



HAL
open science

Etude du rapport O/M dans des nouveaux combustibles oxydes à base d'U et Pu : élaboration et caractérisation de matériaux modèles $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$

Romain Vauchy

► **To cite this version:**

Romain Vauchy. Etude du rapport O/M dans des nouveaux combustibles oxydes à base d'U et Pu : élaboration et caractérisation de matériaux modèles $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$. Autre. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI053 . tel-01635286

HAL Id: tel-01635286

<https://theses.hal.science/tel-01635286>

Submitted on 15 Nov 2017

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Romain VAUCHY

Thèse dirigée par **Fiqiri HODAJ** et
co-encadrée par **Anne-Charlotte ROBISSON**

préparée au sein des **Laboratoires SIMaP et CEA-LTEC**
dans **l'École Doctorale I-MEP2**

Etude du rapport O/M dans des nouveaux combustibles oxydes à base d'U et Pu : élaboration et caractérisation de matériaux modèles $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$

Thèse soutenue publiquement le **14 Novembre 2014**,
devant le jury composé de :

M. Yann LE PETITCORPS

Professeur à l'Université de Bordeaux, Président du jury

M. Alexandre MAITRE

Professeur à l'Université de Limoges, Rapporteur

M. Alain JARDY

Directeur de Recherche à l'Institut Jean Lamour de Nancy, Rapporteur

M. Joseph SOMERS

Ingénieur à l'Institute for Transuranium Elements de Karlsruhe, Examineur

M. Nicolas VIGIER

Ingénieur à AREVA NC, Examineur

Mme. Anne-Charlotte ROBISSON

Ingénieur au CEA de Cadarache, Co-encadrant

M. Fiqiri HODAJ

Professeur à Grenoble INP, Directeur de thèse





A toi, mon héros...

Ces travaux de thèse ont été menés au Commissariat à l’Energie Atomique et aux énergies alternatives, sur le site de Cadarache, au sein du Département d’Etude des Combustibles (DEC), Service Plutonium Uranium et Actinides mineurs (SPUA), Laboratoire des Technologies d’Elaboration des Combustibles (LTEC). Je tiens tout d’abord à remercier les deux chefs successifs du SPUA, Tony D’ALETTO et Caroline VERDEAU, pour m’avoir permis d’effectuer cette étude au sein du Laboratoire d’Etude et de Fabrication du Combustible Avancé (LEFCA – INB 123). Un grand merci aux deux chefs consécutifs du LTEC, Sylvie DUBOIS et François CHAROLLAIS (boss), pour m’avoir accueilli au sein du laboratoire et m’avoir soutenu tout au long de l’ascension de cette montagne, appelée thèse. Il me tient également à cœur de saluer Christophe VALOT, chef du Laboratoire des Microstructures et Propriétés des Combustibles (LMPC) pour nos discussions, en particulier concernant mes résultats expérimentaux de diffraction des rayons X.

J’aimerais remercier Yann LE PETITCORPS en tant que président du jury de thèse de même qu’Alexandre MAITRE et Alain JARDY en leur qualité de rapporteurs du présent manuscrit. Je souhaite également exprimer ma gratitude à Joseph SOMERS d’être venu d’Allemagne pour juger mon travail et merci aussi à Nicolas VIGIER d’avoir évalué mes travaux.

Je pense qu’il est évident pour tout le monde que j’ai bénéficié du meilleur encadrement de thèse que l’on puisse souhaiter. Merci à Fiqiri HODAJ, professeur à l’Université de Grenoble, d’avoir accepté de diriger cette thèse et qui a toujours été présent et profondément impliqué dans mes travaux de recherche. Un immense merci à Anne-Charlotte ROBISSON (chef) pour m’avoir transmis sa passion pour la recherche et pour avoir réussi à me pousser dans mes retranchements en vue d’obtenir le meilleur de moi-même. Je souhaitais être ton meilleur thésard... Ai-je réussi ? Dans tous le cas, tu as su alimenter ma motivation au quotidien et c’est donc grâce à toi que ma thèse est ce qu’elle est. Merci chef.

Que serait ma thèse sans Yves MARC (papa) ? Je me le demande encore... Tu m’as tant donné, Yves, durant ces années au LEFCA. Je suis honoré et me sens réellement privilégié d’être le seul à avoir été formé au travail en boîte-à-gants par l’immense Yves MARC. Merci pour tout.

Merci à Jean-Jacques MARGUERON (JJ) pour la thermobalance (un beau cadeau empoisonné...) et pour les très nombreux fous-rire ! La FFT est sûrement très fière de te compter dans ses rangs. Je dois la réussite de mes expériences de diffraction des rayons X à Renaud BELIN et Jean-Christophe RICHAUD (aux doigts de fée) qui ont mis en place et qualifié cette incroyable machine à publier. D’ailleurs, prends garde Renaud, je dépasserai bientôt ton *h factor* !

Je salue Roger RAMBIER, Florent GAREL (Alger) et Florence HOUETTE qui ont toujours répondu présent pour apporter leur aide « sur le terrain » et avec qui j’ai tant partagé. Je n’oublie pas non plus Stéphane VAUDEZ pour m’avoir accueilli au cours de mon stage de fin d’études ainsi que pour nos échanges concernant les « curiosités » du MOX. Merci aussi à Laurence AUFORÉ, Marie-Annick MARTINEZ et Isabelle FELINES pour les caractérisations microstructurales, très nombreuses, indispensables à mes travaux. Je remercie plus généralement toutes les personnes du LEFCA qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Mes expériences de thèse ont également été, en grande partie, menées en collaboration avec d'autres laboratoires. Un grand merci à Philippe GARCIA avec qui j'ai échafaudé une grande partie de ma grille expérimentale et pour son soutien aux expériences de diffusion de l'oxygène (diffusion chimique et autodiffusion). Je remercie également Philippe BIENVENU et Ingrid ROURE pour leur accueil chaleureux au LECA et pour avoir permis la réalisation des premières expériences d'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium. Merci beaucoup à Philippe MARTIN pour son aide au cours des expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X à l'ESRF de même que pour nos échanges réguliers (à quand un Hellfest ensemble ?!).

Je tiens à exprimer ma gratitude à Fabienne AUDUBERT et Jacques LEHELLE qui m'ont épaulé durant ma thèse, pour la rédaction du manuscrit comme pour les publications. Merci Michal STRACH (Pologne) pour discussions sur plutonium, ça être très productif, da ! Merci à Sonia ROYERE et Elodie GODAILLER pour leur aide à la GMN et pour le dictionnaire de provençal ! Ma gratitude va également à Julien POINT, l'ange-gardien du LEFCA, qui est toujours prêt à voler à notre secours mais également à Frédéric SIMON pour nos concerts \m/... Je termine par des remerciements envers Sylvie THABET qui a toujours été présente pour m'aider dans toutes les tâches administratives, parfois ingrates. Un énorme merci à toi Sylvie !

Durant ces années, le LEFCA a été ma maison, et ses membres, ma famille. Adieu et merci à tous.

Je remercie Guilhem COTINAT, mon meilleur ami... Mais également merci à Geoffroy PELLOQUIN (Timmy) pour nos WE de folie ! Sous oublier Michael GRIMOIN, Louise BOUET, Thibaut TRUPHEMUS et Ségolène BERZATI pour notre amitié sincère.

Je remercie ma famille pour leur soutien en toutes circonstances. Merci à Auguste LE VAN SUU, astrophysicien à l'Observatoire astronomique de Haute-Provence d'avoir accepté mon invitation à ma soutenance et sans qui je n'aurais pas pu immortaliser ce moment si particulier. Je le remercie surtout d'avoir donné naissance à la plus belle des étoiles : le Dr. Valérie LE VAN SUU, la plus douée des chirurgiens-dentistes mais surtout, la plus merveilleuse et incroyable des femmes de tous les univers. Merci à toi qui a changé le cours de mon existence...

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	15
CHAPITRE I.....	21
I. SYSTEME TERNAIRE U-Pu-O	23
I.1 Systèmes binaires U-O et Pu-O.....	24
I.1.1 U-O.....	24
I.1.2 Pu-O.....	24
I.2 Système ternaire U-Pu-O.....	25
I.2.1 Données issues des études expérimentales.....	25
I.2.2 Modélisation du diagramme de phases U-Pu-O.....	28
I.2.3 Bilan des études du système ternaire U-Pu-O.....	30
II. POTENTIEL D'OXYGENE ET DETERMINATION DU RAPPORT O/M D'U _{1-y} Pu _y O _{2±x}	31
II.1 Potentiel d'oxygène.....	32
II.1.1 Définition et généralités.....	32
II.1.2 Régulation de la pression partielle d'oxygène d'un gaz.....	33
II.2 Détermination du rapport O/M d'U _{1-y} Pu _y O _{2±x}	34
II.2.1 Définitions.....	35
II.2.2 Gravimétrie et thermogravimétrie.....	36
II.2.3 Diffraction des rayons X.....	38
III. DEFAUTS STRUCTURAUX ET RAPPORT O/M.....	41
III.1 Généralités.....	41
III.2 Nomenclature de Kröger - Vink.....	41
III.3 Défauts structuraux sans modification de stœchiométrie en oxygène.....	42
III.4 Défauts structuraux et écart à la stœchiométrie en oxygène.....	43
III.4.1 Généralités.....	43
III.4.2 Chimie des défauts ponctuels.....	44
III.4.3 Relation entre potentiel d'oxygène d'U _{1-y} Pu _y O _{2±x} et rapport O/M en fonction de la température et de la teneur Pu.....	50

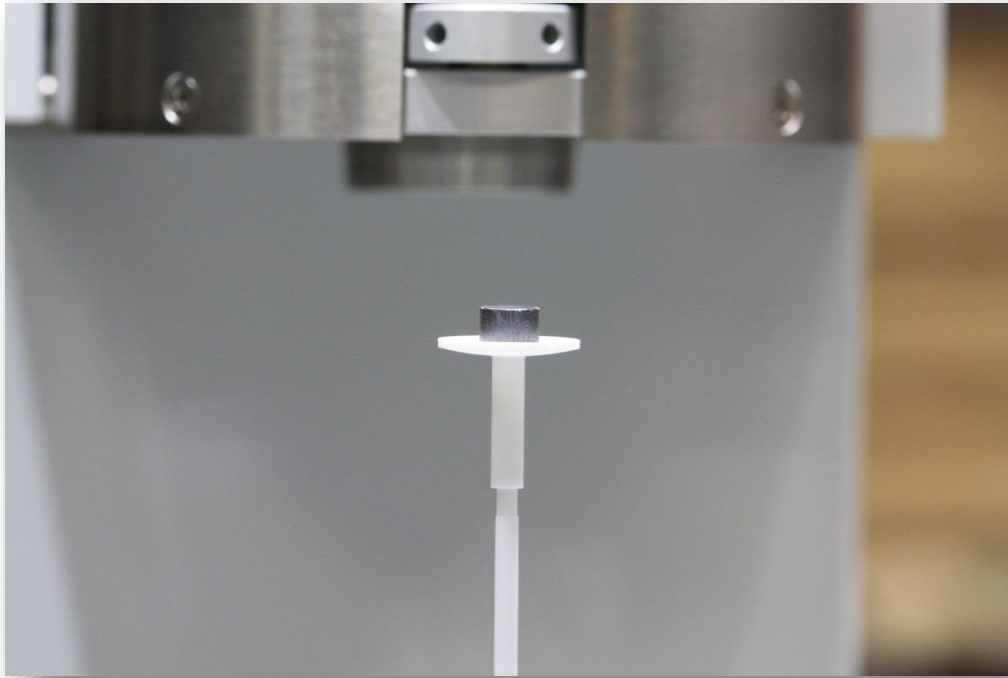
IV.	PHENOMENES DE DIFFUSION DANS $U_{1-y}Pu_yO_{2+x}$	52
IV.1	Généralités.....	52
IV.2	Diffusion chimique dans les oxydes d'actinides	53
IV.2.1	Diffusion chimique cationique.....	53
IV.2.2	Diffusion chimique anionique.....	53
IV.3	Autodiffusion dans les oxydes d'actinides.....	54
IV.3.1	Autodiffusion cationique	54
IV.3.2	Autodiffusion anionique	55
IV.4	Bilan	55
V.	CONCLUSION	56
	CHAPITRE II	57
I.	MATIERES PREMIERES.....	59
I.1	Dioxyde d'uranium.....	59
I.2	Dioxyde de plutonium.....	60
II.	ELABORATION DES ECHANTILLONS $U_{1-y}Pu_yO_2$	61
II.1	Mélange énergétique.....	61
II.2	Co-broyage/micronisation	61
II.3	Tamissage	62
II.4	Pressage/pastillage	62
II.5	Frittage.....	63
II.5.1	Choix de l'atmosphère.....	63
II.5.2	Choix de la durée du palier.....	64
II.5.3	Choix de la vitesse de refroidissement.....	66
III.	CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS $U_{1-y}Pu_yO_2$ ELABORES	67
III.1	Densité	67
III.2	Etat structural	68
III.3	Etat microstructural	69
III.4	Homogénéité de répartition U-Pu	70

IV. CONCLUSION	73
CHAPITRE III	75
I. QUALIFICATION DES TECHNIQUES DE DETERMINATION DU RAPPORT O/M A DIFFERENTES ECHELLES DANS $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$	77
I.1 Echelle d'une pastille	78
I.1.1 Balance de précision et four d'oxydation ménagée.....	79
I.1.2 Thermogravimétrie.....	82
I.1.3 Choix des conditions expérimentales de remise à la stœchiométrie.....	82
I.2 Echelle du grain.....	83
I.3 Echelle de la surface des grains	84
I.3.1 Diffraction des rayons X.....	84
I.3.2 Spectroscopie RAMAN.....	86
I.4 Bilan	86
II. SENSIBILITE DES CONDITIONS DE FABRICATION SUR LA VALEUR DU RAPPORT O/M D' $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ ET D' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	86
II.1 Réduction des échantillons stœchiométriques	86
II.1.1 Conditions d'obtention d' $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ et d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	87
II.1.2 Densité.....	88
II.1.3 Etat structural	89
II.1.4 Etat microstructural.....	89
II.2 Effet de la vitesse de refroidissement lors de la réduction	92
II.2.1 Séparation de phases et rapport O/M.....	93
II.2.2 Cinétique de séparation de phases	100
II.2.3 Bilan	104
III. EVOLUTION DU RAPPORT O/M D' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ A TEMPERATURE AMBIANTE	104
III.1 Mesure conventionnelle par thermogravimétrie	104
III.2 Mise en évidence d'un gradient de composition en oxygène dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$	105
III.2.1 Analyse surfacique.....	105
III.3 Analyse à l'échelle du grain	107

III.3.1	Méthode d'analyse	107
III.3.2	Résultats expérimentaux	107
III.4	Détermination de la cinétique d'oxydation surfacique	109
III.4.1	Ré-oxydation sous inertage d'azote	110
III.4.2	Ré-oxydation sous air reconstitué	111
III.4.3	Effet de l'atmosphère et de la teneur Pu sur le taux d'oxydation	112
III.5	Influence de la présence d' ²⁴¹ Am de décroissance.....	114
III.5.1	Effet sur la thermogravimétrie	114
III.5.2	Effet sur la diffraction des rayons X.....	120
III.5.3	Bilan	120
III.6	Conclusion sur la mesure du rapport O/M d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$	120
IV.	CONCLUSION	121
	CHAPITRE IV.....	123
I.	RELATION ENTRE ECART A LA STœCHIOMETRIE, PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE ET TEMPERATURE	125
I.1	Thermogravimétrie	126
I.2	Diffraction des rayons X à haute température	130
I.3	Comparaison des résultats d'ATG et de DRX-HT	135
II.	AUTODIFFUSION DE L'OXYGENE DANS $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$	137
II.1	Protocole de préparation des échantillons – expériences d'autodiffusion.....	137
II.1.1	Mise à l'équilibre des échantillons sous Ar + 5% H ₂ + z vpm H ₂ ¹⁶ O.....	138
II.1.2	Recuits de diffusion sous Ar + 5% H ₂ + z vpm H ₂ ¹⁸ O	138
II.2	Analyse des profils d' ¹⁸ O par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS).....	139
II.2.1	Méthodes de mesure	139
II.2.2	Préparation des échantillons pour l'analyse SIMS	140
II.2.3	Traitement des données.....	141
II.3	Résultats expérimentaux	142
II.3.1	Cartographies isotopiques.....	142

II.3.2	Exploitation des résultats expérimentaux.....	143
III.	DIFFUSION CHIMIQUE DE L'OXYGENE DANS $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ - PERSPECTIVES	149
III.1	Essais exploratoires.....	149
III.2	Perspectives	153
IV.	CONCLUSION	153
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	155
	REFERENCES.....	161
	ANNEXES.....	173

INTRODUCTION



Les oxydes d'uranium et de plutonium, également appelés « oxydes mixtes », de composition chimique $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$, sont considérés en tant que combustible nucléaire pour les réacteurs de future génération du type Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur sodium (RNR-Na). Les spécifications associées à ces combustibles ne sont pas à ce jour précisément formulées mais certaines tendances sont néanmoins identifiées. Ainsi, les teneurs en plutonium $y = Pu/(U+Pu)$ seront comprises entre 0,23 et 0,31, teneurs sensiblement plus élevées que celles des combustibles MOX (Mixed OXides) actuels pour les Réacteurs à Eau Légère. Par ailleurs, contrairement à ces combustibles MOX qui présentent un rapport Oxygène/Métal (noté rapport O/M dans la suite de ce document), égal à 2,00, le rapport O/M des oxydes mixtes pour les réacteurs de future génération devra être strictement compris entre 1,94 et 2,00. Cet intervalle de composition en oxygène est dicté par les nombreuses propriétés physico-chimiques des oxydes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ qui en découlent. Par exemple, l'interaction pastille/gaine, la conductivité thermique ou électrique, la température de fusion, la dilatation thermique, la microstructure, les phénomènes de diffusion, dépendent de ce rapport O/M, autrement dit du type et de la concentration de défauts d'oxygène.

Le rapport O/M des oxydes mixtes est fixé au cours de l'étape de frittage et sa valeur est dépendante de l'atmosphère et la température utilisées au cours de ce traitement thermique. Dans les combustibles nucléaires actuels, le rapport O/M est imposé, en particulier, par un frittage sous une atmosphère Ar + H₂ humidifié. Inscrits dans le contexte des combustibles futurs, les grands axes de ce travail correspondent à l'étude et à la maîtrise du rapport O/M des oxydes mixtes pendant la fabrication. Trois axes d'étude sont ainsi proposés :

- Recherche de méthodes fiabilisées pour la détermination du rapport O/M des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium.
- Contribution à la description du diagramme ternaire U-Pu-O en soutien à la l'élaboration des oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$.
- Acquisition de données relatives aux phénomènes de diffusion dans les solides considérés.

La compréhension du diagramme de phases U-Pu-O à différentes températures passe par l'étude des défauts structuraux qui régissent à la fois la valeur du rapport O/M et les phénomènes de diffusion dans ces solides. En particulier, le sous-système UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3 correspond au domaine de composition d'intérêt pour la fabrication des combustibles pour RNR-Na. Au-delà d'une certaine teneur en plutonium ($y = \sim 0,17$), une séparation de phases se produit au cours du refroidissement des oxydes mixtes présentant un rapport O/M < 2,00. Cette démixtion induit de profondes modifications des propriétés du matériau. Etudier ce phénomène et ses effets au cours de l'élaboration des oxydes mixtes à différentes teneurs en plutonium en réalisant préalablement une analyse critique des techniques de caractérisation employées pour la détermination de leur stœchiométrie en oxygène permettra de mieux décrire les solides $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ à forte teneur Pu.

Dans le chapitre I, une synthèse bibliographique sur l'étude du rapport O/M des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium est proposée. A cet effet, la thermodynamique du diagramme ternaire U-Pu-O à différentes températures sera abordée en examinant, d'une part les données de la littérature

associées aux études expérimentales et d'autre part, l'aspect modélisation du diagramme de phases U-Pu-O. L'étude du rapport O/M des oxydes mixtes passe par la maîtrise du potentiel d'oxygène. Cette notion sera détaillée en décrivant en particulier les méthodes de régulation de la pression partielle d'oxygène mais également les techniques de détermination du rapport O/M d' $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$. Les aspects relatifs aux défauts structuraux des oxydes seront exposés pour comprendre comment sont obtenus les composés présentant un rapport O/M < 2,00. La relation entre défauts de structure et propriétés de diffusion sera présentée afin d'appréhender les mécanismes qui régissent les phénomènes de diffusion dans les composés $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$.

Le chapitre II présente le procédé d'élaboration des pastilles utilisées au cours de ce travail ainsi que les caractérisations associées. Une attention toute particulière a été portée à la fabrication, par métallurgie des poudres, d'échantillons adaptés pour une étude du diagramme ternaire U-Pu-O et pour une analyse des propriétés de diffusion au sein des oxydes mixtes. L'obtention de composés exempts de sur-concentrations cationiques uranium et/ou plutonium a été visée en vue de se rapprocher du système idéal que représente la solution solide. En outre, la recherche d'une densité élevée sera privilégiée afin de disposer d'une microstructure appropriée à l'étude de la diffusion. Les moyens de caractérisation de cette étude correspondent aux équipements de céramographie, diffraction des rayons X et microsonde de Castaing.

Le chapitre III décrit dans un premier temps la démarche expérimentale développée et mise en œuvre dans ce travail pour la détermination du rapport O/M d'une pastille entière, d'un grain ou de la surface des grains par l'utilisation de diverses techniques de caractérisation variées telles que la thermogravimétrie, la spectroscopie d'absorption des rayons X et la diffraction des rayons X à température ambiante.

Dans un second temps, afin de comprendre les effets des conditions de fabrication, et en particulier de frittage, sur le rapport O/M des oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$, la cristallographie et la microstructure des composés seront étudiées en fonction de la vitesse de refroidissement lors d'un traitement thermique sous atmosphère hydrogénée contrôlée. Les résultats acquis permettront de fournir des données indispensables pour l'élaboration des oxydes mixtes sous-stœchiométriques.

Dans un troisième temps, l'évolution du rapport O/M d'échantillons placés dans des conditions standard de stockage sera investiguée de l'échelle d'une pastille entière jusqu'à la surface de ses grains.

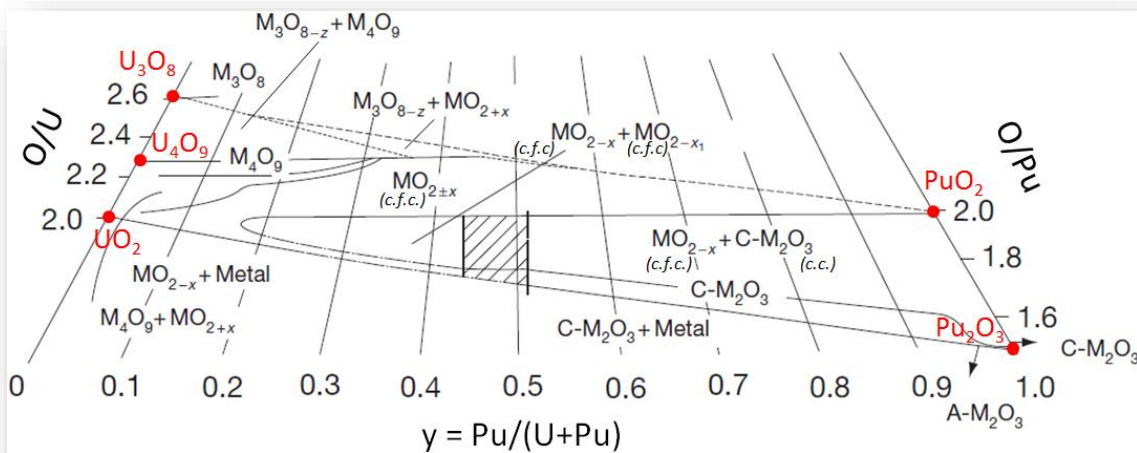
Dans un dernier temps, l'influence de la présence d'américium de décroissance sur la détermination du rapport O/M d'un oxyde mixte sera évaluée, que ce soit en termes de degré d'oxydation ou en termes de défauts cristallins induits par auto-irradiation α .

Le chapitre IV propose une évaluation des propriétés de transport atomique de l'oxygène au sein des composés $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$. Ces propriétés de diffusion ont d'importantes répercussions sur le comportement du combustible telles que les interactions pastille/gaine ou la redistribution des actinides sous irradiation. Très peu de données relatives aux phénomènes de diffusion dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ sont disponibles dans la littérature. Ainsi, des expériences de détermination du rapport O/M en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène de même que les premières expériences de détermination de coefficients

d'autodiffusion de l'oxygène dans $U_{1-y}Pu_yO_2$ seront présentées. Ces nouvelles données permettront une meilleure description des phénomènes de transport dans les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique sur l'étude de la stœchiométrie en oxygène des oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$



L'objectif de ce chapitre est d'introduire les notions de base nécessaires à la réalisation de ces travaux de thèse, de recenser les techniques de caractérisation employées dans la littérature pour la détermination du rapport Oxygène/Métal d' $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ et de résumer les études antérieures réalisées dans le cadre de la description des phénomènes de diffusion dans ces matériaux.

Ainsi, dans un premier temps, le système ternaire U-Pu-O est présenté en détail en exposant les données d'études expérimentales et celles issues de la modélisation thermodynamique.

Dans un second temps, la notion de potentiel d'oxygène est introduite de même que ses méthodes de régulation par la pression partielle d'oxygène (pO_2). En outre, un recensement des principales techniques d'analyse utilisées au sein de la communauté scientifique pour la détermination du rapport O/M des oxydes mixtes est proposé.

Dans un troisième temps, les défauts structuraux des systèmes cristallins seront abordés afin de décrire plus précisément les travaux de la littérature relatifs à la chimie des défauts ponctuels et sa relation vis-à-vis du rapport O/M.

Enfin, dans un dernier temps, les phénomènes de diffusion dans les oxydes d'actinides, en particulier UO_2 et PuO_2 , seront reportés en distinguant les études décrivant les phénomènes d'interdiffusion de celles traitant de l'autodiffusion.

I. SYSTEME TERNAIRE U-Pu-O

L'étude du rapport oxygène/métal des composés $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ nécessite une connaissance approfondie du système ternaire U-Pu-O. Dans un premier temps, une présentation succincte des binaires U-O et Pu-O sera effectuée ce qui permettra, dans un second temps, d'aborder la cristallographie de l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium. Enfin, les aspects thermodynamiques seront présentés par le biais du diagramme ternaire U-Pu-O, d'une part à température ambiante et, d'autre part, à $T > T_{amb}$.

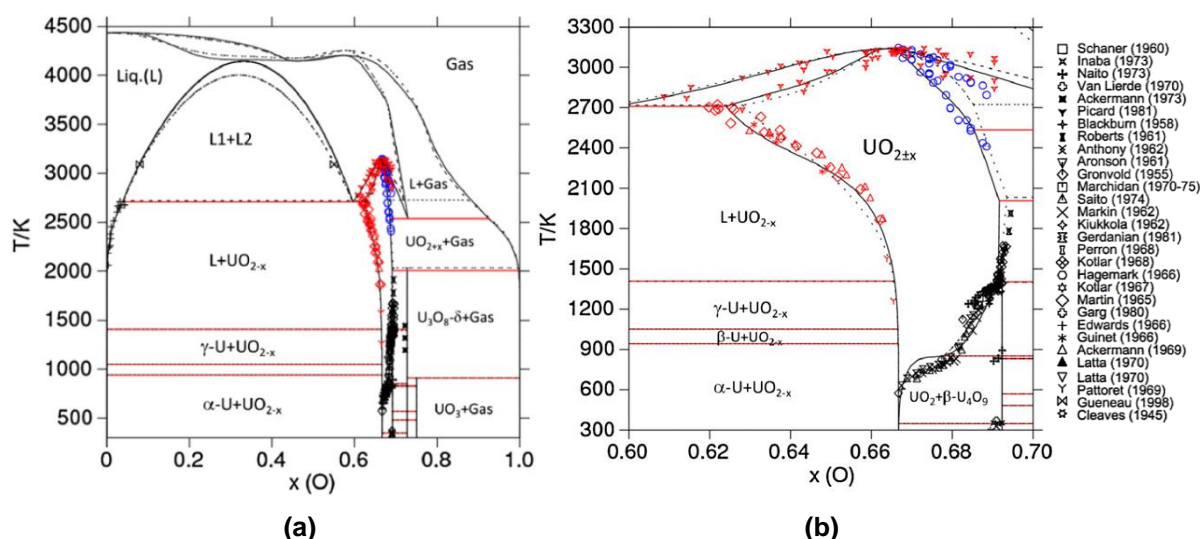
Avant d'aborder en détail les diagrammes de phases, il est nécessaire d'introduire certaines notions largement utilisées au sein de la communauté scientifique et indispensables pour comprendre la suite de ce travail, en particulier sur le rapport O/M des composés considérés :

- **Echantillon « stœchiométrique »** : échantillon dont le rapport Oxygène/Métal (O/M) est égal à 2,000. Le composé associé est noté MO_2 ou $MO_{2,000}$.
- **Echantillon « sous-stœchiométrique »** : échantillon dont le rapport Oxygène/Métal (O/M) est strictement inférieure à 2,000. Le composé associé est noté MO_{2-x} et « x » est appelé « écart à la stœchiométrie ».
- **Echantillon « sur-stœchiométrique »** : échantillon dont le rapport Oxygène/Métal (O/M) est strictement supérieur à 2,000. Le composé associé est noté MO_{2+x} et « x » est appelé « écart à la stœchiométrie ».

I.1 Systèmes binaires U-O et Pu-O

I.1.1 U-O

Le système uranium-oxygène est étudié depuis longtemps et de nombreux résultats expérimentaux sont reportés dans la littérature [Lab00,Bai06-1,Bai06-2]. L'oxyde d'uranium présente, sur une large gamme de température et de composition, des variations de stœchiométrie en oxygène. La **Figure 1** expose plus particulièrement le domaine d'étude correspondant à une utilisation dans le domaine des combustibles nucléaires [Gué02,Gué11], l'oxyde de référence étant UO_2 qui cristallise dans une structure cubique faces centrées (*c.f.c.*) de type fluorine (CaF_2). Cette figure est obtenue à l'aide de la méthode CALPHAD [Luk07] en utilisant les points expérimentaux disponibles dans la littérature. La notation $x(\text{O})$ est également utilisée et fait référence à la concentration molaire d'oxygène et non pas à l'écart à la stœchiométrie en oxygène « x » d'un composé du type $\text{MO}_{2\pm x}$. Dans le cadre du présent travail, l'oxyde d'uranium est considéré comme ne présentant pas de rapport O/M inférieur à 2,00.



I.1.2 Pu-O

Au même titre que le système binaire U-O, le diagramme de phases Pu-O est également étudié depuis des décennies [Chi64,Gar65,Ait68,Boi76,...]. L'oxyde de plutonium présente, comme l'oxyde d'uranium, une gamme d'écart à la stœchiométrie en oxygène mais d'amplitude plus restreinte. La **Figure 2** illustre le domaine de composition utile pour l'élaboration de combustibles nucléaires [Gué08,Gué11], l'oxyde de référence étant PuO_2 qui cristallise dans une structure cubique faces centrées (*c.f.c.*) de type fluorine (CaF_2). Certaines données de la littérature sont reportées sur cette figure. Bien que l'existence de PuO_{2+x} soit reportée par certains auteurs [Dru57,Has00], cet oxyde sur-stœchiométrique n'est pas communément établi par la communauté scientifique.

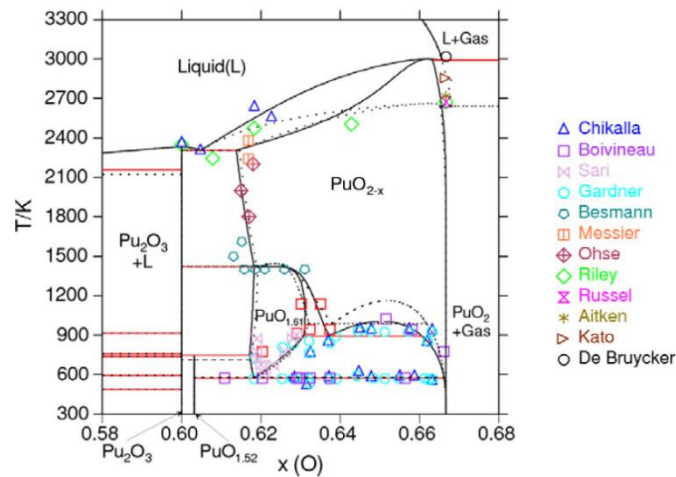


Figure 2. Diagramme binaire Pu-O centré sur $0,58 < x(O) < 0,68$ (ThermoCalc + TAF-ID) [Gué08,Gué11].

I.2 Système ternaire U-Pu-O

Depuis les années 60, le système ternaire U-Pu-O est étudié dans l'optique de fabriquer des combustibles nucléaires à base de plutonium pour les réacteurs à eau légère (REL) ou pour les réacteurs rapides de génération IV [Dea65,Mar67,Dea70,Ben70,Sar70]. A l'instar d' UO_2 et PuO_2 , l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium $(U,Pu)O_2$ présente, sur une large gamme de composition, une structure cristallographique cubique faces centrées (*c.f.c.*) de type fluorine (CaF_2) [Ben70,Sar70,Jav72,Car01]. La **Figure 3** illustre la maille cristalline *c.f.c.* d' $(U,Pu)O_2$ [Gué12].

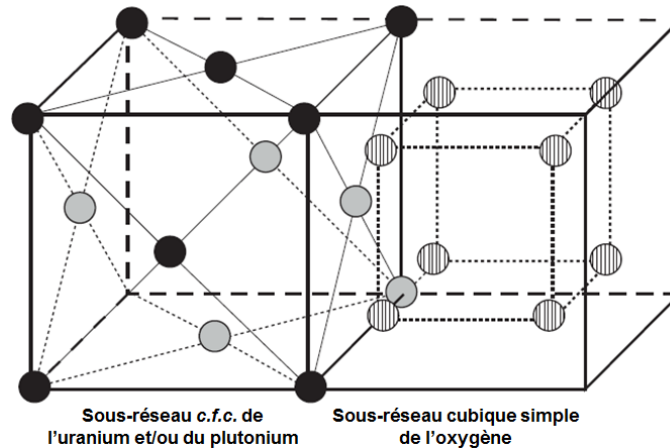


Figure 3. Maille cristalline cubique faces centrées type fluorine (CaF_2) d' $(U,Pu)O_2$ [Gué12].

I.2.1 Données issues des études expérimentales

I.2.1.1 Equilibres de phases à température ambiante

Markin *et al.* [Mar67] et Sari *et al.* [Sar70, Ben70] ont été les précurseurs pour la proposition d'un diagramme de phase U-Pu-O. A l'heure actuelle, le diagramme le plus couramment utilisé dans la littérature est celui proposé par Sari (**Figure 4**). Les phases notées $MO_{2\pm x}$ et MO_{2-x} (avec $M = U$ et/ou Pu) cristallisent dans une structure *c.f.c.* tandis que le sesquioxyde M_2O_3 présente une structure cubique

centrée c.c. La teneur en plutonium est définie par $y = \text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$. Cette notation est utilisée dans toute la suite du document.

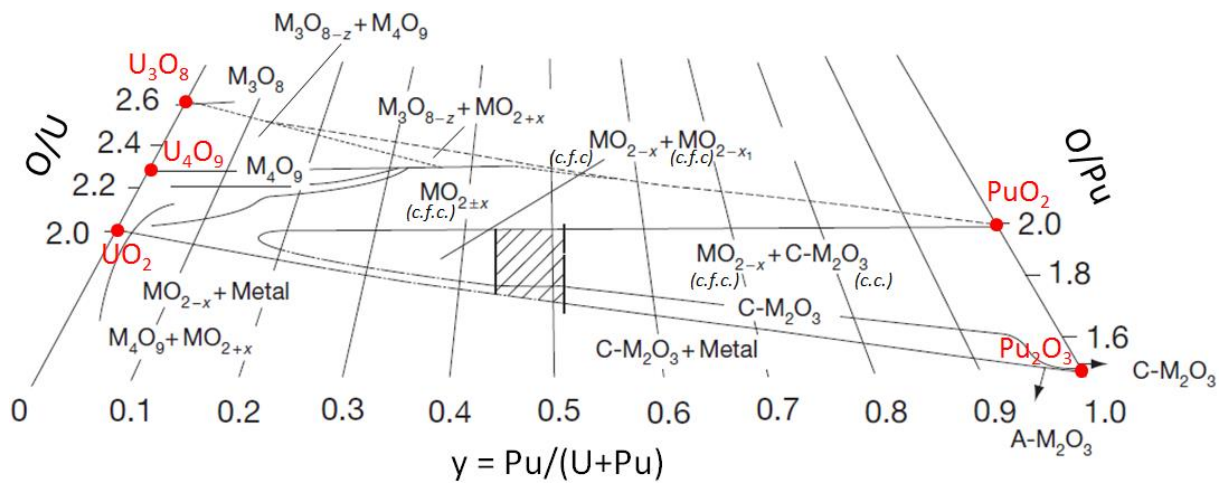


Figure 4. Section isotherme à température ambiante pour la plage de compositions $1,5 \leq \text{O}/\text{M} \leq 2,7$ du diagramme ternaire U-Pu-O proposé par Sari [Sar70] retracé par Guéneau [Gué12].

D'après ces travaux, il existe, dans la zone investiguée pour les combustibles pour réacteurs rapides, soit $0,2 < y < 0,3$; $1,94 < \text{O}/\text{M} = \text{Oxygène}/\text{Métal} < 2,00$, un large domaine biphasé (**Figure 4**). Cette lacune de miscibilité, notée $\text{MO}_{2-x} + \text{MO}_{2-x1}$ pour les teneurs Pu inférieures à $y = 0,45$, est présente à température ambiante pour y compris entre 0,17 [Sar70,Tru13-1,Tru13-2] et 0,35 [Mar67].

A plus forte teneur Pu, le domaine biphasé devient $\text{MO}_{2-x} + \text{c-M}_2\text{O}_3$. Selon les auteurs, la phase MO_{2-x} est considérée, soit très proche, soit strictement stœchiométrique tandis que la phase MO_{2-x1} en équilibre avec celle-ci est fortement réduite. La zone hachurée intermédiaire correspond à un éventuel domaine triphasé, $\text{MO}_{2-x} + \text{MO}_{2-x1} + \text{c-M}_2\text{O}_3$, en raison de la superposition des deux zones biphasées adjacentes. Malgré certaines divergences entre les auteurs, nous considérerons dans ce travail que le diagramme proposé par Sari constitue la référence, étant données les récentes études qui le confirment.

Certains travaux reportent par ailleurs une microstructure de l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium profondément impactée par le phénomène de séparation de phases [Dea65,Sar70,Kom09,Tru13-1,Tru13-2]. Par exemple, des fissures peuvent apparaître au sein de la microstructure du fait de la relaxation des contraintes mécaniques induites par des différences entre les coefficients de dilatation thermique des phases formées.

1.2.1.2 Equilibres de phases à $T > T_{\text{amb}}$

A l'heure actuelle, seules deux études expérimentales du diagramme ternaire U-Pu-O à hautes températures sont exposées dans la littérature [Mar67,Tru13-2] et seul un des auteurs a publié un diagramme de phases à $T > T_{\text{amb}}$ [Mar67]. Celui-ci a néanmoins été récemment revu par Truphémus [Tru13-2] pour le domaine de rapports O/M inférieurs à 2,00. Des sections isothermes à 473, 673 et 873 K sont proposées (**Figure 5**). Plus la température augmente, plus la zone biphasée régresse vers les compositions à fortes teneurs en plutonium en laissant place à une région monophasée $\text{MO}_{2\pm x}$. Pour $T \geq 1073$ K, l'oxyde mixte est totalement monophasé dans le domaine de compositions considéré.

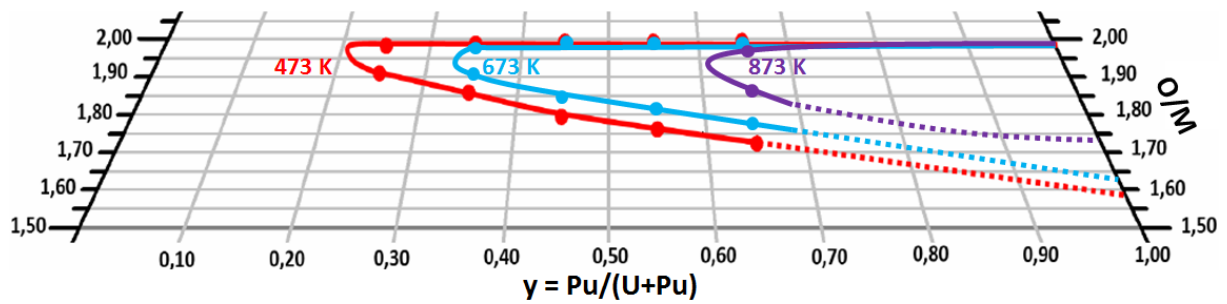


Figure 5. Sections isothermes à 473, 673 et 873 K du diagramme ternaire U-Pu-O pour la plage de composition $1,5 \leq O/M \leq 2,0$ [Tru13-2].

Lorsqu'une coupe isoplèthe est réalisée à travers la lacune de miscibilité suivant l'axe de la température, l'intersection des frontières du domaine biphasé avec le plan de coupe prend la forme d'une « cloche » (**Figure 6**). La température maximale de séparation de phases pour une teneur Pu donnée est appelée « température critique » elle est notée T_c . Comme le montre la **Figure 6**, lorsque la teneur en plutonium augmente dans l'oxyde mixte, l'aire sous la courbe délimitant les frontières de la lacune s'accroît du fait de son évasement et de son étirement vers les plus hautes températures.

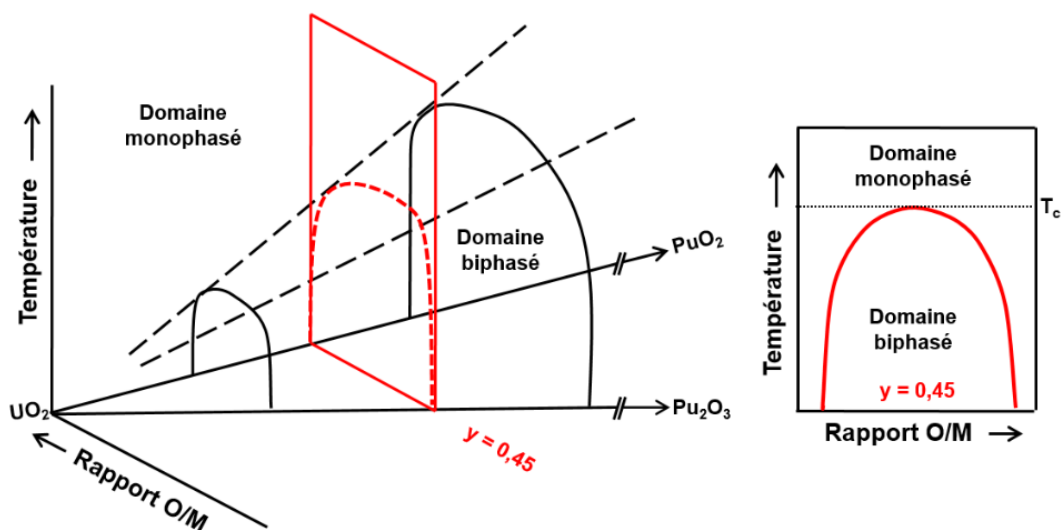


Figure 6. Schéma d'une coupe isoplèthe (pour $y = 0,45$) de la lacune de miscibilité dans le sous-système UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3 suivant l'axe de la température. Retracer à partir de [Koi71].

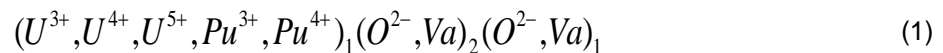
Les expériences menées dans la littérature en vue de déterminer des températures de séparation de phases ont toutes été réalisées en essayant de se placer à l'équilibre thermodynamique. Concrètement, des traitements thermiques longs sont effectués, en système ouvert ou fermé, afin de s'assurer que l'équilibre est établi entre l'échantillon et l'atmosphère qui l'entoure pour une température donnée [Mar67, Tru13-2, Koi69, Koi71].

A ce jour, aucune étude traduisant la cinétique de séparation de phases n'est présentée dans la littérature, malgré l'intérêt certain qu'un tel travail pourrait apporter à la description des combustibles nucléaires pour les réacteurs à neutrons rapides.

I.2.2 Modélisation du diagramme de phases U-Pu-O

De nos jours, les études du diagramme ternaire U-Pu-O sont majoritairement réalisées par des calculs thermodynamiques. Bien que plusieurs modèles soient proposés dans la littérature [Bes84,Bes85,Bes86,Bes87,Bal89,Osa05-2,Osa07,Yaman04,Aga09], celui proposé par Guéneau *et al.* [Gué11] appelé « modèle des sous-réseaux » [Luk07] et mettant en œuvre la méthode CALPHAD [Sau98] fait référence à l'heure actuelle. Cette méthode de calcul considère les équilibres thermodynamiques existants entre toutes les espèces présentes, à une pression $P_{\text{ext}} = 1$ bar. Elle est basée sur la minimisation de l'enthalpie libre totale du système. Seul le modèle dit « des sous-réseaux » est présenté dans ce document.

Le principe de cette description est de considérer le matériau comme étant composé de sous-réseaux interpénétrés. Ce modèle fait l'hypothèse que chaque atome peut occuper différents sites cristallins avec différentes valeurs de coordination et de distances de liaisons selon le sous-réseau considéré. L'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ peut être décrit par les trois sous-réseaux présentés en (1) :



Le premier sous-réseau correspond aux atomes métalliques présents dans leur réseau *c.f.c.* « normal », le second fait référence aux atomes d'oxygène occupant les sites tétraédriques de la structure fluorine (position « normale » des anions) tandis que le troisième correspond aux atomes d'oxygène présents en position interstitielle. *Va* correspond aux lacunes d'oxygène (**section III.1**). Les indices 1 et 2 correspondent à la stœchiométrie du composé étudié.

- **La sous-stœchiométrie** est décrite par la présence de lacunes d'oxygène au sein du second sous-réseau noté $(O^{2-}, Va)_2$ et en considérant le troisième sous-réseau comme étant vide d'anions O^{2-} .
- **La sur-stœchiométrie** est décrite par la présence d'atomes d'oxygène en position interstitielle au sein du troisième sous-réseau noté $(O^{2-}, Va)_1$ et le second sous-réseau est considéré rempli d'atomes d'oxygène.

I.2.2.1 Comparaison expérimentations/modélisation à T_{amb}

L'utilisation du modèle des sous-réseaux permet, entre autres, de calculer des sections isothermes du diagramme ternaire U-Pu-O. Le résultat des calculs réalisés pour la température ambiante est exposé **Figure 7**. A noter que, contrairement aux notations classiques, l'auteur présente des valeurs de teneurs rapportées à la composition totale, ainsi la somme des teneurs des trois éléments (uranium, plutonium et oxygène) est égale à l'unité alors que de façon classique, les compositions sont notées de telle manière que la somme des cations métalliques soit égale à 1.

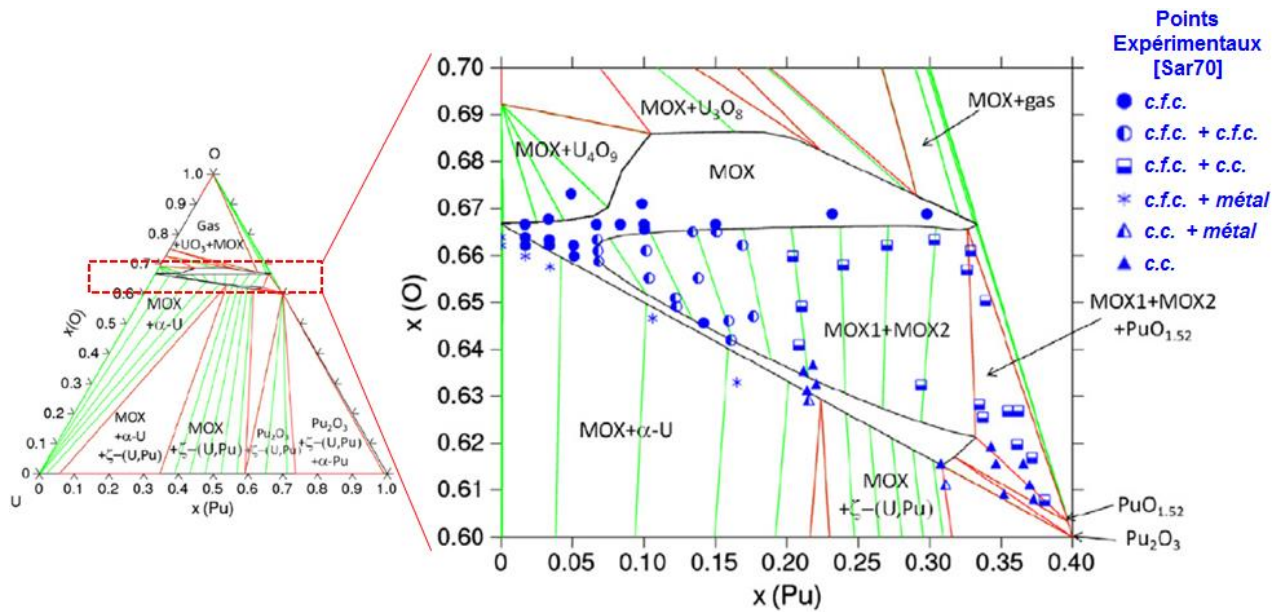


Figure 7. Section isotherme du diagramme ternaire U-Pu-O calculée à T_{amb} d'après le modèle des sous-réseaux [Gué11].

Les données calculées via le modèle des sous-réseaux présentent une bonne correspondance avec les résultats expérimentaux reportés dans la littérature (points bleus **Figure 7**). La modélisation permet donc de choisir les conditions thermodynamiques nécessaires à l'obtention d'un matériau donné.

1.2.2.2 Comparaison expérimentations/modélisation à $T > T_{amb}$

Le diagramme ternaire U-Pu-O peut également être modélisé à d'autres températures, permettant ainsi la prévision de l'évolution des phases lors d'un cycle thermique. Certains auteurs [Yam04, Ner07, Gué11] ont proposé une description du système entre 473 et 3000 K, couvrant ainsi la gamme de température de fonctionnement du combustible en réacteur rapide.

Ces auteurs s'accordent sur la modélisation du ternaire à $T > T_{amb}$ malgré quelques différences mineures. Les données calculées comparées à celles acquises expérimentalement [Mark67] présentent une bonne correspondance (ex : température de disparition de la lacune de miscibilité dans UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3).

La variation de la température de séparation de phases de l'oxyde mixte pour les teneurs Pu égales à $y = 0,23 ; 0,30 ; 0,42 ; 0,58 ; 0,80$ et $0,95$ en fonction du rapport O/M est exposée **Figure 8** [Gué11]. Ce tracé correspond au résultat du calcul thermodynamique basé sur des données expérimentales de différents auteurs obtenues par diffraction des rayons X à haute température (DRX-HT) [Sar70, Sag05, Kom09, Kat08-1]. Le tracé en rouge correspond aux dernières expériences en date menées au LEFCA par Truphémus *et al.* [Tru13-2]. Une bonne correspondance est obtenue entre la modélisation et les données expérimentales jusqu'à la teneur en plutonium $y = 0,60$. D'après ces résultats, il peut être considéré que pour toute température supérieure à environ 1100 K, pour toute teneur Pu et pour tout rapport O/M, le matériau est monophasé, ce qui est en accord avec la température de 1073 K proposée par Markin *et al.* [Mar67].

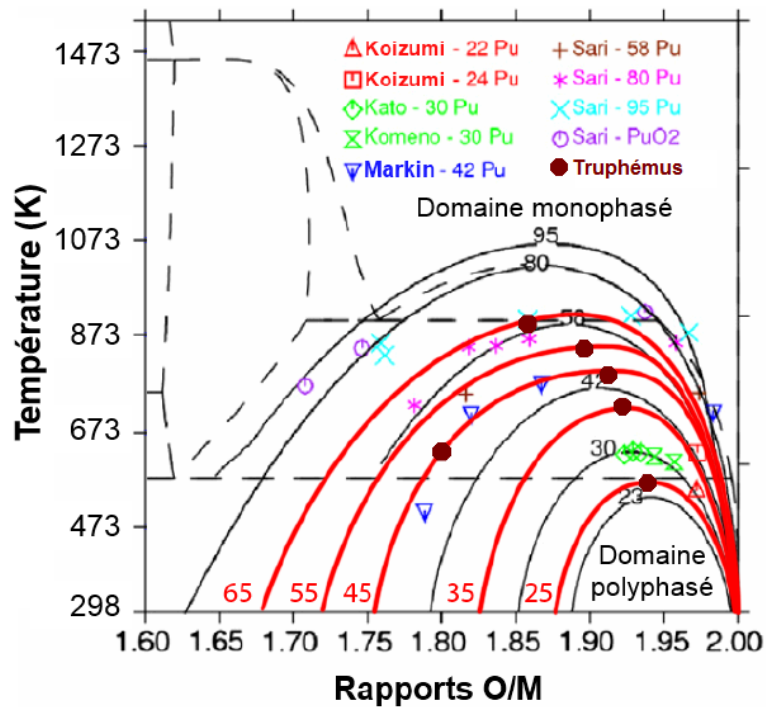


Figure 8. Températures de séparation de phases calculées pour $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ à $y = 0,23 ; 0,30 ; 0,42 ; 0,58 ; 0,80$ et $0,95$ et comparées aux données expérimentales de la littérature [Gué11]. Les données issues de [Tru13-2] sont également reportées pour $y = 0,25 ; 0,35 ; 0,45 ; 0,55$ et $0,65$.

I.2.3 Bilan des études du système ternaire U-Pu-O

Le système ternaire U-Pu-O est étudié depuis des décennies du fait de l'intérêt certain que constitue l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium en tant que combustible nucléaire pour les REL ou les réacteurs rapides du futur.

Le **Tableau 1** résume les études expérimentales réalisées sur le ternaire U-Pu-O abordées dans la **partie I.2.1**.

Tableau 1. Récapitulatif des études expérimentales réalisées sur U-Pu-O.

O/M	$y = \text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$	Température	Référence
O/M ≤ 2,0	$0 \leq y \leq 1$	T_{amb}	[Bre62]
	$0,05 \leq y \leq 1$	T_{amb}	[Dea65]
	$0,11 \leq y \leq 1$	$T_{\text{amb}} \leq T \leq 1373 \text{ K}$	[Mar65-2]
	$0,11 \leq y \leq 0,58$	$T_{\text{amb}} \leq T \leq 1373 \text{ K}$	[Mar67]
	$0 \leq y \leq 0,97$	$T_{\text{amb}} \leq T \leq 1773 \text{ K}$	[Sar70]
	$0,30 \leq y \leq 0,90$	$T_{\text{amb}} \leq T \leq 1273 \text{ K}$	[Dea70]
	$0,15 \leq y \leq 0,65$	$T_{\text{amb}} \leq T \leq 1773 \text{ K}$	[Tru13-2]
O/M ≥ 2,0	$0,10 \leq y \leq 0,80$	T_{amb}	[Bre62]
	$0,10 \leq y \leq 0,85$	T_{amb}	[Dea65]
	$0,11 \leq y \leq 0,42$	$T_{\text{amb}} \leq T \leq 1143 \text{ K}$	[Mar65-2]
	$0 \leq y \leq 0,80$	T_{amb}	[Bre66]
	$0,11 \leq y \leq 0,58$	$T_{\text{amb}} \leq T \leq 1373 \text{ K}$	[Mar67]
	$0,05 \leq y \leq 0,90$	$T_{\text{amb}} \leq T \leq 1673 \text{ K}$	[Ben70]

Le phénomène de séparation de phases se produisant dans des oxydes mixtes sous-stœchiométriques pour $y \geq 0,17$ s'accompagne, à température ambiante, de profondes perturbations microstructurales (fissures,...) [Sar70,Tru13-1,Tru13-2,..].

Dans le sous-système $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$, les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium sont monophasés au-delà de 1100 K environ, pour toute teneur Pu et tout rapport O/M.

Enfin, bien que la séparation de phases ait été étudiée, aucune donnée concernant la cinétique du phénomène n'est reportée dans la littérature.

II. POTENTIEL D'OXYGENE ET DETERMINATION DU RAPPORT O/M D' $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2\pm x}$

L'introduction du diagramme ternaire U-Pu-O réalisée, les techniques d'analyse employées pour l'étude de ce système thermodynamique doivent être introduites. Dans un premier temps, la notion de potentiel d'oxygène sera abordée ainsi que les différents moyens permettant son contrôle, ce qui nous mènera, dans un second temps, à décrire les techniques de détermination du rapport oxygène/métal des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium couramment employées dans la littérature.

II.1 Potentiel d'oxygène

II.1.1 Définition et généralités

Le potentiel chimique d'oxygène μ_{O_2} , est défini par l'équation (2) :

$$\mu_{O_2}(pO_2) = \mu_{O_2}^0 + RT \ln\left(\frac{pO_2}{pO_2^0}\right) \quad (2)$$

Avec :

$\mu_{O_2}^0$: potentiel chimique standard de dioxygène (gazeux, 1 bar)

R : constante des gaz parfaits (8,3145 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T : température (K)

pO_2 : pression partielle de dioxygène (bar)

pO_2^0 : pression standard de dioxygène (1 bar)

Lorsqu'un matériau est en équilibre thermodynamique avec l'atmosphère qui l'entoure, la pression partielle d'oxygène du gaz environnant est identique à l'activité d'oxygène au sein de l'échantillon. Les équilibres (3) et (4) se produisent.



La grandeur utilisée pour les études thermodynamiques de l'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ est l'enthalpie libre molaire partielle du dioxygène $\Delta\bar{G}_{O_2}$ (kJ.mol⁻¹), souvent appelée par abus de langage « potentiel d'oxygène », et définie par l'équation (5), déduite à partir de la condition d'équilibre des transformations (3)+(4) [Yak06,Osa07]. Nous utiliserons dans la suite de cette étude la dénomination « potentiel d'oxygène » pour nommer $\Delta\bar{G}_{O_2}$ avec pO_2 en bar (car $p^0O_2 = 1$ bar).

$$\Delta\bar{G}_{O_2} = \mu_{O_2} - \mu_{O_2}^0 = RT \ln(pO_2) \quad (5)$$

II.1.2 Régulation de la pression partielle d'oxygène d'un gaz

Le rapport O/M de l'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ est directement relié au potentiel d'oxygène du matériau, il est donc indispensable de maîtriser ce paramètre du fait des conséquences que ses variations peuvent avoir sous irradiation. Le potentiel d'oxygène est maîtrisé, par définition, en contrôlant la température et la pression partielle d'oxygène (pO_2).

II.1.2.1 Mélanges de gaz

Dans tous les travaux publiés sur l'étude d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ où la pression partielle est régulée, des mélanges de gaz du type CO_2/CO ou H_2O/H_2 sont utilisés. Les pressions partielles d'oxygène sont calculées à partir du rapport de chaque composé dans le mélange final.

CO_2/CO :

Les premières expériences avec régulation du potentiel d'oxygène ont été menées en utilisant des mélanges $CO_2 + CO$ [Mar65-1, Sar70, Rei71, Ola73, Chi75, Mat77, Lor77, ...] classiquement dans un rapport 1/10. Ce rapport, initialement choisi de façon arbitraire, a d'abord été utilisé sur UO_{2+x} à 1073-1173 K et permet la réduction du matériau jusqu'à $UO_{2.0}$. A 1123 K, en considérant la condition de l'équilibre thermodynamique de la réaction (6) et la relation (7) associée, le potentiel d'oxygène correspondant est égal à -435 kJ.mol^{-1} .



Ce qui donne :

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = RT \ln(pO_2) = 2\Delta G_6^0 + 2RT \ln\left(\frac{pCO_2}{pCO}\right) \quad (7)$$

Avec :

ΔG_6^0 : enthalpie libre standard de la réaction (6) qui ne dépend que de la température.

Ainsi, à une température donnée, il est possible de régler pO_2 du gaz en faisant varier le rapport pCO_2/pCO . Néanmoins, l'utilisation de ce type de mélange de gaz peut entraîner des difficultés pour la régulation de $\Delta \bar{G}_{O_2}$ car, à basse température, l'équilibre de Boudouard (8), conduisant à la formation de carbone solide, est susceptible de se produire [Mau69, Chi80] faussant ainsi la relation (7).



H_2O/H_2 :

Afin de pallier aux problèmes de formation de $C(s)$ existants avec le mélange CO_2/CO , les travaux décrits dans la littérature utilisent désormais majoritairement des mélanges gazeux constitués d'un gaz neutre (Ar ou He) hydrogéné (entre 5 et 10% H_2) humidifié [Jav72, Jav73, Ham83, Kat05, Kat09-2, Kat09-3, ...]. Ainsi, le potentiel d'oxygène du gaz peut être régulé en faisant varier le rapport H_2O/H_2 . De la

même façon que pour les mélanges CO₂/CO, le potentiel d'oxygène dans le mélange H₂O/H₂ peut être calculé en considérant la condition de l'équilibre thermodynamique de la réaction (9) :



La mise en œuvre de ce type de mélange gazeux est considérée par certains comme inappropriée du fait de l'adsorption d'H₂O sur les parois des appareils utilisés, nécessitant ainsi une correction [Mar65-1]. Toutefois, la possibilité de maîtriser relativement aisément la pression partielle d'oxygène de ces mélanges gazeux leur vaut une utilisation répandue [Kat09-4, Bel13, ...].

II.1.2.2 Pompe-jauge électrochimique

Une autre technique existante pour la régulation de la pression partielle d'oxygène d'un gaz est l'utilisation d'une pompe électrochimique en zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) dont les faces interne et externe sont recouvertes de platine. Le principe de fonctionnement de ce type d'instrument est le même qu'une sonde à oxygène classique mais l'innovation repose ici sur le fait que la tension électrochimique entre les deux faces du tube en zircone est ajustable [Gan11-1, Gan11-2]. A haute température ($T > \sim 973$ K), lorsqu'une tension entre les deux faces du tube de zircone est appliquée, une circulation d'ions oxygène est créée. Le gaz se trouvant à l'intérieur du tube est alors appauvri ou enrichi en oxygène en fonction du sens du courant traversant le tube de ZrO₂ et du débit. Ainsi, en faisant varier E , la pression partielle d'oxygène à l'intérieur du tube en zircone (et donc à l'intérieur du gaz utilisé) est modifiée (10).

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_{2-mes}}{pO_{2-ref}} \right) \quad (10)$$

Avec :

F : constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4$ C.mol⁻¹)

pO_{2-mes} : pression partielle d'oxygène du gaz à mesurer

pO_{2-ref} : pression partielle d'oxygène de la référence (ici l'air)

Cette technique, peu courante, présente l'avantage d'un contrôle précis de pO_2 , tels que le montrent des travaux récents [Ber13].

II.2 Détermination du rapport O/M d'U_{1-y}Pu_yO_{2±x}

De nombreuses techniques de détermination du rapport oxygène/métal dans les oxydes sont présentées dans la littérature. La plus utilisée est la thermogravimétrie [Bre62, Lyo63, Mar67, Swa75, Got77, Rub00, COG00, Kat05-11, Yos11, ...], viennent ensuite la mesure de force électromotrice [Mar65-1, Toc77, Woo79, Kat05, Oto08, Tak11, ...] et la diffraction des rayons X, notée DRX [Mar67, Ver86, Phi93, Kat09-1, Tru12, ...]. Enfin, d'autres techniques sont citées comme la dissolution suivie d'un dosage des cations [Lyo63, Mar65-1, Bär70, Che81, Kah85], la spectroscopie d'absorption des rayons X [Con05, Bel11-1, Bel11-2], la spectrophotométrie IR non-dispersive après fusion de l'échantillon sous gaz inerte [Hiy99], la spectroscopie UV/Visible sur solide [Die02], la

spectroscopie de photoélectrons X [Ber09] et enfin la dilatométrie [Lor77,Tak11]. Certaines des techniques citées ci-dessus sont référencées pour leur utilisation sur les oxydes du type $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$. Nous ne présenterons que le principe de la détermination du rapport O/M par thermogravimétrie et diffraction des rayons X car ce sont les deux méthodes de caractérisation principalement employées lors de ce travail pour déterminer la stœchiométrie en oxygène des échantillons. Bien que parfois prometteuses, les autres techniques ne seront pas détaillées. Elles n'ont en effet pas été utilisées pour cette étude en raison d'un certain nombre d'inconvénients : incertitudes élevées, manque de retour d'expérience, problème d'échantillonnage, indisponibilité au laboratoire, etc.

II.2.1 Définitions

Avant de décrire les différentes méthodes de détermination du rapport oxygène/métal dans les oxydes, il est important de rappeler certaines définitions de termes ou expressions mentionnés dans la suite de ce document.

II.2.1.1 O/M « local » ou « global »

- Par O/M global, on entend la valeur déterminée à l'échelle de l'échantillon, sans distinction de certaines variations qui pourraient exister à une échelle inférieure. Par exemple, la thermogravimétrie ou la mesure de force électromotrice permettent d'obtenir le rapport O/M global de l'échantillon. Des techniques telles que la spectroscopie UV-visible sur solide, la dissolution ou la mesure par analyseur oxygène (spectrophotométrie IR après fusion de l'échantillon) conduisent également à une valeur de O/M global mais à l'échelle d'un échantillon de faible masse (quelques dizaines de mg).
- La notion de O/M « local » correspond quant à elle à des résultats de microanalyse permettant de distinguer différentes valeurs de O/M à l'échelle microscopique ou submicronique. Par exemple, la spectroscopie d'absorption des rayons X permet d'accéder à des valeurs de O/M locales.
- En fonction de la teneur en plutonium et des quantités de phases minoritaires présentes dans l'échantillon, la diffraction des rayons X peut conduire à des valeurs de O/M global (celui de la phase majoritaire) ou local (celui des phases secondaires présentes en quantité suffisante et avec un degré de cristallinité permettant la diffraction des rayons X).

II.2.1.2 Notions d'homogénéité et d'hétérogénéité

- Un matériau est dit homogène lorsqu'il présente les mêmes propriétés en tout point le constituant. Par exemple, une solution-solide est, par définition, un matériau homogène.
- Un matériau est dit hétérogène s'il ne répond pas aux critères ci-dessus (ex : échantillons issus des procédés Melox (Areva) ou COCA [COG00]).
- Il peut exister des gradients d'hétérogénéités, par exemple, un échantillon COCA peut être considéré comme étant moins hétérogène qu'un échantillon élaboré par le procédé Melox.

II.2.2 Gravimétrie et thermogravimétrie

A l'heure actuelle la thermogravimétrie est la technique la plus employée pour la détermination du rapport O/M des oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ industriels ou de laboratoire [Bre62,Lyo63,Mar67,Swa75,Got77,COG00,Yos11]. Différents protocoles d'analyse sont décrits dans la littérature, en fonction de la composition initiale de l'échantillon (sur- ou sous-stœchiométrie). Cette technique constitue de nos jours la méthode de caractérisation du rapport O/M la plus simple et la plus précise. De plus, elle permet la détermination de l'écart à la stœchiométrie d'un échantillon à température ambiante pour des analyses de routine (e.g. vérification de spécifications de fabrication) mais également en température grâce au suivi en continu des variations de masse.

II.2.2.1 Principe de mesure

Le principe de détermination du rapport O/M des oxydes d'uranium et de plutonium, sur- ou sous-stœchiométriques, repose sur la variation de la masse de l'échantillon de rapport O/M inconnu par un traitement thermique de « remise à la stœchiométrie » permettant d'atteindre une stœchiométrie connue, égale à O/M = 2,000. Les différents protocoles opératoires sont décrits sections II.2.2.2 et II.2.2.3. Cette technique repose sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique entre le gaz d'analyse et l'échantillon. On considère que l'équilibre est atteint lorsque la masse de l'échantillon ne varie plus [Phi94,Rub00], signifiant alors que le potentiel d'oxygène de l'atmosphère d'analyse est identique à celui du matériau analysé. Cette méthode de caractérisation est indissociable de la maîtrise de l'atmosphère d'analyse du fait de l'hypothèse faite sur l'équilibre thermodynamique entre l'échantillon et le gaz utilisé. On calcule ainsi le rapport O/M par l'équation (11) :

$$\frac{O}{M} = 2 \pm x = 2 \pm \frac{M_{U_{1-y}Pu_yO_2}}{M_O} \cdot \frac{|m_f - m_i|}{m_f} \quad (11)$$

Avec :

$\frac{O}{M}$: rapport oxygène/métal de l'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$

x : écart à la stœchiométrie

$M_{U_{1-y}Pu_yO_2}$: masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de l'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_2$ strictement stœchiométrique (i.e. pour O/M = 2,000). **NB** : lors du calcul de la masse molaire, il est nécessaire de tenir compte de l'isotopie des cations au moment de la mesure.

M_O : masse molaire de l'oxygène ($16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

m_f : masse de l'oxyde mixte à la stœchiométrie exacte (i.e. pour O/M = 2,000)

m_i : masse de l'oxyde mixte initial $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$

Suivant la masse de l'échantillon et la précision de la balance ou de la thermobalance utilisée pour les pesées, une erreur de $\pm 0,0001$ sur la valeur du rapport O/M peut être atteinte [Suz07,Nak11,Kat11-3,...].

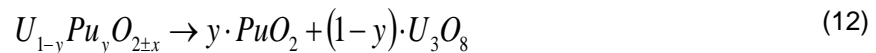
II.2.2.2 Echantillons sous-stœchiométriques $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$

Deux protocoles opératoires sont proposés, le premier repose sur l'oxydation de l'échantillon jusqu'à la sur-stœchiométrie ($O/M > 2,000$) puis réduction jusqu'à l'état strictement stœchiométrique. Le second protocole consiste à oxyder directement le matériau jusqu'à atteindre une valeur de O/M égale à 2,000.

Oxydation jusqu'à la sur-stœchiométrie et réduction subséquente à $O/M = 2,00$

Le premier protocole de détermination du rapport oxygène sur métal dans les combustibles nucléaires à base de plutonium a été proposé par Brett et Russell en 1962 [Bre62,Rus62] et a été utilisé par plusieurs auteurs par la suite [Lyo63,Ait68,Eva69,Eva75,COG00]. Ce procédé présente l'avantage d'être applicable à des échantillons sous- ou sur-stœchiométriques. Il a été mis au point suite à des expériences préalables d'oxydation de pastilles du système U-Pu-O qui ont mis en évidence l'existence d'un matériau composé d' U_3O_8 et de PuO_2 après traitement thermique sous atmosphère oxydante. Les deux auteurs conviennent néanmoins qu'un équilibre à 973 K sous hydrogène permettant la réduction du matériau à $U_{1-y}Pu_yO_{2,00}$ peut être utilisé en tant que « référence ». En conséquence, le mode opératoire suivant est proposé afin de caractériser le rapport O/M du matériau :

- Oxydation des pastilles à 1023 K sous air suivant la réaction (12).



- Réduction à 973 K sous hydrogène sec suivant afin d'obtenir le composé $U_{1-y}Pu_yO_{2,00}$.
- Ré-oxydation à 1023 K sous air pour vérification.

Pour les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium, ce type de mode opératoire n'a été utilisé que pour des composés sous-stœchiométriques.

Une variante de ce protocole est référencée dans la littérature [Mar65-1]. Le mode opératoire est le suivant :

- Oxydation d'échantillons $(U,Pu)O_{2-x}$ dans un volume précis d'oxygène pour obtenir MO_{2+x}
- Réduction sous un mélange de $CO(g)$ et $CO_2(g)$ ($CO/CO_2 = 10/1$) à 1123 K jusqu'à atteindre la composition $MO_{2,00}$ et détermination de la quantité de dioxyde de carbone formée (directement corrélée à l'écart à la stœchiométrie).

Ce protocole est utilisé à l'heure actuelle par AREVA afin de contrôler le rapport oxygène sur métal des combustibles REL. En son temps, COGEMA utilisait également cette technique pour le contrôle de qualité des pastilles pour le RNR Phénix [COG00]. Le principe de mesure est exposé ci-dessous :

- Pesée de l'échantillon (deux pastilles) sous azote à 293 K.
- Oxydation à 1173 K sous air pendant 4 heures.
- Retour à la stœchiométrie ($O/M = 2,000$) par réduction sous Ar/H_2 sec à 1173 K.
- Pesée de l'échantillon (deux pastilles) sous azote à 293 K.

Oxydation directe à O/M = 2,00

Bien qu'utilisé dans l'industrie, le mode opératoire décrit précédemment n'est pas celui mis en œuvre dans la plupart des laboratoires de recherche probablement en raison du caractère destructif de cette analyse. A cet effet, un traitement thermique sous une atmosphère contrôlée permettant d'atteindre un rapport O/M égal à 2,00 à l'équilibre thermodynamique est imposé aux échantillons sous-stœchiométriques afin de déterminer l'écart à la stœchiométrie initiale. Cette technique est utilisée au LEFCA mais également au sein, par exemple, des laboratoires « Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories » de l'agence japonaise de l'énergie atomique à Tokai-Mura.

Classiquement, l'atmosphère d'analyse utilisée est composée d'un gaz vecteur hydrogéné humidifié du type Ar + 5% H₂ + z ppm H₂O.

II.2.2.3 Échantillons sur-stœchiométriques U_{1-y}Pu_yO_{2+x}

Afin de déterminer le rapport O/M d'échantillons sur-stœchiométriques, un traitement thermique sous atmosphère réductrice est appliqué. Le but de ce cycle thermique est de ramener l'échantillon à la stœchiométrie O/M = 2,00. L'échantillon U_{1-y}Pu_yO_{2+x} est directement réduit jusqu'à U_{1-y}Pu_yO_{2,00} et le rapport oxygène sur métal du matériau est déterminé par différence de masse. En pratique, peu d'auteurs ont étudié les oxydes mixtes sur-stœchiométriques.

II.2.3 Diffraction des rayons X

La DRX permet de déterminer, au même titre que la thermogravimétrie, le rapport O/M d'oxydes mixtes U_{1-y}Pu_yO_{2±x} généralement monophasés [Mar67,Ohm81,Ver86,Phi93,Kat09-1,Tru13-2, ...]. Un seul auteur propose des valeurs de rapports O/M pour un matériau présentant plusieurs phases [Ver86].

II.2.3.1 Principe de mesure

La diffraction des rayons X permet de déterminer les paramètres de maille et les fractions des phases en présence au sein de l'échantillon analysé. Suivant la cristallinité du matériau, les conditions expérimentales et la méthode d'affinement des données obtenues, une précision de ±0,001 Å peut être donnée sur la valeur du paramètre de maille en utilisant un diffractomètre de laboratoire (cette précision serait probablement meilleure pour une mesure synchrotron) [Bel13]. Le paramètre de maille étant directement relié à la composition chimique du matériau, sa valeur peut être utilisée en vue de déterminer la stœchiométrie en oxygène du composé si les teneurs en cations sont connues et si l'effet de l'auto-irradiation est pris en compte. Du fait de l'incertitude sur la valeur du paramètre de maille, l'erreur estimée sur la valeur de rapport O/M ainsi déterminé est de ±0,01 soit deux ordres de grandeur de plus que la thermogravimétrie (**section II.2.2.1.**). En outre, en raison du seuil de détection de la DRX, la quantification des phases en présence est plus délicate et son incertitude peut être estimée à environ ±1-5 %. De telles variations peuvent entraîner une erreur significative sur la détermination du rapport O/M. Dans le cas d'un échantillon monophasé, la DRX est facile à mettre en œuvre, car ne nécessite pas la réalisation d'un cycle thermique, et permet d'obtenir rapidement une estimation du rapport O/M du matériau étudié si sa composition cationique est connue [Mar67,Ver86,Phi93,Kat09-1,Tru13-2,...].

II.2.3.2 Echantillons monophasés

Dans le cas d'un oxyde mixte ne présentant qu'une phase (*c.f.c.* fluorine), la détermination de la stœchiométrie du matériau a été réalisée par corrélation des valeurs de rapport O/M déterminées par thermogravimétrie au paramètre de maille de la phase en présence. Ainsi, lorsque la concentration des cations est précisément connue, toute dérive du paramètre de maille par rapport à la loi de Vegard existant entre UO_2 et PuO_2 (13) [Sar70] est attribué à la variation du rapport O/M suivante :

$$a(U_{1-y}Pu_yO_{2,00}) = (1-y) \cdot a(UO_{2,00}) + y \cdot a(PuO_{2,00}) \quad (13)$$

Avec :

$a(X)$: paramètre de maille du composé X (en pm : 1 pm = 10^{-12} m)

y : teneur Pu (rapport molaire Pu/(U+Pu)).

Sachant que les paramètres de maille d' $UO_{2,00}$ et $PuO_{2,00}$ sont respectivement égaux à 547,0 et 539,6 pm, la relation (13) devient alors (14) :

$$a(U_{1-y}Pu_yO_{2,00}) = 547,0 - 7,4y \quad (14)$$

L'auto-irradiation α ayant une influence sur la valeur du paramètre de maille, d'autant plus importante lorsque le taux en ^{241}Am et/ou ^{238}Pu est significatif [Pri12], il est nécessaire de tenir compte de ce facteur lors de l'affinement des données. En effet, un nombre important de défauts cristallins est engendré par la décroissance α des actinides, ce qui entraîne des variations de paramètre de maille faussant ainsi l'interprétation des diffractogrammes en vue d'une mesure de rapport O/M. Une relation reliant la valeur du paramètre de maille à la teneur Pu et au rapport O/M est proposée par Philipponneau pour la sous-stœchiométrie [Phi93] et s'exprime de la façon suivante pour un oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$:

$$a = 547,0 - 7,4y + 32x \quad (15)$$

Avec :

x : écart à la stœchiométrie.

a : paramètre de maille expérimental (pm).

Cette loi est empirique et basée exclusivement sur l'interpolation de différentes données expérimentales de la littérature. Elle n'a été qualifiée que pour des oxydes mixtes monophasés et présentant une teneur Pu inférieure à $y = 0,25$.

II.2.3.3 Echantillons polyphasés

Verma et Roy [Ver86] ont proposé un protocole de détermination de rapport O/M d'un oxyde mixte sous-stœchiométrique biphasé par diffraction des rayons X. L'écart à la stœchiométrie de l'échantillon est déterminé en considérant le rapport O/M de chacune des deux phases constitutives du matériau et en utilisant leur fraction molaire. A l'image de Markin [Mar67], les auteurs considèrent une des deux phases comme étant parfaitement stœchiométrique $MO_{2,00}$, l'autre, de fraction molaire m , supportant la sous-stœchiométrie et définie par MO_{2-x} . La relation (16) décrit le principe de calcul :

$$\frac{O}{M} = 2,00 \cdot (1 - m) + (2 - x) \cdot m = 2,00 - m \cdot x \quad (16)$$

Avec :

m : fraction molaire de la phase sous-stœchiométrique MO_{2-x}

Il est donc nécessaire de connaître les coefficients m et x pour déterminer le rapport O/M de l'échantillon étudié. Pour ce faire, la fraction de chacune des phases est calculée en intégrant et normalisant l'aire des raies de diffraction associées. Cette opération est réalisée sur l'ensemble du diffractogramme pour les teneurs Pu comprises $0,35 \leq y \leq 0,50$. Pour les teneurs en plutonium supérieures, la phase stœchiométrique est en équilibre avec une phase cubique simple. Du fait des symétries de la structure c.c., seule la raie (200) n'est pas dédoublée permettant ainsi la quantification des phases en réalisant le rapport des intensités. En nommant la phase réduite « α » et la phase stœchiométrique « β », on obtient la relation (17) pour la fraction molaire m de la phase α :

$$m = \frac{n_{\alpha}}{n_{\alpha} + n_{\beta}} = \frac{I_{\alpha}(hkl)}{I_{\alpha}(hkl) + I_{\beta}(hkl)} \quad (17)$$

Avec :

n_X : nombre de moles de la phase X .

$I_X(hkl)$: intensité de la raie de diffraction (hkl) relative à la phase X .

L'écart à la stœchiométrie « x » de la phase α est quant à lui défini en faisant l'hypothèse que le plutonium comme étant uniquement présent au degré d'oxydation (III) et l'uranium purement tétravalent.

$$x = \frac{1}{2} \cdot \frac{n_{Pu}}{n_U + n_{Pu}} = \frac{1}{2} y \quad (18)$$

Avec :

n_X : fraction atomique du cation X .

NB : cette relation ne s'applique plus aux très fortes teneurs en plutonium (e.g. $y = 0,76$) car celui-ci n'est pas intégralement présent au degré d'oxydation (III) [Dea65].

III. DEFAUTS STRUCTURAUX ET RAPPORT O/M

III.1 Généralités

Contrairement au cristal parfait, le réseau cristallin d'un matériau réel présente de nombreuses imperfections qui peuvent être classées suivant leur dimensionnalité [Sar00,Gui06,Mou08] :

- Les défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, atomes étrangers, ...)
- Les défauts linéaires (dislocations)
- Les défauts plans (rupture d'empilement de plans atomiques)
- Les défauts volumiques (porosité, ...)

Dans les oxydes considérés, les deux principaux sont les défauts ponctuels qui concernent la répartition des atomes dans la structure cristalline. Ces irrégularités se traduisent par l'existence de lacunes ou d'atomes en position interstitielle localisés dans les espaces situés entre les sites cristallographiques normaux. Ces irrégularités sont appelées « défauts ponctuels » et ont tendance à s'associer afin de former des défauts plus complexes appelés « défauts étendus » ou « clusters ».

La présence de défauts dans la structure cristallographique du matériau n'induit pas forcément une variation du rapport O/M. En effet, des défauts peuvent se compenser par rapport à la composition chimique. Néanmoins, le plus souvent, les modifications du réseau cristallin par les défauts induisent une variation de la stœchiométrie et donc du rapport O/M du matériau. Cette description correspond au modèle de la chimie des défauts ponctuels.

Dans ce chapitre, nous ne nous attarderons que sur les défauts ponctuels et clusters.

III.2 Nomenclature de Kröger - Vink

Avant de décrire les différents types de défauts ponctuels, il est nécessaire d'effectuer un bref rappel des notations utilisées.

Une nomenclature proposée pour décrire les défauts ponctuels, mise en place par Kröger et Vink [Krö56], est préconisée par l'IUPAC et couramment utilisée. Le **Tableau 2** présente un récapitulatif des notations employées :

La notation de Kröger et Vink peut être schématisée comme ci-dessous :

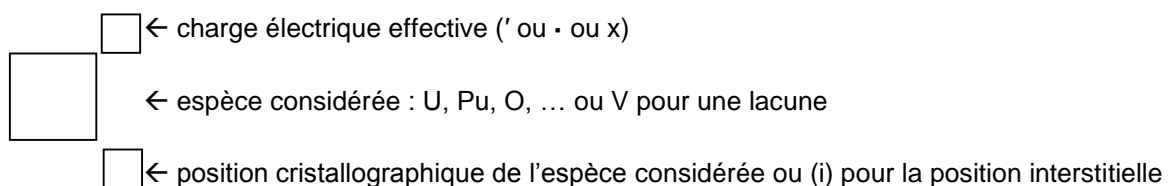


Tableau 2. Défauts ponctuels et notations [Krö56].

Réseau	Symbole	Nature d'espèce
Parfait ou normal	O_o^\times	Atome d'oxygène en position normale
	M_M^\times	Atome de métal en position normale
Défauts	V_o	Atome d'oxygène absent du réseau (lacune)
	V_M	Atome de métal absent du réseau (lacune)
	O_i	Atome d'oxygène en position interstitielle
	M_i	Atome de métal en position interstitielle
	M_{eM}	Atome de métal étranger se substituant à M
	M_{ei}	Atome de métal étranger en position interstitielle
	V_i	Position interstitielle vacante

NB : les antisites du type M_o ou O_M n'existent pas dans les oxydes.

Les notations utilisées pour les charges associées à ces défauts sont présentées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Notation des charges associées aux défauts ponctuels.

Charge du défaut de valence par rapport au cristal parfait	Notation
-	« prime » : (')
+	« point » : (•)
Non chargé	« croix » : (x)

III.3 Défauts structuraux sans modification de stœchiométrie en oxygène

Afin de mieux comprendre l'utilisation de la nomenclature de Kröger-Vink, utilisons l'exemple du dioxyde d'uranium UO_2 parfaitement stœchiométrique. Son réseau cristallin peut présenter des défauts de quatre types, représentés suivant la nomenclature de Kröger-Vink par :

- Les défauts de Schottky (19), correspondant à l'association de sites cationiques et anioniques inoccupés (une lacune d'uranium chargée -4 et deux lacunes d'oxygène chargées +2 chacune.



- Les défauts anti-Schottky (20), correspondant à l'association de cations (U^{4+}) et d'anions (O^{2-}) interstitiels.



En pratique, ce type de défaut est peu probable du fait de l'importance de l'énergie nécessaire pour déplacer un atome d'uranium vers une position interstitielle [Mat87].

- Les défauts de Frenkel anioniques (21), correspondant au déplacement d'un atome d'oxygène en position interstitielle, laissant derrière lui une lacune anionique (chargée +2).



- Les défauts de Frenkel cationiques (22), correspondant au déplacement d'un atome d'uranium en position interstitielle, laissant derrière lui une lacune cationique (chargée -4).



De la même manière que pour les défauts anti-Schottky, les défauts du type Frenkel cationique ont une faible probabilité de formation [Mat87].

- Les défauts électroniques (23) jouent également un rôle prédominant dans l'oxyde stœchiométrique et sont même majoritaires face aux défauts de Frenkel.



Avec e' et h^{\bullet} qui correspondent respectivement aux électrons (charge -1) et aux trous (charge +1).

III.4 Défauts structuraux et écart à la stœchiométrie en oxygène

Dans certains cas, les défauts structuraux peuvent entraîner des variations de stœchiométrie. Cette partie traite plus particulièrement le cas des oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$.

III.4.1 Généralités

La température et la pression partielle d'oxygène du gaz utilisé induisent des modifications du réseau cristallin en créant des défauts ponctuels ou étendus (clusters) dans la structure. La température dicte la cinétique d'oxydo-réduction de l'oxyde en augmentant la mobilité des anions oxygène.

Selon les conditions thermodynamiques auxquelles le matériau est exposé, des atomes d'oxygène peuvent être soit extraits soit insérés dans la structure cristalline induisant un écart à la stœchiométrie. Afin de respecter l'électro-neutralité du matériau, les cations métalliques subissent alors des changements de valence.

Ainsi, dans les oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$, la plupart des auteurs s'accordent pour dire que les cations métalliques présentent les degrés d'oxydation suivants :

- Uranium : (IV), (V) et (VI)
- Plutonium : (III) et (IV)

Concernant la stœchiométrie en oxygène, les auteurs proposent généralement les deux points suivants pour décrire la sous- et la sur-stœchiométrie d' $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$:

- **La sous-stœchiométrie** est supportée par les cations plutonium présents dans le matériau, en partie ou totalement, à la valence (III) [Mar65-2,Osa07]. En effet, dans ces conditions, on considère que l'uranium conserve (à $T < 1773$ K) un degré d'oxydation égal à (IV) car les conditions nécessaires pour obtenir U(III) sont très difficiles à atteindre expérimentalement. Ainsi, du fait des conditions thermodynamiques de cette étude, nous considérerons que seul le plutonium est responsable de la sous-stœchiométrie de l'oxyde mixte.
- **La sur-stœchiométrie** est supportée par les cations uranium qui sont présents dans le matériau, en partie ou totalement, aux valences (V) et/ou (VI) [Osa07]. En effet, dans ces conditions, on considère que le plutonium conserve un degré d'oxydation égal à (IV), c'est pourquoi seul l'uranium est responsable de la sur-stœchiométrie de l'oxyde mixte.

Il est néanmoins important de préciser que certains auteurs n'adhèrent pas à cette représentation du réseau cristallin. En effet, l'uranium (III) est parfois considéré alors qu'U(VI) ne l'est pas [Fra76,Gué02,Yak06,Cri07,Gué11] :

- Uranium : (III), (IV) et (V)
- Plutonium : (III) et (IV)

III.4.2 Chimie des défauts ponctuels

L'écart à la stœchiométrie en oxygène est engendré, dans les céramiques nucléaires, par des défauts structuraux du sous-réseau anionique du type lacune (pour la sous-stœchiométrie) ou interstitiel (pour la sur-stœchiométrie) [Cri07,Gué02,Gué11,Mat73]. Le **Tableau 4** récapitule les types de défauts présents dans $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$, au sein des sous-réseaux anionique et cationique, en fonction de l'écart à la stœchiométrie en oxygène « x ».

Tableau 4. Récapitulatif des défauts ponctuels et complexes dans $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ [Ber13].

Défauts du sous-réseau anionique	
O/M < 2	Les lacunes d'oxygène $V_O^{\bullet\bullet}$ dominant, elles peuvent être ponctuelles ou regroupées en trio de Schottky (voir Annexe 1).
O/M = 2	L'agitation thermique crée des défauts par formation de défaut de Frenkel anionique.
O/M > 2	Les ions oxygène en position interstitielle O_i^{\bullet} sont les défauts prépondérants. Ils sont associés en complexes de Willis (voir Annexe 2). L'oxygène n'occupe pas le trou central du réseau mais un site décalé O' qui oblige l'oxygène en position normale à se déplacer vers un site O'' . Le cluster est formé par association d'une lacune et de deux sites interstitiels d'oxygène.
Défauts du sous-réseau cationique	
O/M < 2	Le nombre d'atomes métalliques en position interstitielle est très peu probable dans le cas des oxydes d'actinides.
O/M = 2	La structure de défaut prédominante demeure lacunaire, la concentration en interstitiels est négligeable.
O/M > 2	Les atomes d'oxygène supplémentaires (en position interstitielle) induisent des lacunes métalliques $V_M^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$. En général, le sous-réseau cationique des oxydes d'actinides est considéré plein, les lacunes métalliques ne sont donc pas considérées dans ce travail.

Dans l'oxyde mixte, des défauts complexes sont présents au sein du réseau cristallin sous forme de clusters du type $[Pu' - V_O^{\bullet\bullet} - Pu']$ et/ou $[Pu' - V_O^{\bullet} - Pu]$ pour $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ à teneur Pu $y \geq 0,15$ et $[Pu' - V_O^{\bullet\bullet} - U']$ et/ou $[Pu' - V_O^{\bullet}]$ pour les composés de teneur en plutonium inférieure [Bea92,Kat09-3].

Du point de vue de la structure cristalline, deux clusters possibles $[Pu' - V_O^{\bullet\bullet} - Pu']$ se formant à la surface du matériau sont présentés **Figure 9 (a)** [Man76]. Les atomes de plutonium à la valence (III) sont représentés par les éléments noirs et la lacune d'oxygène est définie par un carré blanc. Le cluster $[M' - V_O^{\bullet} - M]$ correspondant à $[Pu' - V_O^{\bullet} - Pu]$ est représenté en **Figure 9 (b)** par $(MV_O)^{\times}$ [Cri07].

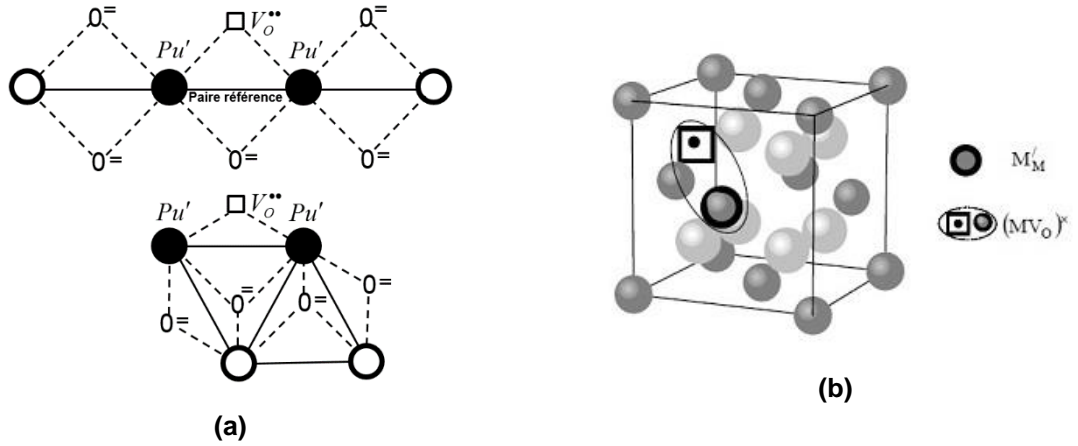
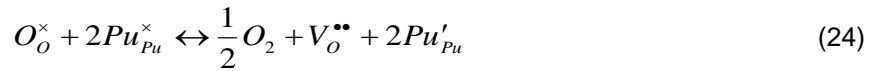


Figure 9. Clusters de défauts ponctuels **(a)** deux organisations du cluster $[Pu' - V_o^{**} - Pu']$ se formant à la surface d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ [Man76] et **(b)** $[M' - V_o^* - M]$ correspondant à $[Pu' - V_o^* - Pu]$ [Cri07]

Les quatre équations (24) à (27) permettent de décrire la sous-stœchiométrie dans PuO_{2-x} et de surcroît dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ en prenant en compte la formation de clusters du type $[Pu' - V_o^{**} - Pu']$ correspondant à $(PuV_o)^{\bullet}$ et $[Pu' - V_o^* - Pu]$ noté $(PuV_o)^{\times}$ [Sta04,Sta05]. Les équations (28) à (31) décrivent les défauts de structure.



La résolution des constantes d'équilibre associées aux équations (28) à (31) permet de tracer la variation des concentrations de défauts ponctuels dans un oxyde mixte du type $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ à une température donnée en fonction de la pression partielle d'oxygène du gaz environnant (schéma de principe **Figure 10** avec les notations n et p qui correspondent respectivement aux électrons et aux trous) [Gué12].

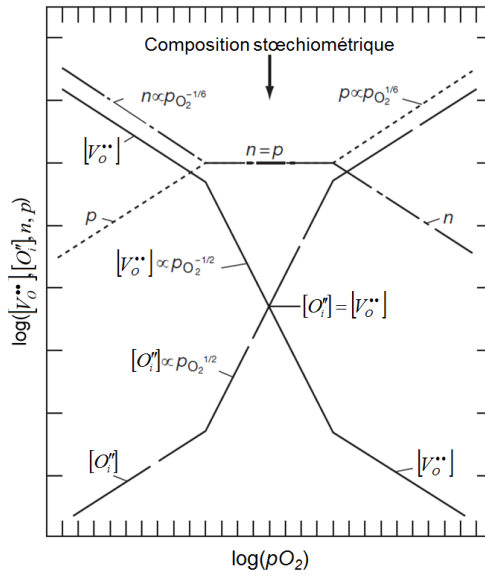


Figure 10. Schéma de principe des variations de concentrations de défauts ponctuels dans $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$, à une température donnée, en fonction de la pression partielle d'oxygène [Gué12].

Ainsi, d'après ces calculs, pour les faibles valeurs de pO_2 pour toute température fixée, les lacunes d'oxygène prédominent très largement sur les autres défauts. Pour de plus fortes pressions partielles d'oxygène, cette tendance s'inverse. La composition stœchiométrique correspond au point où $[V_o^{..}]$ et $[O_i^{\bullet}]$ se compensent parfaitement. Ainsi, pour $O/M = 2,00$, les défauts électroniques (e' et h^*) prédominent sur les défauts de Frenkel [Kat09-3] (**section III.3.**).

De ces calculs peut être déduite une relation (32) liant le rapport O/M à la concentration de défauts entraînant une variation de stœchiométrie (lacunes et interstitiels d'oxygène) [Kat09-3, Kat11-3].

$$\frac{O}{M} = 2 - [V_o^{..}] + [O_i^{\bullet}] \quad (32)$$

Un tracé peut être réalisé décrivant les variations de concentrations de défauts au sein des trois sous-réseaux en fonction du rapport O/M (**Figure 11**).

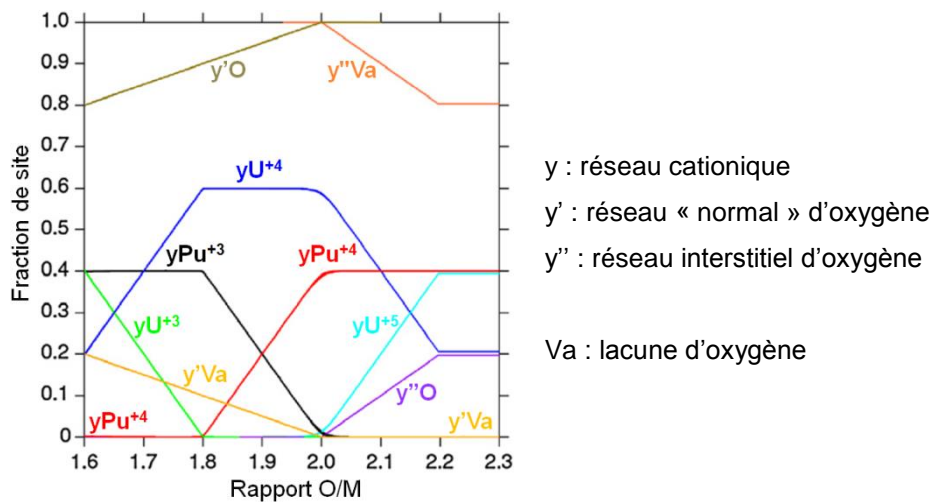


Figure 11. Variation de la concentration de chaque espèce ionique des trois sous-réseaux dans $U_{0,60}Pu_{0,40}O_{2\pm x}$ en fonction du rapport O/M à 1373 K [Gué11].

La **Figure 11** confirme que, dans la gamme de rapport O/M entre 1,8 et 2,2, la sous-stœchiométrie est supportée par le plutonium tandis que l'uranium est responsable des valeurs de rapport O/M supérieures à 2,0.

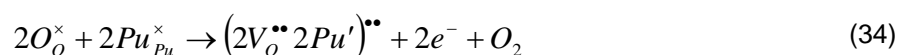
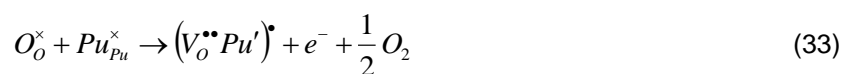
En effet, dans le domaine sous-stœchiométrique, les espèces cationiques majoritaires sont Pu(III), U(III) (présence non reconnue par la plupart des auteurs) et U(IV). Entre $1,8 \leq O/M \leq 2,0$, seuls les cations Pu(III) équilibrent la formation des lacunes anioniques notées $y'Va$. Pour une valeur de O/M inférieure à 1,8 (correspondant à la réduction de tous les cations plutonium au degré (III)), U(IV) est réduit en U(III) pour supporter la sous-stœchiométrie ($T = 1373$ K) [Gué11].

A l'inverse, dans le domaine sur-stœchiométrique, les cations présents sont Pu(IV) et U(V). L'augmentation de la concentration d'anions en position interstitielle, notés $y''O$, est compensée par l'oxydation d'U(IV) en U(V).

Pour une valeur de $O/M = 2,0$, les cations plutonium et uranium sont considérés comme étant tous à la valence (IV). On peut ainsi considérer que l'oxyde mixte est décrit par une solution solide entre les deux pôles purs $PuO_{2,0}$ et $UO_{2,0}$.

III.4.2.1 Relation entre écart à la stœchiométrie « x », pO_2 et température

Un autre formalisme de représentation du lien existant entre rapport O/M (ou écart à la stœchiométrie « x »), potentiel d'oxygène (ou pression partielle d'oxygène) et température est également proposé dans la littérature. Ce formalisme présente l'avantage d'apporter une information supplémentaire concernant la nature des défauts ponctuels présents au sein du matériau. En effet, l'écart à la stœchiométrie « x » est proportionnel à $pO_2^{1/n}$ où n est un nombre caractéristique du régime de défauts auquel le matériau est soumis [Krö56, Bro54, Kat09-3]. La détermination de la relation $x = f(pO_2)$ dans $U_{0,80}Pu_{0,20}O_{2\pm x}$ ainsi que dans $U_{0,70}Pu_{0,30}O_{2\pm x}$ entre 1273 et 1623 K décrit par la chimie des défauts ponctuels est détaillée dans la littérature [Kat09-3, Kat11-3]. Dans la structure fluorine, les anions présentent quatre cations en plus proche voisins. Les deux teneurs Pu $y = 0,20$ et $0,30$ sont étudiées car, dans le premier composé, le nombre moyen de cations plutonium entourant un anion est inférieure à 1 alors qu'il est supérieur à 2 dans le cas du composé à plus forte teneur Pu [Kat09-3]. Le nombre d'atomes de plutonium entourant les lacunes d'oxygène est un paramètre déterminant pour le type de défauts formés dans le matériau. Ainsi, dans le domaine sous-stœchiométrique, « x » est respectivement proportionnel à $pO_2^{-1/4}$ et $pO_2^{-1/3}$ pour les composés à $y = 0,20$ et $0,30$ [Kat09-2, Kat09-3]. La pente de $-1/4$ ($n = -4$) correspondrait à la formation du défaut $[V_O^{\bullet\bullet} - Pu']^{\bullet}$ décrit par l'équation (33) et associé à un cation Pu(III), tandis que la pente $-1/3$ ($n = -3$) est supposée être reliée à la présence du double défaut précédent, décrit par la relation (34).



En revanche, dans le domaine proche de la stœchiométrie, l'ionisation intrinsèque (défauts électroniques) est supposée prédominante pour toute teneur en plutonium. Les électrons et les trous se compensent parfaitement et si l'on note K_i la constante d'équilibre associée à la relation (23), alors on obtient (35).

$$[h^\bullet] = [e'] = K_i^{1/2} \quad (35)$$

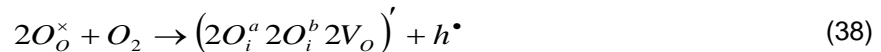
Dans le domaine légèrement sous-stœchiométrique, les lacunes d'oxygène compensent les électrons tandis que pour une légère sur-stœchiométrie, les atomes d'oxygène en position interstitielle compensent les trous. On obtient donc respectivement les relations (36) et (37) :

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{V_o^{\bullet\bullet}}}{[e']^2} pO_2^{-1/2} \quad (36)$$

$$[O_i^{\bullet}] = \frac{K_{O_i^{\bullet}}}{[h^\bullet]^2} pO_2^{1/2} \quad (37)$$

Avec $K_{V_o^{\bullet\bullet}}$ et $K_{O_i^{\bullet}}$ les constantes d'équilibre des relations (30) et (31). Les pentes sont donc égales à $-1/2$ et $+1/2$ au voisinage de la stœchiométrie respectivement pour $O/M < 2$ et $O/M > 2$.

Dans le domaine sur-stœchiométrique, la formation du cluster de Willis dans $U_{0,80}Pu_{0,20}O_{2\pm x}$ et $U_{0,70}Pu_{0,30}O_{2\pm x}$ est décrite par la relation (38).



Avec O_i^a les atomes d'oxygène dans le site décalé noté O' dans le **Tableau 4** et O_i^b les atomes d'oxygène initialement présents dans le réseau normal mais décalés en position O'' (**Tableau 4**).

La **Figure 12** présente ce type de résultats, à différentes températures, obtenus pour un oxyde mixte à $y = 0,20$ sous- et sur-stœchiométrique.

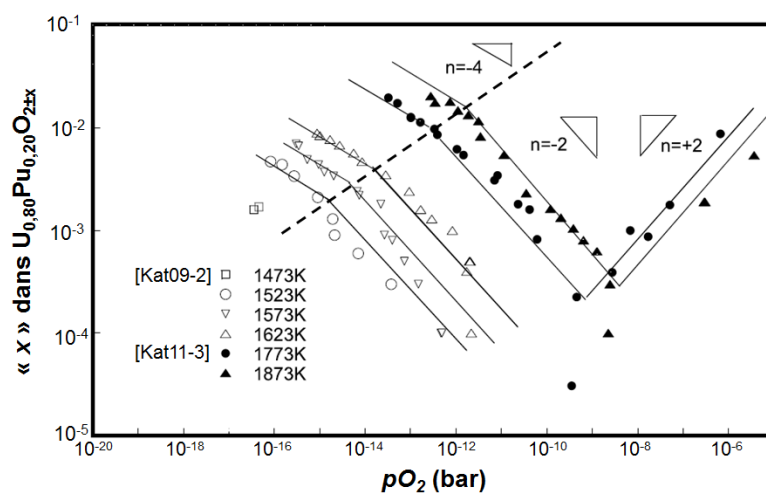


Figure 12. Relation entre écart à la stœchiométrie « x », pO_2 et T dans $U_{0,80}Pu_{0,20}O_{2\pm x}$ [Kat11-3].

III.4.3 Relation entre potentiel d'oxygène d' $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ et rapport O/M en fonction de la température et de la teneur Pu

Lors d'un traitement thermique, la température conjointement à la pression partielle d'oxygène du gaz vecteur (*i.e.* le potentiel d'oxygène du gaz) peuvent entraîner des fluctuations de concentration de défauts ponctuels (et/ou étendus) entraînant, le cas échéant, des écarts à la stœchiométrie dans l'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_2$.

Dans la littérature, de nombreuses études expérimentales décrivent la détermination du potentiel d'oxygène de l'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ en fonction de la température et de l'écart à la stœchiométrie. En règle générale, les valeurs de O/M correspondantes sont déterminées par thermogravimétrie tandis que le potentiel d'oxygène de l'atmosphère en équilibre avec le matériau est mesuré par une sonde à oxygène en zircone. Le saut de potentiel d'oxygène constaté à l'approche de la valeur de O/M = 2,0 (**Figure 13**) s'explique par le fait qu'à cette stœchiométrie, les cations uranium et plutonium sont tous deux présents au degré d'oxydation (IV) et stables à cette valence sur une large gamme de potentiel d'oxygène.

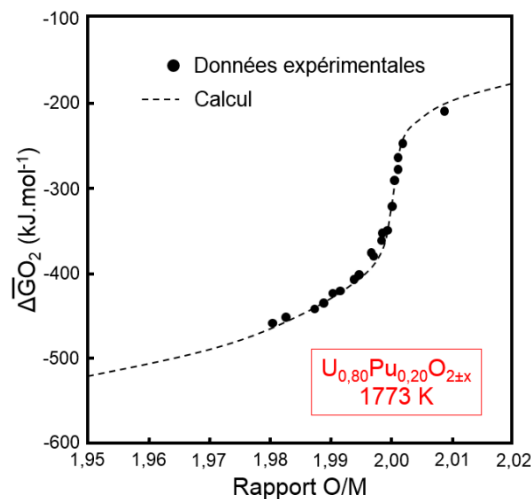


Figure 13. Variation du potentiel d'oxygène d' $U_{0,80}Pu_{0,20}O_{2\pm x}$, à 1773 K, en fonction du rapport O/M. Retracé à partir de [Kat11-3].

III.4.3.1 Effet de la température

Lors d'un cycle thermique effectué sur un échantillon, une variation de température induit une modification de la valeur du potentiel d'oxygène du gaz à l'équilibre avec le solide. Si l'on considère que le matériau atteint l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère environnante, alors une variation de $\Delta\bar{G}_{O_2}$ du gaz s'accompagne par celle du potentiel d'oxygène de l'échantillon. En effet, comme le montre la **Figure 14**, pour une valeur de O/M fixée (ex : 1,99) dans un composé tel que $y = 0,20$, le potentiel d'oxygène d'équilibre à cette composition varie de -500 à -400 kJ.mol⁻¹ en faisant varier la température de 1473 à 1873 K. De plus, lorsque la température augmente, une diminution de l'amplitude du saut de $\Delta\bar{G}_{O_2}$ autour de la valeur de O/M = 2,0 est observée. Ce rétrécissement est induit par la diminution du domaine de coexistence des cations Pu(IV) et U(IV) ce qui facilite le passage d'un matériau sous-

stœchiométrique aux compositions sur-stœchiométriques. A la température de 1473 K, pour $U_{0,80}Pu_{0,20}O_{2\pm x}$, l'amplitude du saut est environ égale à 250 kJ.mol^{-1} tandis qu'à 1873 K, elle n'est plus égale qu'à environ 100 kJ.mol^{-1} .

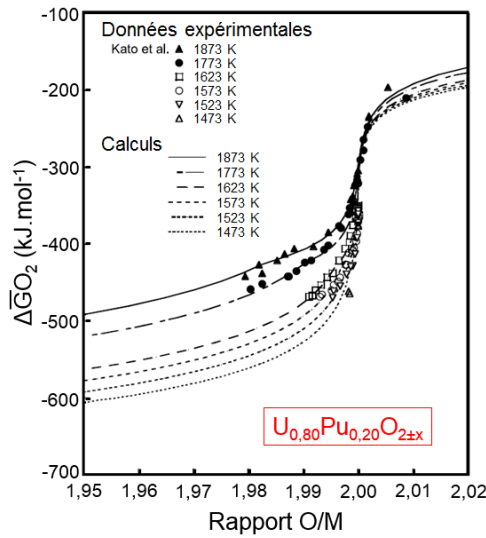


Figure 14. Variation du potentiel d'oxygène d' $U_{0,80}Pu_{0,20}O_{2\pm x}$, à différentes températures, en fonction du rapport O/M. Comparaison entre données expérimentales et calculs [Kat11-3].

III.4.3.2 Effet de la teneur Pu

La teneur en plutonium de l'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ joue également un rôle sur la valeur du potentiel d'oxygène à rapport O/M et température fixés. La **Figure 15** illustre l'influence de la teneur Pu sur le potentiel d'oxygène de l'oxyde mixte pour différentes valeurs de rapport O/M à la température de 1873 K. Bien que la plage de teneur en plutonium soit relativement restreinte ($0,12 \leq y \leq 0,30$), il est néanmoins possible de discerner une tendance consistant à une augmentation de $\Delta\bar{G}_{O_2}$ d'environ 25 kJ.mol^{-1} pour 10% supplémentaire de Pu au sein du matériau pour une valeur de rapport O/M donnée (**Figure 15**) [Kat11-3].

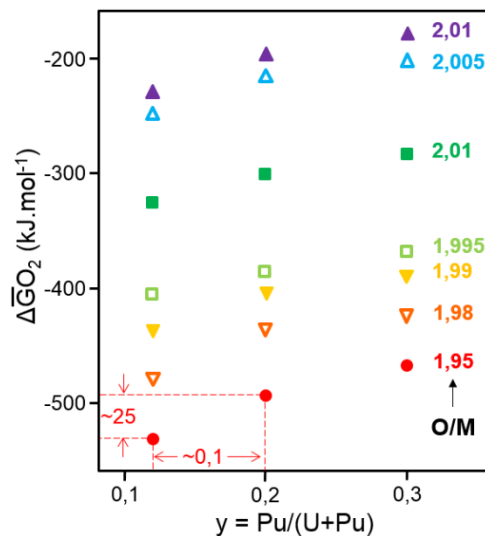


Figure 15. Effet de la teneur Pu sur le potentiel d'oxygène d'équilibre, à 1873 K, pour différentes valeurs de rapport O/M. Retracer à partir de [Kat11-2].

IV. PHENOMENES DE DIFFUSION DANS $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$

Les défauts cristallins sont connus pour être à l'origine des phénomènes de diffusion au sein du matériau. La littérature présente de façon exhaustive la relation entre défauts structuraux et mécanismes de diffusion/transport, en particulier dans les oxydes non-stœchiométriques (cristaux imparfaits) [Sør81, Pet82, Mat86, Mat87, ...].

Le type et la concentration des défauts présents au sein du réseau cristallin d' $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ étant tous directement régis par la température et la pression partielle d'oxygène du gaz en équilibre avec le composé, les phénomènes de diffusion sont logiquement dépendants de ces deux paramètres.

IV.1 Généralités

Dans les oxydes d'actinides en particulier, les propriétés de diffusion sont gouvernées par le type et la concentration des défauts (ponctuels ou étendus) au sein du réseau cristallin du matériau étudié [Mat81, Dor11]. Il faut distinguer deux types de mécanismes :

- Le transport de matière se produisant sous l'effet d'une « force motrice » générée par la présence d'un gradient (électrique, thermique, chimique, etc) à travers l'échantillon. Dans le cas d'un gradient de potentiel chimique, on parle de diffusion chimique, ou d'interdiffusion, d'une espèce X et son coefficient d'interdiffusion est noté \tilde{D}_X .
- La diffusion s'opérant au sein d'un échantillon non soumis à un quelconque gradient. Ce phénomène est gouverné par la concentration des défauts et par la température. On parle d'autodiffusion (ou mouvement aléatoire) d'une espèce X et son coefficient de diffusion est noté D_X . De façon conventionnelle, les coefficients d'autodiffusion sont déterminés en traçant un isotope particulier de l'espèce X que l'on veut analyser, ce traceur est noté X^* . Il est évidemment nécessaire que X^* ne soit présent qu'en faible quantité dans l'échantillon d'origine (dans ce cas, le coefficient d'autodiffusion est noté D_X^*). Un dépôt de couche mince par évaporation, électrodéposition, application d'une goutte, etc, est effectué dans la plupart des cas [Mat87, Noy12]. Un échange isotopique par phase gazeuse peut également être réalisé lors d'un recuit de diffusion. Par exemple, dans le cas de l'autodiffusion de l'oxygène, un échange isotopique $^{16}O \rightarrow ^{18}O$ est effectué et la concentration de ^{18}O à travers l'échantillon est ensuite déterminée [Dora11]. De nos jours, la tendance est au calcul des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène, en particulier dans $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$, via les résultats obtenus pour la détermination des coefficients de diffusion chimique des anions dans le composé. En effet, ces deux propriétés sont reliées par la relation (39) en supposant les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène beaucoup plus importants que ceux des cations uranium et plutonium :

$$\tilde{D}_o = \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_o}{\partial \ln x_o} \right) D_o = \Gamma D_o \quad (39)$$

Avec :

\tilde{D}_o : coefficient de diffusion chimique de l'oxygène

x_o : fraction molaire d'oxygène

γ_o : coefficient d'activité de l'oxygène (activité $a_o = x_o \cdot \gamma_o$)

Γ : facteur thermodynamique

D_o : coefficient d'autodiffusion de l'oxygène

En règle générale pour les oxydes d'actinides, les cations étant très lourds, leur diffusion est relativement lente en comparaison de celle de l'oxygène. En effet, pour une température donnée, les coefficients de diffusion (chimique ou autodiffusion) des cations présentent des valeurs inférieures de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à ceux de l'oxygène (facteur 10^5 ou 10^6) [Mat81,Mat87]. Les phénomènes associés au transport de matière (croissance granulaire, frittage, fluage, etc) nécessitant la diffusion des anions mais également des cations, leur cinétique est gouvernée par la diffusion de l'espèce la plus lente (les cations métalliques) [Mat73].

IV.2 Diffusion chimique dans les oxydes d'actinides

IV.2.1 Diffusion chimique cationique

Les coefficients de diffusion chimique des cations, à une température donnée, sont classiquement déterminés en faisant réagir un échantillon de composition cationique donnée (e.g. PuO_2) avec un échantillon de composition différente (e.g. UO_2). Ce couple de diffusion est généralement constitué d'une pastille de chacune des compositions dont une face a été préalablement « polie miroir ». Cette étape de polissage est nécessaire afin de limiter l'influence de la rugosité de surface du matériau sur les phénomènes de diffusion étudiés. Les deux faces polies sont ensuite mises en contact et le recuit de diffusion est réalisé. Une application très concrète de la diffusion chimique des cations est l'interdiffusion de l'uranium et du plutonium se produisant lors du frittage d'un combustible MOX. Certaines études de la littérature font référence à ces phénomènes diffusionnels en étudiant, par exemple, l'influence de la pression partielle d'oxygène du gaz vecteur sur les distances de diffusion des cations [Men95,Kut00-02,Tak11,Tho13,Ber14].

IV.2.2 Diffusion chimique anionique

Les coefficients de diffusion chimique de l'oxygène, à une température donnée, sont déterminés en faisant réagir un échantillon présentant un potentiel chimique d'oxygène, différent de celui de l'atmosphère qui l'entoure. Les valeurs de ces coefficients sont généralement obtenues par thermogravimétrie après variation isotherme de p_{O_2} [Sar78,Mat87,Suz07,...]. Le temps nécessaire à l'échantillon pour retrouver une masse stable, rapporté à l'amplitude du saut de pression partielle d'oxygène, correspond directement au coefficient de diffusion chimique anionique. A noter qu'il est

préférable de prendre en compte les contributions des joints de grains, des fissures, des porosités, etc. lors de l'interprétation des résultats car ces points sont autant de paramètres pouvant avoir une influence sur les valeurs de \tilde{D}_x . En vue d'une fabrication de combustible nucléaire du type $(U,Pu)O_{2\pm x}$, il est déterminant de connaître les cinétiques d'oxydation ou de réduction du matériau en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

Il existe peu de données expérimentales sur le coefficient de diffusion chimique de l'oxygène dans les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium. Il existe des valeurs de \tilde{D}_0 dans $U_{0,80}Pu_{0,20}O_{2\pm x}$ de 473 à 1673 K ainsi que dans $U_{0,70}Pu_{0,30}O_{2-x}$ de 1523 à 1673 K. Certaines de ces données sont reportées dans le travail de synthèse de Moore [Moo13], illustrées **Figure 16**.

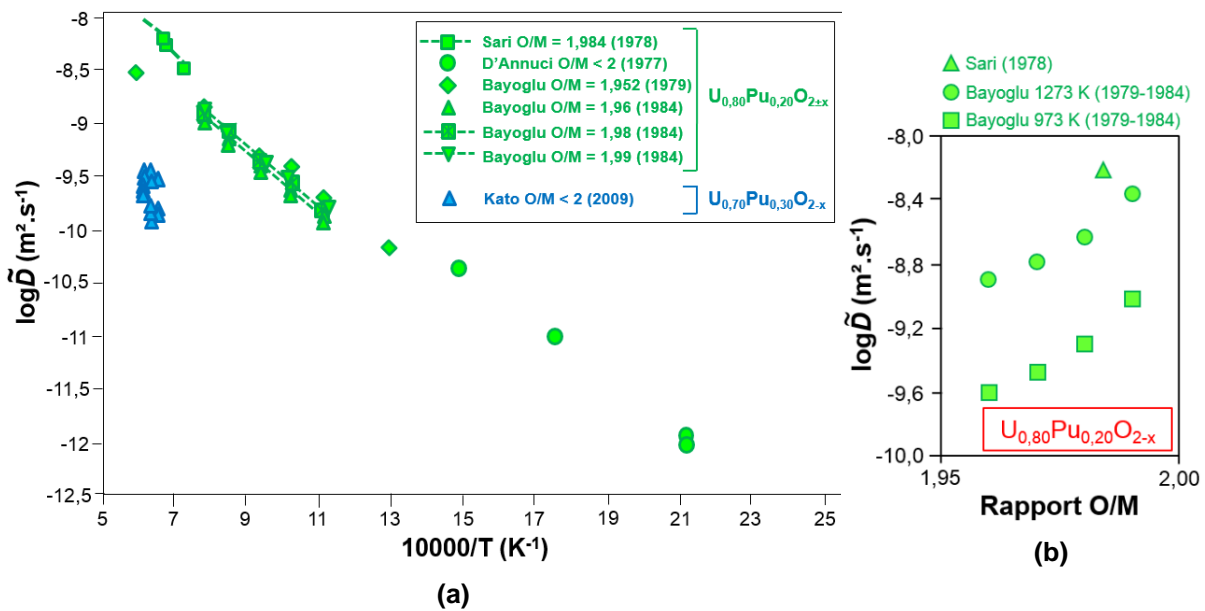


Figure 16. Coefficients de diffusion chimique de l'oxygène dans $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ ($y = 0,20$ et $0,30$) (a) en fonction de la température [Moo13] et (b) en fonction du rapport O/M.

IV.3 Autodiffusion dans les oxydes d'actinides

IV.3.1 Autodiffusion cationique

Du fait de la difficulté inhérente à la réalisation d'expériences d'autodiffusion des cations, peu de données sont disponibles dans la littérature sur les oxydes d'actinides. Les coefficients reportés sont, lorsqu'ils ne sont pas directement mesurés, déduits des valeurs des coefficients de diffusion chimique en utilisant la proportionnalité qu'il existe entre \tilde{D} et D^* (via le facteur thermodynamique : relation (39)). Quelques études présentent néanmoins des résultats pour l'autodiffusion de l'uranium dans UO_2 en mettant en œuvre ^{232}U , ^{233}U ou encore ^{235}U et le traçage de ces isotopes par comptage des décroissances α [Mat87]. De la même manière, les isotopes ^{238}Pu ou ^{242}Pu du plutonium ont été utilisés pour la détermination de coefficients d'autodiffusion du Pu dans les oxydes mixtes, notamment dans $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$ [Noy12]. Les valeurs des coefficients correspondant sont très faibles (de $10^{-15} cm^2 \cdot s^{-1}$ [Mat87] à $10^{-17} cm^2 \cdot s^{-1}$ [Sab98]), même à haute température (entre 1800 et 2000 K).

IV.3.2 Autodiffusion anionique

Peu de données expérimentales faisant référence à l'étude de l'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes d'actinides sont répertoriées dans la littérature [Mat87,Dor11]. Lorsque des valeurs sont proposées, elles présentent souvent une importante dispersion liée à la difficulté de réalisation de l'expérience et d'interprétation des résultats. En effet, de nombreux paramètres peuvent avoir une influence significative sur les données obtenues biaisant ainsi les mesures, le principal étant la maîtrise de la stœchiométrie. Pour ces raisons, nous ne présenterons que les valeurs relatives à UO_2 et PuO_2 stœchiométriques (**Figure 17**). Dans la littérature, il n'existe aucune donnée expérimentale de détermination de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$.

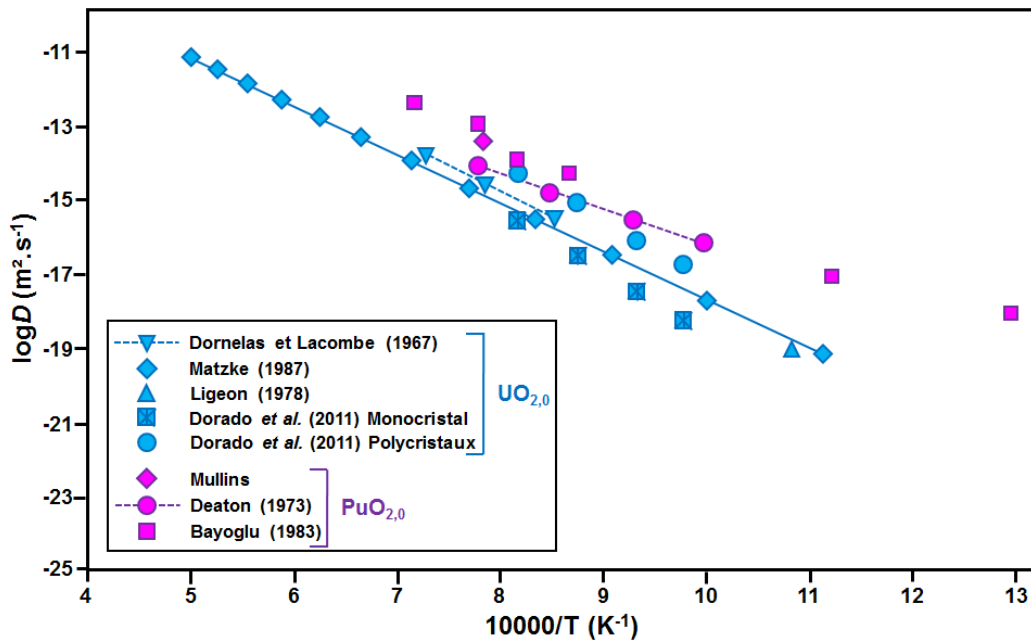


Figure 17. Coefficients d'autodiffusion de l'oxygène pour les compositions strictement stœchiométriques d' $\text{UO}_{2,0}$ et de $\text{PuO}_{2,0}$ en fonction de la température. Modifié et retracé à partir de [Moo13].

Kato [Kat09-2] propose une équation (40) reliant l'autodiffusion à la diffusion chimique de l'oxygène dans un oxyde sous-stœchiométrique du type MO_{2-x} :

$$\tilde{D}_o = \frac{1}{4} \frac{\partial \log_{10} pO_2}{\partial \log_{10} x} D_o^* \quad (40)$$

Avec :

D_o^* : coefficient de diffusion de l'oxygène marqué (^{18}O) – équivaut au coefficient d'autodiffusion de l'oxygène D_o .

IV.4 Bilan

Quelques études expérimentales sur les phénomènes de diffusion dans les composés $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2\pm x}$ sont proposées dans la littérature. Le plus souvent, ce sont les coefficients de diffusion chimique anionique qui sont déterminés permettant l'estimation des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène via la

proportionnalité existante entre ces deux propriétés. Dans tous les cas, les mesures directes de coefficients d'autodiffusion sont rares, que ce soit pour les cations comme pour les anions. Matzke a proposé un nombre important de données sur la diffusion dans les oxydes mixtes et un certain nombre de papiers issus de ses travaux font encore aujourd'hui office de référence dans le domaine [Mat87]. Un important travail de synthèse des résultats présentés dans la littérature a été réalisé par Moore [Moo13] et a permis le développement d'un modèle de calcul décrivant la thermocinétique des phénomènes de diffusion (chimique ou autodiffusion) dans les oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$.

V. CONCLUSION

Le système thermodynamique U-Pu-O, et plus particulièrement le diagramme de phases associé, n'étant pas encore parfaitement décrit, il est nécessaire d'apporter une contribution expérimentale à la délimitation du domaine d'existence des phases. Le sous-système UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3 fait l'objet de nombreuses études expérimentales et de modélisation en vue d'une application pour un combustible du type $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ pour les réacteurs à neutrons rapides. La teneur en plutonium de ces futurs oxydes mixtes n'ayant pas été encore fixée, il est essentiel d'investiguer des composés sous-stœchiométriques présentant une vaste gamme de teneurs Pu. De plus, l'étude de la stœchiométrie en oxygène reste, à ce jour, un domaine de recherche majeur du fait de l'évolution des propriétés du matériau en fonction du rapport O/M (température de fusion, conductivité thermique, polyphasage, etc).

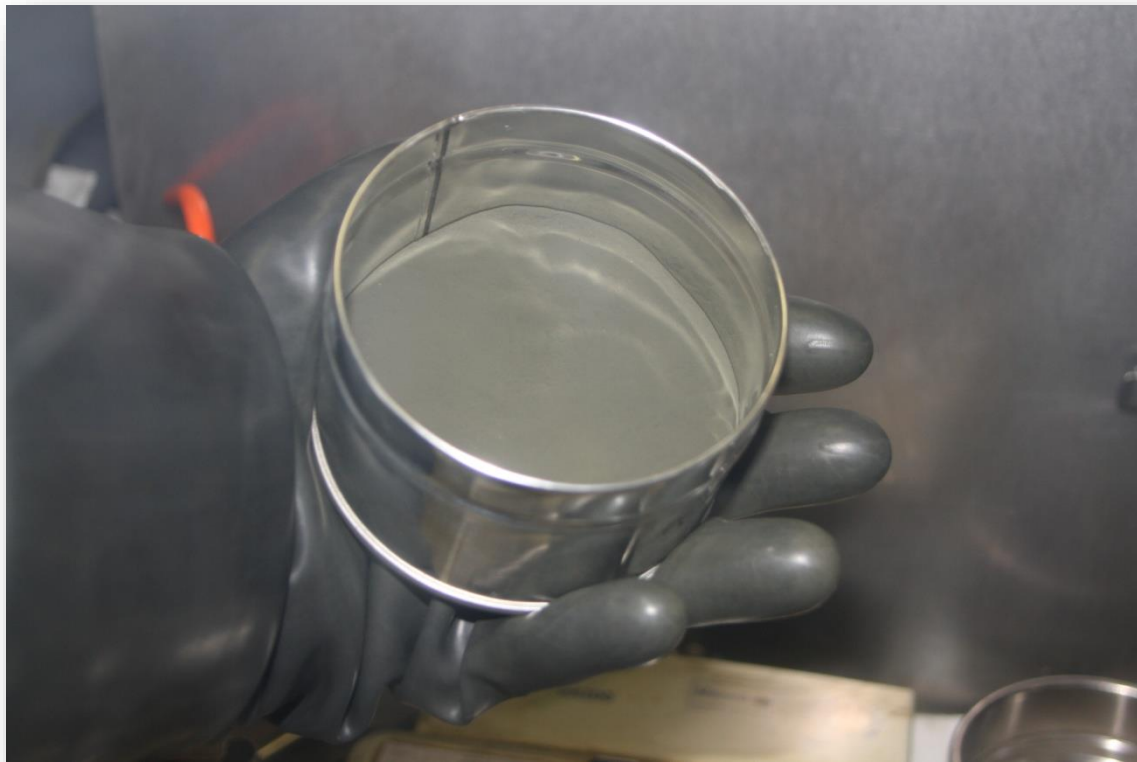
L'analyse bibliographique a permis de répertorier les différentes techniques de caractérisation employées sur les oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ en vue de déterminer leur stœchiométrie en oxygène. La thermogravimétrie et la diffraction des rayons X sont les deux méthodes d'analyse les plus couramment employées par la communauté scientifique, une description détaillée de leur principe de mesure du rapport O/M a donc été réalisée.

Comme l'écart à la stœchiométrie « x » est associé à la présence de défauts cristallins au sein du matériau, une présentation succincte de ces derniers a été effectuée à la lumière de la chimie des défauts ponctuels.

Enfin, la pression partielle d'oxygène et la température étant les deux paramètres dictant directement la stœchiométrie ainsi que le régime de défauts cristallins, une revue de leur impact sur la diffusion de l'oxygène est présentée. Ainsi, la diffusion chimique anionique est beaucoup plus rapide, pour des conditions données, que l'autodiffusion anionique : leurs coefficients respectivement notés \tilde{D}_O et D_O sont différents de plusieurs ordres de grandeur. Comme l'un des objectifs de cette étude est la détermination de ces coefficients pour les oxydes mixtes à fortes teneurs en plutonium, la revue bibliographique a permis de déterminer les conditions opératoires associées aux expériences destinées à la détermination de ces coefficients.

CHAPITRE II

Elaboration d'oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_2$ à forte teneur en plutonium



Le présent chapitre détaille le procédé expérimental développé pour l'élaboration des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium $U_{1-y}Pu_yO_2$ étudiés au cours de ce travail.

Afin de disposer de matériaux appropriés pour une étude thermodynamique, basée sur la mesure du rapport O/M en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène (pO_2), et cinétique, basée sur la diffusion de l'oxygène, une attention particulière a été portée à l'élaboration par métallurgie des poudres de pastilles d'oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_2$ à différentes teneurs en plutonium ($y = 0,15 ; 0,28$ et $0,45$). Deux caractéristiques principales ont été recherchées :

- Une homogénéité de répartition U-Pu optimisée afin de disposer de matériaux adaptés pour l'étude thermodynamique.
- Une densité élevée pour viser la détermination, d'une part, des coefficients de diffusion chimique de l'oxygène au sein des trois composés d'intérêt et, d'autre part, des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène.

Ce chapitre expose, dans un premier temps, les matières premières mises en œuvre au cours de ce travail puis, dans un second temps, décrit plus précisément les étapes du procédé choisi pour cette étude.

I. MATIERES PREMIERES

I.1 Dioxyde d'uranium

Le dioxyde d'uranium UO_2 utilisé pour la présente étude, lot TU2-48, a été produit à l'usine AREVA NC de Pierrelatte, il est élaboré par une voie dite « humide ». Des particules de diuranate d'ammonium (ADU), de formule chimique $(NH_4)_2U_2O_7$, sont obtenues à partir de la précipitation du nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en présence d'ammoniaque. Ces particules sont ensuite atomisées, séchées et calcinées à 973 K sous air puis retraitées à la même température sous H_2 , ce qui conduit à des agglomérats sphériques de dioxyde d'uranium d'une trentaine de microns de diamètre (**Figure 18**). Sous l'atmosphère des boîtes-à-gants ($N_2 + \sim 30$ vpm $O_2 + \sim 50$ vpm H_2O), le dioxyde d'uranium est connu pour être légèrement sur-stœchiométrique de composition UO_{2+x} .

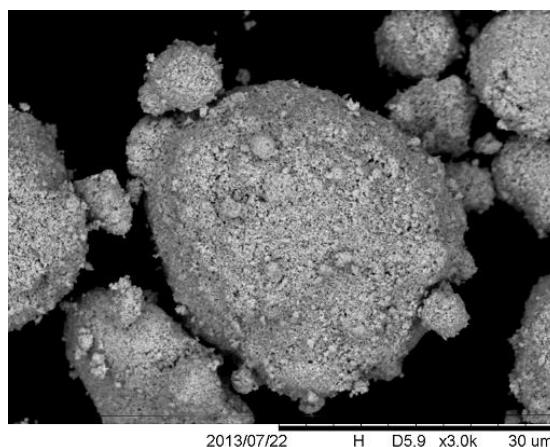


Figure 18. Micrographie MEB x3000 d'une poudre d'UO_{2+x} type TU2 [Ber13].

La somme totale des teneurs des différentes impuretés présentes au sein de la poudre est inférieure ou égale à 192 ppm, la principale impureté étant le fer (**Annexe 3**).

I.2 Dioxyde de plutonium

Le dioxyde de plutonium PuO₂ est produit par calcination sous air à 923 K d'oxalate de plutonium Pu(C₂O₄)₂.nH₂O obtenu par précipitation d'une solution de nitrate de plutonium Pu(NO₃)₄ par l'acide oxalique. La poudre ainsi obtenue est constituée de particules parallélépipédiques de PuO₂ de diamètre équivalent de l'ordre de la dizaine de microns (**Figure 19**). Le lot correspondant à cette poudre est nommé M401 et provient de l'usine ex-COGEMA de Marcoule. Le dioxyde de plutonium est connu pour être naturellement légèrement sous-stœchiométrique de composition PuO_{2-x}.

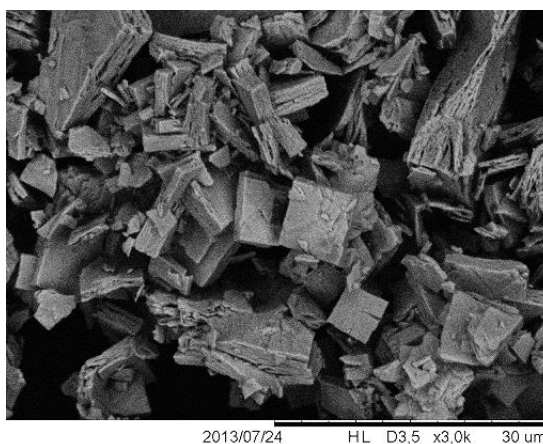


Figure 19. Micrographie MEB x3000 d'une poudre de PuO_{2-x} du lot M401 [Ber13].

La somme totale des teneurs des différentes impuretés présentes au sein de la poudre est inférieure ou égale à 836 ppm, la principale impureté étant le fer (**Annexe 3**).

II. ELABORATION DES ECHANTILLONS $U_{1-y}Pu_yO_2$

Le protocole d'élaboration et les conditions opératoires ont été sélectionnés de manière à minimiser les sur-concentrations d'uranium et de plutonium dans le produit final, soit de tendre vers la solution solide $U_{1-y}Pu_yO_2$. En effet, une homogénéité de répartition cationique poussée au sein des oxydes mixtes a été recherchée afin de réaliser une étude thermodynamique et ainsi de s'affranchir d'un effet éventuel de la présence résiduelle des pôles purs UO_2 et PuO_2 . Le procédé de laboratoire utilisé dans ce travail pour l'élaboration des oxydes mixtes est basé sur le co-broyage d' UO_2 et de PuO_2 .

Sur la base des résultats des études antérieures menées au laboratoire visant à diminuer les distances de diffusion entre amas uranifères et plutonifères [Noy12,Tru13-2], chaque étape de fabrication des échantillons a été optimisée dans le cadre de ce travail. La diminution des zones riches en U ou Pu sera décrite dans ce document par la terminologie « homogénéisation » de la répartition d'uranium et de plutonium au sein du matériau.

II.1 Mélange énergétique

Les poudres d' UO_2 et de PuO_2 ont été pesées pour obtenir des rapports molaires en plutonium $y = \frac{Pu}{U + Pu}$ égaux à 0,15 ; 0,28 et 0,45 dont respectivement 40, 90 et 90 g ont été préparés. Le composé à plus faible teneur Pu a été fabriqué en plus faible quantité car il correspond au solide le moins étudié lors de ce travail.

Chaque lot de matière a ensuite été mélangé énergétiquement en vue de détruire les agglomérats présents dans les matières premières initiales. Pour cela, un mélangeur à turbine TELEDYNE READCO a été utilisé. Cet appareil est constitué d'une jarre de 0,5 L équipée d'une turbine à six pales dont la vitesse de rotation est fixée entre 0 et 5000 tr.min⁻¹. Cet ensemble tourne autour d'un axe horizontal. Les configurations retenues et basées sur le retour d'expérience du laboratoire pour le mélange des poudres sont données dans le **Tableau 5**.

Tableau 5. Paramètres de mélange énergétique.

Vitesse rotation cuve (tr.min⁻¹)	24
Vitesse rotation turbine (tr.min⁻¹)	3000
Durée du mélange (min)	30

II.2 Co-broyage/micronisation

La micronisation par co-broyage est une des étapes de fabrication permettant l'augmentation de l'homogénéité des poudres en minimisant les distances entre amas U et Pu. Un broyeur à boulets prototypique DIMEO a été utilisé afin de réaliser le broyage des mélanges de poudres. La matière est placée dans une cuve de contenance 0,5 L tapissée d'un alliage d'uranium et de titane. Les corps broyants, composés du même matériau, présentent une géométrie orthocylindrique et ont une masse

de 18 g chacun. Les paramètres géométrie et masse des galets sont importants pour la détermination des conditions de broyage en considérant le rapport volume de galets sur volume utile de la cuve (J), le rapport volume apparent de poudre sur volume de vide entre les galets (U) et enfin le rapport de masse de galets sur masse de poudre (K) [Sei95]. Une fois accostée au broyeur, la cuve peut tourner sur elle-même et être soumise à différentes inclinaisons en fonction du cycle de broyage souhaité.

Sur la base du retour d'expérience du laboratoire, les paramètres J, U et K ont été choisis respectivement égaux à $\sim 0,04$; $\sim 0,9$ et ~ 10 , valeurs correspondantes aux conditions optimales de broyage associées au dispositif expérimental. Le cycle de broyage des poudres est divisé en quatre segments correspondant à différentes inclinaisons imposées à la cuve (**Annexe 4**). Durant tout le cycle, le bol tourne sur lui-même à une vitesse de 60 tr.min^{-1} . Tout d'abord, la cuve est successivement positionnée à 60° et 30° et la position angulaire est maintenue à chaque fois pendant une minute. Le broyeur s'incline ensuite à la position 10° pour une durée de 30 minutes. Pour cette étude, ce cycle est répété huit fois sur une durée totale de 4 heures, temps nécessaire à la complète micronisation du mélange. Une fois le temps écoulé, la vidange de la cuve (à -20°) s'effectue automatiquement.

Après le broyage, les poudres présentent une morphologie différente de celle des matières premières initiales [Sei95]. Par exemple, les plaquettes anguleuses de PuO_2 sont détruites et s'agglomèrent au sein de nouveaux amas de poudre d' $\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$. La morphologie de ces amas est proche de celle du dioxyde d'uranium initial mais de plus petite taille ($\sim 10 \mu\text{m}$). Cette micronisation permet également d'augmenter leur surface spécifique et donc leur réactivité au frittage facilitant ainsi la densification de même que l'interdiffusion des cations [Rah03].

II.3 Tamisage

Une étape de tamisage des poudres micronisées a été réalisée afin d'éliminer les agglomérats formés par la rotation de la cuve du broyeur à boulets. En effet, la présence d'agglomérats peut conduire à un remplissage non-optimal de la matrice de pressage et ainsi induire l'apparition de contraintes au sein des comprimés [Rah03] qui peuvent se révéler sous forme de fissures lors du frittage, et en particulier au cours du refroidissement. Un tamis RETSCH $160 \mu\text{m}$ a été utilisé, sans forçage pour limiter l'introduction d'inclusions métalliques liées à l'abrasion des mailles du tamis. Un maillage plus fin n'a pas été retenu pour des raisons de compromis entre la taille des agglomérats et la radioprotection due aux rayonnements γ émis par l' ^{241}Am . Par exemple, un tamisage à $50 \mu\text{m}$ nécessite plus de temps qu'un tamisage à $160 \mu\text{m}$, augmentant ainsi la durée d'exposition à l'irradiation γ .

II.4 Pressage/pastillage

Les poudres tamisées ont été pressées sous forme de pastilles à l'aide d'une presse automatique OSTERWALDER CAL-CA 100 uni-axiale à matrice flottante mono-poinçon. La matrice de pressage sélectionnée correspond à un poinçon de diamètre 7 mm et la masse des comprimés est comprise entre 1,7 et 2,0 g permettant l'obtention d'échantillons orthocylindriques. Cette quantité importante de matière a été retenue car elle permet de minimiser les erreurs inhérentes aux pesées des échantillons lors des très faibles variations de masse mesurées par thermogravimétrie. La mise en forme des crus a été

réalisée sans additif de pressage. Néanmoins une pastille de stéarate de zinc a été pressée à intervalles réguliers afin de lubrifier la matrice de pressage et ainsi permettre une bonne éjection des comprimés. La pression appliquée lors de la mise en forme des pastilles est d'environ 400 MPa (maintenue pendant ~3 secondes) pour toutes les teneurs Pu.

II.5 Frittage

En raison du peu de données disponibles au laboratoire concernant les cycles thermiques permettant l'élaboration d'échantillons aux caractéristiques recherchées, une étude préalable a été réalisée dans l'optique d'obtenir des composés dont l'homogénéité de répartition U-Pu s'approche de celle d'une solution solide et donc dépourvus, autant que faire se peut, d'amas uranifères et/ou plutonifères. L'oxyde mixte de teneur Pu $y = 0,45$ est le cas le plus pénalisant car le plus propice à subir une séparation de phases (**chapitre I, section I.2.**) induisant de profondes perturbations microstructurales [Tru13-2]. Ainsi, seul ce composé a fait l'objet d'une étude d'optimisation du cycle de frittage en vue d'obtenir un solide respectant les critères précédemment évoqués. Le four utilisé pour ce traitement thermique est du type alumine tubulaire à résistors en molybdène en contact avec l'atmosphère du four. La teneur en humidité du gaz vecteur est réglée par simple dilution d'un gaz saturé en eau (~24000 vpm H₂O) avec un gaz dit « sec » (~10 vpm H₂O). Elle est contrôlée à l'aide d'une sonde capacitive VAISALA MI70 et vérifiée par un miroir refroidi EDGETECH Dew Master DM-C1-DS2. En raison de la nature du four utilisé, l'incertitude sur la valeur de la teneur humidité du gaz vecteur au niveau des échantillons lors du frittage est donnée à ± 300 vpm.

II.5.1 Choix de l'atmosphère

De nombreuses études ont montré l'influence des conditions thermodynamiques, en particulier de la température et de la pression partielle d'oxygène, sur la densification et la formation de la solution solide U_{1-y}Pu_yO₂ [Sør81, Mat87, Kut00, Ber13, Ber14]. Il a été mis en évidence qu'à haute température, plus la pression partielle d'oxygène du gaz de frittage est élevée, plus les coefficients d'interdiffusion des cations augmentent favorisant ainsi la densification et la formation de la solution solide U_{1-y}Pu_yO₂. Ceci peut s'expliquer par le fait que les défauts d'oxygène déforment localement et de façon significative le réseau cristallin des oxydes considérés. Ces défauts étant très mobiles à haute température, ils facilitent la migration des cations favorisant ainsi leur interdiffusion (**chapitre I – section II**). L'atmosphère de frittage est donc un paramètre déterminant concernant les phénomènes de densification et d'homogénéisation U-Pu. Son choix s'impose donc comme étant de première importance quant aux objectifs d'homogénéité de répartition cationique et de densité visés. Ainsi, une atmosphère la moins réductrice possible a été sélectionnée et compte tenu des limites imposées par le résistor du four, le mélange gazeux Ar + 5% H₂ + ~1500 vpm H₂O a ainsi été utilisé pour le frittage des oxydes mixtes aux trois teneurs Pu considérées.

II.5.2 Choix de la durée du palier

Deux durées différentes de palier (4 et 24 h) ont été testées sur des pastilles afin de révéler l'influence de ce paramètre sur l'homogénéisation U-Pu, les autres conditions de frittage étant identiques dans les deux cas (rampes de chauffe et de refroidissement $0,05 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, palier à 2023 K, Ar + 5% H_2 + $\sim 1500 \text{ vpm}$ H_2O). Les observations céramographiques (**Figure 20**) mettent en évidence les différences de microstructure obtenues pour ces essais après attaque chimique sélective UO_2 (**Annexe 5**). De nombreux amas UO_2 résiduels sont observables au sein de la microstructure de l'échantillon fritté pendant 4 h à 2023 K, contrairement à ce qui est observé pour un temps de palier de 24 h

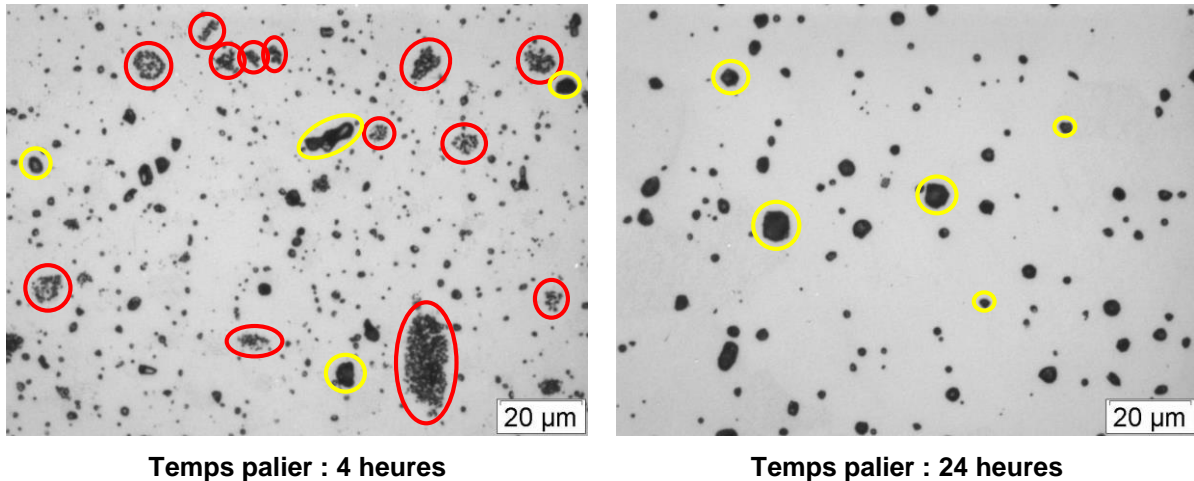


Figure 20. Observations par microscopie optique, après attaque UO_2 , de l'effet du temps de palier sur l'homogénéité U-Pu d' $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_2$ (exemples d'amas uranifères et porosités respectivement entourés en rouge et en jaune).

Comme attendu, ces résultats démontrent que l'augmentation du temps de palier permet une diminution importante de la taille des amas uranifères et donc une meilleure homogénéisation de la répartition U-Pu [Rah03].

L'analyse par diffraction des rayons X (**Annexe 5**) réalisée sur ces deux échantillons n'a pas permis de discriminer les deux composés en termes de polyphasage induit par les résidus de fabrication malgré la nette différence d'homogénéité de répartition U-Pu révélée par céramographie (**Figure 20**). Les diffractogrammes des échantillons obtenus après les deux temps de palier sont caractéristiques de composés monophasés (phase fluorine *c.f.c.*) (**Figure 21**) et leur indexation est proposée en **Annexe 6**.

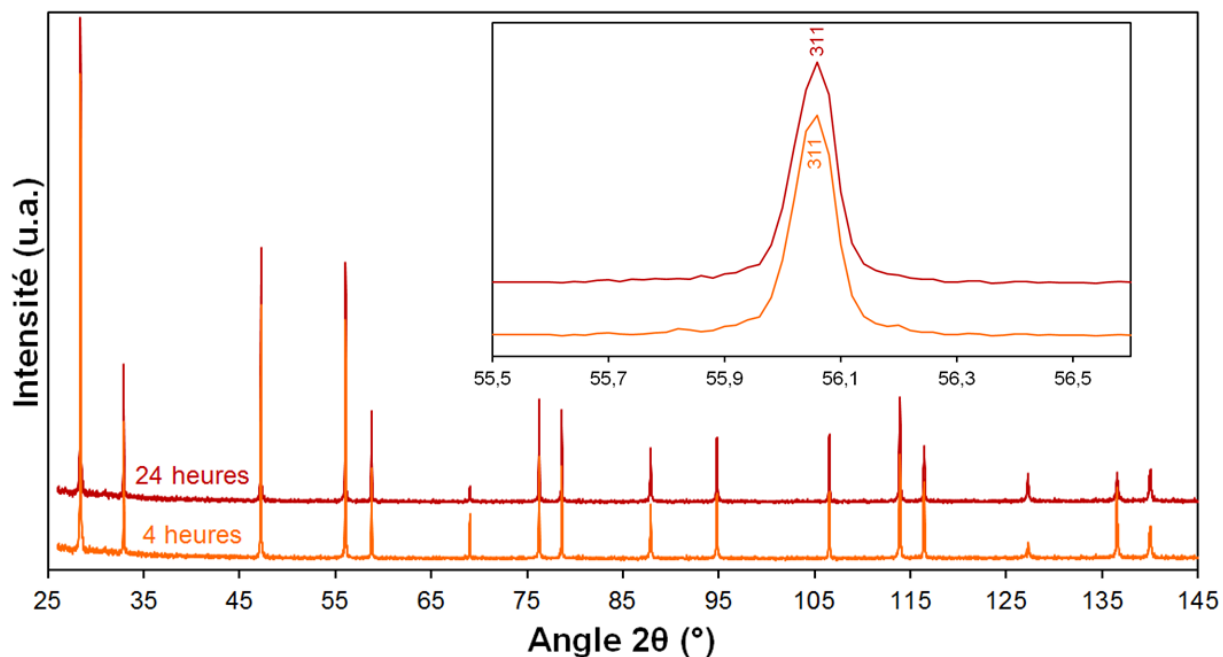


Figure 21. Diffractogrammes d'échantillons pulvérulents $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$ après frittage avec 4 et 24 heures de palier à 2023 K.

Par ailleurs, la caractérisation après attaque chimique $(U,Pu)O_2$ (**Annexe 5**) révèle que le temps de palier a également une influence sur la croissance granulaire (**Figure 22**) avec une augmentation de la taille des grains lorsque le palier est plus long, observation en accord avec les données de la littérature [Rah03].

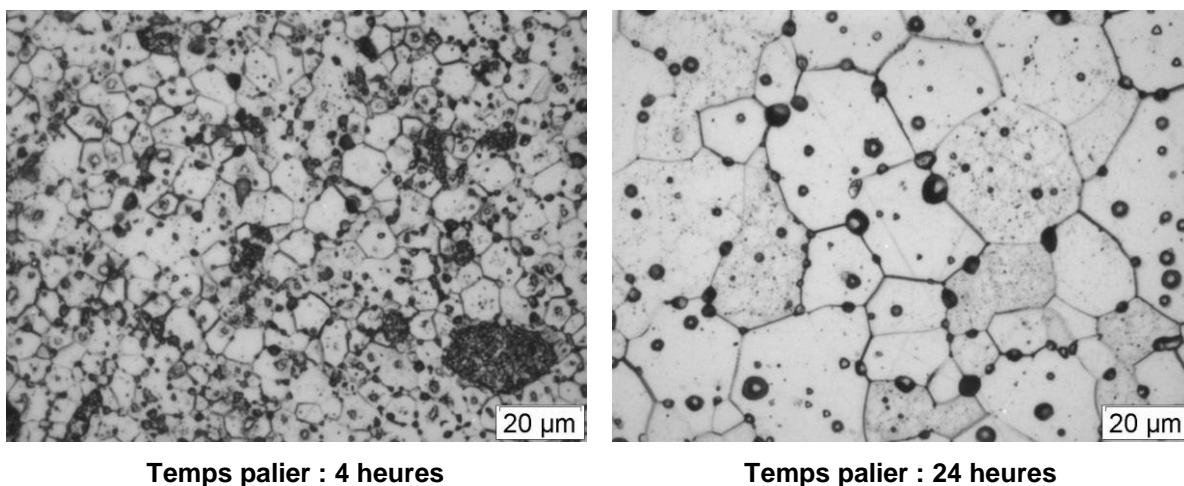


Figure 22. Observations par microscopie optique, après attaque $(U,Pu)O_2$, de l'effet du temps de palier à 2023 K sur la croissance granulaire d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$.

Ainsi, pour une durée de palier de 4 heures à 2023 K, l'échantillon présente des grains d'environ 7 μm tandis que pour un temps de palier de 24 h, il possède des grains de plusieurs dizaines de μm (entre 20 et 40 μm) (**Figure 22**).

L'ensemble de ces observations confirme que l'homogénéisation et la croissance granulaire sont des phénomènes étroitement liés car ils dépendent d'une cinétique de réaction thermiquement activée

[Ber13]. Ces essais ont ainsi conduit à retenir un palier de 24 heures pour l'élaboration des composés étudiés au cours de ce travail.

II.5.3 Choix de la vitesse de refroidissement

Pour une durée de palier fixée à 24 heures à 2023 K sous Ar + 5% H₂ + ~1500 vpm H₂O, l'influence de la vitesse de refroidissement (deux rampes extrêmes : 0,08 K.s⁻¹ et 0,014 K.s⁻¹) sur la microstructure d'échantillons de même composition U_{0,55}Pu_{0,45}O₂ a été étudiée (**Figure 23**).

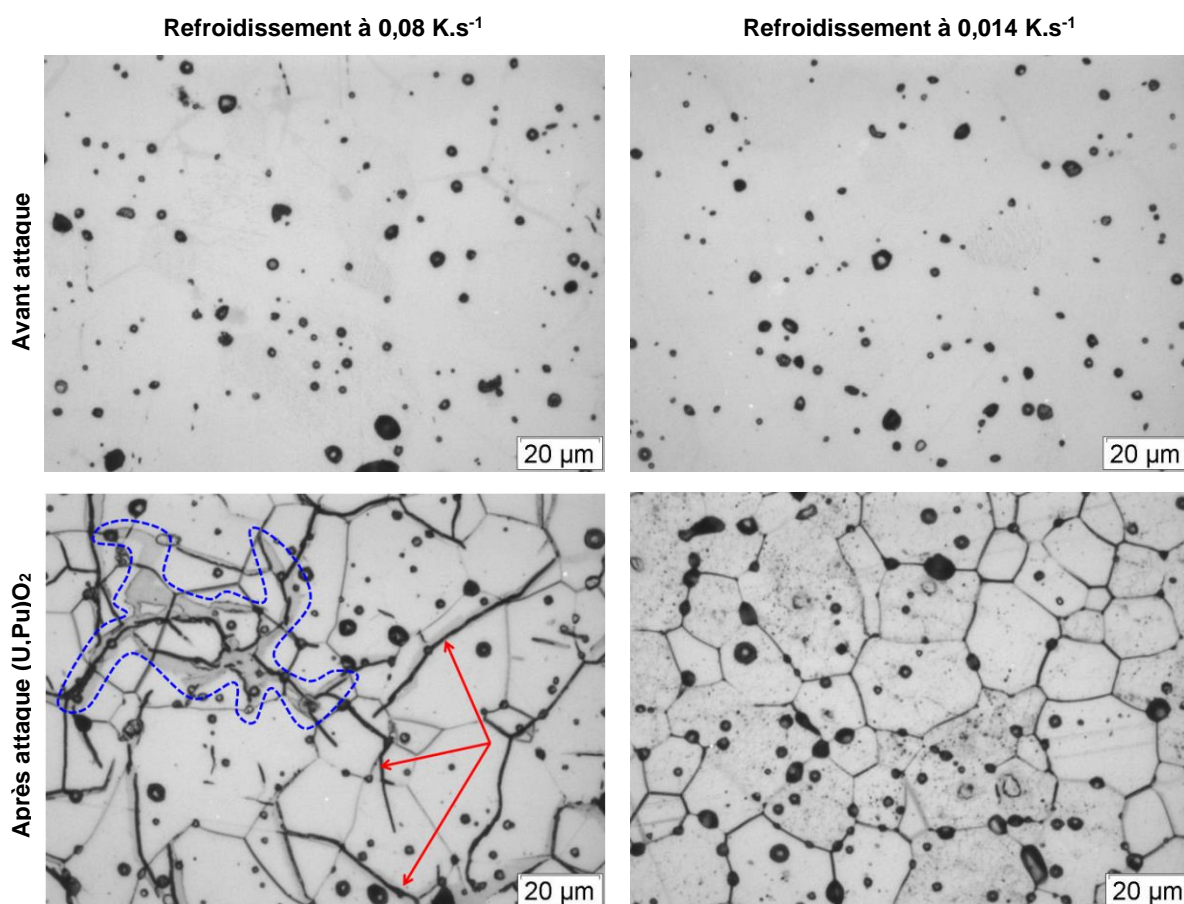


Figure 23. Observations par microscopie optique, avant et après attaque (U,Pu)O₂, de l'effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure d'U_{0,55}Pu_{0,45}O₂.

D'après ces observations, la vitesse de refroidissement a une influence sur la microstructure du matériau. Ainsi, une rampe relativement élevée (0,08 K.s⁻¹) induit l'apparition de singularités (fissures fléchées en rouge et « zones sombres » entourées de pointillés bleus sur la **Figure 23**) révélées après attaque chimique (U,Pu)O₂. Une vitesse de refroidissement plus faible (0,014 K.s⁻¹) permet l'obtention d'une microstructure dépourvue des précédentes singularités. Les diffractogrammes de rayons X obtenus sur ces deux échantillons sont identiques entre eux et à ceux présentés précédemment (**Figure 21**), ils ne peuvent donc pas être différenciés.

Les singularités observées sur l'échantillon refroidi à 0,08 K.s⁻¹ peuvent être interprétées comme un début de séparation de phases (**chapitre I – section I.2.**). En effet, l'utilisation d'une vitesse de refroidissement élevée peut conduire à l'obtention d'oxydes mixtes de rapport O/M différents et peut

donc éventuellement induire une séparation de phases. Les contraintes mécaniques qui résultent de cette démixtion peuvent former des points de dissolution préférentielle lors de l'attaque $(U,Pu)O_2$ et ainsi être révélées par céramographie (singularités en forme de fissures). L'hypothétique présence d'une phase secondaire visualisée en microscopie optique par les zones sombres n'a néanmoins pas été mise en évidence par DRX, probablement en raison de sa trop faible quantité.

Ainsi, pour éviter la formation de cette phase secondaire, une rampe de descente de $0,014 \text{ K.s}^{-1}$ a été utilisée dans la suite de ce travail pour l'élaboration des oxydes mixtes étudiés.

En résumé, les conditions de frittage retenues sont présentées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6. Conditions de frittage retenues.

Atmosphère	Ar + 5% H ₂ + ~1500 vpm H ₂ O
Rampe de montée (K.s⁻¹)	0,05
Température (K)	2023
Temps de palier (h)	24
Rampe de descente (K.s⁻¹)	0,014

III. CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS $U_{1-y}Pu_yO_2$ ELABORES

Les composés obtenus après frittage (conditions détaillées dans le **Tableau 6**) ont fait l'objet de caractérisations complètes pour les trois teneurs en plutonium considérées *i.e.* $y = 0,15$; $0,28$ et $0,45$.

III.1 Densité

La masse volumique (appelée densité par abus de langage) des pastilles a été déterminée par immersion dans du bromobenzène, après tirage au vide, permettant ainsi de quantifier la répartition volumique des porosités ouverte et fermée. Ainsi, les masses volumiques apparentes, exprimées en pourcents et assimilables à la densité des composés, en tenant compte des masses volumiques théoriques d' $U_{0,85}Pu_{0,15}O_2$, $U_{0,72}Pu_{0,28}O_2$ et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$ respectivement égales à $11,03$; $11,09$ et $11,18 \text{ g.cm}^{-3}$, sont présentées dans le **Tableau 7**. Les incertitudes sur les données expérimentales sont proposées entre parenthèses et s'appliquent à la dernière décimale de cette valeur. Ce formalisme sera utilisé dans la suite du document.

Tableau 7. Résultats des densités apparentes des pastilles d' $U_{1-y}Pu_yO_2$.

	$\rho_{\text{apparente}}$ (g.cm^{-3})	$\rho_{\text{apparente}}$ (% $\rho_{\text{théorique}}$)	Porosité ouverte (vol%)	Porosité fermée (vol%)
$U_{0,85}Pu_{0,15}O_2$	10,7(3)	96,6(3)	0,51	2,89
$U_{0,72}Pu_{0,28}O_2$	10,6(3)	95,6(3)	0,58	3,82
$U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$	10,7(3)	95,6(3)	0,81	3,59

Les densités élevées obtenues ($\geq 95\% \rho_{\text{théorique}}$) sont satisfaisantes dans l'optique d'utiliser ces échantillons pour déterminer des coefficients de diffusion de l'oxygène dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$.

III.2 Etat structural

Des caractérisations par DRX ont été réalisées sur chacun des composés (**Figure 24** et **Annexe 6**) afin de déterminer l'état structural des échantillons.

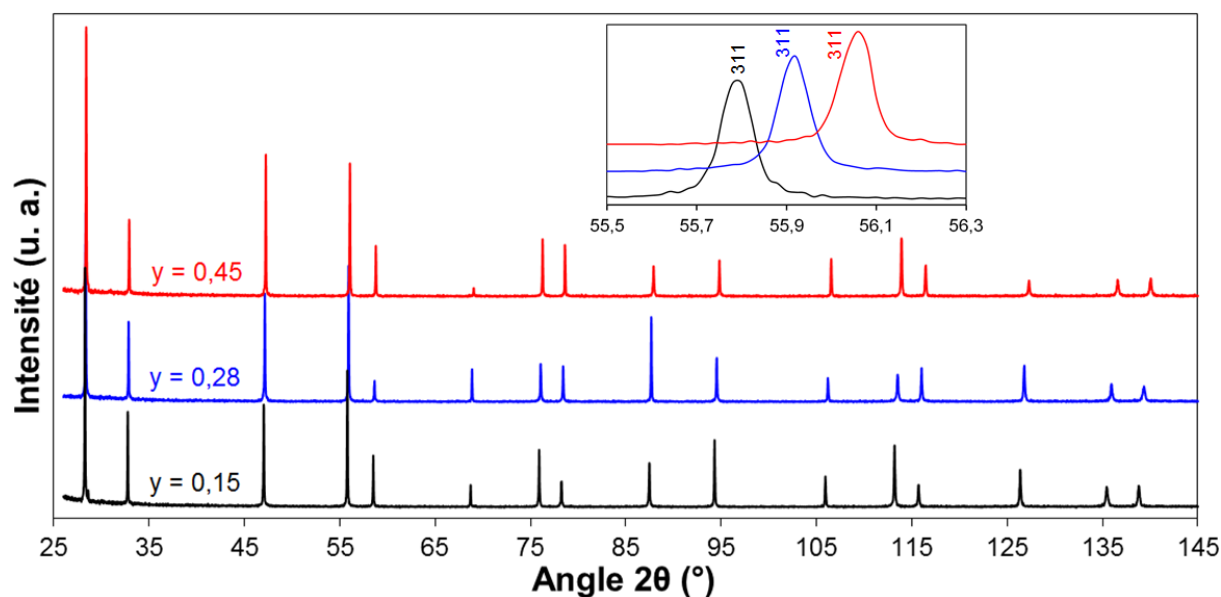


Figure 24. Diffractogrammes d'échantillons $U_{1-y}Pu_yO_2$ frittés pulvérulents.

L'affinement et l'indexation des raies de diffraction soulignent que les trois composés caractérisés sont constitués d'une seule phase de type *c.f.c.* (fluorine) (**Figure 24**). Comme abordé dans la **partie II.5.2**, la présence d'une seconde phase non décelable par DRX ne peut néanmoins pas être exclue à ce niveau de caractérisation. Les résultats après affinement Pawley des données sont présentés dans le **Tableau 8**.

La comparaison des paramètres de maille obtenus lors de cette étude à ceux de la littérature pour les composés monophasés et stœchiométriques (**Figure 25**) montre une très bonne correspondance. En particulier, les paramètres de maille déterminés dans ce travail sont en très bon accord avec la loi de Vegard entre UO_2 et PuO_2 [Sar70], ce qui permet de supposer que les échantillons après frittage d'homogénéisation présentent bien un rapport O/M de 2,00.

Tableau 8. Résultats de DRX des échantillons $U_{1-y}Pu_yO_2$.

$y = Pu/(U+Pu)$	0,15	0,28	0,45
Etat structural	Monophasé	Monophasé	Monophasé
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Paramètre de maille (Å)	5,458(1)	5,449(1)	5,436(1)

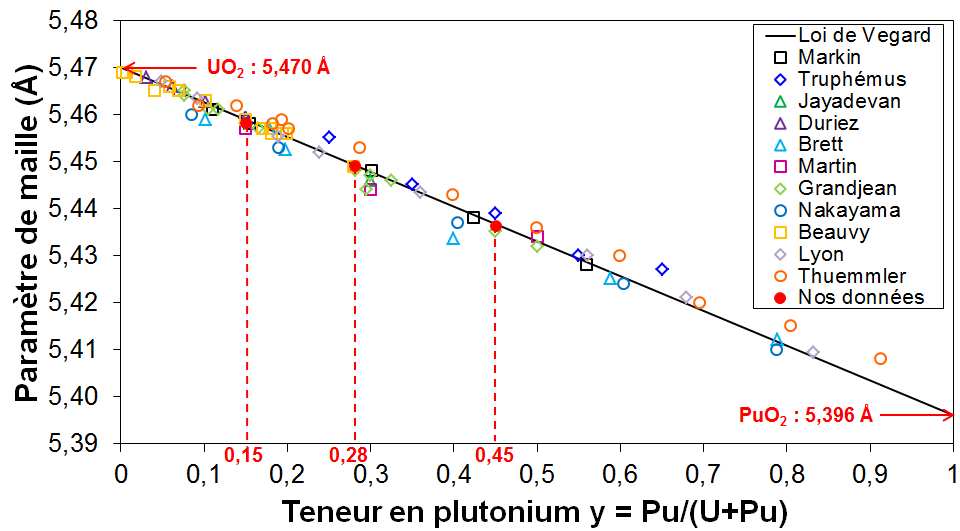
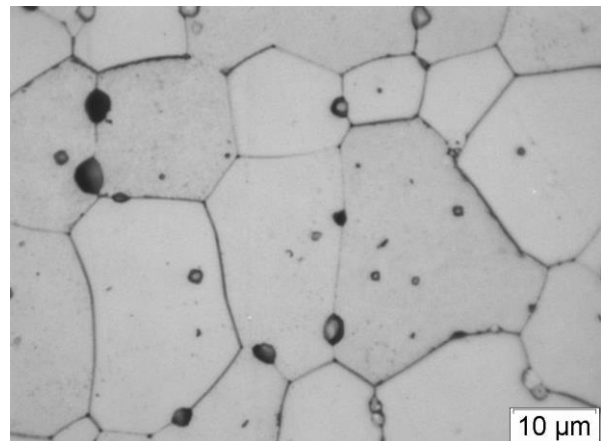
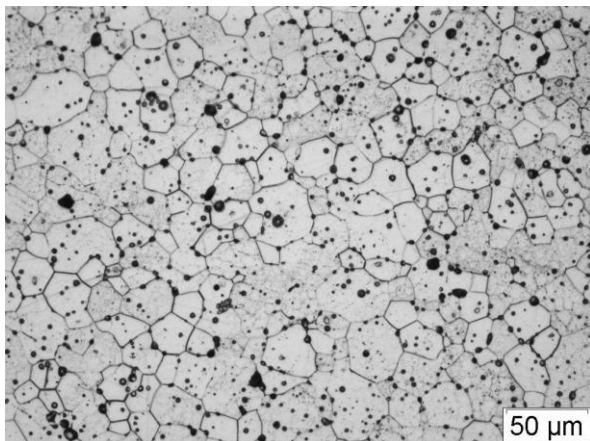


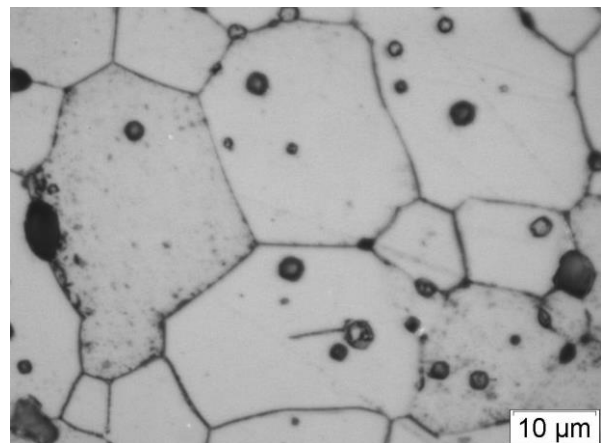
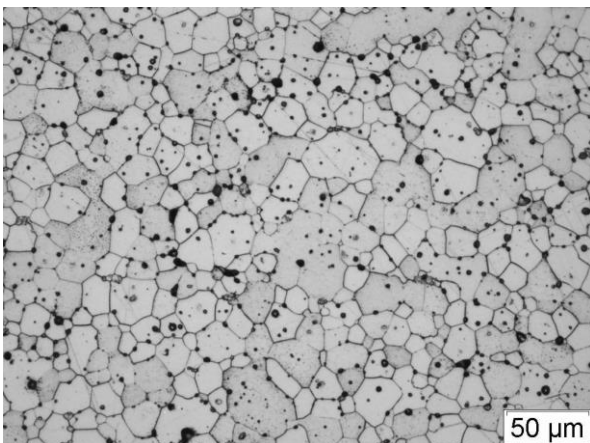
Figure 25. Paramètres de maille issus de la présente étude (incertitude comprise dans l'épaisseur des points rouges) comparés aux données de la littérature pour les oxydes mixtes stœchiométriques.

III.3 Etat microstructural

Afin de caractériser la microstructure des échantillons, des observations par microscopie optique après attaque (U,Pu)O₂ ont été réalisées (**Figure 26**).



$U_{0,85}Pu_{0,15}O_2$



$U_{0,72}Pu_{0,28}O_2$

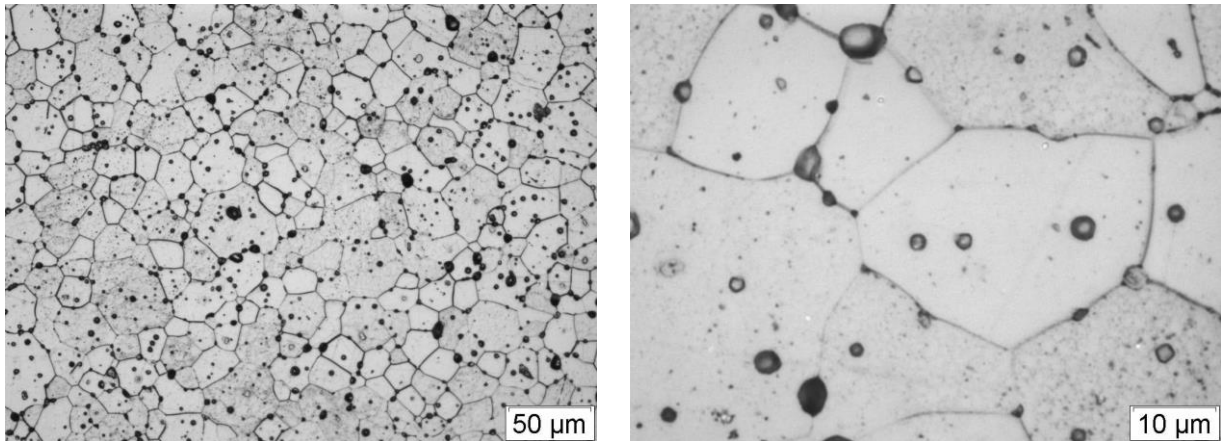


Figure 26. Observations par microscopie optique, après attaque chimique $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$, d'échantillons $\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15}\text{O}_2$, $\text{U}_{0,72}\text{Pu}_{0,28}\text{O}_2$ et $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_2$.

Les examens céramographiques révèlent des microstructures très semblables, excluant ainsi tout effet de la teneur Pu sur la microstructure dans les conditions opératoires testées (frittage d'homogénéisation). Les oxydes mixtes fabriqués sont exempts de défauts et présentent des grains de plusieurs dizaines de microns.

III.4 Homogénéité de répartition U-Pu

Des analyses par microsonde de Castaing ont été réalisées afin de révéler finement les variations de concentrations des cations constitutifs des oxydes mixtes. Les cartographies X de la **Figure 27** révèlent, en niveaux de gris, les hétérogénéités de répartition uranium-plutonium dans $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$. Les sur-concentrations des éléments analysés apparaissent en blanc tandis que les sous-concentrations sont repérées en noir (**Annexe 5**). D'après l'analyse de ces cartographies pour les trois teneurs Pu considérées, les échantillons $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$ élaborés au cours de ce travail présentent une homogénéité de répartition U-Pu poussée. En effet, très peu de zones de sur- et sous-concentrations d'uranium ou de plutonium sont visibles. Les quelques amas résiduels sont de très petite taille et peuvent être considérés d'influence négligeable pour la présente étude.

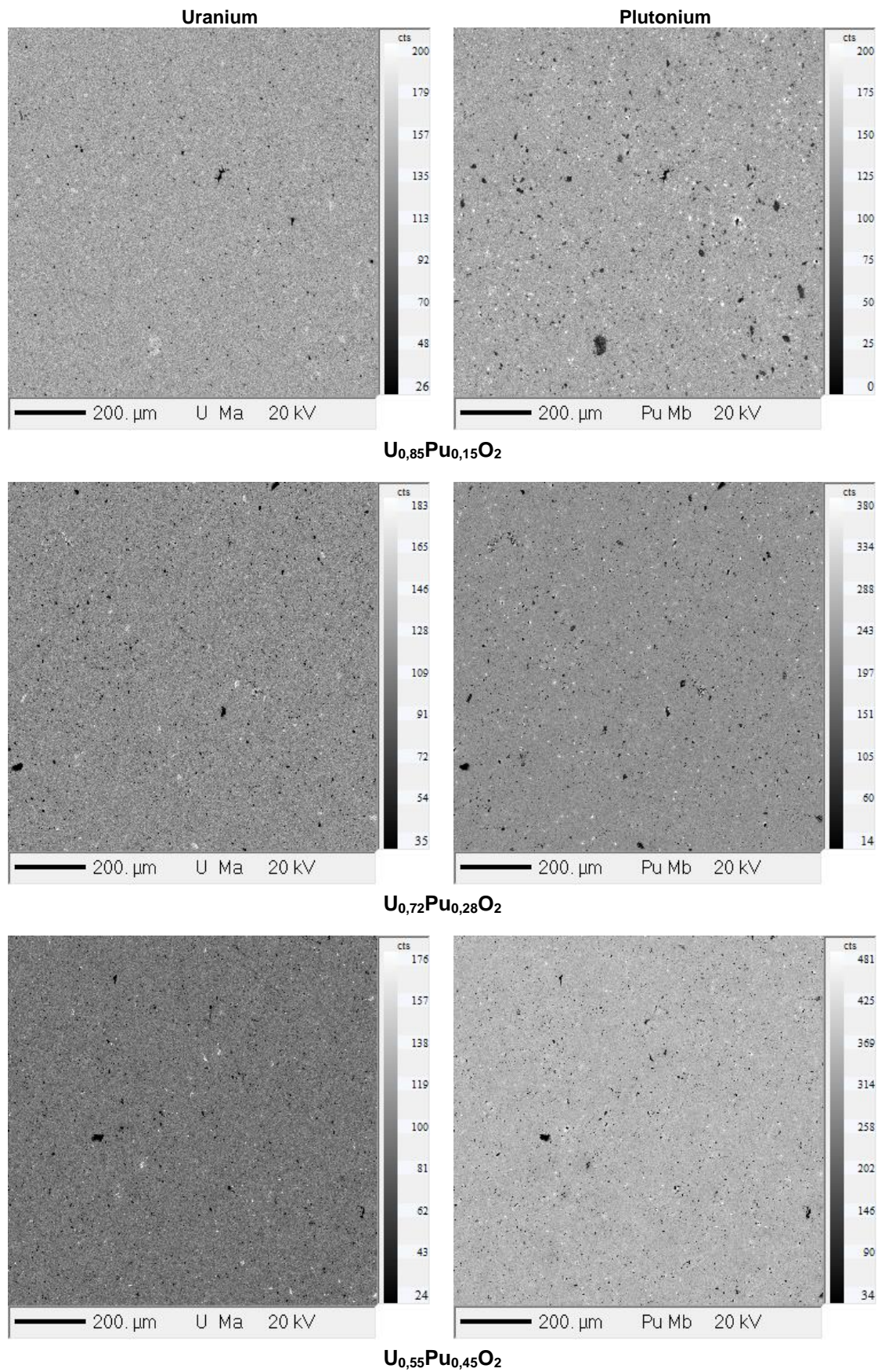


Figure 27. Cartographies X de la répartition U et Pu au sein de pastilles frittées des composés $U_{0,85}Pu_{0,15}O_2$, $U_{0,72}Pu_{0,28}O_2$ et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$ (les sur-concentrations des éléments analysés apparaissent en blanc et les sous-concentrations sont repérées en noir).

En complément, des profils donnant les rapports molaires d'U et Pu ont été réalisés aléatoirement au sein des échantillons sur une distance de 300 μm (**Figure 28**). Les rapports molaires mesurés sont en accord avec les concentrations d'uranium et de plutonium initialement visées.

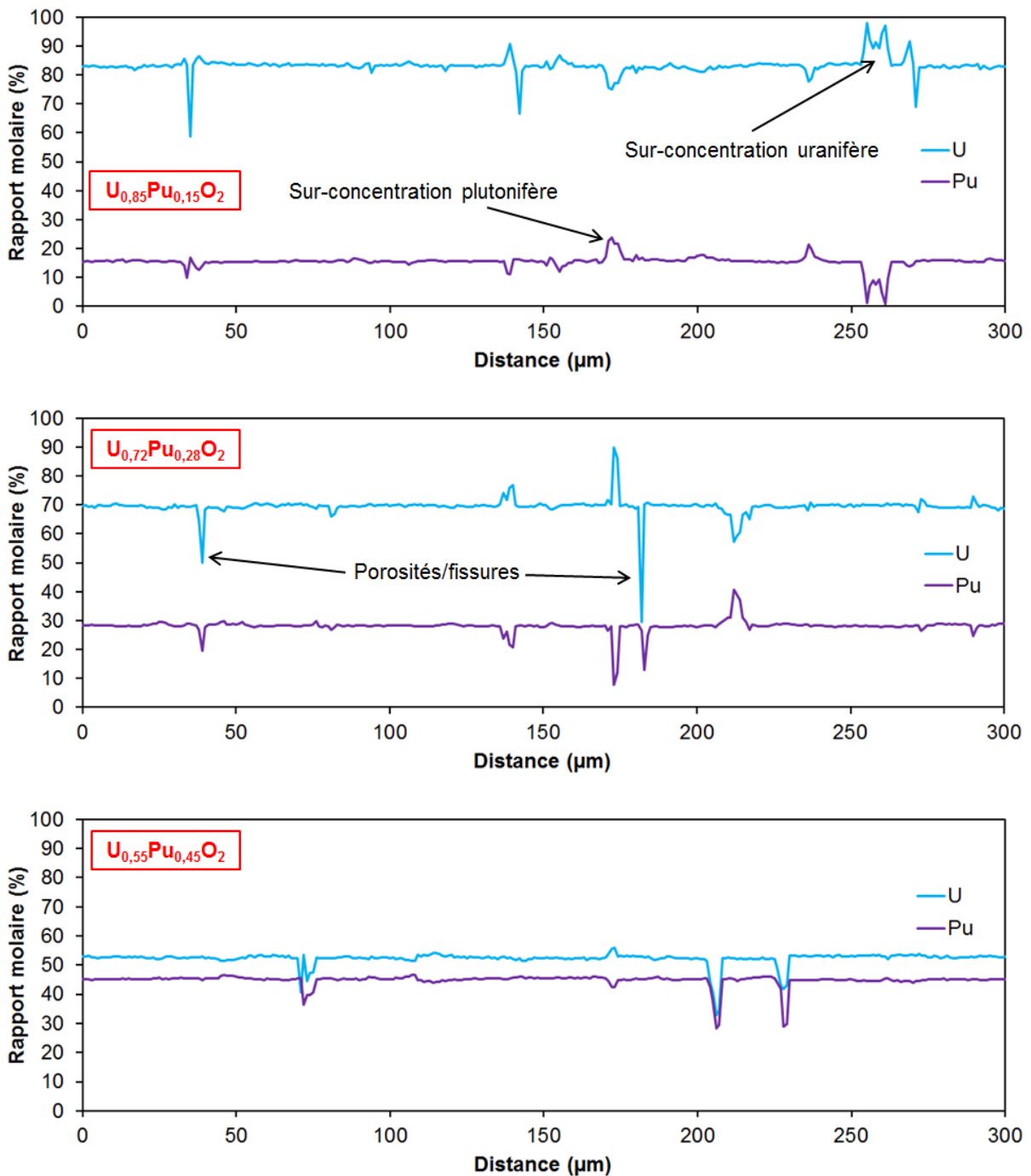


Figure 28. Profils élémentaires quantitatifs par microsonde électronique d'U et Pu sur 300 μm au sein des échantillons d' $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$. Rapport molaire du cation M (en %) = $100 n_M / (n_U + n_{Pu})$.

L'analyse des rapports molaires des cations confirme l'homogénéité de répartition U-Pu des échantillons à travers, en particulier, un faible écart type σ associé à la valeur moyenne de la teneur Pu pour les trois composés considérés (**Tableau 9**).

Tableau 9. Résultats microsonde pour l'homogénéité Pu des composés $U_{1-y}Pu_yO_2$.

	y = Pu/(U+Pu) moyen	σ
$U_{0,85}Pu_{0,15}O_2$	0,15	0,02
$U_{0,72}Pu_{0,28}O_2$	0,28	0,02
$U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$	0,452	0,005

Les cartographies mettent en évidence que les trois composés sont homogènes bien que certains amas uranifères et plutonifères soient toujours visibles, en particulier dans les deux oxydes mixtes aux plus faibles teneurs Pu. Ces observations sont confirmées par les résultats des profils de rapports molaires d'U et Pu qui révèlent que les matériaux avec $y = 0,15$ et $0,28$ présentent le même écart type à la valeur moyenne de la teneur Pu, d'une valeur supérieure à celui d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$.

IV. CONCLUSION

L'étude du rapport O/M dans les oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ nécessite de disposer d'échantillons « homogènes » en termes de répartition cationique permettant ainsi de minimiser au maximum la contribution des deux pôles purs UO_2 et PuO_2 correspondants aux résidus de fabrication. Un procédé basé sur la métallurgie des poudres, et en particulier sur le co-broyage de dioxyde d'uranium et de dioxyde de plutonium, a été utilisé et optimisé pour les études menées au laboratoire. Les différents essais de fabrication, réalisés au cours de ce travail en fonction du temps de palier et de la rampe de refroidissement, ont permis d'atteindre l'objectif concernant la répartition de l'uranium et du plutonium au sein d'une pastille d' $U_{1-y}Pu_yO_2$ pour $y = 0,15$; $0,28$ et $0,45$.

Par ailleurs, afin d'étudier dans de bonnes conditions, les phénomènes de diffusion dans les oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$, une densité élevée des composés stœchiométriques a été recherchée et obtenue pour les trois teneurs Pu considérées.

Le procédé d'élaboration mis en œuvre pour la synthèse des échantillons stœchiométriques étudiés au cours de ce travail est finalement décrit sur la **Figure 29**.

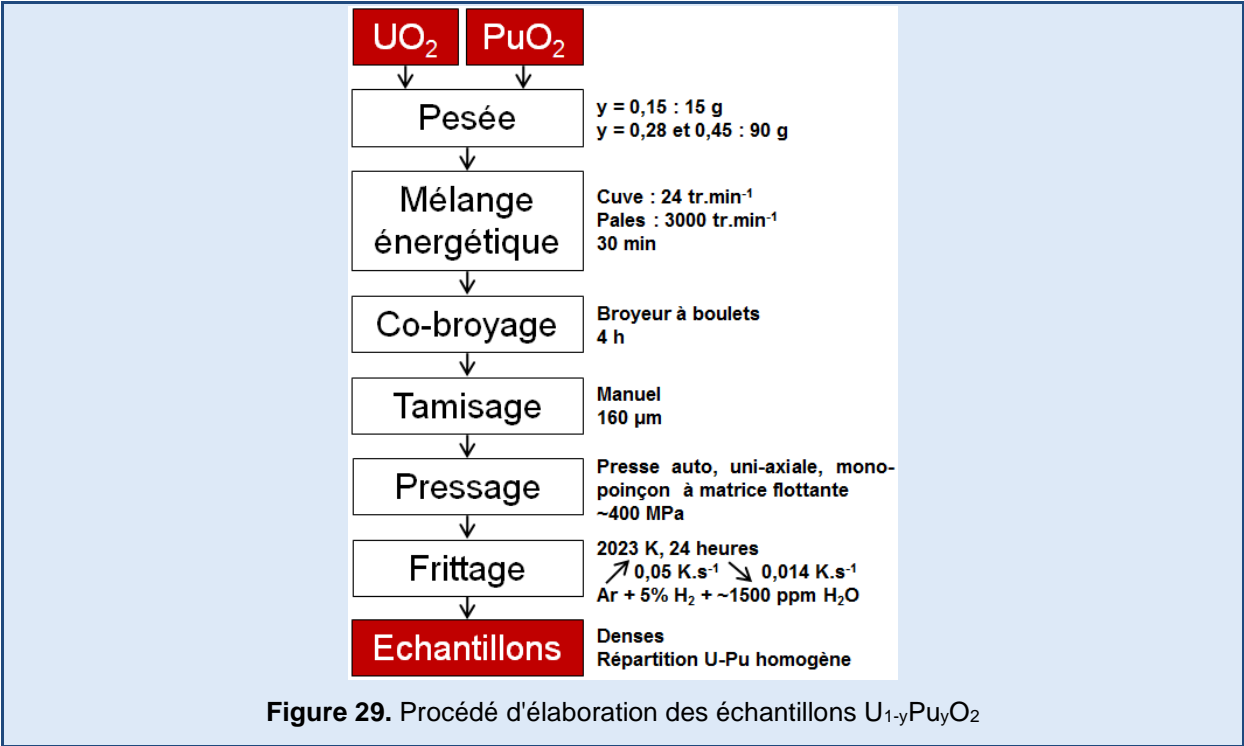
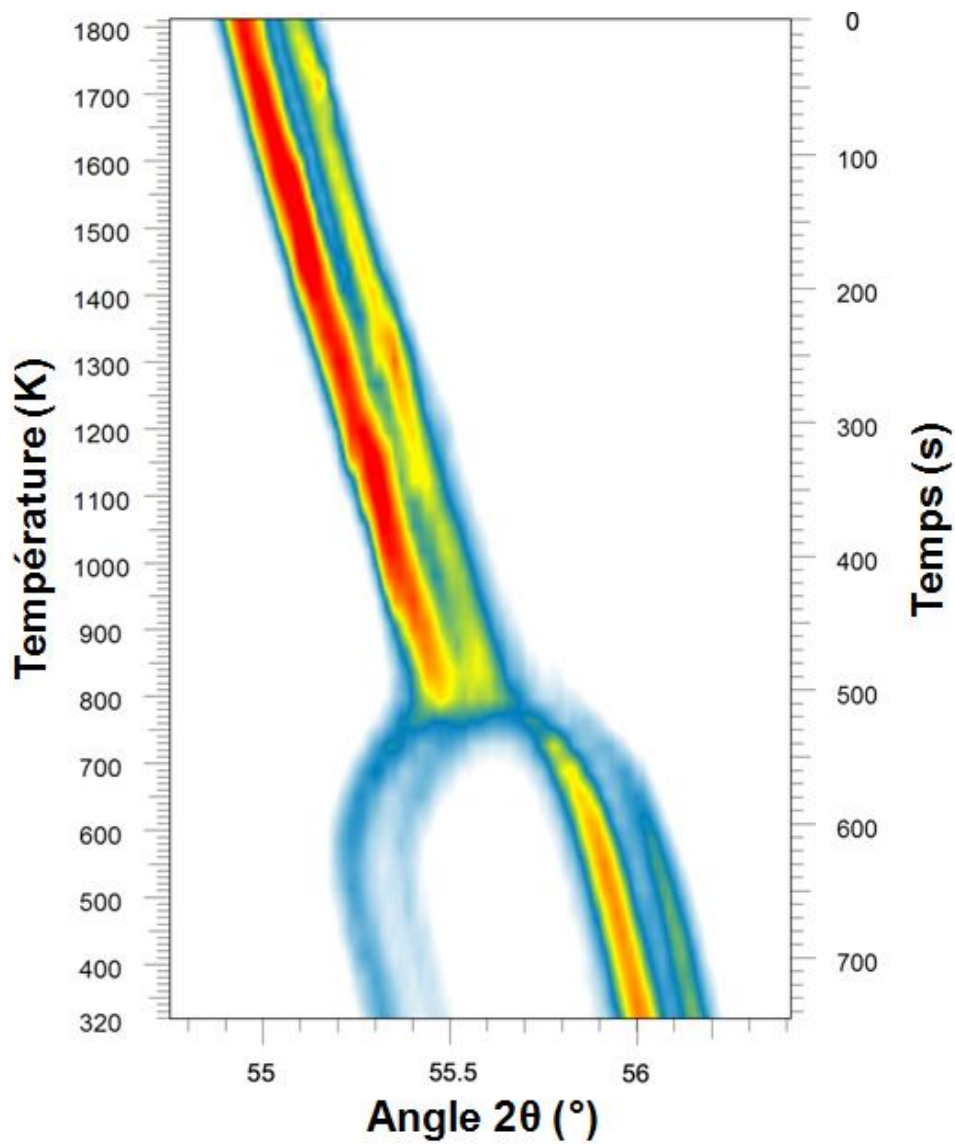


Figure 29. Procédé d'élaboration des échantillons $U_{1-y}Pu_yO_2$

CHAPITRE III

Caractérisation des oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ sous-stœchiométriques avec $y \geq 0,28$



L'objectif de ce chapitre est d'étudier le rapport Oxygène/Métal d'oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ à forte teneur en plutonium ($y = 0,28$ et $0,45$), les méthodes d'analyse mises en œuvre pour sa détermination et ses effets sur différentes caractéristiques du matériau (séparation de phases, cinétique d'oxydation, etc.).

Dans un premier temps, sont présentées dans ce chapitre les techniques de caractérisation mises au point et/ou utilisées pour ce travail dans l'optique de déterminer le rapport O/M à différentes échelles. En effet, l'établissement de « bases » permettant d'asseoir l'ensemble des résultats s'est révélé indispensable. Plus précisément, un travail préliminaire de qualification des appareils de gravimétrie et thermogravimétrie et de leur système de régulation d'atmosphère est détaillé. Une méthode de détermination du rapport O/M par diffraction des rayons X à température ambiante est également proposée.

Dans un second temps, afin de comprendre les effets des conditions de fabrication sur le rapport O/M des oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$, des caractéristiques d'échantillons sous-stœchiométriques élaborés dans des conditions « conventionnelles » ont été comparées à celles de composés obtenus dans des conditions extrêmes. Ainsi, les effets du rapport O/M sur la cristallographie et la microstructure d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ ont été évalués en fonction de la vitesse de refroidissement lors d'un traitement thermique sous atmosphère réductrice. En particulier, des caractérisations par diffraction des rayons X couplées à des observations céramographiques ont été effectuées en fonction de la rampe de descente en température afin de mieux comprendre la séparation de phases se produisant à basse température dans les composés sous-stœchiométriques à forte teneur Pu ($y \geq 0,17$). Ces données ont été complétées par une étude de la démixtion par diffraction des rayons X à haute température (entre 1800 et 330 K) dans l'optique d'apporter de nouvelles données relatives au mécanisme et à la cinétique de séparation de phases.

Dans un troisième temps et une fois les composés sous-stœchiométriques obtenus, une étude de l'évolution du rapport O/M à température ambiante et à différentes échelles (de la pastille à la surface du grain) a été réalisée en mettant en œuvre la thermogravimétrie, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman ainsi que la spectroscopie d'absorption des rayons X.

Enfin, une réflexion préalable a été menée pour évaluer l'impact de la présence d'américium de décroissance au sein du matériau, que ce soit par l'influence de son degré d'oxydation pour les études de thermogravimétrie, ou par les effets d'auto-irradiation de sa décroissance α pour les caractérisations par diffraction des rayons X.

I. QUALIFICATION DES TECHNIQUES DE DETERMINATION DU RAPPORT O/M A DIFFERENTES ECHELLES DANS $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$

L'étude du rapport O/M d'un composé $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ nécessite des investigations préalables permettant de définir les conditions expérimentales précises d'analyse des échantillons. Chaque technique permet de caractériser le matériau à différentes échelles (**chapitre I – section III.1.1.**). En particulier, les deux techniques de détermination du rapport O/M majoritairement utilisées au cours de ce travail, la

thermogravimétrie et la diffraction des rayons X, permettent d'analyser respectivement une pastille entière et la surface des grains. Ces méthodes d'analyse ont fait l'objet d'une qualification permettant d'assurer les résultats expérimentaux.

I.1 Echelle d'une pastille

Au cours de cette étude, les mesures de rapport O/M « global » des oxydes mixtes sous-stœchiométriques ont été réalisées par ré-oxydation jusqu'à atteindre un rapport O/M de 2,000 par gravimétrie dite « découplée » à l'aide d'un four d'oxydation ménagée et d'une balance de précision et par thermogravimétrie avec une thermobalance. L'argon hydrogéné (5% H₂) est le gaz vecteur initial utilisé lors des campagnes de gravimétrie/thermogravimétrie. Bien que le domaine d'existence d'un composé de rapport O/M = 2,000(1) soit, à T ≤ 1000 K, étendu en termes de potentiel d'oxygène, donc de pO₂, (**Figure 30**), la maîtrise de l'atmosphère employée (Ar + 5% H₂ + z vpm H₂O) pour cette remise à la stœchiométrie reste indispensable.

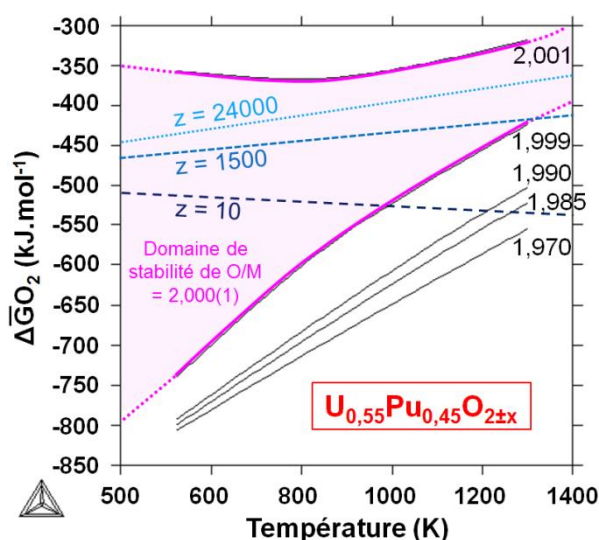


Figure 30. Variation du potentiel d'oxygène de lignes iso-O/M d'un oxyde mixte $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2\pm x}$ et d'atmosphères Ar + 5% H₂ + z vpm H₂O en fonction de la température calculées à partir du modèle des sous-réseaux (ThermoCalc + TAF-ID).

Des qualifications ont été réalisées en ce sens afin de s'assurer de la bonne maîtrise des conditions thermodynamiques mises en œuvre dans les appareils utilisés. Pour rappel de l'équation (11), le rapport O/M global d'un échantillon $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ déterminé par (thermo)gravimétrie se calcule avec la formule :

$$\frac{O}{M} = 2 - x = 2 - \frac{M_{U_{1-y}Pu_yO_2}}{M_O} \cdot \frac{m_f - m_i}{m_f}$$

Avec :

$\frac{O}{M}$: rapport oxygène/métal de l'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$.

x : écart à la stœchiométrie.

$M_{U_{1-y}Pu_yO_2}$: masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de l'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_2$ strictement stœchiométrique (*i.e.* pour O/M = 2,000).

M_O : masse molaire de l'oxygène ($16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

m_f : masse de l'oxyde mixte à la stœchiométrie exacte (*i.e.* pour O/M = 2,000 après cycle thermique de remise à la stœchiométrie).

m_i : masse de l'oxyde mixte initial $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$.

Compte tenu de la précision des balances relatives aux deux dispositifs expérimentaux (10^{-5} g), de la bonne maîtrise des conditions thermodynamiques (température et pression partielle d'oxygène *via* la teneur H_2O), et des masses des échantillons caractérisés, **une incertitude de $\pm 0,001$ est donnée dans nos conditions sur la valeur du rapport global O/M des oxydes mixtes** par gravimétrie comme par thermogravimétrie. En effet, pour un échantillon $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ de masse initiale égale à 2,0000 g, une prise de masse de $1\cdot 10^{-4}$ g (soit dix fois plus que l'incertitude de la balance) induit une variation de 0,001 sur la valeur du rapport O/M. En revanche, l'utilisation d'un échantillon de cette masse nécessite un temps plus long pour son oxydation qu'une expérience menée sur un prélèvement de quelques centaines de milligrammes de poudre finement broyée. En règle générale, des échantillons massifs d'environ 2 g ont été utilisés car ils permettent de limiter les erreurs de mesure. De plus, dans le cas de la thermobalance, cette masse représente un bon compromis entre la portée maximale de l'appareil (5 g) et la minimisation du bruit de fond.

Lorsqu'une variation du rapport O/M d'un composé d'intérêt est effectuée, un taux d'oxydation (τ) peut être calculé en dérivant l'écart à la stœchiométrie en fonction du temps t **(41)**.

$$\tau = \frac{\partial(O/M)}{\partial t} = -\frac{\partial x}{\partial t} \quad (41)$$

I.1.1 Balance de précision et four d'oxydation ménagée

Le four utilisé pour réaliser les traitements thermiques de remise à la stœchiométrie (*i.e.* oxydation à O/M = 2,000(1)) est constitué de quartz ($\varnothing = \sim 40$ mm, $L = \sim 300$ mm) et sa température maximale est de 1273 K. Une balance de précision (10^{-5} g) permet de réaliser les mesures de masses avant et après traitement thermique. Ce dispositif a été amélioré pour cette étude en vue d'un meilleur contrôle de l'atmosphère d'analyse. Ainsi, une sonde de mesure de pression partielle d'oxygène (pO_2) SETNAG modèle haute température à référence interne Ir/IrO₂ (**chapitre I – section II.2.2.**) a été placée au cœur du four au plus proche de l'échantillon afin de mesurer *in situ* la pO_2 en équilibre avec les composés caractérisés (**Figure 31**).

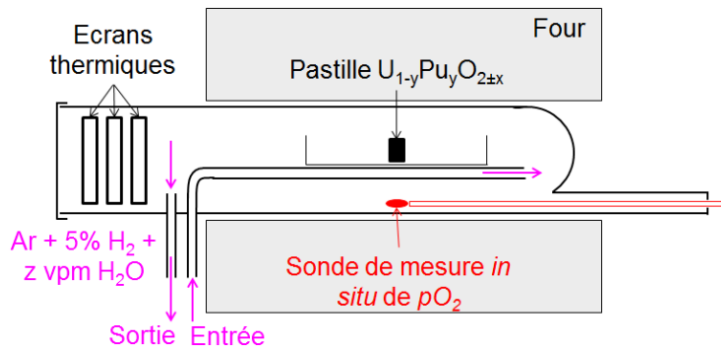


Figure 31. Four d'oxydation ménagée et sonde de mesure *in situ* de pO_2 .

Par ailleurs, le système d'humidification a été modifié afin d'assurer une meilleure maîtrise de la teneur en humidité. Le mélange de gaz Ar + 5% H₂ + ~10 vpm H₂O « sec » est infusé dans un bain d'eau thermostatée à ~288 K afin de le saturer en humidité. Ce gaz humidifié est ensuite dilué avec le gaz « sec » initial afin d'obtenir l'atmosphère souhaitée (**Figure 32**). La teneur en eau dans le gaz d'analyse est mesurée à température ambiante à l'aide d'une sonde capacitive VAISALA installée au cours de cette étude.

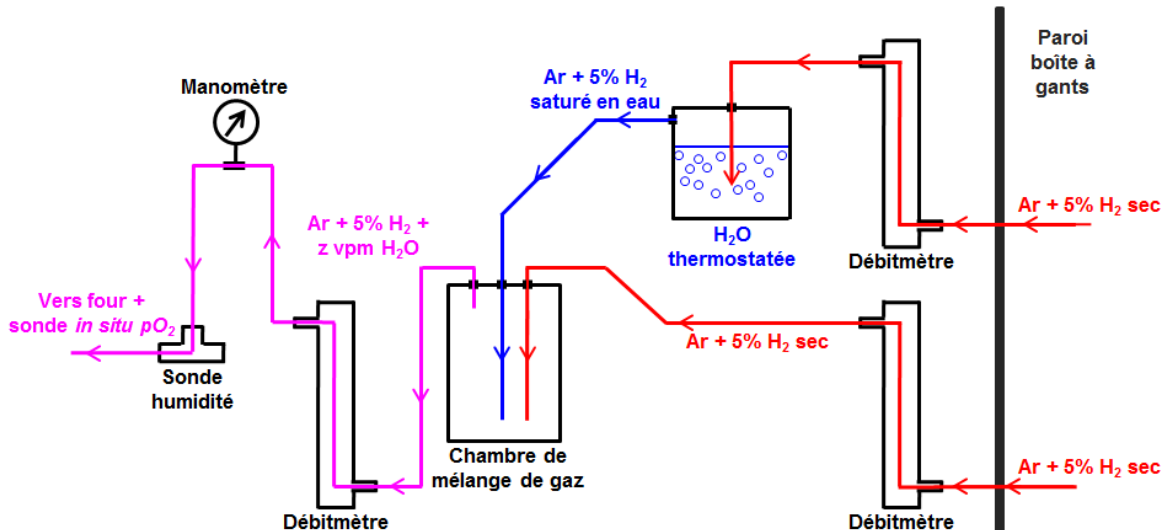


Figure 32. Montage de maîtrise de l'atmosphère du four de gravimétrie découplée.

Ce travail de qualification a permis d'atteindre une bonne maîtrise de la teneur en humidité du gaz vecteur donc de sa pression partielle d'oxygène (**Figure 33**). Les oscillations de la teneur en humidité observées correspondent aux variations manuelles de la fraction de gaz saturé. En effet, lorsque la teneur en eau mesurée est trop éloignée de celle souhaitée, la composition du gaz est changée en faisant varier les fractions de chacun des gaz.

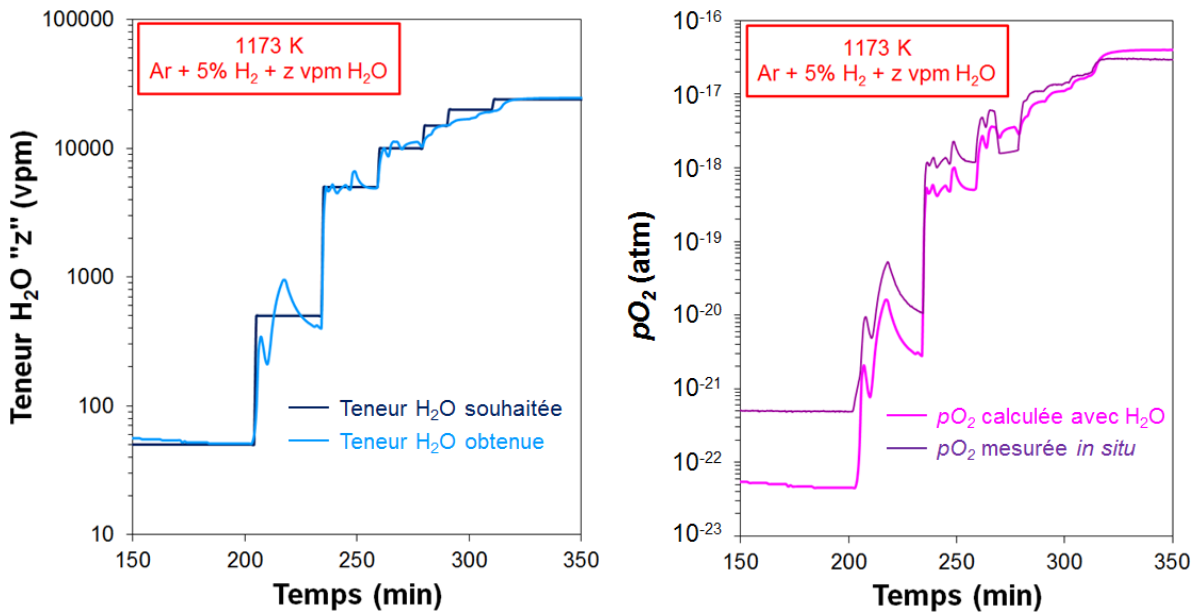


Figure 33. Exemple de cycle thermique à 1173 K traduisant la maîtrise de l'atmosphère dans le four en quartz.

Les temps de stabilisation de la teneur en H₂O apparaissent importants (quelques heures) et ont fait l'objet de précautions particulières lors du traitement des échantillons au cours de ce travail. Ainsi, lorsque des cycles thermiques sous une atmosphère précise ont été réalisés, une stabilisation préalable d'environ 10 heures de l'humidité du mélange gazeux a été systématiquement effectuée avant l'introduction de l'échantillon. Cette durée est d'autant plus longue que la teneur en humidité visée est faible. Finalement, une excellente stabilité de la pression partielle d'oxygène a été obtenue une fois la teneur en eau « maîtrisée ». La **Figure 34** illustre la stabilité de la pression partielle d'oxygène lors d'un cycle thermique une fois la teneur en humidité du gaz fixée. Très peu d'oscillations sont visibles traduisant la grande stabilité de la pO₂ lors d'un cycle thermique.

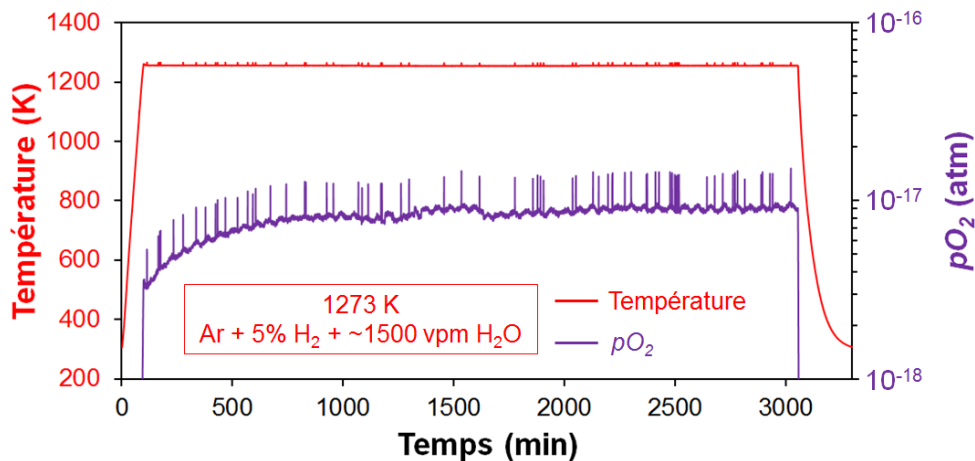


Figure 34. Pression partielle d'oxygène du mélange gazeux Ar + 5% H₂ + ~1500 vpm H₂O en fonction du temps lors d'un cycle thermique à 1273 K.

I.1.2 Thermogravimétrie

La thermobalance utilisée pour le suivi de la masse d'un échantillon au cours des cycles redox induisant des variations de rapport O/M, est un appareil NETZSCH de modèle Jupiter STA 449C. Sa nucléarisation récente (juin 2013) a imposé une qualification de son atmosphère :

- Dans un premier temps, des mélanges de gaz sec et gaz saturé en eau (à 293 K : ~20000 vpm H₂O) obtenus par l'utilisation de débitmètres massiques ont été mis en œuvre (**Figure 35**). La teneur en eau est calculée par la fraction de chaque gaz et à partir de leur teneur H₂O respective. L'utilisation de débitmètres massiques permet une régulation très rapide et précise de la teneur en humidité du gaz vecteur, mesurée par ailleurs à l'aide d'une sonde VAISALA. En revanche, l'eau tend à s'accumuler au cours du temps dans les zones « mortes » de la thermobalance ce qui rend délicat la mise en œuvre postérieure d'une atmosphère sèche.
- Dans un second temps, un système de pompe-jauge électrochimique du type Gen'Air (SETNAG) a été employé pour la maîtrise de l'atmosphère [Ber13,Ber14].

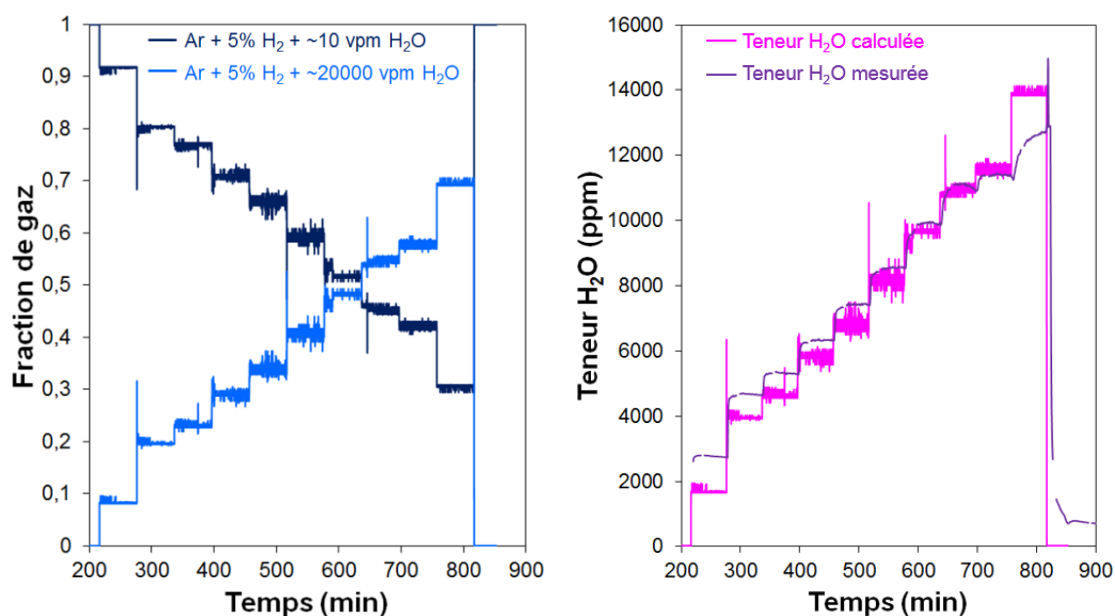


Figure 35. Exemple d'essai de qualification de l'atmosphère de la thermobalance à T_{amb} .

I.1.3 Choix des conditions expérimentales de remise à la stœchiométrie

La température et la teneur en humidité du gaz vecteur (et donc sa pression partielle d'oxygène) sont les deux paramètres thermodynamiques modifiables au cours de ces expériences. Leur effet prépondérant sur le rapport O/M des composés $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ impose un choix précis en vue de la détermination de la stœchiométrie en oxygène de ces matériaux. Les conditions suivantes ont été retenues pour les cycles de remise à la stœchiométrie :

- **Une basse température (fonction de la teneur H₂O du gaz).** En effet, pour toute atmosphère hydrogénée ($Ar + 5\% H_2 + 10 \leq z \leq 24000$ vpm H₂O) et pour toute teneur Pu, le rapport O/M d'un échantillon en équilibre avec cette atmosphère s'égalise à 2,000 pour $T \leq 1000$ K. Cette température peut être plus élevée en fonction de la teneur en eau du gaz vecteur (**Figure 30**).

Au-delà de cette température, un léger écart à la stœchiométrie mesurable peut être engendré lors de l'utilisation d'un gaz « sec » comme Ar + 5% H₂ + 10 vpm H₂O, faussant ainsi la détermination du rapport O/M de l'oxyde mixte. En revanche, une température plus élevée peut être utilisée lorsqu'une atmosphère plus humidifiée est employée (jusqu'à 1400 K avec Ar + 5% H₂ + ~24000 vpm H₂O - voir **Figure 30**).

- **Une atmosphère Ar + 5% H₂ + ~24000 vpm H₂O ($p_{O_2} = 1.10^{-17}$ bar à 1173 K).** En effet, dans la gamme de température considérée, la teneur en humidité du gaz Ar + 5% H₂ a une influence sur la cinétique d'oxydo-réduction [Kat09-4]. A une température donnée, l'augmentation de la quantité d'eau du mélange gazeux accroît la pression partielle d'oxygène de ce gaz, favorisant ainsi l'oxydation de l'échantillon. La teneur en humidité considérée (~24000 vpm) correspond à la quantité de vapeur d'eau maximale (pression de vapeur saturante) atteignable expérimentalement à température ambiante.

C'est ainsi que les rapports O/M « globaux » proposés dans ce chapitre ont été déterminés par gravimétrie en réalisant un cycle thermique de remise à la stœchiométrie sous Ar + 5% H₂ + ~24000 vpm H₂O à 1173 K ($p_{O_2} = 1.10^{-17}$ bar) de 10 à 24 heures. Ces conditions correspondent à un bon compromis entre l'obtention d'un composé de rapport O/M = 2,000(1) et une cinétique d'oxydation raisonnable. Un exemple de cycle d'oxydation d'une pastille dense d'U_{1-y}Pu_yO_{2-x} de masse initiale ~1,7 g chauffée entre 973 et 1173 K est donné **Figure 36**.

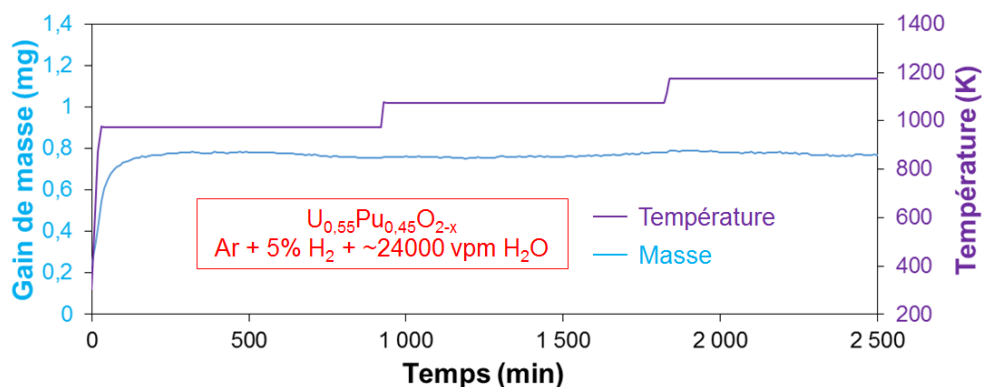


Figure 36. Exemple de cycle d'oxydation d'U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x} entre 973 et 1173 K sous Ar + 5% H₂ + ~24000 vpm H₂O.

Outre la stabilisation de la masse de l'échantillon à 1173 K, cet exemple atteste par ailleurs la non-évolution de la masse entre 973 K et 1173 K, preuve que le rapport O/M atteint est égal à 2,000.

I.2 Echelle du grain

Le rapport O/M d'oxydes mixtes U_{1-y}Pu_yO_{2-x} à l'échelle du grain est déterminé par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX), technique d'analyse synchrotron (pour ces travaux à l'European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France) qui permet de déterminer d'une part, le degré d'oxydation des atomes constitutifs du matériau étudié (XANES) et, d'autre part, la géométrie de coordination locale autour de l'élément sondé (EXAFS). Cette technique mettant en œuvre une source de lumière de haute énergie, la profondeur sondée dans les composés U_{1-y}Pu_yO_{2-x} est égale à quelques

dizaines de microns [Bel13], distance correspondant à la taille des grains des échantillons étudiés (**chapitre II – section II.5.1.3**). Les échantillons sont préparés en broyant manuellement dans un mortier en agate environ 1 mg de matière avec du nitrure de bore puis par pressage pour former une pastille correspondant aux dimensions du faisceau de rayons X.

Lors de cette étude, les spectres SAX de l'uranium, du plutonium et de l'américium ont été enregistrés à température ambiante en fluorescence X au seuil L_{III} pour U et Pu et L_{II} pour Am et en utilisant respectivement des feuilles d'yttrium, de zirconium et de molybdène comme références en énergie (seuil K de l'yttrium : 17038 eV ; seuil K du Zr : 17998 eV, seuil K du Mo : 20000 eV). L'américium n'a pas été analysé au seuil L_{III} en raison de sa faible concentration au sein des échantillons (environ 1% dans les oxydes mixtes avec $y = 0,45$) couplée aux fortes teneurs Pu des composés d'intérêt. En effet, les oscillations EXAFS du plutonium au seuil L_{III} se superposent au signal XANES de l'Am au seuil L_{III} ce qui rend impossible son interprétation. Ainsi, l'américium a été analysé au seuil L_{II} pour s'affranchir de la contribution du Pu sur les spectres. Les composés UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 , PuO_2 , PuF_3 , AmO_2 [Bel13] et $U_{0,90}Am_{0,10}O_{2-x}$ [Pri13] ont été utilisés lors de la déconvolution des résultats XANES en tant que références pour les différents degrés d'oxydation de l'U du Pu et de l'Am.

L'utilisation du logiciel ATHENA a permis de quantifier les espèces de chaque valence de l'uranium, du plutonium et de l'américium à $\pm 2\%$ au sein des échantillons et a ainsi **permis de déterminer un rapport O/M à l'échelle du grain avec une incertitude de $\pm 0,01$ sur cette valeur.**

I.3 Echelle de la surface des grains

I.3.1 Diffraction des rayons X

La méthode « de base » pour la détermination du rapport O/M de la surface des grains des oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ est la diffraction des rayons X. Cette méthode de caractérisation utilisée sur des échantillons monophasés comme polyphasés est présentée en détail au **chapitre I – section III.3**. Les points exposés dans ce paragraphe correspondent aux nouvelles avancées réalisées lors de cette étude. Du fait des erreurs inhérentes à la détermination des distances réticulaires (au minimum $\pm 0,001$ Å) ainsi que de la fraction des phases (au minimum $\pm 1\%$), **l'incertitude sur la valeur du rapport O/M à l'échelle de quelques microns à la surface des grains est donnée à $\pm 0,01$ (ou $\pm 0,003$ dans certains cas).**

I.3.1.1 Cas d'un échantillon monophasé

Une étude bibliographique recensant tous les points expérimentaux obtenus depuis l'établissement de la relation (15) (**chapitre I – section II.2.3.2**) reliant le paramètre de maille mesuré, la teneur Pu et l'écart à la stœchiométrie a été réalisée en vue d'une généralisation de cette relation à de plus fortes teneurs en plutonium. En particulier, les valeurs de la littérature (20 auteurs) ont été prises en compte (**Annexe 7**). A l'instar de Philipponneau [Phi93], il est possible de comparer les paramètres de maille obtenus par DRX à ceux des compositions de rapport O/M = 2,00 donnés par la loi de Vegard entre

UO₂ et PuO₂. La différence de paramètre de maille est ensuite divisée par l'écart à la stœchiométrie déterminé par thermogravimétrie et évaluée en fonction de la teneur en plutonium.

Sur la base de cette compilation de données, un nouveau coefficient précédant l'écart à la stœchiométrie « x » peut être proposé pour la relation (15) menant ainsi à l'équation (42) :

$$a(U_{1-y}Pu_yO_{2-x}) = 547,0 - 7,4y + 34x \quad (42)$$

Avec

a : paramètre de maille mesuré (pm) (1 pm = 10⁻¹² m).

y : teneur Pu (Pu/(U+Pu))

x : écart à la stœchiométrie.

Une importante dispersion des points de la littérature est néanmoins notable. Il est probable que cette dispersion soit en partie induite par l'évolution rapide du rapport O/M lors des mesures par diffraction des rayons X à température ambiante sur des composés sous-stœchiométriques (**section III**).

1.3.1.2 Cas d'un échantillon biphasé

D'après le modèle thermodynamique proposé par Guéneau [Gué11], les conodes reliant les deux phases constitutives d'un échantillon sous-stœchiométrique après démixtion présentent des teneurs en plutonium différentes. Malgré certaines observations reportées dans la littérature [Tru13-2], il apparaît difficilement envisageable en raison des coefficients de diffusion des cations métalliques aux températures considérées [Mat87] qu'une diffusion cationique significative d'une phase à l'autre puisse se produire. Nous considérerons donc dans la présente étude que les deux phases en présence n'ont pas atteint l'équilibre thermodynamique et qu'elles possèdent une teneur Pu identique. Sur la base de cette hypothèse, la relation (42) a été appliquée en vue de déterminer le rapport O/M individuel de chaque phase. Ainsi, dans le cas de l'oxyde mixte U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x} élaboré au cours de ce travail (**chapitre II – section II.6**), et composé de deux phases de paramètres de maille égaux à 5,439(1) et 5,496(1) Å, les rapports O/M calculés sont respectivement égaux à 1,99(1) et 1,80(1). Ces valeurs étant en très bon accord avec celles proposées par Markin [Mar67], on peut admettre que la relation (42) est également applicable aux oxydes mixtes à forte teneur en plutonium à condition de différencier chacune des phases constitutives du matériau.

Le rapport O/M surfacique total de l'échantillon biphasé est ensuite déduit des fractions des phases déterminées par la méthode Rietveld [Rie69]. On obtient ainsi une relation proche de celle proposée par Verma et Roy [Ver86] (43) :

$$\left(\frac{O}{M}\right)_{total} = f_{\varphi_1} \cdot \left(\frac{O}{M}\right)_{\varphi_1} + f_{\varphi_2} \cdot \left(\frac{O}{M}\right)_{\varphi_2} \quad (43)$$

Avec :

f_{φ_n} : fraction massique de la phase φ_n déterminée par méthode Rietveld

$\left(\frac{O}{M}\right)_{\varphi_n}$: rapport O/M de la phase φ_n déterminé par la relation (42)

Cette relation sera mise en œuvre dans la suite de ce document.

I.3.2 Spectroscopie RAMAN

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées en collaboration avec une équipe du laboratoire CEMTHI (CNRS Orléans) à la surface et au cœur de pastilles d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ sous-stœchiométriques. Un spectromètre Raman Jobin-Yvon LabRam équipé de deux LASERS (un YAG vert à 532 nm et un rouge à 633 nm) à puissance variable (50 à 110 mW) et pourvus de filtres réglables pour obtenir de bas niveaux d'énergie de faisceau [Jég10] a été utilisé ici. Cette technique de caractérisation n'a été utilisée que de façon exploratoire en vue d'une éventuelle application à la détermination du rapport O/M d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium.

I.4 Bilan

Les qualifications réalisées en (thermo)gravimétrie ont permis une bonne maîtrise de l'atmosphère utilisée pour les cycles thermiques de remise à la stœchiométrie dans les deux appareils considérés. Ainsi, un procédé robuste de mesure du rapport O/M a été proposé : cycle thermique à 1173 K, sous Ar + 5% H₂ + ~24000 vpm H₂O pendant 10 heures. Ces conditions thermodynamiques permettent une remise à la stœchiométrie 2,000 pour toute teneur Pu avec une cinétique raisonnable.

II. SENSIBILITE DES CONDITIONS DE FABRICATION SUR LA VALEUR DU RAPPORT O/M D' $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ ET D' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$

II.1 Réduction des échantillons stœchiométriques

Afin de disposer d'échantillons sous-stœchiométriques, les pastilles obtenues après frittage ont subi un traitement thermique visant à réduire une partie du plutonium tétravalent en Pu trivalent et ainsi à obtenir un oxyde mixte de rapport O/M inférieur à 2,00. La **Figure 37** présente les variations du potentiel d'oxygène de lignes iso-O/M en fonction de la température pour un composé de teneur en plutonium donnée ($y = 0,15 ; 0,28$ et $0,45$).

En considérant l'atmosphère la plus réductrice atteignable avec le gaz vecteur et dans le four utilisé (Ar + 5% H₂ + ~10 vpm H₂O), le potentiel d'oxygène imposé par ce mélange gazeux entre la température ambiante et 2023 K varie respectivement entre -500 kJ.mol⁻¹ et -560 kJ.mol⁻¹.

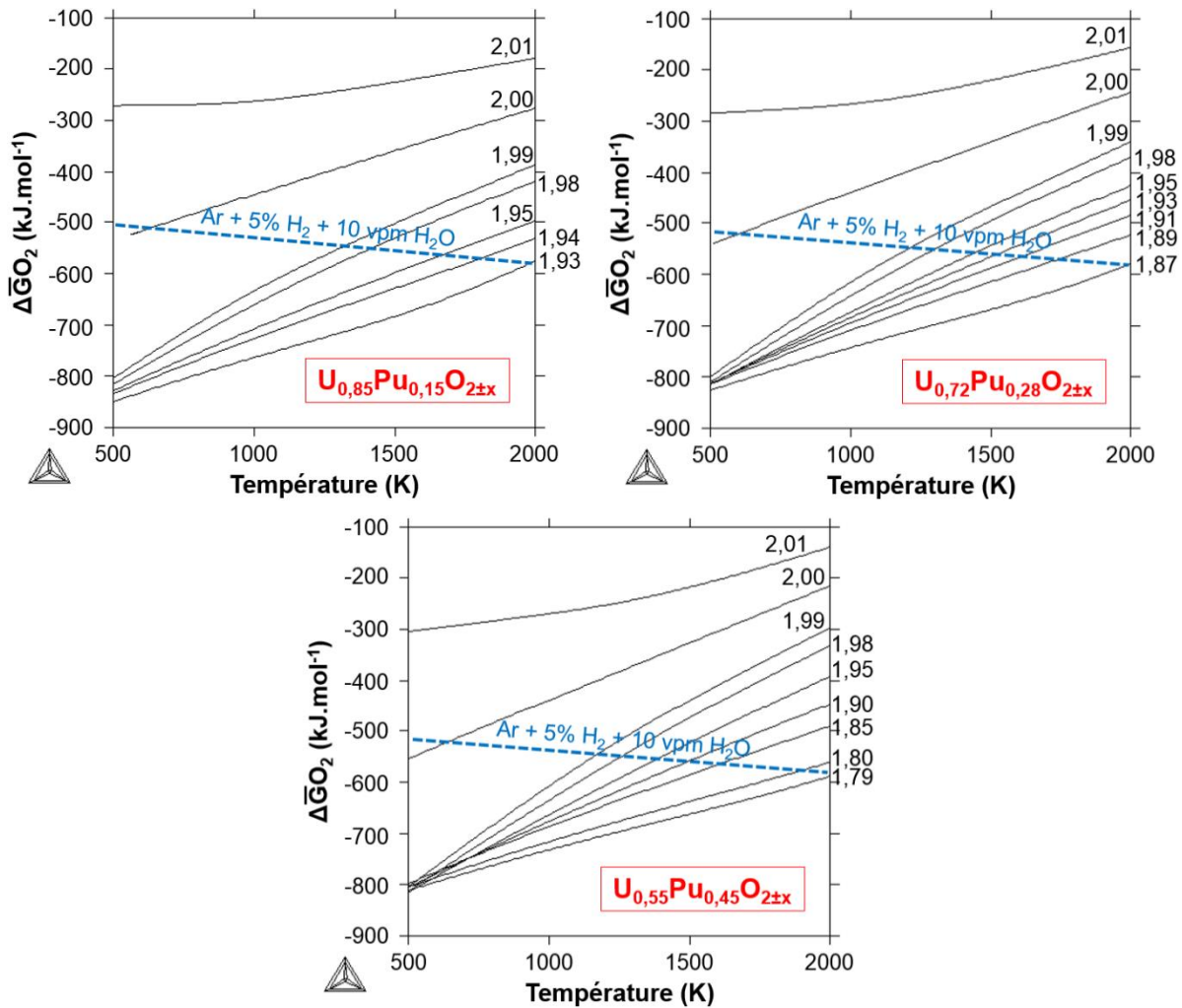


Figure 37. Variations du potentiel d'oxygène de lignes iso-O/M d' $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ avec $y = 0,15$; $y = 0,28$ et $y = 0,45$ et d'Ar + 5% H₂ + 10 vpm H₂O en fonction de la température (ThermoCalc + TAF-ID).

Dans ce domaine, d'après la **Figure 37**, si l'oxyde mixte atteint l'équilibre thermodynamique avec le gaz, le rapport O/M du matériau sera égal à 2,00 à température ambiante pour toutes les teneurs Pu considérées dans cette étude. L'obtention de composés sous-stœchiométriques à température ambiante est néanmoins possible car le temps nécessaire à ces derniers pour atteindre l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère environnante est très long (**chapitre IV – section I**).

II.1.1 Conditions d'obtention d' $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ et d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$

Comme le montre la **Figure 37**, pour tout composé stœchiométrique donné ($y = 0,15$; $0,28$ et $0,45$), un mélange Ar + 5% H₂ + ~10 vpm H₂O réduit tous les oxydes mixtes stœchiométriques lorsque la température augmente, le composé avec $y = 0,45$ étant le plus « réductible » alors que le composé avec $y = 0,15$ est le moins « réductible ».

Ainsi, à une température de 2000 K par exemple, le rapport O/M du composé $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ en équilibre avec Ar + 5% H₂ + ~10 vpm H₂O est égal à ~1,93, ~1,87 et ~1,79 respectivement pour $y = 0,15$; $0,28$ et $0,45$.

Afin de se placer dans les conditions permettant l'obtention du rapport O/M le plus bas possible et pour garantir une cinétique réactionnelle la plus rapide, nous avons choisi une température de réduction élevée (2023 K). Etant donné le coefficient de diffusion chimique de l'oxygène dans les oxydes mixtes relativement élevé à haute température ($\tilde{D} = \sim 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ entre 1523 et 1623 K pour $y = 0,20$ et $y = 0,30$ [Kat09-4]), la distance moyenne d'interdiffusion e de l'oxygène à 2023 K pour un palier de 4 h ($e > \sqrt{\tilde{D}(1623K) \cdot t} = 12 \text{ cm}$) est supérieure aux dimensions de la pastille frittée ($\varnothing_{\text{pastille}} = h_{\text{pastille}} = 6 \text{ mm}$).

Ainsi, avec ces hypothèses, un temps de palier de 4 h est suffisant pour garantir à haute température l'absence de gradient de concentration d'oxygène au sein d'une pastille. Les conditions retenues pour le recuit de réduction sont présentées dans le **Tableau 10**.

Tableau 10. Conditions retenues pour le recuit de réduction.

Atmosphère	Ar + 5% H ₂ + ~10 vpm H ₂ O
Rampe de montée (K.s⁻¹)	0,05
Température (K)	2023
Temps de palier (h)	4
Rampe de descente (K.s⁻¹)	0,08

Les pastilles issues du recuit de réduction (**Tableau 10**) ont été caractérisées au point de vue cristallographique et microstructural pour les trois teneurs Pu étudiées.

II.1.2 Densité

La masse volumique (appelée densité par abus de langage) des pastilles réduites a été déterminée par immersion dans le bromobenzène. Les densités apparentes, exprimées en pourcents, en tenant compte des densités théoriques des composés U_{0,85}Pu_{0,15}O_{1,975}, U_{0,72}Pu_{0,28}O_{1,942} et U_{0,55}Pu_{0,45}O_{1,927} (rapport O/M du composé avec $y = 0,15$ déterminé par thermogravimétrie au même titre que celui des deux autres échantillons présentés **chapitre III – section III.1., Tableau 17**) respectivement égales à 10,96 ; 10,94 et 10,97 g.cm⁻³ [Pil00], sont présentées dans le **Tableau 11**.

Tableau 11. Densités apparentes des pastilles d'U_{1-y}Pu_yO_{2-x}.

	$\rho_{\text{apparente}}$ (g.cm ⁻³)	$\rho_{\text{apparente}}$ (% $\rho_{\text{théorique}}$)	Porosité ouverte (vol%)	Porosité fermée (vol%)
U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2-x}	10,5(3)	96,2(3)	1,36	2,44
U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}	10,6(3)	96,7(3)	1,03	2,27
U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}	10,3(3)	94,3(3)	4,18	1,52

Les densités apparentes (% $\rho_{\text{théorique}}$) déterminées sont légèrement différentes de celles présentées au **chapitre II – section III.1.1. – Tableau 7**) et tendent à augmenter pour les deux teneurs Pu les plus faibles tandis qu'elles diminuent dans le cas de l'oxyde mixte U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}. Ainsi, le pourcentage de porosité fermée décroît dans tous les cas en faveur de la porosité ouverte.

II.1.3 Etat structural

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les composés réduits (**Figure 38**) mettent en évidence un polyphasage (deux phases *c.f.c.*) pour les échantillons tels que $y = 0,28$ et $0,45$ tandis que le composé avec $y = 0,15$ reste monophasé, résultats en accord avec la littérature [Sar70,Mar67,Tru13-2]. Plus précisément, l'oxyde mixte $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ est composé de deux phases *c.f.c.* bien distinctes alors que les deux phases fluorine constitutives de l'échantillon $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ sont très proches l'une de l'autre. Les données issues de l'affinement des diffractogrammes présentées au **Tableau 12** confirment cette observation.

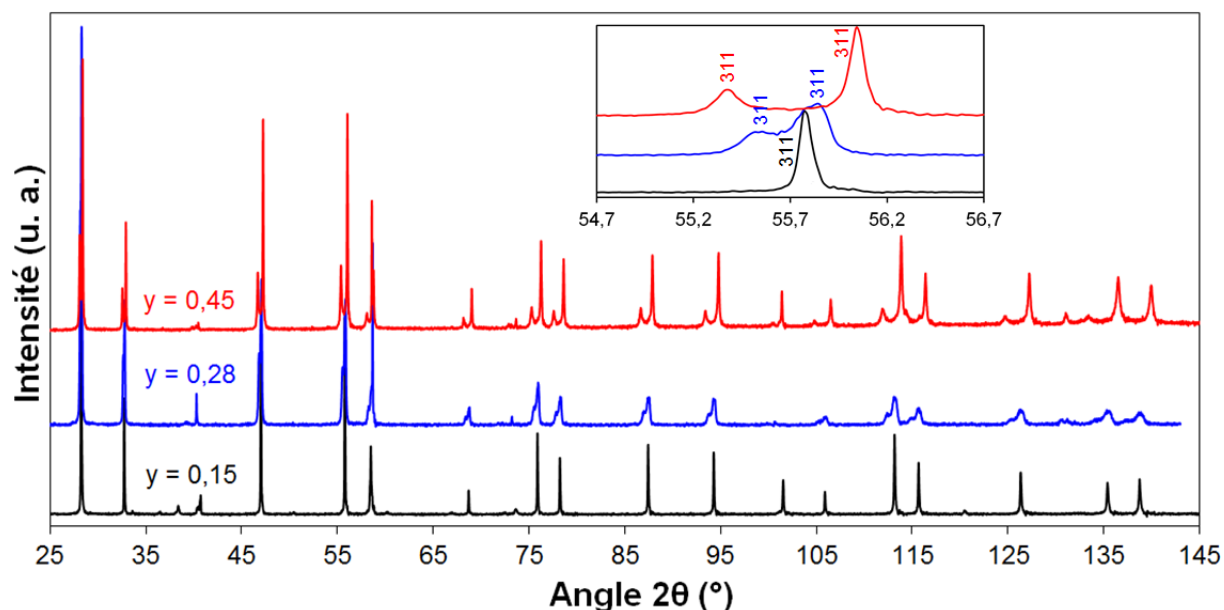


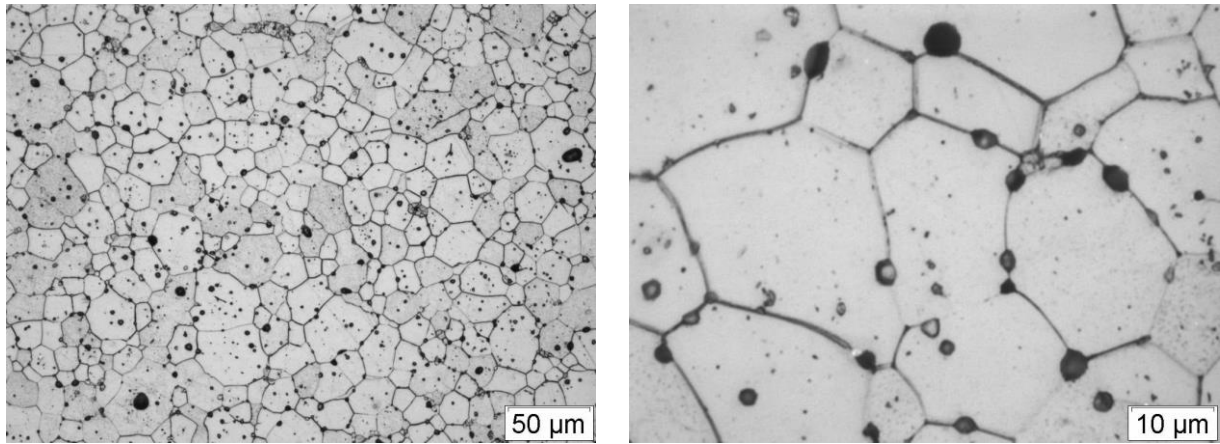
Figure 38. Diffractogrammes d'échantillons sous-stœchiométriques pulvérulents $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ après recuit de réduction.

Tableau 12. Résultats de DRX des échantillons $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$.

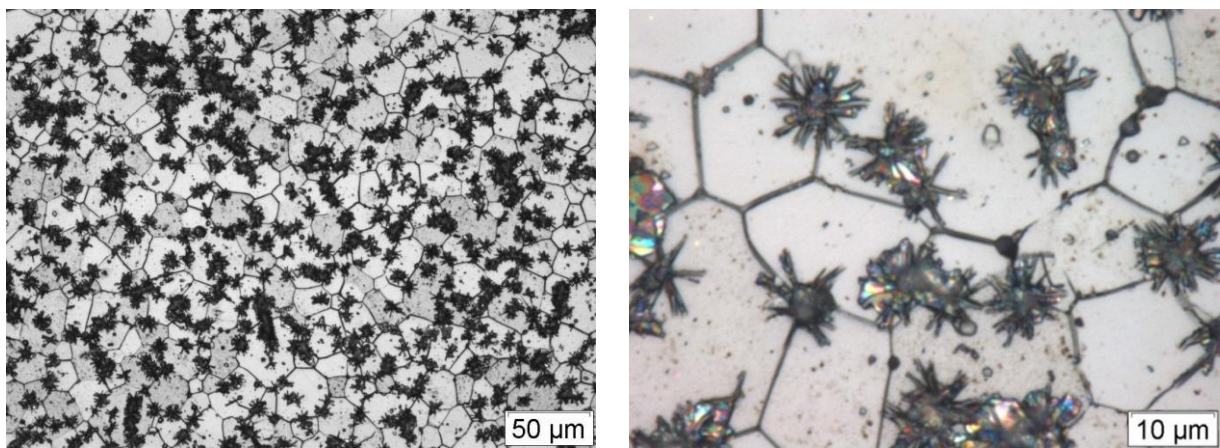
$y = Pu/(U+Pu)$	0,15	0,28	0,45
Etat structural	Monophasé	Biphasé	Biphasé
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Paramètre de maille (Å)	5,464(1)	$a_1 = 5,453(3)$ $a_2 = 5,486(3)$	$a_1 = 5,439(1)$ $a_2 = 5,505(1)$

II.1.4 Etat microstructural

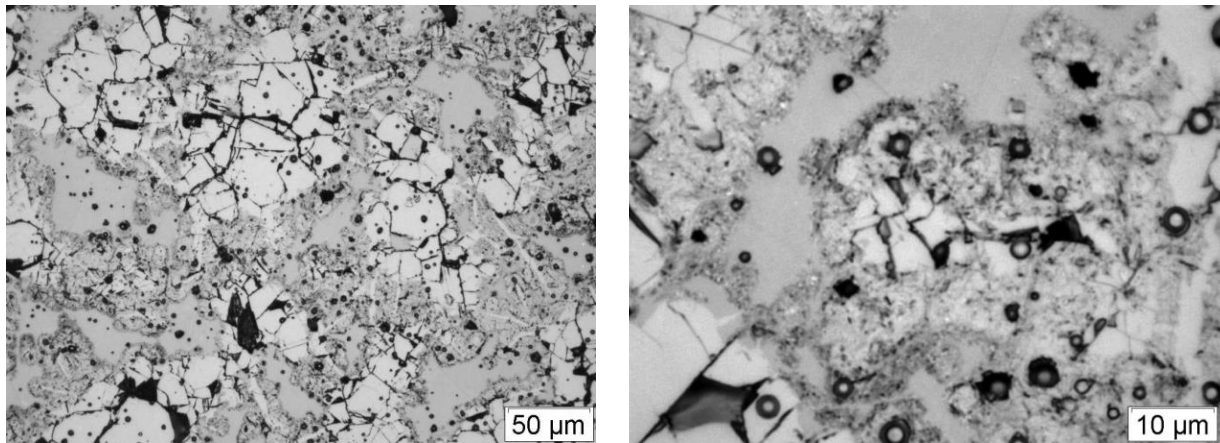
Des observations céramographiques après attaque chimique $(U,Pu)O_2$ ont été réalisées sur les composés réduits (**Figure 39**).



$U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2-x}$



$U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$



$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$

Figure 39. Observations par microscopie optique, après attaque $(U,Pu)O_2$, d'échantillons d' $U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2-x}$, $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$.

Par comparaison avec les céramographies des composés stœchiométriques (**Figure 26, chapitre II – section III.3**), les microstructures des oxydes mixtes à $y = 0,28$ et $0,45$ apparaissent profondément modifiées par le recuit de réduction. En effet, pour $y = 0,28$, des singularités en forme d'étoiles deviennent visibles après attaque chimique. Ces singularités peuvent, *a priori*, être corrélées à

l'apparition de la seconde phase observée en DRX. L'échantillon $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ présente deux zones bien distinctes même avant attaque chimique. La première zone apparaît gris-clair tandis que l'autre est gris-foncé. Ces deux zones peuvent être reliées aux deux phases en présence dans le matériau [Tru13-1,Tru13-2] dont l'une présente un rapport O/M $\ll 2,0$ tandis que l'autre est proche de la stœchiométrie [Mar67,Sar70].

Afin d'attribuer une zone céramographique à une phase observée en DRX, une expérience de recuit de « remise à la stœchiométrie » (1173 K, 10 h, Ar + 5% H_2 + ~24000 vpm H_2O) sur une pastille d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ initialement sous-stœchiométrique a été réalisée. En effet, un cycle thermique d'oxydation permettant d'obtenir la composition O/M = 2,000 revient à oxyder la phase présentant un rapport O/M $\ll 2,0$ tout en préservant la phase stœchiométrique.

L'échantillon a ensuite été caractérisé par DRX et par céramographie.

- La diffraction des rayons X réalisée sur ce matériau a mis en évidence un composé identique à celui présenté au **chapitre II – section II.5.2.**, *i.e.* monophasé, stœchiométrique.
- Les clichés de microscopie optique (**Figure 40**) ont permis de montrer que la zone gris-clair est conservée après le traitement thermique alors que la zone gris-foncé change de morphologie et passe d'un « *continuum* » (**Figure 39**) un étroit réseau de zones dissoutes par l'attaque chimique. Il est ainsi possible d'émettre l'hypothèse que les zones initialement gris-clair et gris-foncé présentes avant ré-oxydation, correspondent respectivement à la phase proche de la stœchiométrie et à la phase réduite.

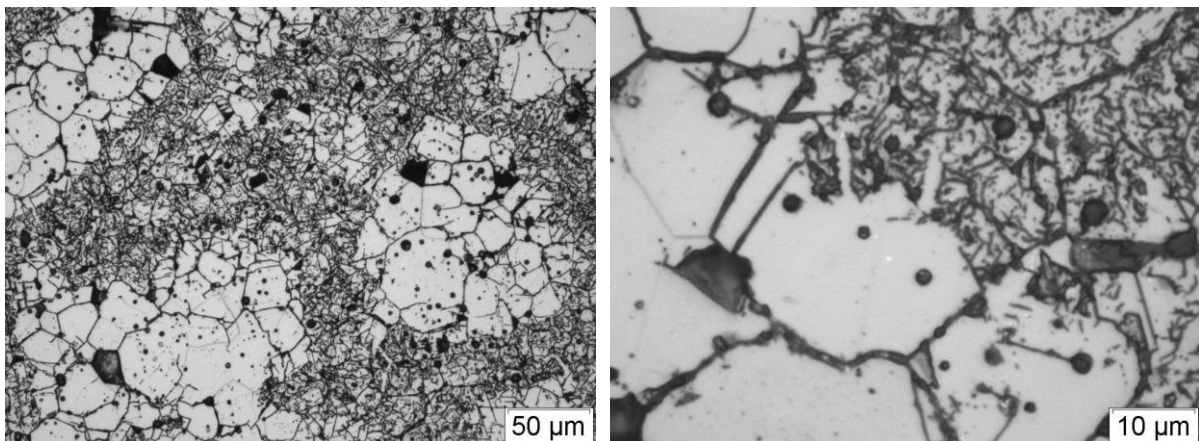


Figure 40. Observations par microscopie optique, après attaque $(U,Pu)O_2$ d'un échantillon $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,00}$ issu d'une oxydation d'un composé initialement sous-stœchiométrique.

Les deux phases en présence forment un réseau interconnecté, caractéristique d'un mécanisme de séparation de phases du type « décomposition spinodale » [She05]. Les résultats de diffraction des rayons X à haute température présentés à la **section II.2.2** viennent conforter cette hypothèse.

II.2 Effet de la vitesse de refroidissement lors de la réduction

Comme précisé au **chapitre I – section I.2.1.1.**, le rapport O/M des oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ avec $0,17 \leq y \leq 1$ dicte directement les propriétés structurales et microstructurales du composé étudié. En effet, une séparation de phases peut se produire au cours du refroidissement du matériau, lors du frittage par exemple [Mar67,Sar70]. Bien que communément admis, ce phénomène reste mal connu. L'acquisition de nouvelles connaissances relatives à la démixtion s'est révélée indispensable dans le cadre de cette étude afin d'une part, d'obtenir des données sur la cinétique et les mécanismes du phénomène de séparation de phases pour les teneurs en plutonium considérées et d'autre part, de relier ces données à la valeur du rapport O/M de ces composés. En raison du domaine de composition (teneur Pu) pour lequel la séparation de phases se produit (**Figure 41**), seuls les composés $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ (en bleu) et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ (en rouge) ont été caractérisés dans cette partie en fonction de la vitesse de refroidissement, et donc du rapport O/M, sur la séparation de phases. En effet, la rampe de descente en température a une influence sur la stœchiométrie en oxygène du composé et ce rapport O/M peut induire des modifications cristallographiques et microstructurales (**chapitre III - section II.1.4**).

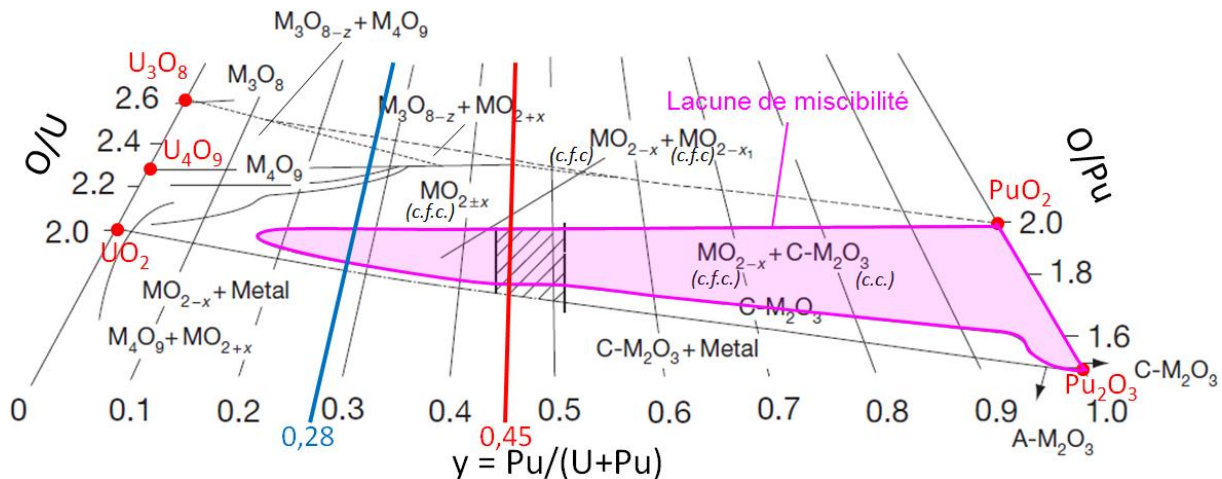


Figure 41. Section isotherme à température ambiante du diagramme ternaire U-Pu-O (rappel du **chapitre I – section I.2.1.1.**).

Dans un premier temps, des caractérisations par diffraction des rayons X couplées à des observations céramographiques ont été réalisées à température ambiante sur des oxydes mixtes $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ refroidis à différentes vitesses à partir de 1773 K sous Ar + 5% H₂ + ~10 vpm.

Dans un second temps, des expériences de diffraction des rayons X à haute température (dispositif expérimental présenté en **Annexe 5**) ont été conduites à différentes vitesses de refroidissement mais dans les mêmes conditions thermodynamiques en vue d'apporter de nouvelles données sur la cinétique et sur la température de séparation de phases.

II.2.1 Séparation de phases et rapport O/M

II.2.1.1 Données cristallographiques

Des diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante directement après traitement thermique des échantillons stœchiométriques (sans écart à la stœchiométrie mesurable : O/M = 2,000) obtenus après frittage, refroidis à 0,014 K.s⁻¹, et sous-stœchiométriques (présentant un écart à la stœchiométrie mesurable : O/M = 2-x avec x ≥ 0,001) obtenus après recuit de réduction refroidis à des vitesses comprises entre 0,08 et ~300 K.s⁻¹. Cette dernière rampe correspond au retrait brutal (trempe) de l'échantillon du four porté à 1773 K. Les diffractogrammes, la nature des phases et leur paramètre de maille (méthode Pawley) sont présentés **Figure 42** et dans le **Tableau 13**.

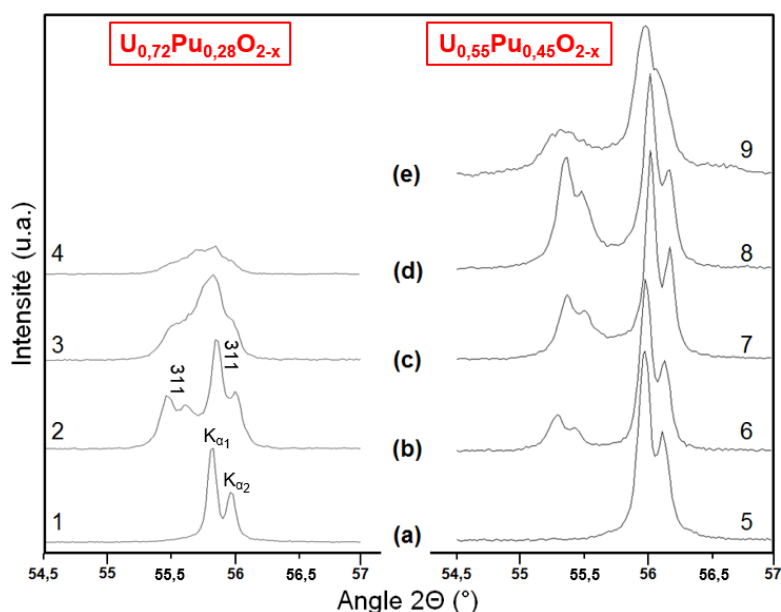


Figure 42. Raie (311) de la structure c.f.c. d' $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ (échantillons #1 à 4) et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ (#5 à 9) à température ambiante (**Tableau 13**): (a) échantillons stœchiométriques ($x = 0$) refroidis à 0,014 K.s⁻¹; (b) échantillons sous-stœchiométriques refroidis à 0,08 K.s⁻¹; (c) 2 K.s⁻¹; (d) 4 K.s⁻¹ et (e) ~300 K.s⁻¹ (NB : le dédoublement de chaque raie correspond à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$).

Tableau 13. Paramètres de maille à T_{amb} en fonction de la vitesse de refroidissement.

Composition	n° de l'échantillon	Vitesse de refroidissement (K.s ⁻¹)	Nombre de phases	Paramètre de maille (Å)	
				Phase c.f.c. proche stœchio.	Phase c.f.c. sous-stœchio.
$U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2,000}$	1*	0,014	1	5,449(1)	-
$U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$	2	0,08	2	5,453(1)	5,486(1)
	3	2	2	5,458(5)	5,484(5)
	4	4	-	-	-
$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$	5*	0,014	1	5,436(1)	-
$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	6	0,08	2	5,439(1)	5,505(1)
	7	2	2	5,439(1)	5,495(1)
	8	4	2	5,439(1)	5,498(1)
	9	~300	2	5,441(5)	5,502(5)

* Echantillons présentés au **chapitre II**.

II.2.1.1.1 Echantillons stœchiométriques $U_{1-y}Pu_yO_{2,000}$

Les résultats de la **Figure 42** et du **Tableau 13** attestent du caractère monophasé des échantillons stœchiométriques $U_{1-y}Pu_yO_{2,000}$ (#1 et 5). Les paramètres de maille associés, 5,449(1) et 5,436(1) Å sont en bon accord avec ceux calculés à partir de la loi de Vegard existant entre UO_2 and PuO_2 [Sar70] et respectivement égaux à 5,447 et 5,435 Å pour $y = 0,28$ et $0,45$.

II.2.1.1.2 Echantillons sous-stœchiométriques $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ refroidis lentement

Les diffractogrammes des échantillons sous-stœchiométriques $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ refroidis lentement à $0,08 \text{ K.s}^{-1}$ (#2 et 6) sont caractéristiques d'un matériau biphasé. Les paramètres de maille des deux phases égaux à 5,453(1) et 5,486(1) pour $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ et 5,439(1) et 5,505(1) Å pour $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$, correspondent respectivement aux phases *c.f.c.* présentant un rapport $O/M \approx 2,00$ et $O/M < 2,00$ (**Figure 41**). Ces résultats sont en accord avec ceux présentés dans la littérature pour des compositions similaires [Mar67,Sar70,Tru13-2]. A noter néanmoins l'absence de troisième phase, parfois reportée dans la littérature pour des composés sous-stœchiométrique de teneur Pu telle que $y = 0,45$ [Bre62,Tru13-2]. Cette observation n'est pas surprenante car le diffractomètre utilisé dans la présente étude n'est pas équipé d'un porte-échantillon tournant et est principalement dédié aux mesures à hautes températures qui nécessitent des temps de comptage relativement courts, ce qui n'est pas compatible avec une bonne résolution des diffractogrammes.

II.2.1.1.3 Echantillons sous-stœchiométriques $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ refroidis rapidement

Les échantillons #3 et 4 ($y = 0,28$) et #7 et 8 ($y = 0,45$) ont été réduits *in situ* dans le diffractomètre à haute température puis refroidis de 1773 K à la température ambiante respectivement à 2 et 4 K.s^{-1} . En raison des limites technologiques imposées par le diffractomètre haute températures, la vitesse de refroidissement de $\sim 300 \text{ K.s}^{-1}$ (trempe) imposée à l'échantillon #9 a été atteinte en sortant brutalement dans l'azote de la boîte-à-gants une pastille d'un four chauffé à 1773 K. A ces vitesses de refroidissement, le système est probablement très éloigné de l'équilibre thermodynamique. Concernant les échantillons $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$, la démixtion est toujours discernable mais devient plus délicate à interpréter avec l'augmentation de la rampe de descente en température. Ce phénomène est en accord avec une séparation de phases incomplète en raison de la vitesse de refroidissement élevée, menant ainsi à un matériau présentant une cristallinité dégradée (hypothèse également applicable à l'échantillon #9).

Pour $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$, les diffractogrammes enregistrés à température ambiante (des échantillons #7 et 8 refroidis à 2 et 4 K.s^{-1}) sont similaires à celui relatif à l'échantillon refroidi lentement à $0,08 \text{ K.s}^{-1}$ (#6). En effet, les deux phases formées sont clairement visibles dans chaque cas. Bien que les rampes de descente en température des échantillons #6 à 9 soient très différentes de celle des échantillons refroidis à $0,08 \text{ K.s}^{-1}$ (d'un facteur quatre mille en comparaison à $\sim 300 \text{ K.s}^{-1}$), les paramètres de maille des phases respectivement proche de la stœchiométrie et réduite restent très similaires (**Tableau 13**) et en accord avec les données de la littérature pour des échantillons refroidis lentement à $0,05 \text{ K.s}^{-1}$ [Tru12,Tru13-2].

II.2.1.2 Rapport O/M d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ en fonction de la rampe de descente en température

Le rapport O/M d'un échantillon polyphasé déterminé par diffraction des rayons X est calculé à partir du paramètre de maille et de la fraction de chaque phase (équations (42) et (43) **section I.3.1**). Les données relatives aux échantillons caractérisés en DRX (**Figure 42**) ont donc été analysées dans l'optique d'en déterminer le rapport O/M surfacique total en fonction de la vitesse de refroidissement.

II.2.1.2.1 Analyse des paramètres de maille et calcul du rapport O/M pour chaque phase

Le paramètre de maille d'une phase dépend de sa composition chimique, *i.e.* de sa teneur Pu et de son rapport O/M. Pour deux oxydes mixtes sous-stœchiométriques, biphasés et présentant une teneur Pu globale $y = 0,28$ et $0,45$, ayant atteint l'équilibre thermodynamique à T_{amb} , la modélisation prédit des teneurs en plutonium égales à $y = \sim 0,31$ et $\sim 0,41$ pour $U_{0,65}Pu_{0,35}O_{2-x}$ (teneur Pu relativement proche de $y = 0,28$) et $\sim 0,44$ et $\sim 0,49$ dans $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ et correspondant respectivement aux phases à O/M $\approx 2,00$ et O/M $< 2,00$ [Gué11]. En pratique, l'estimation de la teneur Pu de chacune des phases n'est pas aisée par diffraction des rayons X car le paramètre de maille dépend à la fois de la teneur en oxygène et en plutonium. Dans l'optique de mettre en évidence une hypothétique diffusion du plutonium d'une phase à l'autre, des pastilles d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ ont été respectivement maintenues pendant 500 et 1000 heures à 673 K, *i.e.* en-dessous de la température critique de séparation de phases ($T = 790$ K) calculée par ThermoCalc + TAF-ID pour le composé $U_{0,58}Pu_{0,42}O_{2-x}$ puis analysées par microsonde de Castaing. Les résultats acquis sur les deux échantillons ont été comparés à ceux relatifs à une pastille refroidie à $0,08 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ et n'ont pas montré de différence notable. Bien qu'il ne soit pas possible d'exclure une diffusion modérée des cations, celle-ci n'est pas mesurable expérimentalement. Il est donc possible d'affirmer que les deux phases obtenues après démixtion ont pratiquement la même teneur en plutonium, égale à la valeur moyenne de l'échantillon, et qu'une différence de paramètre de maille correspondrait à une différence de rapport O/M. De ce fait, on peut utiliser la relation (42) pour calculer « x » (et donc le rapport O/M) de chaque phase (**Tableau 14**).

Tableau 14. Rapports O/M individuels calculés à T_{amb} à partir des paramètres de maille des phases d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ en fonction de la vitesse de refroidissement.

Composition	n° de l'échantillon	Vitesse de refroidissement (K.s ⁻¹)	Paramètre de maille (Å)		Rapport O/M individuel calculé	
			Phase c.f.c. proche stœchio.	Phase c.f.c. sous-stœchio.	Phase c.f.c. proche stœchio.	Phase c.f.c. sous-stœchio.
$U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2,000}$	1*	0,014	5,449(1)	-	2,000(3)	-
$U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$	2	0,08	5,453(1)	5,486(1)	1,988(3)	1,885(3)
	3	2	5,458(5)	5,484(5)	1,97(1)	1,89(1)
	4	4	-	-	-	-
$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$	5*	0,014	5,436(1)	-	2,002(3)	-
$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	6	0,08	5,439(1)	5,505(1)	1,992(3)	1,786(3)
	7	2	5,439(1)	5,495(1)	1,992(3)	1,817(3)
	8	4	5,439(1)	5,498(1)	1,992(3)	1,808(3)
	9	~300	5,441(5)	5,502(5)	1,98(1)	1,79(1)

* Echantillons étudiés au **chapitre II**.

On constate que le paramètre de maille des phases à température ambiante est quasiment indépendant de la vitesse de refroidissement (v) ce qui suggère que leur composition est également indépendante de cette vitesse.

II.2.1.2.2 Analyse des fractions surfaciques de phases

Bien que les paramètres de maille des phases à température ambiante soient quasiment indépendants de la vitesse de refroidissement, les fractions des phases constitutives d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ sont modifiées (**Tableau 15**).

Tableau 15. Fractions de phases d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ à T_{amb} en fonction de la vitesse de refroidissement.

Composition	n° de l'échantillon	Vitesse de refroidissement (K.s ⁻¹)	Fraction de phase (wt%)	
			Phase <i>c.f.c.</i> proche stœchio.	Phase <i>c.f.c.</i> sous-stœchio.
$U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2,000}$	1*	0,014	100	-
$U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$	2	0,08	64(1)	36(1)
	3	2	70(5)	30(5)
	4	4	-	-
$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$	5*	0,014	100	-
$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	6	0,08	83(1)	17(1)
	7	2	70(1)	30(1)
	8	4	58(1)	42(1)
	9	~300	73(5)	27(5)

* Echantillons étudiés au **chapitre II**.

Pour les composés $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ sous-stœchiométriques (#6, 7 et 8), la fraction de phase réduite *c.f.c.* est plus importante lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Dans le cas des échantillons $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ la variation est moins nette probablement en raison de la proximité des deux phases *c.f.c.* en termes de composition chimique (*via* le paramètre de maille) et/ou de leur moins bon état de cristallisation. En revanche, les résultats relatifs à la pastille trempée (#9) ne confirment pas ces observations car :

- En raison du refroidissement très brutale, la cristallinité du composé est dégradée rendant délicate l'interprétation des diffractogrammes (même chose que pour l'échantillon #4).
- La pastille ayant été trempée dans l'atmosphère de la boîte-à-gants ($N_2 + \sim 30$ vpm $O_2 + \sim 50$ vpm H_2O), il est probable qu'une ré-oxydation rapide de la pastille se soit produite.
- L'atmosphère de la boîte-à-gants étant composée majoritairement d'azote, il est également possible que la pastille ait subi une nitruration modérée.
- Enfin, comme le diffractomètre haute température ne permettait pas d'atteindre une telle vitesse de refroidissement, la trempa a été effectuée dans un four annexe ce qui a nécessité de broyer finement la pastille sous l'atmosphère des boîtes-à-gants avant son analyse DRX. Compte tenu des teneurs d' O_2 et H_2O dans l'azote, il est très probable qu'une ré-oxydation surfacique rapide se soit produite à température ambiante (**chapitre III - section III.4**).

II.2.1.2.3 Rapport O/M surfacique total à T_{amb} d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$

La combinaison de la stœchiométrie (O/M) et de la fraction (f) de chaque phase constitutive de l'oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ permet grâce à l'équation (43) la détermination du rapport O/M surfacique total à température ambiante du matériau (**Tableau 16**).

Tableau 16. Rapports O/M surfaciques totaux d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ calculés à T_{amb} en fonction de la vitesse de refroidissement.

Composition	n° de l'échantillon	Vitesse de refroidissement (K.s ⁻¹)	Rapport O/M surfacique total calculé
$U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2,000}$	1*	0,014	1,999(3)
$U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$	2	0,08	1,955(3)
	3	2	1,96(1)
	4	4	-
$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$	5*	0,014	2,002(3)
$U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	6	0,08	1,961(5)
	7	2	1,945(5)
	8	4	1,915(5)
	9	~300	1,94(2)

* Echantillons étudiés au **chapitre II**.

Les résultats présentés dans le **Tableau 16** mettent en évidence une diminution du rapport O/M total lorsque la rampe de descente augmente (sauf pour l'échantillon #9 – voir commentaire précédent).

Comme l'illustre la **Figure 43** qui représente la variation du potentiel d'oxygène, en fonction de la température, de l'atmosphère utilisée (Ar/He + 5% H₂ + ~10 vpm H₂O) et des lignes isoplèthes (iso-O/M) associées aux échantillons #6, 7 et 8 d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$, une oxydation de la phase présente à haute température est attendue au refroidissement. Les résultats de la présente étude mettent en évidence qu'il est néanmoins possible de limiter cette oxydation en utilisant une rampe de descente rapide en empêchant l'échantillon d'atteindre l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère environnante (**Tableau 16**). Par conséquent, pour le mélange gazeux Ar/He + 5% H₂ + ~10 vpm H₂O, le rapport O/M de la phase $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ peut être considéré comme « fixé » à d'autant plus haute température que la vitesse de refroidissement augmente ce qui correspond à obtenir une sous-stœchiométrie de l'oxyde mixte plus prononcée lors de l'augmentation de la rampe de descente en température. Si l'échantillon reste assez réduit à basse température et que la teneur Pu est suffisamment élevée, la séparation de phases se produit (**Figure 41**).

La **Figure 43** indique qualitativement que les valeurs du rapport O/M des échantillons $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ refroidis à 0,08 K.s⁻¹ (#6 : O/M = 1,961), 2 K.s⁻¹ (#7 : O/M = 1,945) et à 4 K.s⁻¹ (#8 : O/M = 1,915) seraient « fixées » à des températures respectivement égales à ~1550, ~1450 et ~1400 K.

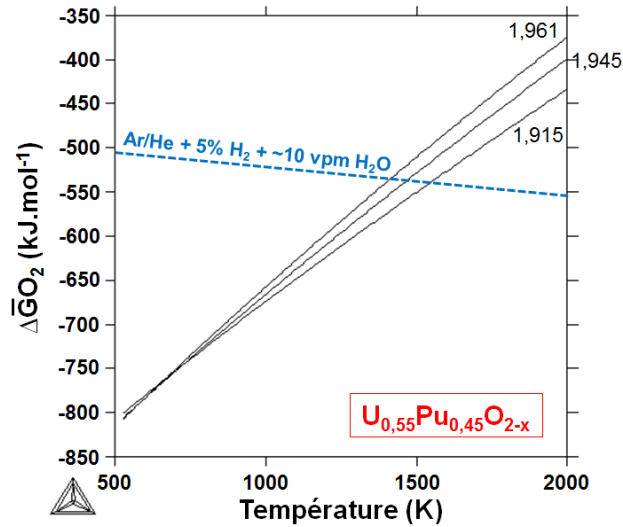


Figure 43. Variation du potentiel d'oxygène de trois lignes iso-O/M d'un oxyde mixte $U_{0.55}Pu_{0.45}O_{2-x}$ correspondantes à O/M= 1,961, 1,945 et 1,915 et d'Ar + 5% H₂ + ~10 vpm H₂O en fonction de la température (ThermoCalc + TAF-ID).

Bien que la cinétique d'oxydation des phases en présence après démixtion ne soit pas connue, il peut néanmoins être supposé que dans les conditions expérimentales, la séparation de phases est un phénomène majoritairement gouverné par la diffusion de l'oxygène. En effet, dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$, les coefficients de diffusion chimique de l'oxygène \tilde{D}_O sont supérieurs de cinq à six ordres de grandeur à ceux des cations [Mat87] (**chapitre I – section V.2.**).

La **Figure 44 (a)** illustre schématiquement la lacune de miscibilité du système U-Pu-O (section isotherme à température ambiante) et **(b)** une coupe isoplèthe partielle ($y = cte$) incluant cette lacune de miscibilité.

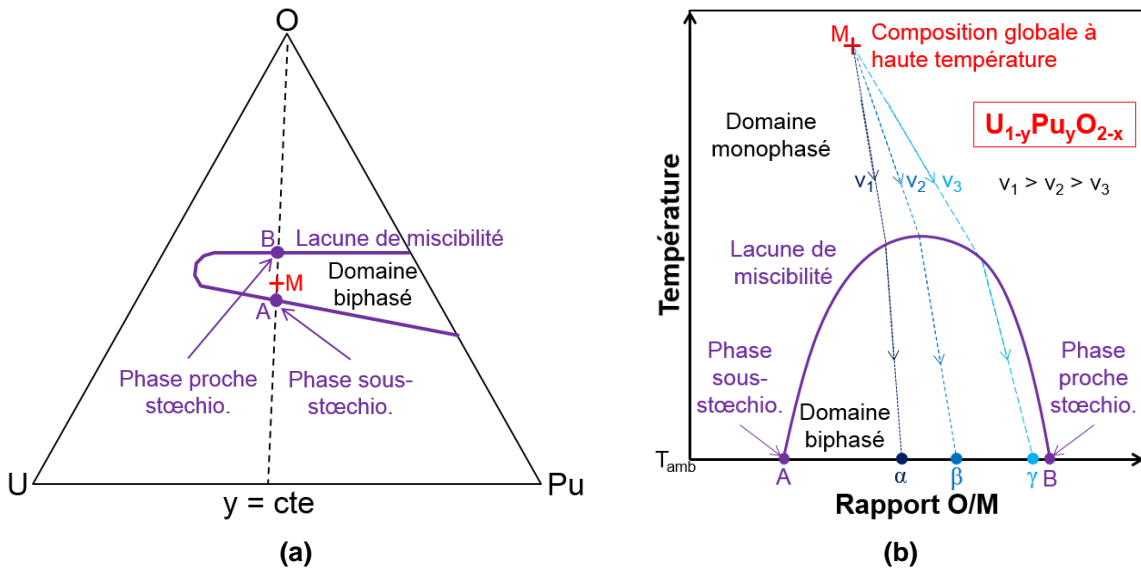


Figure 44. (a) Schéma de la section à T_{amb} du ternaire U-Pu-O et (b) effet de la vitesse de refroidissement sur le rapport O/M total d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ et sur les fractions des phases en présence après démixtion.

Le point M représente la composition globale de l'échantillon à haute température. Comme on vient de le voir au paragraphe précédent, lors de la descente en température, l'échantillon (mono- ou polyphasé) s'oxyde, son rapport O/M augmente donc. Cette oxydation est d'autant plus prononcée que la vitesse de refroidissement v est faible (le temps d'oxydation entre T_{exp} et T_{amb} augmente lorsque v diminue). De ce fait, dans le cas d'un échantillon suffisamment réduit pour induire une démixtion lors de la descente en température, la fraction des phases à T_{amb} dépend de la vitesse de refroidissement.

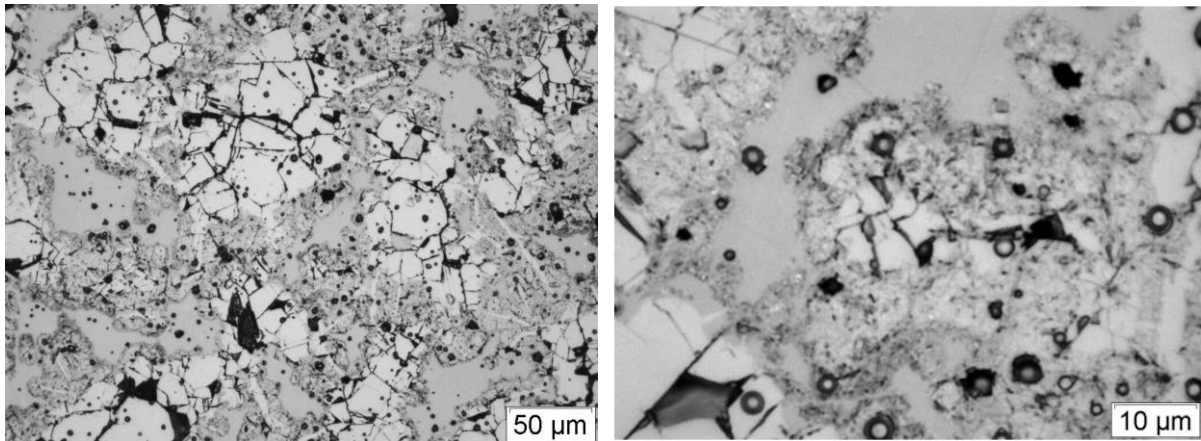
Ainsi, par exemple, la fraction de la phase proche de la stœchiométrie de composition repérée par le point B sera donnée par : $f_{B-1} = \frac{A\alpha}{AB}$ pour v_1 et par $f_{B-3} = \frac{A\gamma}{AB} > f_{B-1}$ pour v_3 . Donc la fraction de la phase proche de la stœchiométrie augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue.

II.2.1.3 Caractérisation microstructurale

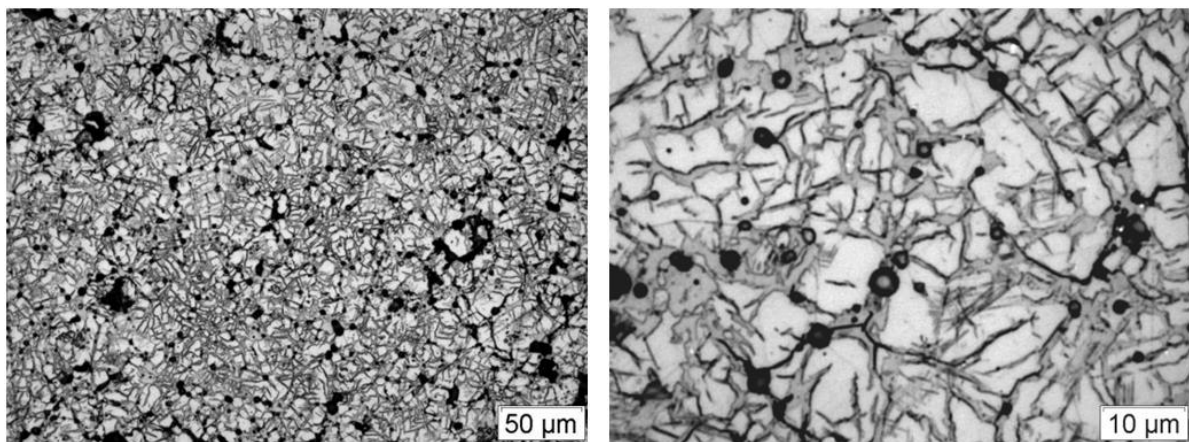
La microstructure des oxydes mixtes est un paramètre majeur pour de nombreuses propriétés, notamment celles de diffusion. L'effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure des oxydes mixtes a donc été étudié avant d'entreprendre des expériences de détermination de coefficients de diffusion chimique et d'autodiffusion de l'oxygène sur des échantillons $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ massifs (**chapitre IV – sections III et IV**).

Des caractérisations céramographiques ont donc été réalisées afin d'évaluer l'impact de la vitesse de refroidissement, et donc du rapport O/M et de la séparation de phases, sur la microstructure d'un oxyde mixte $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$. Le cas du composé tel que $y = 0,45$ a été plus particulièrement étudié afin d'exacerber les modifications microstructurales induites par la démixtion en raison de la présence de deux phases en quantités significatives et de compositions sensiblement différentes (**Tableau 15** et **Tableau 16**).

En particulier, les microstructures de pastilles d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ sous-stœchiométriques refroidies sous Ar + 5% H_2 + ~10 vpm H_2O à $0,08 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (**chapitre III – section II.1.4.**) et $\sim 300 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ont été comparées après attaque $(U,Pu)O_2$ (**Figure 45**).



U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x} biphasé sous-stœchiométrique refroidi à 0,08 K.s⁻¹ (chapitre III - section II.1.4)



U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x} biphasé sous-stœchiométrique refroidi à ~300 K.s⁻¹

Figure 45. Observations par microscopie optique, après attaque (U,Pu)O₂, d'échantillons U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x} sous-stœchiométriques biphasés refroidi sous Ar + 5% H₂ + ~10 vpm H₂O à 0,08 K.s⁻¹ et trempé à ~300 K.s⁻¹.

La pastille trempée à ~300 K.s⁻¹ présente une microstructure biphasée « perturbée » dont les phases forment des amas de taille bien inférieure à ceux de l'échantillon refroidi à 0,08 K.s⁻¹ (~1 μm d'épaisseur contre quelques dizaines de microns pour l'échantillon refroidi lentement).

La comparaison des clichés de microscopie optique obtenus en fonction de la vitesse de refroidissement (**Figure 45**), et donc du rapport O/M révèle que ces deux paramètres ont une influence majeure sur la microstructure pouvant entraîner de profondes perturbations de la micromorphologie des oxydes mixtes U_{1-y}Pu_yO_{2-x} à forte teneur Pu, même lorsque la rampe de descente en température est importante. La cinétique de séparation de phases apparaît donc comme un phénomène très rapide et ayant des conséquences microstructurales visibles même lors d'une trempé à ~300 K.s⁻¹.

II.2.2 Cinétique de séparation de phases

Des caractérisations *in situ* ont été réalisées par DRX-HT lors de la descente en température après recuit de réduction pour trois vitesses de refroidissement différentes : 0,08 ; 2 et 4 K.s⁻¹. Ces mesures de DRX ont été menées en mode « angle fixe » sur la plage angulaire comprise entre 54,60 et 56,30° 2θ

pour le composé à $y = 0,28$ et entre $54,75^\circ$ et $56,50^\circ 2\theta$ pour la plus forte teneur Pu ($y = 0,45$). Cette méthode permet la réalisation de mesures rapides (15 secondes) du suivi de la raie (311) de la structure *c.f.c.* en fonction de la température et du temps. Ainsi, des données concernant la cinétique de séparation de phases ont été acquises sans détermination des paramètres de maille.

Les résultats obtenus pour les deux vitesses 2 et 4 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ sont très similaires, donc seules les expériences menées avec un refroidissement à 2 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ sont présentées. En vue de vérifier la réversibilité du phénomène de démixtion, après son refroidissement à une vitesse rapide de 2 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$, l'échantillon a été ensuite chauffé à la même rampe de montée en température. Les **Figure 46**, **Figure 47** et **Figure 48** représentent la cartographie iso-intensités de la raie (311) de la structure fluorine en fonction de la température et du temps lors du refroidissement et du chauffage subséquent. Comme à la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, le dédoublement des raies de diffraction correspond à la contribution des raies $K\alpha_1 + K\alpha_2$.

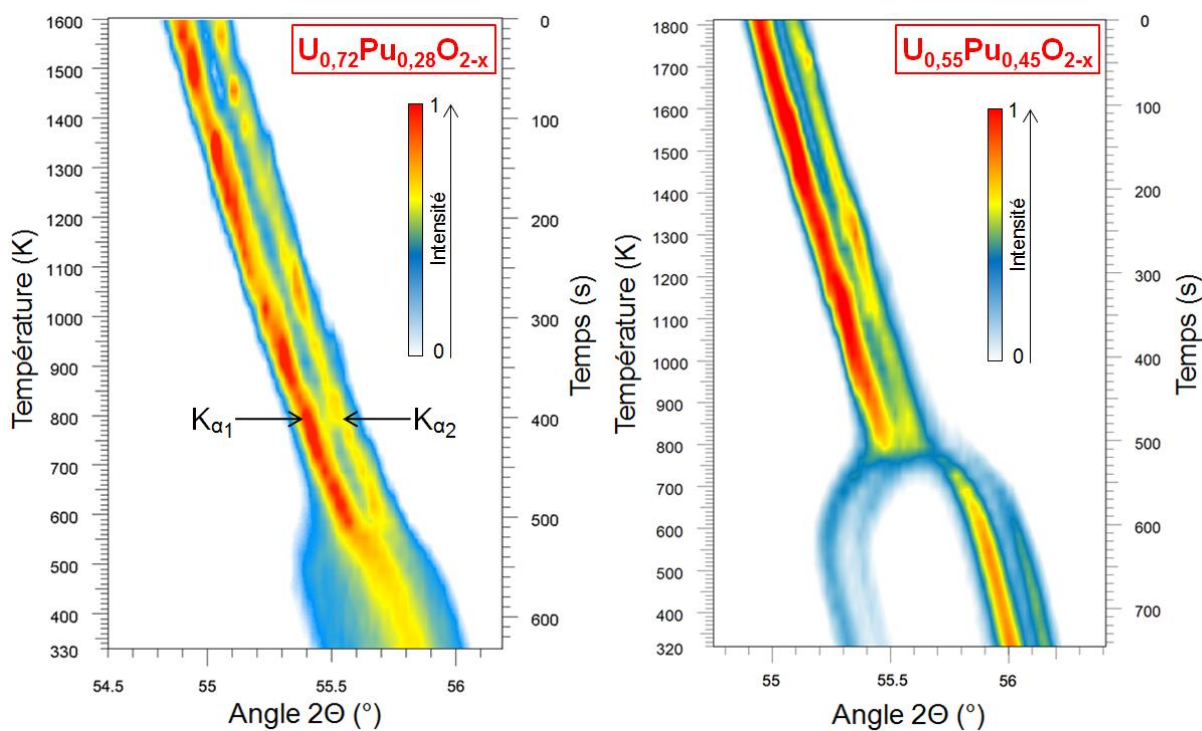


Figure 46. Cartographies iso-intensités de la raie (311) de la structure fluorine illustrant la séparation de phases dans $\text{U}_{0,72}\text{Pu}_{0,28}\text{O}_{2-x}$ et $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ lors d'un refroidissement à 2 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ sous He + 5% H_2 + ~10 vpm H_2O .

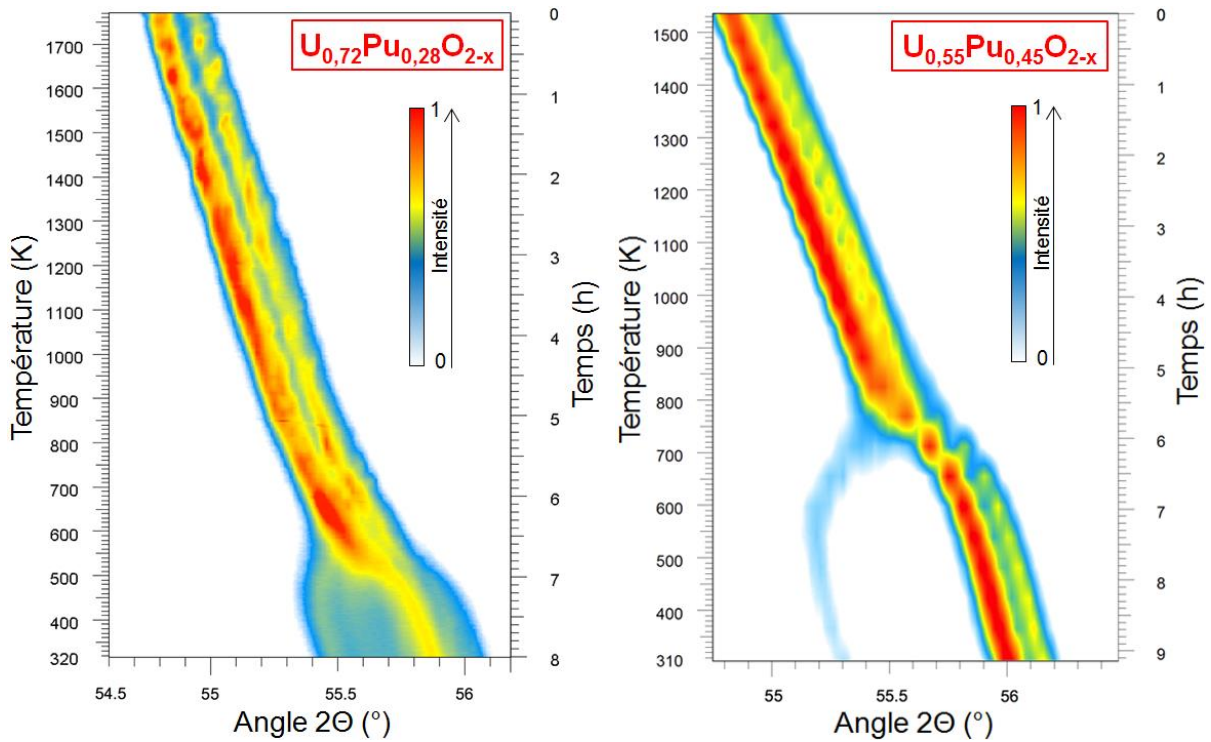


Figure 47. Cartographies iso-intensités de la raie (311) de la structure fluorine illustrant la séparation de phases dans $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ (présente étude) et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ lors d'un refroidissement à $0,08\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ sous $He + 5\% H_2 + \sim 10\text{ vpm } H_2O$ (retracé à partir de [Tru13-2]).

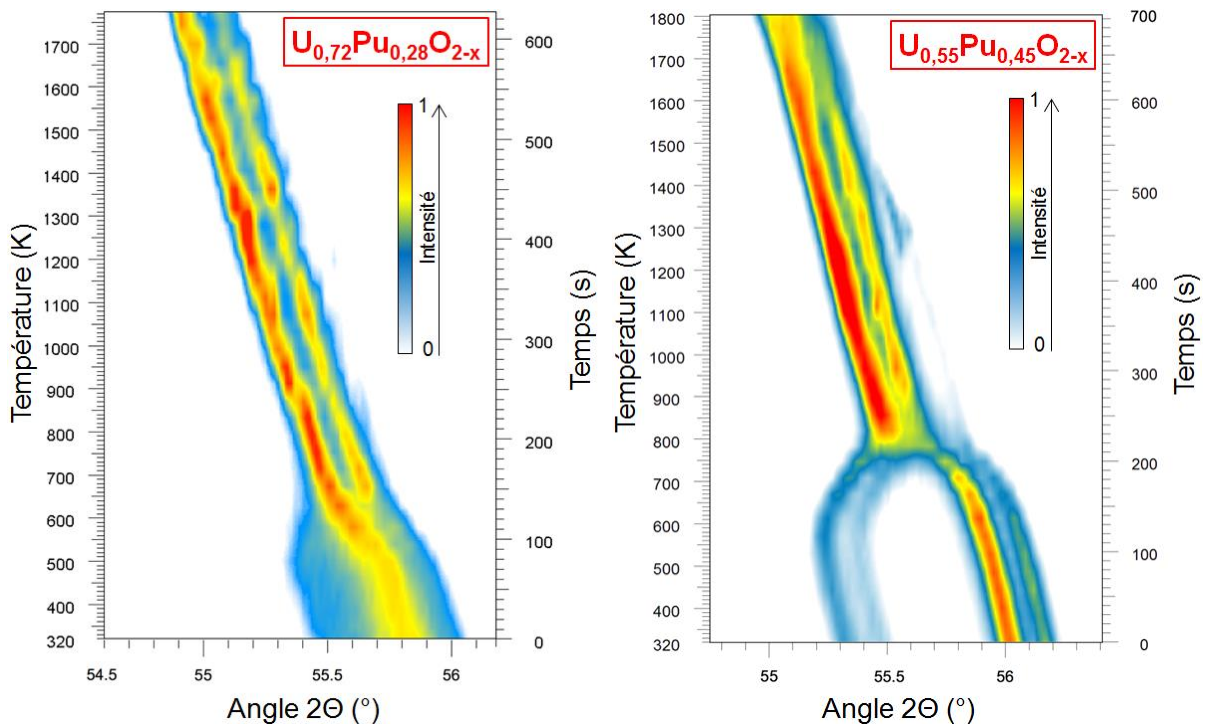


Figure 48. Cartographies iso-intensités de la raie (311) de la structure fluorine illustrant la recombinaison de phases dans $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ lors d'un chauffage à $2\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ sous $He + 5\% H_2 + \sim 10\text{ vpm } H_2O$.

Lors du refroidissement, la position angulaire de la raie (311) de la structure *c.f.c.* se décale linéairement vers les grands angles dans la gamme de température $570\text{ K} < T < 1800\text{ K}$ pour le composé avec $y =$

0,28 et $800 \text{ K} < T < 1800 \text{ K}$ pour celui avec $y = 0,45$ (**Figure 46**, **Figure 47**). Ce décalage correspond à la contraction de la maille cristalline induite par les effets couplés du refroidissement et de l'oxydation du matériau. Pour des gammes de températures inférieures ($500 \text{ K} < T < 570 \text{ K}$ ($y = 0,28$) et $700 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$ ($y = 0,45$)), la raie de diffraction se sépare en deux contributions, mettant en évidence le phénomène de séparation de phases. La contribution la plus intense se décale vers les plus grands angles tandis que la moins intense se déplace vers les angles plus faibles. Ces deux contributions correspondent respectivement à la phase présentant un rapport O/M $\approx 2,00$ et à celle de rapport O/M $< 2,00$. La température de séparation de phases déterminée au cours du refroidissement est égale à **$570 \pm 15 \text{ K}$ dans $\text{U}_{0,72}\text{Pu}_{0,28}\text{O}_{2-x}$** et à **$770 \pm 15 \text{ K}$ pour $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$** (l'obtention de l'incertitude sur la température est donnée en **Annexe 5**).

Les cartographies iso-intensités de la raie (311) de la structure *c.f.c.* obtenues au cours du chauffage (**Figure 48**) sont très similaires à celles obtenues lors du refroidissement, pour les deux teneurs en plutonium. Ainsi, dans nos conditions expérimentales, la démixtion semble être un phénomène pleinement réversible. Seule une faible contribution aux grands angles, caractéristique d'une quantité résiduelle de la phase proche de la stœchiométrie, reste observable jusqu'à une température de $\sim 1400 \text{ K}$ dans $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ (**Figure 48 (b)**). En tenant compte de l'incertitude inhérente à la mesure de température, la détermination de la température de recombinaison de phases conduit à une valeur identique à celle de démixtion pour les deux teneurs Pu, soit **$570 \pm 15 \text{ K}$ pour $\text{U}_{0,72}\text{Pu}_{0,28}\text{O}_{2-x}$** et **$775 \pm 15 \text{ K}$ dans $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$** .

Par ailleurs, dans le cas du composé $\text{U}_{0,72}\text{Pu}_{0,28}\text{O}_{2-x}$, la valeur de la température de séparation de phases déterminée lors des présents essais est inférieure à celle de 633 K mesurée par analyse thermique différentielle reportée dans la littérature pour $\text{U}_{0,70}\text{Pu}_{0,30}\text{O}_{2-x}$ [Kom10]. Cet écart est probablement dû à des différences de valeurs du rapport O/M (**Figure 44 (b)**). En effet, dans nos conditions expérimentales (atmosphère la plus réductrice possible), compte tenu de la température de démixtion mesurée (570 K), le rapport O/M correspondrait à environ $1,89$ d'après les estimations issues de la modélisation sur le composé $\text{U}_{0,70}\text{Pu}_{0,30}\text{O}_{2-x}$ [Gué11]. Ce rapport est inférieur à celui de $1,92$ estimé par Komeno *et al.* [Kom10].

Pour le composé $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$, la température de séparation de phases déterminée lors de ce travail est très proche de celles reportées dans la littérature pour $y = 0,45$ ($775 \pm 25 \text{ K}$ [Tru12,Tru13-2]) et $y = 0,42$ (768 K [Mar67]). De plus, d'après la modélisation, la température critique de séparation de phases T_c est égale à 790 K dans $\text{U}_{0,58}\text{Pu}_{0,42}\text{O}_{2-x}$ [Gué11] (**chapitre I – section I.2.2.2. Figure 8**). Malgré les vitesses de refroidissement très élevées considérées pour notre étude et qui placent probablement l'échantillon hors équilibre thermodynamique avec l'atmosphère environnante, cette valeur est également en très bon accord avec nos résultats expérimentaux.

L'égalité des températures de séparation de phases pour toute vitesse de refroidissement (testée dans ce travail comme dans [Tru12,Tru13-2]) et leur parfaite réversibilité lors du chauffage permettent de conforter l'hypothèse d'un mécanisme de démixtion majoritairement gouverné par la diffusion de

l'oxygène. De plus, ces différents points suggèrent une nouvelle fois que le mécanisme de séparation de phases est du type décomposition spinodale.

II.2.3 Bilan

La séparation de phases dans les oxydes mixtes sous-stœchiométriques à forte teneur Pu ($y \geq 0,17$) est un phénomène très rapide et apparaît impossible à éviter même lors d'un refroidissement brutal. La vitesse de refroidissement a une influence sur les proportions des phases formées mais pratiquement aucune sur leur composition chimique (ni teneur Pu, ni rapport O/M). De plus, la rampe de descente en température et plus particulièrement la séparation de phases qu'elle induit, a une influence majeure sur la microstructure des composés d'intérêt avec la présence de deux phases de morphologie et de proportions différentes lorsque la rampe varie.

Le phénomène de démixtion est réversible et les températures de séparation/recombinaison de phases sont identiques entre elles et indépendantes de la rampe utilisée.

III. EVOLUTION DU RAPPORT O/M D' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ A TEMPERATURE AMBIANTE

Dans l'optique de déterminer les conditions adaptées à l'étude thermodynamique présentée au **chapitre IV**, des mesures de rapports O/M ont été réalisées par les méthodes conventionnelles de caractérisation de cette propriété. Ainsi, des composés $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ biphasés sous-stœchiométriques ont été étudiés en mettant en œuvre des mesures thermogravimétriques, de spectroscopie d'absorption des rayons X ainsi que de diffraction des rayons X et de façon plus anecdotique, de spectroscopie Raman. Ces quatre techniques d'analyse permettent chacune de sonder une profondeur différente, il est donc possible d'évaluer le rapport O/M, et son évolution dans les oxydes mixtes sous-stœchiométriques, du volume (*bulk*) de la pastille jusqu'à la surface des grains.

III.1 Mesure conventionnelle par thermogravimétrie

Le dispositif expérimental de thermogravimétrie mis en œuvre, détaillé au **chapitre III - section I.1**, permet la détermination du rapport O/M moyen global de chaque échantillon (pastille) indépendamment d'un éventuel gradient de composition entre la surface et le cœur du matériau. Ce dispositif a été préféré à celui composé du four d'oxydation ménagée et de la balance de précision car il permet de s'assurer que la masse de l'échantillon n'évolue plus au cours du cycle thermique d'oxydation (**Figure 36**), signe que la stœchiométrie O/M = 2,000 est atteinte.

Des essais de thermogravimétrie ont été réalisés sur des pastilles denses ($>95\% d_{th}$) d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ avec $y = 0,28$ et $0,45$, d'environ 2 grammes, issues du même *batch* directement après le recuit de réduction. Les rapports O/M déduits ont été comparés à ceux issus de la même fabrication mais stockés pendant plusieurs mois à température ambiante sous inertage d'azote ($N_2 + \sim 30$ vpm $O_2 + \sim 50$ vpm H_2O) (**Tableau 17**).

Tableau 17. Mise en évidence par thermogravimétrie d'une ré-oxydation spontanée d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ à T_{amb} sous azote des boîtes-à-gants.

$y = Pu/(U+Pu)$	Rapport O/M mesuré	
	0,28	0,45
t_0	1,942(1)	1,927(1)
$t_0 + 3$ mois	1,950(1)	1,938(1)
$t_0 + 9$ mois	-	1,976(1)
$t_0 + 17$ mois	1,954(1)	-

Ces résultats mettent en évidence une ré-oxydation significative des pastilles d'oxydes mixtes sous-stœchiométriques à T_{amb} . Cette amplitude de cette ré-oxydation est dépendante du rapport O/M initial qui est lui-même lié à la teneur en plutonium. En effet, pour des conditions thermodynamiques (réductrices) données, la quantité de cations Pu(III) susceptible de se former augmente avec la teneur en plutonium. Le composé à la teneur Pu la plus faible est donc le moins réduit. De même, lors de son exposition sous une atmosphère "oxydante", le composé le plus réduit et ayant la teneur Pu la plus élevée va s'oxyder plus rapidement en raison du nombre plus grand de Pu(III) disponibles pour passer au degré d'oxydation (IV) accrue lorsque la teneur Pu augmente [Woo73]. Les analyses thermogravimétriques ne permettant pas la discrimination des contributions des phases en présence et/ou de la profondeur sondée, d'autres caractérisations ont été menées afin de préciser les mécanismes régissant la ré-oxydation subie.

III.2 Mise en évidence d'un gradient de composition en oxygène dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$

III.2.1 Analyse surfacique

III.2.1.1 Diffraction des rayons X

Deux expériences de DRX (**chapitre III - section I.3**) ont été réalisées sur un échantillon $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ massif 48 heures après recuit de réduction (2023 K, 4h, Ar + 5% H₂ + ~10 vpm H₂O) en analysant d'une part, la surface et, d'autre part, son cœur après abrasion manuelle de la surface (~100 μ m). Comme précisé précédemment, les rayons X générés par le tube source du diffractomètre pénètrent de quelques micromètres la surface des oxydes mixtes, ce qui permet de caractériser la surface des grains.

D'après la **Figure 49** présentant la raie (311) de la structure *c.f.c.*, les diffractogrammes enregistrés à la surface et au cœur de l'échantillon révèlent respectivement un matériau monophasé stœchiométrique et biphasé réduit. Cette expérience met ainsi en évidence la ré-oxydation surfacique rapide d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ exposé à température ambiante sous N₂ + ~30 vpm O₂ + ~50 vpm H₂O.

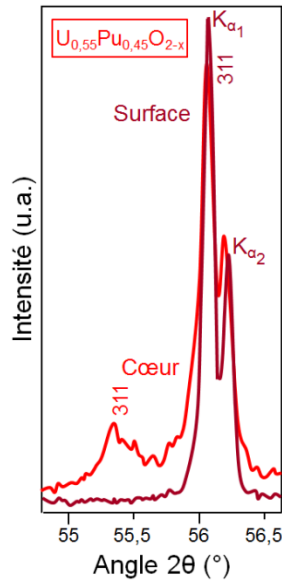


Figure 49. Raie (311) de la structure fluorine d'un massif $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ 48 h après recuit de réduction : surface et cœur.

III.2.1.2 Spectroscopie Raman

De la même manière qu'en DRX, une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée à la surface et au cœur de pastilles d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ sous-stœchiométriques afin d'en déterminer la stœchiométrie en oxygène (**chapitre III - section I.3.2.**). Les spectres enregistrés présentent des différences traduisant qualitativement un gradient de composition chimique entre la surface et le cœur du matériau. Cette différence de composition est directement liée à une ré-oxydation surfacique des oxydes mixtes sous-stœchiométriques, à température ambiante et dans une atmosphère d'azote des boîtes-à-gants. Les résultats n'étant que qualitatifs, seuls ceux relatifs au matériau $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ sont présentés sur la **Figure 50**. Le rapport des intensités des raies à 460 et 585 cm^{-1} varient entre la surface et le cœur de l'échantillon traduisant ainsi un gradient de composition chimique au sein de la pastille étudiée.

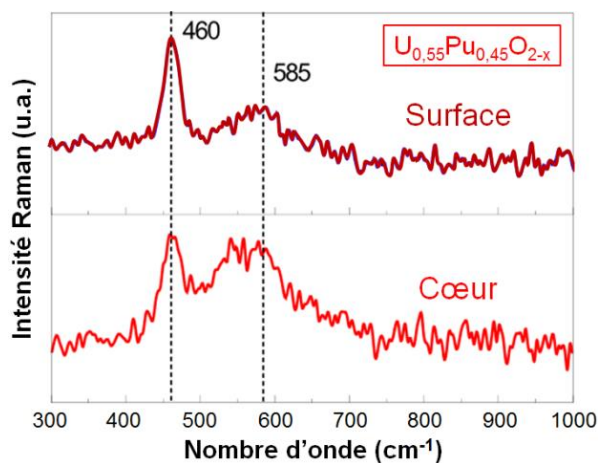


Figure 50. Spectres Raman obtenus avec le LASER rouge à 633 nm à la surface et au cœur d'un échantillon $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$.

III.3 Analyse à l'échelle du grain

La Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) est une technique qui permet de sonder quelques dizaines de microns dans un oxyde mixte d'uranium et de plutonium [Bel13].

III.3.1 Méthode d'analyse

La stabilité des oxydes mixtes sous-stœchiométrique $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ à l'échelle du grain a été investiguée par spectroscopie d'absorption des rayons X (**chapitre III - section I.2**).

III.3.2 Résultats expérimentaux

Les expériences SAX ont été réalisées sur des échantillons sous-stœchiométriques stockés sous $N_2 + \sim 30$ vpm $O_2 + \sim 50$ vpm H_2O pendant 3 mois ainsi que sur des composés ré-oxydés jusqu'à un rapport $O/M = 2,000(1)$ également stockés pendant la même durée sous la même atmosphère (les conditions de recuits des échantillons sont données dans le **Tableau 18**).

Tableau 18. Conditions d'obtention des échantillons $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ analysés en SAX.

n° de l'échantillon	y = Pu/(U+Pu)	Conditions réductrices	Conditions de ré-oxydation	Durée du stockage (mois)
1	0,28	2023 K, 4 h, z = ~10 vpm H_2O , descente à 0,08 K.s ⁻¹	-	3
2			1173 K, 24 h, z = ~24000 vpm H_2O	
3	-			
4	1173 K, 24 h, z = ~24000 vpm H_2O			

Les spectres XANES normalisés obtenus pour l'uranium (UL_{III}) sont comparés aux composés de référence (UO_2 , U_4O_9 et U_3O_8) en **Figure 51**. La concordance parfaite des spectres des échantillons analysés avec celui de la référence UO_2 montre que l'uranium n'est présent qu'au degré d'oxydation +IV dans les échantillons. Cette observation n'est pas étonnante car l'uranium est connu pour rester à la valence +IV dans un très large domaine de potentiel d'oxygène lorsqu'il est en solution solide avec le plutonium [Bes84,Bes85,Gué11].

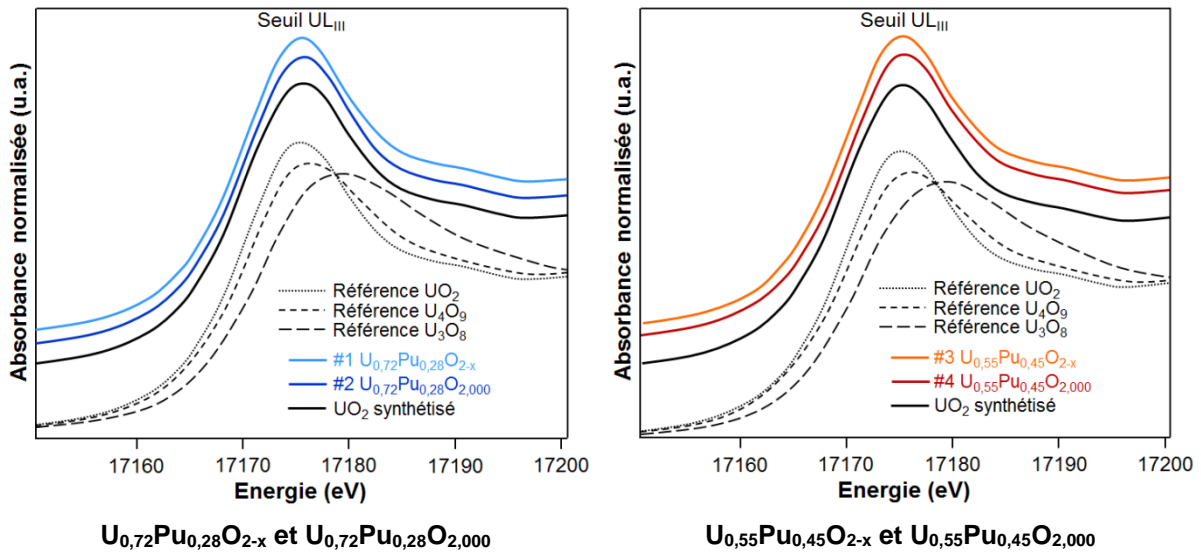


Figure 51. Spectres XANES au seuil UL_{III} d'échantillons $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ et $U_{1-y}Pu_yO_{2,000}$ après recuit de réduction (échantillons #1 et 3) et après cycle de remise à la stœchiométrie (échantillons #2 et 4), comparés aux oxydes d'uranium de référence (pointillés).

De la même manière, les spectres XANES du plutonium normalisés et comparés aux références PuO_2 et PuF_3 sont présentés sur la **Figure 52**. Dans tous les cas, le plutonium des composés n'est présent qu'au degré d'oxydation (IV) car son spectre correspond parfaitement à celui de la référence PuO_2 . Compte-tenu des degrés d'oxydation des autres cations (uranium et américium), ce résultat met en évidence un rapport O/M égal à 2,00 à l'échelle du grain et souligne donc le phénomène de ré-oxydation à température ambiante mis en évidence par thermogravimétrie.

Un récapitulatif des résultats affinés avec le logiciel ATHENA [Rav05] est présenté dans le **Tableau 19**. Le calcul du rapport O/M de l'échantillon est effectué en utilisant la pondération du degré d'oxydation de chaque cation en prenant en compte la teneur Pu de l'échantillon.

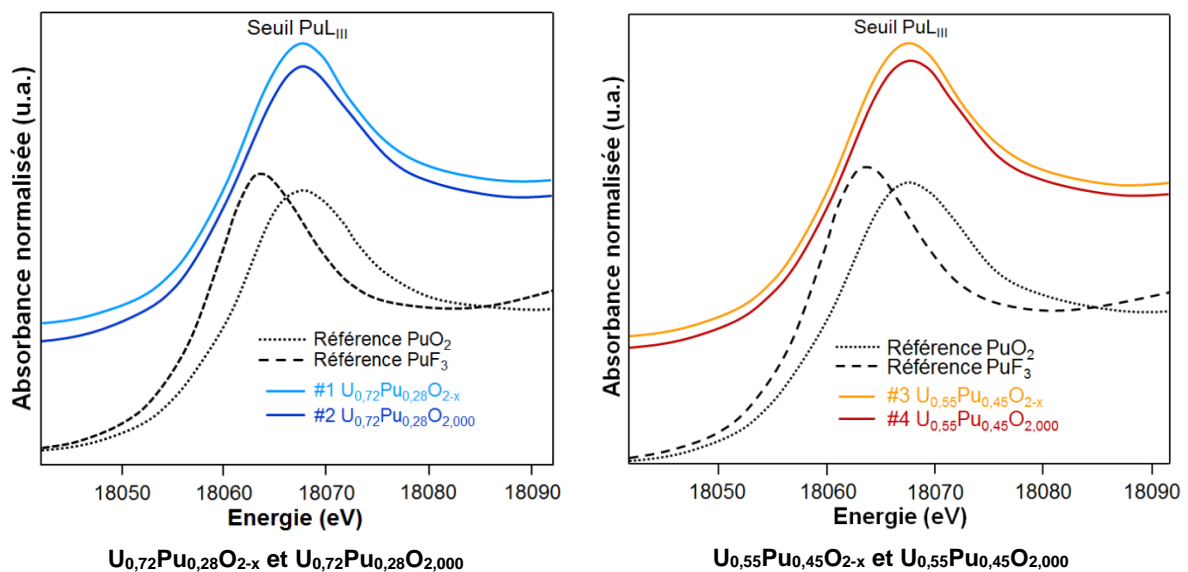


Figure 52. Spectres XANES au seuil PuL_{III} d'échantillons $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ et $U_{1-y}Pu_yO_{2,000}$ après recuit de réduction (échantillons #1 et 3) et après cycle de remise à la stœchiométrie (échantillons #2 et 4), comparés aux composés de plutonium de référence (pointillés).

Tableau 19. Résultats XANES et calcul du rapport O/M des échantillons analysés.

Echantillon	Seuil									Rapport O/M calculé
	UL _{III}					PuL _{III}				
	E ₀ (eV)	Max. raie blanche (eV)	wt% UO ₂	wt% U ₄ O ₉	wt% U ₃ O ₈	E ₀ (eV)	Max. raie blanche (eV)	wt% PuF ₃	wt% PuO ₂	
1 U _{0,72} Pu _{0,28} O _{2-x}	17170,28	17175,60	100	0	0	18061,94	18067,49	0	100	2,00(1)
2 U _{0,72} Pu _{0,28} O _{2,000}	17170,29	17175,59	100	0	0	18062,00	18067,67	0	100	2,00(1)
Référence UO ₂	17170,71	17175,69	97(1)	3(1)	0	-	-	-	-	2,00(1)
3 U _{0,55} Pu _{0,45} O _{2-x}	17170,46	17175,82	96(2)	4(2)	0	18061,98	18067,81	0	100	2,01(1)
4 U _{0,55} Pu _{0,45} O _{2-x}	17170,70	17175,79	94(2)	6(2)	0	18062,13	18067,83	0	100	2,01(1)
Référence UO ₂	17170,24	17175,69	96(2)	4(2)	0	-	-	-	-	2,01(1)

L'ensemble de ces résultats confirme une oxydation des oxydes mixtes sous-stœchiométriques à température ambiante sous N₂ + ~30 vpm O₂ + ~50 vpm H₂O. Ce phénomène se produit entre le moment où les échantillons sont sortis du four de frittage et l'analyse SAX, soit dans un intervalle de temps d'environ 3 mois, incluant des opérations telles que le broyage des échantillons lors de leur préparation.

Comme précisé précédemment, les rayons X du synchrotron sondent environ la totalité des grains. Ainsi, la ré-oxydation spontanée à température ambiante observée se produit à l'échelle du grain, et par conséquent, à l'échelle de l'ensemble de l'échantillon (poudre). De ce fait, il peut être conclu que dans l'intervalle de temps considéré (3 mois), la première rangée de grains ($\varnothing = 30\text{-}40 \mu\text{m}$) d'une pastille est totalement ré-oxydée formant ainsi un possible gradient de composition chimique (rapport O/M) entre sa surface et son cœur. A l'avenir, ces observations pourraient être utilisées afin de créer un modèle de ré-oxydation des pastilles denses d'oxydes mixtes sous-stœchiométriques.

III.4 Détermination de la cinétique d'oxydation surfacique

Le dispositif de diffraction des rayons X mis en œuvre pour l'étude de la cinétique de séparation de phases a également été utilisé pour évaluer la cinétique d'oxydation surfacique des oxydes mixtes sous-stœchiométriques exposés à différentes atmosphères à température ambiante.

Afin de mieux comprendre les mécanismes associés au phénomène d'oxydation des oxydes mixtes sous-stœchiométriques à température ambiante, le suivi cinétique de l'oxydation surfacique des échantillons a été réalisé en considérant deux atmosphères contenant des teneurs en oxygène très différentes. La première correspond à l'atmosphère d'inertage des boîtes-à-gants, *i.e.* N₂ + ~30 vpm O₂ + ~50 vpm H₂O tandis que la seconde correspond à l'air reconstitué (N₂ + 21% O₂ + ~5 vpm H₂O). A noter que le taux d'oxygène des deux atmosphères diffère d'un facteur 7000 alors que seul un facteur 10 sépare les teneurs en humidité.

Pour ces essais, une réduction *in situ* des échantillons avec $y = 0,28$ et $0,45$ a été réalisée dans le diffractomètre haute température à 1773 K pendant 4 h sous $\text{He} + 5\% \text{ H}_2 + \sim 10\text{ vpm H}_2\text{O}$. Après réduction et refroidissement à température ambiante, les échantillons biphasés obtenus ont été exposés sous les deux atmosphères citées ci-dessus et des diffractogrammes ont été acquis à intervalles réguliers à température ambiante.

III.4.1 Ré-oxydation sous inertage d'azote

La **Figure 53** présente l'évolution de la raie (311) de la structure *c.f.c.* des phases constitutives des composés pour les deux teneurs en plutonium. Les **Figure 54** et **Figure 55** présentent l'évolution des paramètres de maille, des fractions de phases et du rapport O/M surfacique total de chacun des deux oxydes. Dans les conditions testées, le paramètre de maille de la phase proche de la stœchiométrie de chaque composé reste inchangé, sa composition chimique est donc identique tout au long de l'expérience. En revanche, la distance réticulaire de la phase réduite (*i.e.* sous-stœchiométrique) varie de façon significative avec le temps, traduisant une contraction du réseau cristallin induite par un changement de composition chimique. En effet, son paramètre de maille tend vers celui de la phase proche de la stœchiométrie au cours du temps ce qui traduit sa ré-oxydation.

De plus, la fraction de la phase réduite diminue progressivement pour le composé $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ et devient inférieure à 10% au bout de 50 heures. Cette diminution de fraction contribue également à l'augmentation graduelle du rapport O/M surfacique total du matériau. De plus, il semblerait que le composé à $y = 0,28$ s'oxyde plus lentement que celui à plus forte teneur Pu car le paramètre de maille et la fraction de sa phase réduite semblent varier moins rapidement au cours du temps.

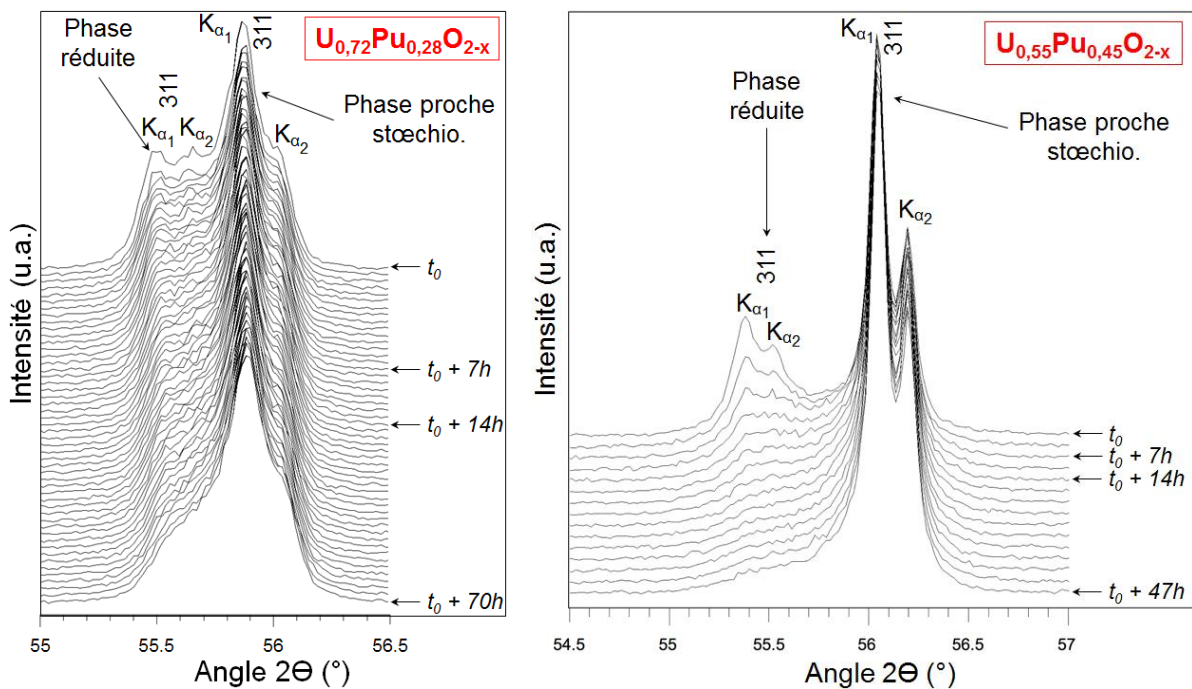


Figure 53. Diffractogrammes à T_{amb} centrés sur la raie (311) de la structure fluorine d'échantillons $\text{U}_{0,72}\text{Pu}_{0,28}\text{O}_{2-x}$ et $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ exposés à $\text{N}_2 + \sim 30\text{ vpm O}_2 + \sim 50\text{ vpm H}_2\text{O}$.

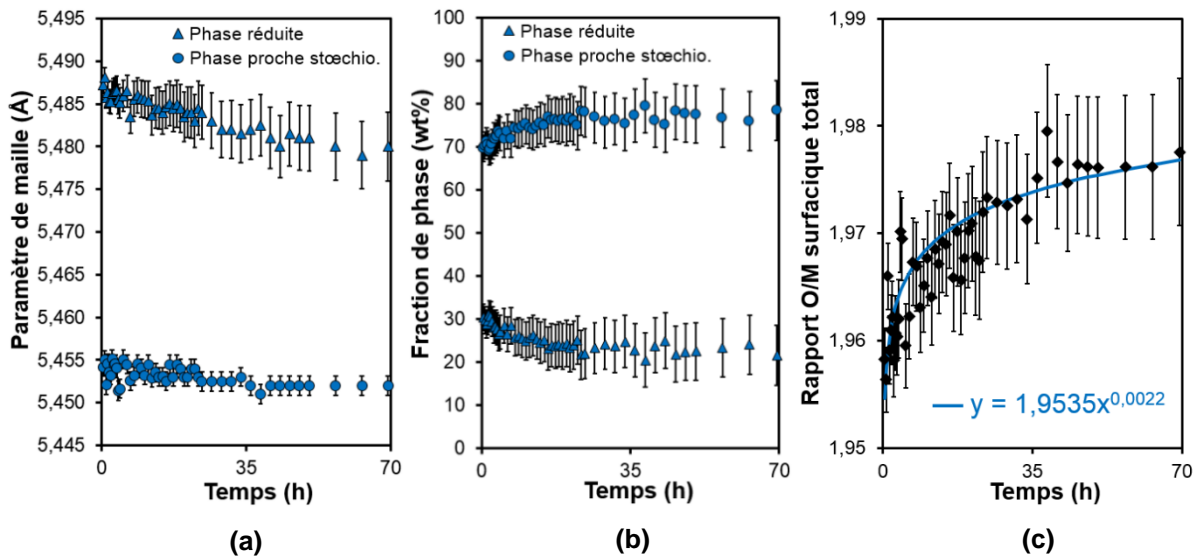


Figure 54. Evolution (a) des paramètres de maille, (b) des fractions de phase et (c) du rapport O/M surfacique total à T_{amb} au sein de l'oxyde mixte $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ exposé à $N_2 + \sim 30$ vpm $O_2 + \sim 50$ vpm H_2O .

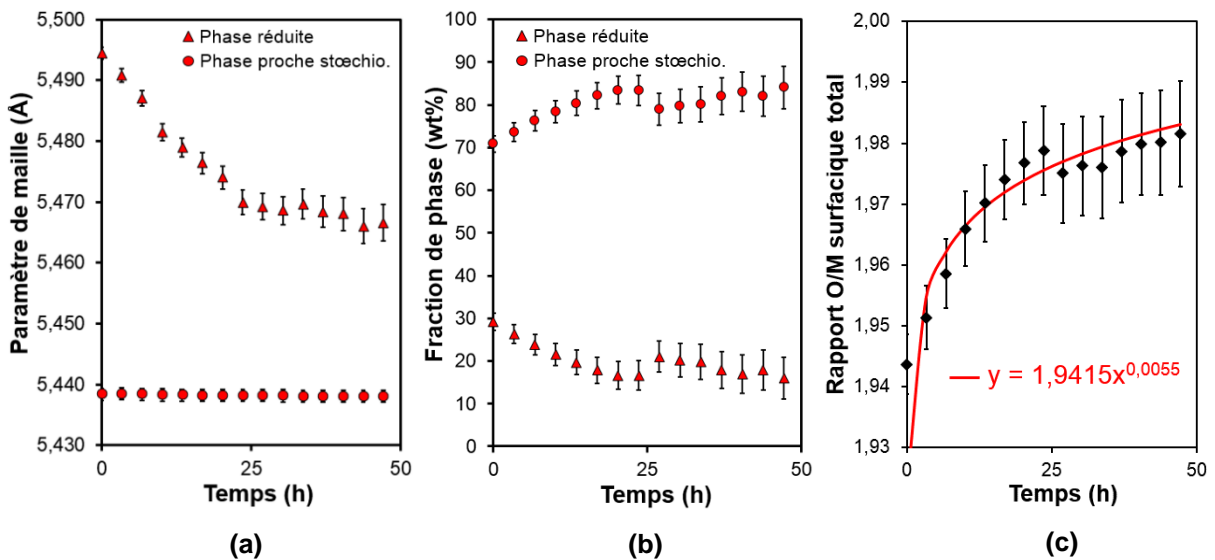


Figure 55. Evolution (a) des paramètres de maille, (b) des fractions de phase et (c) du rapport O/M surfacique total à T_{amb} au sein de l'oxyde mixte $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ exposé à $N_2 + \sim 30$ vpm $O_2 + \sim 50$ vpm H_2O .

III.4.2 Ré-oxydation sous air reconstitué

A l'instar de l'expérience menée sous azote, un échantillon $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ préalablement réduit *in situ* dans le diffractomètre haute température a été analysé par DRX afin d'observer la ré-oxydation à température ambiante s'opérant cette fois, sous air reconstitué ($N_2 + 21\% O_2 + \sim 5$ vpm H_2O) (**Figure 56**). De la même manière que les échantillons étudiés sous azote, le paramètre de maille et la fraction de la phase réduite diminuent au cours du temps. Ces deux diminutions ont pour résultat l'augmentation du rapport O/M surfacique total du matériau.

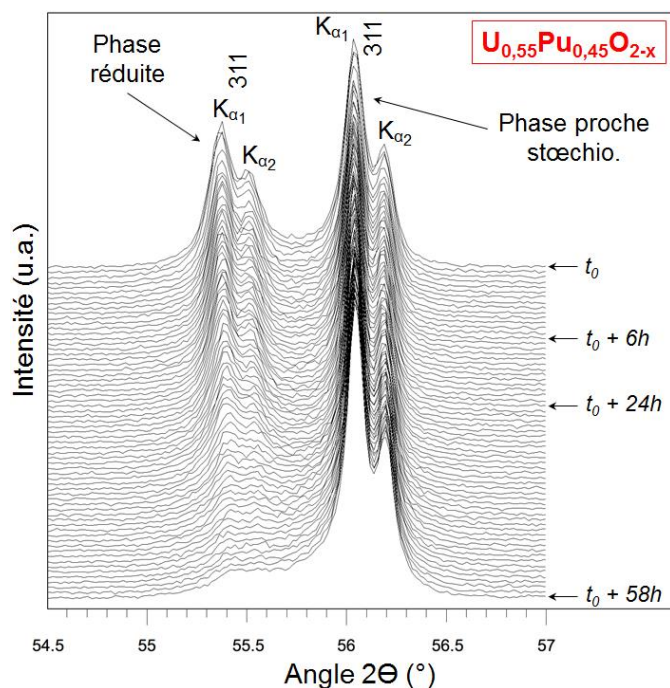


Figure 56. Diffractogrammes à T_{amb} centrés sur la raie (311) des structures fluorine d'un échantillon $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ ($54,5^{\circ}$ à 57° 2θ) exposé à $N_2 + 21\% O_2 + \sim 5$ vpm H_2O .

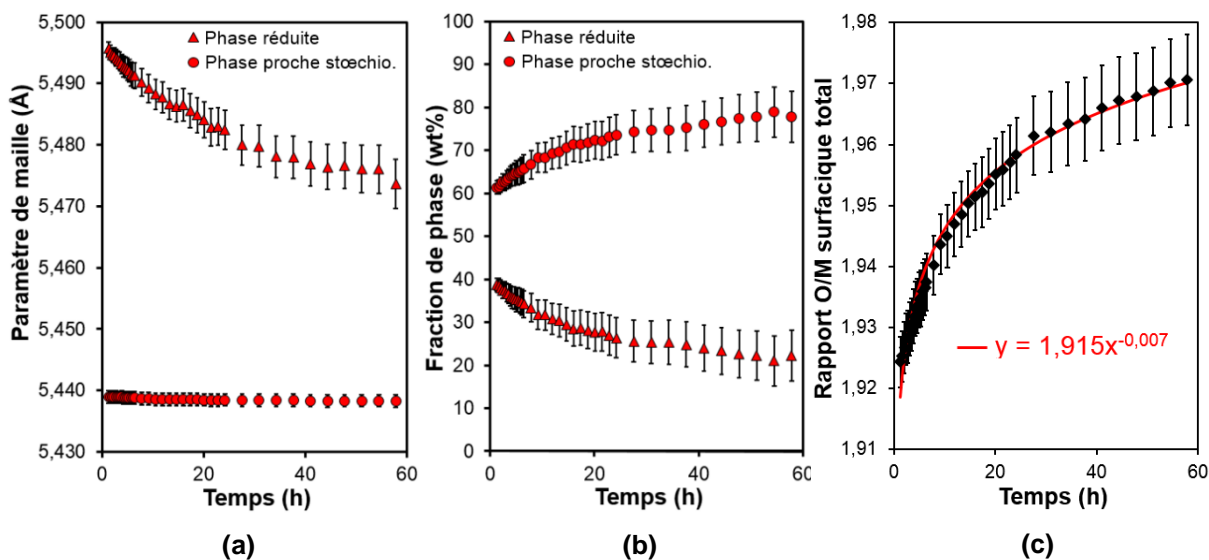


Figure 57. Evolution (a) des paramètres de maille, (b) des fractions de phase et (c) du rapport O/M surfacique total à T_{amb} au sein de l'oxyde mixte $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ exposé à $N_2 + 21\% O_2 + \sim 5$ vpm H_2O .

III.4.3 Effet de l'atmosphère et de la teneur Pu sur le taux d'oxydation

A partir des résultats précédents (évolution du rapport O/M en fonction du temps **Figure 54 (c)**, **Figure 55 (c)** et **Figure 56 (c)**), on trace sur la **Figure 58** l'évolution du taux d'oxydation de la surface des grains des échantillons étudiés qui a été déterminé en dérivant les variations de l'écart à la stœchiométrie surfacique total en fonction du temps (**équation (41)**) afin d'estimer le taux d'oxydation surfacique des

composés à T_{amb} sous chaque atmosphère (**Figure 58**). Dans tous les cas, le taux d'oxydation des composés est très important lors des premières heures de son exposition à l'atmosphère considérée. En pratique, ces résultats imposent d'utiliser avec prudence lors de la détermination de l'écart à la stoechiométrie d'un oxyde mixte sous-stoechiométrique par DRX pour $y \geq 0,28$.

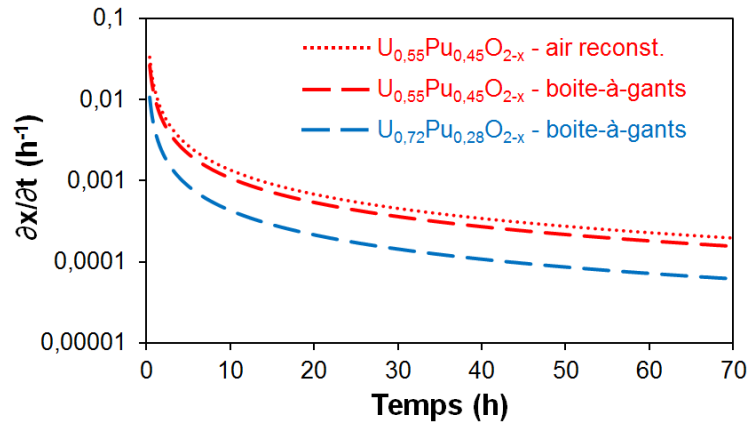


Figure 58. Taux d'oxydation à T_{amb} des oxydes mixtes $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ sous inertage de la boîte-à-gants et sous air reconstitué.

III.4.3.1 Effet de l'atmosphère

Les taux d'oxydation de l'oxyde mixte $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ sous les deux atmosphères apparaissent semblables malgré les différences entre les rapports O/M initiaux des échantillons utilisés pour les deux expériences ($\sim 1,945(5)$ pour l'oxydation sous azote contre $\sim 1,915(5)$ pour l'oxydation sous air). Cette similitude est d'autant plus étonnante lorsqu'on considère la différence significative de teneur en dioxygène entre les deux mélanges gazeux (21% O_2 pour l'air vs. ~ 30 vpm O_2 pour l'azote). Pour rappel, les teneurs en humidité des atmosphères sont seulement différentes d'un facteur 10. Notons que Woodley [Woo73] et Eichler [Eic84] ont reporté que l'oxydation à température ambiante d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ est régie par l'adsorption d'eau en surface des grains du matériau, hypothèse validée par l'observation d'un dégagement de dihydrogène suite à la réaction de l'oxygène de l'eau adsorbée avec l'oxyde mixte sous-stoechiométrique.

III.4.3.2 Effet de la teneur Pu

La teneur en plutonium des oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ semble avoir une influence sur le taux d'oxydation à température ambiante sous une atmosphère donnée ($N_2 + \sim 30$ vpm $O_2 + \sim 50$ vpm H_2O). En effet, d'après la **Figure 58**, les deux taux d'oxydation du composé à $y = 0,45$ sont proches entre eux mais plus élevés que celui d' $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$. Une possible explication consisterait à considérer que plus la concentration de cations Pu(III) est élevée, plus la cinétique d'oxydation en Pu(IV) sera rapide (force motrice plus élevée). Bien que l'oxydation surfacique n'ait été vérifiée que pour $y \geq 0,28$, il est recommandé d'utiliser avec prudence pour des échantillons à d'autres teneurs Pu.

III.5 Influence de la présence d'²⁴¹Am de décroissance

L'américium ²⁴¹Am obtenu par décroissance β^- du ²⁴¹Pu est présent en quantité significative au sein des échantillons élaborés dans ce travail. En effet, la période radioactive du ²⁴¹Pu étant relativement courte (~14 ans), sa concentration dans une poudre de PuO₂ augmente graduellement au cours du temps.

Ainsi, les échantillons élaborés au cours de cette étude possèdent un rapport $\frac{Am}{Am + Pu}$ de 2% environ

et devient donc le troisième cation majoritaire dans les composés étudiés. Par conséquent, la contribution de l'américium est à prendre en considération pour la détermination du rapport O/M des échantillons, et ce d'autant plus que la teneur Pu est élevée dans les oxydes mixtes.

III.5.1 Effet sur la thermogravimétrie

La détermination du rapport O/M d'un oxyde mixte par thermogravimétrie est basée sur l'évaluation de la variation de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique de remise à la stœchiométrie 2,000. Pour ce faire, il est indispensable de quantifier le degré d'oxydation des cations en présence dans le composé d'intérêt. En effet, si l'américium présent à hauteur de $Am/(U+Pu+Am) = 0,01$ au sein des échantillons U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x} reste trivalent (*i.e.* ne s'oxyde pas) après le cycle d'oxydation considéré, alors **sa contribution induirait un biais de 0,005 sur la valeur de rapport O/M déterminée par thermogravimétrie (section I.1.3)**. En effet, si Am(III) est stable lors d'un cycle de ré-oxydation, alors la masse stabilisée sera minorée par l'américium non oxydé à la valence (IV).

Les auteurs de la littérature ne s'accordent pas concernant la valence de l'américium présent dans les oxydes mixtes sous-stœchiométriques. En effet, il est observé purement trivalent dans les composés (U,Pu,Am)O_{2-x} [Osa07] et (U,Am)O_{2-x} [May94,Pri13], de valence mixte (III/IV) dans (U,Pu,Am)O_{2-x} [Bar83] et dans (Pu,Am)O_{2-x} [Bel13], ou comme suivant le comportement redox du plutonium dans (U,Pu,Am)O_{2-x} [Kat09-1,Nak11].

Afin de connaître dans nos conditions l'influence de la présence d'américium sur les mesures d'écart à la stœchiométrie par analyse thermogravimétrique, des caractérisations ont donc été réalisées avec un double objectif :

- Déterminer le degré d'oxydation de l'américium présent dans les échantillons étudiés au cours de ce travail (avant et après cycle de remise à la stœchiométrie) par spectroscopie d'absorption des rayons X.
- Comparer les résultats à ceux obtenus sur d'autres échantillons du laboratoire afin de formuler une hypothèse sur l'origine des dispersions observées entre les auteurs.

III.5.1.1 Echantillons analysés

L'américium de décroissance étant présent en faible quantité dans les oxydes mixtes U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2-x} ($Am/(U+Pu+Am) = \sim 0,003$) et U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x} ($Am/(U+Pu+Am) = \sim 0,006$), seuls les composés U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x} ($Am/(U+Pu+Am) = \sim 0,01$) ont été étudiés. Le degré d'oxydation de l'américium dans les échantillons a été déterminé par spectroscopie d'absorption des rayons X sur des composés co-broyés

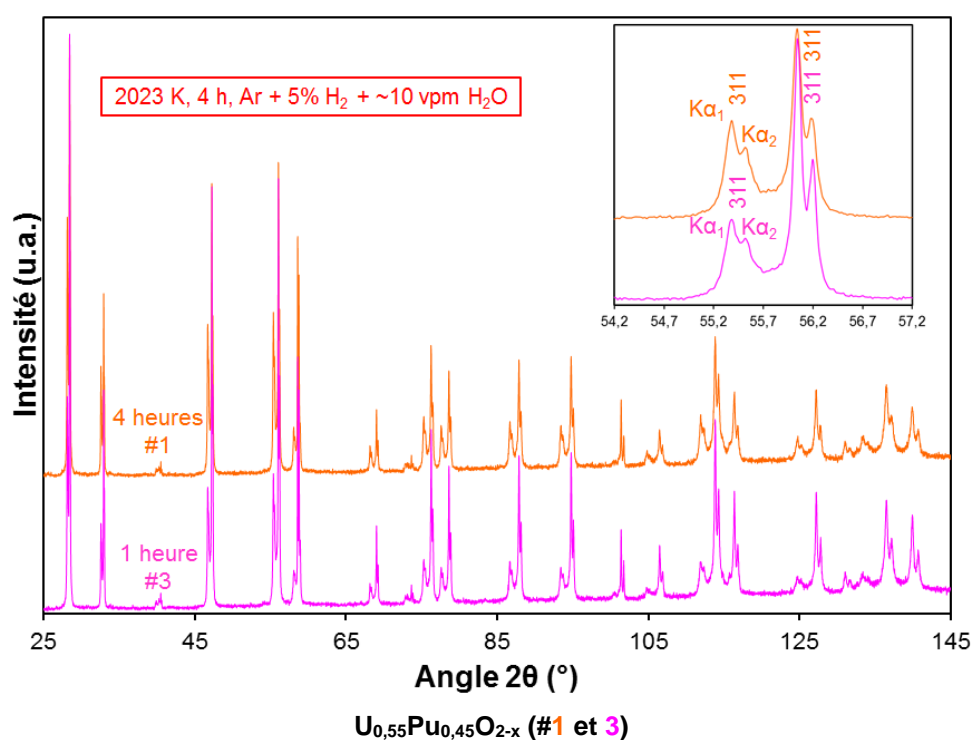
4 heures après recuit de réduction (2023 K, 4 heures, Ar + 5% H₂ + ~10 vpm H₂O, refroidissement à 0,08 K.s⁻¹) et après cycle de remise à la stœchiométrie (1173 K, 24 heures, Ar + 5% H₂ + ~24000 vpm H₂O). Les échantillons sont respectivement notés U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x} et U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}. Des données expérimentales relatives à des composés de même composition chimique fabriqués dans le cadre d'un précédent travail par un co-broyage d'une heure [Tru13-2] ont également été prises en compte et complétées afin de comparer les résultats à ceux de la présente étude (**Tableau 20**). Les autres conditions de fabrication sont très proches de celles utilisées dans ce travail (**chapitre II – section IV – Figure 12**).

Tableau 20. Conditions d'obtention des échantillons U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x} et U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}.

n° de l'échantillon	Durée du co-broyage (h)	Conditions réductrices	Conditions de ré-oxydation
1	4	2023 K, 4 h, z = ~10 vpm H ₂ O, descente à 0,08 K.s ⁻¹	-
2	4		1173 K, 24 h, z = ~24000 vpm H ₂ O
3 [Tru13-2]	1		-
4 [Tru13-2]	1		1173 K, 24 h, z = ~24000 vpm H ₂ O

III.5.1.2 Caractérisations préalables par DRX

La comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X et des paramètres de maille en fonction de la durée de broyage (**Figure 59**) ne permet pas de différencier les échantillons (identiques à ceux de l'échantillon #6 du **Tableau 13 - section II.2.1.1**). Cette observation, en accord avec les résultats présentés au **chapitre II – section II.5.1.2.**, confirment les limites de la DRX pour la mise en évidence de phases minoritaires (amas uranifères résiduels de fabrication).



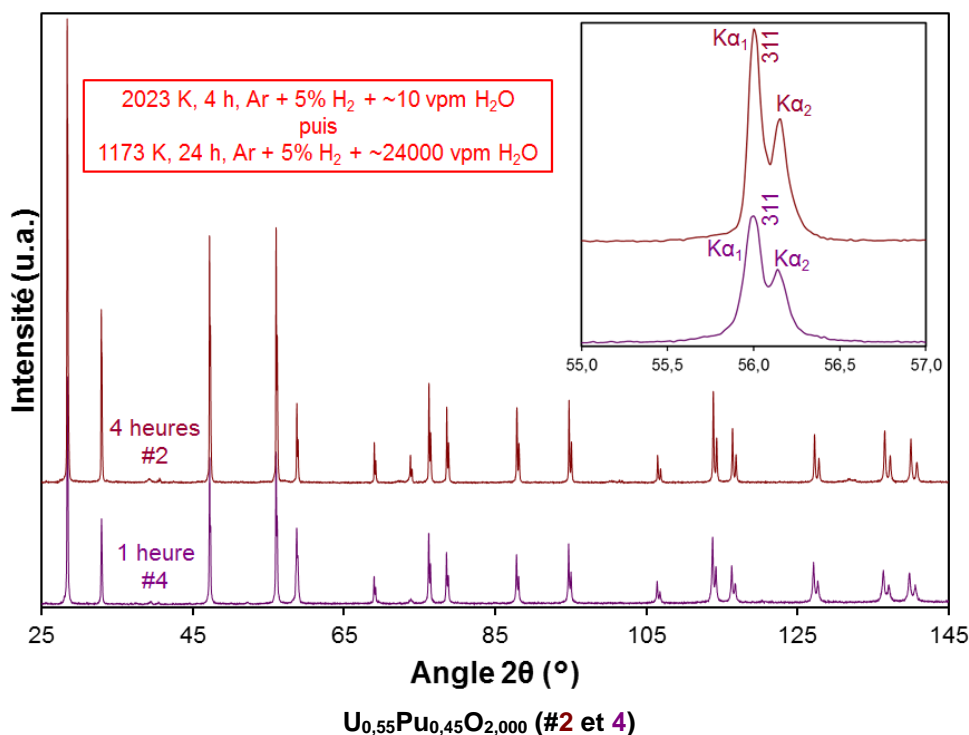


Figure 59. Diffractogrammes d'échantillons pulvérulents sous-stœchiométriques $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ et après remise à la stœchiométrie $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$ obtenus après 4 h (#1 et 2) et 1 h de co-broyage (#3 et 4) [Tru13-2].

III.5.1.3 Homogénéité de répartition cationique

Des analyses par microsonde électronique ont été menées sur les composés $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$ obtenus après 4 et 1 heures de co-broyage (#2 et 4) (**Figure 60** et **Figure 61**). Ces caractérisations soulignent un accroissement significatif de l'homogénéité de répartition U-Pu lorsque le temps de broyage augmente, le matériau obtenu à partir de poudres co-broyées pendant 1 heure (#4) [Tru13-2] étant moins homogène que celui obtenu à partir de poudres co-broyées pendant 4 heures (#2). Ainsi, en supposant que l'américium reste intimement lié au plutonium compte tenu des faibles coefficients de diffusion, les analyses traduisent la répartition de l'Am au sein des échantillons.

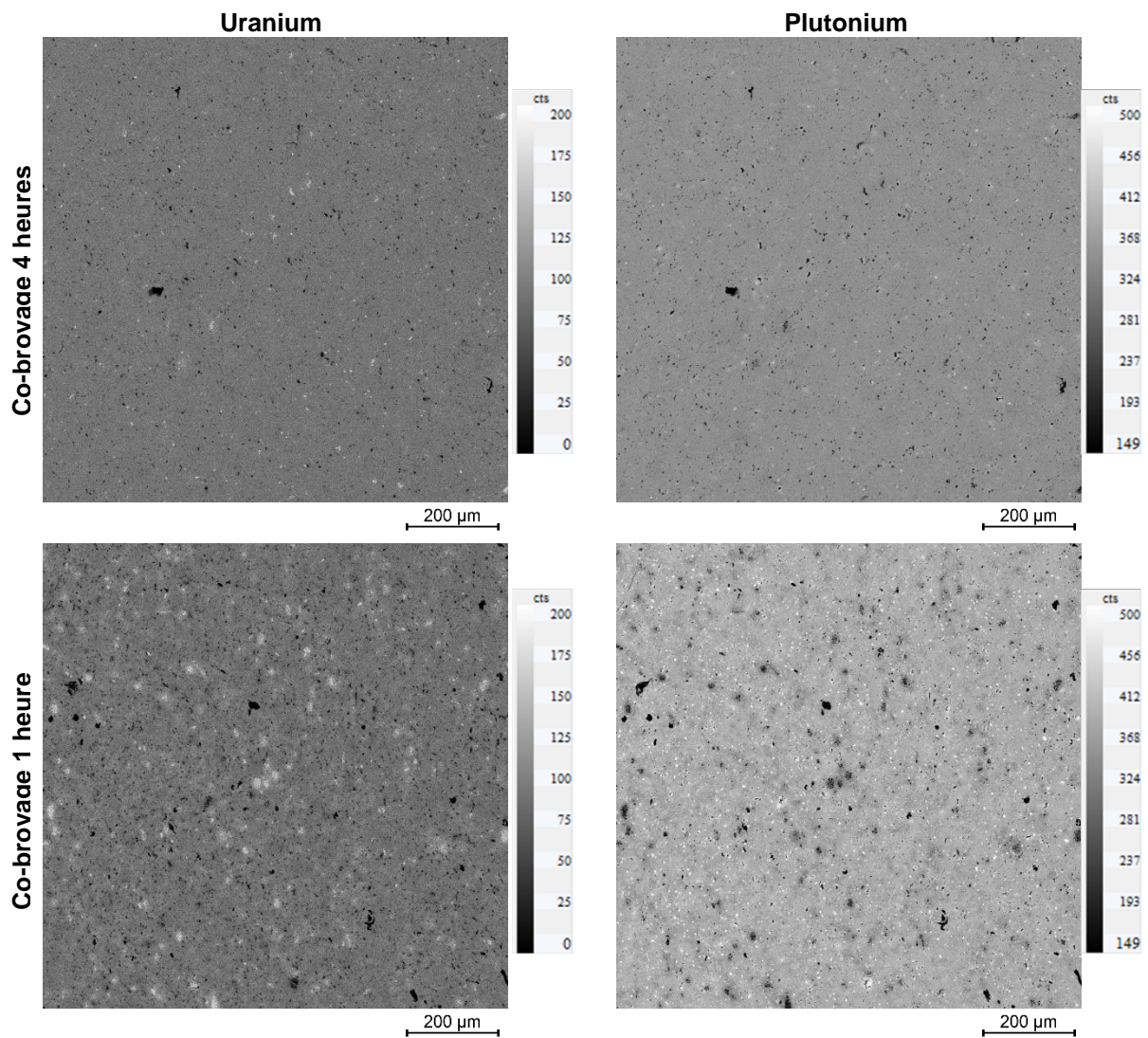


Figure 60. Cartographies X (1024 x 1024 µm) de la répartition U et Pu au sein de pastilles frittées $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$ obtenues pour après 4 h (#2) (**chapitre II – section III.4.**) et 1 h (#4) de co-broyage.

De plus, des profils de concentrations de l'uranium, du plutonium et de l'oxygène ont été aléatoirement enregistrés sur les échantillons en vue d'en déterminer la distribution sur une distance de 500 µm. L'analyse de la distribution en plutonium a permis l'obtention des densités de probabilité des teneurs Pu. Les résultats des rapports molaires cationiques de l'uranium et du plutonium sont présentés sur la **Figure 61**.

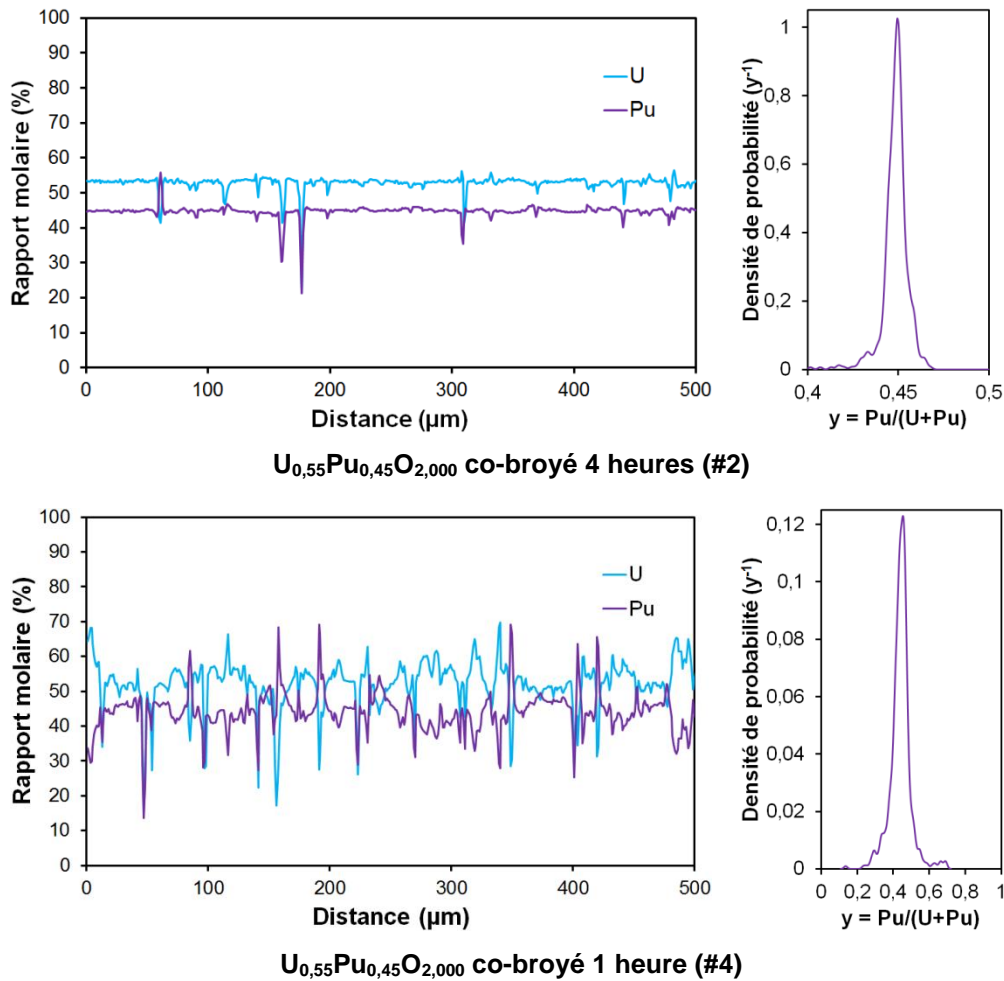


Figure 61. Profils élémentaires quantitatifs par microsonde électronique d’U et Pu et teneur en plutonium intégrée le long des profils au sein de pastilles frittées $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$ obtenues après 4 heures (#2) et 1 heure de co-broyage (#4).

Ainsi, les deux échantillons présentent la même teneur moyenne en plutonium (**Tableau 21**). En revanche, l’écart-type à cette valeur moyenne souligne nettement une différence d’homogénéité de répartition du Pu. En particulier, l’échantillon co-broyé pendant une heure présente des zones résiduelles de forte concentration en plutonium, assimilées également à des zones de sur-concentration d’américium.

Tableau 21. Résultats de microsonde électronique des profils du Pu dans $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$ co-broyé 4 heures (#2) et 1 heure (#4).

	$y = Pu/(U+Pu)$ moyen	σ
Co-broyage 4 h (#2)	0,449	0,008
Co-broyage 1 h (#4)	0,446	0,054

III.5.1.4 Degré d’oxydation de l’américium

La méthode de caractérisation utilisée ici pour la détermination du degré d’oxydation de l’américium est le SAX (XANES). Cette technique est détaillée à la **section I.2**.

Les spectres XANES de l'américium au seuil L_{II} sont présentés **Figure 62**. Par comparaison avec des composés de référence, ces résultats mettent clairement en évidence la présence d'américium au degré (III) dans le cas de l'échantillon peu homogène (co-broyage d'une heure) tandis qu'il n'est présent qu'au degré (IV) dans le composé co-broyé pendant 4 heures.

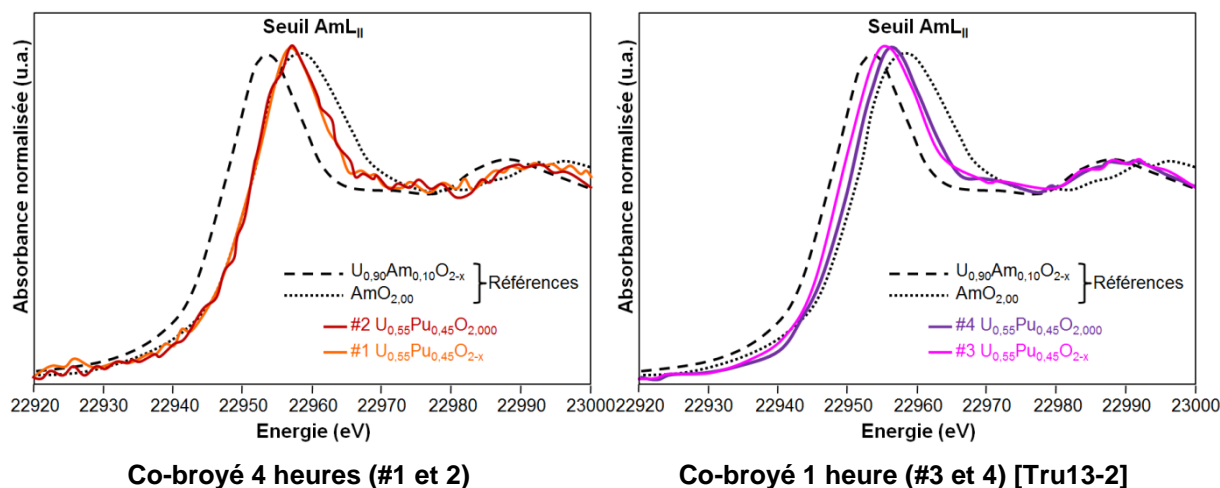


Figure 62. Spectres XANES au seuil AmL_{II} des échantillons $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$ et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ pour 4 heures [Tru13-2] (#1 et 2) et 1 heure (#3 et 4) de co-broyage.

L'analyse de ces spectres XANES a permis de déterminer les quantités d'Am(III) et Am(IV) présents dans les deux oxydes mixtes par comparaison avec les composés de référence (**Tableau 22**).

Tableau 22. Quantités d'Am(III) et Am(IV) dans $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$ et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ déterminées à partir des spectres XANES.

		wt% Am(III)	wt% Am(IV)
Co-broyage 4h	1 - $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	0	100
	2 - $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$	0	100
Co-broyage 1h [Tru13-2]	3 - $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$	43(2)	57(2)
	4 - $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2,000}$	25(2)	75(2)

Les valeurs indiquées dans le **Tableau 22** confirment la présence d'américium à la valence mixte III/IV dans les échantillons co-broyés une heure. En revanche, l'Am présent dans les composés co-broyés quatre heures est purement tétravalent, indépendamment du cycle thermique.

Ces résultats semblent mettre en évidence une influence de l'homogénéité de répartition cationique sur le degré d'oxydation de l'américium. Ainsi, la présence de zones de sur-concentrations de plutonium et d'américium laisse l'Am trivalent tandis que lorsque le matériau présente une homogénéité de répartition U-Pu poussée (ici $\sigma = 0,008$ sur la valeur moyenne de la teneur en plutonium y), l'américium est purement tétravalent et suit donc le comportement du plutonium. Dans notre cas, l'américium n'a donc pas d'influence sur les mesures de thermogravimétrie car l'Am est tétravalent ce qui confirme bien le retour à la stoechiométrie de 2,000.

III.5.2 Effet sur la diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X exposées au **chapitre II – section II.5.1.** montrent qu'à l'échelle de la DRX, les échantillons ne présentent pas de phase secondaire résiduelle de fabrication et les paramètres de maille correspondent parfaitement à ceux donnés par la loi de Vegard entre UO_2 et PuO_2 (**chapitre I – équation (13)**). Ainsi, compte tenu du seuil de détection de la DRX, l'effet de la présence d'américium à hauteur d'environ 1% dans le composé $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ n'est pas décelable par cette technique de caractérisation. En revanche, l' ^{241}Am étant un fort émetteur α , le réseau cristallin peut être lourdement endommagé sous l'effet de l'auto-irradiation induisant ainsi une modification du paramètre de maille des phases en présence [Pri12,Bel13]. Dans ce travail, toutes les mesures de diffraction des rayons X ont ainsi été menées à haute température, ou sur des échantillons préalablement traités thermiquement, de manière à permettre la relaxation des défauts cristallins radio-induits.

III.5.3 Bilan

Bien que parfois présent en quantités significatives au sein des oxydes utilisés lors de ces travaux, la présence d'américium n'a pas de conséquence sur les mesures thermogravimétriques et de DRX en vue de la détermination d'un rapport O/M dans nos conditions expérimentales. En revanche, la comparaison des échantillons mis en œuvre pour cette étude à ceux d'études antérieures semble mettre en évidence une dépendance du degré d'oxydation de l'américium avec l'homogénéité de répartition cationique du matériau considéré. La généralisation de cette hypothèse nécessiterait néanmoins l'étude de composés supplémentaires, en particulier des échantillons incluant de l'américium ajouté artificiellement au sein des composés étudiés.

III.6 Conclusion sur la mesure du rapport O/M d' $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$

Une ré-oxydation spontanée à température ambiante des composés $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ a été mise en évidence par thermogravimétrie, spectroscopie d'absorption des rayons X, spectroscopie Raman et diffraction des rayons X. Ce phénomène a été observé même lorsque l'oxyde mixte est exposé à de faibles taux d'oxygène et d'humidité (e.g. atmosphère des boîtes-à-gants). Dans un intervalle de temps de trois mois, il a été montré qu'au moins la totalité d'un grain est spontanément ré-oxydée induisant un gradient de composition chimique au sein des pastilles.

L'oxydation à température ambiante est liée au changement du paramètre de maille de la phase réduite traduisant son oxydation de même que par la diminution de sa fraction.

En considérant la métastabilité de ces composés à température ambiante, un protocole de mesure du rapport O/M pour les différentes techniques peut être établi ou plus généralement des précautions peuvent être annoncées la détermination de la stœchiométrie en oxygène d' $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$:

- **Thermogravimétrie** : un stockage des pastilles sous vide en présence d'un piège à humidité est préconisé. En raison de l'oxydation surfacique très rapide observée, seule la thermogravimétrie doit

être utilisée en tant que technique « de routine » pour la détermination du rapport O/M à température ambiante d'échantillons sous-stœchiométriques.

- **Spectroscopie d'absorption des rayons X** : en raison du temps nécessaire à la préparation des échantillons et à leur acheminement au synchrotron, l'oxydation des composés semble difficilement évitable. Il est donc nécessaire de réaliser des expériences de SAX *in situ* afin de pallier aux problèmes d'oxydation spontanée.

- **Diffraction des rayons X** : cette technique correspond à une analyse de la surface des grains des composés d'intérêt. Les matériaux étudiés lors de ce travail n'étant pas stables à température ambiante, il est vivement recommandé de ne pas utiliser la DRX pour la détermination du rapport O/M d'oxydes mixtes sous-stœchiométriques. Seule des mesures après réduction *in situ* doivent être envisagées.

Les futurs combustibles nucléaires pour RNR-Na présenteront, *a priori*, des compositions isotopiques différentes de celles des matériaux étudiés ici. En particulier, les fortes teneurs en ^{238}Pu (et ^{241}Am dans le cas de la transmutation homogène) génèreront des températures naturelles élevées au sein du combustible (jusqu'à environ 600 K) induisant une dérive du rapport O/M des oxydes mixtes sous-stœchiométriques d'autant plus rapide.

IV. CONCLUSION

Dans un premier temps, un recuit a été effectué sur les échantillons « homogènes » en vue de les réduire, *i.e.* afin d'atteindre un rapport O/M inférieur à 2,000. Les caractérisations réalisées sur les composés ainsi réduits ont montré que, selon la teneur en plutonium du matériau, une séparation de phases s'effectuait lors du refroidissement. Les deux phases formées sont cubiques à faces centrées (*c.f.c.*) et l'une d'elle présente un rapport O/M très proche de 2,00 tandis que la seconde est dite « réduite » et supporte à elle seule la sous-stœchiométrie en oxygène de l'oxyde mixte [Mar67, Sar70]. Cette démixtion induit de profondes modifications microstructurales, en particulier pour le composé de teneur Pu la plus importante ($y = 0,45$).

Dans un second temps, l'important travail de qualification réalisé sur les dispositifs de gravimétrie découplée et de thermogravimétrie en vue de maîtriser les conditions thermodynamiques a permis de mettre en place un protocole robuste de mesure du rapport O/M d'un oxyde mixte pour toute teneur en plutonium. En parallèle, une méthode de détermination du rapport O/M surfacique d'un composé d' $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ a été proposée à partir des résultats de diffraction des rayons X pour des échantillons mono- ou biphasés présentant une répartition cationique homogène.

Dans un troisième temps, l'influence de la vitesse de refroidissement des oxydes mixtes sous atmosphère réductrice a été étudiée. Il a été observé que plus la vitesse de refroidissement augmente, plus le composé d'intérêt présente un rapport O/M bas à température ambiante. Pour $y = 0,28$ et $0,45$,

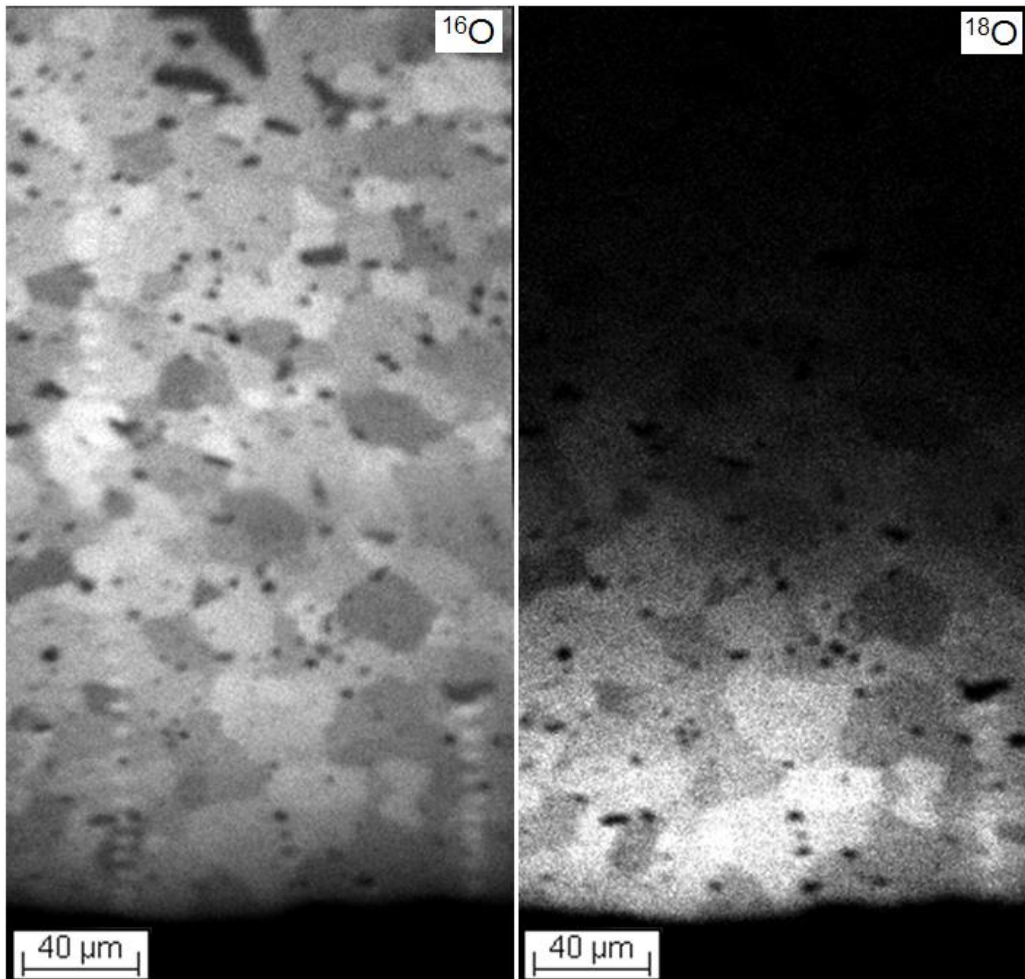
dans le domaine de rapport O/M atteint, les deux phases issues de la séparation de phase coexistent pour toute rampe de descente en température considérée (de 0,08 à 300 K.s⁻¹). Le paramètre de maille de ces phases est indépendant de la vitesse de refroidissement, *i.e.* que leur composition chimique est constante. En revanche, leur fraction change en fonction de la rampe de descente en température, mettant en évidence une variation du rapport O/M dans les solides considérés. Ainsi, la stœchiométrie en oxygène est intimement liée, pour une atmosphère donnée, à la vitesse de refroidissement du composé étudié. Finalement, la microstructure d'échantillons refroidis à des vitesses très différentes a été observée. Cette dernière est grandement modifiée en fonction de la rampe de descente en température. Pour compléter l'étude de la séparation de phases et de ses effets microstructuraux à température ambiante, des expériences de diffraction des rayons X à haute température ont été menées. Les nouvelles données acquises dans le cadre de ce travail, notamment concernant la température de séparation et de recombinaison de phases, permettent une meilleure compréhension du phénomène de démixtion. En effet, ces températures sont identiques pour chaque vitesse de refroidissement/chauffage pour un composé donné. Le phénomène de séparation de phases étant observé même pour des vitesses de refroidissement très élevées, cette démixtion est très probablement uniquement régie par la diffusion d'oxygène.

Des mesures de rapport O/M par les méthodes conventionnelles de caractérisation ont été réalisées et ont mis en évidence une métastabilité des oxydes mixtes sous-stœchiométriques à température ambiante. Ainsi, les composés sous-stœchiométriques s'oxydent spontanément et de façon significative dans des intervalles de temps restreints (quelques mois pour une pastille), pour les deux atmosphères testées (air et azote). Il est préférable de privilégier des mesures de rapport O/M par thermogravimétrie sur massifs afin de minimiser les contributions surfaciques. En revanche, en raison de la faible profondeur sondée, la diffraction des rayons X n'est pas un outil adapté pour la détermination de la stœchiométrie en oxygène à température ambiante de composés sous-stœchiométriques.

Enfin, les effets de la présence d'américium de décroissance au sein de nos échantillons ont été étudiés et ont révélé que ce radionucléide n'a pas d'influence dans nos conditions expérimentales sur la détermination du rapport O/M ni par thermogravimétrie ni par diffraction des rayons X.

CHAPITRE IV

Propriétés associées à la chimie des défauts ponctuels dans les oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$



L'objectif de ce chapitre est de fournir de nouvelles données thermodynamiques relatives aux oxydes mixtes d'uranium et de plutonium $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$. En effet, bien que très largement étudié depuis des décennies, le diagramme ternaire U-Pu-O est encore mal décrit. De plus, certaines études thermodynamiques du diagramme ternaire, en particulier en température, n'ont pas été réalisées à l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère environnante, faussant ainsi les données obtenues. Rares sont les travaux ayant couplé la maîtrise de la fabrication du matériau et celle des conditions expérimentales, en particulier celle de la pression partielle d'oxygène du gaz vecteur.

Plus précisément, le présent chapitre propose dans un premier temps de compléter les données de la littérature sur la relation entre l'écart à la stœchiométrie, la pression partielle d'oxygène et la température. A cet effet les résultats issus des caractérisations à l'équilibre de solides $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ par ATG et DRX-HT seront comparés. Dans un deuxième temps, une étude des phénomènes de diffusion dans les oxydes mixtes est présentée, visant la détermination des coefficients d'autodiffusion et inter-diffusion. L'ensemble de ces propriétés, sensibles à la chimie des défauts ponctuels, permettront une meilleure compréhension du système U-Pu-O.

Le présent chapitre propose une étude axée sur le respect de l'équilibre thermodynamique des échantillons avec une atmosphère gazeuse précisément maîtrisée permettant ainsi l'acquisition de nouvelles données thermodynamiques associées au diagramme ternaire U-Pu-O ainsi qu'aux phénomènes de diffusion de l'oxygène. En effet, l'écart à la stœchiométrie comme les propriétés de diffusion anionique sont deux propriétés sensibles à la population de défauts ponctuels dans les oxydes mixtes étudiés.

I. RELATION ENTRE ECART A LA STœCHIOMETRIE, PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE ET TEMPERATURE

La connaissance précise des variations de l'écart à la stœchiométrie des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium en fonction de la pression partielle d'oxygène (pO_2) et de la température est déterminante pour une meilleure compréhension des phénomènes de transport atomique. En effet, l'écart à la stœchiométrie est une propriété directement reliée au type et à la concentration des défauts ponctuels majoritaires au sein du composé d'intérêt.

La diffusion dans les oxydes non-stœchiométriques est également régie par les concentrations et le comportement des défauts ponctuels [Sør81,Gar10]. Dans ces systèmes, les caractéristiques de ces défauts sont déterminées par les conditions d'équilibre dépendant en particulier de l'activité locale d'oxygène qui, dans un système ouvert, peut être contrôlée *via* la pression partielle d'oxygène (pO_2) de la phase gazeuse. De plus, les concentrations des défauts ponctuels, et donc la composition chimique du matériau (écart à la stœchiométrie « x »), sont généralement proportionnelles, à une température donnée, à une certaine puissance de la pO_2 d'équilibre (44) [Sør81,Kat09-3,Kat11-3].

$$x \propto pO_2^{1/n} \quad (44)$$

Avec :

x : écart à la stœchiométrie.

$n \in \mathbb{Z}^*$ et est caractéristique de la nature de la population majoritaire de défauts.

Dans la région de proche stœchiométrie (au voisinage de $O/M = 2,000$), le contrôle précis de x n'est pas techniquement possible, ainsi, les variations infinitésimales d'écart à la stœchiométrie ($< 10^{-3}$) se produisant dans le matériau ne sont plus décelables. Néanmoins, même très faibles, les variations du rapport O/M ont d'importantes conséquences sur les valeurs des coefficients de diffusion qui peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur dans une gamme très restreinte de stœchiométrie. Maîtriser la pression partielle d'oxygène garantit le maintien de la composition du matériau lors d'une expérience de diffusion [Dor11].

Des expériences de thermogravimétrie ont été effectuées sur les oxydes mixtes aux trois teneurs en plutonium ($y = 0,15 ; 0,28$ et $0,45$) en faisant varier la température sous une atmosphère donnée. La diffraction des rayons X à haute température a également été mise en œuvre dans des conditions thermodynamiques identiques en vue de corrélérer les résultats obtenus par ces deux techniques de caractérisation.

I.1 Thermogravimétrie

Les variations de masse d'un échantillon $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ sont directement reliées aux fluctuations de teneurs en oxygène dans l'oxyde mixte. Ainsi, l'écart à la stœchiométrie « x » de ces composés a été déterminé par thermogravimétrie lors de cycles thermiques sous atmosphère contrôlée.

La température est un paramètre aisément modifiable en comparaison à la pression partielle d'oxygène. Les expériences ont donc été menées en faisant varier la température sous une atmosphère préalablement fixée par la pompe jauge électrochimique Gen'Air [Gan11-2]. Ainsi, les échantillons $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ frittés (broyés ou non) ont été chauffés rapidement à haute température (jusqu'à 1773 K) puis refroidis par paliers successifs, par pas de 25 ou 100 K, jusqu'à la température ambiante. La montée de la température ambiante à 1773 K dure approximativement 90 minutes. Afin de permettre à l'oxyde mixte d'atteindre l'équilibre thermodynamique, chaque température a été maintenue pendant une durée suffisante pour ne plus observer de variation de masse et donc de stœchiométrie. Les variations de masse induites par les réactions d'oxydo-réduction se produisant au cours des variations thermiques ont été enregistrées et correspondent à des variations de stœchiométrie d'oxygène. Ces expériences ont été menées sur les oxydes mixtes de chacune des teneurs Pu et sous deux atmosphères $Ar + 5\% H_2 + z \text{ vpm } H_2O$ avec $z = \sim 20$ et ~ 200 (**Tableau 23**).

Tableau 23. Conditions visées pour les expériences de thermogravimétrie.

y = Pu/(U+Pu)	0,15 ; 0,28 et 0,45			
z dans Ar + 5% H₂ + z vpm H₂O	~20		~200	
Température (K)	1173	1773	1173	1773
pO₂ (bar)	2.10 ⁻³¹	3.10 ⁻¹⁶	2.10 ⁻²⁹	3.10 ⁻¹⁴
$\Delta\bar{G}_{O_2} = RT \ln pO_2$ (kJ.mol⁻¹)	-689	-527	-644	-459

D'après la **Figure 30** ou la **Figure 37 (chapitre III)**, pour un mélange gazeux hydrogéné donné (5% H₂), c'est-à-dire pour un rapport H₂O/H₂ fixé, l'évolution du potentiel d'oxygène donc de la pO₂ de ce gaz augmente avec la température mais moins rapidement que les potentiels d'oxygène relatifs à l'oxyde mixte U_{1-y}Pu_yO_{2-x} lorsque la valeur de « x » est fixée. Ainsi, lorsque la température augmente pour une valeur donnée du rapport H₂O/H₂, U_{1-y}Pu_yO_{2-x} se réduit ou réciproquement, le matériau s'oxyde au refroidissement. De plus, pour toute teneur Pu étudiée au cours de ce travail et pour tout mélange gazeux hydrogéné utilisé (Ar + 5% H₂ + z ppm H₂O), le rapport O/M des oxydes mixtes est égal à 2,000(1) à basse température (T < T₀) lorsque l'échantillon atteint l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère qui l'entoure (la valeur de T₀ dépend de la teneur z en H₂O du gaz, par exemple pour y = 0,45 : T₀ = 1000 K pour z = 10 vpm et T₀ = 1300 K pour z = 1500 vpm). Ce point de référence a été utilisé afin de déterminer l'écart à la stœchiométrie pour toute température et pour chaque atmosphère afin de corréliser « x » à pO₂ et à la température. Ainsi, lorsqu'une diminution de température de T₁ à T₂ induit une augmentation de masse de l'échantillon, notée $\Delta m = m_2 - m_1$, la variation de stœchiométrie en oxygène associée ($\Delta x = x_2 - x_1$) peut être déterminée par l'équation (45) :

$$\Delta x = \frac{M_{U_{1-y}Pu_yO_2}}{M_O} \cdot \frac{|\Delta m|}{mf} \quad (45)$$

Avec :

$M_{U_{1-y}Pu_yO_2}$: masse molaire (g.mol⁻¹) de l'oxyde mixte U_{1-y}Pu_yO₂ strictement stœchiométrique (soit O/M = 2,000).

M_O : masse molaire de l'oxygène (16 g.mol⁻¹).

m_f : masse de l'oxyde mixte à la stœchiométrie exacte (soit O/M = 2,000 après cycle thermique de remise à la stœchiométrie).

Dans chaque cas, une attention particulière a été accordée à la stabilisation de la masse afin de s'assurer que le matériau atteigne l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère qui l'entoure. En règle générale, un temps de maintien compris entre 5 et 30 heures a été appliqué pour chaque palier de température permettant une stabilisation satisfaisante de la masse (**Figure 63**).

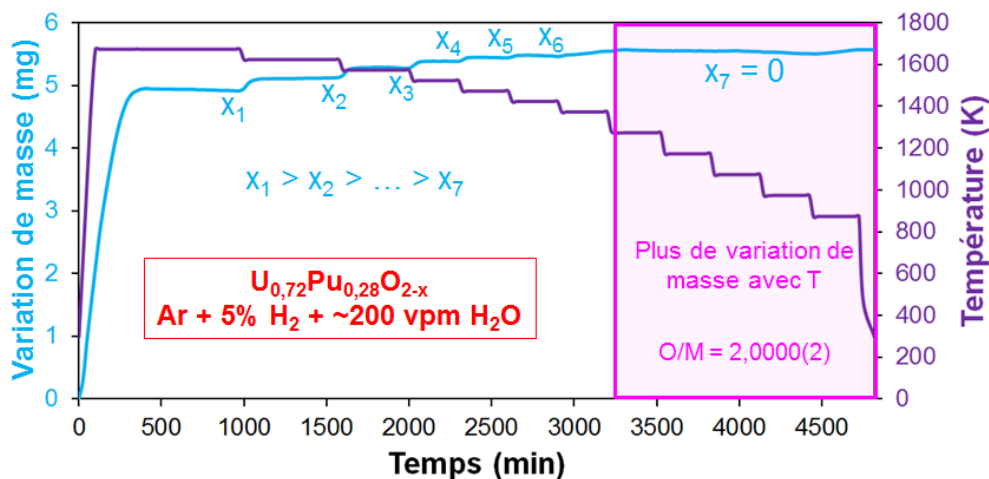


Figure 63. Exemple d'un cycle de thermogravimétrie sur $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ sous Ar + 5% H_2 + ~200 vpm H_2O .

Dans tous les cas, les échantillons s'oxydent systématiquement au cours du refroidissement jusqu'à une certaine température où il n'existe plus de variation de masse, donc de stœchiométrie, entre cette température et la température ambiante.

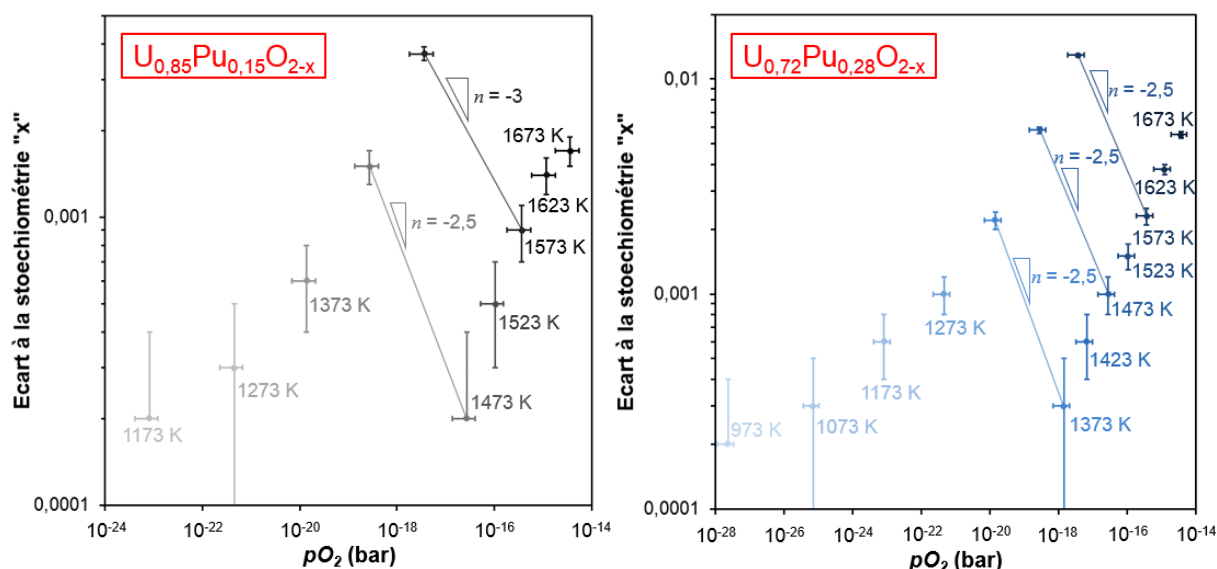
Les données concernant l'écart à la stœchiométrie obtenues pour les trois teneurs Pu étudiées sont présentées dans le **Tableau 24**.

Tableau 24. Ecart à la stœchiométrie d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ en fonction de la température et de l'atmosphère.

Température (K)	Ecart à la stœchiométrie « x » d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ sous Ar + 5% H_2 + z vpm H_2O					
	z = ~20			z = ~200		
	y = 0,15	y = 0,28	y = 0,45	y = 0,15	y = 0,28	y = 0,45
1773	-	-	0,026(1)	-	-	-
1748	-	-	0,0226(2)	-	-	-
1723	-	-	0,0195(2)	-	-	-
1698	-	-	0,0165(2)	-	-	-
1673	-	-	0,0144(2)	0,0017(2)	0,0055(2)	0,0148(2)
1648	-	-	0,0121(2)	-	-	-
1623	-	-	0,0101(2)	0,0014(2)	0,0038(2)	0,0106(2)
1573	0,0037(2)	0,0129(2)	0,0065(2)	0,0009(2)	0,0023(2)	0,0063(2)
1523	-	-	0,0039(2)	0,0005(2)	0,0015(2)	0,0037(2)
1473	0,0015(2)	0,0058(2)	0,0024(2)	0,0002(2)	0,0010(2)	0,0021(2)
1423	-	-	-	0	0,0006(2)	0,0015(2)
1373	0,0006(2)	0,0022(2)	0,0009(2)	0	0,0003(2)	0,0006(2)
1273	0,0003(2)	0,0010(2)	-	0	0	0
1173	0,0002(2)	0,0006(2)	0	0	0	0
1073	0	0,0003(2)	0	0	0	0
973	0	0,0002(2)	0	0	0	0
873	0	0	0	0	0	0

Pour les deux atmosphères considérées et pour une température donnée, l'écart à la stœchiométrie de l'échantillon à $y = 0,15$ est plus faible que celui à $0,28$, observation en accord avec le résultat attendu. En effet, lorsque la teneur en plutonium augmente, la quantité de cations Pu(IV) pouvant se réduire en Pu(III) augmente également [Gué11]. De plus, pour une teneur Pu et une température fixées, l'écart à la stœchiométrie diminue lorsque la teneur en humidité du gaz vecteur augmente. Ce résultat est en accord avec celui attendu et confirme les tendances données par les calculs thermodynamiques présentés au **chapitre III**. De plus, les valeurs obtenues dans ce travail sont voisines de celles acquises par Kato [Kat11-2] pour des teneurs Pu proches ($y = 0,12$ et $0,30$) de celles examinées dans ce document ($y = 0,15$ et $0,28$). En revanche, les résultats relatifs à $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ ne confirment pas les tendances observées pour les deux autres compositions. On observe clairement que les analyses menées sur cette teneur en plutonium sont à exclure. En effet, pour les hautes températures, les écarts à la stœchiométrie sont identiques pour les deux atmosphères mises en œuvre et, pour une température donnée, la valeur de « x » est inférieure à celle des deux autres composés lorsque $z = \sim 20$ vpm (**Tableau 24**).

La variation de « x » en fonction de pO_2 pour les composés avec $y = 0,15$ et $0,28$ (**Figure 64**) met en évidence, pour les deux atmosphères considérées et en considérant une échelle logarithmique, des valeurs de n définies par l'équation (44), comprises entre -2 et -3 qui ne correspondent pas, pour la plupart, à un nombre entier $n \in \mathbb{Z}^*$. Outre le fait que ces valeurs sont néanmoins proches de celles obtenues dans la littérature [Kat11-3], cette observation traduit ainsi la nécessité d'obtenir un nombre plus important de points expérimentaux pour une même température.



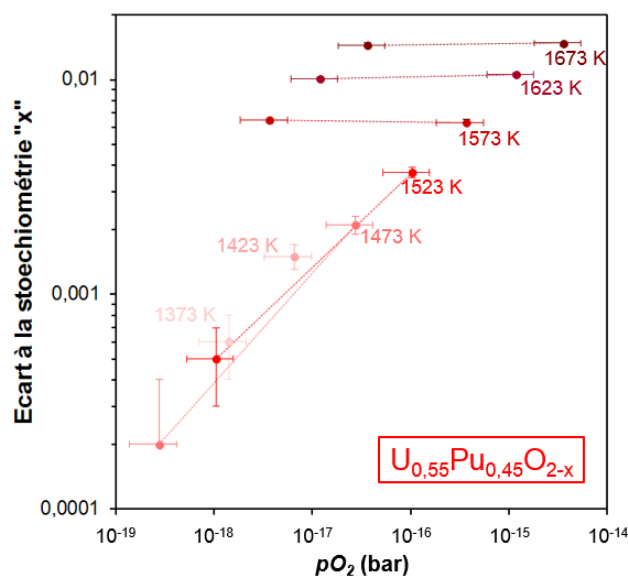


Figure 64. Données expérimentales reliant l'écart à la stœchiométrie « x » à la pO_2 et à la température pour dans les oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$.

I.2 Diffraction des rayons X à haute température

Les expériences menées en thermogravimétrie ont été reproduites dans le diffractomètre haute température afin d'obtenir des informations sur les évolutions cristallographiques se produisant lors des essais gravimétriques. Les atmosphères ont été régulées et imposées de la même manière que pour les expériences de thermogravimétrie, c'est-à-dire par la pompe-jauge électrochimique Gen'Air. La teneur en humidité du gaz vecteur a été vérifiée à l'entrée de la chambre de diffraction à l'aide d'une sonde capacitive VAISALA.

Deux atmosphères dont la composition visée (teneurs H_2 et H_2O) est identique à celle proposée **Tableau 23** pour les essais de thermogravimétrie ont été considérées pour les expériences de diffraction des rayons X à haute température : $He + 5\% H_2 + z \text{ vpm } H_2O$ avec $z = \sim 20$ et ~ 200 .

Des échantillons pulvérulents de chaque teneur Pu ($y = 0,15 ; 0,28$ et $0,45$) ont été chauffés dans le diffractomètre jusqu'à 1773 K et cette température a été maintenue pendant 10 heures afin de s'assurer que le matériau atteint l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère qui l'entoure. Ensuite, la descente en température s'effectue par paliers tous les 100 K en veillant à chaque fois à l'établissement de l'équilibre entre l'oxyde mixte à la température donnée, avec l'atmosphère utilisée (**Figure 65**). Ainsi, la durée des paliers varie entre 5 et 10 heures en fonction de la composition du gaz vecteur utilisé.

Des diffractogrammes complets ont été enregistrés en vue de déterminer les paramètres de maille à chaque température et sous chaque atmosphère. Sur toute la gamme de température, et sous les atmosphères considérées, les oxydes mixtes étudiés restent monophasés lorsque l'équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse est atteint (**Figure 65**).

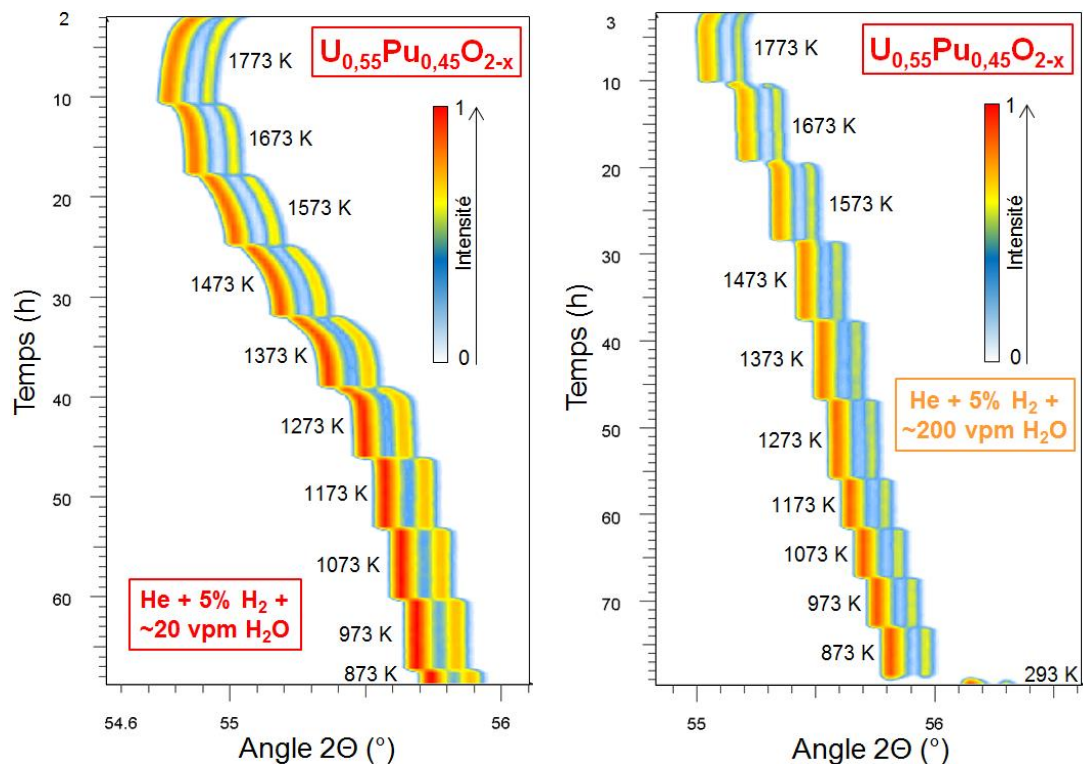


Figure 65. Cartographie iso-intensité de la raie (311) de la structure fluorine d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ au cours du refroidissement sous He + 5% H_2 + z vpm H_2O (z = ~20 et ~200).

Les résultats des affinements Pawley des diffractogrammes sont présentés dans le **Tableau 25** et comparés à la recommandation de Martin [Mar88] pour la dilatation des composés stœchiométriques $U_{1-y}Pu_yO_2$ donnée pour toute teneur Pu et prenant en compte la formation de défauts de Schottky à haute température. A noter que la dilatation thermique du composé $U_{1-y}Pu_yO_{2,000}$ recommandée par Martin ne correspond pas à une droite mais à un polynôme d'ordre 3 par rapport à la température [Mar88].

Tableau 25. Paramètres de maille d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ et recommandation de Martin [Mar88].

Température (K)	Paramètre de maille d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ mesuré (Å) sous He + 5% H_2 + z vpm H_2O				Recommandation de Martin pour $U_{1-y}Pu_yO_{2,000}$ (Å)		
	z = ~20			z = ~200	y = 0,15	y = 0,28	y = 0,45
	y = 0,15	y = 0,28	y = 0,45	y = 0,45			
1773	5,553(1)	5,577(1)	5,572(1)	5,543(1)	5,550	5,540	5,527
1673	5,542(1)	5,567(1)	5,560(1)	5,528(1)	5,542	5,532	5,519
1573	5,532(1)	5,551(1)	5,546(1)	5,517(1)	5,535	5,525	5,512
1473	5,524(1)	5,536(1)	5,528(1)	5,504(1)	5,528	5,518	5,505
1373	5,518(1)	5,522(1)	5,509(1)	5,497(1)	5,521	5,511	5,498
1273	5,512(1)	5,510(1)	5,495(1)	5,491(1)	5,515	5,505	5,492
1173	5,506(1)	5,504(1)	5,487(1)	5,491(1)	5,508	5,499	5,486
1073	5,501(1)	5,495(1)	5,479(1)	5,487(1)	5,503	5,493	5,480
973	5,495(1)	5,488(1)	5,477(1)	5,475(1)	5,497	5,487	5,474
873	5,490(1)	5,483(1)	5,468(1)	5,468(1)	5,491	5,481	5,468
293	5,458(1)	5,449(1)	5,436(1)	5,439(1)	5,458	5,449	5,436

On observe que pour les trois teneurs en plutonium, le paramètre de maille de la phase constitutive des oxydes mixtes décroît au cours du refroidissement. Cette diminution de la valeur du paramètre de maille traduit à la fois la contraction du réseau cristallin et l'oxydation du matériau se produisant au cours de la descente en température. Afin de pouvoir décorréliser ces deux effets, les paramètres de maille expérimentaux ont été reportés en fonction de la température pour chaque teneur Pu considérée de même que la recommandation de Martin et qu'une proposition de loi linéaire de dilatation thermique obtenue par régression linéaire des points expérimentaux à basse température (**Figure 66**). En effet, les points à basse température correspondent à un écart à la stœchiométrie de l'oxyde mixte non mesurable.

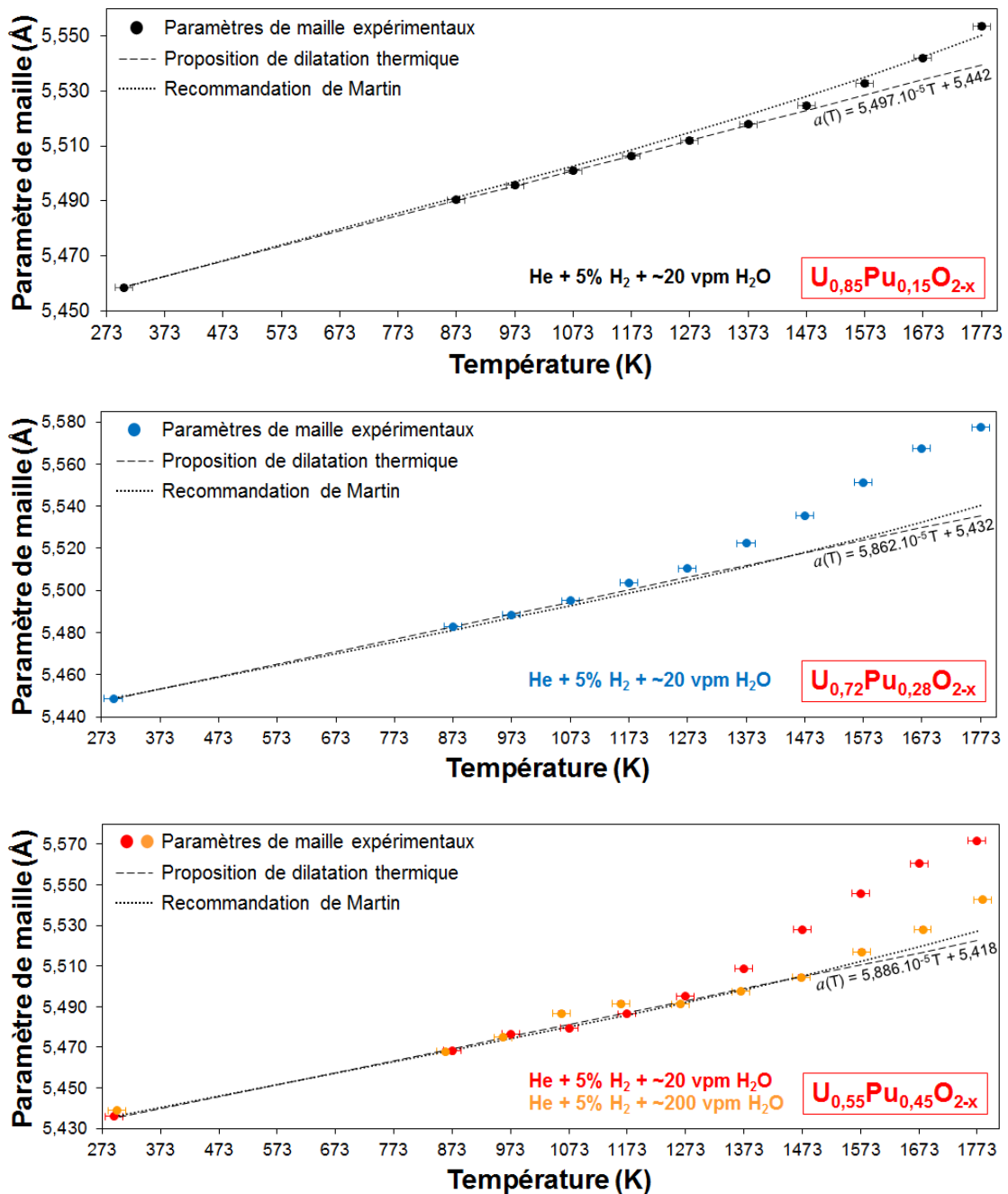


Figure 66. Variation du paramètre de maille d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ en fonction de la température sous He +5% H₂ + z vpm H₂O.

A basse température, notre proposition de loi linéaire de dilatation thermique pour $U_{1-y}Pu_yO_2$ présente une excellente correspondance avec la recommandation de Martin et semble pratiquement indépendante de la teneur Pu. En effet, les pentes des droites ainsi reportées sur la **Figure 66**, sont très similaires pour les trois teneurs Pu étudiées. Ce résultat confirme les observations de Martin qui propose un coefficient de dilatation thermique identique pour toute composition stœchiométrique comprise entre UO_2 et PuO_2 [Mar88].

Les paramètres de maille expérimentaux de l'oxyde mixte $U_{0,85}Pu_{0,15}O_{2-x}$ présentent une bonne correspondance avec la recommandation de Martin. L'écart à la stœchiométrie de ce composé peut ainsi être considéré négligeable vis-à-vis de ses effets sur le paramètre de maille, d'après la DRX, sur toute la gamme de température et sous l'atmosphère considérée.

Deux zones peuvent être discernées pour les oxydes mixtes $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$:

- **$T \geq \sim 1300$ K** : les paramètres de maille dévient de la recommandation de dilatation thermique proposée par Martin pour $U_{1-y}Pu_yO_2$ traduisant la formation de défauts cristallins associés à la réduction du composé analysé. En effet, dans ces conditions, l'écart à la stœchiométrie augmente avec la température (**chapitre III - Figure 37**) par la formation de lacunes d'oxygène au sein du réseau cristallin.
- **$T \leq \sim 1300$ K** : l'écart à la stœchiométrie devient négligeable et la recommandation de Martin suffit, à elle seule, à rendre compte de l'alignement des points expérimentaux. La régression linéaire qui passe par ces points correspond à la dilatation thermique du composé stœchiométrique $U_{1-y}Pu_yO_2$.

Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus sous les deux atmosphères pour l'oxyde mixte $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ montre que le mélange gazeux le moins réducteur ($He + 5\% H_2 + \sim 200$ vpm H_2O) conduit à des paramètres de maille plus proches de la composition stœchiométrique que le mélange de gaz avec ~ 20 vpm H_2O . Ce résultat est en accord avec la théorie (**chapitre III - Figure 30**) pour ce type d'atmosphère.

Une récente étude menée au laboratoire par Strach [Str15] a permis de corréler le paramètre de maille, la température et l'écart à la stœchiométrie pour $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ sur la base des résultats expérimentaux de Markin [Mar67] obtenus à l'équilibre thermodynamique pour $U_{0,58}Pu_{0,42}O_{2-x}$ (**Figure 67**). Les résultats de Truphémus [Tru13-2] enregistrés pour $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ hors équilibre thermodynamique sont également représentés sur cette figure. Markin a proposé un protocole expérimental consistant à sceller l'échantillon étudié dans une ampoule dans laquelle un gaz possédant une quantité d'oxygène connue est emprisonné. L'ampoule est ensuite chauffée dans le diffractomètre haute température et les diffractogrammes sont enregistrés sur le matériau ainsi encapsulé. Ce dispositif permet de fixer de façon certaine le rapport O/M « global » du solide tout au long de l'expérience. Ainsi, les données de Markin sont utilisées en tant que référence pour cette étude. A l'instar des résultats du **chapitre III – section II.2.**, on considère que les compositions $U_{0,58}Pu_{0,42}O_{2-x}$ et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ sont proches et donc

comparables entre elles et les valeurs d'écart à la stœchiométrie ainsi calculées sont proposées dans le **Tableau 26**.

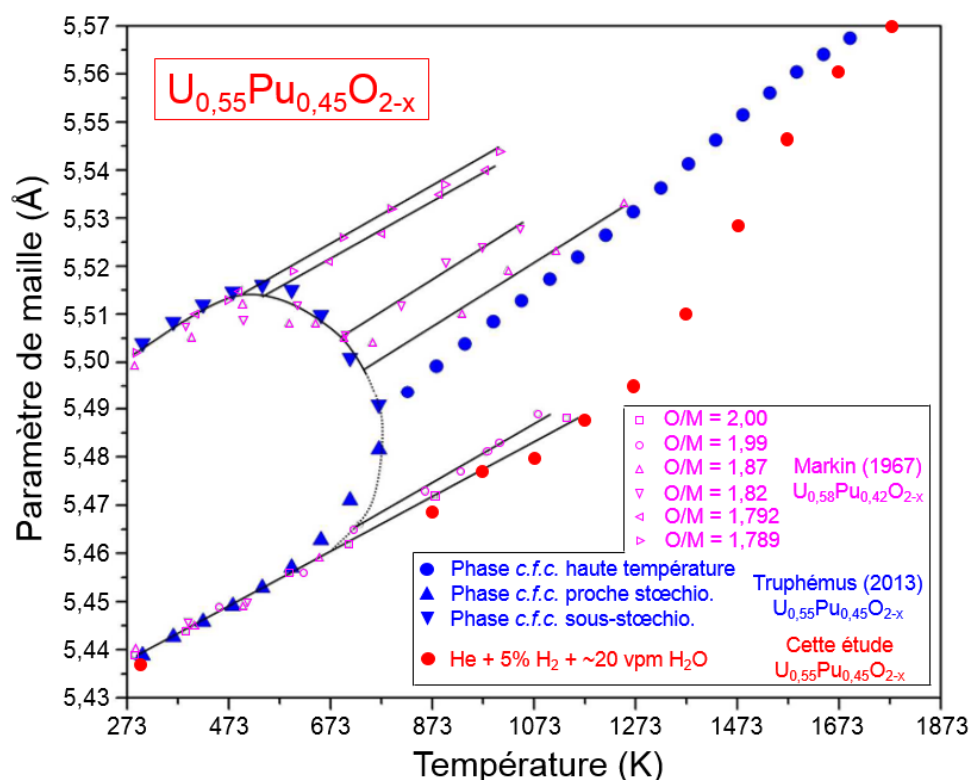


Figure 67. Variation expérimentale du paramètre de maille d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ en fonction de la température et comparée aux valeurs de Markin [Mar67] pour différents rapports O/M dans $U_{0,58}Pu_{0,42}O_{2-x}$.

Tableau 26. Ecart à la stœchiométrie « x » d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ calculé en fonction de la température à partir des données de [Mar67].

Température (K)	Paramètre de maille (Å)	« x » calculé
1773	5,572(1)	0,165(5)
1673	5,560(1)	0,145(5)
1573	5,546(1)	0,115(5)
1473	5,528(1)	0,073(5)
1373	5,509(1)	0,027(5)
1273	5,495(1)	0
1173	5,487(1)	0
1073	5,479(1)	0
973	5,477(1)	0
873	5,468(1)	0
293	5,436(1)	0

La **Figure 68** représente un diagramme rapport O/M-T obtenu à l'aide de calculs ThermoCalc + TAF-ID mettant en œuvre la base TAF-ID. Les valeurs de O/M de l'échantillon $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ (de teneur

comparable à celle de Markin $y = 0,42$) traité sous $\text{He} + 5\% \text{H}_2 + \sim 20 \text{ vpm H}_2\text{O}$, reportées pour chaque température étudiée, présentent une excellente correspondance avec le calcul et permettent de valider deux points :

- La composition effective de l'atmosphère est proche de celle visée.
- L'équilibre thermodynamique entre l'échantillon et l'atmosphère est atteint à chaque température.

La lacune de miscibilité calculée pour $y = 0,45$ est également reportée sur cette figure. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint entre l'échantillon et l'atmosphère considérée, même lorsqu'elle est hautement réductrice comme dans le cas présent avec $\text{He} + 5\% \text{H}_2 + \sim 20 \text{ vpm H}_2\text{O}$, le calcul prévoit l'obtention d'un matériau monophasé à basse température. En effet, l'évolution de la courbe (pointillée) relative au rapport O/M de l'oxyde $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$, calculée lorsque le solide est à l'équilibre avec le mélange gazeux $\text{He} + 5\% \text{H}_2 + \sim 20 \text{ vpm H}_2\text{O}$, contourne la lacune de miscibilité modélisée. Ce calcul est confirmé par les résultats issus de l'analyse des diffractogrammes proposée **Figure 65**.

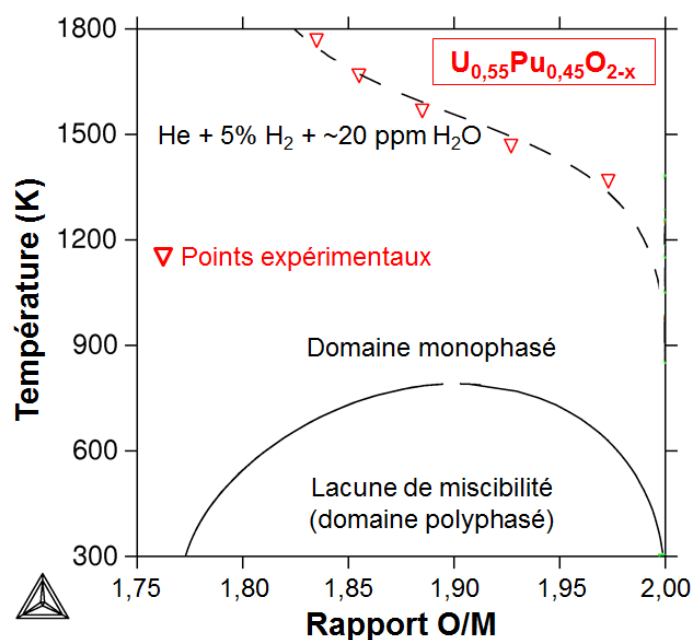


Figure 68. Variation du rapport O/M d' $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$ dérivé des valeurs de paramètres de maille expérimentaux en fonction de la température sous $\text{He} + 5\% \text{H}_2 + \sim 20 \text{ ppm H}_2\text{O}$. Comparaison par rapport aux courbes calculées [Str15].

La méthode de détermination de l'écart à la stœchiométrie « x » de chaque phase à partir de données de diffraction des rayons X est présentée aux **Annexes 8 à 12**.

I.3 Comparaison des résultats d'ATG et de DRX-HT

La comparaison des valeurs de O/M issues des analyses de thermogravimétrie et de DRX-HT révèlent, pour une teneur en plutonium $y = 0,45$ et une atmosphère fixée ($\text{Ar/He} + 5\% \text{H}_2 + 20 \text{ vpm H}_2\text{O}$), des incohérences notables (**Tableau 24** et **Tableau 26**). Plus particulièrement, tel que le souligne la **Figure 69**, les valeurs du rapport O/M mesurées par thermogravimétrie sont nettement supérieures à

celles déterminées par DRX, ou à celles calculées avec ThermoCalc à partir de la base de données TAF-ID.

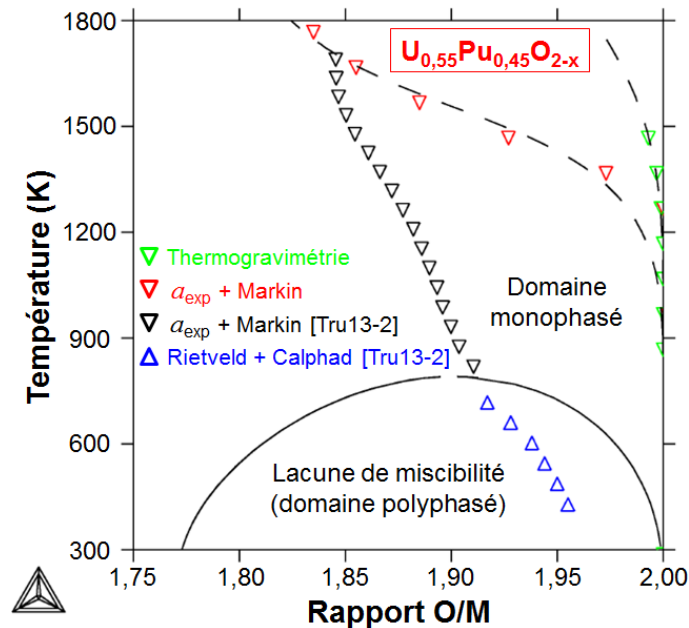


Figure 69. Comparaison des résultats de DRX-HT à ceux de thermogravimétrie pour $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ sous Ar/He + 5% H_2 + ~20 vpm H_2O (ThermoCalc + TAF-ID) [Str15].

Pour la teneur Pu $y = 0,45$, l'incohérence des résultats de thermogravimétrie par rapport aux deux autres teneurs Pu (discutée au **chapitre IV – section I.1**) et l'absence d'adéquation entre les résultats obtenus par DRX et ceux issus des calculs thermodynamiques mettent en évidence un biais dans l'analyse thermogravimétrique pour cet échantillon. Cette erreur d'analyse ne semble pas pouvoir être attribuée à la mesure elle-même en raison de variations de masse significatives, de la répétabilité des analyses et des durées respectées pour garantir l'établissement de l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, suite aux expériences menées sur les composés avec $y = 0,15$ et $0,28$, un défaut d'étanchéité sur l'appareillage utilisé au cours de ce travail semble très probable compte tenu de pannes successives ayant conduit à la fragilisation des joints lors des opérations de démontage et remontage de la thermobalance. Sur la base de cette hypothèse, à partir des calculs thermodynamiques (ThermoCalc + TAF-ID) et des valeurs de rapport O/M obtenues par thermogravimétrie sur le composé $y = 0,45$, la teneur en humidité réelle au cours de cette expérience serait estimée à ~800 vpm pour une atmosphère Ar + 5% H_2 , valeur très éloignée de la teneur escomptée (~20 vpm).

La comparaison des résultats relatifs aux composés $y = 0,28$ et $y = 0,45$ conforte l'hypothèse d'une non-maîtrise de la teneur en humidité du gaz vecteur pour $y = 0,45$ avec, contrairement à ce qui était attendu, l'obtention de rapports O/M plus élevés pour $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ par rapport à $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ dans des conditions d'atmosphère supposées identiques : $z = 20$ vpm (**Tableau 24**). Par ailleurs, sur la base des résultats de thermogravimétrie pour $y = 0,28$, les valeurs de O/M mesurées conduisent à une teneur en humidité dans Ar + 5% H_2 environ égale à 200 vpm (à la place de ~20 vpm), valeur moins élevée que celle estimée pour les expériences relatives au composé avec $y = 0,45$. En d'autres termes, le défaut d'étanchéité semble s'être accentué entre ces deux analyses, observation en accord avec les pannes ayant eu lieu à cette période.

II. AUTODIFFUSION DE L'OXYGENE DANS $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$

Les propriétés de transport atomique dans les oxydes mixtes d'uranium et plutonium ont d'importantes répercussions sur le comportement du combustible nucléaire. La redistribution de l'oxygène est, par exemple, responsable des interactions pastille/gaine et de la redistribution des actinides sous irradiation. De nombreuses propriétés essentielles, telle que la conductivité thermique par exemple, sont également intimement liées à la teneur locale en oxygène [Bea92,Dur00].

L'autodiffusion de l'oxygène est, au même titre que l'écart à la stœchiométrie, la conductivité électrique et la diffusion chimique, une propriété sensible au type des défauts ponctuels majoritaires. Des études de détermination de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène sont présentées dans la littérature dans UO_2 [Gar10,Dor11,Dor67,Mat87,Con72] mais très peu dans PuO_2 [Dea73,Bay83] et à notre connaissance, aucune étude relative à la mesure de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans $U_{1-y}Pu_yO_2$ n'est disponible. Seuls quelques travaux se sont attachés à contrôler et enregistrer pO_2 [Gar10,Dor11]. Les dispersions existantes entre les valeurs proposées de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_2 et PuO_2 sont par ailleurs très probablement liées à un manque de contrôle de la pression d'oxygène pO_2 et à la présence d'impuretés dans les matériaux étudiés. Seuls quelques travaux se sont attaché à contrôler et enregistrer pO_2 [Gar10,Dor11].

En plus d'apporter des informations fondamentales à l'établissement d'un modèle thermocinétique, il a été montré dans UO_2 qu'étudier les propriétés de transport atomique en fonction de pO_2 est un moyen d'identifier les populations de défauts responsables des phénomènes de diffusion [Gar10,Dor11]. Par exemple, dans ce matériau au voisinage de la stœchiométrie, les atomes d'oxygène en position interstitielle régissent les mécanismes d'autodiffusion.

Au cours de cette étude, des expériences spécifiques d'échange isotopique $^{16}O - ^{18}O$ ont été effectuées dans le four d'oxydation ménagée du LEFCA et les profils de diffusion d' ^{18}O ont été étudiés par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) au Laboratoire d'Examens des Combustibles Actifs (LECA) du CEA Cadarache en vue de déterminer les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans $U_{1-y}Pu_yO_2$. Pour des raisons de disponibilité de cet instrument, seul l'oxyde mixte $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$ a été sélectionné car il correspond à une composition intermédiaire entre les pôles purs UO_2 et PuO_2 dont des valeurs de coefficient d'autodiffusion de l'oxygène sont déjà proposées dans la littérature (**chapitre I – section V.3.**).

II.1 Protocole de préparation des échantillons – expériences d'autodiffusion

Afin de réaliser l'étude d'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium, les échantillons considérés ont fait l'objet d'une attention toute particulière lors de leur préparation. Celle-ci s'est déroulée en deux temps.

II.1.1 Mise à l'équilibre des échantillons sous Ar + 5% H₂ + z vpm H₂¹⁶O

Dans un premier temps, des échantillons U_{0,55}Pu_{0,45}O₂ (disques h ≈ 2-3 mm et Ø ≈ 6 mm) élaborés dans les conditions présentées au **chapitre II - partie II.5.** sans recuit de réduction (soit présentant un rapport O/M = 2,000) ont été équilibrés à 1073 K et 1273 K pendant 60 heures sous une atmosphère composée d'Ar + 5% H₂ + z vpm H₂¹⁶O garantissant l'obtention d'un rapport O/M égal à 2,000(1) et instaurant ainsi un régime de défauts (lacunaires ou interstitiels) caractéristique de la pression partielle d'oxygène employée.

La teneur en humidité du gaz vecteur a été réglée par des débitmètres et mesurée, à température ambiante, par une sonde capacitive VAISALA. En parallèle, la pression partielle d'oxygène a été mesurée *in situ* par la sonde zircone SETNAG placée dans le four d'oxydation ménagée en quartz (**chapitre II – section III.1.**).

Les conditions thermodynamiques dans lesquelles ont été préparés les disques lors des recuits d'équilibrage sont présentées **Tableau 27.** Les pressions partielles d'oxygène d'équilibre mesurées *in situ* sont encadrées en noir et la teneur en humidité du gaz a été choisie afin d'avoir au moins, à une température donnée, une décade d'écart sur les valeurs de pO₂ tout en conservant un écart à la stoechiométrie non mesurable dans le composé U_{0,55}Pu_{0,45}O₂.

Tableau 27. Conditions thermodynamiques et temps de mise à l'équilibre des échantillons U_{0,55}Pu_{0,45}O₂ sous atmosphère chargée en ¹⁶O.

		Atmosphère		
		Ar + 5% H ₂ + z vpm H ₂ ¹⁶ O		
		z = ~1500	z = ~4500	z = ~15000
Température (K)	1073	5.10 ⁻²² bar ~60 h	2.10 ⁻²⁰ bar ~60 h	3.10 ⁻¹⁹ bar ~60 h
	1273	1.10 ⁻¹⁷ bar ~60 h	1.10 ⁻¹⁶ bar ~60 h	1.10 ⁻¹⁵ bar ~60 h

II.1.2 Recuits de diffusion sous Ar + 5% H₂ + z vpm H₂¹⁸O

Afin de déterminer les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans U_{0,55}Pu_{0,45}O₂, un traceur O*, ici l'isotope 18 de l'oxygène, a été introduit (en substitution d'¹⁶O) dans le gaz en contact avec les disques d'oxyde mixte U_{0,55}Pu_{0,45}O₂ dans l'optique de suivre le parcours de cet isotope au sein des échantillons. Sur la base des travaux présentés dans la littérature, il a été supposé que l'effet de la différence de masse entre ¹⁶O et ¹⁸O sur les phénomènes de diffusion est négligeable (en comparaison aux isotopes de l'hydrogène par exemple).

L'échange isotopique a été réalisé par une réaction solide/gaz en chargeant le gaz vecteur Ar + 5% H₂ en ¹⁸O par bullage dans de l'eau marquée (CORTECNET – H₂¹⁸O/H₂O_{total} ≥ 98%).

Les temps de diffusion à une température donnée ont été compris entre 30 et 60 heures suivant les conditions thermodynamiques (**Tableau 28**). Suite à l'analyse SIMS des premiers échantillons (1073 et 1273 K sous Ar + 5% H₂ + ~1500 vpm H₂O), les durées de recuit ont été ajustées afin d'optimiser les profondeurs de diffusion de l'oxygène marqué au sein du matériau. Les conditions thermodynamiques mises en œuvre pour ce recuit sont identiques à celles du traitement thermique de « mise à l'équilibre ».

Tableau 28. Conditions thermodynamiques et temps de recuit de diffusion d'¹⁸O dans U_{0,55}Pu_{0,45}O₂.

		Atmosphère		
		Ar + 5% H ₂ + z vpm H ₂ ¹⁸ O		
		z = ~1500	z = ~4500	z = ~15000
Température (K)	1073	5.10 ⁻²² bar ~49 h	2.10 ⁻²⁰ bar ~60 h	3.10 ⁻¹⁹ bar ~46 h
	1273	1.10 ⁻¹⁷ bar ~50 h	1.10 ⁻¹⁶ bar ~30 h	1.10 ⁻¹⁵ bar ~50 h

II.2 Analyse des profils d'¹⁸O par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) est une technique de caractérisation basée sur le bombardement d'un échantillon par des ions primaires (ex : O₂⁺, O⁺, Cs⁺, Ar⁺ ou encore Ga⁺). Une partie des atomes éjectés, constitutifs de l'échantillon, est ionisée puis accélérée vers le spectromètre de masse. Dans la présente étude, une source césium est utilisée et les ions analysés sont ceux de l'oxygène (isotopes 16 et 18). Le faisceau focalisé d'ions Cs⁺ est accéléré à 10 kV et un courant de faisceau très faible (> 1 pA) est utilisé pour pulvériser l'échantillon. Les ions secondaires sont collectés par un champ d'extraction de -5 kV. L'erreur de déplacement du faisceau d'ions primaires est estimée inférieure à 1 µm. L'instrument mis en œuvre correspond à un SIMS CAMECA IMS 6f installé en cellule blindée au LECA.

II.2.1 Méthodes de mesure

Les deux méthodes conventionnelles d'analyse d'échantillons par la méthode SIMS, afin de déterminer des coefficients de diffusion d'un isotope dans les matériaux, sont les suivantes :

- Le mode « **profil en profondeur** » consiste à sonder une zone donnée de l'échantillon en fonction du temps de pulvérisation. Cette méthode est dédiée aux mesures sur de faibles distances ($10^{-9} \text{ m} \leq d \leq 10^{-6} \text{ m}$). Un balayage et une fenêtre larges sont utilisés pour éviter les effets de bord et la profondeur effective du cratère est ensuite déterminée à l'aide d'un microscope confocal à champ étendu. Un schéma de principe est donné **Figure 70 (a)** avec X* l'isotope tracé dans l'échantillon.

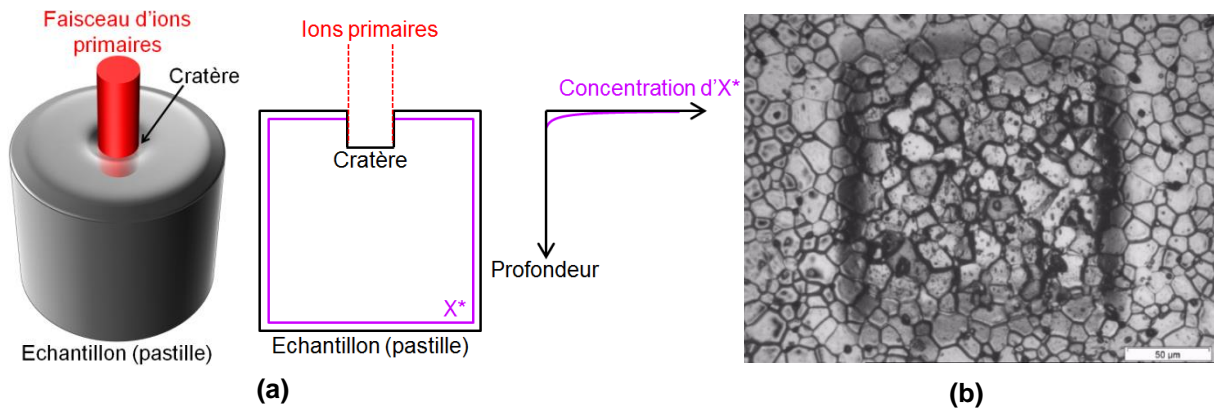


Figure 70. (a) Schéma descriptif de la méthode de mesure SIMS dite « profil en profondeur » et **(b)** exemple de cratère obtenu dans $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$ [Noy12].

- Le mode « **sur la tranche** » consiste à effectuer des pointés à intervalles réguliers à la surface de l'échantillon poli de sa périphérie jusqu'à son cœur (**Figure 71**). Cette méthode est préconisée pour analyser des distances importantes (à partir de la dizaine de microns). Il n'est pas nécessaire, dans ce cas, de déterminer la profondeur des cratères car les tirs (pointés) ne sont pas réalisés suivant l'axe orthonormal à la surface de l'échantillon (profil en profondeur) mais dans son plan, la relation temps de pulvérisation/profondeur de cratère n'est pas une donnée indispensable pour la mesure.

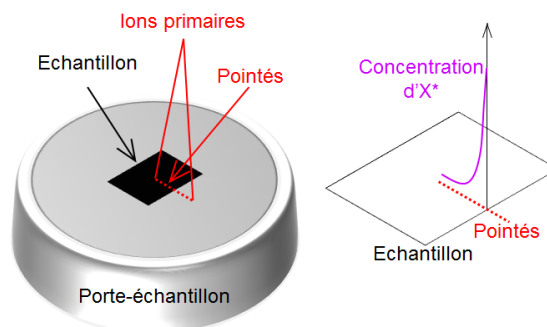


Figure 71. Schéma descriptif de la méthode de mesure SIMS dite « sur la tranche ».

La diffusion attendue de l'oxygène (^{18}O) étant significative (dizaines de microns) dans les conditions de recuit appliquées aux échantillons, la méthode d'analyse dite « sur la tranche » a été choisie. En effet, une analyse selon le mode « profil en profondeur » nécessiterait de pulvériser l'échantillon sur une très longue durée et ainsi de créer un cratère trop profond pour éviter les effets de bord. Ces effets de bord engendrent d'importantes incertitudes sur la quantification du rapport des isotopes étudiés.

II.2.2 Préparation des échantillons pour l'analyse SIMS

Les échantillons (disques) sont placés suivant leur première génératrice et déposés sur un adhésif métallique. Le porte-échantillon (bague) est ensuite positionné de telle sorte que les échantillons soient situés au centre de celui-ci (étape notée 1 sur la **Figure 72 (a)**). Du métal de Wood (50% Bi, 27% Pb, 13% Sn, 10% Cd) est porté à la fusion ($T_f \approx 340$ K) sur un épi-radiateur puis coulé dans la bague afin d'enrober les échantillons préalablement repérés (étape 2 en **Figure 72 (a)**). L'ensemble est ensuite

poli à l'aide de disques de carbure de silicium (de 600 à 1200 mesh) jusqu'à atteindre approximativement le plan équatorial des pastilles soit environ 3 mm (**Figure 72 (b)**). Pour la finition miroir, un feutre est utilisé et aspergé de suspensions colloïdales de diamant de granulométrie dégressive allant de 6 µm jusqu'à 250 nm. Ce polissage a pour effet de mettre à nu le gradient de concentration en ^{18}O existant au cœur de l'échantillon.

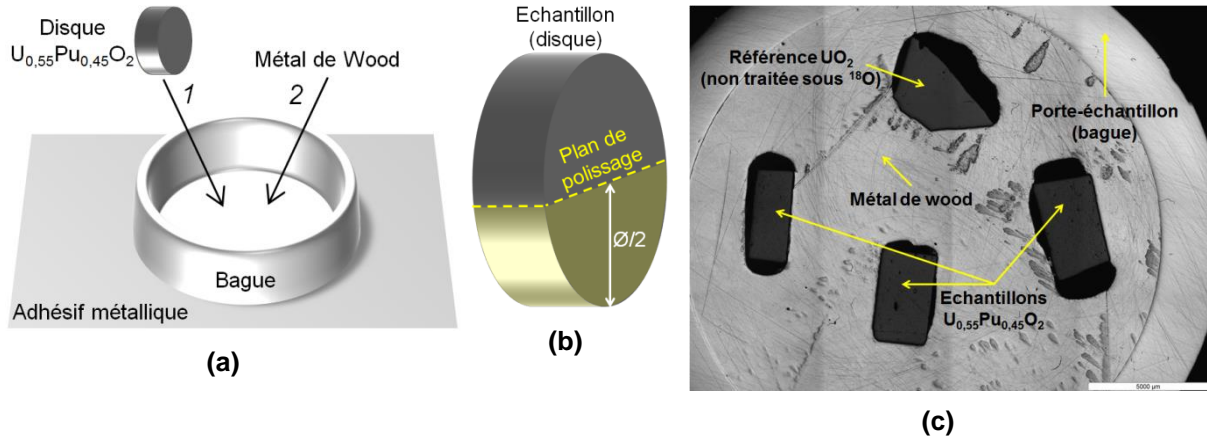


Figure 72. Schéma de (a) la préparation des échantillons, (b) du polissage d'un échantillon après enrobage et (c) d'une bague et d'échantillons (trois oxydes mixtes et une référence U^{16}O_2) enrobés dans le métal de wood.

Une fois cette préparation effectuée, les échantillons $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_2$ sont ensuite analysés par SIMS suivant la méthode dite « sur la tranche » présentée **Figure 71**.

II.2.3 Traitement des données

Au regard des profondeurs de pénétration de l'oxygène 18 lors d'un échange isotopique d'autodiffusion, le matériau étudié peut être considéré comme un milieu semi-infini. Ainsi, la solution de la seconde équation de Fick s'écrit selon la relation (46) pour le cas d'une concentration superficielle de l'espèce étudiée constante (diffusion dans un solide semi-infini) [Phi90] :

$$\frac{C_{O^*} - C_{O^*}^0}{C_{O^*}^s - C_{O^*}^0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp(hx + h^2Dt)\text{erfc}\left(\frac{x + 2hDt}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (46)$$

Avec :

C_{O^*} : concentration d' ^{18}O à l'instant t .

$C_{O^*}^0$: concentration d' ^{18}O à l'instant initial.

$C_{O^*}^s$: concentration d' ^{18}O à la surface de l'échantillon à l'instant t .

x : profondeur à l'instant t .

D : coefficient d'autodiffusion de l'oxygène.

$h = k/D$ avec k la constante cinétique d'attachement-détachement des atomes d'oxygène (isotopes 16 et 18) à l'interface solide/gaz.

En présence d'un gradient de concentration noté $\frac{\partial C}{\partial x}$, un flux de particules (molécules, atomes, ions, défauts ponctuels, électrons, trous, etc) noté J s'établit au sein du matériau [Phi90]. Ce flux est décrit par l'équation de Fick (47).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (47)$$

Lorsque l'on applique cette loi au flux d' ^{18}O (ou O^*), noté J_{O^*} , de l'atmosphère gazeuse vers le solide à travers l'interface solide/gaz, on obtient la relation (48) :

$$J_{\text{O}^*} = k(C_{\text{O}^*}^{\text{eq}} - C_{\text{O}^*}^{\text{S}}) = D \left(\frac{\partial C_{\text{O}^*}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (48)$$

Avec :

$C_{\text{O}^*}^{\text{eq}}$: concentration d' ^{18}O à l'équilibre thermodynamique.

Deux exemples de contrôle de la cinétique du processus, et donc de valeurs de h , sont présentés **Figure 73**.

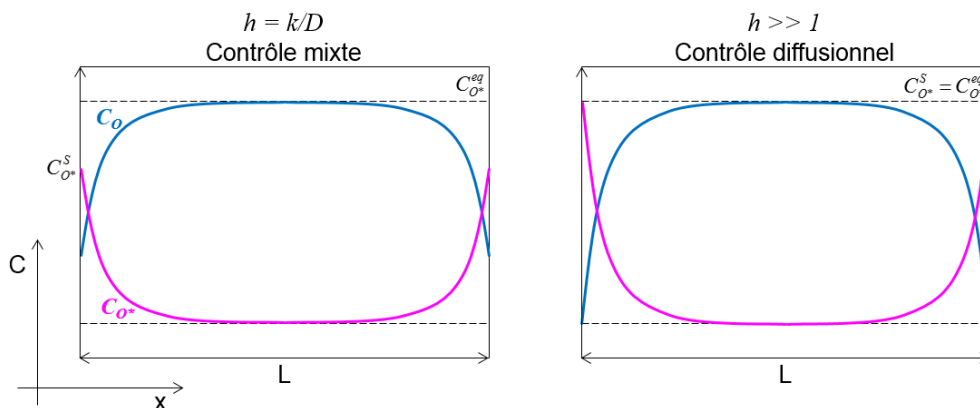


Figure 73. Contrôle mixte et contrôle diffusionnel.

II.3 Résultats expérimentaux

II.3.1 Cartographies isotopiques

Sur chaque échantillon, des cartographies isotopiques ont été réalisées afin de visualiser le parcours de diffusion d' ^{18}O (**Figure 74**). Les différentes cartographies révèlent un comportement de diffusion d' ^{18}O très différent en fonction, premièrement, de la température et, deuxièmement, de l'atmosphère (pression partielle d'oxygène) employée. En effet, dans tous les cas, le traceur a plus diffusé dans les disques traités à 1273 K que ceux à 1073 K. De plus, d'après une première interprétation visuelle pour une température donnée, l'échantillon équilibré sous la p_{O_2} la plus basse semble présenter une diffusion d' ^{18}O plus importante. Ainsi, pour des temps de recuit similaires (**Tableau 28**), les distances de diffusion d' ^{18}O semblent diminuer lorsque la teneur en eau du gaz vecteur, et donc p_{O_2} , augmente.

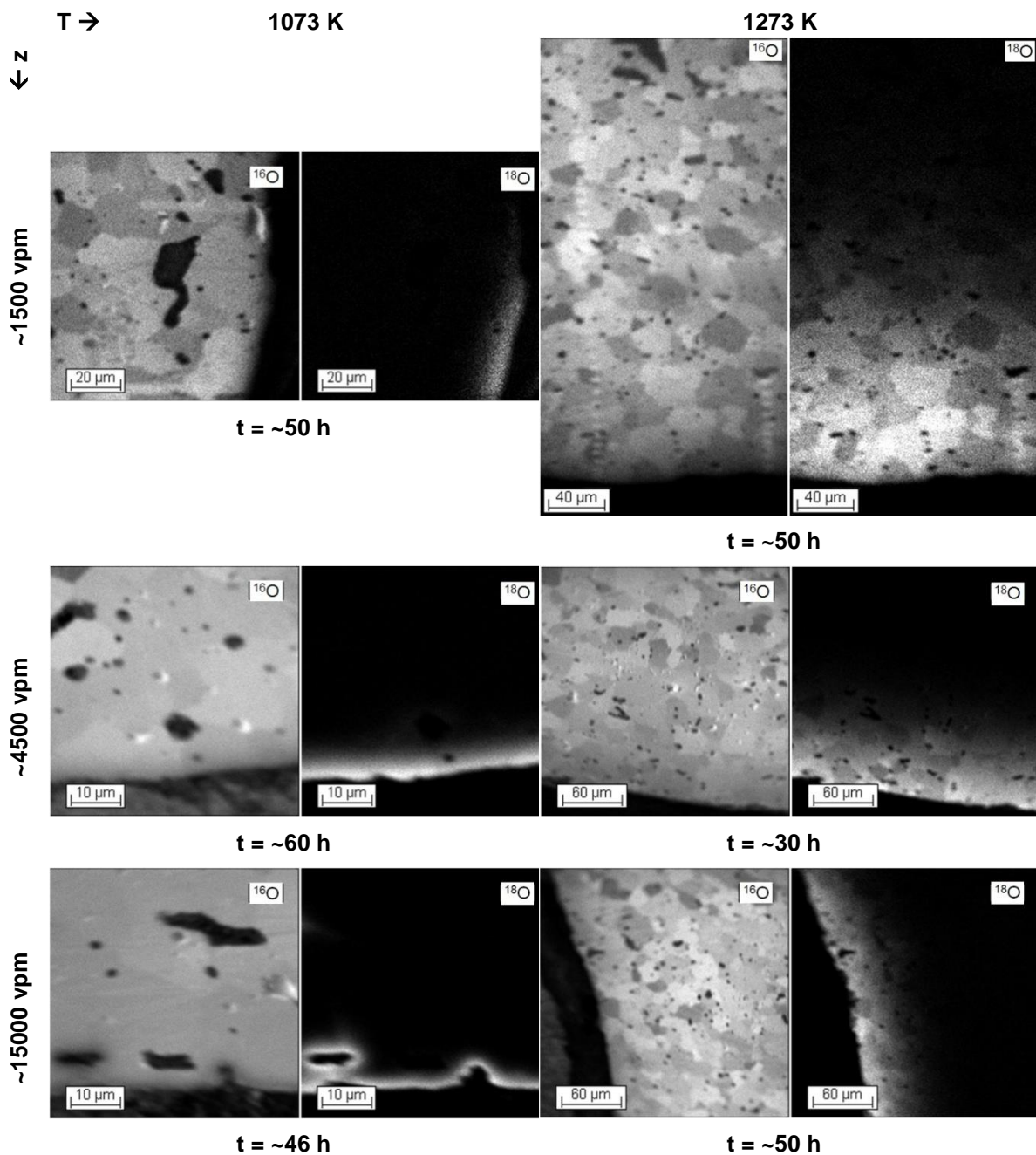


Figure 74. Images isotopiques (^{16}O et ^{18}O) des échantillons $U_{0.55}Pu_{0.45}O_2$ analysés par SIMS en fonction de la température et de la teneur en humidité du gaz $Ar + 5\% H_2 + z$ vpm H_2O (échelle linéaire de niveaux de gris).

Bien qu'une première estimation qualitative puisse être donnée par l'analyse de ces images, une analyse plus fine a été nécessaire dans l'optique de déterminer des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans $U_{0.55}Pu_{0.45}O_2$.

II.3.2 Exploitation des résultats expérimentaux

II.3.2.1 Robustesse du procédé de préparation des échantillons

La nécessité de maîtriser nos conditions opératoires a conduit à mettre en place un ensemble de vérifications et précautions afin de garantir la qualité des mesures réalisées par SIMS :

- Tout d'abord, chaque bague porte-échantillons a été pourvue d'une référence $U^{16}O_2$ non traitée sous ^{18}O afin de pouvoir vérifier le bon fonctionnement du SIMS lors des mesures [Gar10]. En effet, la quantité d' ^{18}O présente dans ces échantillons correspond à celle de l'air, soit à un rapport $^{18}O/(^{16}O+^{18}O)$ égal à $\sim 0,2\%$ [Gar10]. Avant et après chaque analyse, un pointé sur la référence UO_2 est réalisé afin de vérifier que la valeur théorique de ce rapport est systématiquement obtenue.
- Dans un second temps, une traversée complète du premier échantillon a été réalisée afin de s'assurer d'un échange isotopique équivalent sur les deux surfaces exposées (**Figure 75 (a)**). Les profils de diffusions sont apparus parfaitement symétriques par rapport aux deux surfaces d'échange, traduisant ainsi la réussite du procédé de diffusion d' ^{18}O quelle que soit la face analysée : directement exposée à l'atmosphère du four ou en contact avec la nacelle porte-échantillon.
- Dans un troisième temps, une seconde traversée a été réalisée parallèlement à la première (à une distance de $\sim 100 \mu m$) afin de s'assurer de l'homogénéité de la répartition d' ^{18}O . La superposition parfaite des rapports isotopiques $^{18}O/(^{16}O+^{18}O)$ obtenus pour les deux traversées (**Figure 75 (b)**) atteste du très bon déroulement de cette expérience de diffusion.

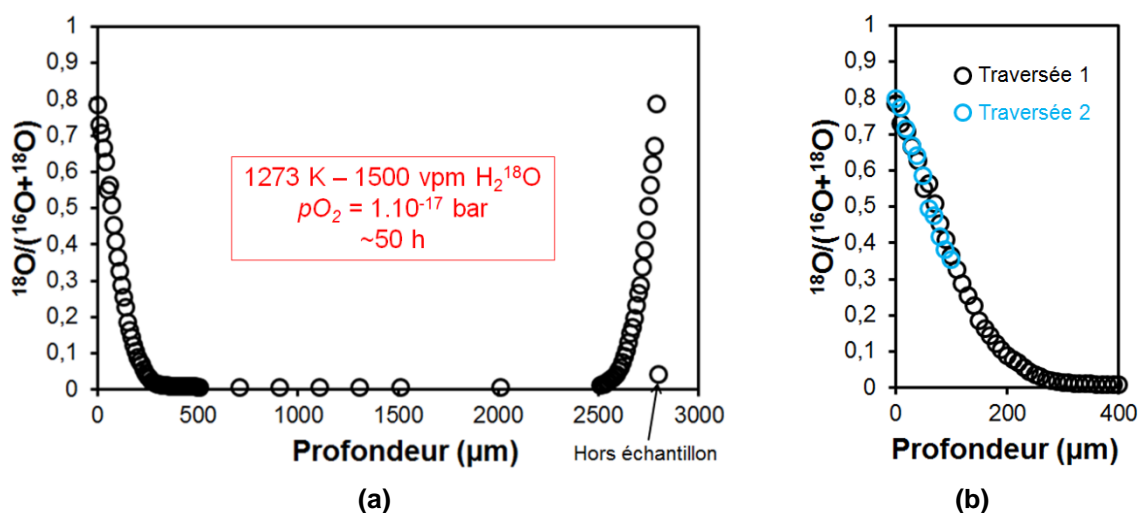


Figure 75. Echantillon traité à 1273 K sous Ar + 5% H_2 + ~ 1500 vpm $H_2^{18}O$ ($pO_2 = 1.10^{-17}$ bar) pendant 50 h : **(a)** traversée complète et **(b)** deux traversées parallèles. Les incertitudes de mesure sont inférieures à la taille des points.

- Enfin, dans l'optique de vérifier la robustesse du procédé d'échange isotopique, un second échantillon a été traité dans les mêmes conditions puis analysé par SIMS. De la même manière, deux profils parallèles de pointés ont été réalisés sur l'échantillon « doublon » puis comparés à ceux relatifs au premier échantillon (**Figure 76**). Ces expériences ont révélé que les résultats obtenus pour les deux disques d' $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$ sont proches confortant ainsi la robustesse du procédé de préparation des échantillons.

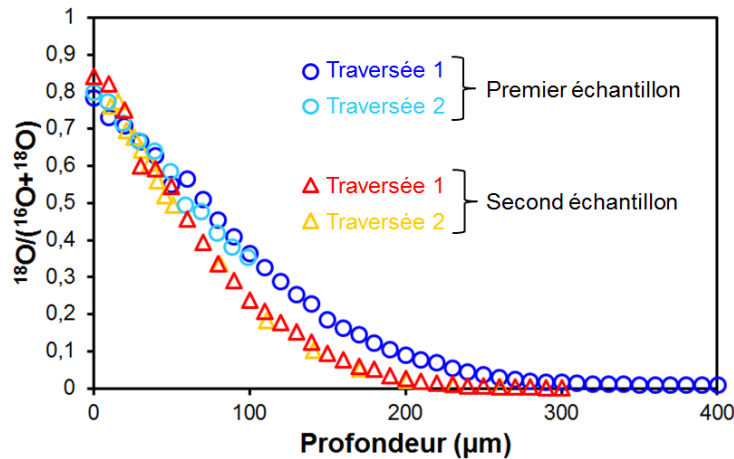


Figure 76. Comparaison des profils de diffusion d' ^{18}O dans deux échantillons traités dans les mêmes conditions (1273 K, Ar + 5% H_2 + ~ 1500 vpm H_2^{18}O , 50 h).

II.3.2.2 Résultats expérimentaux – coefficients d'autodiffusion de l'oxygène et constante cinétique

Après confirmation de la robustesse de l'expérience de diffusion et de la technique de mesure, l'analyse isotopique des échantillons a été effectuée.

Malgré les temps de diffusion considérés, les distances de diffusion sont très faibles pour les échantillons recuits à 1073 K sous les trois $p\text{O}_2$ (**Figure 74**) et sont comprises entre ~ 5 et ~ 20 μm . A cette température, seul celui traité sous $p\text{O}_2 = 5.10^{-22}$ bar (~ 1500 vpm H_2O) présente une profondeur de diffusion proche de 20 μm (**Figure 77**) et a pu être caractérisé à l'aide de la méthode dite « sur la tranche ». Pour cette température, les résultats correspondants aux deux autres $p\text{O}_2$ (2.10^{-20} et 3.10^{-19} bar) ont en effet conduit à un nombre de points très limité (entre un et deux). Dans ces conditions, une caractérisation suivant le mode « **profil en profondeur** » serait plus adaptée pour l'obtention d'un profil de diffusion d' ^{18}O .

A 1273 K, les profondeurs de diffusion mesurées (entre ~ 60 et ~ 200 μm) permettent la détermination de profils de concentration de l'oxygène marqué avec un nombre conséquent de points telle que l'illustre la **Figure 78** qui reporte les rapports isotopiques $^{18}\text{O}/(^{16}\text{O}+^{18}\text{O})$ en fonction de la profondeur pour les trois atmosphères considérées à cette température. Les barres d'erreurs estimées sont également reportées sur les **Figure 77** et **Figure 78** mais sont peu visibles en raison de leur faible amplitude. Ces expériences confirment l'augmentation de la profondeur de diffusion d' ^{18}O observée à la **Figure 74** quand la $p\text{O}_2$ diminue pour une température fixée. Cette observation est en accord avec l'augmentation, aussi faible soit elle, de l'écart à la stœchiométrie « x » ($\Delta x < \sim 10^{-4}$) quand $p\text{O}_2$ diminue. Sur les **Figure 77** et **Figure 78**, les courbes « calculées » ont également été indiquées permettant la détermination des termes k et D de la relation (46). Ces courbes sont issues de la minimisation manuelle de l'écart du calcul avec les points expérimentaux. Les valeurs ainsi obtenues sont reportées dans le **Tableau 29**.

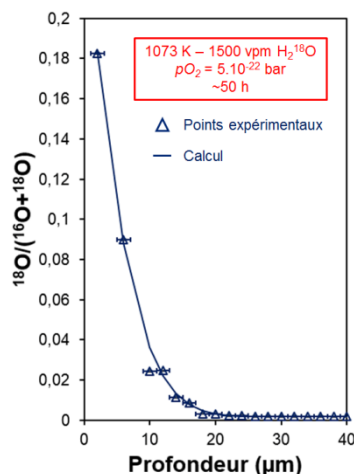


Figure 77. Profil de diffusion d' ^{18}O dans $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_2$ recuit pendant 50 heures à 1073 K sous Ar + 5% H_2 + ~1500 vpm H_2^{18}O ($p_{\text{O}_2} = 5.10^{-22}$ bar.).

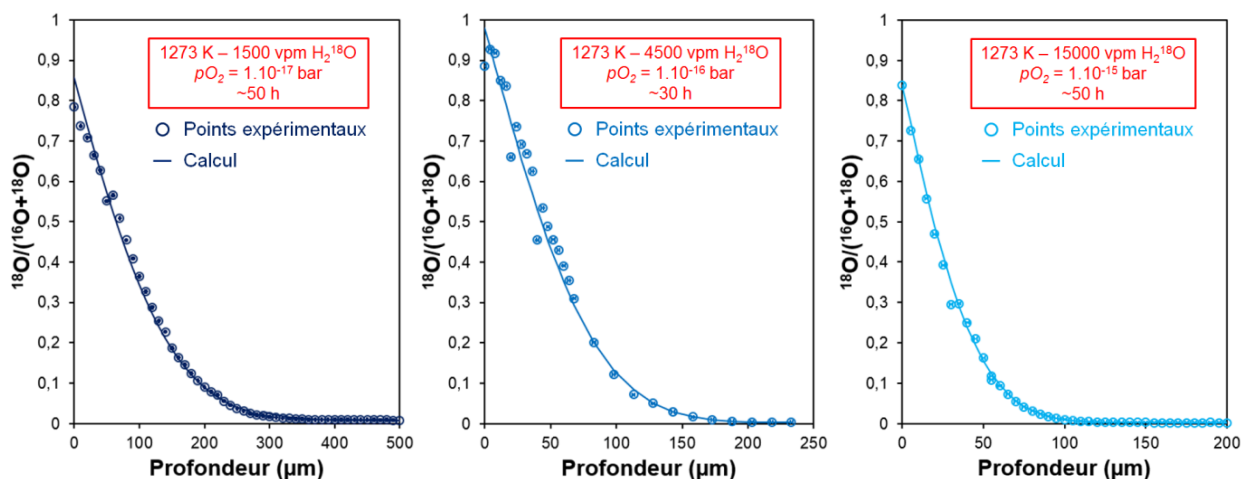


Figure 78. Profils de diffusion d' ^{18}O dans $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_2$ à 1273 K sous les trois atmosphères testées.

Tableau 29. Résultats des affinements des données SIMS pour $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_2$ (coefficient d'autodiffusion de l'oxygène D et constante cinétique k).

	1073 K 5.10 ⁻²² bar	1273 K 1.10 ⁻¹⁷ bar	1273 K 1.10 ⁻¹⁶ bar	1273 K 1.10 ⁻¹⁵ bar
k (m.s ⁻¹)	7,5(2).10 ⁻¹²	1,8(2).10 ⁻⁹	3,0(2).10 ⁻⁹	6,0(1).10 ⁻¹⁰
D (m ² .s ⁻¹)	1,5(2).10 ⁻¹⁶	3,7(2).10 ⁻¹⁴	2,0(2).10 ⁻¹⁴	4,5(2).10 ⁻¹⁵

II.3.2.3 Comparaison entre les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_2 , PuO_2 et $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_2$

Bien que les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_2 et PuO_2 disponibles dans la littérature (**chapitre I – section IV.3.2. – Figure 16**) soient donnés en fonction de l'écart à la stœchiométrie (ou rapport O/M), et non pas en fonction de la pression partielle d'oxygène, il reste néanmoins possible de comparer les points expérimentaux de cette étude à ceux publiés. Le **Tableau 30** montre que les valeurs de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_2$ issues de la présente étude à 1073 et

1273 K sont comprises entre celles d'UO₂ et de PuO₂ issues de la littérature pour les mêmes gammes de température.

Tableau 30. Coefficients d'autodiffusion de l'oxygène en fonction de la température dans UO₂, PuO₂ (Figure 79) et U_{0,55}Pu_{0,45}O₂ (Tableau 29).

	D (m ² .s ⁻¹)		
	UO ₂	PuO ₂	U _{0,55} Pu _{0,45} O ₂
1073 K	~7.10 ⁻¹⁸ - ~1.10 ⁻¹⁶	~2.10 ⁻¹⁶ - ~8.10 ⁻¹⁶	1,5(2).10 ⁻¹⁶
1273 K	~2.10 ⁻¹⁵ - ~9.10 ⁻¹⁵	~9.10 ⁻¹⁵ - ~2.10 ⁻¹³	4,5(2).10 ⁻¹⁵ – 3,7(2).10 ⁻¹⁴

La même observation peut être faite d'une façon générale si on compare nos points expérimentaux d'autodiffusion de l'oxygène dans U_{0,55}Pu_{0,45}O₂ avec l'ensemble des résultats expérimentaux issus de la littérature sur les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes purs UO₂ et PuO₂ stœchiométriques (O/M = 2,0) (Figure 79). On constate que les valeurs de D dans U_{0,55}Pu_{0,45}O₂ se situent entre celles des deux pôles purs UO₂ et PuO₂.

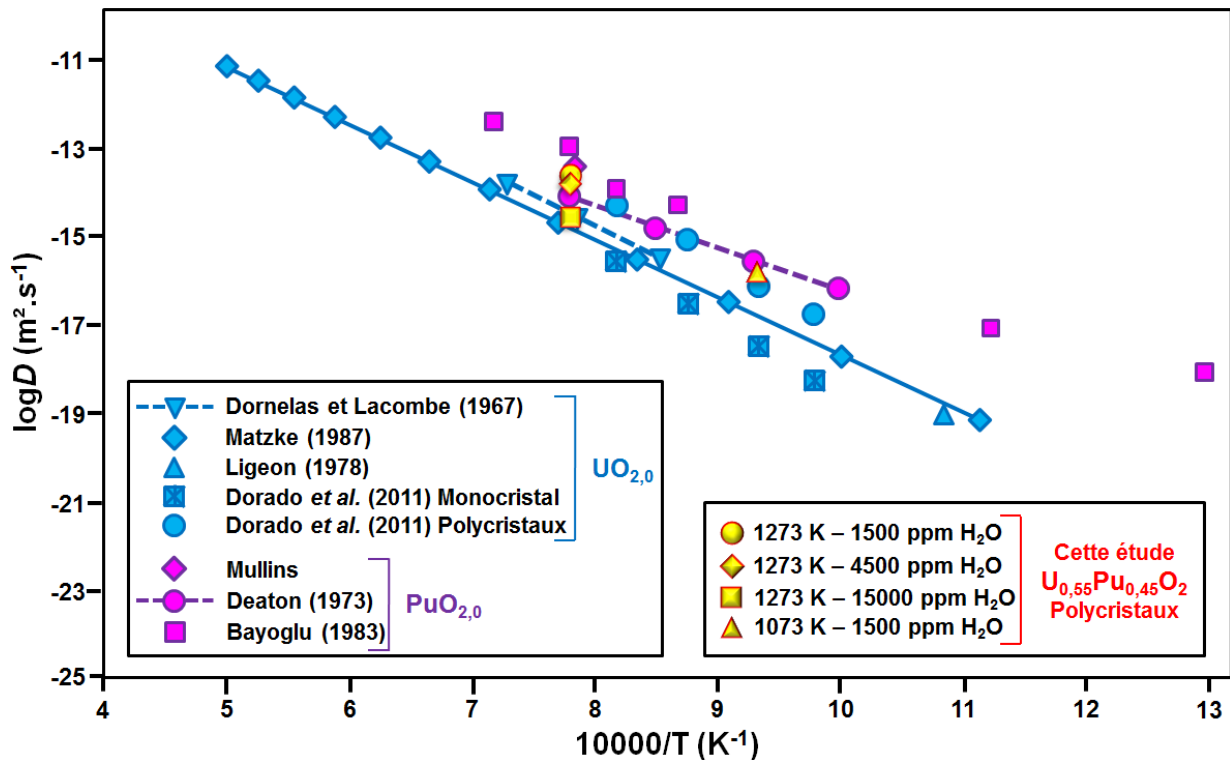


Figure 79. Coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans UO₂, PuO₂ et U_{0,55}Pu_{0,45}O₂ en fonction de la température.

II.3.2.4 Nature et charge du défaut majoritaire responsable des phénomènes de diffusion

Dans ce paragraphe, nous formulerons l'hypothèse que l'oxyde mixte est dans un **domaine intrinsèque**. Ainsi, les défauts présents au sein du matériau sont caractéristiques de celui-ci et responsables des phénomènes de diffusion dans les conditions thermodynamiques considérées.

En vue de connaître la nature et la charge du défaut majoritaire responsable des phénomènes de diffusion, les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène D ont été reportés en fonction la pression partielle d'oxygène pO_2 à température fixée, 1273 K (**Figure 80**). Bien que novatrices, ces données expérimentales nécessitent d'être complétées afin de décrire précisément les phénomènes de diffusion de l'oxygène dans les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium.

L'incertitude sur la mesure de la pression partielle d'oxygène a été estimée à 1/10 de la valeur visée.

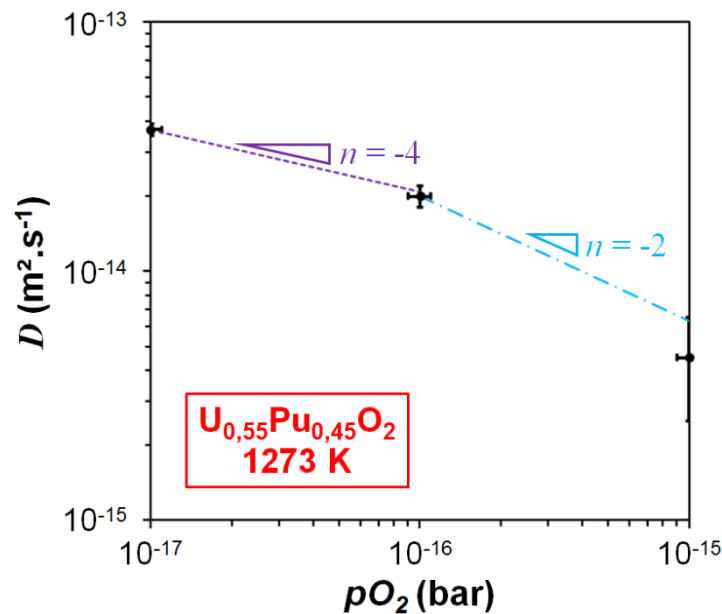


Figure 80. Coefficient d'autodiffusion de l'oxygène à 1273 K dans $U_{0,55}Pu_{0,45}O_2$ en fonction de pO_2 .

Pour interpréter les résultats présentés **Figure 80** en termes de défauts ponctuels majoritaires, il est nécessaire d'introduire certaines notions reliant le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène à la concentration du défaut régissant les phénomènes de diffusion (49) :

$$D \propto C_d \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right) \quad (49)$$

Avec :

C_d : concentration du défaut d'oxygène qui gouverne la diffusion.

ΔG_m : enthalpie libre de migration du défaut supposée indépendante de C_d . A une température donnée alors on a (50) :

$$D \propto C_d \quad (50)$$

A l'instar de l'équation (44), il est ainsi possible de montrer que selon la nature du défaut d'oxygène responsable des phénomènes de diffusion, on a (51) :

$$C_d \propto pO_2^{1/n} \quad (51)$$

Dans le cas présent, les données obtenues à 1273 K représentées en échelle logarithmique (**Figure 80**) semblent indiquer un changement de pente ($1/n$) au voisinage de $pO_2 \approx 10^{-16}$ bar, avec des valeurs successivement égales à -1/4 et -1/2 qui correspondraient respectivement à un régime de lacunes

d'oxygène chargées une et deux fois [Sør81]. Le détail des calculs de n correspondant à un solide MO_2 est présenté en **Annexe 12**.

Les valeurs de n évaluées à partir de cette étude restent à consolider avec des essais supplémentaires pour une même température. A ce jour, ces valeurs ne sont pas totalement en accord avec celles de la littérature qui émettent l'hypothèse d'une lacune doublement chargée pour tout écart à la stœchiométrie « x » [Gué11,Kat11-3]. Ces expériences de mesure de « x » en fonction de pression partielle d'oxygène ne sont cependant pas adaptées pour le domaine de $p\text{O}_2$ étudié. En effet, proche de la stœchiométrie, soit quand « x » tend vers 0, les variations du rapport O/M ne sont pas mesurables contrairement aux variations de coefficient d'autodiffusion de l'oxygène. Par la suite, il serait intéressant de déterminer des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène à d'autres températures en vue d'obtenir des valeurs d'énergie d'activation des défauts responsables des phénomènes de diffusion. Par ailleurs, ces études de détermination des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène pourraient à l'avenir être complétées par des mesures de conductivité électrique en température sous différentes atmosphères en vue de déterminer précisément la charge des défauts responsables des phénomènes de diffusion.

III. DIFFUSION CHIMIQUE DE L'OXYGENE DANS $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ - PERSPECTIVES

Dans l'optique de proposer une description complète des phénomènes de diffusion de l'oxygène dans les oxydes mixtes, et en raison du lien existant entre les coefficients d'autodiffusion et de diffusion chimique (interdiffusion) de l'oxygène, une étude complémentaire à celle de la détermination de D a été initiée dans ce travail.

La diffusion chimique de l'oxygène dans $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ régit son rapport O/M. Ainsi, la détermination des coefficients d'interdiffusion de l'oxygène est d'un intérêt majeur pour la maîtrise de la stœchiométrie d'un oxyde mixte d'uranium et de plutonium pendant l'étape de frittage.

Dans le cadre de ce travail, les essais effectués n'ont pas permis, comme souhaité initialement, la détermination précise des coefficients d'interdiffusion. Néanmoins, ces essais préliminaires ont conduit à certaines conclusions et perspectives qui pourront être réalisées lors d'études ultérieures.

III.1 Essais exploratoires

Des expériences d'oxydation de composés sous-stœchiométriques à différentes températures comprises entre 1773 et 1173 K ont été réalisées par thermogravimétrie, l'objectif initial étant la détermination de coefficients de diffusion chimique de l'oxygène dans les composés $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$.

La thermogravimétrie a été utilisée car elle permet l'analyse de la vitesse de variation de masse d'un échantillon lors d'un changement de température. Un exemple est donné **Figure 81** pour un oxyde de composition initiale $\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_{2-x}$. L'analyse de ces figures en termes de variation de rapport O/M est présentée en détail au **chapitre IV - section I.1**.

La courbe de la **Figure 81** se compose de deux parties :

- Une montée en température suivie d'un palier à 1773 K : au cours de cette étape, la masse de l'échantillon augmente rapidement puis diminue. L'oxyde étant initialement sous-stœchiométrique, la prise de masse lors de la chauffe correspond à son oxydation tandis que la perte de masse correspond à la réduction qui s'effectue lorsque le matériau est équilibré à haute température dans les conditions réductrices considérées.
- Une descente en température par paliers : au cours de cette étape, on assiste à des gains de masse correspondant à l'oxydation progressive du matériau jusqu'à atteindre un écart à la stœchiométrie non mesurable entre 1173 K et la température ambiante (comportement similaire à celui de la **Figure 63**).

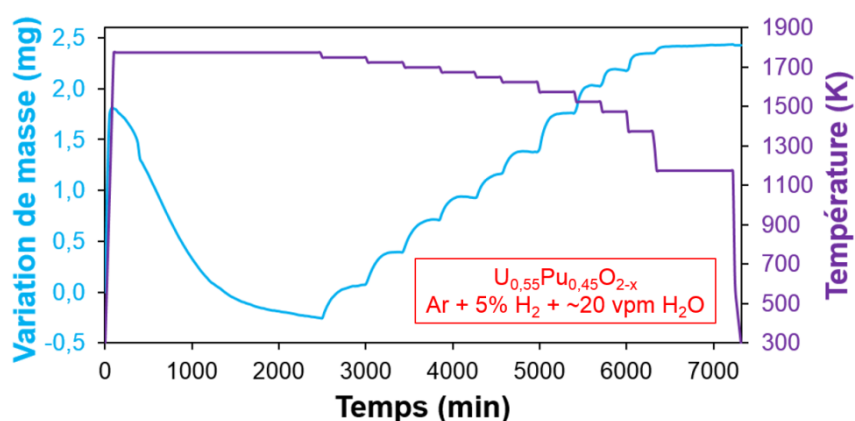


Figure 81. Variation de masse d'un échantillon $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ au cours d'un cycle thermique sous Ar + 5% H_2 + ~20 vpm H_2O (atmosphère visée).

Lors de la descente en température, les profils de variation de masse, comme le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermodynamique entre l'échantillon et le gaz environnant, paraissent proches pour tout palier considéré. La **Figure 82** représente un exemple de la différence de masse entre le début et la fin de trois paliers en température en fonction du temps. La superposition de ces profils, et en particulier lors des 150 premières minutes, suggère que la cinétique d'oxydation de l'échantillon est indépendante de la température au cours du refroidissement.

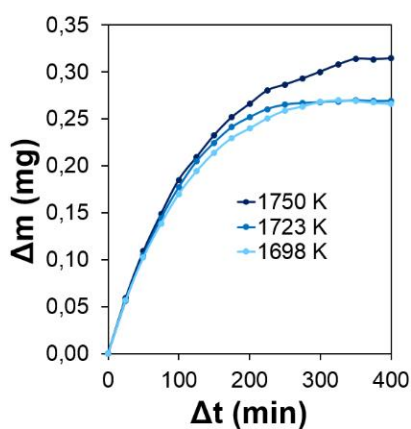


Figure 82. Mise en évidence de l'indépendance de la vitesse de variation de masse par rapport à la température.

L'indépendance de la vitesse d'oxydation observée en fonction de la température est néanmoins étonnante. En effet, la diffusion est un phénomène activé thermiquement, pour lequel une augmentation de température conduit à l'augmentation des coefficients de diffusion associés. Par ailleurs, lors de ces expériences, parallèlement à la diminution de la température, le rapport O/M croît. Cette augmentation ne se traduit pas de façon évidente en termes de variation de coefficient d'inter-diffusion. En effet, certaines données de la littérature montrent que lorsque le rapport O/M augmente au voisinage de la stœchiométrie, le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène diminue (**chapitre IV - Tableau 29**) tandis que le facteur thermodynamique Γ augmente significativement. D'autres données indiquent que le coefficient de diffusion chimique de l'oxygène dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ ($y = 0,20$) augmente lorsque l'écart à la stœchiométrie diminue (**chapitre I - Figure 16 (b)**) [Moo13]. Ainsi, en raison de l'augmentation conjointe de la température et du rapport O/M, les variations de masse observées au cours de l'oxydation d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ et reflétant les cinétiques associées ne sont pas facilement interprétables qualitativement.

D'autres expériences reportées dans la littérature [Kat09-4] indiquent que nos conditions expérimentales ne semblent pas adaptées à la mise en évidence de la diffusion chimique de l'oxygène. En particulier, les données de la littérature suggèrent que les profils de variation de masse enregistrés pour $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$ au cours de son oxydation, correspondent à la signature d'une autre réaction limitante par rapport à l'inter-diffusion de l'oxygène : la réaction se produisant à l'interface oxyde/atmosphère (**Figure 83**) [Kat09-4]. En effet, selon les auteurs, les mécanismes qui induisent les variations de rapport O/M sont différents entre les expériences d'oxydation et de réduction. La **Figure 83** issue de la littérature atteste ce résultat :

- Un profil de variation de masse à l'oxydation semblable pour toute teneur Pu et tout rapport O/M initial, traduisant des vitesses d'oxydation indépendantes de ces paramètres et donc non limitées par la diffusion volumique dans le solide.
- Un profil de variation de masse à la réduction dépendant de la teneur Pu et du rapport O/M révélant des vitesses de réduction sensibles à ces paramètres, donc probablement limitées par les phénomènes de diffusion volumique dans le solide.

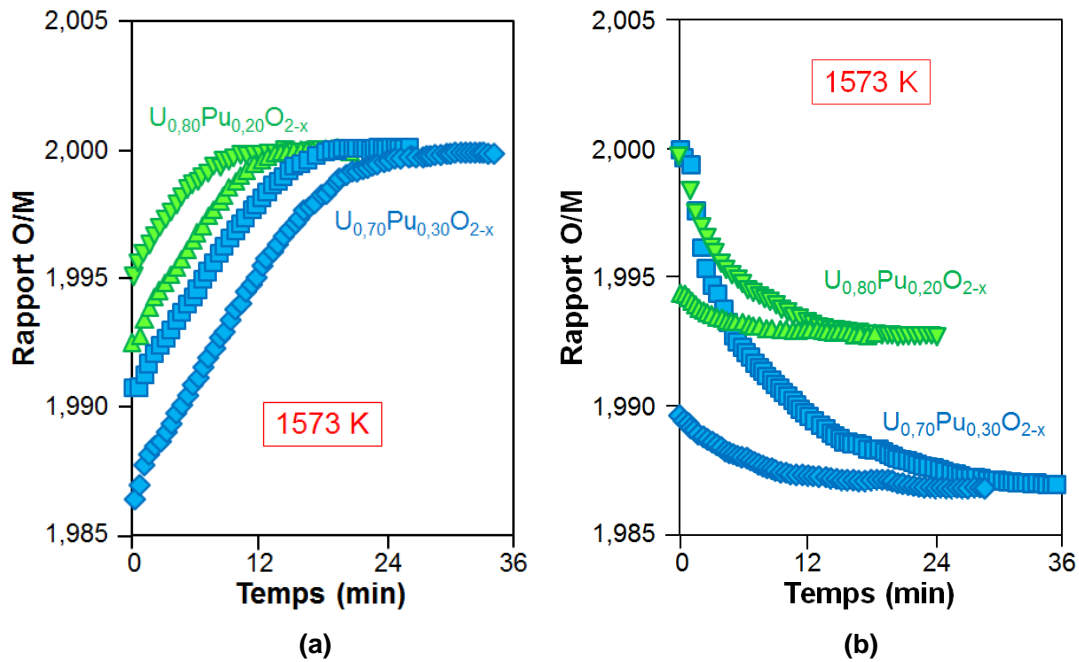


Figure 83. Cinétique (a) d'oxydation et (b) de réduction d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ ($y = 0,20$ et $0,30$) à 1573 K [Kat09-4].

Dans l'hypothèse d'un processus d'oxydation d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ limité par la diffusion volumique et de particules constitutives de la poudre analysée sphériques de rayon r environ égal à celui des grains ($r = 15\text{-}20\ \mu\text{m}$), en considérant le temps t nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermodynamique au sein de ces particules, le coefficient d'interdiffusion de l'oxygène peut être estimé à partir du rapport $\tilde{D}t / r^2$ donné par Crank [Cra75], soit égal à $\sim 0,4$ à l'équilibre thermodynamique.

- Avec $r < 20\ \mu\text{m}$ ($2 \cdot 10^{-5}\ \text{m}$) et $t > 300\ \text{min}$ ($18000\ \text{s}$) (**Figure 82**), on obtient

$$\tilde{D} < \frac{0,4 \times (2 \cdot 10^{-5})^2}{18000} = 8,9 \cdot 10^{-15}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

- Avec $r < 100\ \mu\text{m}$ ($10^{-4}\ \text{m}$), dans le cas d'un broyage de la pastille d'oxyde mixte conduisant à un diamètre de particules $\varnothing = 200\ \mu\text{m}$, et $t > 300\ \text{min}$, on obtient alors

$$\tilde{D} < \frac{0,4 \times (10^{-4})^2}{18000} = 2,2 \cdot 10^{-13}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Dans les deux cas, ces valeurs de coefficient d'interdiffusion de l'oxygène sont inférieures de plusieurs ordres de grandeurs à celles proposées dans la littérature ($\sim 10^{-6}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour une gamme similaire de température [Kat09-4]. Cette différence significative entre les coefficients calculés à partir des données de ce travail par rapport à ceux proposés dans la littérature suggère que l'hypothèse initiale (oxydation d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ limitée par la diffusion volumique), n'est pas valide. Ce résultat conforte l'hypothèse que l'oxydation des solides considérés est limitée par la cinétique d'attachement des atomes d'oxygène à l'interface solide/gaz (adsorption – décomposition de O_2 et H_2O).

Une des origines de ces résultats pourrait être l'utilisation d'atmosphères particulièrement réductrices, *i.e.* avec des teneurs en O_2 et H_2O très faibles, au cours de ce travail. Ces faibles quantités induisent

probablement une probabilité d'attachement sur la surface de l'échantillon très faible au cours d'une expérience d'oxydation. Dans le cas d'une réduction de l'oxyde mixte, la quantité d'oxygène disponible dans le solide pour passer en phase gaz est significativement plus importante que dans l'atmosphère environnante. De plus, l'espèce réagissant à la surface de l'échantillon est H_2 , présente à hauteur de 5% dans les mélanges gazeux utilisés, soit plusieurs ordres de grandeurs au-dessus des espèces O_2 et H_2O .

Parallèlement à ce travail qualitatif, une approche numérique a été développée et appliquée pour interpréter plus précisément les essais de thermogravimétrie [Gar14]. Cette réflexion a montré qu'une solution analytique à l'équation de Fick est insuffisante pour interpréter l'évolution de la masse de l'échantillon.

III.2 Perspectives

Pour s'affranchir des réactions de surface limitantes intervenant lors de l'oxydation à faible pression partielle d'oxygène, il conviendrait d'effectuer des expériences de réduction d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ en vue de déterminer des coefficients de diffusion chimique de l'oxygène dans ces composés. Dans de telles conditions, des expériences sur une large gamme de teneur Pu et de rapport O/M du composé initial pourraient être réalisées, mais également pour d'autres conditions d'atmosphères avec la prise en compte de différentes températures et pO_2 . Ces essais permettraient de préciser les connaissances des phénomènes de diffusion dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ tout en fournissant des données relatives aux défauts responsables de ces phénomènes.

IV. CONCLUSION

Les propriétés sensibles au type et à la concentration du défaut d'oxygène majoritaire au sein des composés d'intérêt ont été étudiées en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène (pO_2).

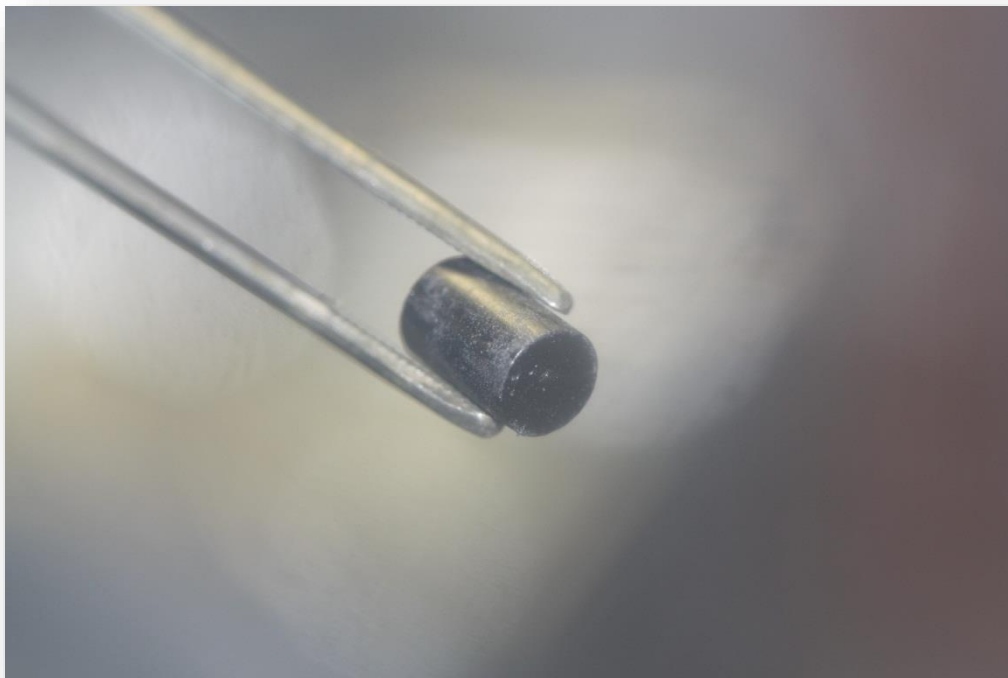
- Les expériences réalisées pour déterminer l'écart à la stœchiométrie « x » d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène ont mis en exergue que la maîtrise des conditions opératoire est d'une importance majeure pour ce type d'étude et en particulier dans des conditions réductrices. Les expériences de DRX-HT se sont révélées prometteuses dans ce domaine mais l'interprétation des résultats en termes d'écart à la stœchiométrie nécessite la poursuite du développement de la méthode utilisée.

- Les premières expériences de détermination de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium ont été menées au cours de ce travail. Les phénomènes d'autodiffusion de l'oxygène ont été étudiés en fonction de la pression partielle d'oxygène, méthode sensiblement différente de celles proposées dans la littérature qui étudient l'écart à la stœchiométrie en fonction de pO_2 . En effet, dans la gamme de composition d'intérêt, il est possible de faire varier de plusieurs ordres de grandeur pO_2 sans que cette variation n'induisse d'effet mesurable sur la stœchiométrie en oxygène alors que les propriétés d'autodiffusion de l'oxygène sont sensibles à ces

variations. Ainsi, les données expérimentales inédites acquises au cours de ce travail permettent de combler les manques de la littérature dans ce domaine d'étude. D'autres travaux de ce type seraient néanmoins nécessaires afin d'améliorer notre connaissance des phénomènes de diffusion et de viser par exemple la détermination de l'énergie d'activation des défauts structuraux associés.

- Les essais préliminaires de détermination de coefficients de diffusion chimique de l'oxygène effectués au cours de ce travail ont mis en évidence que les réactions de surface sont limitantes par rapport à la diffusion volumique lorsque les expériences sont menées en oxydant $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$. Des essais ultérieurs de réduction pourraient être réalisés afin d'éviter la prédominance des réactions de surface. Une méthode d'analyse mettant en œuvre un modèle analytique a été développée conjointement à ce travail en vue de déterminer des coefficients de diffusion chimique de l'oxygène dans les oxydes d'actinides et pourrait être directement appliquée au cours des études ultérieures.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES



Dans le cadre du développement du combustible nucléaire oxyde pour les réacteurs de génération IV de type Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur sodium (RNR-Na), des investigations ont été menées au cours de ce travail sur le rapport O/M des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium sous-stœchiométriques en oxygène $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été réalisée. Elle a mis en évidence l'existence d'une multitude de techniques de caractérisation proposées dans la littérature pour la détermination de l'écart à la stœchiométrie d'oxydes MO_{2-x} . La thermogravimétrie et la diffraction des rayons X correspondent aux deux techniques de caractérisation les plus employées pour la détermination de l'écart à la stœchiométrie des composés étudiés. Le diagramme ternaire U-Pu-O et en particulier le sous-système UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3 , ont ensuite été étudiés à température ambiante et à haute température. L'analyse de la littérature a montré un manque de données expérimentales relatives aux oxydes mixtes sous-stœchiométriques $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ présentant une forte teneur en plutonium ($y > \sim 0,20$). La lacune de miscibilité existant à basse température pour ces compositions a été étudiée ce qui a permis de mettre en évidence le manque de données disponibles concernant en particulier les phénomènes responsables de la séparation de phases ou la cinétique de cette démixtion. De plus, les travaux de la littérature ont montré que la stœchiométrie en oxygène est étroitement liée au potentiel chimique d'oxygène d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$. En effet, les défauts structuraux responsables de l'écart à la stœchiométrie sont directement induits par les conditions thermodynamiques imposées aux échantillons et sont en particulier dépendants de la température et de la pression partielle d'oxygène pO_2 . Les phénomènes de diffusion au sein de ces matériaux peuvent varier de façon significative en fonction de l'écart à la stœchiométrie des composés. Néanmoins, très peu d'auteurs ont étudié les propriétés de diffusion chimique ou d'autodiffusion en fonction de la pression partielle d'oxygène privilégiant les mesures d'écart à la stœchiométrie en fonction de pO_2 . En particulier, aucune donnée sur la détermination expérimentale de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_2$ n'est reportée dans la littérature.

Afin de disposer d'échantillons adaptés à ce travail, le premier objectif a été l'obtention de matériaux modèles $U_{1-y}Pu_yO_2$ denses et homogènes en termes de répartition U-Pu. Un procédé de métallurgie des poudres basé sur le co-broyage d' UO_2 et PuO_2 a été optimisé pour répondre à ces deux conditions et fabriquer des pastilles d'oxydes mixtes stœchiométriques (écart à la stœchiométrie « x » inférieur à 1.10^{-3}) de teneurs Pu égales à $y = 0,15$; $0,28$ et $0,45$. Ces échantillons ont été caractérisés principalement par microscopie optique, diffraction des rayons X et microsonde de Castaing. Les analyses ont révélé des composés monophasés, cristallisant dans une structure cubique faces centrées type fluorine. Les pastilles élaborées ont présenté par ailleurs une densité supérieure à 95% de la densité théorique avec une microstructure à gros grains ($\varnothing = \sim 30-40 \mu m$). Enfin, les échantillons ont révélé des zones de sur-concentrations cationiques peu nombreuses et de petites tailles attestant ainsi l'obtention de microstructures présentant une répartition homogène de l'uranium et du plutonium. Ainsi, les caractéristiques visées ont été atteintes permettant d'aborder l'étude du rapport O/M dans les composés sous-stœchiométriques et d'étudier les phénomènes de diffusion dans ces solides.

Le deuxième objectif de ce travail a concerné l'obtention et la caractérisation de composés sous-stœchiométriques $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$. Cette caractérisation a plus particulièrement été axée sur le rapport O/M dans ces composés avec, d'une part sa détermination par des méthodes conventionnelles ou non, et d'autre part sa compréhension en termes de séparation de phases à haute température et d'évolution à température ambiante.

Après élaboration d'échantillons sous-stœchiométriques, développement, optimisation et qualification des équipements nécessaires pour mesurer un rapport O/M, une méthode de détermination de l'écart à la stœchiométrie d' $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ a été proposée en fonction de la profondeur d'échantillon sondée :

- Détermination d'un rapport O/M global : analyse thermogravimétrique à 1173 K sous Ar + 5% H_2 + ~24000 vpm H_2O jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit stable au cours du temps et n'évolue pas au cours du refroidissement.
- Détermination d'un rapport O/M surfacique : analyse de diffraction des rayons X d'échantillons mono- ou polyphasés présentant une répartition cationique homogène. Cette méthode consiste à réaliser un affinement de Rietveld des diffractogrammes afin de déterminer la fraction de chaque phase et d'appliquer ensuite la loi en vigueur [Phi90] étendue aux fortes teneurs en plutonium à chacune de ces phases afin d'en déterminer l'écart à la stœchiométrie.

D'autre part, le phénomène de séparation de phases observé dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ avec $y \geq 0,17$ a fait l'objet d'investigations poussées dans le cas des composés $U_{0,72}Pu_{0,28}O_{2-x}$ et $U_{0,55}Pu_{0,45}O_{2-x}$. Des caractérisations microstructurales et des analyses de diffraction des rayons X à haute température ont été réalisées afin d'évaluer l'influence de la vitesse de refroidissement sur le rapport O/M du solide étudié. Ainsi, la stœchiométrie des échantillons est étroitement liée à la rampe de descente en température comme l'atteste l'évolution de la fraction de chaque phase lors du refroidissement et/ou à température ambiante. De plus, la microstructure de ces oxydes mixtes est nettement impactée par la présence des deux phases alors que celle du matériau à $y = 0,15$ n'est pas modifiée après réduction. Ces données ont en outre permis de déterminer des températures de décomposition et recombinaison de phases, elles ont mis en évidence que ces températures semblent insensibles à la rampe de descente. Les valeurs sont très proches de la température critique de séparation de phases calculée à l'équilibre thermodynamique pour chacune des deux teneurs Pu examinées. La stabilité des composés biphasés avec $y = 0,28$ et $0,45$, maintenus dans des conditions de stockage standard a été investiguée par thermogravimétrie, diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption des rayons X. Ces expériences ont mis en évidence que pour les teneurs en plutonium et la sous-stœchiométrie considérées, $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ n'est pas stable à température ambiante dans les conditions classiques de stockage car ces solides subissent une ré-oxydation spontanée. La vitesse de ré-oxydation a été étudiée par diffraction des rayons X sous deux atmosphères présentant des teneurs en oxygène très différentes. Dans chaque cas, la ré-oxydation surfacique est très rapide et peut constituer un biais pour la détermination du rapport O/M d'oxydes mixtes sous-stœchiométriques par diffraction des rayons X.

L'effet de la présence d'américium de décroissance au sein des échantillons sur la détermination de leur rapport O/M a été investigué dans le cas particulier du composé avec $y = 0,45$, ^{241}Am étant présent

en trop faibles quantités dans les deux autres oxydes mixtes de plus basse teneur Pu. Les résultats XANES ont montré que le degré d'oxydation de l'américium de décroissance présent dans les échantillons semble dépendre de l'homogénéité de répartition cationique du composé étudié. Ainsi, dans nos conditions de répartition U-Pu très homogène, ^{241}Am reste tétravalent pour les conditions thermodynamiques les plus extrêmes. L'influence de la présence de cet actinide sur la détermination du rapport O/M des composés élaborés pour cette étude peut donc être considérée comme négligeable pour les mesures de thermogravimétrie. Cette observation reste néanmoins à confirmer pour des échantillons de plus forte teneur en américium ou des échantillons avec une répartition de ^{241}Am non étroitement liée à celle du plutonium. Dans le cadre de mesures du rapport O/M par diffraction des rayons X, il a été montré que les composés nécessitent d'être recuits avant leur analyse afin de relaxer les défauts induits par l'auto-irradiation générée par la décroissance α de l'américium.

Le troisième objectif de ce travail était d'établir les relations entre écart à la stœchiométrie « x », température et pression partielle d'oxygène dans $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ par thermogravimétrie et par diffraction des rayons X à haute température. Cette étude a permis de mettre en évidence la nécessité de maîtriser la composition de l'atmosphère utilisée, mais également la difficulté à la contrôler pour les conditions les plus réductrices. Par ailleurs, les diagrammes de DRX-HT ont permis de calculer le rapport $\text{Pu(III)}/\Sigma\text{Pu}$ par la détermination des facteurs de Debye-Waller de l'oxygène issus de l'affinement des diffractogrammes. Bien que les résultats obtenus ne permettent pas de conduire à des valeurs cohérentes en raison des incertitudes sur la détermination du paramètre de maille ou sur les températures expérimentales, cette approche reste néanmoins prometteuse pour la détermination de rapports O/M. Des expériences ultérieures pourraient être réalisées par diffraction de neutrons afin d'obtenir une meilleure précision des résultats.

Le quatrième et dernier objectif de ce travail a été de fournir de nouvelles données sur les phénomènes de diffusion anionique au sein des oxydes mixtes $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$. Les phénomènes d'autodiffusion de l'oxygène ont été étudiés en effectuant un échange isotopique $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ et en analysant par spectrométrie de masse d'ions secondaires les profils de diffusion de l'oxygène marqué (^{18}O) au sein des échantillons. Ces expériences uniques ont permis d'obtenir des valeurs expérimentales de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes mixtes et de prouver la robustesse de la préparation des échantillons comme de la méthode d'analyse. De plus, contrairement à ce qui est classiquement proposé dans la littérature pour UO_2 et PuO_2 , ces coefficients ont été déterminés en fonction de $p\text{O}_2$ et non pas en fonction de l'écart à la stœchiométrie. Ces expériences de détermination de coefficients d'autodiffusion de l'oxygène ont notamment permis d'interpréter les phénomènes de diffusion en termes de défauts ponctuels et il a été montré qu'à 1273 K, dans la gamme de $p\text{O}_2$ étudiée, un changement de la charge du défaut responsable des phénomènes de diffusion (lacune d'oxygène) s'effectue. Ce résultat n'est pas totalement en accord avec les données de la littérature issues d'expériences de thermogravimétrie qui considèrent que les lacunes anioniques sont chargées deux fois sur la totalité de la gamme de $p\text{O}_2$ atteignable. Bien que, contrairement à la thermogravimétrie, l'analyse d'un profil de diffusion soit sensible à la charge du défaut responsable des phénomènes de transport atomique, nos résultats, basés sur trois points uniquement, nécessiteraient des mesures

complémentaires à d'autres valeurs de pression partielle d'oxygène pour être confirmés. Par ailleurs, en vue de mieux décrire les phénomènes de diffusion au sein des oxydes mixtes, il serait nécessaire de poursuivre ces investigations pour d'autres températures afin de déterminer des énergies d'activation des défauts structuraux considérés mais également pour d'autres teneurs en plutonium.

Enfin, en vue d'améliorer nos connaissances des phénomènes de diffusion anionique dans les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium, une étude préliminaire sur la diffusion chimique de l'oxygène dans les composés étudiés a été initiée. Des premiers essais ont été menés sur la base des expériences de thermogravimétrie au cours de l'oxydation des solides. Cette étude préliminaire a mis en évidence que les réactions de surface deviennent limitantes au regard des phénomènes de diffusion volumique au cours d'une expérience d'oxydation et n'a donc pas conduit à la détermination de coefficients d'interdiffusion de l'oxygène. Ainsi, des expériences de réduction des composés $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ sembleraient plus appropriées pour déterminer des valeurs de coefficients de diffusion chimique de l'oxygène, la réaction de surface dans ce cas étant probablement plus rapide.

REFERENCES

- [Aga09] **R. Agarwal, B.K. Sen, V. Venugopal**, *Phase diagram analysis of (U,Pu)O_{2-x} sub-system*, Journal of Nuclear Materials, 385, 2009, 112-116
- [Ait68] **E.A. Aitken, S.K. Evans**, *A thermodynamic data program involving plutonia and urania at high temperatures*, GEAP-5672, 1968
- [Aiz02] **K. Aizawa**, *R&D activities based on fast reactor cycle technologies for transmutation of TRU and LLFP by JNC*, Progress in Nuclear Energy, 40, 3-4, 2002, 349-356
- [Ari06] **T. Arima, S. Yamasaki, Y. Inagaki, K. Idemitsu**, *Evolution of thermal conductivity of hypostoichiometric (U,Pu)O_{2-x} solid solution by molecular dynamics simulation at temperatures up to 2000K*, Journal of Alloys and Compounds, 415, 2006, 43-50
- [Bai65] **W.E. Baily, W.L. Lyon**, *Some electrical properties of the plutonium-uranium mixed oxide system*, AEC Research and Development Report, GEAP-4675, September 1965
- [Bai06-1] **M. Baichi, C. Chatillon, G. Ducros, K. Froment**, *Thermodynamics of the U-O system: IV – Critical assessment of chemical potentials in the U-UO_{2.01} composition range*, Journal of Nuclear Materials, 349, 2006, 17-56
- [Bai06-2] **M. Baichi, C. Chatillon, G. Ducros, K. Froment**, *Thermodynamics of the U-O system: III – Critical assessment of phase diagram data in the U-UO_{2+x} composition range*, Journal of Nuclear Materials, 349, 2006, 57-82
- [Bal89] **R.G. Ball**, *A Review and Assessment of Some Thermodynamic Representations of Solid Solutions of the Actinide Oxides*, Chemistry Division, Harwell Laboratory, AGT010101/P15, 1989
- [Bär70] **N.E. Bärning, G. Jönsson**, *Controlled-potential coulometric determination of the oxygen-metal ratio in mixed uranium-plutonium oxides*, Analytica Chimica Acta, 50, 1970, 229-236
- [Bar83] **W. Bartscher, C. Sari**, *A thermodynamic study of the uranium-ameridium oxide U_{0.5}Am_{0.5}O_{2±x}*, Journal of Nuclear Materials, 118, 1983, 220-223
- [Bay79-1] **A.S. Bayoglu, R. Lorenzelli**, *Diffusion chimique de l'oxygène dans (U,Pu)O_{2-x}*, Journal of Nuclear Materials, 79, 1979, 437-438
- [Bay79-2] **A.S. Bayoglu, R. Lorenzelli**, *Etude de la diffusion chimique de l'oxygène dans PuO_{2-x} par dilatométrie et thermogravimétrie*, Journal of Nuclear Materials, 82, 1979, 403-410
- [Bay83] **A.S. Bayoglu, A. Giordano**, *Mesure de l'autodiffusion de l'oxygène dans PuO_{2.00} par échange isotopique*, Journal of Nuclear Materials, 113, 1983, 71-74
- [Bea92] **M. Beauvy**, *Nonideality of the solid solution in (U,Pu)O₂ nuclear fuel*, Journal of Nuclear Materials, 188, 1992, 232-238
- [Bea07] **M. Beauvy**, *Propriétés du plutonium et des actinides*, CEA Cadarache, Ecole du Plutonium
- [Bel04] **R.C. Belin, P.J. Valenza, M.A. Reynaud, P.E. Raison**, *New hermetic sample holder for radioactive materials fitting to Siemens D5000 and Bruker D8 X-ray diffractometers: application to the Rietveld analysis of plutonium dioxide*, Journal of Applied Crystallography, 37, 2004, 1034-1037
- [Bel11-1] **R.C. Belin, P.M. Martin, A.C. Robisson, J.C. Dumas, P. Beaugelin, T. Dubois, M. Reynaud, A.C. Scheinost**, *Americium and plutonium chemistry in MOX fuel X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy characterization*, F-BRIDGE, 2011

- [Bel11-2] **R.C. Belin, P.M. Martin, E. Gavilan, M. Reynaud, A.C. Scheinost**, *On the role of americium in the reduction process in plutonium-amerium oxides*, Proceedings of GLOBAL 2011, 2011
- [Bel12] **R.C. Belin**, *Interactions between Americium and Plutonium during Reduction Process in U-Pu-Am Oxides*, F-BRIDGE Workshop, 21-23 Février 2012
- [Bel13] **R.C. Belin, P.M. Martin, J. L chelle, M. Reynaud, A.C. Scheinost**, *Role of cation interactions in the reduction process in plutonium-amerium mixed oxides*, Inorganic Chemistry, 52(6), 2013, 2966-2972
- [Ben70] **U. Benedict, C. Sari**, *Studies on the ternary system UO_2 - U_3O_8 - PuO_2* , European Atomic Energy Community – Euratom, EUR 4136 e, 1970
- [Ber09] **S. Bera, V.K. Mittal, R. Venkata Krishnan, T. Saravanan, S. Velmurugan, K. Nagarajan, S.V. Narasimhan**, *XPS analysis of $U_xCe_{1-x}O_{2\pm\delta}$ and determination of oxygen to metal ratio*, Journal of Nuclear Materials, 393, 2009, 120-125
- [Ber13] **S. Berzati**, *Influence du potentiel d'oxygène sur la microstructure et l'homogénéité U-Pu des combustibles $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$* , thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2013
- [Ber14] **S. Berzati, S. Vaudez, R.C. Belin, J. L chelle, Y. Marc, J.C. Richaud, J.M. Heintz**, *Controlling the oxygen potential to improve the densification and the solid solution formation of uranium-plutonium mixed oxides*, Journal of Nuclear Materials, 447, 2014, 115-124
- [Bes84] **T.M. Besmann, T.B. Lindemer**, *Thermochemical modeling of the plutonium and uranium-plutonium dioxides*, American Nuclear Society 1984 International Conference, Washington, USA, 1984
- [Bes85] **T.M. Besmann, T.B. Lindemer**, *Chemical thermodynamic representations of $\langle PuO_{2-x} \rangle$ and $\langle U_{1-z}Pu_zO_w \rangle$* , Journal of Nuclear Materials, 130, 1985, 489-504
- [Bes86] **T.M. Besmann, T.B. Lindemer**, *Improvement in the chemical thermodynamic representations of $\langle PuO_{2-x} \rangle$ and $\langle U_{1-z}Pu_zO_w \rangle$* , Journal of Nuclear Materials, 137, 1986, 292-293
- [Bes87] **T.M. Besmann**, *Phase equilibria and thermodynamics of the Pu-O system : 1400K to 1610K*, Journal of Nuclear Materials, 144, 1987, 141-150
- [Bla74] **H. Blank**, *Interpretation of properties of and lattice defects in UO_2 and PuO_2 on the basis of a covalent model for oxides*, Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials IAEA-SM-190/7, 1974
- [Boi76] **J.C. Boivineau**, *Etude par rayons X du diagramme plutonium-oxygène de la température ambiante jusqu'  1100 C*, Journal of Nuclear Materials, 60, 1976, 31-38
- [Bre62] **N.H. Brett, L.E. Russell**, *The Sintering Behaviour and Stability of $(PuU)O_2$ Solid Solutions*, AERE-R-3900, 1962
- [Bre66] **N.H. Brett, A.C. Fox**, *Oxidation products of plutonium dioxide-uranium dioxide solid solutions in air at 750 C*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 28, 1966, 1191-1203
- [Bro54] **G. Brouwer**, Philips Res. Rep., 9, 1954, 366-376
- [Car01] **J.J. Carbajo, G.L. Yoder, S.G. Popov, V.K. Inanov**, *A review of the thermophysical properties of MOX and UO_2 fuels*, Journal of Nuclear Materials, 299, 2001, 181-198
- [Che81] **C.T. Cheng, C.C. Ou-Yang, N.N. Hsu, S.C. Wu**, *Determination of oxygen to uranium ratio on uranium dioxide nuclear fuel by differential pulse polarography*, Journal of Chinese Chemistry Society, 28, 1981, 9-13
- [Chi64] **T.D. Chikalla, C.E. McNeilly, R.E. Skavdhahl**, *The plutonium-oxygen system*, Journal of Nuclear Materials, 12, 1964, 131-141
- [Chi75] **G.R. Chilton, I.A. Kirkham**, *Plutonium 1975 and Other Actinides*, Proceedings of the Conference in Baden Baden, 1975, 171-180

- [Chi80] **G.R. Chilton, J. Edwards**, *Oxygen potentials of $U_{0.77}Pu_{0.23}O_{2+x}$ in the temperature range 1523 – 1822 K*, United Kingdom Atomic Energy Authority Northern Division Report, ND-R-276(W), 1980
- [Cho12-1] **M. Chollet, R.C. Belin, J.C. Richaud, M. Reynaud**, *Phase relationship in the U-Np-O system*, *Procedia Chemistry*, 7, 2012, 472-476
- [Cho12-2] **M. Chollet, R.C. Belin, J.C. Richaud, F. Adenot**, *New insight into the thermal expansion of neptunium dioxide up to 2000 K*, *Procedia Chemistry*, 7, 2012, 466-471
- [Cho13] **M. Chollet, R.C. Belin, J.C. Richaud, M. Reynaud, F. Adenot**, *High-temperature X-ray diffraction study of uranium-neptunium mixed oxides*, *Inorganic Chemistry*, 52(5), 2013, 2519-2525
- [Cho14] **M. Chollet, J. L  chelle, R.C. Belin, J.C. Richaud**, *In-situ X-ray diffraction study of point defects in neptunium dioxide at elevated temperature*, *Journal of Applied Crystallography*, 47, 2014, 1008-1015
- [Cla06] **D.L. Clark, S.S. Hecker, G.D. Jarvinen, M.P. Neu**, *Plutonium*, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Third Edition, Chapter 7, Springer, 2006
- [COG00] *Ph  nix, assemblage combustible campagne 1999*, COGEMA BCR/DPPu, R.F.F. n  4136RF99-04, Vol.1, 2000
- [Con05] **Steven D. Conradson, Bruce D. Begg, David L. Clark, Christophe den Auwer, Mei Ding, Peter K. Dorhout, Francisco J. Espinosa-Faller, Pamela L. Gordon, Richard G. Haire, Nancy J. Hess, Ryan F. Hess, D. Webster Keogh, Gerard H. Lander, Dario Manara, Luis A. Morales, Mary P. Neu, Patricia Paviet-Hartmann, Jean Rebizant, Vincenzo V. Rondinella, Wolfgang Runde, C. Drew Tait, D. Kirk Veirs, Phillip M. Vilella, Franck Wastin**, *Charge distribution and local structure and speciation in the UO_{2+x} and PuO_{2+x} binary oxides for $x \leq 0.25$* , *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 2005, 521-535
- [Con72] **P. Contamin, J.J. Bacmann, J.F. Marin**, *Autodiffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium surstoichiom  trique*, *Journal of Nuclear Materials*, 42, 1972, 54-64
- [Cra75] **J. Crank**, *The mathematics of diffusion*, Clarendon press – Oxford, seconde   dition, 1975
- [Cri07] **P. Cristea, M. Stan, J.C. Ramirez**, *Point defects and oxygen diffusion in fluorite type oxides*, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9, 6, 2006, 1750-1756
- [Dah73] **J.W. Dahlby, T.K. Marshall; G.R. Waterbury, G.C. Swanson**, *Measurement of Oxygen-to-Metal Atom Ratios in Uranium and Plutonium Oxides*, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, LA-5329, UC-80, August 1973
- [Dea65] **G. Dean**, *A study of plutonium oxides and their solubility in uranium dioxide*, *Plutonium 1965: Proceedings of the Third International Conference on Plutonium*, London, 1965, 808-827
- [Dea70] **G. Dean, J.C. Boivineau, P. Chereau, J.P. Marcon**, *Contribution to the study of the U-Pu-O system*, *Plutonium 1970 : Proceedings of the Fourth International Conference on Plutonium*, Santa-Fe, 1970, 753-761
- [Dea73] **R.L. Deaton, C.J. Wiedenheft**, *Self-diffusion of oxygen in $^{238}PuO_2$* , *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 35, 1973, 649-650
- [Die02] **M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl**, *Raman spectroscopy of molybdenum oxides, Part I. Structural characterization of oxygen defects in MoO_{3-x} by DR UV/VIS, Raman spectroscopy and X-ray diffraction*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(5), 2002
- [Dor11] **B. Dorado, P. Garcia, G. Carlot, C. Davoisne, M. Reackiewicz, B. Pasquet, M. Freysse, C. Valot, G. Baldinozzi, D. Sim  one, M. Bertolus**, *First-principles calculation and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide*, *Physical Review B*, 83, 2011, 035126
- [Dor67] **W. Dornelas, P. Lacombe**, *Les comptes rendu de l'Académie des Sciences, Paris*, 265, 1967, C359

- [Dru57] **J.L. Drummond, G.A. Welch**, *The preparation and properties of some plutonium compounds, Part VI*, Journal of the Chemical Society, 1957, 4781-4785
- [Dub97] **L.S. Dubrovinsky, S.K. Saxena**, *Thermal expansion of periclase (MgO) and tungsten (W) to melting temperature*, Physics and Chemistry of Minerals, 24(8), 1997, 547-550
- [Dur00] **C. Duriez, J.P. Alessandri, T. Gervais, Y. Philipponneau**, *Thermal conductivity of hypostoichiometric low Pu content (U,Pu)O_{2-x} mixed oxide*, Journal of Nuclear Materials, 277, 2000, 143-458
- [Eac98] **R.J. Eachern, P. Taylor**, *A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C*, Journal of Nuclear Materials, 254, 1998, 87-121
- [Edw85] **J. Edwards, R.N. Wood, G.R. Chilton**, *Oxygen potentials of uranium-plutonium oxides in the near stoichiometric region*, Journal of Nuclear Materials, 130, 1985, 505-512
- [Eic84] **R. Eichler, D. Hanus, J. Krellmann, R. Löb, H. Roepenack**, *The variables to influence the temporal drift of stoichiometry in FBR mixed oxide fuel*, Journal of Nuclear Materials, 124, 1984, 9-13
- [Eva69] **S.K. Evans, E.A. Aitken, C.N. Craig**, *Effect of a temperature gradient on the stoichiometry of uranium-plutonium fuel*, Journal of Nuclear Materials, 30, 1969, 57-61
- [Eva75] **S.K. Evans, E.A. Aitken**, *Oxygen redistribution in (U,Pu)O_{2-x} fuels*, Liquid Metal Fast Breeder Reactor Program, General Electric, GEAP-1436, UC-79b, 1975
- [Fra76] **M. de Franco, J.P. Gatesoupe**, *The thermodynamic properties of (U,Pu)O_{2±x} described by a cluster model*, Plutonium and Other Actinides, 1976, 133-143
- [Fre80] **C.T. de Freitas**, *Uranium dioxide sintering kinetics and mechanisms under controlled oxygen potentials*, PhD thesis, Instituto de Energia Atomica, Sao Paulo, 1980
- [Gan11-1] **M. Gantès**, *MicroPoas[®], Sonde zircon à référence interne métallique, Technique et technologie pour les solutions sur mesure*, Société Setnag, 2011
- [Gan11-2] **M. Gantès**, *Gen'Air, pompe-jauge à oxygène*, Société Setnag, 2011
- [Gar10] **P. Garcia, M. Fraczkiwicz, C. Davoisne, G. Carlot, B. Pasquet, G. Baldinozzi, D. Siméone, C. Petot**, *Oxygen diffusion in relation to p-type doping uranium dioxide*, Journal of Nuclear Materials, 400, 2010, 112-118
- [Gar14] **P. Garcia, R. Vauchy, AC. Robisson**, *Expériences de diffusion chimique de l'oxygène dans les oxydes mixtes U_{1-y}Pu_yO_{2-x} : application aux teneurs en plutonium de 15%*, Note technique interne CEA, 2014.
- [Gar65] **E.R. Gardner, T.L. Markin, R.S. Street**, *The plutonium-oxygen phase diagram*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 27, 1965, 541-551
- [Gib69] **R.L. Gibby**, *The effect of oxygen stoichiometry on the thermal diffusivity and conductivity of U_{0.75}Pu_{0.25}O_{2-x}*, Battelle Memorial Institute Pacific Northwest Laboratory, BNWL-927, UC-25, Metals Ceramics and Materials, 1969
- [Got77] **G. Gottschalk**, *O/M stability in mixed oxide fuel pins*, Handford Engineering Development Laboratory, HEDL-TME 77-55, UC-79b, 1977
- [Gué02] **C. Guéneau M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman**, *Thermodynamic assessment of the uranium–oxygen system*, Journal of Nuclear Materials, 304, 2002, 161-175
- [Gué11] **C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J.C. Dumas, S. Gossé, S. Chatain, F. De Bruycker, D. Manara, R.J.M. Konings**, *Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels : Description of the U-Pu-O-C systems*, Journal of Nuclear Materials, 419, 2011, 145-167
- [Gué12] **C. Guéneau, A. Chartier, L. Van Brutzel**, *Thermodynamic and thermophysical properties of the actinide oxides*, Comprehensive Nuclear Materials, 2012, 21-59

- [Gui06] **R. Guinebrière**, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, instrumentation et étude de la microstructure, 2^e édition revue et augmentée*, Editions Hermes Science et Lavoisier, 2006
- [Ham83] **C.F. Hammond, R.E. Honnell, J.E. Rein**, *Air-stable reference material for measurement of the oxygen-to-metal (O/M) ratio of nuclear fuel*, Los Alamos National Laboratory, LA-UR-83-2613, 1983
- [Has00] **J.M. Haschke, T.H. Allen, L.A. Morales**, *Reaction of plutonium dioxide with water: formation and properties of PuO_{2+x}* , *Science*, 287, 2000, 285-287
- [Hir05] **M. Hirota, K. Kurosaki, D. Setoyama, M. Kato, M. Osaka, T. Namekawa, M. Uno, S. Yamanaka**, *Thermodynamic modelling of the (U, Pu, Np) $O_{2\pm x}$ mixed oxide*, *Journal of Nuclear Materials*, 344, 2005, 84-88
- [Hiy97] **T. Hiyama, S. Sugaya, J. Yamamoto, K. Kamimura**, *Determination of occluded gases in mixed oxide fuel pellets using gas sampling unit and gas chromatography*, *Journal of Nuclear Materials*, 218, 1997, 1-7
- [Hiy99] **T. Hiyama**, *Determination of oxygen-to-metal atomic ratio in mixed oxide fuel by non-dispersive infrared spectrophotometry after fusion in an inert gas atmosphere*, *Analytica Chimica Acta*, 402, 1999, 297-302
- [IAEA67] *The plutonium-oxygen and uranium-plutonium-oxygen systems : A thermochemical assessment*, Technical Reports Series No79, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1967
- [Ino00] **M. Inoue**, *Thermal conductivity of uranium-plutonium oxide fuel for fast reactors*, *Journal of Nuclear Materials*, 282, 2000, 186-195
- [Jav72] **N.A. Javed, J.T.A. Roberts**, *Thermodynamic and defect-structures studies in mixed-oxide fuels*, Argonne National Laboratory, ANL7901, 1972
- [Jav73] **N.A. Javed**, *Thermodynamic behavior of (U,Pu) mixed-oxide fuels*, *Journal of Nuclear Materials*, 47, 1973, 336-344
- [Jég10] **C. Jégou, R. Caraballo, S. Peugeot, 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*, 405(3), 2010, 235-243
- [Kar06] **P. Karen**, *Nonstoichiometry in oxides and its control*, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 2006, 3167-3183
- [Kat05] **M. Kato, T. Tamura, K. Konashi, S. Aono**, *Oxygen potentials of plutonium and uranium mixed oxide*, *Journal of Nuclear Materials*, 344, 2005, 235-239
- [Kat08-1] **M. Kato, K. Morimoto, H. Sugata, K. Konashi, M. Kashimura, T. Abe**, *Solidus and liquidus of plutonium and uranium mixed oxide*, *Journal of Alloys and Compounds*, 452, 2008, 48-53
- [Kat08-2] **M. Kato, K. Morimoto, A. Komeno, S. Nakamichi, M. Kashimura**, *Experimental Evolution of Am and Np Bearing Mixed Oxide Fuel Properties*, The Tenth OECD Nuclear Energy Agency Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, 2008
- [Kat09-1] **M. Kato, K. Konashi**, *Lattice Parameters of (U, Pu, Am, Np) O_{2-x}* , *Journal of Nuclear Materials*, 385, 2009, 117-121
- [Kat09-2] **M. Kato, T. Tamura, K. Konashi**, *Oxygen potentials of mixed oxide fuels for fast reactors*, *Journal of Nuclear Materials*, 385, 2009, 419-423
- [Kat09-3] **M. Kato, K. Konashi, N. Nakae**, *Analysis of oxygen potential of $(U_{0.7}Pu_{0.3})O_{2\pm x}$ and $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2\pm x}$ based on point defect chemistry*, *Journal of Nuclear Materials*, 389, 2009, 164-169
- [Kat09-4] **M. Kato, K. Morimoto, T. Tamura, T. Sunaoshi, K. Konashi, S. Aono, M. Kashimura**, *Oxygen chemical diffusion in hypo-stoichiometric MOX*, *Journal of Nuclear Materials*, 389, 2009, 416-419

- [Kat11-1] **M. Kato, K. Maeda, T. Ozawa, M. Kashimura, Y. Kihara**, *Physical Properties and Irradiation Behavior Analysis of Np- and Am- Bearing MOX Fuels*, Journal of Nuclear Science and Technology, 48, 4, 2011, 656-653
- [Kat11-2] **M. Kato, K. Takeuchi, T. Uchida, T. Sunaoshi, K. Konashi**, *Oxygen potential of $(U_{0.88}Pu_{0.12})O_{2\pm x}$ and $(U_{0.7}Pu_{0.3})O_{2\pm x}$ at high temperatures of 1673-1873K*, Journal of Nuclear Materials, 414, 2011, 120-125
- [Kat11-3] **M. Kato, S. Nakamichi, K. Takeuchi, T. Sunaoshi**, *Measurement of oxygen potential of $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2\pm x}$ at 1773 and 1873 K, and its analysis based on point defect chemistry*, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 35, 2011, 623-626
- [Kha85] **F. Khatoon, C.S. Rao**, *An improved titrimetric method for the determination of oxygen to metal ratio in uranium oxide*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters, 95, 1985, 241-246
- [Koc85] **L. Koch**, *Minor actinide transmutation – a waste management option*, Proceedings of Actinides 85, 1985, 371-382
- [Koi69] **M. Koizumi, Y. Nakamura**, *Phase change studies in the system of Pu-U-O and their relation to fuel performance*, American Ceramic Society Bulletin, 48, 1969, 476
- [Koi71] **M. Koizumi, Y. Nakamura**, *Phase studies and fuel performances with system Pu-U-O*, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp., 1971, 25-31
- [Kom09] **A. Komeno, M. Kato, H. Uno, K. Takeuchi, 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*, Actinides 2009 : IOP Conference Series : Materials Science and Engineering, 9, 2009
- [Kon02] **K. Konno, T. Hirose**, *Melting Temperature of Mixed Oxide Fuels for Fast Reactors*, Journal of Nuclear Science and Technology, 39, 7, 2002, 771-777
- [Krö56] **F.A. Kröger, H.J. Vink**, *Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids*, Solid State Physics, Vol. 3, 1956
- [Kun09] **Y. Kuno, N. Inoue, M. Senzaki**, *Nuclear proliferation-resistance and safeguards for future nuclear fuel cycle*, Journal of Nuclear Materials, 385, 2009, 153-156
- [Kur01] **K. Kurosaki, K. Yamada, M. Uno, S. Yamanaka, K. Yamamoto, T. Namekawa**, *Molecular dynamics study of mixed oxide fuel*, Journal of Nuclear Materials, 294, 2001, 160-167
- [Kut00] **T.R.G. Kutty, P.V. Hegde, K.B. Khan, S. Majumdar, D.S.C. Purushotham**, *Sintering studies on UO_2 - PuO_2 pellets with varying PuO_2 content using dilatometry*, Journal of Nuclear Materials, 282, 2000, 54-65
- [Kut01] **T.R.G. Kutty, K.B. Khan, P.V. Hegde, A.K. Sengupta, S. Majumdar, D.S.C. Purushotham**, *Densification behaviour and sintering kinetics of PuO_2 pellets*, Journal of Nuclear Materials, 297, 2001, 120-128
- [Kut02] **T.R.G. Kutty, P.V. Hegde, K.B. Khan, U. Basak, S.N. Pillai, A.K. Sengupta, G.C. Jain, S. Majumdar, H.S. Kamath, D.S.C. Purushotham**, *Densification behaviour of UO_2 in six different atmosphere*, Journal of Nuclear Materials, 305, 2002, 159-168
- [Lab00] **D. Labroche**, *Contribution à l'étude thermodynamique du système ternaire U-Fe-O*, thèse de l'Université de Grenoble, 2000
- [Leb12] **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, 196, 2012, 217-224
- [Lin84] **T.B. Lindemer, T.M. Besmann**, *Chemical thermodynamic representation of $\langle UO_{2\pm x} \rangle$* , IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Hamilton, Canada, 1984
- [Lin85] **T.B. Lindemer, T.M. Besmann**, *Chemical thermodynamic representation of $\langle UO_{2\pm x} \rangle$* , Journal of Nuclear Materials, 130, 1985, 473-488

- [Lor77] **R. Lorenzelli, M. El Sayed Ali**, *Dilatation thermique d'oxydes mixtes (UPu)O_{2-x} en fonction de l'écart à la stœchiométrie*, Journal of Nuclear Materials, 68, 1977, 100-103
- [Lyo63] **W.L. Lyon**, *The Measurement of Oxygen to Metal Ratio in Solid Solutions of Uranium and Plutonium Dioxides*, GEAP-4271, 1963
- [Luk07] **H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman**, *Computational Thermodynamics*. The Calphad Method, Cambridge Univ. Press, 2007
- [Mag02] **M.N. Magomedov**, *Thermodynamically consistent calculation of the Debye temperature using thermophysical data*, High Temperature, 40(4), 2002, 542-545
- [Mag03] **M.N. Magomedov**, *On the determination of the Debye temperature from experimental data*, Physics of the Solid State, 45(1), 2003, 32-35
- [Man76] **L. Manes, B. Manes-Pozzi**, *A unified model for defects in substoichiometric plutonium dioxide and uranium-plutonium mixed oxides*, Plutonium and Other Actinides, 1976, 145-163
- [Mar65-1] **T.L. Markin, A.J. Walter, R.J. Bones**, *The determination of oxygen/metal ratios for uranium, plutonium and (U,Pu) oxides*, UKAEA Report AERE-R-4608, 1965
- [Mar65-2] **T.L. Markin, E.J. McIver**, *Plutonium 1965 : Proceedings of the Third International Conference on Plutonium*, London, 1965, 845-857
- [Mar67] **T.L. Markin, R.S. Street**, *The uranium-plutonium-oxygen ternary phase diagram*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 29, 9, 1967, 2265-2280
- [Mar88] **D.G. Martin**, *The thermal expansion of solid UO₂ and (U,Pu) mixed oxides – a review and recommendations*, Journal of Nuclear Materials, 152, 1988, 94-101
- [Mar11] **P.M. Martin, R.C. Belin, A.C. Robisson, J.C. Dumas, A.C. Scheinost**, *Actinide Chemistry in Mixed Oxide Nuclear Fuel*, E-MRS, Nice France, 2011
- [Mat73] **Hj. Matzke**, *Lattice disorder and metal self-diffusion in non-stoichiometric UO₂ and (U,Pu)O₂*, Journal de Physique, Colloque C9, 1973, 317-325
- [Mat77] **Hj. Matzke, R.A. Lambert**, *Gradients of U, Pu and O at surfaces of (U,Pu)O_{2+x}*, Journal of Nuclear Materials, 64, 1977, 211-219
- [Mat81] **Hj. Matzke**, *Diffusion in non-stoichiometric oxides*, Nonstoichiometric Oxides, Materials Science Series, 1981, 156-223
- [Mat86] **Hj. Matzke**, *Diffusion processes in nuclear fuels*, Journal of the Less Common Metals, 121, 1986, 537-564
- [Mat87] **Hj. Matzke**, *Atomic transport properties in UO₂ and mixed oxides (U,Pu)O₂*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics, 83, 1987, 1121-1142
- [Mau69] **M.J. Maurice, K. Buijs**, *Some considerations on the gravimetric determination of the oxygen to metal ratio in plutonium oxides and mixed uranium-plutonium oxides*, European Atomic Energy Community – Euratom, EUR 4296e, 1969
- [May94] **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, 213-214, 1994, 456-459
- [Men95] **S. Mendez**, *Etude de l'interdiffusion U-Pu appliquée au combustible MOX*, thèse de l'Université d'Aix-Marseille, 1995
- [Met09] **H. Métivier**, *Plutonium, Mythes et Réalités*, Editions EDP sciences, 2009
- [McN71] **C.E. McNeilly, T.D. Chikalla**, *Determination of oxygen/metal ratios for uranium, plutonium and (U, Pu) mixed oxides*, Journal of Nuclear Materials, 39, 1971, 77-83
- [Miw07] **S. Miwa, M. Osaka, H. Yoshimochi, K. Tanaka, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka**, *Phase behavior of PuO_{2-x} with addition of 9% Am*, Journal of Alloys and Compounds, 444-445, 2007, 610-613

- [Moo13] **E. Moore**, *Development of a thermo-kinetic diffusion model for UO_2 and $(U,Pu)O_2$ oxide fuels using the DICTRA code*, thèse de l'Ecole Polytechnique, 2013
- [Mor05] **K. Morimoto, M. Kato, H. Uno, A. Hanari, T. Tamura, H. Sugata, T. Sunaoshi, S. Kono**, *Preparation and characterization of $(Pu, U, Np, Am, simulated FP)O_{2-x}$* , Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66, 2-4, 2005, 634-638
- [Mor08-1] **K. Morimoto, M. Kato, M. Ogasawara, M. Kashimura, T. Abe**, *Thermal conductivities of $(U,Pu,Am)O_2$ solid solutions*, Journal of Alloys and Compounds, 452, 2008, 54-60
- [Mor08-2] **K. Morimoto, M. Kato, M. Ogasawara, M. Kashimura**, *Thermal conductivities of hypostoichiometric $(U,Pu,Am)O_{2-x}$ oxide*, Journal of Nuclear Materials, 374, 2008, 378-385
- [Mor09] **K. Morimoto, M. Kato, M. Ogasawara, M. Kashimura**, *Thermal conductivity of $(U,Pu,Np)O_2$ solid solutions*, Journal of Nuclear Materials, 389, 2009, 179-185
- [Mou08] **A.J. Moulson, J.M. Herbert**, *Electroceramics*, Editions Wiley, 2008
- [Nai89] **K. Naito, T. Tsuji, T. Fujino, T. Yamashita**, *Electric conductivity and defect structure of $(U,Pu)O_{2+x}$* , Journal of Nuclear Materials, 169, 1989, 329-335
- [Nak71] **Y. Nakayama**, *A phase study on the tie line of U_3O_7 - PuO_2* , Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 33, 12, 1971, 4077-4084
- [Nak02] **K. Nakajima, T. Ohmichi, Y. Arai**, *Mass-spectrometric determination of oxygen potential of hypostoichiometric urania-yttria solid solution*, Journal of Nuclear Materials, 304, 2002, 176-181
- [Nak11] **S. Nakamichi, M. Kato, T. Tamura**, *Influences of Am and Np on oxygen potentials of MOX fuels*, CALPHAD, 35, 2011, 648-651
- [Ner07] **P. Nerikar, H.J. Seifert, N. Lebrun**, *Oxygen-Plutonium-Uranium*, Non-Ferrous Metal Ternary Systems. Selected Nuclear Materials and Engineering Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, Vol. 11C4, 2007, 401-415
- [Noy12] **S. Noyau**, *Etude des phénomènes d'autodiffusion et d'interdiffusion du plutonium dans les céramiques de type $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$* , Diffusion Restreinte, Thèse de l'Université de Limoges, 2012
- [Now82] **J. Nowotny**, *Transport in Non-stoichiometric Compounds*, Materials Science Monographs, 15, 1982
- [Ohm81] **T. Ohmichi, S. Fukushima, A. Maeda, H. Watanabe**, *On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution*, Journal of Nuclear Materials, 102, 1981, 40-46
- [Ola73] **D.R. Olander**, *Oxygen redistribution in $(U, Pu)O_{2-x}$* , Journal of Nuclear Materials, 47, 1973, 113-116
- [Ola09] **D.R. Olander**, *Nuclear fuels – Present and future*, Journal of Nuclear Materials, 389, 2009, 1-22
- [Osa05-1] **M. Osaka, I. Sato, T. Namekawa, K. Kurosaki, S. Yamanaka**, *Oxygen potentials of $(U_{0.685}Pu_{0.270}Am_{0.045})O_{2-x}$ solid solution*, Journal of Alloys and Compounds, 397, 2005, 110-114
- [Osa05-2] **M. Osaka, T. Namekawa, K. Kurosaki, S. Yamanaka**, *Chemical thermodynamic representation of $(U, Pu, Am)O_{2-x}$* , Journal of Nuclear Materials, 344, 2005, 230-234
- [Osa06] **M. Osaka, K. Kurosaki, S. Yamanaka**, *Oxygen potential of $(Pu_{0.91}Am_{0.09})O_{2-x}$* , Journal of Nuclear Materials, 357, 2006, 69-76
- [Osa07] **M. Osaka, K. Kurosaki, S. Yamanaka**, *Chemical thermodynamic analysis of americium-containing UO_2 and $(U,Pu)O_2$* , Journal of Alloys and Compounds, 428, 2007, 355-361

- [Oto08] **H. Oto**, **M. Akabori**, **K. Minato**, *Oxygen Potential Measurement of Americium Oxide by Electromotive Force Method*, Journal of American Ceramic Society, 91, 6, 2008, 1981-1985
- [Oto09-1] **H. Oto**, **M. Akabori**, **Y. Arai**, *Oxygen potential measurements of $Am_{0.5}Pu_{0.5}O_{2-x}$ by EMF method*, Journal of Nuclear Materials, 389, 2009, 68-71
- [Oto09-2] **H. Oto**, **M. Akabori**, **Y. Arai**, **K. Minato**, *Oxygen Potentials of $(Am_{0.5}Np_{0.5})O_{2-x}$* , Journal of the American Ceramic Society, 92, 1, 2009, 174-178
- [Oto10] **H. Oto**, **M. Akabori**, **Y. Arai**, *Oxygen potential measurements of $Cm_{0.09}Pu_{0.91}O_{2-x}$ by EMF method*, Actinides 2009, IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering 9, 01201, 2010
- [Oto11] **H. Oto**, **M. Takano**, **H. Hayashi**, **Y. Arai**, *Oxygen Potentials of Pyrochlore-Type $Am_2Zr_2O_{7+y}$* , Journal of American Ceramic Society, 94, 2011, 3596-3599
- [Oud08] **G. Oudinet**, **I. Munoz-Viallard**, **L. Aufore**, **M.J. Gotta**, **J.M. Becker**, **G. Chiarelli**, **R. Castelli**, *Characterization of plutonium distribution in MIMAS MOX by image analysis*, Journal of Nuclear Materials, 375, 2008, 86-94
- [Paw81] **G.S. Pawley**, *Unit-cell refinement from powder diffraction scans*, Journal of Applied Crystallography, 14, 1981, 357-361
- [Pet82] **G. Petot-Ervas**, **Hj. Matzke**, **C. Monty**, *Transport in Nonstoichiometric Compounds*, 2nd International Conference, Perpignan, 1982
- [Phi90] **J. Philibert**, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Monographies de physique, Les éditions de physique, 1990
- [Phi92] **Y. Philipponneau**, *Thermal conductivity of $(U,Pu)O_{2-x}$ mixed oxide fuel*, Journal of Nuclear Materials, 188, 1992, 194-197
- [Phi93] **Y. Philipponneau**, *Paramètre cristallin et homogénéité des combustibles MOX*, NT LPCA n°17, CEA Cadarache, 1993
- [Phi94] **Y. Philipponneau**, *Potentiel d'oxygène des combustibles MOX*, NT LPCA n°32, CEA Cadarache, 1994
- [Pil00] **S. Pillon**, Communication privée, CEA/DRN/DEC/SPUA/LCN, 2000.
- [Pri12] **D. Prieur**, **P.M. Martin**, **F. Lebreton**, **T. Delahaye**, **A. Jankowiak**, **JP. Laval**, **A.C. Scheinost**, **P. Dehaut**, **P. Blanchart**, *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, 194, 2012, 206-211
- [Pri13] **D. Prieur**, **P.M. Martin**, **F. Lebreton**, **T. Delahaye**, **D. Banerjee**, **A.C. Scheinost**, **A. Jankowiak**, *Accommodation of multivalent cations in fluorite-type solid solutions : case of Am-bearing UO_2* , Journal of Nuclear Materials, 434, 2013, 7-16
- [Rah03] **M.N. Rahaman**, *Ceramic processing and sintering*, CRC press, Taylor & Francis group, seconde édition, 2003
- [Rav05] **B. Ravel**, **M. Newville**, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*, Journal of Synchrotron Radiation, 12, 2005, 537-541
- [Rei71] **J.E. Rein**, **S.M. Matlack**, **G.R. Waterbury**, **R.T. Phelps**, **C.F. Metz**, *Methods of Chemical Analysis for FBR Uranium-Plutonium Oxide Fuel and Source Materials*, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, LA-4622, UC-80 Reactor Technology, TID-4500, 1971
- [Rie69] **H.M. Rietveld**, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography, 2, 1969, 65-71
- [Rou06] **G. Rousseau**, **L. Desgranges**, **F. Charlot**, **N. Millot**, **J.C. Nièpce**, **M. Pijolat**, **F. Valdivieso**, **G. Baldinozzi**, **J.F. Bézar**, *A detailed study of UO_2 to U_3O_8 oxidation phases and the associated rate-limiting steps*, Journal of Nuclear Materials, 355, 2006, 10-20

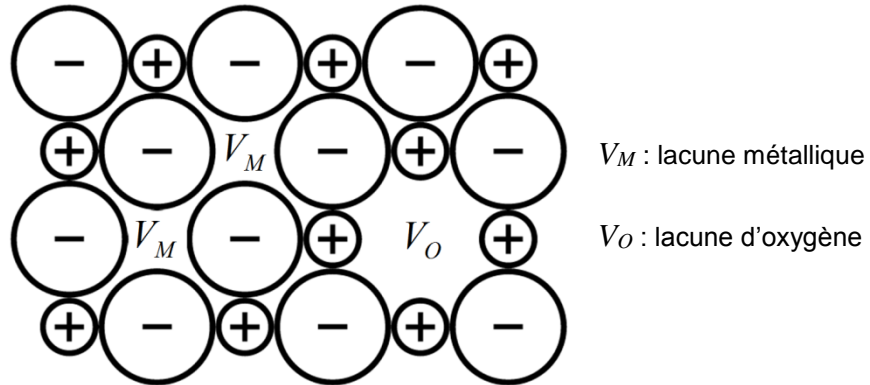
- [Rub00] **J. Rubin, K. Chidester, M. Thompson**, *O/M ratio measurement in pure and mixed oxide fuels – Where are we now ?*, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, LA-UR-00-5805, 2000
- [Rus62] **L.E. Russell, N.H. Brett, J.D.L. Harrison, J. Williams**, *Observations on phase equilibria and sintering behavior in the PuO₂-UO₂ system*, Journal of Nuclear Materials, 5, 1962, 216-227
- [Sag05] **Y. Sagayama**, *Proceeding GLOBAL 2005*, Tsukuba, Japan, 2005
- [Sab98] **AC.S. Sabioni, W.B. Ferraz, F. Millot**, *First study of uranium self-diffusion in UO₂ by SIMS*, Journal of Nuclear Materials, 257, 1998, 180-184
- [Sam79] **S. Sampath, R.G. Hadap, R.K. Swamy, D.M. Chackraborty**, *Studies on kinetics of oxidation of uranium-plutonium mixed oxides under controlled oxygen potential*, Thermochemica Acta, 32, 1979, 326-330
- [Sam83] **S. Sampath, D.M. Chackraborty**, *Studies on the oxidation of uranium-plutonium oxides by non-isothermal kinetics*, Thermochemica Acta, 66, 1983, 153-159
- [Sar68] **C. Sari, U. Benedict, H. Blank**, *Metallographic and X-ray investigations in the Pu-O and U-Pu-O systems*, Thermodynamics of Nuclear Materials, 1967 IAEA Vienna, 1968, 587-611
- [Sar70] **C. Sari, U. Benedict, H. Blank**, *A study of the ternary system UO₂-PuO₂-Pu₂O₃*, Journal of Nuclear Materials, 35, 1970, 267-277
- [Sar78] **C. Sari**, *Oxygen chemical diffusion coefficient of uranium-plutonium oxides*, Journal of Nuclear Materials, 78, 1978, 425-426
- [Sar00] **P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier**, *Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique*, Editions EDP Sciences, 2000
- [Sau98] **N. Saunders, A.P. Miodownik**, *CALPHAD, Calculation of phase diagrams, a comprehensive guide*, Pergamon Materials Series, 1998
- [Sei95] **M. Seiss**, *Etude du broyage de poudres d'oxydes nucléaires*, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 1995
- [She05] **J.E. Shelby**, *Introduction to glass science and technology*, The Royal Society of Chemistry, seconde édition, 2005
- [Sir06] **D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra**, *Micro- and macro-properties of solids. Thermal, mechanical and dielectric properties*. Springer series in material science, Vol. 80, 2006
- [Sør76] **C.T. Sørensen**, *Thermodynamic studies at higher temperatures of the phase relationships of substoichiometric plutonium and uranium-plutonium oxides*, Plutonium and Other Actinides, 1976, 123-131
- [Sør81] **C.T. Sørensen**, *Thermodynamics and defects structure of non-stoichiometric oxides*, Nonstoichiometric Oxides, Materials Science Series, 1981, 2-56
- [Sre94] **N.L. Sreenivasan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao**, *A spectrophotometric method for the determination of the oxygen to metal ratio in U₃O₈*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, letters 188 (6), 1994, 463-470
- [Sta04] **M. Stan, P. Cristea, T.C. Wallace**, *Thermochemistry of defects and phase stability in PuO_{2-x}*, Los Alamos National Laboratory, LA-UR-04-5860, 2004, 11th Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, Karlsruhe, Allemagne, 2004
- [Sta05] **M. Stan, P. Cristea**, *Defects and oxygen diffusion in PuO_{2-x}*, Journal of Nuclear Materials, 344, 2005, 213-218
- [Str15] **M. Strach**, *Analysis of the lattice parameter of MOX-type fuels*, thèse de l'Université d'Aix-Marseille, 2015
- [Suz07] **K. Suzuki, M. Kato, T. Tamura, S. Aono, M. Kashimura**, *The oxidation rate of (U_{0.7}Pu_{0.3})O_{2-x} with two fcc phases*, Journal of Alloys and Compounds, 444-445, 2007, 590-593

- [Swa75] **G.C. Swanson**, *Oxygen potential of uranium-plutonium oxide as determined by controlled-atmosphere Thermogravimetry*, PhD thesis, Los Alamos Scientific laboratory of the University of California, LA-6083-T, 1975
- [Tak11-1] **M. Takano**, *Recent R&D activities on fuels containing MA at JAEA, FAIRFUELS Workshop*, Sweden, 2011
- [Tak11-2] **K. Takeuchi, M. Kato, T. Sunaoshi**, *Influence of O/M ratio on sintering behavior of $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2\pm x}$* , Journal of Nuclear Materials, 414, 2011, 156-160
- [Tay05] **P. Taylor**, *Thermodynamic and kinetic aspects of UO_2 fuel oxidation in air at 400–2000 K*, Journal of Nuclear Materials, 344, 2005, 206-212
- [Ten73] **V.J. Tennery, T.G. Godfrey**, *Oxidation properties of $(U,Pu)O_2$ solid solutions*, Journal of the American Ceramic Society, 56, 3, 1973, 129-133
- [Thi03] **C. Thiriet, R.J.M. Konings**, *Chemical thermodynamic representation of AmO_{2-x}* , Journal of Nuclear Materials, 320, 2003, 292-298
- [Tho13] **R. Thomas**, *MOX dopé chrome: optimisation du dopage et de l'atmosphère de frittage*, thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2013
- [Toc79] **F. Toci, L. Manes, F.T. Ewart, C.M. Mari**, *On the determination of oxygen potentials and O/M ratios in mixed U-Pu oxides by means of solid state galvanic cells*, Journal of Applied Electrochemistry, 9, 1979, 399-401
- [Tru11] **T. Truphémus**, *Fiche de résultats DEC/SPUA/LMPC/FR 11-106*, 2011
- [Tru12] **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, 7, 2012, 521-527
- [Tru13-1] **T. Truphémus, R.C. Belin, J.C. Richaud, M. Reynaud, M.A. Martinez, A. Arredondo, A. Miard, T. Dubois, F. Adenot, J. Rogez**, *Structural studies on the phase separation in the UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3 ternary system*, Journal of Nuclear Materials, 432, 2013, 378-387
- [Tru13-2] **T. Truphémus**, *Etude 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*, thèse de l'Université de Marseille, 2013
- [USDE02] *A Technology Roadmap for the Generation IV Nuclear Energy Systems*, US Department of Energy Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, December 2002
- [Van09] **S. Vana Varamban, V. Genesan, P.R. Vasudeva Rao**, *Estimation of oxygen potential for U–Pu–O mixed oxide fuel*, Journal of Nuclear Materials, 389, 2009, 72-77
- [Van11] **S. Vana Varamban, V. Genesan, P.R. Vasudeva Rao**, *Thermochemical Aspects of High Plutonia (44%Pu) MOX Fuel*, Energy Procedia, 7, 2011, 213-221
- [Vas06] **P.R. Vasudeva Rao, S. Anthoysamy, M.V. Krisnaiah, V. Chandramouli**, *Oxygen potential and thermal conductivity of (U,Pu) mixed oxides*, Journal of Nuclear Materials, 348, 2006, 329-334
- [Vau14-1] **R. Vauchy, R.C. Belin, AC. Robisson, F. Hodaj**, *In situ high temperature X-ray diffraction study of the kinetics of phase separation in the uranium-plutonium mixed oxide $(U_{0.55}Pu_{0.45})O_{2-x}$* , M.R.S. Proceedings, 1645, 2014
- [Vau14-2] **R. Vauchy, AC. 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, 40(7 B), 2014, 10991-10999
- [Vau14-3] **R. Vauchy, R.C. Belin, AC. 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, 34(10), 2014, 2543-2551
- [Ver86] **R. Verma, P.R. Roy**, *Determination of oxygen to metal ratio of U-Pu mixed oxides by x-ray diffraction*, Bulletin of Material Science, 8, 4, October 1986, 479-488

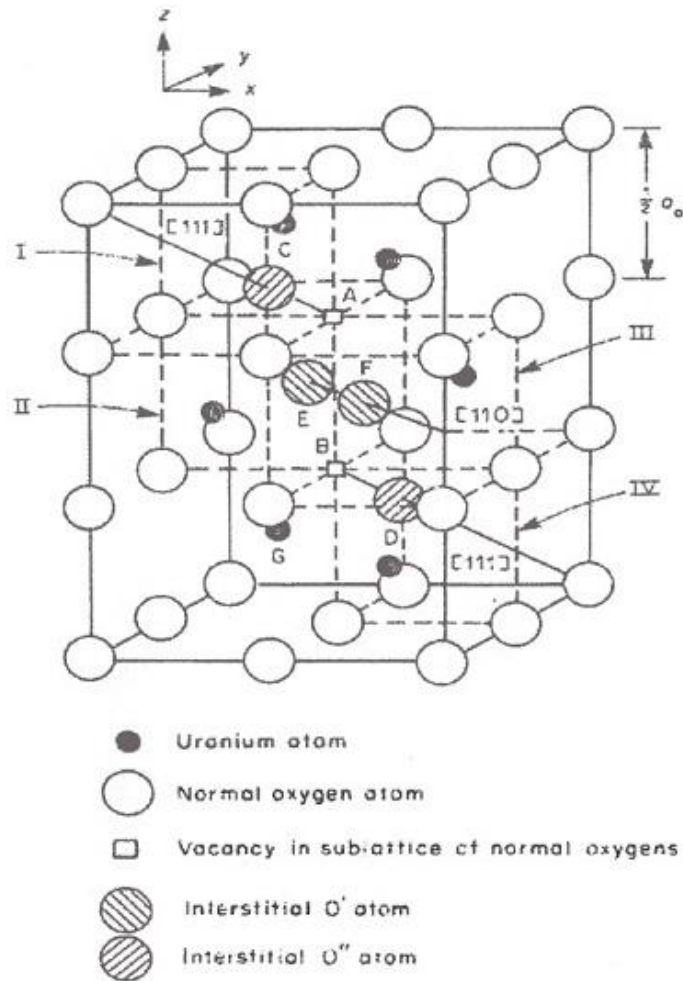
- [Wan98] **K. Wang, R.R. Reeber**, *The role of defects on thermophysical properties: thermal expansion of V, Nb, Ta, Mo and W*, Materials Science and Engineering. R, Reports, 23(3), 1998, 101-137
- [Woo72] **R.E. Woodley**, *Equilibrium Oxygen Potential Composition Relationships in $U_{0.75}Pu_{0.25}O_{2-x}$* , Handford Engineering Development Laboratory, HEDL-TME 72-85, May 1972
- [Woo73] **R.E. Woodley, R.L. Gibby**, *Room-temperature oxidation of $(U,Pu)O_{2-x}$* , Handford Engineering Development Laboratory, HEDL-SA-592, CONF-731041-6, October 1973
- [Woo79] **R.E. Woodley, M.G. Adamson**, *The oxygen potential of near- and non-stoichiometric urania-25mol% plutonia solid solutions : a comparison of thermogravimetric and galvanic cell measurements*, Journal of Nuclear Materials, 82, 1979, 65-75
- [Woo81] **R.E. Woodley**, *Oxygen potentials of plutonia and urania-plutonia solid solutions*, Journal of Nuclear Materials, 96, 1981, 5-14
- [Yak06] **E. Yakub, C. Ronchi, I. Iosilevski**, *Thermodynamic model of solid non-stoichiometric uranium dioxide*, Journal of Physics : Condensed Matter, 18, 2006, 1227-1248
- [Yam00] **K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka**, *Evaluation of thermal properties of mixed oxide fuel by molecular dynamics*, Journal of Alloys and Compounds, 307, 1-2, 2000, 1-9
- [Yam04] **S. Yamanaka, H. Kinoshita, K. Kurosaki**, *Phase relation assessment for O-Pu-U ternary system*, Journal of Nuclear Materials, 326, 2004, 185-194
- [Yos11] **K. Yoshida, T. Arima, Y. Inagaki, K. Idemitsu, M. Osaka, S. Miwa**, *Oxygen potential of hypo-stoichiometric La-doped UO_2* , Journal of Nuclear Materials, 418, 2011, 22-26

ANNEXES

Annexe 1 : Trio de Schottky dans MO_2



Annexe 2 : Cluster de Willis dans UO_{2+x} [Fre86,Bea07]



Annexe 3 : Impuretés présentes dans les poudres d'origine et isotopies

UO₂ :

Elément	Concentration (ppm)
Al, In, Mg, Mo, Ti, Co	< 5
Bi	< 3
Ca, Cr, Cu, Mn, Na, Pb, W, Zn, Zr	< 10
Fe	= 36
Ni	= 7
Si	= 16
Sn	< 7
Th	< 2
V	< 1
Somme des impuretés	< 192

Isotope	Pourcentage (01/07/2014)
²³⁵ U	0,23
²³⁸ U	99,72

PuO₂ :

Elément	Concentration (ppm)
Ag, Co, K, Mo	< 20
Al	= 35
Be, Li	< 1
Na, Pb, Sn, V	< 40
Cd, B	< 2
Cu	< 10
Mg	= 31
Mn	= 3
Ti	= 2
Zn	< 50
Ca	= 20
Ni	< 10
* C	< 100
Si	= 47
P	= 82
Cl	< 5
F	= 30
Cr	= 11
Fe	= 60
U	< 94
Somme des impuretés	< 836

Isotope	Pourcentage (01/07/2014)
²³⁸ Pu	0,1323
²³⁹ Pu	79,4350
²⁴⁰ Pu	18,6271
²⁴¹ Pu	1,1745
²⁴² Pu	0,6311
Am/Pu	1,8099

Annexe 4 : Paramètres de broyage

Référence Cuve (volume)			0,5 L UPuO ₂		
Type Galets			U-Ti 12x12 (m _{gale} = 18 g)		
Masse / nombre galets			Variable selon masse poudre		
Vitesse Rotation Cuve			60 tr.min ⁻¹		
Durée Broyage (h)			4		
N° segment	Vitesse cuve (tr.min ⁻¹)	Inclinaison (°)	Durée (min)	Segment retour	Nombre retour
1	60	60	1	0	0
2	60	30	1	0	0
3	60	10	30	1	4
4	60	-20	1	0	0
5	60	0	1	4	

Annexe 5 : Techniques de caractérisation

Microscopie optique

Lors de ce travail, les observations microstructurales ont été menées à l'aide d'un microscope optique OLYMPUS BXFM muni d'objectifs de grandissement compris entre 1,25 et 100. Ce microscope est implanté dans une boîte à gants munie d'un coussin d'air comprimé visant à minimiser les vibrations liées à l'installation.

Selon l'objectif recherché, deux types d'attaques chimiques sont appliquées aux échantillons avant observation au microscope :

- « L'attaque sélective UO₂ » dissout préférentiellement les zones de sur-concentration d'uranium permettant ainsi de révéler les hétérogénéités de répartition U-Pu au sein d'un matériau. Cette attaque est réalisée à température ambiante dans une solution composée de 20 mL d'eau + 1 mL d'acide sulfurique + 1 mL de peroxyde d'hydrogène. Les zones à sur-concentration uranifère sont ainsi révélées par des amas sombres.
- « L'attaque (U,Pu)O₂ », réalisée à 343 K dans une solution composée de 20 mL d'eau + 1 mL d'acide sulfurique + 1 mL d'hydrogénodifluorure d'ammonium, permet de révéler les joints de grains d'un oxyde mixte.

Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins

A température ambiante

Les échantillons ont également été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer l'état cristallographique du matériau, un polyphasage éventuel ainsi que les paramètres de maille des phases en présence. Ces analyses ont été menées à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 (hors boîte à gants) en montage Bragg-Brentano muni d'un goniomètre θ - 2θ et équipé d'un monochromateur

avant ($\lambda \text{ CuK}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$). La préparation des échantillons pour la DRX est décrite par Belin [Bel04]. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur la plage angulaire $25^\circ \leq 2\theta \leq 145^\circ$. Les données ont ensuite été affinées *via* la méthode Pawley [Paw81] afin de déterminer les paramètres de maille des phases et, le cas échéant, de comparer ces paramètres de maille à ceux calculés à partir de la loi de Vegard entre UO_2 et PuO_2 [Sar70]. Des quantifications Rietveld [Rie69] ont également été réalisées sur les diffractogrammes d'échantillons polyphasés afin de déterminer la proportion de chacune des phases en présence.

A haute température

Les expériences de diffraction des rayons X à haute température (DRX-HT) ont été réalisées à pression atmosphérique à l'aide d'un diffractomètre Bragg–Brentano θ - θ BRUKER D8 Advance utilisant la radiation du cuivre à partir d'un tube source conventionnel (radiation $\text{K}\alpha_1 + \text{K}\alpha_2$: $\lambda = 1,5406$ et $1,5444 \text{ \AA}$) à 40 kV et 40 mA, et d'un détecteur PSD LynX'Eye à comptage rapide sur un angle d'ouverture de $3^\circ 2\theta$. L'appareil entier est implanté en boîte-à-gants, sous inertage d'azote. Le diffractomètre est équipé d'un four de la marque MRI Physikalische Gerate GmbH TC-Radiation d'un volume égal à 0,5 L, permettant de chauffer les échantillons jusqu'à 2273 K. Sous atmosphère « réductrice », un ruban en molybdène ou tungstène est utilisé en tant que chauffage direct alors qu'une pièce en tantale en forme d'omega permet le chauffage radiant. Après chaque changement de montage, une calibration en température est réalisée par pas de 100 K entre la température ambiante et 1973 K. Cette calibration est réalisée à l'aide d'une poudre de tungstène dont les paramètres de maille sont déterminés en fonction de la température et comparés à la littérature [Dub97,Wan98]. Cette calibration est répétée à plusieurs reprises et permet d'estimer à **$\pm 15 \text{ K}$ l'erreur commise sur la mesure de température entre T_{amb} et 2073 K**. Des corrections angulaires et de « déplacement » ont été systématiquement effectuées afin de prendre en compte l'orientation et la forme du ruban. Les diffractogrammes complets ont été enregistrés sur la plage angulaire 22-145° 2θ lors de paliers en température. Un temps de comptage de 0,3 seconde par pas et un intervalle de $0,02^\circ$ ont été sélectionnés. Les sections de diffractogrammes acquises lors des montées/descentes rapides en température ont été enregistrées en mode angle fixe ($< 3^\circ 2\theta$). Des mesures très rapides (15 secondes) peuvent être réalisées en fonction de la température, ce qui permet, en particulier, d'étudier les cinétiques de séparation de phases.

Le mélange gazeux $\text{He} + 5\% \text{ H}_2 + \sim 5 \text{ vpm H}_2\text{O}$ a été utilisé dans le diffractomètre car l'hélium absorbe environ dix fois moins les rayons X que l'argon.

Affinement des données

L'analyse des données consiste à modéliser le signal mesuré par une fonction continue calculée, dont les paramètres sont affinés afin que son profil corresponde aux diffractogrammes expérimentaux [Gui06]. La forme des pics de diffraction résulte du produit de convolution de trois fonctions : une fonction de distribution de la longueur d'onde du faisceau incident, une fonction instrumentale (optique, monochromateur...) et une fonction d'échantillon liée à sa nature et faisant principalement intervenir la tailles des cristallites et les microcontraintes. Le traitement des résultats a été réalisé avec le logiciel

TOPAS V4. Etant une solution commerciale proposée par BRUKER-AXS, ce programme présente l'avantage d'intégrer "l'approche par les paramètres fondamentaux" (FundamentalParameterApproach). Cette méthode a été utilisée car elle a permis de modéliser précisément la fonction instrumentale, en tenant compte des grandeurs physiques de l'appareil telles que divergence du faisceau, largeur des fentes, etc.. Tout au long de ce travail, deux types d'affinement ont été utilisés : l'affinement de **Pawley** et l'affinement de **Rietveld**.

Pawley : l'affinement de Pawley [Paw81] consiste à simuler l'ensemble du diffractogramme par la méthode des moindres carrés (pattern-matching) sans modèle structural, les intensités des raies étant des paramètres libres. Seuls le groupe d'espace et les paramètres de maille approchés sont utilisés comme hypothèse structurale de départ. Ils déterminent respectivement les pics de diffraction et leur position. Dans le cas d'un matériau monophasé et de structure connue, cette méthode suffit donc à déterminer le paramètre de maille avec précision. Elle a donc été utilisée pour l'affinement des données obtenues sur les échantillons monophasés avant réduction et comme affinement préalable à l'affinement de Rietveld.

Rietveld : l'affinement de Rietveld [Rie69] consiste aussi à minimiser la différence entre les profils observés et calculés par la méthode des moindres carrés mais en utilisant un modèle structural. Les intensités intégrées sont des paramètres contraints et les facteurs de structure sont calculés. Le but est d'obtenir les meilleures valeurs pour les paramètres structuraux en accord avec les données observées. Pour chaque phase présente dans le matériau, une connaissance précise de sa structure est nécessaire (nature et positions des atomes, taux d'occupation du site, facteurs de Debye-Waller...). Dans le cas de l'affinement d'un mélange de phases, le facteur d'échelle est un paramètre ajustable. Il permet d'affiner l'intensité des pics et est directement relié à la fraction massique ou volumique de la phase. Il est donc parfois possible d'estimer les proportions relatives de chacune des phases. La quantification des phases étant d'un intérêt majeur pour notre étude, la méthode de Rietveld a donc été utilisée pour l'affinement des données obtenues sur les échantillons après réduction, susceptibles d'être polyphasés.

Microsonde de Castaing

Des caractérisations par microsonde électronique ou microsonde de Castaing (CAMECA SX100) ont été effectuées sur les échantillons synthétisés.

Le but de ces analyses est de déterminer l'homogénéité de répartition des cations métalliques uranium et plutonium en réalisant des cartographies X d'une surface de 1024x1024 pixels (soit 1 mm²) choisie aléatoirement au sein de la pastille analysée. La tension d'accélération des électrons est de 20 kV et le courant du faisceau de 80 nA. Les mesures ont été menées sur les raies M α pour Pu, M β pour U et O sans soustraction du bruit de fond du spectre (fond continu) [Oud08]. Des étalons UO₂ pour U et PuO₂ pour Pu sont utilisés. Le temps de comptage est fixé à 20 ms par pixel représentant ainsi environ 6 heures d'acquisition par cartographie. Sur les cartographies en niveaux de gris, les zones claires indiquent une sur-concentration de l'élément analysé tandis que les régions sombres correspondent à une sous-concentration élémentaire (ou à des trous/pores/fissures).

Ces cartographies ont été complétées par des profils élémentaires quantitatifs d'U, Pu et O sur des distances de 300 à 500 μm . Ces profils permettent ainsi de déterminer précisément les concentrations de chaque élément ainsi que ses variations. La mesure de l'américium de décroissance par microsonde électronique n'a pas été réalisée du fait du fort courant nécessaire (30 kV) et de sa faible quantité ($\text{Am}/\text{M} \leq 1\%$) au sein des échantillons.

Annexe 6 : Indexation des diffractogrammes d' $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$ aux trois teneurs Pu

<i>h k l</i>	$\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15}\text{O}_2$ 2 θ (°)	$\text{U}_{0,72}\text{Pu}_{0,28}\text{O}_2$ 2 θ (°)	$\text{U}_{0,55}\text{Pu}_{0,45}\text{O}_2$ 2 θ (°)
1 1 1	28,298	28,346	28,412
2 0 0	32,791	32,846	32,924
2 2 0	47,054	47,136	47,251
3 1 1	55,820	55,919	56,059
2 2 2	58,536	58,641	58,790
4 0 0	68,739	68,868	69,049
3 3 1	75,930	76,077	76,284
4 2 0	78,272	78,425	78,641
4 2 2	87,483	87,663	87,917
5 1 1	94,336	94,538	94,824
4 4 0	105,949	106,198	106,551
5 3 1	113,222	113,507	113,911
6 0 0	115,73026	116,029	116,453
6 2 0	126,404	126,777	127,306
5 3 3	135,479	135,939	136,597
6 2 2	138,836	139,338	140,057

Annexe 7 : Compilation des nouvelles données expérimentales de la littérature reliant le paramètre de maille au rapport O/M

$y = Pu/(U+Pu)$	Paramètre de maille (Å)	Rapport O/M	Paramètre de maille de loi de Vegard pour O/M = 2,00 (Å)	$\Delta a/\Delta(O/M)$ (Å)	Ref.
0,04	5,471	1,98	5,467	0,198	[2]
0,05	5,471		5,466	0,235	
0,07	5,471		5,465	0,309	
0,10	5,471		5,463	0,420	
0,175	5,464		5,457	0,347	
0,20	5,462		5,455	0,340	
0,27	5,454		5,450	0,199	
0,28	5,453		5,449	0,166	
0,20	5,477	1,935	5,455	0,331	Lorenzelli
	5,477	1,939		0,352	
	5,479	1,940		0,397	
	5,476	1,942		0,358	
	5,474	1,952		0,402	
	5,469	1,960		0,345	
	5,458	1,960		0,325	
	5,468	1,965		0,371	
0,27	5,469	1,968	5,450	0,431	Lorenzelli
	5,454	1,970		0,303	
	5,463	1,980		0,390	
0,27	5,457	1,996	5,450	0,375	Lorenzelli
	5,479	1,92		0,362	
	5,463	1,96		0,324	
0,043				0,249	CEA
				0,359	
				0,317	
0,056				0,300	CEA
				0,340	
				0,320	
0,07				0,303	CEA
				0,290	
				0,340	
0,10				0,320	CEA
				0,27	
				0,378	
0,283				0,349	CEA
				0,325	
				0,314	
0,05				0,350	Benedict
				0,280	
				0,257	
0,15				0,269	Schmitz
				0,270	
0,15				0,330	Schmitz
0,20				0,345	Lorenzelli
0,20				0,340	Lorenzelli
0,27				0,362	Lorenzelli
0,20				0,327	Mign
				0,295	
0,20				0,320	Martin
0,20				0,305	Javed
0,25				0,300	Gibby
0,118	5,463	1,989	5,461	0,157	[26]
	5,465	1,983		0,219	
	5,469	1,975		0,309	
	5,470	1,974		0,336	
	5,469	1,971		0,267	
0,29	5,448	1,997	5,449	-0,180	[35]
	5,449	1,993		0,066	
	5,450	1,986		0,104	
	5,450	1,980		0,073	

0,3	5,448	1,999	5,448	0,200	
	5,451	1,987		0,246	
	5,452	1,981		0,221	
0,199	5,4595	1,982	5,4553	0,235	[25]
	5,4626	1,967		0,222	
	5,4699	1,950		0,293	
	5,4734	1,942		0,313	
0,397	5,4449	1,972	5,4406	0,153	[27]
1	5,405	1,98	5,396	0,450	[Gardner]
1	5,3967	1,98	5,396	-0,035	[SariJ.ofThermodynamics-of-Nucl.Mater, 1967,p.587-611]
1	5,400	1,98	5,396	0,200	[Chikalla]
	5,398			0,100	
0,25	5,460	1,975	5,456	0,340	[RobissonGA CID]
	5,458	1,980		0,325	
	5,457	1,982		0,306	
0,45	5,440	1,99	5,437	0,330	[Noyau]
	5,439			0,230	
0,124	5,463	1,993	5,461	0,311	[Thomas]
0,117	5,462	1,998	5,461	0,329	
0,15	5,464	1,985	5,459	0,340	Cette étude
				0,338	

Annexe 8 : Détermination de la quantité de Pu(III) dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$

En vue de déterminer le rapport O/M des oxydes mixtes $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ en température et pour toute valeur de y, il est possible d'obtenir par DRX les rapports Pu(III)/ Σ Pu pour chaque diffractogramme. En effet, la formation du plutonium trivalent est liée à la création de défauts du type lacunes d'oxygène au sein du composé, ainsi, le rapport Pu(III)/ Σ Pu est directement inversement proportionnel à l'exponentiel de l'enthalpie de formation ΔH_f de ces défauts. La diffraction des rayons X permet d'évaluer les valeurs de ΔH_f grâce à la détermination des températures de Debye de l'oxygène θ_{DO} elles-mêmes liées aux facteurs de Debye-Waller de l'oxygène B_O . Ces facteurs décrivent l'atténuation de l'intensité des raies de diffraction des rayons X ou des neutrons induite par l'agitation thermique [Sir06]. En particulier, la formation de défauts ponctuels et/ou de clusters (e.g. défauts de Frenkel anioniques) à haute température est un paramètre qui génère une déformation du réseau cristallin et une diminution de l'intensité diffractée par rapport à la température ambiante.

Ainsi, les facteurs B_O ont été déterminés par affinement Rietveld des diffractogrammes et sont présentés dans l'**Annexe 9**. L'obtention de ces facteurs a permis la détermination des températures de Debye de l'oxygène à chaque température (**Annexe 10**) qui ont conduit au calcul de l'enthalpie de formation des défauts d'oxygène associés (**Annexe 11**). Les rapports Pu(III)/ Σ Pu déterminés à partir de ΔH_f sont présentés dans l'**Annexe 12**.

Les quantités de Pu(III) au sein des oxydes mixtes apparaissent particulièrement basses par rapport à ce qui est attendu. Ainsi, pour toutes les teneurs Pu et sur toute la gamme de température, la concentration de Pu(III) déterminée n'est pas suffisamment significative pour permettre une détermination d'un réel écart à la stœchiométrie. Ce résultat ne peut être valide car il a été montré au **chapitre III – section II.2.1.** que des échantillons traités dans les mêmes conditions mais refroidis rapidement subissent une séparation de phases induite par une sous-stœchiométrie du composé étudié telle que $x \geq \sim 0,015$. Les origines de l'obtention de tels résultats sont multiples. Par exemple, l'incertitude sur la détermination du paramètre de maille est une source d'erreur, au même titre que la résolution du diffractogramme elle-même, ou l'erreur commise sur la mesure de la température dans le diffractomètre haute-température. Il serait préférable d'utiliser la diffraction de neutrons pour analyser le réseau oxygène des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium en raison de sa grande sensibilité aux éléments légers.

Annexe 9 : Facteurs de Debye-Waller de l'oxygène dans les composés $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ sous Ar + 5% H_2 + z vpm H_2O en fonction de la température.

L'affinement des diffractogrammes permet l'obtention de facteurs globaux eux-mêmes définis comme la somme de contributions statique B_{stat} et dynamique B_{dyn} [Cho14] :

$$B_{eff} = B_{stat} + B_{dyn}$$

Et, pour un atome A, la contribution dynamique est définie par [Cho14] :

$$B_{A_{dyn}} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{3\hbar^2 N_A}{4M_A k_B \theta_{DA}} \left\{ 1 + \frac{4}{x_{DA}^2} \left[\frac{\pi^2}{6} - \sum_{l=1}^{+\infty} \frac{1 + lx_{DA}}{l^2 \exp(-lx_{DA})} \right] \right\}$$

Avec :

$$x_{DA} = \frac{\theta_{DA}}{T}$$

Et :

\hbar : constante de Planck réduite ($1,0545717 \cdot 10^{-34}$ J.s).

N_A : nombre d'Avogadro ($6,0221413 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹).

M_A : masse molaire de l'espèce A (kg.mol⁻¹).

k_B : constante de Boltzmann ($1,3806488 \cdot 10^{-23}$ m².kg.s⁻².K⁻¹).

T : température (K).

θ_{DA} : température de Debye de l'espèce A (K).

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Température (K)	z = ~20						z = ~200	
	U _{0,85} Pu _{0,15} O _{2-x}		U _{0,72} Pu _{0,28} O _{2-x}		U _{0,55} Pu _{0,45} O _{2-x}		U _{0,55} Pu _{0,45} O _{2-x}	
	<i>B_O exp</i>	<i>B_O calc</i>	<i>B_O exp</i>	<i>B_O calc</i>	<i>B_O exp</i>	<i>B_O calc</i>	<i>B_O exp</i>	<i>B_O calc</i>
1773	5,2779	5,2782	5,3700	5,0357	7,8609	7,8006	4,6727	4,7280
1673	4,8625	4,7783	4,6466	4,6603	7,1294	7,0282	4,6981	4,5422
1573	4,4996	4,3357	3,7950	4,3484	6,4280	6,3826	4,3816	4,3829
1473	3,6868	3,9604	3,7171	4,0910	5,6120	5,8611	4,3723	4,2460
1373	3,3633	3,6517	4,1917	3,8793	5,2988	5,4487	3,9148	4,1279
1273	3,3774	3,4028	3,8216	3,7055	4,9429	5,1257	4,0774	4,0250
1173	3,4592	3,2042	3,7721	3,5627	4,8364	4,8726	3,5096	3,9341
1073	3,4752	3,0466	3,5381	3,4448	4,9746	4,6729	3,5461	3,8515
973	2,7649	2,9215	3,2844	3,3465	4,7713	4,5131	4,0746	3,7731
873	2,5756	2,8218	3,1913	3,2625	3,9998	4,3828	4,1237	3,6935
298	2,5492	2,4908	2,5923	2,5788	4,1478	3,9122	2,5912	2,6590

Annexe 10 : Température de Debye de l'oxygène θ_{DO} dans U_{1-y}Pu_yO_{2-x} en fonction de la température.

Pour être en accord avec la thermodynamique (troisième principe et équipartition de l'énergie sur les différents degrés de liberté du système), la valeur de la température de Debye θ_D d'un atome peut varier de façon significative en fonction de la température [Mag02, Mag03] :

$$\theta_D(T) = \theta_D^0 \exp\left[-\chi\left(\frac{T}{\theta_D^0}\right)^k\right] + \theta_D^\infty \exp\left[-\beta\left(\frac{\theta_D^\infty}{T}\right)\right]$$

Avec :

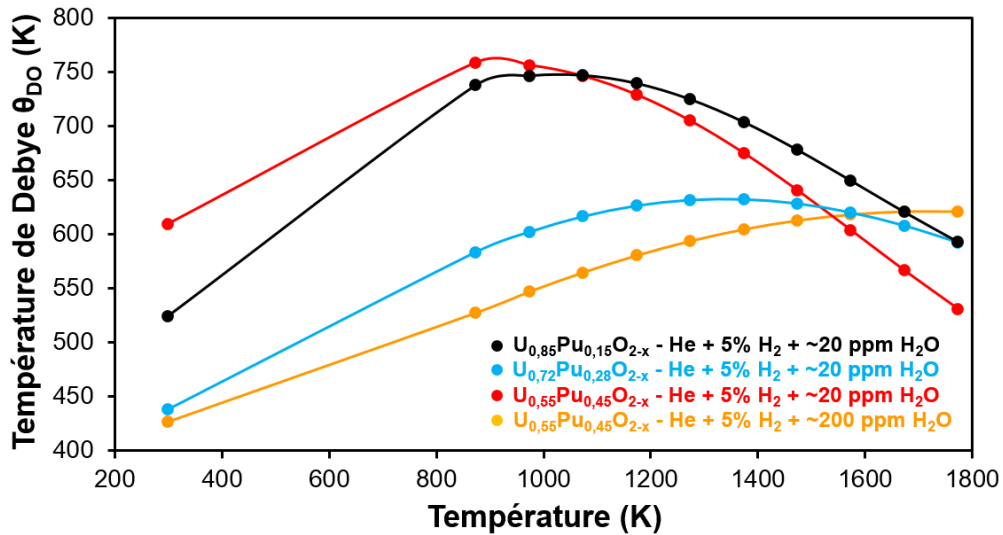
θ_D^0 : limite de la température de Debye lorsque la température tend vers 0 K.

θ_D^∞ : limite de la température de Debye lorsque la température tend vers $+\infty$ (en K).

$k = m+1$ avec m la dimensionnalité du réseau (ici $k = 4$ car le réseau est tridimensionnel).

χ et β : constantes dépendantes du matériau.

A partir des valeurs de la température de Debye de l'oxygène, la dépendance de θ_{DO} à la température peut être tracée pour les échantillons analysés en DRX-HT (figure suivante).



Variation de la température de Debye de l'oxygène θ_{DO} dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ en fonction de la température.

Pour les différents teneurs Pu et différentes atmosphères, on observe que la température de Debye de l'oxygène θ_{DO} augmente avec la température et décroît lorsque la température continue d'augmenter. D'après [Cho14], l'amplitude de l'agitation thermique d' O^{2-} augmenterait jusqu'à ce qu'une certaine proportion des atomes d'oxygène soit éjectée en raison de la réduction de Pu(IV) en Pu(III). Lorsque la température augmente, le matériau a tendance à devenir sous-stœchiométrique, c'est-à-dire que l'oxygène présente une liaison de plus en plus faible et sa fréquence de vibration augmente jusqu'à éjection d' O^{2-} sous forme de $\frac{1}{2} O_2$ (g). Le réseau cristallin est alors stabilisé (liaisons plus fortes) et la fréquence maximale de vibration de l'oxygène diminue.

Température (K)	Température de Debye de l'oxygène θ_{DO}			
	z = ~20			z = ~200
	y = 0,15	y = 0,28	y = 0,45	y = 0,45
1773	593	592	530	621
1673	621	608	566	621
1573	650	620	604	618
1473	678	628	641	613
1373	704	632	675	605
1273	725	631	705	594
1173	739	626	729	580
1073	747	616	746	565
973	746	602	756	547
873	738	583	759	527
298	524	438	609	426

Annexe 11 : Enthalpie de formation des lacunes d'oxygène dans $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ en fonction de la température.

Une fois la température de Debye de l'oxygène déterminée pour chaque température, la formation des défauts (e.g. Frenkel anioniques) peut être modélisée à partir des valeurs de θ_D [Sir06] :

$$\Delta H_f = K_1 \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^2 M \theta_D^2 d^2$$

Avec :

ΔH_f : enthalpie libre de formation des lacunes d'oxygène.

K_1 : constante égale à $1,17 \cdot 10^{-2}$ dans les métaux (valeurs utilisée ici).

d : distance interatomique suivant la direction du saut, équivaut au paramètre de maille (Å).

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Température(K)	ΔH_f (eV)			
	z = ~20			z = ~200
	y = 0,15	y = 0,28	y = 0,45	y = 0,45
1773	1,81	1,80	1,44	1,97
1673	1,98	1,89	1,64	1,97
1573	2,17	1,97	1,86	1,95
1473	2,46	2,02	2,09	1,91
1373	2,53	2,04	2,31	1,85
1273	2,68	2,03	2,52	1,78
1173	2,78	1,99	2,68	1,70
1073	2,83	1,92	2,80	1,61
973	2,82	1,83	2,87	1,50
873	2,75	1,71	2,89	1,39
298	1,37	0,96	1,84	0,90

Les valeurs de ΔH_f obtenues sont supérieures à celles proposées dans la littérature (indépendantes de la température) et qui sont proches d'environ 1 eV.

Annexe 12 : Pu(III)/ Σ Pu

Comme les températures de Debye de l'oxygène sont dépendantes de la température, il en va de même pour l'énergie de formation des défauts considérés [Cho14]. En faisant l'hypothèse que Pu(III) est à l'origine de l'écart à la stœchiométrie dans les matériaux étudiés, il est possible de corrélérer la valeur ΔH_f à la fraction Pu(III)/ Σ Pu :

$$\frac{Pu(III)}{Pu(III) + Pu(IV)} = 2 \exp\left(\frac{-\Delta H_f}{k_B T}\right)$$

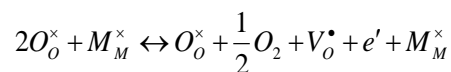
Les fractions de plutonium trivalent sur le plutonium total calculées à partir des valeurs **Annexe 11** sont reportées dans le tableau suivant :

Pu(III)/ΣPu dans U_{1-y}Pu_yO_{2-x} en fonction de la température.

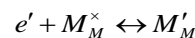
Température (K)	Pu(III)/ΣPu			
	z = ~20			z = ~200
	y = 0,15	y = 0,28	y = 0,45	y = 0,45
1773	9,6.10 ⁻⁶	1,0.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁶
1673	1,4.10 ⁻⁶	2,6.10 ⁻⁶	1,6.10 ⁻⁵	1,5.10 ⁻⁶
1573	1,4.10 ⁻⁷	6,3.10 ⁻⁷	1,5.10 ⁻⁶	7,3.10 ⁻⁷
1473	9,6.10 ⁻⁹	1,5.10 ⁻⁷	8,6.10 ⁻⁸	3,6.10 ⁻⁷
1373	5,1.10 ⁻¹⁰	3,9.10 ⁻⁸	3,5.10 ⁻⁹	1,9.10 ⁻⁷
1273	2,2.10 ⁻¹¹	1,0.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁻¹⁰	1,0.10 ⁻⁷
1173	9,1.10 ⁻¹³	3,0.10 ⁻⁹	2,5.10 ⁻¹²	5,8.10 ⁻⁸
1073	3,7.10 ⁻¹⁴	9,6.10 ⁻¹⁰	5,0.10 ⁻¹⁴	3,3.10 ⁻⁸
973	1,6.10 ⁻¹⁵	3,3.10 ⁻¹⁰	8,7.10 ⁻¹⁶	1,8.10 ⁻⁸
873	8,1.10 ⁻¹⁷	1,2.10 ⁻¹⁰	1,3.10 ⁻¹⁷	9,8.10 ⁻⁹
298	2,3.10 ⁻²⁴	4,4.10 ⁻¹⁷	1,7.10 ⁻³²	3,9.10 ⁻¹⁶

Annexe 13 : Relation entre D et pO_2 – charge des lacunes d’oxygène

- Pour $n = -4$: la diffusion anionique est gouvernée par un régime de lacunes d’oxygène chargées une fois [Sør81]. Les équations suivantes illustrent les réactions associées :



Avec



Soit

$$K = \frac{pO_2^{1/2} \cdot [V_o^\bullet] [M_M']}{a_{MO_2}}$$

Or

$$[M_M'] = [V_o^\bullet]$$

Donc

$$[V_o^\bullet] = \frac{a_{MO_2}^{1/2} \cdot K^{1/2}}{pO_2^{1/4}}$$

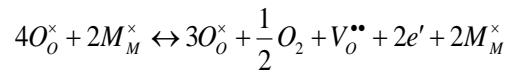
Et comme

$$D \propto [V_o^\bullet]$$

Alors

$$D \propto pO_2^{-1/4}$$

- Pour $n = -2$: la diffusion anionique est gouvernée par un régime de lacunes d’oxygène chargées deux fois [Sør81]. Les équations suivantes illustrent les réactions associées :



Soit

$$K = \frac{pO_2^{1/2} \cdot [V_o^{\bullet\bullet}] [e']^2}{2a_{MO_2}}$$

Or, dans ce domaine de composition, les défauts électroniques prédominent. Ainsi, d'après l'équation de compensation des électrons et des trous, on obtient les équations :

$$0 = e' + h^\bullet$$

Donc

$$K_i = [e'] [h^\bullet]$$

Et comme

$$[e'] = [h^\bullet]$$

Alors

$$[e'] = K_i^{1/2}$$

Ainsi

$$K = \frac{pO_2^{1/2} \cdot [V_o^{\bullet\bullet}] K_i}{2a_{MO_2}}$$

Donc

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{2a_{MO_2} \cdot K}{K_i \cdot pO_2^{1/2}}$$

Et comme

$$D \propto [V_o^{\bullet\bullet}]$$

Alors

$$D \propto pO_2^{-1/2}$$