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ obtenus par ajustement des courbes de paramètres de maille en fonction du temps à partir de la Relation (9). ..... 188

Tableau V-3. Caractéristiques du vieillissement des échantillons $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ étudiés par DRX et XAS. ..... 194

Tableau V-4. Caractéristiques du vieillissement et paramètres de maille des échantillons (obtenus par DRX sur poudre) précédemment reportés par Prieur *et al.* [29,30]. ..... 194

Tableau V-5. Distances interatomiques et paramètres structuraux obtenus par affinements des diagrammes de DRX sur poudre présentés en Figure V-4. ..... 195

Tableau V-6. Positions des points d'inflexions ($E0$) et des raies blanches ($WL$) des spectres XANES présentées en Figure V-7. Sauf indication contraire, les valeurs sont données avec une incertitude de 0,2 eV aux seuils U et Am $L_{III}$ et 0,5 eV au seuil Np $L_{II}$. ..... 198

Tableau V-7. Fractions molaires cationiques obtenues par ajustement des spectres XANES par combinaison linéaire des spectres des composés de référence, et degrés d'oxydation moyens (DO) de l'uranium et de l'américium ainsi que les ratios O/(U+Am) déduits. ..... 198

Tableau V-8. Résultats de l'ajustement des spectres EXAFS aux seuils U $L_{II}$ et Am $L_{III}$. ..... 201

Tableau A-1. Masses volumiques $\rho DRX$ des composés $U_{1-x}Am_xO_2$ à partir du paramètre ($aDRX$) et du volume ($VDRX$) de maille obtenus par DRX et de la masse molaire ($M$) d'un motif $U_{1-x}Am_xO_2$. ..... 229

Tableau A-2. Paramètres de maille des phases $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ oxydées et réduites exemptes de défaut d'auto-irradiation et estimation des variations de ratios O/(U+Am) associées. ..... 246

# RÉSUMÉ / ABSTRACT


## Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes d'uranium et d'américium

Les isotopes d'américium représentent une part importante des déchets nucléaires à haute activité et à durée de vie longue dans le combustible usé. Parmi les options de retraitement envisagées, sa transmutation en réacteurs à neutrons rapides au sein de pastilles d'oxydes mixtes d'uranium-américium de composition $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ est une option prometteuse qui permettrait de diminuer l'empreinte écologique des sites d'entreposage des déchets ultimes. Dans ce contexte, cette thèse est consacrée à l'étude de ces composés sur une large gamme de compositions (7,5 %mol ≤ Am/(U+Am) ≤ 70 %mol) focalisée sur leur fabrication à partir d'oxydes simples et l'évaluation de leur stabilités structurales, thermodynamique et sous auto-irradiation. Les résultats mettent en évidence l'influence majeure de la réduction de l'américium en $Am^{+III}$, aussi bien dans les mécanismes de formation de la solution solide $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ par voie solide que dans la stabilisation de cations d'uranium oxydés, accompagnés de la formation de défauts dans le sous-réseau d'oxygène tels que des lacunes et des clusters cuboctaédriques. Par ailleurs, les données acquises concernant la stabilité en température des composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ (existence d'une lacune de miscibilité, comportement en vaporisation) ont été comparées à des calculs basés sur un nouveau modèle thermodynamique décrivant le système ternaire U-Am-O. Enfin, les effets structuraux de l'auto-irradiation α dans les composés $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ ont été analysés par DRX, XAS et MET, permettant d'étudier l'influence de la teneur en américium sur le gonflement structural et de décrire l'évolution des défauts structuraux radio-induits.



*Mots-clés : transmutation, américium, uranium, oxyde, frittage, diffraction des rayons X, Spectroscopie d'absorption des rayons X, lacune de miscibilité, vaporisation congruente, auto-irradiation.*



## Synthesis and characterization of uranium-americium mixed oxides

Americium isotopes represent a significant part of high-level and long-lived nuclear waste in spent fuels. Among the envisaged reprocessing scenarios, their transmutation in fast neutron reactors using uranium-americium mixed-oxide pellets ($U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$) is a promising option which would help decrease the ecological footprint of ultimate waste repository sites. In this context, this thesis is dedicated to the study of such compounds over a wide range of americium contents (7.5 at.% ≤ Am/(U+Am) ≤ 70 at.%), with an emphasis on their fabrication from single-oxide precursors and the assessment of their structural and thermodynamic stabilities, also taking self-irradiation effects into account. Results highlight the main influence of americium reduction to $Am^{+III}$, not only on the mechanisms of solid-state formation of the $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ solid solution, but also on the stabilization of oxidized uranium cations and the formation of defects in the oxygen sublattice such as vacancies and cuboctahedral clusters. In addition, the data acquired concerning the stability of $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ compounds (existence of a miscibility gap, vaporization behavior) were compared to calculations based on new thermodynamic modelling of the U-Am-O ternary system. Finally, α-self-irradiation-induced structural effects on $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ compounds were analyzed using XRD, XAS and TEM, allowing the influence of americium content on the structural swelling to be studied as well as the description of the evolution of radiation-induced structural defects.



*Keywords: transmutation, americium, uranium, oxide, sintering, X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy, miscibility gap, congruent vaporization, self-irradiation.*