



HAL
open science

Oxydo-réduction et spéciation des produits de fission corrosifs dans les combustibles oxydes : évaluation des bénéfices d'un combustible tamponné en pO₂

Mira Khair

► **To cite this version:**

Mira Khair. Oxydo-réduction et spéciation des produits de fission corrosifs dans les combustibles oxydes : évaluation des bénéfices d'un combustible tamponné en pO₂. Chimie inorganique. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0360 . tel-02881829

HAL Id: tel-02881829

<https://theses.hal.science/tel-02881829>

Submitted on 26 Jun 2020

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 PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Mira KHAIR

**OXYDO-RÉDUCTION ET SPÉCIATION DES PRODUITS DE FISSION
CORROSIFS DANS LES COMBUSTIBLES OXYDES
ÉVALUATION DES BÉNÉFICES D'UN COMBUSTIBLE TAMPONNÉ
EN pO_2**

Sous la direction de Jean-Marc HEINTZ

Encadrants : Pierre MATHERON et Chantal RIGLET-MARTIAL

Co-encadrants : Jacques LEHELLE et Vincent KLOSEK

Soutenue le 16/12/2019

Membres du jury :

M. Mario MAGLIONE	Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux	Président
M. Fabrice ROSSIGNOL	Directeur de recherche CNRS, IRCER Limoges	Rapporteur
M. Nicolas DACHEUX	Professeur d'Université, ICSM, Montpellier	Rapporteur
Mme Sophie LE GALLET	Maitre de Conférences, ICB, Dijon	Examinateur
M. Jean-Marc HEINTZ	Professeur d'Université, ICMCB, Bordeaux	Examinateur
M. Jacques LEHELLE	Ingénieur de recherche CEA, Cadarache	Examinateur
M. Pierre MATHERON	Ingénieur de recherche CEA, Cadarache	Examinateur
Mme. Chantal RIGLET-MARTIAL	Ingénieure de recherche CEA, Cadarache	Examinateur
Mme Christine DELAFOY	Ingénieure de recherche Framatome	Invité
M. Antoine AMBARD	Ingénieur de recherche EDF	Invité

A mon très cher Papa...l'amour de ma vie

*A celui qui essayait de se battre pour moi et m'assister jusqu'à son dernier souffle,
et qui a malheureusement perdu son combat avec la plus vicieuse des maladies*

A celui que j'aime plus que tout au monde

*A son âme qui a veillée sur moi durant les interminables nuits de préparation pour
me donner le courage de surmonter les obstacles et aboutir.*

Comme promis, je réaliserais ton rêve papa.

« Tu n'es plus là où tu étais, mais tu es partout là où je suis »

Victor Hugo

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier, le Département d'Etudes des Combustibles (DEC), le Service d'Analyses d'Elaboration d'Expérimentations et d'Examens du combustible (SA3E) ainsi que le Laboratoire des Combustibles d'uranium (LCU) dans son intégralité.

Je remercie également le Projet ICOMB pour le financement accordé au sujet de ma thèse, ainsi que ses représentants : Hervé PALANCHER, Christine DELAFOY et Antoine AMBARD pour leur grand intérêt envers ces travaux.

J'adresse mes remerciements aux membres du Jury pour leur disponibilité et l'intérêt qu'ils ont porté aux travaux menés.

Je remercie Jean-Marc HEINTZ mon directeur de thèse pour m'avoir accordé sa confiance et toute sa compétence avec une grande générosité tout au long de cette thèse et pour ses relectures critiques de ce mémoire.

J'exprime ma grande gratitude à Maité BERTAUX (chef du LCU), pour son côté humaine et sa sensibilité envers ma situation critique pendant les derniers mois passés au sein du service. Je te serais infiniment reconnaissante.

Je remercie Jérôme LAMONTAGNE (chef du LCU lors de mon arrivée) pour son implication et sa disponibilité et ceci depuis le démarrage de ma thèse.

Un grand merci pour Pierre MATHERON, mon encadrant et mon Papa 😊. Grâce à ton humour, ta gentillesse et ta bonne humeur j'ai pu dépasser les moments les plus difficiles. Je n'aurais pas pu rêver avoir un meilleur encadrant que toi.

Je souhaite associer à ces remerciements mon encadrante Chantal RIGLET-MARTIAL pour la confiance que tu m'as accordée, ta disponibilité et ton aide précieuse

Je remercie infiniment Jacques LEHELLE mon co-encadrant sans qui cette thèse n'aurait pas abouti. Meri pour investissement dans le travail réalisé et tes nombreux enseignements. Je remercie Carine Ablitzer pour son soutien.

Un grand merci à Florent Garel pour m'avoir formé sur le travail nécessaire à la réalisation des essais : boîte à gants, presse, GMN, fours ... grâce à toi j'ai pu être autonome. Je remercie aussi Nicolas Tarsien pour son aide précieuses les caractérisations MEB et DRX avec son sourire légendaire. Andréa : je te remercie infiniment ! pour l'aide que tu m'as apporté pour les caractérisations métallographiques ainsi que pour tes qualités humaines que j'ai énormément appréciées, tu étais toujours à mon écoute et surtout quand la goutte d'eau a fait déborder le vase 😊 Tu es au top.

Merci à Corinne DRUESNE pour toute ton aide.

Merci à Clarisse, Olivier, Justine, Sid et tout le personnel du LCU

Je remercie tous les contributeurs et toutes les personnes ayant participé à la réussite de mes travaux : Xavière ILTIS pour ses conseils sur les caractérisations au MEB et EBSD, Philippe BIENVENUE et Ingrid ROURE pour les examens SIMS, Karine HANIFI pour les examens à la microsonde, Vincent KLOSEK pour les manip aux Synchrotron

Je souhaitais également remercier les personnes que j'ai rencontré tout au long de cette thèse : Cathy COLLAVOLI pour les bonnes soirées qu'on a partagé et sa gentillesse, Karine BURBAUD

pour sa bonne humeur et ses expressions réconfortantes et Bastien GALHAUT merci pour ta gentillesse, ton humour ainsi que les expressions libanaises.

Je remercie les collègues devenues proches : Amani KISISBI (je t'aime beaucoup copine !) et Morgane ROCHEDY, JEREMY et CLARA je vous souhaite une bonne continuation dans vos travaux respectifs.

Merci à mon ancien collègue : le Lieutenant Ahmed MADIAN, je suis très heureuse d'avoir fait ta connaissance et je te considérerai toujours comme un très cher ami

Un grand merci à Corinne FARNAUD, le seul avantage connu jusqu'à présent des cigarettes c'est de m'avoir rapproché de toi 😊. Je ne t'oublierai jamais, tu seras pour toujours dans mon cœur.

Ce paragraphe est dédié à mes amis devenus ma deuxième famille. Je commencerais par les quatre mousquetaires 😊 (par ordre alphabétique !) : ADNAN merci pour ton aide dans tous les domaines : scientifique, sportifs (il y a quelqu'un qui va être jaloux en lisant ..) mais aussi pour les jolies expressions qui viennent du BEQAA surtout « STOMAY », Aix n'est plus pareille sans toi 😊, le PILOTE MOMO mon voisin, merci de m'avoir accueillie presque tous les soirs après le boulot, merci d'avoir écouté toutes mes histoires (banales parfois, oui je le sais 😊) et toutes mes chansons (je sais que tu kiffe ma voix). Le meilleur chef cuisinier au monde JIZZINI, mon ami depuis mon arrivée en France, merci pour tout ce que tu as fait pour moi ... et finalement le quatrième mousquetaire le BEAU GOSSE 😊 OMAR tu es le top du top frèrooo. Je remercie HADI le meilleur cardiologue, Alloun LE HUGE BROOO et Feddo mon IDOLE 😊. Je remercie aussi mes amis Nancéiens proches de mon cœur KKHADOURA et JANA, mais aussi le fort HUSSEINI, la belle RACHA, WASSIM, ABBAS, FARHAT, WAEL, ZIAD, RAZANE. Et je termine par ma meilleure amie et ma sœur jumelle SARA merci d'avoir été dans ma vie. Je vous remercie tous aussi de m'avoir assisté le jour de ma soutenance. Je vous aime énormément

Pour conclure, je remercie infiniment ma famille qui me soutient depuis toujours et qui a toujours été présente pour moi : Maman, mes frères MOSTAFA et MAJD, ma petite sœur AYA, mes belles-sœurs ROSE et FARAH, mon beau frère et mon support NOUR et ma petite nièce RACHA le bonheur de notre famille. Merci pour vos encouragements et soutien inestimable. Je dédie cette thèse pour vous et pour l'âme de Papa. Vous êtes ma vie entière. Je vous remercie de votre grande présence malgré la distance qui nous sépare.

Résumé

L'amélioration des performances du combustible nucléaire nécessite, aussi bien en régime nominal que lors de rampes de puissance ou de transitoires accidentels, d'être en mesure de maîtriser les effets délétères induits par la réactivité chimique des produits corrosifs (générés par la fission) susceptibles de provoquer des ruptures de gaine. Dans cet objectif, ce travail vise à maîtriser le potentiel d'oxygène de fonctionnement du combustible dans un domaine stabilisant les formes non corrosives de l'iode, par l'usage in-situ de systèmes tampons d'oxydo-réduction appropriés.

En fonctionnement nominal, le potentiel en oxygène est assez proche de celui imposé par le tampon (MoO_2/Mo). Par conséquent, le premier objectif de ce travail a été de clarifier la thermochimie (solubilité et spéciation dans UO_2) du couple (MoO_2/Mo). Nous avons étudié la transition $\text{MoO}_2 \rightleftharpoons \text{Mo}$ dans UO_2 en fonction de la $p\text{O}_2$ et de la température, par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) *in situ* au synchrotron KARA (Allemagne). Nous montrons que les réactions d'oxydation du molybdène sont toujours possibles thermodynamiquement, quelles que soient les conditions de température mais avec une cinétique lente à 800°C . La vitesse d'oxydation augmente avec la température. De plus, la solubilité de Mo dans UO_2 a été mesurée par SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires) et EPMA (microsonde électronique). Nous proposons une limite de solubilité de l'ordre de 10^{-4} mol Mo/mol U, soit 0,01 % m de Mo/ UO_2 .

Ensuite, le niobium, sous ses formes rédox $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, a été identifié comme un candidat prometteur de par ses propriétés physico-chimiques et neutroniques. La première étape a consisté à préparer des céramiques UO_2 contenant le couple tampon rédox. Un procédé de fabrication spécifique du combustible UO_2 tamponné, dopé par le couple ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$), a été développé afin de préserver les deux formes oxydo-réductrices du tampon oxygène dans les pastilles lors du frittage. Ce processus a été également validé pour UO_2 dopé par le couple (MoO_2/Mo). Nous avons aussi montré que le tampon ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$) introduit initialement se transformait lors du frittage en ($\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$), présentant un équilibre très proche de celui du tampon initial et donc apte à remplir le rôle de tampon de $p\text{O}_2$ dans le domaine visé.

Ensuite, l'objectif final a été la validation de l'effet tampon lié à l'ajout du couple ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$) dans UO_2 . Nous avons donc d'abord étudié par diffraction des rayons X à haute résolution et haute température (HR HT XRD) et par diffraction des neutrons (DN) la variation du paramètre de maille de la matrice UO_2 fluorite en présence du couple oxydo-réducteur qui va agir comme un tampon local pour stabiliser la $p\text{O}_2$ au sein du système et la stœchiométrie de la matrice UO_{2+x} . Nous montrons également que le système U-Nb-O présente de nombreuses phases ternaires incluant les états d'oxydation Nb^{4+} et Nb^{5+} , toutes stables sur un domaine étroit de $p\text{O}_2$. Ainsi, ces différentes phases ternaires participent à des systèmes tampons, qui permettent de réguler les perturbations oxydo-réductrices pouvant être imposées au matériau sans modification notable de la stœchiométrie du combustible (stabilité du paramètre de maille).

Ensuite, les pastilles UO_2 élaborées avec le couple tampon $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ ont été implantées avec des ions césium, iode, molybdène et tellure dans une couche superficielle (environ $1 \mu\text{m}$). La spéciation de ces espèces a été caractérisée par spectroscopie d'absorption des rayons X (synchrotron KARA). Cette étude nous a permis de valider les prévisions thermodynamiques concernant ces composés dans nos conditions de $p\text{O}_2$ et de température. De plus, l'effet tampon

sur la spéciation des produits de fission a été partiellement validé puisque nous avons obtenu les formes chimiques non corrosives attendues (Cs_2MoO_4 , CsI , Cs_2Te).

Ce travail apporte des avancées expérimentales significatives quant à l'étude du comportement des combustibles oxydes en fonction de la $p\text{O}_2$ avec i) la mise au point d'un procédé de fabrication en laboratoire de combustibles incluant un système tampon rédox, ii) la mise en œuvre d'expériences de spéciation, sur grands instruments notamment, en conditions contrôlées de $p\text{O}_2$, permettant d'accéder à la forme chimique des constituants du combustible (dopants, PFs). Ces deux objectifs constituaient un préalable indispensable à l'étude approfondie du fonctionnement oxydo-réducteur des combustibles oxydes.

Mots clés : dioxyde d'uranium, système tampon, produits de fission, corrosion, pression partielle d'oxygène, niobium, molybdène, procédé de fabrication.

Abstract

Improvement of nuclear fuel performance requires reducing the stability of corrosion fission gas, in particular the speciation of potentially corrosive fission products (Cs, I, Te). Doping uranium dioxide with a redox buffer couple is the improvement axis considered in this work. It aims at improving redox buffer couple effect on pO_2 (oxygen partial pressure) and their impact on properties of speciation of fission products in UO_2 .

Actually, in typical nominal operation, the oxygen potential is quite close to that imposed by the (MoO_2/Mo) buffer. The first objective of this work was to clarify the thermochemistry (solubility and speciation in UO_2) of the (MoO_2/Mo) couple. We studied the $MoO_2 \rightleftharpoons Mo$ transition in UO_2 as a function of pO_2 and temperature by X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) *in situ* at the KARA synchrotron (Germany). We show that the oxidation reactions of molybdenum are always thermodynamically possible, whatever the temperature conditions but with a slow kinetics at $800^\circ C$. The oxidation rate increases with temperature. In addition, the solubility of Mo in UO_2 was measured by SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) and EPMA (Electron probe micro-analyzer). We found a solubility limit of the order of 10^{-4} mol Mo/mol U, i.e. 0.01 %weight of Mo/ UO_2 .

Then niobium, with its redox forms Nb_2O_5/NbO_2 , has been identified as a promising candidate due to different selection criteria (physico-chemical and neutronic properties). The first step was to prepare UO_2 with this buffer. A specific manufacturing process of the buffered UO_2 fuel, doped with the (Nb_2O_5/NbO_2) couple has been developed in order to preserve both oxido-reducing forms of the oxygen buffer in the pellets while sintering. This process has been also validated for UO_2 doped with the (MoO_2/Mo) couple. We have shown that the initially introduced (Nb_2O_5/NbO_2) buffer was transformed during sintering into (UNb_2O_7/NbO_2) . The equilibrium of the latter couple is very close to that of the initial buffer and therefore it can fulfill its role of pO_2 control in the targeted domain.

Then, the final objective was the validation of the buffer effect related to the addition of (Nb_2O_5/NbO_2) in UO_2 . So we first studied by means of High Resolution X-Ray diffraction at high temperature (HR HT XRD) and Neutron Diffraction (DN) the variation of the lattice parameter of the UO_2 fluorite matrix in presence of the niobium pO_2 buffer. The latter can act as a local buffer enforcing a stabilization of the pO_2 within the system and therefore of the stoichiometry of the UO_{2+x} matrix. We also show that the U-Nb-O system has many ternary phases including Nb^{4+} and Nb^{5+} cations, all stable on a narrow domain of pO_2 . Thus, these different ternary phases participate to buffer systems, which makes it possible to regulate the oxido-reducing disturbances imposed on the material without any notable modification of the pO_2 (stabilization of the lattice parameter).

Then, the UO_2 pellets elaborated with the (Nb_2O_5/NbO_2) buffer couple were implanted with cesium, iodine, molybdenum and tellurium ions in a thin surface layer (1 μm approximately). Speciation were characterized by X-Ray Absorption Spectroscopy, using synchrotron radiation (KARA). This study allowed us to validate the thermodynamic predictions in our pO_2 and temperature conditions. In addition, the buffering effect on fission products speciation was validated since we obtained the expected non-corrosive chemical forms of these elements (Cs_2MoO_4 , CsI, Cs_2Te).

This work reports experimental advances for the study of the behavior of oxide fuels according to the pO_2 with i) the development of a laboratory manufacture method of nuclear fuels including a redox buffer system, ii) the implementation of speciation experiments, on large

instruments in particular, under controlled conditions of pO_2 , allowing access to the chemical form of the constituents of the fuel (dopants, PFs). These two objectives were an essential prerequisite for an in-depth study of the oxido-reduction behavior of oxide fuels.

Keywords: Uranium dioxide, buffer system, fission products, corrosion, oxygen partial pressure, niobium, molybdenum, manufacturing process.

Tables de matières :

PRINCIPALES ABREVIATIONS ET NOTATIONS	1
INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE 1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	7
1.1 Contexte et problématique.....	9
1.1.1 Le combustible nucléaire.....	9
1.1.2 Interaction pastille-gaine	10
1.1.2.1 Aspects mécaniques	11
1.1.2.2 Aspects chimiques	13
1.1.3 Paramètres influents sur le comportement de UO ₂	16
1.1.3.1 Ajout d'un dopant	16
1.1.3.2 Microstructure.....	17
1.1.3.3 Potentiel d'oxygène	18
1.1.4 Spéciation des produits de fission en fonction du potentiel d'oxygène	20
1.1.5 Définition d'un domaine optimisé de potentiel d'oxygène pour contrôler l'impact des gaz de fission corrosifs	21
1.2 Méthodes de contrôle de la pO₂ : système tampon.....	23
1.2.1 Critères de choix	24
1.2.1.1 Domaine de fonctionnement	24
1.2.1.2 Capacité tampon	24
1.2.1.3 Caractéristiques neutroniques	25
1.2.2 Candidats potentiels.....	26
1.2.2.1 Baryum	26
1.2.2.2 Chrome	27
1.2.2.3 Niobium	28
1.2.2.4 Choix du tampon étudié	30
1.3 Etude des systèmes Nb-O et U-Nb-O	30
1.3.1 Système Nb-O	30
1.3.2 Système U-Nb-O	32
1.3.2.1 Diagramme de Phases U-Nb-O.....	32
1.3.2.2 Influence du niobium sur la taille de grain de UO ₂	34
1.3.2.3 Influence du niobium sur la vitesse de fluage	34
1.3.2.4 Influence du niobium sur la densification de l'oxyde d'uranium.....	35
1.4 Etude du système U-Mo-O.....	36
1.4.1 Mo produit de fission.....	36
1.4.2 Système Mo-O.....	37
1.4.3 Rôle tampon du système MoO ₂ /Mo.....	39
1.4.4 Diagramme de phase U-Mo-O.....	40
1.4.5 Spéciation du Mo.....	41
1.4.6 Solubilité du Mo	41
1.5 Fabricabilité de UO₂ dopé avec un tampon rédox.....	42
1.6 Démarche scientifique et objectifs de la thèse.....	44
CHAPITRE 2. METHODOLOGIE.....	51
2.1 Contrôle de la pression partielle d'oxygène (pO₂).....	53

2.1.1	Pompe électrochimique	54
2.1.2	Sonde à Zirconium	54
2.2	XAS <i>in situ</i> a haute température : étude de la transition MoO₂/Mo dans UO₂.....	56
2.2.1	Principe de la Spectroscopie d'absorption des rayons-X (XAS)	56
2.2.2	Traitement des spectres	59
2.2.3	Préparation des échantillons	60
2.2.4	Montage expérimental	61
2.3	Microsonde Sonde et SIMS : Etude de la solubilité de Mo dans UO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène (pO₂).....	64
2.3.1	Microsonde électronique (EPMA : Electron Probe MicroAnalysis)	64
2.3.2	Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS).....	64
2.3.3	Préparation des échantillons	65
2.4	Implantation Ionique de Cs, I, Te et Mo	69
2.4.1	Principe.....	69
2.4.2	Conditions d'implantation	70
2.4.3	Traitements thermiques sous pO ₂ contrôlée des échantillons implantés.....	71
2.4.4	Caractérisation de l'état de surface des échantillons par MEB	74
2.4.5	Caractérisation de la composition chimique du tampon externe par DRX	75
2.5	Diffraction des Rayon X (DRX) et Diffraction Neutronique (DN) : validation du rôle tampon sur la fixation de la pO₂.....	77
2.5.1	Indexation des diffractogrammes.....	78
2.5.2	Diffraction des rayons X à haute température sous pO ₂ contrôlée	78
2.5.3	Diffraction neutronique (DN)	80
CHAPITRE 3. ETUDE DU COMPORTEMENT THERMOCHIMIQUE DE MO DANS UO₂ EN FONCTION DE LA PO₂.....		85
3.1	Etude de la transition de MoO₂/Mo dans UO₂ en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène (pO₂).....	87
3.1.1	Conditions expérimentales.....	87
3.1.2	Résultats	90
3.1.3	Analyse par combinaison linéaire.....	93
3.1.4	Discussion.....	94
3.2	Etude de la solubilité de Mo dans UO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène (pO₂).....	95
3.2.1	Microsonde électronique (Electron Probe MicroAnalysis : EPMA)	95
3.2.1.1	Analyse de la matrice.....	95
3.2.1.2	Analyse des précipités.....	98
3.2.2	Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS).....	100
3.2.2.1	Images ioniques	101
3.2.2.2	Mesures du Mo dans la matrice	101
3.2.2.2.1	Echantillons à 1 % m Mo.....	102
3.2.2.2.2	Echantillons à 0,1 % m Mo.....	103
3.2.2.3	Variation de la solubilité du Mo en fonction de la pO ₂	103
3.2.3	Discussion.....	105
CHAPITRE 4. PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UO₂ TAMPONNÉ <i>IN SITU</i> AVEC UN COUPLE RÉDOX SOLIDE		107
4.1	Dimensionnement du dopage.....	110
4.1.1	Calculs de dimensionnement	110
4.1.1.1	Calcul pour le système Nb ₂ O ₅ /NbO ₂	111
4.1.1.2	Calcul pour le système MoO ₂ /Mo.....	111
4.1.2	Teneurs en dopant nécessaires pour la pré-réduction de UO _{2,03}	112

4.2 Préparation des échantillons	113
4.2.1 Dioxyde d'uranium.....	113
4.2.2 Réduction d' UO_{2+x}	115
4.2.3 Caractérisation des poudres de départ	116
4.2.3.1 Poudre NbO_2	116
4.2.3.2 Poudre Nb_2O_5	117
4.2.3.3 Poudre Mo	119
4.2.3.4 Poudre MoO_2	120
4.2.4 Mélange de la poudre d' UO_2 réduite avec le couple tampon.....	121
4.2.5 Compactage	121
4.3 Optimisation du Procédé de frittage.....	122
4.3.1 Description du Procédé de frittage.....	122
4.3.2 Caractérisations associées aux essais de fabrication.....	123
4.3.2.1 Densité géométrique	124
4.3.2.2 UO_2 dopé avec le couple rédox MoO_2/Mo	126
4.3.2.2.1 Analyse DRX des tampons de poudres.....	126
4.3.2.2.2 Analyse MEB : Composition chimique	127
4.3.2.2.3 Analyse d'images : Fractions massiques MoO_2/Mo	128
4.3.2.3 UO_2 dopé avec le couple rédox $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$	130
4.3.2.3.1 Frittage sous Ar.....	130
4.3.2.3.2 Frittage sous Ar/2 % H_2	132
4.3.2.3.3 Frittage sous Ar/5 % H_2	135
4.4 Discussion.....	140
 CHAPITRE 5. VALIDATION DE L'EFFET DU COUPLE $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$ SUR LE	
CONTRÔLE DE LA PO_2 DANS UO_2 ET SUR LA SPECIATION DES PFS	145
5.1 Validation du contrôle de la pO_2 dans UO_2 par un tampon d'oxydo-reduction	147
5.1.1 Prise en compte du couple tampon $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$	147
5.1.2 Etude de UO_2 dopé $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ par Diffraction des Rayons X (DRX)	149
5.1.2.1 Conditions expérimentales.....	149
5.1.2.2 Acquisition des diffractogrammes	152
5.1.2.3 Analyse des diffractogrammes à 870°C	153
5.1.3 Etude de UO_2 dopé $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ par Diffraction des Neutrons (DN)	160
5.1.3.1 Conditions expérimentales.....	160
5.1.3.2 Interprétation des diffractogrammes de DN.....	161
5.1.3.2.1 Analyse à l'issue de la fabrication	161
5.1.3.2.2 Analyse à 870°C et après refroidissement	164
5.1.4 Synthèse.....	169
5.2 Validation de l'effet tampon sur la spéciation des PFs : Cs, I et Te.....	171
5.2.1 Echantillons – Conditions d'acquisition.....	171
5.2.2 Résultats XANES	172
5.2.3 Synthèse.....	178
5.3 Conclusion.....	180
 CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	182
 LISTE DES FIGURES	186
 LISTE DES TABLEAUX	190

PRINCIPALES ABREVIATIONS ET NOTATIONS :

REP	: Réacteur à Eau Pressurisée
UO ₂	: Dioxyde d'uranium
PFs	: Produits de fission
pO ₂	: Pression partielle d'oxygène
CSC-I	: Corrosion Sous contrainte Induite par l'Iode
IPG	: Intercation Pastille-Gaine
T	: Température
GWj.t-1 U	: GigaWatts par jour produits par tonne d'U métallique initiale
O/M	: Rapport Oxygène sur Métal
% m	: Pourcentage massique
dth	: Densité théorique
atm	: Atmosphère
ATG	: Analyse ThermoGravimétrique
MEB	: Microscope Electronique à Balayage
SE	: Secondary Electrons
BSE	: Back-Scattered Electrons
SIMS	: Secondary Ion Mass Spectroscopy
EPMA	: Electron Probe Micro Analysis
DRX	: Diffraction de Rayons X
DN	: Diffraction neutronique
ESRF	: European Synchrotron Radiation Facility
KARA	: KARlsruhe Research Accelerator
XAS	: Spectroscopie d'absorption des rayons X
XANES	: X-ray Absorption Near Edge Structure (Spectroscopie d'absorption de rayons X près du seuil)
EDS	: Analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX : Energy Dispersive X-ray Spectrometry)
EBSD	: Electron Back Scatter Diffraction
eV	: électron-volt (1 eV = 1,60217657.10 ⁻¹⁹ joules)
V _U ^{'''}	: lacunes d'uranium chargées négativement
INE	: Institute für Nukleare Entsorgung (ligne au synchrotron KARA)
LLB	: Laboratoire Léon Brillouin-CEA-CNRS, Saclay

INTRODUCTION GENERALE :

L'amélioration des performances du combustible nucléaire actuel des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) vise essentiellement des objectifs de flexibilité (notamment l'allongement de la durée des cycles) et de manœuvrabilité (maîtrise du risque d'interaction pastille-gaine). Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire, aussi bien en régime nominal que lors de rampes de puissance ou de transitoires accidentels, d'être en mesure de maîtriser les effets délétères induits par la réactivité chimique des produits corrosifs (générés par la fission) susceptibles de provoquer des ruptures de gaine.

Les produits de fission gazeux générés en réacteur ont tendance à diffuser hors du combustible vers la gaine à travers les fissures créées dans le matériau au cours de l'irradiation. Parmi ces produits de fission (PFs), l'iode est considéré comme le principal responsable de la rupture potentielle des gaines de combustible en Zircaloy, selon un mécanisme de corrosion sous contraintes par interaction pastille-gaine (CSC-IPG). Néanmoins, la sensibilité du Zircaloy vis-à-vis de l'iode dépend fortement de la forme chimique sous laquelle l'élément I est impliqué. Ainsi, l'iodure de césium (CsI) est peu corrosif vis-à-vis de Zr, à l'inverse de l'iode moléculaire (I_2) ou du tellure d'iode (TeI_2). D'un point de vue thermochimique, les paramètres qui régissent la spéciation des PFs, dont l'iode, dans un combustible nucléaire de type oxyde sont : la composition du système chimique (fonction du taux de combustion), la température et la pression partielle d'oxygène [1].

En situation de rampe ou de transitoire de puissance (qui se traduit par une forte augmentation de la température au centre de la pastille combustible), un gradient de température et d'oxygène apparaît au sein du matériau. Le gradient de température aboutit à une accentuation de la formation des fissures qui constituent des trajets préférentiels des PFs depuis le combustible jusqu'à la gaine. En outre, sous gradient de température, un phénomène de redistribution de l'oxygène s'opère lors de la rampe, lequel influe directement sur la spéciation de l'iode. Ce dernier peut alors être relâché simultanément sous ses formes corrosive (TeI_2) et/ou non corrosive (CsI), en fonction de la pression partielle d'oxygène atteinte [2].

Dans ce contexte, les recherches visant à améliorer les performances du combustible REP en transitoire de puissance se sont orientées dans deux directions [2], [3], avec pour objectif :

- soit d'accroître la capacité de rétention des gaz de fission dans le combustible, par une modification maîtrisée de sa microstructure (notamment par accroissement de la taille des grains du matériau) ;
- soit de maîtriser le potentiel d'oxygène de fonctionnement du combustible dans un domaine stabilisant les formes non corrosives de l'iode, par l'usage in-situ de systèmes tampons d'oxydo-réduction appropriés.

C'est cette seconde voie d'amélioration qui est explorée dans cette thèse.

Selon le retour d'expérience de caractérisation et de modélisation du combustible, il est généralement admis que la fission de UO_2 définit spontanément, en régime nominal, un potentiel d'oxygène contrôlé au voisinage du système (MoO_2/Mo) [4], [5]. Or ce couple rédox est suspecté d'imposer à toute température une $p\text{O}_2$ favorisant la stabilisation de la forme TeI_2 , potentiellement corrosive vis-à-vis du Zircaloy. Pour toutes ces raisons, il est de toute première importance d'approfondir la connaissance du comportement thermochimique du molybdène dans UO_2 , laquelle reste encore parcellaire à ce jour. Des données relatives à la solubilité de Mo dans UO_2 , la thermochimie du système U-Mo-O ou la cinétique d'oxydation de Mo, par exemple, manquent cruellement.

Dans les travaux antérieurs [1], les couples oxydo-réducteurs ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$) et (NbO_2/NbO) ont été identifiés comme des candidats potentiels prometteurs, en substitution au couple (MoO_2/Mo), pour stabiliser la forme non corrosive CsI (au détriment de l'espèce corrosive TeI_2) dans un combustible en fonctionnement. Partant de ce résultat, les travaux développés dans la thèse de Vanessa Pennisi [3] visaient à optimiser un procédé de fabrication d'un combustible UO_2 incorporant un système tampon rédox à base de Nb et répondant aux spécifications d'un combustible standard (densité, etc.). En fait, le retour d'expérience a montré que les composants du mélange (UO_2 et dopants) étant tous deux très sensibles à l'oxydo-réduction, la fabrication d'un tel matériau était loin d'être immédiate. Un strict contrôle de la pression partielle en O_2 en cours de frittage doit être impérativement mis en œuvre afin de préserver les deux formes oxydo-réductrices du niobium dans les pastilles dopées. Avant d'en tester les propriétés, l'optimisation d'un procédé de laboratoire pour fabriquer des pastilles d' UO_2 incorporant un système tampon rédox reste donc un des objectifs prioritaires de ce travail.

Cette thèse, fruit d'une collaboration entre EDF, Framatome et le CEA, s'inscrit dans le cadre du projet ICOMB (Innovation COMBustible). Elle consiste à améliorer la compréhension du fonctionnement d'un couple tampon d'oxydo-réduction dans UO_2 (tels que ceux incluant les PFs engendrés par la fission de l'uranium). Ainsi, le premier objectif est l'étude du comportement thermochimique du système tampon MoO_2/Mo , généré « naturellement » en fonctionnement nominal. Le deuxième objectif consiste à mettre au point un procédé de fabrication pour l'obtention d'un combustible UO_2 dopé avec un couple tampon rédox choisi (Mo et Nb). Enfin, le troisième objectif est de valider la capacité du couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ à fixer la $p\text{O}_2$ dans UO_2 , dans un domaine qui stabilise les formes non corrosives des éléments Cs, I, Te et Mo.

Après avoir expliqué le contexte de l'étude, nous présentons maintenant le manuscrit, composé de cinq chapitres :

- Le premier chapitre est dédié à la bibliographie. Dans la première partie, nous rassemblons les données essentielles à la bonne compréhension du comportement du combustible UO_2 en réacteur, en fonctionnement normal et en transitoire de puissance. Ensuite, la problématique de l'Interaction Pastille-Gaine induite par l'iode (IPG) est décrite, contribuant à la Corrosion Sous Contrainte assistée par l'Iode (CSC-I) de la gaine et donc à sa potentielle rupture. Pour limiter les ruptures de gaines en rampe de puissance, les différents paramètres pouvant influencer sur le comportement de UO_2 ont été

définis, en particulier ceux à l'origine de la spéciation des PFs corrosifs et non corrosifs vis-à-vis de la gaine en Zircaloy. Parmi ces paramètres, la pression partielle en oxygène est connue pour influencer directement sur la spéciation des PFs. Ainsi, nous proposons une solution remède qui consiste à contrôler la pO_2 dans des domaines non-corrosifs, ceci par un couple tampon rédox adapté. Nous commençons par la présentation de l'état de l'art du système U-Nb-O comportant le nouveau couple rédox sélectionné dans cette thèse : Nb_2O_5/NbO_2 . Ensuite, nous présentons les travaux portant sur le système U-Mo-O étant donné que c'est le couple MoO_2/Mo qui contrôle la pO_2 en fonctionnement nominal. Enfin, nous nous intéressons aux procédés de fabrication d' UO_2 contenant un système tampon.

- Le deuxième chapitre présente la démarche expérimentale adoptée pendant la thèse et les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et structurales utilisées. Il met l'accent en particulier sur la méthodologie adoptée pour l'étude du système U-Mo-O et la caractérisation par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS), par microsonde électronique (EPMA), et par les grands instruments (spectroscopie des rayons X (XAS) *in situ* au synchrotron avec contrôle de la pO_2 et de la température). Nous présentons également les conditions d'implantation de quelques atomes (Cs, I, Te et Mo) dans UO_2 dopé avec le couple tampon Nb_2O_5/NbO_2 . Enfin, les conditions expérimentales de la diffraction des rayons X (au synchrotron) ainsi que de la diffraction neutronique sont détaillées pour analyser des échantillons UO_2 dopés par Nb_2O_5/NbO_2 .

Les chapitres suivants présentent les résultats expérimentaux.

- Le troisième chapitre décrit le comportement thermochimique du molybdène dans UO_2 en fonction de la pO_2 . Comme le molybdène peut exister sous plusieurs états d'oxydation différents (0, +4 et +6), son état chimique est un indicateur sensible du potentiel en oxygène du combustible UO_2 . Par conséquent, nous proposons de suivre le comportement de Mo dans UO_2 stœchiométrique ou légèrement sur-stœchiométrique dans un domaine de pO_2 proche de celui du couple MoO_2/Mo afin d'étudier i) la cinétique d'oxydo-réduction de ce couple vis-à-vis des perturbations de l'atmosphère, ii) la solubilité de Mo dans UO_2 en fonction de la pO_2 . Les techniques mises en œuvre sont la spectrométrie XAS (synchrotron), l'EPMA et le SIMS.
- Le quatrième chapitre est dédié à la mise en œuvre d'un procédé de fabrication d' UO_2 incorporant un couple tampon oxydo-réducteur. Dans cet objectif, les propriétés spécifiques des tampons rédox solides ont été mises à profit pour contrôler rigoureusement la pO_2 lors de la fabrication d' UO_2 dopé avec Nb_2O_5/NbO_2 et MoO_2/Mo . Les techniques de caractérisation mises en œuvre sont le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX). Les échantillons UO_2 dopés Nb_2O_5/NbO_2 ainsi préparés sont ensuite utilisés pour l'objectif suivant, décrit dans le chapitre 5.
- Enfin, le cinquième chapitre porte sur la validation de l'effet tampon du couple Nb_2O_5/NbO_2 et de son impact sur la spéciation de Cs, I, Te et Mo. Après implantation

ionique des éléments, puis traitements thermiques sous différentes conditions de température, les échantillons UO_2 dopés avec le couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ sont caractérisés par XAS (synchrotron) au seuil L_{III} du Cs, afin de déterminer la spéciation des éléments implantés. Les résultats sont confrontés aux prédictions des calculs thermochimiques. Ce chapitre inclut également des mesures du paramètre de maille de UO_2 dopé $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ en fonction de la $p\text{O}_2$ afin de caractériser l'effet tampon en oxygène du couple rédox.

- En conclusion, le document dresse un bilan des résultats obtenus sur nos systèmes d'étude (molybdène et niobium) et donne les perspectives de recherche qu'il y aurait encore à mener.

Références :

- [1] C. Riglet-Martial, M. Brothier, P. Matheron, V. Pennisi, V. Basini, « Combustible nucléaire oxyde régulateur des produits de fissions corrosifs additive par au moins un système oxydo-réducteur », WO2014072463A1, 2013, brevet.
- [2] B. Baurens, « Couplages thermo-chimie mécaniques dans le dioxyde d'uranium : application à l'interaction pastille-gaine », Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 2014.
- [3] V. Pennisi, « Contribution à l'identification et à l'évaluation d'un combustible UO_2 dopé à potentiel oxygène maîtrisé », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2015.
- [4] H. Kleykamp, « The chemical state of the fission products in oxide fuels », *J. Nucl. Mater.*, vol. 131, n° 2, p. 221-246, avr. 1985.
- [5] P. Martin, M. Ripert, G. Carlot, P. Parent, et C. Laffon, « A study of molybdenum behaviour in UO_2 by X-ray absorption spectroscopy », *J. Nucl. Mater.*, vol. 326, n° 2, p. 132-143, mars 2004.

**CHAPITRE 1. REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE**

Table des matières :

1.1 Contexte et problématique	9
1.1.1 Le combustible nucléaire	9
1.1.2 Interaction pastille-gaine	10
1.1.2.1 Aspects mécaniques	11
1.1.2.2 Aspects chimiques	13
1.1.3 Paramètres influents sur le comportement de UO_2	16
1.1.3.1 Ajout d'un dopant	16
1.1.3.2 Microstructure	17
1.1.3.3 Potentiel d'oxygène	18
1.1.4 Spéciation des produits de fission en fonction du potentiel d'oxygène	20
1.1.5 Définition d'un domaine optimisé de potentiel d'oxygène pour contrôler l'impact des gaz de fission corrosifs	21
1.2 Méthodes de contrôle de la pO_2 : système tampon	23
1.2.1 Critères de choix	24
1.2.1.1 Domaine de fonctionnement	24
1.2.1.2 Capacité tampon	24
1.2.1.3 Caractéristiques neutroniques	25
1.2.2 Candidats potentiels	26
1.2.2.1 Baryum :	26
1.2.2.2 Chrome :	27
1.2.2.3 Niobium	28
1.2.2.4 Choix du tampon étudié	30
1.3 Etude des systèmes Nb-O et U-Nb-O	30
1.3.1 Système Nb-O	30
1.3.2 Système U-Nb-O	32
1.3.2.1 Diagramme de Phases U-Nb-O	32
1.3.2.2 Influence du niobium sur la taille de grain de UO_2	34
1.3.2.3 Influence du niobium sur la vitesse de fluage	34
1.3.2.4 Influence du niobium sur la densification de l'oxyde d'uranium	35
1.4 Etude du système U-Mo-O	36
1.4.1 Mo produit de fission	36
1.4.2 Système Mo-O	37
1.4.3 Rôle tampon du système MoO_2/Mo	39
1.4.4 Diagramme de phase U-Mo-O	40
1.4.5 Spéciation du Mo	41
1.4.6 Solubilité du Mo	41
1.5 Fabricabilité de UO_2 dopé avec un tampon rédox	42
1.6 Démarche scientifique et objectifs de la thèse	44

Afin d'étudier l'impact de l'ajout d'un couple tampon rédox sur les propriétés du dioxyde d'uranium et plus particulièrement sur la spéciation des produits de fission (PFs) dans UO₂, nous commençons par présenter les données disponibles dans la littérature sur UO₂ et les interactions pastille-gaine en fonctionnement nominal et en transitoire de puissance. Par la suite, nous présentons les différents paramètres qui peuvent influencer sur la spéciation des PFs et notamment la stabilité des PFs corrosifs. Puis nous nous intéressons aux différents couples rédox envisageables, et aux critères ayant conduit au choix du niobium. Enfin, nous présentons les données disponibles sur le dopage au niobium.

Un état des lieux sur le système U-Mo-O est également présenté car ce système détermine un état de référence pour la pression partielle d'oxygène dans le combustible (non dopé) irradié. Enfin nous terminons par la description des études antérieures sur UO₂ dopé avec un additif et un couple tampon.

1.1 CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE

1.1.1 Le combustible nucléaire

L'énergie électrique produite sur le plan national provient à environ 80 % de l'énergie nucléaire. La filière de production nucléaire choisie par EDF est celle des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Dans ces réacteurs, sont utilisées des pastilles combustibles UO₂ et, dans une moindre mesure, des pastilles de combustible MOX (Mélange d'Oxydes d'uranium et de plutonium). L'oxyde d'uranium est conditionné sous forme de pastilles frittées (hauteur et diamètre de l'ordre du centimètre) qui sont empilées dans une gaine métallique permettant d'évacuer vers le fluide caloporteur la chaleur produite par les réactions nucléaires.

La gaine est un alliage de zirconium, choisi pour sa transparence aux neutrons, ses propriétés mécaniques à chaud et sa résistance à la corrosion par l'eau à haute température. L'alliage le plus couramment utilisé jusqu'à ce jour en REP est le Zircaloy-4 constitué de zirconium, d'étain, de fer, de chrome et d'oxygène. L'étain améliore les caractéristiques mécaniques du matériau mais sa teneur doit être limitée car il dégrade la résistance à la corrosion de l'alliage par l'eau à haute température. L'oxygène améliore considérablement la résistance mécanique de l'alliage sans nuire à sa tenue à la corrosion [1]. Le fer et le chrome contribuent à renforcer la résistance à la corrosion par le fluide caloporteur (eau) à haute température [2], [3].

L'ensemble, appelé « crayon combustible » (**Figure 1**), a une longueur d'environ 4 m pour un diamètre voisin de 1 cm. Il est constitué d'un empilement de pastilles. La gaine, fermée aux extrémités par deux bouchons soudés, constitue ainsi la première barrière de confinement étanche. Une chambre d'expansion (ou plenum) permet d'accueillir les gaz de fission relâchés au cours de l'irradiation. Ce crayon est rempli d'hélium sous une pression de l'ordre de 25 bars à froid, de façon à compenser, en partie, la pression externe dans le circuit primaire (155 bars

en REP), la température du circuit primaire est d'environ 280°C en entrée de cuve et d'environ 320°C en sortie.

Les crayons sont regroupés dans le cœur du réacteur dans des assemblages de 17 x 17 crayons dont 24 tubes guides assurant la stabilité dimensionnelle de l'assemblage et 1 tube d'instrumentation central (**Figure 1**). Les assemblages renouvelés par tiers ou par quart tous les 12 ou 18 mois, séjournent actuellement 3 à 4 ans en réacteur [4].

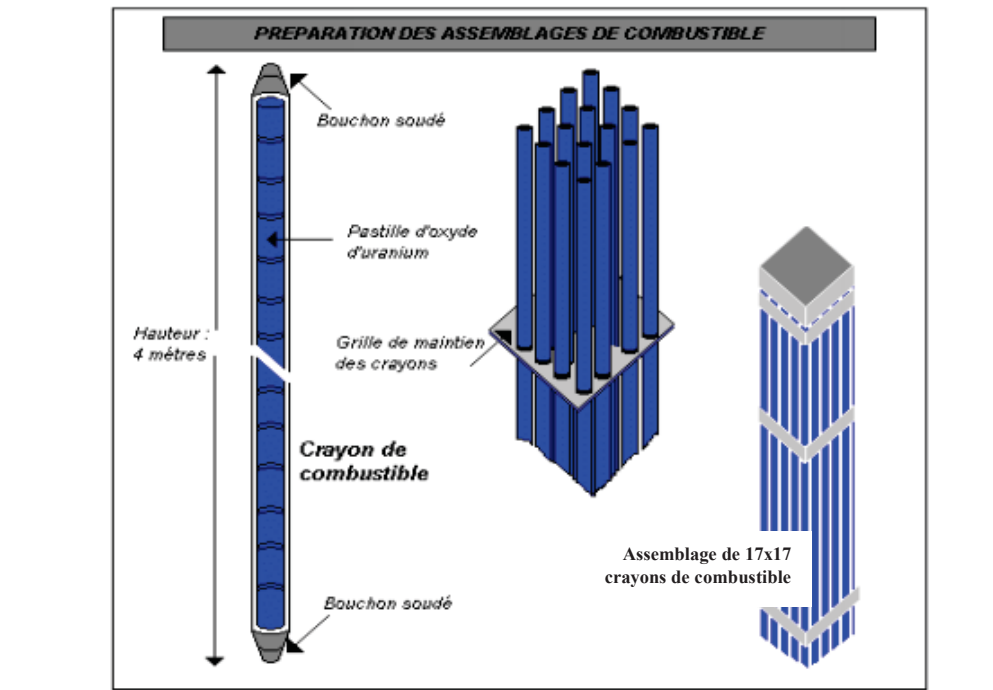


Figure 1 : Schéma d'un assemblage combustible [5].

1.1.2 Interaction pastille-gaine

En raison de la pression de l'eau, le diamètre de la gaine diminue jusqu'à ce que la pastille entre en contact avec celle-ci après quelques cycles de fonctionnement (**Figure 2**). En cas d'augmentation de puissance, l'interaction pastille gaine (IPG) induit des contraintes importantes sur la gaine (**aspect mécanique**), ainsi que la présence de produits de fission agressifs libérés par les pastilles (**aspect chimique**). La conjugaison de ces deux facteurs peut entraîner la corrosion sous contrainte (CSC) de la gaine. L'interaction pastille-gaine et la corrosion sous contrainte sont donc susceptibles de percer la gaine, première barrière de sûreté, qui contient les produits fissiles hors du contact avec le milieu primaire. En tant que telles, elles sont l'objet d'investigations continues afin de pouvoir accroître la disponibilité et la compétitivité de l'énergie nucléaire [6].

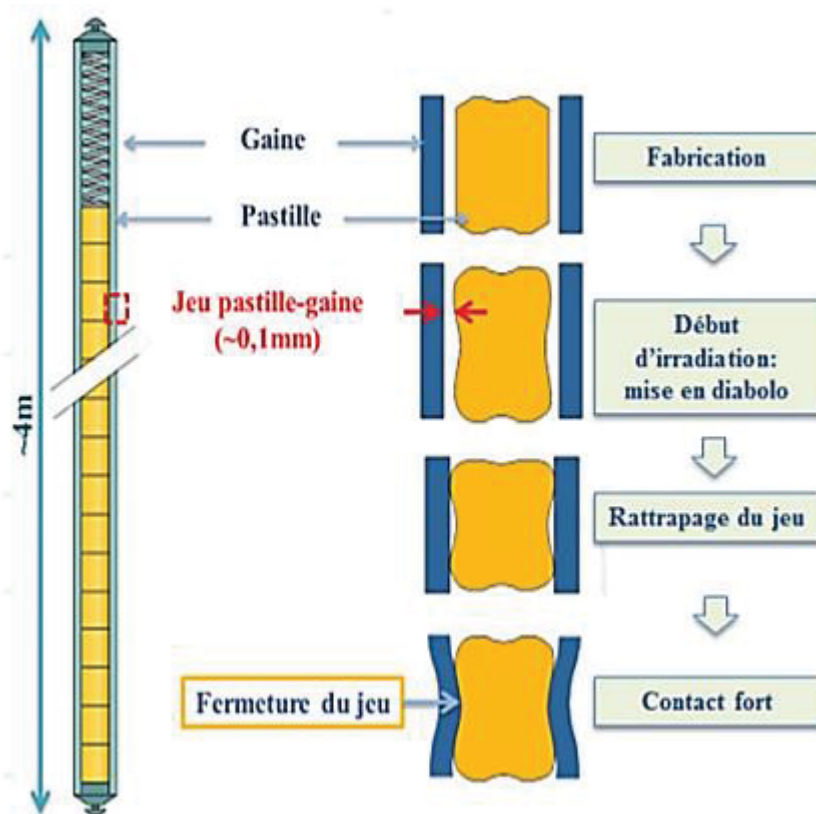


Figure 2 : Réduction du jeu entre pastille et gaine pendant l'irradiation en régime nominal [7].

1.1.2.1 Aspects mécaniques

Régime de base :

Le fonctionnement en régime nominal d'un REP est défini au niveau d'un crayon combustible par une montée en puissance lors de l'allumage du réacteur et un maintien du crayon à une puissance linéique constante, avec un maximum de l'ordre de 220 W/cm. Cette puissance linéique est alors appelée puissance nominale [8].

Les conditions de fonctionnement en régime nominal sont :

- une pression du caloporteur (eau) de 155 bars,
- une température du caloporteur variant de 286°C à l'entrée du cœur à 323°C à la sortie pour un réacteur de 900 MW,
- une température externe de la gaine se situant au maximum à 350°C.

Dans un crayon combustible en réacteur, l'espace entre la gaine et la pastille (appelé jeu pastille-gaine) se ferme progressivement selon plusieurs mécanismes. Tout d'abord, lors de la première montée en puissance, la dilatation de la pastille et la pression exercée par le caloporteur sur la gaine réduisent le jeu oxyde-gaine initial, comme cela est présenté sur la **Figure 2**. Par la suite, la pastille se fissure et des fragments de pastilles prennent une forme courbe et entrent en contact

avec la gaine dans les zones inter-pastilles. C'est le phénomène dit d'interaction pastille-gaine, présenté sur la **Figure 3**.

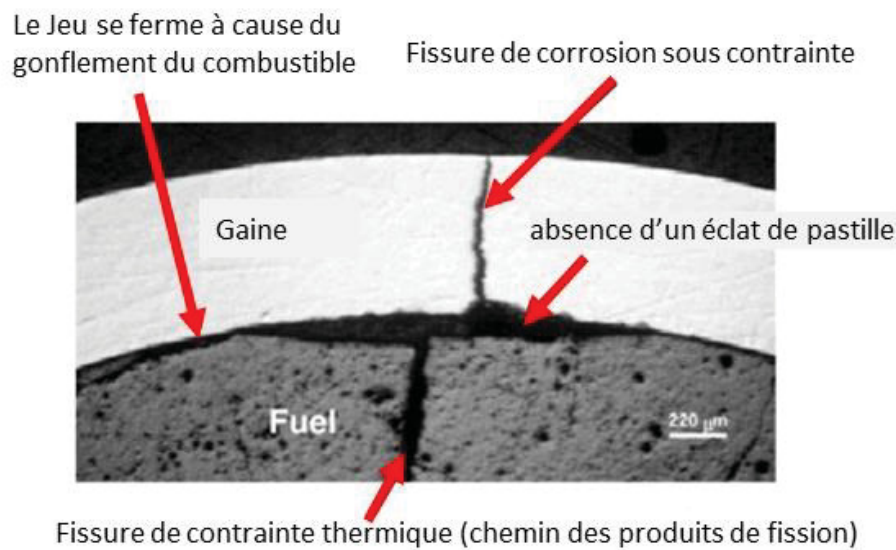


Figure 3 : Fissuration par corrosion sous contrainte dans une gaine de combustible due à l'IPG [9].

Transitoire de puissance :

Une rampe de puissance est décomposée en 4 étapes, présentées dans la **Figure 4** :

- un palier de conditionnement à puissance linéique constante d'environ 200 à 250 W.cm^{-1} (état thermomécanique du crayon en irradiation en réacteur),
- un transitoire de puissance à 100 $\text{W.cm}^{-1}.\text{min}^{-1}$,
- un palier haut durant lequel le crayon est maintenu à une puissance linéique élevée (usuellement supérieure à 400 W.cm^{-1}),
- le retour à puissance nulle.

Ainsi, au cours d'un transitoire de puissance, la gaine est soumise à un chargement mécanique multiaxial rapide associé à des températures dans la pastille qui peuvent être élevées (jusqu'à 2000°C environ au centre de la pastille).

La température à la périphérie de la pastille de combustible, plus proche du caloporteur, reste toujours quasiment stable. En revanche, la température du centre augmente et le gradient thermique dans ce cas peut atteindre 400°C.mm⁻¹. Cette augmentation de température accentue les effets observés en régime de nominal (forme diabolique, fissuration...) et provoque des contraintes localisées très importantes sur la gaine. Ces contraintes sont liées à la déformation du combustible du fait de sa dilatation. Elles interviennent dans un premier temps aux zones inter-pastilles puis aux plans médians des pastilles au cours des paliers de maintien de la puissance notamment [11].

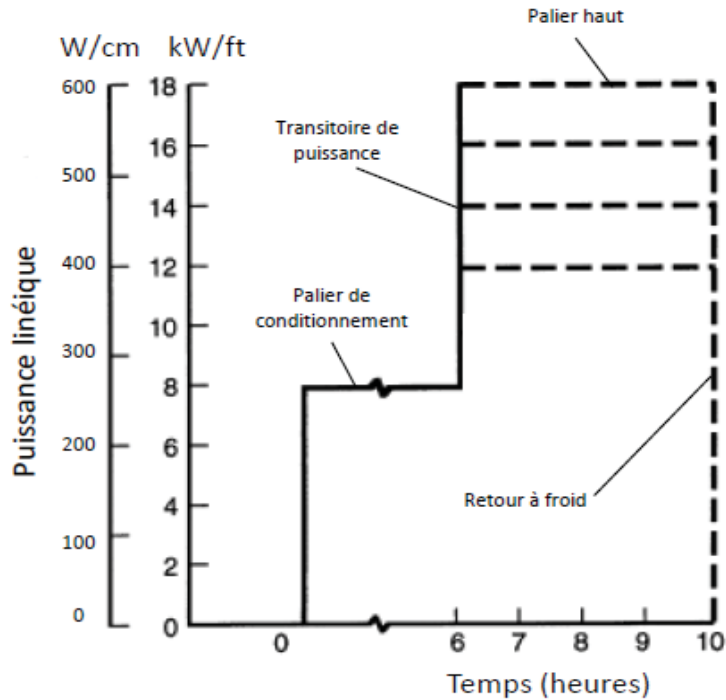


Figure 4 : Représentation schématique d'une rampe de puissance [10].

1.1.2.2 Aspects chimiques

Suite à une fission thermique de ^{235}U , des produits de fission (PFs) ayant des masses molaires comprises entre 70 et 160 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ se forment (Figure 5). Ces PFs peuvent interagir pour former des composés chimiques dans le combustible. Ils peuvent aussi être relâchés hors de la pastille, pour certains d'entre eux en rampe de puissance. Hormis les gaz rares (Xe et Kr), la plupart des produits de fission sont chimiquement réactifs. Par suite, leur état chimique est susceptible d'influencer leur relâchement.

Les différents éléments chimiques ont été classés en fonction de leur comportement chimique [12], certains produits de fission pouvant se retrouver dans plusieurs groupes :

- les gaz de fission et produits de fission volatils : Xe, Kr, Br, I, auxquels il faut ajouter le Te, ainsi que le Cs dans le cas où la température dépasse 1600 K [13];
- les produits de fission pouvant former des précipités métalliques : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te;
- les produits de fission formant des précipités oxydes : Rb, Cs, Ba, Nb, Mo, Te, Zr;
- les produits de fission dissous dans la matrice oxyde : Sr, Zr, Nb, et les terres rares Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm (et Cs à très haute température).

Parmi les divers PFs, l'iode représente 1 % du rendement total en PFs pour un taux de combustion de $40 \text{ GWj}\cdot\text{t}^{-1}$ après un an d'irradiation, ce qui est important comparé aux autres produits de fission (Figure 5) [14].

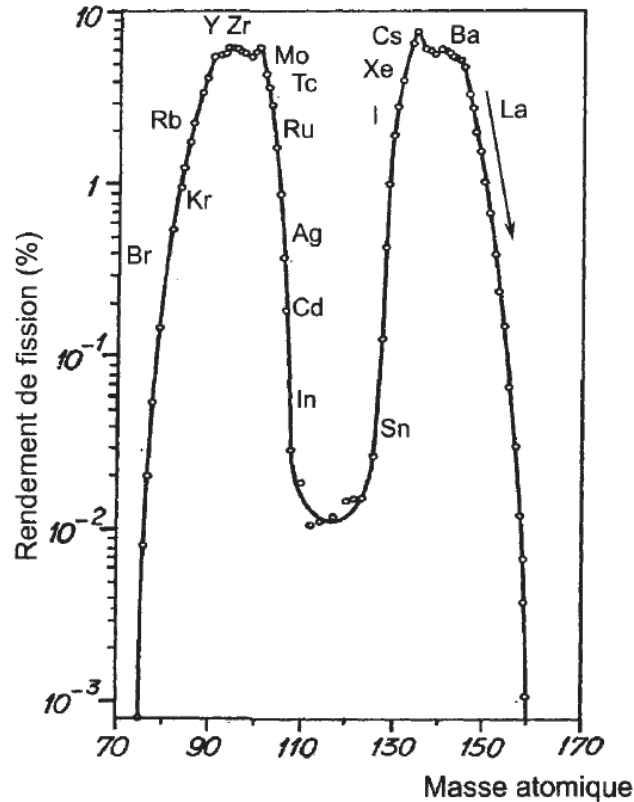
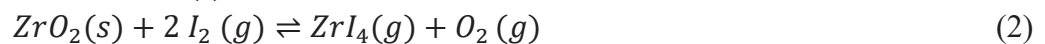
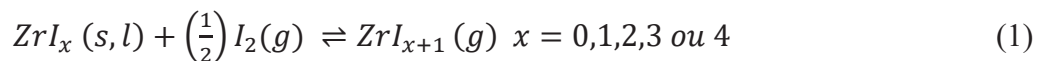


Figure 5 : Rendement de production de produits de fission lors de la fission de ^{235}U par des neutrons thermiques [15].

Par ailleurs, du fait de sa forte volatilité, de ses propriétés corrosives et de sa grande mobilité inhérente aux halogènes, l'iode est suspecté d'être le principal PF, responsable de la corrosion du Zircaloy à l'origine des ruptures des gaines. En effet, l'iode peut réagir rapidement avec Zr pour former ZrI_x ($1 < x < 4$). Par conséquent, la rupture du film passif de ZrO_2 et donc la perte du caractère protecteur de la zircone est une étape déterminante. Sa détérioration permet à l'iode d'accéder au métal Zr ce qui entraîne l'amorçage de fissures de corrosion sous contrainte induite par l'iode (CSC-I) [16]. Cette rupture semble se produire sous l'action conjointe de l'iode adsorbé à la surface et des contraintes mécaniques.

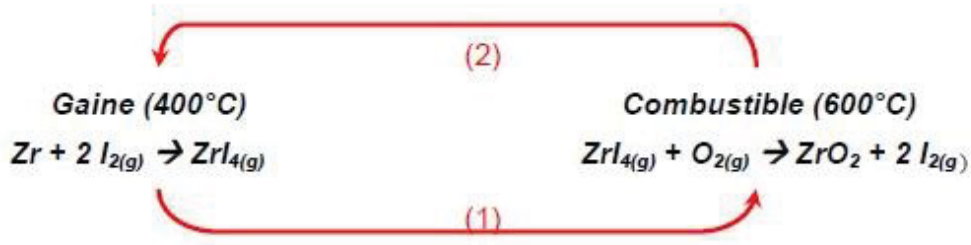
L'interaction de l'iode sur la gaine peut être décrite par les équations suivantes :



Où (s) est la phase solide,
 (l) est la phase liquide,
 (g) est la phase gazeuse.

$\text{ZrI}_4 (g)$ peut se former par interaction de I_2 avec ZrI_x , dépendant ainsi de la pression partielle de l'iode $p(\text{I}_2)$ (équation 1) ou par interaction de I_2 sur la couche de ZrO_2 dépendant alors à la fois des pressions partielles d'iode et d'oxygène (équation 2). Les hétérogénéités de compositions et/ou de températures du milieu peuvent générer des mécanismes cycliques qui

"ré-injectent" dans le système les espèces corrosives initiales, donnant lieu à un phénomène de corrosion auto-entretenu ou "active", appelé communément réaction de Van Arkel [17], décrite ci-dessous.



Dans le sens (1), ZrI₄ se forme par interaction entre l'iode et le zirconium de la gaine à 400°C environ, puis ZrI₄ est déstabilisé par l'oxygène libre du combustible à 600°C environ. ZrO₂ est formé et l'espèce corrosive initiale I₂ est régénérée. Le cycle peut alors recommencer (sens 2). Les rôles des pressions partielles de I₂ et O₂ apparaît donc de toute première importance dans le processus de corrosion du Zircaloy.

En rampe de puissance, il a été démontré que la quantité d'iode relâchée est suffisante pour provoquer la rupture d'une gaine par CSC. Mais selon la forme chimique, ce dernier participera ou non à la corrosion. Ainsi, il s'avère que les espèces I_{2(g)}, I_(g) et TeI_x, sont corrosives vis-à-vis du zircaloy [5] alors que l'espèce CsI est en revanche peu réactive. La spéciation de l'iode et sa distribution entre espèces corrosives et espèces non corrosives sont déterminées par i) la composition chimique du matériau irradié (fonction du taux de combustion) ii) la teneur en O₂ libre (soit la pO₂) iii) la température.

Par ailleurs, Baurens *et al.* [18] ont constaté, par calcul, que la plus grande partie (90 %) du césium est piégée dans des composés solides ou liquides du combustible et n'est donc pas disponible pour la libération de gaz. En revanche, la majeure partie de l'iode (90%) et du tellure (70%) présente dans le centre des pastilles est engagée dans des espèces gazeuses susceptibles d'être libérées par le combustible, comme TeI₂, Te ou Te₂. De plus, il est mentionné dans les références [16, 17] que la vitesse de diffusion de l'iode est proche de celle de l'oxygène, au contraire du césium. Par suite, en rampe de puissance, l'iode et le tellure diffusent et sont relâchés, sous la forme TeI₂ mais pas le césium. Après quelques minutes Cs est relâché, déstabilisant TeI₂ pour former CsI. Malgré une période de formation relativement courte (quelques minutes), la quantité de TeI₂ formée est suffisante pour initier la CSC.

Conclusion sur la CSC-I en rampe de puissance :

Au cours d'un transitoire de puissance, le combustible se fissure, se déforme la pastille qui est en diabolo et au contact avec la gaine dès le fonctionnement en base, est alors soumise à une sur-concentration de contraintes au point triple (pastille-pastille-gaine) du fait de la dilatation thermique. Parallèlement, des produits de fission sont générés dont certains sont corrosifs vis-à-vis de la gaine, pouvant conduire à sa rupture. Le but dans cette thèse est de contribuer à l'amélioration des performances du combustible nucléaire en rampe de puissance, afin de

limiter le risque de rupture de gaine par CSC. Ceci peut être réalisé en imposant des conditions de fonctionnement qui déstabilisent les formes corrosives de l'iode (TeI_2 , I_2) au profit d'espèces inertes, La spéciation de l'iode étant fortement liée aux propriétés thermo-chimiques du combustible, on présente dans la partie 1.1.3 les principaux paramètres influant sur cette spéciation.

1.1.3 Paramètres influents sur le comportement de UO_2

1.1.3.1 *Ajout d'un dopant*

Les effets de la présence d'un dopant dans UO_2 sont multiples. Ainsi, l'un de ces effets est un accroissement de la taille des grains du matériau fritté qui peut résulter du dopage par un hétéro-élément (TiO_2 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , CaO , V_2O_5 ...) [20]. L'augmentation de la taille des grains entraîne un accroissement des distances de diffusion des PFs dans le grain et retarde leur relâchement. Ainsi, l'ajout de chrome conduit durant le frittage à la formation d'une phase liquide de composition CrO . Cette phase liquide intergranulaire favorise la diffusion de l'uranium et donc le grossissement granulaire [21]. Dans le cas de TiO_2 ou MgO , la croissance granulaire n'est pas liée à la présence d'une phase liquide. Le mécanisme mis en jeu provient de l'incorporation de l'élément dopant dans la maille de UO_2 , soit par substitution soit par insertion interstitielle. C'est la formation résultante de lacunes d'uranium chargées négativement (V_U''') qui entraîne une variation du coefficient de diffusion de l'uranium lors du frittage et de ce fait peut favoriser la croissance de la taille des grains [22]. Les mécanismes restent toutefois discutés.

Massih [23] a conclu que les dopants (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , MgO) s'ajoutent par substitution de l'uranium. L'ajout d'ions trivalents comme le chrome, l'aluminium ou le gadolinium, sous les formes respectives Cr_2O_3 , Al_2O_3 et Gd_2O_5 , diminue la concentration des lacunes d'uranium dans UO_2 , et par suite la diffusion de l'uranium. En revanche, l'addition d'ions pentavalents comme le niobium, sous forme de Nb_2O_5 , augmente la diffusion cationique.

Néanmoins, une étude récente sur l'effet des additifs sur UO_2 [22] a montré que le mécanisme essentiel est lié à l'insertion du dopant dans les sites interstitiels de UO_2 . En se basant sur cette hypothèse, l'excès de charges positives conduit à une augmentation de la concentration de charges négatives de type lacunes d'uranium (V_U''') dans la plupart des cas. Cela se traduit alors par une augmentation de la diffusion de l'uranium et donc de la taille des grains.

Par conséquent, l'effet de l'élément dopant dans le cas d'insertion dans sites interstitiels de UO_2 dépend de trois facteurs :

- La nature de l'élément dopant (métaux, éléments du groupe II de la classification de Mendeleïev...). Etant donné que les sites interstitiels accueillent préférentiellement des cations à faible degré d'oxydation (+ 1), les métaux de transitions semblent bien adaptés pour occuper ces sites.
- La taille des ions (une faible taille facilitera l'insertion dans la maille).

- La solubilité de l'hétéroatome dans UO_2 (le nombre des lacunes d'uranium (V_U''') augmentant avec la quantité de dopant solubilisé dans la matrice, la croissance granulaire s'en trouve favorisée). Une solubilité élevée engendre une concentration plus élevée des ions dans les sites interstitiels et ainsi une augmentation des lacunes V_U''' . Mn possède par exemple une solubilité très élevée qui conduit à une taille de grain très élevée, contrairement au Fe qui est presque insoluble dans UO_2 et n'a donc aucune influence sur la taille des grains.

Toutefois, certains auteurs ont observé que la diffusivité des gaz de fission augmentait avec les températures de fonctionnement dans UO_2 dopé [11], [24], ce qui vient contrebalancer l'impact des gros grains vis-à-vis du relâchement des gaz de fission. Il faut également garder à l'esprit l'influence du dopant sur d'autres paramètres tel que la conductivité thermique du matériau, plus particulièrement à température élevée.

Malgré ces contradictions dans l'interprétation des mécanismes d'incorporation des dopants dans UO_2 , les conséquences de l'ajout d'additifs dans UO_2 sur le relâchement des PFs et par suite sur la résistance à la CSC sont favorables. Ainsi, comme développé dans la thèse de Bertrand Baurens [9], le chrome solubilisé dans UO_2 contribue à en diminuer le rapport O/M initial, et par suite à augmenter l'ampleur de la redistribution de O_2 qui s'opère depuis le centre vers la périphérie des pastilles en rampe de puissance. Cela permet d'atteindre plus précocement (que pour un UO_2 non dopé) des concentrations locales en oxygène déstabilisant les composés gazeux corrosifs dans le combustible, et favorisant le relâchement de Cs(g) passivant. En comparaison, pour une rampe de puissance maximum de 470 W.cm^{-1} , la fenêtre temporelle où le risque de corrosion de la gaine est maximal est ainsi diminuée d'un facteur quatre pour UO_2 dopé avec 1600 ppm de Cr_2O_3 par rapport à celle de UO_2 non dopé. Ce constat valide bien l'effet positif de l'ajout de chrome sur la résistance à la CSC du combustible.

1.1.3.2 Microstructure

Lors de l'irradiation, et au fur et à mesure de la vie en réacteur, le jeu initial à froid entre la gaine et la pastille va se combler. A température élevée, le diamètre apparent de la pastille s'accroît et la gaine flue vers la pastille. Le gonflement du combustible impose des sollicitations mécaniques à la gaine, engendrant des contraintes de traction tangentielles dans le tube. Au cours de ces rampes de température, les contraintes dans la gaine augmentent fortement, ce qui peut conduire à sa fissuration et donc augmenter le risque de corrosion sous contraintes. Pour limiter ce risque, il faut relaxer au maximum ces contraintes, et répartir au mieux les déformations dans le combustible. La microfissuration de la céramique va dans ce sens. Mais ce sont aussi les propriétés de fluage de l'oxyde d'uranium qui peuvent intervenir dans les zones les plus chaudes (centre de la pastille). La périphérie de la pastille, dont les caractéristiques sont différentes de celles du cœur, joue un rôle important dans le contact pastille-gaine et dans l'homogénéisation des déformations le long de la gaine [25].

Les propriétés de fluage d'un combustible nucléaire de type oxyde céramique sont donc des caractéristiques importantes à prendre en compte dans la détermination des performances du combustible. Ces propriétés font intervenir plusieurs paramètres comme la température et la stœchiométrie, mais aussi la taille de grains, la porosité, etc.

En effet, d'après F. Dherbey [27], la vitesse de fluage augmente d'autant plus que :

- les grains sont petits aux faibles contraintes ;
- la porosité est importante ;
- la surstœchiométrie est élevée.

La connaissance du comportement mécanique du combustible est donc un des éléments intéressants et nécessaires à la compréhension globale de la rupture par interaction pastille-gaine, permettant d'envisager de nouvelles microstructures pour améliorer le comportement de UO_2 au fluage.

1.1.3.3 Potentiel d'oxygène

Tous les paramètres décrits plus haut (grossissement des grains, microstructure) sont affectés par le potentiel d'oxygène. Ce dernier joue aussi un rôle fondamental sur le comportement du combustible en fonctionnement, en particulier sur la spéciation et le relâchement des gaz de fission. Le potentiel d'oxygène apparaît donc comme un élément-clé pour l'amélioration des performances du combustible.

Définissons le potentiel d'oxygène. La stœchiométrie de l'oxyde UO_{2+x} est caractérisée, pour une température donnée, par une pression partielle d'oxygène de l'atmosphère environnante, en équilibre thermodynamique avec le solide. Cet équilibre thermodynamique peut être schématisé comme sur la **Figure 6**.

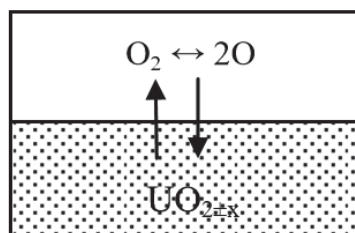


Figure 6 : Schéma de l'équilibre thermodynamique entre l'oxygène de l'atmosphère et l'oxyde solide [28]

Le potentiel d'oxygène, noté $\Delta G(O_2)$, correspond à l'enthalpie libre molaire partielle du dioxygène, à température donnée, d'une atmosphère contenant une certaine quantité d'oxygène. Il reflète l'équilibre entre l'oxygène dans le réseau cristallographique du solide et l'oxygène dans la phase gaz. Le potentiel d'oxygène et la pression partielle d'oxygène sont alors liés par la relation suivante :

$$\Delta\bar{G}(O_2) = RT \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p^{\circ}O_2} \right) = RT \ln(p_{O_2}) \quad (3)$$

Avec

- R : constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
- T : température (K)
- p_{O_2} : pression partielle d'oxygène (bar)
- $p^{\circ}O_2$: pression partielle standard d'oxygène (1 bar)

Lorsqu'un matériau est en équilibre avec l'atmosphère qui l'entoure, il y a égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les différentes phases. Cela se traduit pour l'oxygène par une égalité des activités de l'oxygène dans la phase solide et dans la phase gazeuse. Dans nos conditions d'études qui présentent de très faibles p_{O_2} , la fugacité de l'oxygène est voisine de 1 donc l'activité d' $O_2(g)$ est égale à la pression partielle en oxygène. Cette condition d'équilibre des transformations permet alors d'établir une nouvelle équation :

$$\Delta\bar{G}(O_2) = RT \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p^{\circ}O_2} \right) = \mu_{O_2} - \mu^{\circ}O_2 \quad (4)$$

Avec :

- $\mu^{\circ}O_2$: potentiel chimique d'oxygène pur, décrit par le modèle des gaz parfaits, à la température T et sous la pression de référence $p^{\circ}O_2 = 1$ bar
- μ_{O_2} : enthalpie libre molaire partielle de l'oxygène dans le solide

Les paramètres R, $p^{\circ}O_2$ et $\mu^{\circ}O_2$ étant constants, le potentiel d'oxygène est donc une fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

Dans les réacteurs actuels, le potentiel d'oxygène de fonctionnement du combustible n'est pas imposé technologiquement mais dépend directement de l'oxygène libéré par la fission, fonction du taux de combustion. En fonctionnement nominal (au voisinage de $900^{\circ}C$), le potentiel d'oxygène est, selon les calculs thermodynamiques et en cohérence avec les mesures expérimentales, imposé par le couple oxydo-réducteur (MoO_2/Mo) [12].

En revanche, en rampe de puissance, le potentiel d'oxygène au centre de la pastille chaude peut décroître jusqu'au potentiel tampon du système ($Cs_2MoO_4/Mo + Cs$) (**Figure 7**). Cette perturbation réductrice subie par le combustible conduit à une modification profonde de la microstructure du matériau (changements de phases, précipitation des PFs métalliques Mo, Ru, Tc, Rh, Pd et du dopant Cr le cas échéant) ainsi qu'à une forte variation locale du rapport O/M. Or, ce dernier détermine les conditions de diffusion atomique des gaz dans les grains de combustible et joue donc un rôle sur le relâchement des gaz de fission. La spéciation des PFs varie avec les perturbations du potentiel d'oxygène, et ceci est lié à la forte corrélation entre le relâchement des gaz de fission et la diffusion atomique des gaz dans les grains de combustible.

1.1.4 Spéciation des produits de fission en fonction du potentiel d'oxygène

En fonction de la température, du potentiel d'oxygène et du taux de combustion, les PFs sont répartis au sein de la matrice de combustible dans différentes phases et dans différents états physiques (condensé ou gazeux) [29] [30], à savoir sous les formes :

- oxydes dissous dans la matrice pour près de la moitié d'entre eux : Sr, Y, Zr, La, Ce, Nd... ;
- phase oxyde : Ba et Nb ;
- phase métallique : Mo, Ru, Tc, Pd, Rh ;
- phase gazeuse : Br, Rb, Te, I, Cs,
- atomes dissous dans la matrice ou bulles de gaz de fission : Xe et Kr.

Une attention particulière a été accordée à la forme chimique des PFs volatils du césium, de l'iode et du tellure. Il semble que Cs et Te ne soient pas responsables en premier lieu de la CSC des gaines, mais qu'ils jouent en revanche un rôle sur la quantité d'iode disponible, de par la forte affinité chimique existant entre les éléments I, Cs et Te (§ **paragraphe 1.1.2.2**) [5].

L'iode peut en effet s'associer au césium sous la forme CsI. Le césium sous cette forme CsI adopte alors un comportement similaire à ceux des PFs volatils. Parallèlement, des études montrent la possibilité de la formation de TeI_2 (g), espèce potentiellement corrosive vis-à-vis du Zircaloy 4 (**paragraphe 1.1.2.2**).

La compréhension du comportement thermo-chimique du combustible irradié passe donc par celle du système Cs-Mo-Te-I- O_2 , intervenant à la fois dans le contrôle du point de fonctionnement du combustible et dans la spéciation des gaz de fission corrosifs [12].

Des calculs de spéciation des gaz de fission moléculaires (GM) , consignés en référence [31], ont été menés avec le logiciel FactSage version 6.2 avec les bases de données SGPS-SGTE, dans le but de définir un domaine optimisé de $p\text{O}_2$ pour contrôler l'impact des gaz de fission corrosifs [31].

Dans ces calculs, seules les phases majeures des produits de fission sont retenues. De plus, les formes solubilisées des produits de fission ou adjuvants éventuels d' UO_2 ne sont pas pris en compte.

La Figure 7, issue de ces travaux, montre que la spéciation des gaz Te, I et Cs évolue avec le potentiel d'oxygène. En fonctionnement nominal, le potentiel d'oxygène est imposé par le couple rédox (MoO_2/Mo). En rampe de puissance, le combustible subit à cœur une perturbation réductrice au cours de laquelle le potentiel d'oxygène décroît jusqu'au potentiel tampon du système ($\text{Cs}_2\text{MoO}_4/\text{Mo} + \text{Cs}$). La perte d'oxygène consécutive déstabilise le molybdate de césium Cs_2MoO_4 entraînant une libération de césium. CsI étant chimiquement plus stable que la forme TeI_2 , celle-ci se décompose au profit des espèces stables Cs_xI_x et $\text{Cs}_2\text{Te(s)}$ et le césium libéré en excès reste ensuite sous forme libre. Ainsi, à l'intérieur du domaine de fonctionnement d'un combustible irradié, la forme corrosive TeI_2 n'est stabilisée que sur un domaine limité de $p\text{O}_2$. En deçà d'une valeur seuil de $p\text{O}_2$, dépendante de la température, ce sont les formes CsI et Te libre ou Cs_2Te qui prédominent. Dans ces calculs, Cs_2Te est, par souci de simplification, supposée stable sur tout le domaine de température jusqu'à 2000°C.

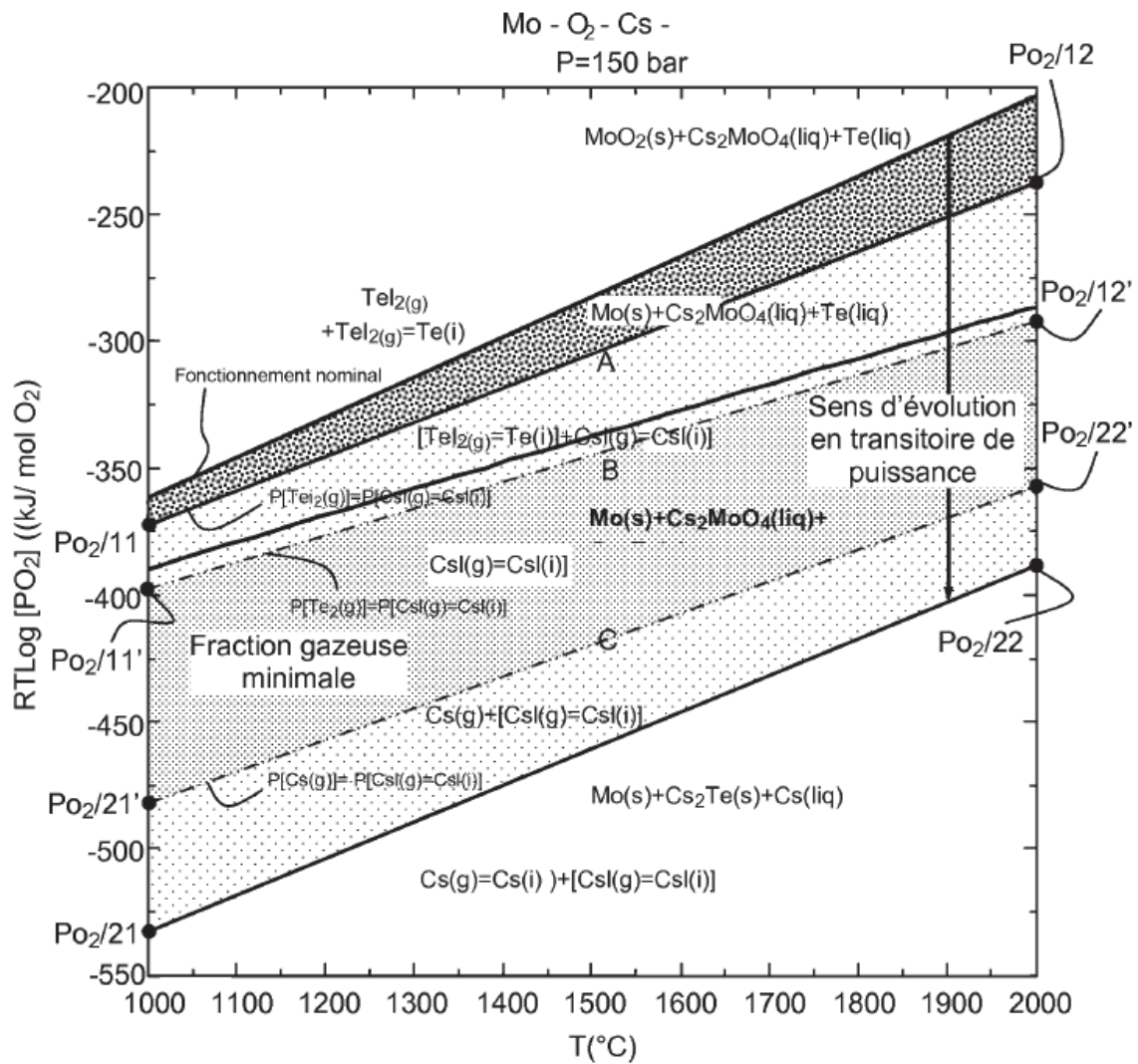


Figure 7 : Domaine de prédominance des différentes espèces chimiques du système (Cs-Te-I) dans un combustible UO₂ irradié [31].

1.1.5 Définition d'un domaine optimisé de potentiel d'oxygène pour contrôler l'impact des gaz de fission corrosifs

Nous avons vu dans le diagramme précédent (Figure 7) que la spéciation des PFs varie en fonction du potentiel d'oxygène et que la forme corrosive TeI₂ n'est pas stable sur toute la plage de variation de la pression partielle d'oxygène. L'iode peut en effet quitter TeI₂ pour s'associer au césium et former CsI non corrosif. Le domaine d'intérêt potentiel peut être divisé en 4 zones (Figure 8) en s'appuyant sur deux critères : la déstabilisation de TeI₂ et l'immobilisation maximale des PFs volatils (fraction gazeuse minimale) :

- La zone présentée en rouge où la forme TeI₂ corrosive vis-à-vis du zirconium est stabilisée. Cette zone de potentiel est la plus délicate au regard de la corrosion de la gaine. Le système

tampon (MoO_2/Mo), actif en fonctionnement nominal, stabilise la forme corrosive TeI_2 (g) par rapport à CsI (g). Ces conditions nominales de fonctionnement, résultant de la fission du combustible, sont donc potentiellement défavorables pour la tenue de la gaine en zircaloy vis-à-vis de la corrosion. A noter cependant que la couche de zirconium interne (formée au cours de l'irradiation) protège le zircaloy de la corrosion par l'iode tant que la couche de zirconium reste saine et uniforme. Le risque de corrosion ne survient réellement que lorsque celle-ci subit un décollement ou est rompue localement (sous l'effet de fortes contraintes mécaniques par exemple) mettant à nu le zirconium métallique, réactif vis-à-vis de l'iode. La corrosion sous contrainte par interaction pastille-gaine résulte donc de l'ensemble des effets couplés thermique/mécanique/transport/chimie qui se produisent au sein de la pastille en rampe de puissance.

- En dehors du domaine possible de corrosion (zone en rouge sur la **Figure 8**), il existe deux zones où la fraction gazeuse des éléments I, Cs et Te n'est pas minimale mais l'espèce TeI_2 y est absente car totalement convertie en $\text{CsI}(l, g) + \text{Cs}_2\text{Te}(s)$. Dans ces deux zones "admissibles", présentées en bleu clair, le gaz contient, outre la forme $\text{CsI}(g)$, soit Te_2 (g) (limite supérieure : milieu plus oxydant), soit $\text{Cs}(g)$ (limite inférieure : milieu plus réducteur), ce qui conduit dans les deux cas à un accroissement des PFs volatils dans la fraction gazeuse.
- La zone optimale est présentée en bleu foncé. L'immobilisation des PF réactifs sous forme solide ou liquide dans cette zone y est maximale et la fraction gazeuse associée est minimale, validant ainsi le deuxième critère. De plus, la forme TeI_2 est absente, ce qui implique que les deux critères sont vérifiés et rend ce domaine de fonctionnement optimum pour limiter le risque de corrosion.

Afin de satisfaire les contraintes de meilleur fonctionnement, dictées par l'IPG-CSC et le relâchement des gaz, il faut s'attacher à rechercher des systèmes tampons d'oxydo-réduction susceptibles de tamponner la pression partielle d'oxygène à l'intérieur du domaine optimal défini précédemment. Ces systèmes tampons devront dans la mesure du possible être opérationnels sur le plus large domaine de température (dès les basses températures), afin de contrôler la spéciation de l'iode à tout instant du fonctionnement. En effet, le retour d'expérience suggère que le potentiel d'oxygène du combustible irradié entre 600 et 1000°C se situe au voisinage de celui du système (MoO_2/Mo), ce qui est favorable par conséquent à la stabilisation de l'espèce corrosive TeI_2 (**Figure 8**).

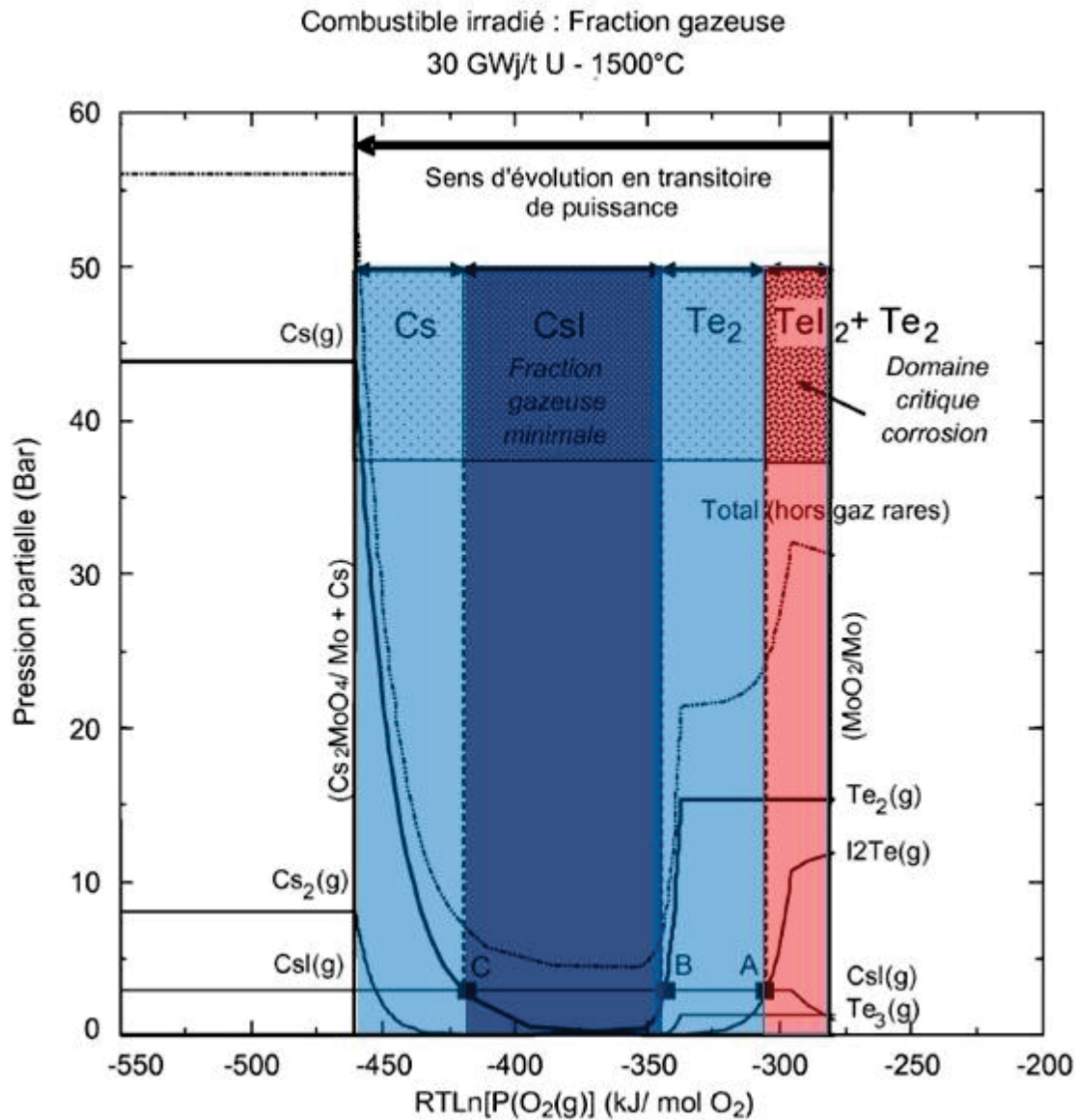


Figure 8 : Profils de fugacité et spéciation des gaz majeurs (hors He et Xe) dans un combustible UO_2 standard irradié à $30 \text{ GWj.t}^{-1} \text{ U}$, à 1500°C en fonction du potentiel d'oxygène [31].

1.2 METHODES DE CONTROLE DE LA pO_2 : SYSTEME TAMPON

La volonté actuelle est de fabriquer des combustibles UO_2 avancés par l'addition de certains dopants dans la poudre d' UO_2 . Des travaux évaluent la possibilité d'utiliser des tampons rédox solides comme additifs dans les pastilles pour limiter le risque de rupture de gaine par corrosion [31]. Ces tampons permettraient de stabiliser la pO_2 dans les domaines optimaux et admissibles (Figure 8), où la forme TeI_2 est déstabilisée au profit des formes non corrosives CsI et Cs_2Te . Dans ces travaux, plusieurs critères de choix ont été considérés pour déterminer le couple le plus adapté. Le niobium, avec ses deux couples rédox : $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ et NbO_2/NbO a été finalement identifié comme un des meilleurs candidats potentiels. Les travaux de thèse de V. Pennisi [32] ont permis de fournir les éléments de base de la compréhension du système UO_2 -

NbO_x afin de développer un combustible UO_2 dopé avec un tampon niobium. Le retour d'expérience de ces travaux a montré que les composants du mélange (UO_2 et dopants) étant tous deux très sensibles à l'oxydo-réduction, fabriquer un tel matériau était loin d'être immédiat. On démontre clairement la nécessité d'un strict contrôle de la pression partielle de O_2 pendant le frittage afin de préserver les deux formes oxydo-réductrices du niobium dans les pastilles dopées.

Le travail réalisé dans ce mémoire constitue une suite de cette thèse précédente. Dans un premier temps tous les critères de choix et candidats ont été réévalués pour les trois systèmes ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}$), ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$) et (BaUO_4/BaO), afin de sélectionner la couple tampon sur lequel nous allons focaliser notre travail expérimental. Cette ré-évaluation fait l'objet du paragraphe suivant.

1.2.1 Critères de choix

1.2.1.1 *Domaine de fonctionnement*

Le couple rédox retenu doit être stable et actif dans tout le domaine de fonctionnement optimisé ou admissible, c'est à dire dans l'intervalle $-300 < \Delta G < -460 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ O}_2$ et sur un large domaine de température (1000 – 2000 °C).

1.2.1.2 *Capacité tampon*

La capacité tampon est le pouvoir d'un système rédox à résister aux variations de potentiel d'oxygène liées aux sollicitations auxquelles est soumis le combustible (température, taux de combustion). Elle représente la quantité d'oxygène maximale échangeable entre les phases oxydée et réduite ajoutées au système, sans modifier l'effet tampon. Elle est définie en fonction du taux de combustion à atteindre.

La capacité tampon dépend à la fois des degrés d'oxydation des phases en présence et des quantités d'oxydants et de réducteurs présents dans le système.

Dans nos conditions d'étude, soit pour un taux de combustion de $30 \text{ GWj.t}^{-1}\text{U}$ (3,11 % at), ce qui correspond à deux cycles d'irradiation et pour des conditions où l'interaction pastille-gaine est maximale, la capacité tampon minimale à engager est de $0,008 \text{ mol O.mol}^{-1}\text{U}$ à la fois en oxydation et en réduction, soit $0,257 \text{ mol O/U}$ fissionné. Cette quantité correspond à celle nécessaire pour réduire partiellement ou totalement les espèces oxydantes Cs_2MoO_4 , CeO_2 et MoO_2 générées par la fission de l'uranium (réduction de Cs_2MoO_4 en CsI , CeO_2 en $\text{CeO}_{3/2}$ et MoO_2 en Mo) afin d'imposer un potentiel de fonctionnement du combustible dans le domaine optimal défini précédemment [31]. En considérant un taux de combustion maximal de 5 % at, le pourcentage massique nécessaire de chaque couple tampon a été calculé [32]. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

**Tableau 1 : Caractéristiques des dopants et impact sur la longueur de cycle
(M représente le métal impliqué dans le couple rédox)**

Couple rédox	Capacité tampon (mol O.mol ⁻¹ M)	% m total de tampon	Section efficace de M (barn)	Réduction de la longueur de cycle (%longueur du cycle) <u>Pour 1% m de M ajouté</u>
(Cr ₂ O ₃ /Cr)	1,5	0,4 (0,2/0,2)	3,05	0,7
(Cr ₂ O ₃ /CrO)	0,5	1,3 (0,7/0,6)		
(CrO/Cr)	1	0,5 (0,3/0,2)		
(Nb ₂ O ₅ /NbO ₂)	0,5	2,4 (1,2/1,2)	1,15	0,7
(NbO ₂ /NbO)	1	1,1 (0,6/0,5)		
(BaUO ₄ /BaO)	1	2,8 (0,7/2,1)	1,1	0,6

1.2.1.3 Caractéristiques neutroniques

Il existe une certaine probabilité pour qu'un neutron fasse une réaction nucléaire avec un noyau particulier. Cette probabilité dépend de la cinétique du neutron et du nombre de neutrons, de leurs vitesses, du nombre et du type de noyaux dans le matériau considéré. Cette probabilité est appelée la section efficace (σ) [33]. Soit un faisceau de particules (Φ) dirigé vers une surface contenant un nombre d'atomes cibles (N_{cibles}), la probabilité qu'une particule entre en collision avec un atome cible est donnée par l'équation suivante [34] :

$$N = \sigma \cdot \Phi \cdot N_{\text{cible}} \quad (5)$$

Où N = nombre de particules ayant interagi.

La section efficace s'exprime généralement en barn (1 barn = 10⁻²⁴ cm²). Plus σ est élevée et plus la réaction aura une forte probabilité d'avoir lieu. Il est donc important que l'hétéroatome ajouté (couple tampon) n'ait pas une section efficace élevée car cette dernière aurait alors un effet sur la longueur du cycle de combustion, en le réduisant. Pour comparer les propriétés des différents candidats, des calculs neutroniques de taux d'absorption de neutrons et de réduction du cycle de combustion ont été réalisés pour un ajout dans le combustible REP-UO₂ de 1 % en masse de chaque élément envisagé en conservant une densité de 10,2. Ces calculs sont considérés comme approximatifs, dans la mesure où la densité est maintenue fixe quel que soit l'élément ajouté et que la concentration en atomes ²³⁵U (et ²³⁸U) est modifiée par le dopant. La

perte de longueur de cycle est aussi due au fait qu'on enlève des atomes ^{235}U . Ces calculs réalisés avec le code de neutronique APOLLO2 [35] sont présentés dans le tableau 1 pour les candidats potentiels identifiés dans le **paragraphe 1.3.2**.

1.2.2 Candidats potentiels

Les candidats potentiels identifiés sont le baryum, le chrome et le niobium. Les avantages et les inconvénients de ces différents éléments sont présentés ci-après.

1.2.2.1 *Baryum*

Le point positif concernant le baryum est que celui-ci est un produit de fission. Etant donc déjà présent dans le combustible, le risque de réactions secondaires indésirables en réacteur est minimisé. Les équilibres thermodynamiques d'oxydo-réduction associés au système Ba-U-O₂ sont représentés sur la **Figure 9** en fonction du potentiel d'oxygène et de la température, avec les domaines de stabilité des différentes formes gazeuses des gaz de fission (optimal, admissible).

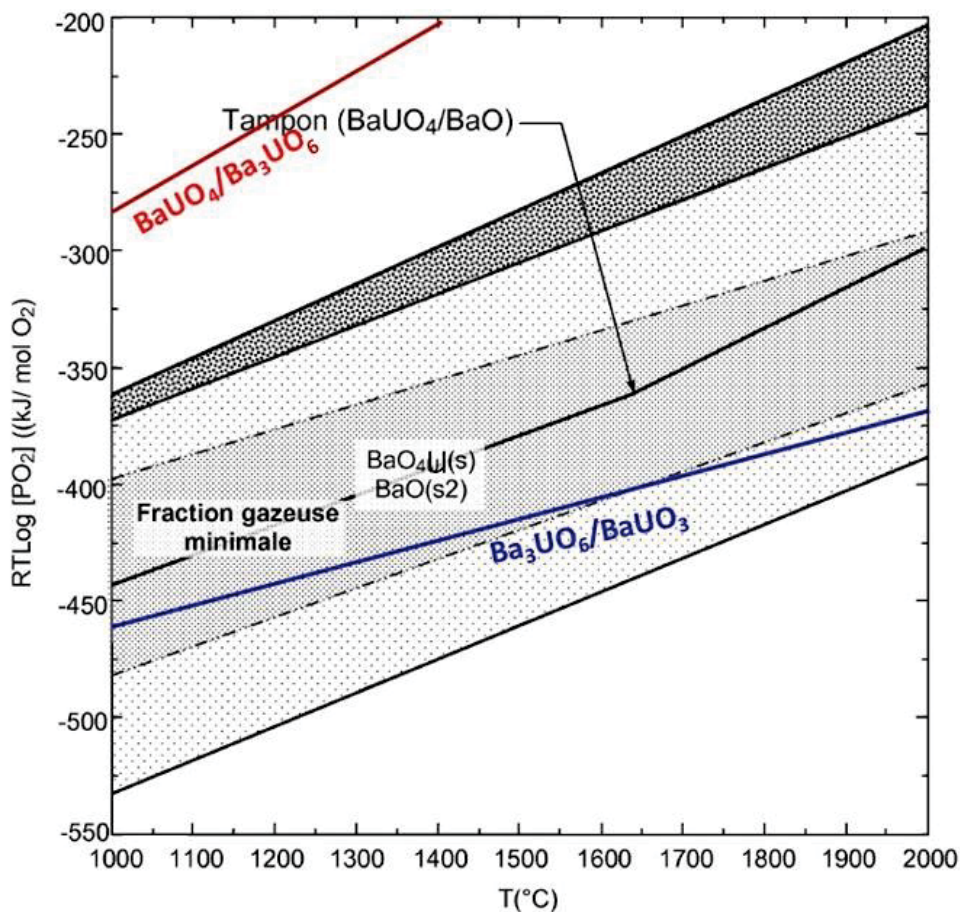


Figure 9 : Position des systèmes tampons d'oxydoréduction du baryum par rapport aux zones de stabilité des diverses formes gazeuses des gaz de fission [31].

Deux équilibres stables (traits rouge et bleu) ont été identifiés par calcul à partir de la base de données du CEA "TAFID" [36], incorporant toutes les phases connues identifiées du système

Ba-U-O. Il s'agit du couple $Ba_3UO_6/BaUO_3$ qui existe dans le domaine admissible et du couple $BaUO_4/Ba_3UO_6$ qui intervient dans la zone défavorable. L'équilibre $BaUO_4/BaO$ représenté par un trait noir avait été déterminé dans la référence [36] à partir d'une base de données simplifiée dans laquelle les phases $BaUO_3$ et Ba_3UO_6 étaient absentes. Cet équilibre $BaUO_4/BaO$ se situe bien au centre de la zone bleue (zone optimale). En réalité, il n'est effectif que si la diffusion des éléments Ba et U est considérée comme trop faible pour permettre la formation des phases $BaUO_3$ et Ba_3UO_6 plus stables. On parle alors d'équilibre métastable entre BaO et $BaUO_4$.

En conclusion, travailler avec le baryum présente plusieurs avantages :

- l'ajout d'un nouvel hétéro-élément est évité,
- le système $BaUO_4/BaO$ se situe dans la zone optimale,
- la section efficace du baryum est seulement de 1,1 barn,
- le pouvoir tampon du couple $BaUO_4/BaO$ est de $1 \text{ mol.O.mol}^{-1} \text{ Ba}$.

En revanche, des inconvénients sont à prendre en compte :

- la synthèse du couple $BaUO_4/BaO$ reste difficile à effectuer surtout pour la mise en œuvre industrielle. Cet équilibre est métastable, on ne sait donc pas s'il peut être atteint expérimentalement,
- le baryum réagit avec UO_2 (phases mixtes Ba-U) d'où la difficulté potentielle de maîtriser la spéciation des formes rédox,
- il n'existe pas de phase liquide dans ce diagramme de phase qui puisse aboutir à une croissance granulaire pendant le frittage, comme dans les systèmes contenant du Nb ou du Cr.

1.2.2.2 Chrome

Comme le montre le diagramme thermodynamique donné en **Figure 10** le chrome présente trois systèmes rédox actifs dans les zones favorables, à température élevée : Cr_2O_3/CrO , CrO/Cr et Cr_2O_3/Cr . Dès 1650°C , la phase CrO (l) permet de favoriser le grossissement granulaire. Ainsi, après frittage à 1700°C sous atmosphère réductrice, un combustible UO_2 standard présente des grains d'une taille de 12 à 15 μm alors qu'un oxyde d'uranium dopé Cr présente des grains d'une taille d'environ 50 μm [37]. La capacité tampon de $3/2 \text{ mol O.mol}^{-1} \text{ Cr}$ est significative. De plus, l'avantage par rapport au baryum est que le chrome est inerte par rapport à la matrice UO_2 ce qui facilite la mise en œuvre. Cependant, le retour d'expérience semble montrer que le système Cr-O n'est effectivement actif qu'à partir de 1500°C [32]. Il existe donc un risque de non-contrôle de la pression partielle d'oxygène pour des températures inférieures à 1500°C .

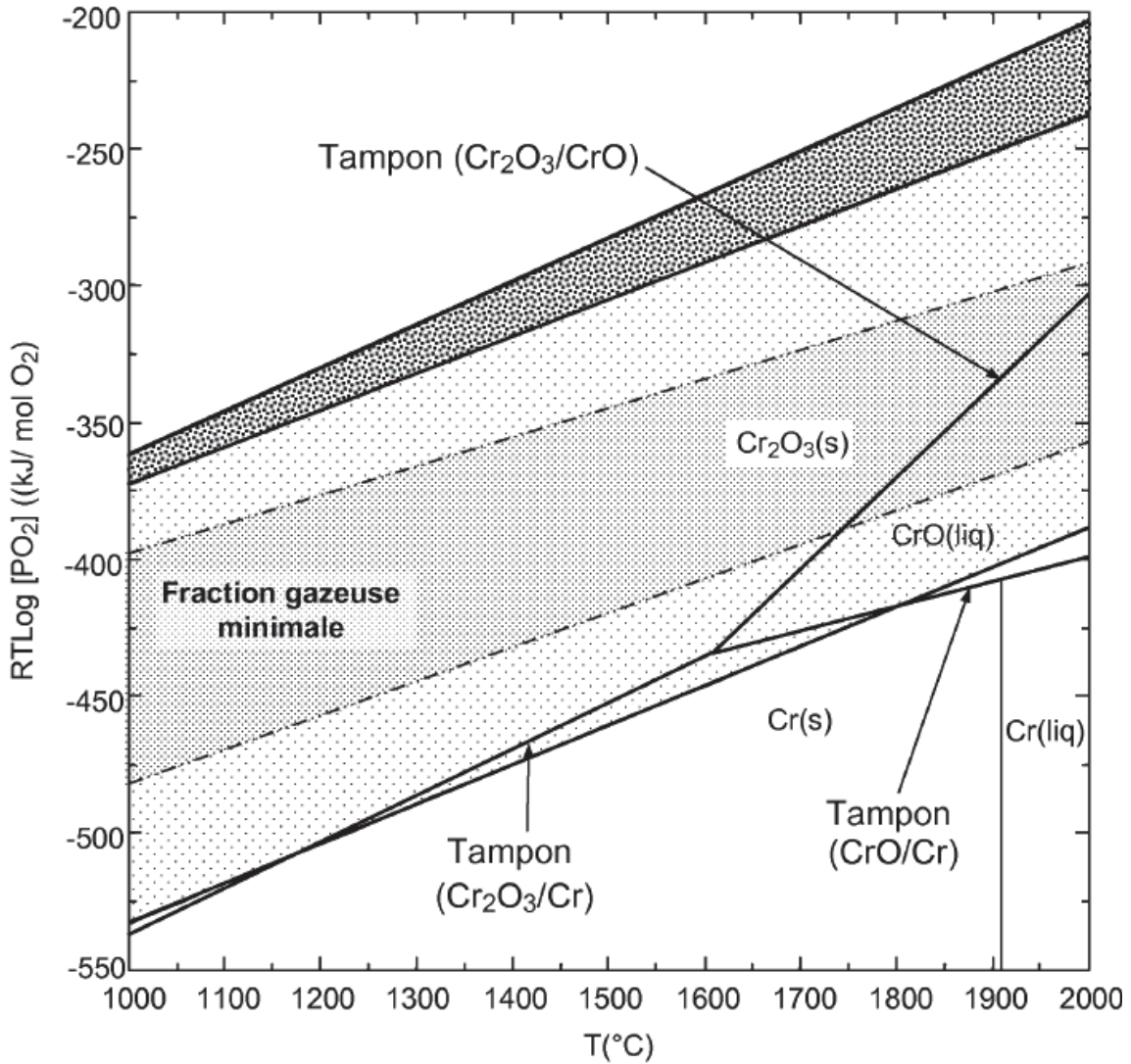


Figure 10 : Position des systèmes tampons d'oxydoréduction du chrome par rapport aux zones de stabilité des diverses formes gazeuses des gaz de fission, à l'intérieur du domaine de fonctionnement du combustible [31].

1.2.2.3 Niobium

La Figure 11 montre que le système Nb-O présente deux systèmes rédox tampons : $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, stable dans la zone optimale, et NbO_2/NbO stable dans la zone admissible. La capacité tampon est de 0,5 et 1 mol O.mol⁻¹ Nb respectivement pour les deux couples $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ et NbO_2/NbO . Ces capacités sont considérées suffisantes, ce qui permettra de ne pas ajouter de très grandes quantités de dopant. La section efficace du niobium est seulement de 1,15 barn ce qui limite son impact sur la durée totale du cycle. Les deux tampons rédox sont susceptibles d'être activés thermodynamiquement dès 1000°C [38], ce qui permettrait de contrôler l'activité d'oxygène dans tout le domaine de température de fonctionnement du combustible.

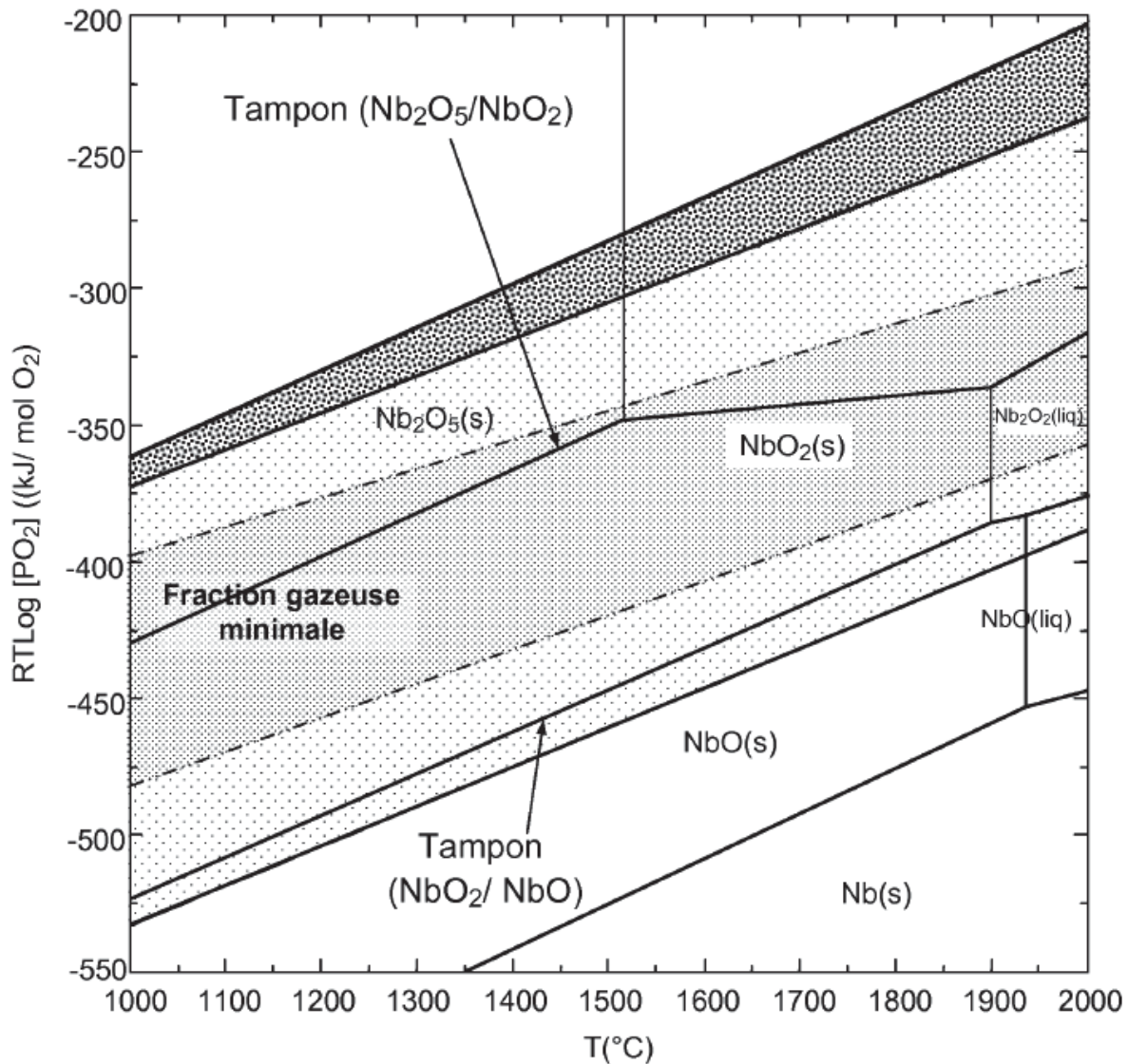


Figure 11 : Position des systèmes tampons d'oxydoréduction du niobium par rapport aux zones de stabilité des diverses formes gazeuses des gaz de fission, à l'intérieur du domaine de fonctionnement du combustible [31].

Sur le diagramme de phases Nb-O, il existe, dès 1500°C, une phase liquide Nb₂O₅. Par ailleurs, les travaux de thèse de V. PENNISI [32] mentionnent aussi l'apparition d'une phase liquide à 810°C sous pO₂ réductrice (Ar/5 % H₂). Cette phase a été identifiée par analyse thermique différentielle (ATD) d'une poudre contenant 50 % m UO₂ et 50 % m NbO₂, par un petit pic endothermique à 810°C. La poudre a été analysée après refroidissement par DRX et aucune phase autre que UO₂ et NbO₂ n'a été identifiée. En fait, les calculs thermodynamiques ainsi que les diagrammes de phases de la littérature ne prévoient pas la formation d'une telle phase liquide à 810°C. C'est pourquoi, cette phase liquide non identifiée n'a pas été considérée ici.

1.2.2.4 Choix du tampon étudié

L'objectif de la thèse est multiple : il s'agit en premier lieu de mettre en évidence le fonctionnement d'un système tampon solide au sein du combustible UO_2 ; c'est-à-dire que la $p\text{O}_2$ dans le combustible doit être imposée par l'équilibre du couple rédox choisi. Il s'agit en second lieu de montrer qu'à cette $p\text{O}_2$ la formation d'espèces non corrosives des pFs est favorisée au détriment des espèces corrosives. Ainsi, pour faciliter la démonstration de ces 2 points, le système à base de baryum a été écarté du fait de sa réactivité avec l'uranium, ce qui aurait inévitablement compliqué l'analyse des résultats. Le chrome est, quant à lui, actif sur une partie seulement du domaine de fonctionnement du combustible (au-dessus de 1500°C). Pour le niobium, deux couples potentiels $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ et NbO_2/NbO ont été identifiés. Parmi ces deux couples, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ présente un avantage supplémentaire, qui est la présence à température élevée d'une phase liquide, favorable au grossissement granulaire (cf § 1.1.3.1). De plus ce couple se trouve dans la zone de $p\text{O}_2$ optimale. C'est pourquoi nous avons choisi de travailler avec le couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ qui apparaît comme le candidat le plus approprié pour répondre à l'ensemble des objectifs de cette thèse.

Les paragraphes suivants s'attachent donc à décrire les systèmes chimiques Nb-O et U-Nb-O.

1.3 ETUDE DES SYSTEMES Nb-O ET U-Nb-O

1.3.1 Système Nb-O

Les oxydes de niobium sont utilisés dans plusieurs secteurs d'applications technologiques tels que les condensateurs électrolytiques solides, les oxydes conducteurs transparents, les cellules solaires à colorant [39], ainsi que dans le domaine du combustible nucléaire où le niobium et l'oxygène sont des constituants des alliages de zirconium utilisés dans le cœur des REP actuels (Zircaloy M5).

La littérature disponible révèle que le système Nb-O comporte de nombreuses phases et polymorphes, ce qui le rend relativement complexe. De nombreux travaux rapportent des informations contradictoires ou incohérentes, en particulier concernant les différentes stœchiométries rencontrées [39].

Dans le système Nb-O, l'élément niobium existe sous quatre états d'oxydation différents : 0, +2, +4 et +5 comme l'illustre synthétiquement la **Figure 12**.

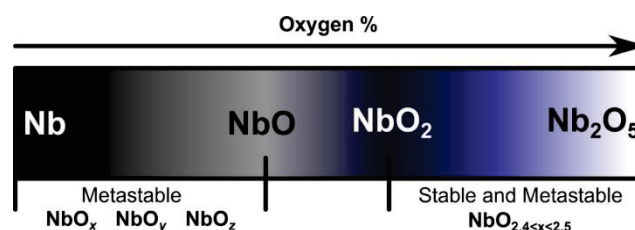


Figure 12 : Illustration schématique des différents états d'oxydation du niobium [39]

Dans notre étude, nous nous intéresserons au domaine NbO₂-Nb₂O₅. Dans NbO₂, le niobium est à l'état d'oxydation +4 et il présente une stœchiométrie en oxygène égale à 2. Son point de fusion est de l'ordre de 1900°C. A température ambiante, NbO₂ cristallise dans une structure tétragonale déformée de type rutile. Sa densité est égale à 5,9. Nb₂O₅ représente l'état le plus stable thermodynamiquement du système Nb-O, avec un degré d'oxydation de +5. Son point de fusion est de 1512°C et sa densité vaut 4,6.

Entre ces deux formes (NbO₂ et Nb₂O₅) il existe une série d'oxydes de niobium non stœchiométriques (stables et métastables) compris entre NbO_{2,4} et NbO_{2,5}.

Ces oxydes sont de type Nb_{3n+1}O_{8n-2} avec n = 5, 6, 7, 8 (c'est-à-dire Nb₈O₁₉, Nb₁₉O₄₆, Nb₁₁O₂₇ et Nb₂₅O₆₂). De plus, l'existence d'oxydes de formules Nb₁₂O₂₉ et Nb₄₇O₁₁₆ a également été rapportée. Il existe donc un grand nombre d'oxydes intermédiaires entre NbO₂ et Nb₂O₅, pouvant apparaître avec des différences de structure très faibles [40]. Des travaux antérieurs ont également mentionnés des phases non stœchiométriques NbO_x, telles que Nb₂₂O₅₂ (x = 2,36), Nb₁₂O₂₉ (2,42), Nb₄₇O₁₁₆ (2,47), Nb₂₅O₆₂ (2,48) [41], [42],[43].

Sur le diagramme de phases binaire Nb-O présenté sur la **Figure 13**, la présence d'une phase liquide de type péritectique, impliquant NbO₂ et Nb₂O₅, est identifiée à 1510°C (comme cela a été souligné dans les paragraphes précédents avec un rôle d'activateur du grossissement granulaire). La réaction correspondante est donnée ci-dessous :



Par ailleurs, la phase liquide identifiée dans l'étude de V. Pennisi [32] à 810°C n'apparaît pas sur ce diagramme de phase.

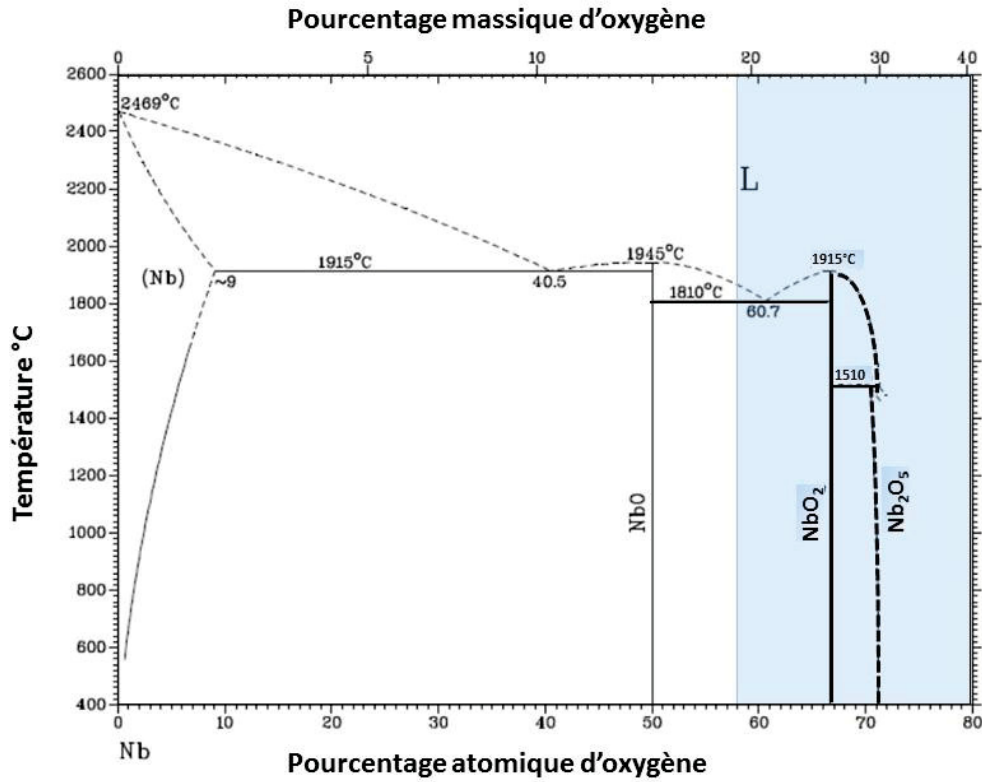


Figure 13 : Diagramme de phases d'équilibre Nb-O [39].

1.3.2 Système U-Nb-O

1.3.2.1 *Diagramme de Phases U-Nb-O*

Un seul diagramme de phase est connu pour le ternaire U-Nb-O [44] : il s'agit d'une section isotherme à 1000°C construite à partir d'une analyse par diffraction des rayons X (**Figure 14**). Dans ce diagramme, un seul oxyde ternaire est identifié. Il s'agit de UNb₂O₇ qui coexiste en équilibre avec UO_{2±x}, NbO₂ et Nb₂O₅.

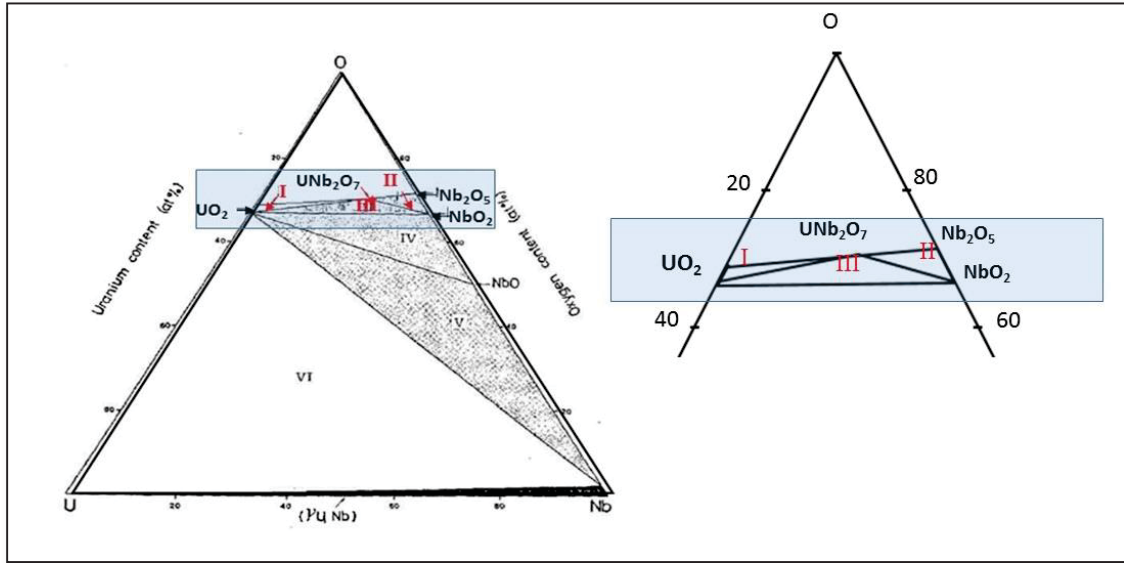
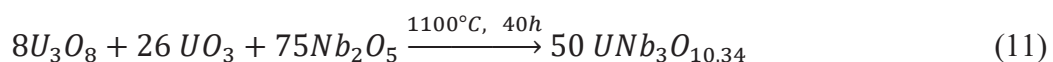
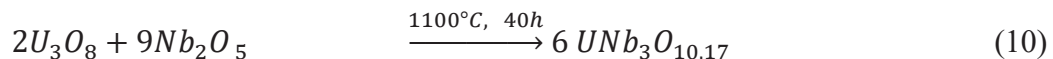
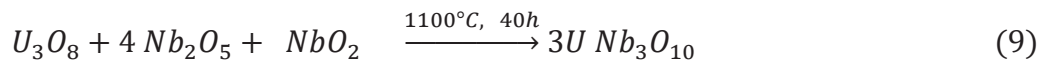
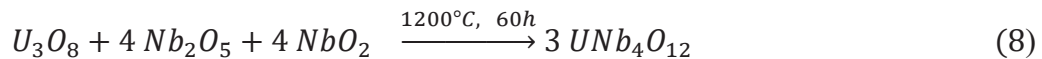
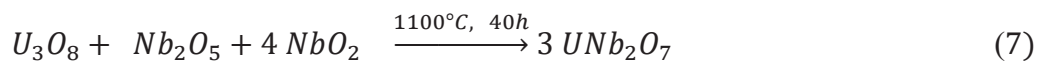


Figure 14 : Diagramme de phases U-Nb-O à 1000°C [44].

Les régions d'intérêt pour notre travail sont représentées par les zones **I**, **II** et **III** de la **Figure 14** :

- **I** : $\text{UO}_2 + \text{UNb}_2\text{O}_7$
- **II** : $\text{UO}_2 + \text{UNb}_2\text{O}_7 + \text{Nb}_2\text{O}_5$
- **III** : $\text{UO}_2 + \text{Nb}_2\text{UO}_7 + \text{NbO}_2$

Une étude [45] a rapporté la formation d'un composé proche de cette stœchiométrie (UNb_2O_7) dans des pastilles frittées à 1700°C sous une atmosphère $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0,01$ en équilibre avec UO_2 contenant 0,5 % m Nb. Un autre travail relatif au système U-Nb-O [46] a signalé la présence du composé UNb_2O_7 ainsi que de quatre autres phases : $\text{UNb}_4\text{O}_{12}$, $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{UNb}_3\text{O}_{10,17}$ et $\text{UNb}_3\text{O}_{10,34}$. Ces quatre phases ont été obtenues en ajoutant NbO_2 et Nb_2O_5 à U_3O_8 avec différents rapports stœchiométriques. Les réactions possibles étaient les suivantes :



L'uranium et le niobium sont respectivement à l'état d'oxydation +4 et +5 dans UNb_2O_7 et $\text{UNb}_4\text{O}_{12}$, mais sont tous deux à l'état +5 dans $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$. Ainsi la stœchiométrie de l'oxyde d'uranium, le rapport entre Nb_2O_5 et NbO_2 et les conditions de traitement, ont une grande

influence sur la nature de l'oxyde de niobium formé. L'ensemble de ces conditions doit donc être bien contrôlé afin d'obtenir dans UO_2 le couple tampon voulu, $UNb_2O_7 + NbO_2$, comme le démontre clairement les travaux de V. Pennisi [32]. Une bibliographie plus spécifique sur le ternaire U-Nb-O sera citée dans le chapitre 5 pour les besoins de l'analyse des résultats expérimentaux.

1.3.2.2 Influence du niobium sur la taille de grain de UO_2

La taille des grains dans le combustible UO_2 standard REP fritté est de l'ordre de 10 μm mais, comme cela a été mentionné précédemment, la présence de niobium, et plus particulièrement de la phase $Nb_2O_5(l)$, peut conduire à un grossissement granulaire.

Dans sa thèse, V. Pennisi [32] a souligné que la taille de grains obtenue sur des échantillons dopés avec 0,8 % m Nb_2O_5/NbO_2 ou NbO_2/NbO est de l'ordre de 30 à 40 μm , soit trois à quatre fois celle des céramiques UO_2 standard.

De même, les travaux de D. Ohâi [20] indiquent que l'ajout de Nb_2O_5 dans UO_2 fritté sous atmosphère d'hydrogène conduit à une croissance significative de la taille des grains. L'augmentation de la teneur en Nb_2O_5 (jusqu'à 0,5 % m) se traduit par une augmentation de la taille des grains jusqu'à 56 μm après un frittage à 1700°C. A 1600°C, la taille des grains reste limitée à environ 30 μm . Mais, si la température de frittage influe clairement sur la croissance granulaire, l'effet de la teneur en Nb_2O_5 ajoutée n'a pas été mis en évidence.

1.3.2.3 Influence du niobium sur la vitesse de fluage

Lors de l'augmentation de la puissance du réacteur, la dilatation thermique des pastilles de combustible peut générer d'importantes contraintes de traction dans la gaine, ce qui, en présence de produits de fission corrosifs, peut entraîner une fissuration par corrosion sous contrainte (cf. § 1.1.2).

Des essais d'irradiation de pastilles UO_2 dopées avec des teneurs comprises entre 0,25 et à 0,5 % m de Nb_2O_5 ont confirmé que la présence de Nb_2O_5 améliore la résistance à la défaillance par interaction pastille gaine [47]. Cela a été attribué à l'amélioration du taux de fluage du combustible dopé, qui entraîne une relaxation et une réduction des contraintes exercées sur la gaine. De plus, cette amélioration de performance a été confirmée par des tests de puissance en rampe effectués sur un combustible irradié de type BNFL-IDR (British Nuclear Fuels- Integral Dry Route)/CONPOR [47]. Au cours des essais sur rampe, aucun des crayons contenant des pastilles dopées avec Nb_2O_5 n'a subi de rupture malgré des niveaux de puissance nettement supérieurs à ceux des homologues non dopés. En revanche, les gaines contenant le combustible non dopé se sont comportées comme prévu à partir des critères de seuil de défaillance empiriquement déduits. C'est donc bien l'ajout de niobium qui améliore la résistance aux défaillances de la gaine de type IPG.

1.3.2.4 Influence du niobium sur la densification de l'oxyde d'uranium

Le premier point à prendre en compte concerne la nature de la poudre d'oxyde d'uranium, comme le montre l'étude du frittage [19] de deux types de poudres d' UO_2 , contenant différents pourcentages d'oxyde de niobium (entre 0,05 et 1 % m). La première poudre était produite par le procédé ADU (DiUranate d'Ammonium), tandis que la seconde était obtenue par un procédé voie sèche (IDR : Integral Dry Route). Le frittage était conduit sous $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ pendant 4 h à 1600 ou 1700°C. Pour les très faibles concentrations de Nb_2O_5 (0-0,1 % m), il n'y a pas d'influence marquée de l'ajout (valeurs minimales des densités finales) tandis que la densité des pastilles d' UO_2 augmente avec l'augmentation de la teneur en Nb pour les concentrations intermédiaires (0,1 - 0,2 % m). Au-delà de 0,2 % m, les valeurs de densité finale dépendent des voies de fabrication : pour la voie ADU, les densités frittées diminuent lorsque la concentration initiale en Nb augmente alors que celles-ci restent constantes pour la voie IDR. Par ailleurs et de manière classique, la densification est moins avancée à 1600°C comparée à 1700°C à concentration en Nb_2O_5 identique [20].

Concernant le rôle de la température et de l'atmosphère de frittage, d'autres études ont été réalisées sur la densification d' UO_2 dopé avec NbO_2 ou Nb_2O_5 [32], [45], [48]–[50]. Lorsque NbO_2 ou Nb_2O_5 sont ajoutés séparément, la densité finale dépend de l'additif (nature et quantité) et de l'atmosphère utilisée. En étudiant l'effet de l'addition d'oxydes de Nb sur la densification de UO_2 , Harada [48] a montré que pour un frittage à 1400°C pendant 5 h, la densité finale d'une pastille d' UO_2 dopée avec NbO_2 ou Nb_2O_5 est de $\sim 88\% d_{\text{th}}$ quand la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de frittage est proche de celle de l'équilibre $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$. Cependant, cette densité augmente jusqu'à $96\% d_{\text{th}}$ quand la pression partielle d'oxygène devient plus oxydante (p_{O_2} maintenue au-dessus de la pression d'équilibre de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$). De même, Killeen [49] a également montré une forte dépendance de la densification de UO_2 dopé Nb vis-à-vis de l'atmosphère de frittage et il a souligné la nécessité d'utiliser une atmosphère oxydante pour obtenir de meilleures densités finales ($p_{\text{O}_2} > 10^{-12}$ atm à 1650°C). Cependant, en atmosphère encore plus oxydante (10^{-7} atm), une forte dé-densification a été constatée que l'auteur a attribué à l'oxydation du carbone résiduel présent dans les pastilles, associée à l'atmosphère de frittage de type CO/CO_2 . Il faut toutefois noter que des résultats contradictoires avec les précédents ont été obtenus dans l'étude [45] dans la mesure où des densités frittées plus élevées ont été obtenues avec une atmosphère réductrice ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) comparé à une atmosphère plus oxydante (CO/CO_2).

Un seul travail concerne l'introduction simultanée du niobium sous deux états d'oxydation différents [32] avec 0,8 % m d'un mélange équimolaire, soit de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, soit de NbO_2/NbO . Le frittage sous conditions réductrices $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ conduit à une densification plus rapide pour les échantillons dopés que pour ceux non dopés. Une densité finale satisfaisante ($95,5 \pm 0,2\% d_{\text{th}}$) a été obtenue pour UO_2 dopé avec $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$. Le comportement était différent sous Ar ultra pur (conditions oxydantes) où une forte dé-densification a été observée à partir de 1250°C, pour les deux pastilles, conduisant à des densités finales de $84,3 \pm 0,5\% d_{\text{th}}$ pour $\text{UO}_2 + 0,8\% \text{m} (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2)$ et de $82,8 \pm 0,5\% d_{\text{th}}$ pour UO_2 dopé avec NbO_2/NbO . Le phénomène de dé-densification ne peut pas être dû dans cette étude à l'oxydation du carbone

associée à une atmosphère de type CO/CO₂. L'explication de ce phénomène n'a pas encore été identifiée à ce jour.

Conclusion sur le dopage d'UO₂ par Nb₂O₅/NbO₂

Plusieurs paramètres influent sur la densité de l'oxyde d'uranium dopé par le niobium. Selon la nature des oxydes, l'atmosphère et la température de frittage, les densités finales peuvent diminuer ou augmenter. Pour notre étude, nous avons retenu une température de frittage de 1700°C, en s'appuyant sur les travaux de D. Ohâi [20] qui a montré que la densification était maximisée à 1700°C par rapport à 1600°C. De plus, pour l'atmosphère de frittage, nous avons choisi de fixer la pression partielle d'oxygène à une valeur proche de celle la pression d'équilibre du système Nb₂O₅/NbO₂ pour conserver au moment du frittage une quantité suffisante du couple tampon au sein de la céramique et pouvoir ainsi en étudier les effets.

En l'absence de dopage du combustible par un système rédox adapté, les réactions de fissions qui ont lieu au sein du combustible imposent naturellement un point de fonctionnement contrôlé par le couple MoO₂/Mo se situant à l'intérieur du domaine de prédominance de la forme TeI₂ potentiellement corrosive vis-à-vis du matériau constitutif de la gaine (type Zircaloy). Pour comprendre le fonctionnement d'un couple tampon dans UO₂, il est donc intéressant d'explorer la question de l'existence du tampon MoO₂/Mo dans UO₂ ou, a minima, de mieux comprendre la thermochimie du système U-Mo-O (solubilité et spéciation du Mo dans UO₂). La partie suivante est consacrée à l'étude de ce système.

1.4 ETUDE DU SYSTEME U-Mo-O

A défaut d'un dopage par un système rédox adapté, la fission du combustible UO₂ impose un point de fonctionnement contrôlé par le couple MoO₂/Mo, se situant à l'intérieur du domaine de prédominance de la forme TeI₂ (zone rouge sur la Figure 8). Par conséquent, il est de toute première importance d'approfondir la connaissance du comportement thermochimique du Mo dans UO₂, laquelle reste encore lacunaire à ce jour. Des données relatives à la solubilité du Mo dans UO₂, la thermochimie du système U-Mo-O et la cinétique d'oxydation du Mo, par exemple manquent cruellement. Le molybdène possède une chimie complexe, liée à ses nombreux états de valence (0, +4, +5), qui lui permet de former une grande variété de composés (inclusions métalliques ou oxydes) au sein de l'oxyde d'uranium et qui vont avoir une influence sur le potentiel d'oxygène du combustible UO₂ et sur le comportement de PFs tels que le césium et l'iode.

1.4.1 Mo produit de fission

Parmi tous les PFs, Mo occupe une place très spéciale en ce qui concerne la chimie du combustible du réacteur (Figure 5). Son rendement élémentaire est presque égal à celui de Xe

[12] et son abondance seule justifierait une étude détaillée de son comportement. Cependant, contrairement au cas du Xe (gaz inerte), Mo a une influence majeure sur le potentiel d'oxygène du combustible, ce qui est important pour deux raisons principales. Premièrement, il contrôle indirectement la forme chimique d'un grand nombre des PFs et influe ainsi sur leurs propriétés physiques, leur comportement et leur rôle dans les phénomènes de gonflement du combustible ou le taux de formation des PFs lors de l'irradiation. Deuxièmement, comme le potentiel d'oxygène est un paramètre de contrôle influent, tout facteur qui le modifie est nécessairement d'une grande importance.

La relation entre l'état d'oxydation du molybdène et la volatilité de l'iode dans le combustible nucléaire a été étudiée par spectroscopie de masse sur cellules Knudsen à haute température (1700°C) par S. Sunder [51]. Cela permet de surveiller la formation d'iode volatil dans le combustible dans un large domaine de pressions partielles d'oxygène (10^{-4} à 10^{-11} bar) et de températures (500-2800 K). Ces expériences ont été effectuées avec des échantillons contenant CsI et UO_2 , mélangés avec du molybdène dans des états d'oxydation 0, +2, +4 et +6. Il a été trouvé que la volatilité de l'iode est beaucoup plus élevée dans les systèmes CsI/ UO_2 /MoO₃. La volatilité de l'iode dans UO_2 augmente de manière significative si le degré d'oxydation du molybdène passe à l'état +6 (MoO₃). Cela est causée par la formation d'iode élémentaire à partir de la décomposition d'iodure de césium. De plus, une oxydation de UO_2 en $UO_{2,02}$ est suffisante pour conduire à la volatilisation de l'iode. L'iode libéré peut se combiner au Te pour former TeI_2 corrosif. D'où l'intérêt d'étudier le système MoO₂/Mo qui affecte la chimie de l'iode dans le combustible et par suite la CSC.

1.4.2 Système Mo-O

Il est intéressant de comprendre le système binaire Mo-O avant de passer au système plus complexe U-Mo-O. Le molybdène est un élément réfractaire avec une température de fusion de 2623°C, très utilisé dans les alliages métalliques fonctionnant à des températures élevées (turbines à oxygène et turbines à hydrogène par exemple). L'évaluation des équilibres de phases d'oxydes et des propriétés thermodynamiques du système Mo-O est d'intérêt pour diverses applications. Dans notre cas, il est important de comprendre l'oxydation du Mo seul et les systèmes les plus stables avant de passer à l'oxydation du Mo dans l'oxyde d'uranium.

Les différents oxydes stables et métastables du molybdène sont MoO₂, Mo_nO_{3n-1} ($2 \leq n \leq 9$), et MoO₃. Le diagramme de phase de Mo-O établi par Brewer et Lamoreaux est présenté sur la **Figure 15** [52]. Selon la littérature, les oxydes principaux du système binaire Mo-O sont MoO₃ qui fond à $T = 800 \pm 5^\circ\text{C}$, et MoO₂ dont la température de fusion a été estimée à $2327 \pm 100^\circ\text{C}$.

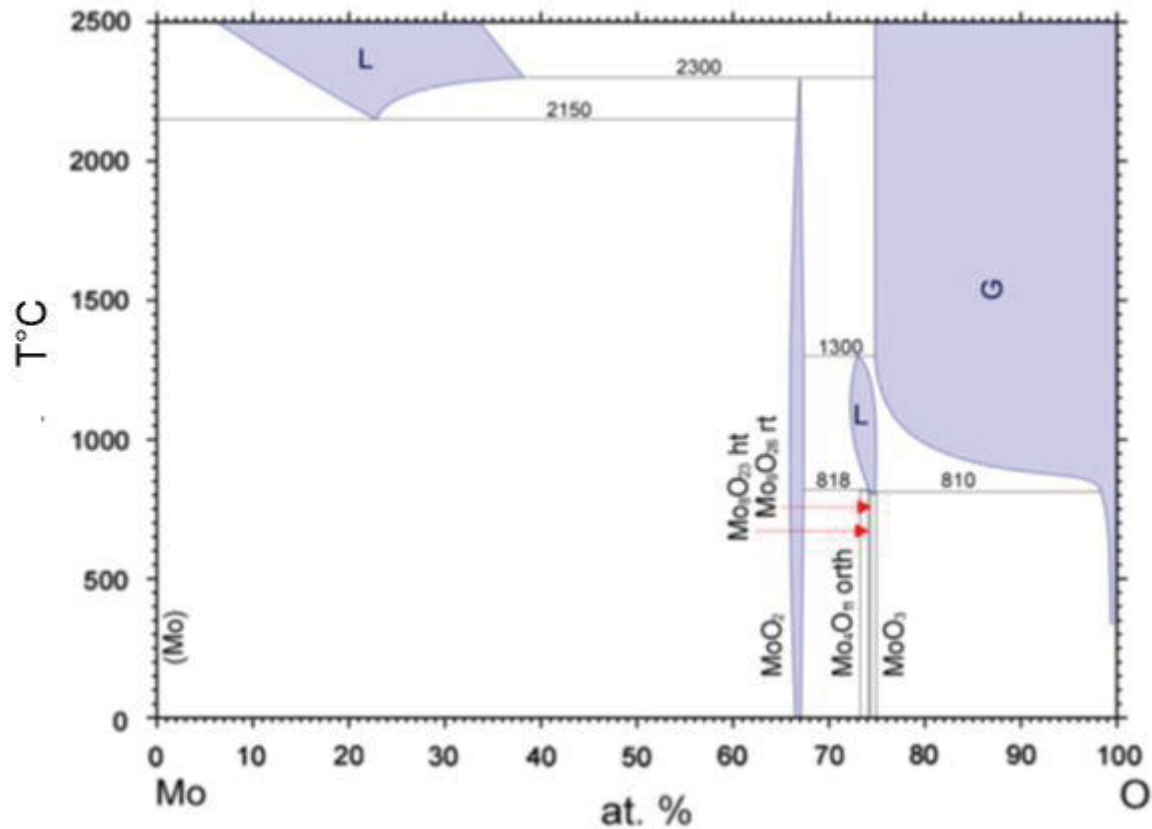


Figure 15 : Diagramme de phase du binaire Mo-O [52].

Dans les combustibles nucléaires, la spéciation des PFs est étudiée en fonction de pO_2 . C'est pourquoi il est intéressant de considérer aussi le diagramme Mo-O en fonction de ce paramètre [53]. Les équilibres chimiques entre les phases gazeuse et condensée du système Mo-O en fonction de la température sont représentés sur la **Figure 16**. Comme attendu, dans les domaines de potentiels d'oxygène et de températures considérés, le molybdène reste sous forme métallique en conditions réductrices. Avec l'augmentation du potentiel d'oxygène, les formes oxydées (MoO_2 , Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} et MoO_3) deviennent stables. Le domaine de fonctionnement du combustible se situe dans le domaine de potentiel d'oxygène qui se trouve entre -275 et -450 kJ.mol^{-1} sur l'intervalle de température $1000\text{--}2000^\circ\text{C}$. Dans cet intervalle (**Figure 16**), Mo ne peut exister que sous les deux formes Mo (Mo^0) et MoO_2 (Mo^{+4}).

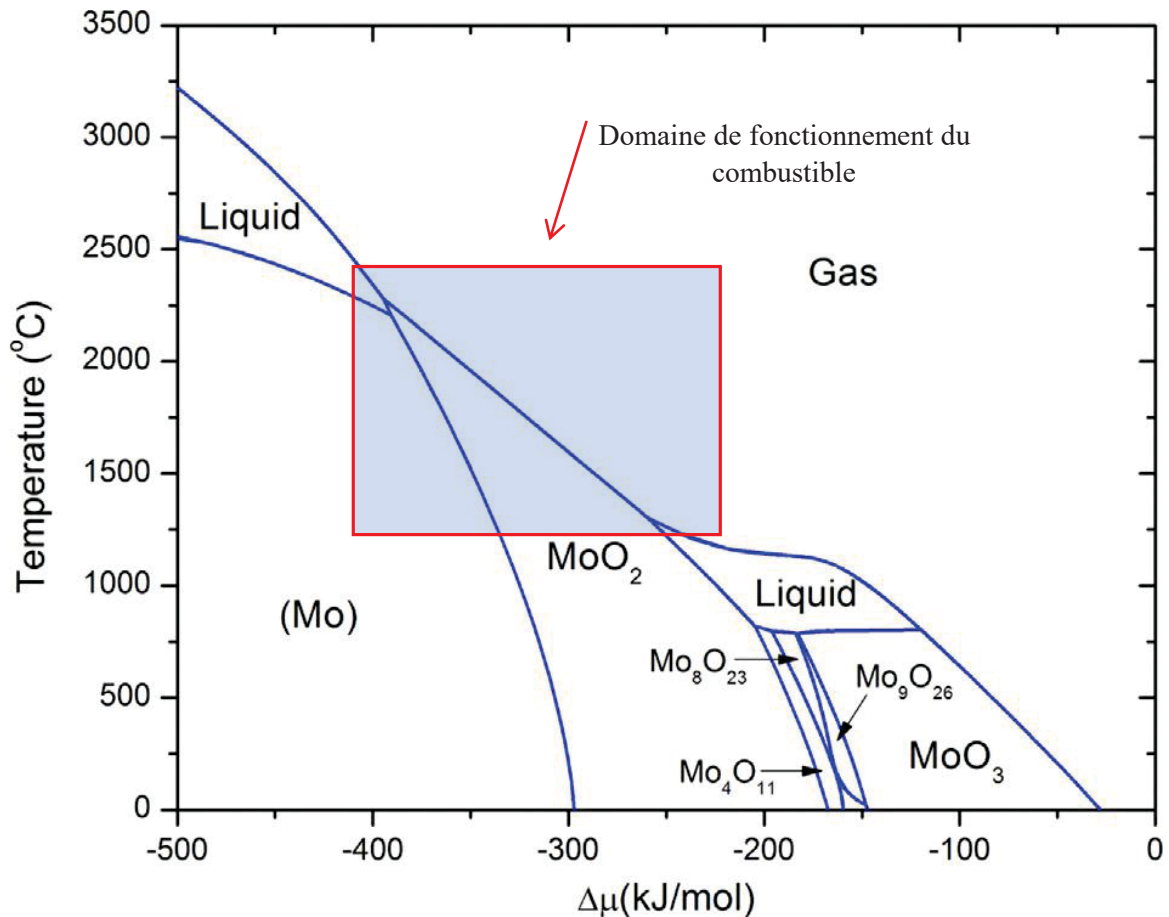


Figure 16 : Schéma de stabilité de Mo-O [54]

1.4.3 Rôle tampon du système MoO₂/Mo

Mo joue un rôle très important dans la chimie du combustible UO₂ irradié, puisque selon plusieurs références [12], [55], Mo y est engagé dans le système tampon (MoO₂/Mo). Il est ainsi susceptible de contrôler le potentiel d'oxygène du combustible irradié ainsi que la spéciation des produits de fission. Comme déjà évoqué au § 1.1.5, ce couple impose un potentiel d'O₂ susceptible de stabiliser la forme corrosive TeI₂. P. Martin dans [55] a fabriqué des échantillons UO₂ implantés avec 1 % at de Mo en conditions réductrices. L'oxyde d'uranium de départ était sur-stœchiométrique et présentait donc un excès d'oxygène. L'observation de Mo⁴⁺ en solution solide l'a conduit à conclure qu'une fraction de l'excès d'oxygène présent pendant l'implantation serait liée à cet élément sans précipitation en MoO₂. La répartition du molybdène intra granulaire entre les états Mo⁰ et Mo⁴⁺ serait donc la conséquence directe de la sur-stœchiométrie initiale. Cette interprétation serait cohérente avec la très faible évolution du MoO₂ observée au cours des traitements réducteurs. De plus, sa solubilité dans UO₂ serait nettement plus élevée que celle mesurée par Kleykamp (0,006 % at). Ces travaux permettent de mettre en évidence le rôle tampon du Mo par absorption de l'excès d'oxygène.

L'importance globale de la chimie du molybdène dépend de la stœchiométrie du combustible UO₂ ainsi que de la température. La spéciation du molybdène est la fraction retenue dans les particules de métaux nobles (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd) [56] ou dans des phases oxydes à plusieurs

composants (par exemple, (Ba, Sr, Cs)(U, Pu, RE)O₃, (Ba, Sr, Cs)ZrO₃, (Ba, Sr, Cs)MoO₃) [12] comparée à celle retenue dans la matrice ou qui a migré vers les zones plus froides de l'échantillon sous forme de produits de fission semi-volatils, tels que Cs₂MoO₄, formés comme indiqué en (12).



1.4.4 Diagramme de phase U-Mo-O

Même si de nombreuses phases du diagramme U – Mo – O ont été mises en évidence [30], [57], [58], peu de données existent sur les équilibres de phase du système U-Mo-O. Le système UO₂-MoO₂-O a cependant été étudié dans [59]. La section isotherme à 1000 K du diagramme de phases est présentée dans la **Figure 17**.

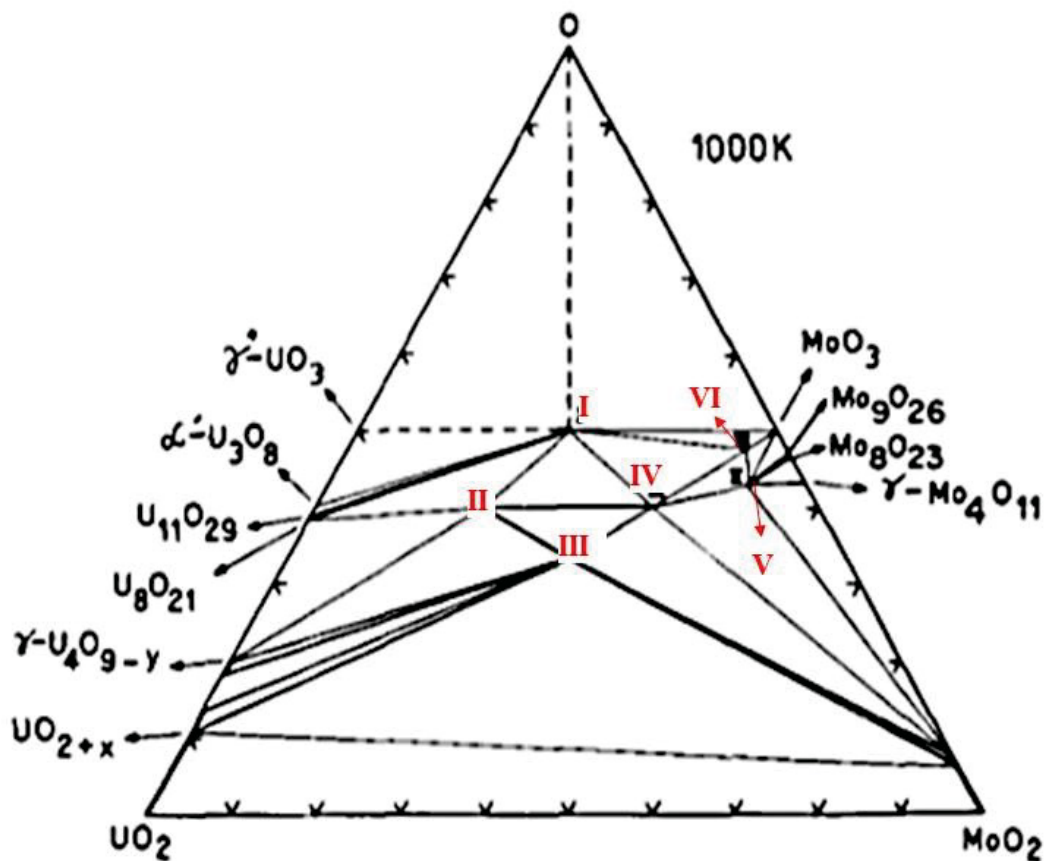


Figure 17 : Section isotherme du diagramme de phase du système UO₂-MoO₂-O à 1000 K [59].

Il y a formation de 6 oxydes ternaires représentés par les points rouges (I à VI) :

I	: UMoO ₆	IV	: UMo ₂ O ₈
II	: U ₂ MoO ₈	V	: UMo ₇ O ₂₂
III	: UMoO ₅	VI	: UMo ₁₁ O ₃₅

L'énergie libre de formation de chacun de ces oxydes est comprise entre - 1425 kJ.mol⁻¹ et - 1918 kJ.mol⁻¹ [59], très loin du domaine du fonctionnement du combustible (- 275/ - 450 kJ.mol⁻¹), et aucune d'entre elles n'a été observée dans le combustible nucléaire irradié, et cela quel que soit le taux de combustion. Une réaction de UO₂ avec le molybdène présent à la surface des grains semble alors très improbable. Ainsi, la situation la plus probable dans les conditions d'irradiation semble être la présence d'un oxyde de molybdène (MoO_x) au niveau des joints de surface et des grains.

De ce fait, il a été conclu que les phases ternaires du système U-Mo-O ne seront pas prises en compte dans l'interaction du couple MoO₂/Mo avec UO₂.

1.4.5 Spéciation du Mo

La spéciation de Mo a été étudiée par spectroscopie d'absorption X (XAS) accompagnée par des calculs FDMNES (Finite Difference Method for Near Edge Structure) dans des échantillons implantés avec 1 % at de Mo, qui ont subi ensuite des recuits à 1000°C pendant 8 à 48 h sous Ar/5 % H₂ [55]. Des spectres XANES ont été enregistrés au seuil K de l'oxygène et L3 du molybdène. Cette étude conclut que la majeure partie du molybdène est localisée dans les grains de la matrice en sites cationiques avec les degrés d'oxydation 0 et +4. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les calculs de simulation de Nicoll [30] qui montrent que dans UO_{2,00} stœchiométrique, le molybdène serait présent à l'état métallique Mo⁰ ou dans un défaut de Schottky standard. Mais, en condition de sur-stœchiométrie, le molybdène serait oxydé et positionné dans un site cationique. Des atomes de Mo à l'état +6 peuvent également être présents en surface du fait de l'oxydation pendant le transport, mais ils ne sont pas représentatifs de l'évolution du molybdène dans le fonctionnement en réacteur. Des calculs de structure électronique par DFT (Density Functional Theory) ont été effectués par L. Sarasin [60] pour modéliser l'incorporation du molybdène dans différents types de défauts. Selon ce travail, celui-ci peut s'insérer dans le réseau du dioxyde d'uranium stœchiométrique et surstœchiométrique dans les lacunes d'uranium, et à plus forte raison, quand un interstitiel d'oxygène est à proximité.

1.4.6 Solubilité du Mo

Plusieurs études [12], [55], [58], [61] relatives à la solubilité du molybdène dans le combustible UO₂ sont rapportées dans la littérature mais les résultats sont contradictoires. En fait, très peu d'auteurs ont détaillé clairement leurs conditions expérimentales (température, pression partielle d'oxygène). Kleykamp [12] indique une solubilité très faible, 0,006 % at (0,002 % m), en cohérence avec une deuxième étude [58] pour laquelle la teneur en Mo dissous dans la matrice UO₂ a été mesurée directement par microsonde électronique (EPMA). Les teneurs en Mo ont été déterminées à partir d'une cartographie réalisée sur plusieurs sections transversales d'échantillons d'oxyde mixte (U,Pu)O₂ dopé Mo, et préparés dans des conditions oxydantes (recuits thermiques sous CO/CO₂). La concentration maximale de molybdène mesurée par EPMA étant de 200 ppm, les auteurs en ont déduit que la solubilité du molybdène ne pouvait pas dépasser 200 ppm (massique) (solubilité estimée à ≤ 0,02 % m).

Ha *et al.* [61] ont utilisé une méthode indirecte qui découle des observations liées à la variation du paramètre de maille de UO_2 dopé Mo. Ainsi, selon cette étude, à une température de 1700°C , le paramètre de maille de UO_2 augmente avec la concentration en Mo entre 1 et 4 % at de Mo. Cependant, pour les concentrations supérieures à 4 % at Mo et jusqu'à 15 % at, une diminution du paramètre de maille a été observée. Ces observations ont amené Ha *et al.* à conclure que pour les concentrations inférieures à 4 % at, le molybdène est inséré dans la structure fluorine de la matrice UO_2 au travers de défauts de Schottky. Ceci provoque une augmentation du paramètre de maille. Pour les concentrations supérieures à 4 % at, la formation de précipités métalliques est favorisée lorsque la teneur en Mo augmente. Par suite, le retrait des atomes de molybdène du réseau de la matrice UO_2 pour former les précipités métalliques, entraîne alors une contraction du réseau. Dans cette publication, la solubilité a donc été estimée à 4 % at (0,15 % m), soit une valeur beaucoup plus élevée que celle déterminée dans les études antérieures.

De même, l'étude d'échantillons UO_2 hyper-stœchiométrique, implantés avec 1 % at. Mo en conditions réductrices tend à montrer que le seuil de solubilité du molybdène est nettement plus élevé que celui mesuré par Kleykamp (0,006 % at.) [55]. La mise en évidence par mesures spectroscopiques de l'incorporation d'ions Mo^{4+} en solution solide dans le réseau UO_2 , sans précipitation de MoO_2 , soutient cette hypothèse.

C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, nous allons ré-étudier cette question afin de d'apporter des clarifications quant à la valeur réelle de la solubilité du molybdène au sein du combustible UO_2 .

1.5 FABRICABILITE DE UO_2 DOPE AVEC UN TAMPON REDOX

Nous cherchons donc à incorporer un couple oxydo-réducteur solide, ici $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, au sein d'un combustible de type UO_2 , et à en étudier le comportement dans des conditions proches de celles rencontrées en réacteur. Il faut, pour cela, tout d'abord préparer des céramiques denses contenant le tampon rédox sous ses deux états d'oxydation. Cette approche a été envisagée pour la première fois en 2015 dans le cadre de la thèse de V. Pennisi [32]. Deux couples NbO_2/NbO et $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ ont été ajoutés à une matrice UO_2 pour être frittés sous différentes atmosphères de type $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$. Il s'est avéré que dans ces conditions fortement réductrices, la totalité des oxydes de plus haut degré d'oxydation (Nb_2O_5 et NbO_2) a été réduite en NbO . De ce fait, l'étude de l'effet du tampon solide au sein d'une céramique dense n'a pas pu être totalement réalisée. Il convient donc de trouver un autre moyen, si possible simple, de contrôler la pression partielle d'oxygène durant le frittage, par exemple à travers un **tampon externe** solide de type oxyde-oxyde (MO_x/MO_y). Comme proposé en référence [62] par exemple, le contrôle de la $p\text{O}_2$ dans le flux de gaz peut être réalisé par le contrôle de la température du tampon. La concentration en oxygène résultante suit l'équilibre rédox des diagrammes d'Ellingham.

Le principe de fonctionnement du système est le suivant : le tampon externe MO_x/MO_y est exposé à un flux continu de gaz inerte de haute pureté ($\text{Ar} 99,998\%$ ou mieux). En fonction de sa température, le tampon peut libérer ou absorber de l'oxygène du flux gazeux en raison de la

modification de l'équilibre de la réaction rédox entre les matériaux de différents degrés d'oxydation. Ce mécanisme fonctionne tant qu'il y a des quantités suffisantes des deux composants du tampon. Par conséquent, la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère gazeuse dans la chambre d'expérimentation peut être ajustée via un réglage de la température du tampon. Afin de poursuivre la réaction entre le tampon chaud et le gaz en écoulement, une grande surface de tampon est nécessaire. La solution privilégiée consiste à utiliser un mélange de petites sphères (de quelques millimètres de diamètre) et poreuses de chaque composant. La **Figure 18** illustre la configuration expérimentale qui a été mise en œuvre avec succès dans le cas du couple (Cu₂O/CuO) [62]. Cette étude qui porte sur le contrôle de la pression partielle d'oxygène par un système tampon à deux oxydes métalliques a permis également de montrer que ce système tampon a un temps de réponse rapide et permet un contrôle actif de la pression partielle d'oxygène dans une atmosphère de gaz inerte.

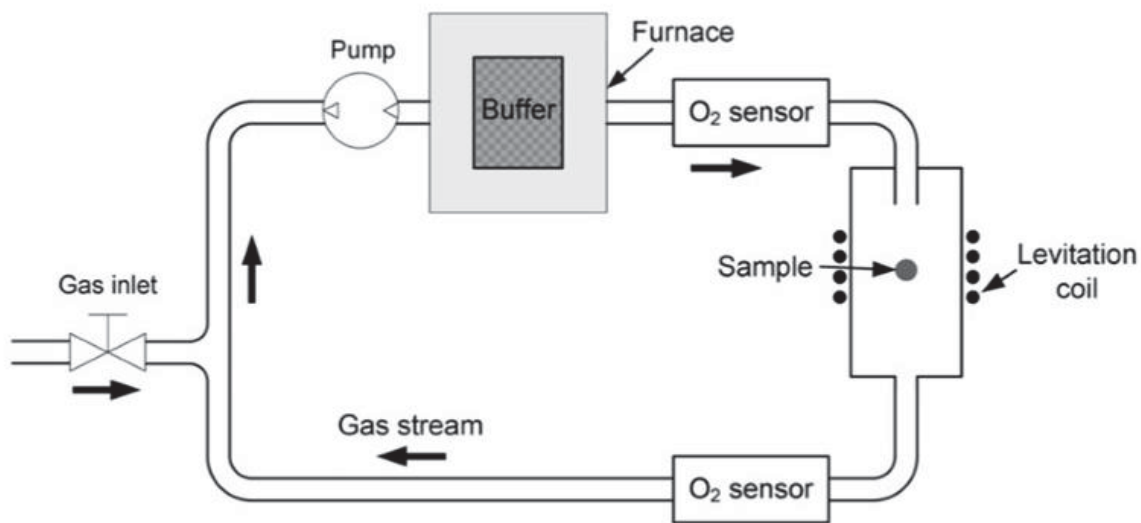


Figure 18 : Montage expérimental illustrant l'emplacement du tampon MO_x/MO_y dans la configuration d'une expérience de lévitation [62].

En conclusion, pour la fabrication de nos échantillons UO₂ dopé avec le couple tampon Nb₂O₅/NbO₂, nous allons mettre en œuvre un nouveau procédé qui consiste à fritter les pastilles dopées dans une atmosphère dont la pression partielle d'oxygène est contrôlée par un couple tampon solide de même nature que le tampon interne. Ceci nous permettra de résoudre les deux problèmes associés à la fabrication de ces échantillons dopés :

- imposer la pO₂ au voisinage des échantillons pour préserver les deux formes oxydo-réductrices du couple tampon,
- saturer l'atmosphère en éléments dopants pour éviter la formation de gradients de tailles de grain au sein des céramiques frittées, comme cela a pu être observé dans des échantillons dopés avec Cr₂O₃ [63].

La **Figure 19** montre le dessin schématique du montage expérimental que nous proposons pour cette thèse. Ce montage est inspiré de ceux décrits en références [64], [65], conçus pour répondre à des besoins similaires de contrôle rigoureux de la pO₂ à très faible niveau.

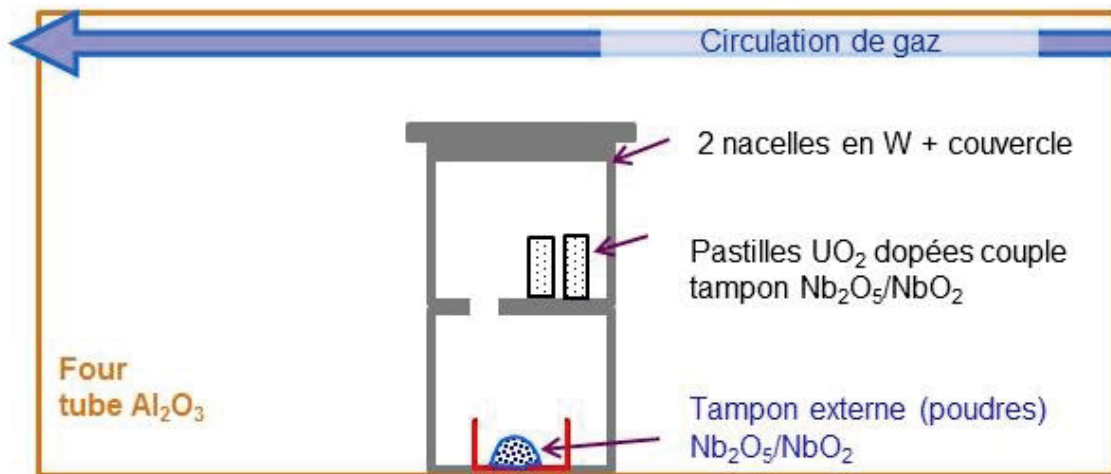


Figure 19 : Présentation schématique du frittage

1.6 DEMARCHE SCIENTIFIQUE ET OBJECTIFS DE LA THESE

L'iode est considéré comme le produit de fission responsable en premier lieu de la rupture des gaines combustibles en Zircaloy, selon un mécanisme de corrosion sous contraintes par interaction pastille-gaine (CSC-IPG). Une des voies de recherche pour améliorer les performances du combustible REP en transitoire de puissance vise à maîtriser le potentiel pO_2 de fonctionnement dans un domaine stabilisant les formes non corrosives de l'iode, par l'usage *in situ* de systèmes tampons d'oxydo-réduction appropriés.

Les calculs thermodynamiques, en accord avec le retour d'expérience, s'accordent sur le fait que le potentiel d'oxygène d'un combustible UO_2 , en conditions de fonctionnement nominal, serait contrôlé *in-situ* par le tampon MoO_2/Mo . Or il semblerait que ce couple rédox impose à toute température une pO_2 favorisant la stabilisation de la forme TeI_2 , potentiellement corrosive vis-à-vis du Zircaloy.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons tout d'abord à ce couple tampon. D'un point de vue expérimental, des pastilles UO_2 contenant le système rédox MoO_2/Mo vont être fabriquées et caractérisées (spéciation et solubilité du Mo dans UO_2) afin de préciser l'action du tampon MoO_2/Mo dans UO_2 . Cela sera présenté dans le chapitre 3.

Concernant le système tampon rédox devant imposer un potentiel d'oxygène de fonctionnement stabilisant les formes chimiques non corrosives de l'iode, le choix pour cette étude s'est porté sur le couple Nb_2O_5/NbO_2 , lequel présente les meilleures propriétés chimiques et neutroniques. Pour tous ces combustibles dopés, il est envisagé un nouveau procédé de fabrication, en système fermé, dans lequel la pression partielle en oxygène du frittage est imposée par un tampon rédox externe de même composition que le dopant. Ce procédé permet de contrôler précisément la pO_2 de l'atmosphère de frittage et empêche l'évaporation du dopant en saturant l'atmosphère

en éléments dopants. La validation du procédé de fabrication d'un combustible fritté contenant effectivement un couple tampon oxydo-réducteur sera décrite dans le chapitre 4. La description et l'analyse de l'addition des produits de fission (Cs, I et Te) sera également proposée afin d'étudier le rôle de couples tampons rédox sur la spéciation de Cs, I et Te en fonction de ceux-ci. Enfin, la validation de l'effet tampon du couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ sera discutée dans la dernière partie (**chapitre 5**) afin de démontrer que ces équilibres fixent effectivement la pression partielle d'oxygène dans UO_2 .

REFERENCE :

- [1] M. Le Saux, « Comportement et rupture de gaines en zircaloy-4 détendu vierges, hydrurées ou irradiées en situation accidentelle de type RIA », Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2008.
- [2] P. D. Kaufmann et E. F. Baroch, « Potential for Improvement of Mechanical Properties in Zircaloy Cold-Rolled Strip and Sheet », *Zirconium in Nuclear Applications. ASTM International*, 1974.
- [3] H.-S. Hong, S.-J. Kim, et K.-S. Lee, « Effects of alloying elements on the tensile properties and oxidation behavior of modified Zircaloy-4 in 360°C water », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 238, n° 2, p. 211-217, nov. 1996.
- [4] N. Mozzani, « Amorçage de fissures de corrosion sous contrainte du Zircaloy-4 recristallisé en milieu méthanol iodé », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [5] S. Aurélie, « Corrosion sous contrainte par l'iode du Zircaloy-4 : cinétiques de fissuration et influence de l'irradiation sur l'amorçage », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France), 2008.
- [6] N. Marchal, C. Campos, et C. Garnier, « Finite element simulation of Pellet-Cladding Interaction (PCI) in nuclear fuel rods », *Computational Materials Science*, vol. 45, n° 3, p. 821-826, 2009.
- [7] H. Saikouk *et al.*, « Acoustique Haute Résolution de l'Interface Pastille-Gaine dans un Crayon Combustible », 2018.
- [8] T. Helfer, « Etude de l'impact de la fissuration des combustibles nucléaires oxyde sur le comportement normal et incidentel des crayons combustible », Thèse de doctorat, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2006.
- [9] D. Olander, « Nuclear fuels – Present and future », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 389, n° 1, p. 1-22, mai 2009.
- [10] B. Baurens, « Couplages thermo-chimie mécaniques dans le dioxyde d'uranium : application à l'interaction pastille-gaine », Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 2014.
- [11] S. Kashibe et K. Une, « Effect of additives (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO) on diffusional release of ^{133}Xe from UO_2 fuels », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 254, n° 2, p. 234-242, avr. 1998.
- [12] H. Kleykamp, « The chemical state of the fission products in oxide fuels », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 131, n° 2, p. 221-246, avr. 1985.
- [13] B. J. Lewis, W. T. Thompson, et F. C. Iglesias, « Fission Product Chemistry in Oxide Fuels », in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, 2012, p. 515-546.
- [14] F. Gupta, « Etude du comportement du produit de fission césium dans le dioxyde d'uranium par méthode ab initio », Thèse de doctorat, Université de Paris 11, 2008.
- [15] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*. EDP Sciences, 2012.
- [16] M. Fregonese, « Mécanismes de corrosion sous contrainte par l'iode dans le zirconium et le zircaloy-4 : transposition aux conditions d'interaction pastille-gaine dans les réacteurs à eau pressurisée », Thèse de doctorat, Grenoble INPG, 1997.

- [17] Ch. Riglet-Martial, « Représentativité thermo-chimique des essais de CSC-I. Note Technique : CEA/DEN/C D/DEC/SESC/LLCC 16-009 –Ind 0 », 2012.
- [18] B. Baurens et al., « 3D thermo-chemical–mechanical simulation of power ramps with ALCYONE fuel code », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 452, n° 1-3, p. 578-594, sept. 2014.
- [19] A. C. S. Sabioni, W. B. Ferraz, et F. Millot, « Effect of grain-boundaries on uranium and oxygen diffusion in polycrystalline UO_2 », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 278, n° 2, p. 364-369, avr. 2000.
- [20] D. Ohâi, « Large Grain Size UO_2 Sintered Pellets Obtaining used for Burn up Extension », p. 6, 2003.
- [21] M. Fraczkiewicz, « Dopage au chrome du dioxyde d'uranium : modifications physiques induites », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2006.
- [22] M. W. D. Cooper, C. R. Stanek, et D. A. Andersson, « The role of dopant charge state on defect chemistry and grain growth of doped UO_2 », *Acta Materialia*, vol. 150, p. 403-413, mai 2018.
- [23] A. Massih, « Effects of additives on uranium dioxide fuel behavior », Strålsäkerhetsmyndigheten (SSM), Report, 2014.
- [24] R. G. J. Ball et R. W. Grimes, « A comparison of the behaviour of fission gases in UO_{2+x} and $\alpha\text{-U}_3\text{O}_{8-z}$ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 188, p. 216-221, juin 1992.
- [25] C. Colin, « Etude du fluage du dioxyde d'uranium : caractérisation par essais de flexion et modélisation mécanique », Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [26] P.E. Bohaboy, R.R. Asamoto, A.E. conti, « compressive creep characteristics of stoichiometric uranium dioxide ». Report, (No. GEAP-10054). General Electric Co., Sunnyvale, Calif. Breeder Reactor Development Operation. 1969.
- [27] F. Dherbey, « Deformation a chaud du dioxyde d'uranium polycristallin : des mecanismes microscopiques au comportement macroscopique », Thèse de doctorat, Grenoble INPG, 2000.
- [28] S. Berzati, « Influence du potentiel d'oxygène sur la microstructure et l'homogénéité U-Pu des combustibles $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2+x}$ », Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013.
- [29] L. Desgranges *et al.*, « Evidence of tellurium iodide compounds in a power-ramped irradiated UO_2 fuel rod », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 437, n° 1, p. 409-414, juin 2013.
- [30] S. Nicoll, H. Matzke, R. W. Grimes, et C. R. A. Catlow, « The behaviour of single atoms of molybdenum in urania », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 240, n° 3, p. 185-195, févr. 1997.
- [31] C. Riglet-Martial, M. Brothier, P. Matheron, V. Pennisi, V. Basini, « Combustible nucléaire oxyde regulateur des produits de fissions corrosifs additive par au moins un systeme oxydo-reducteur », Brevet WO2014072463A1, 2013.
- [32] V. Pennisi, « Contribution à l'identification et à l'évaluation d'un combustible UO_2 dopé à potentiel oxygène maîtrisé », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2015.
- [33] G. Ferran, « Nouvelles méthodes numériques pour le traitement des sections efficaces nucléaires », Thèse de doctorat, Palaiseau, Ecole polytechnique, 2014.

- [34] B. Galhaut, « Etude de la mesure de la section efficace de la réaction $^{16}\text{O}(n,\alpha)^{13}\text{C}$ du seuil à 10 MeV », Thèse de doctorat, Université de Caen Normandie, 2017.
- [35] P. Dario, « Optimisation de l'utilisation du gadolinium comme poison consommable dans le combustible nucléaire : Vers un REP sans bore », Thèse de doctorat, Université d'Aix Marseille, 2014.
- [36] B. Rouxel, « Contrôle de la pression partielle d'oxygène dans le combustible UO_2 par dopage avec des couples rédox à base de baryum : BaUyOz . Note Technique : CEA/DEN/CAD/DEC/SPUA/LCU DR 2013-008 Indice 0 », 2015.
- [37] L. Bourgeois, Ph. Dehaut, C. Lemaignan, et A. Hammou, « Factors governing microstructure development of Cr_2O_3 -doped UO_2 during sintering », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 297, n° 3, p. 313-326, sept. 2001.
- [38] P. T. Sawbridge, G. L. Reynolds, et B. Burton, « The creep of UO_2 fuel doped with Nb_2O_5 », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 97, n° 3, p. 300-308, avr. 1981.
- [39] C. Nico, T. Monteiro, et M. P. F. Graça, « Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects », *Progress in Materials Science*, vol. 80, p. 1-37, juill. 2016.
- [40] N. N. Greenwood et A. Earnshaw, Éd., « 22 - Vanadium, Niobium and Tantalum », in *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997, p. 976-1001.
- [41] H. Schäfer, D. Bergner, et R. Gruehn, « Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LXXI. Die thermodynamische Stabilität der sieben zwischen 2,00 und 2,50 O/Nb existierenden Phasen », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 365, n° 1-2, p. 31-50, 1969.
- [42] S. Kimura, « Phase equilibria in the system NbO_2 - Nb_2O_5 : Phase relations at 1300 and 1400°C and related thermodynamic treatment », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 6, n° 3, p. 438-449, mars 1973.
- [43] J. F. Marucco, « Thermodynamic study of the system NbO_2 - Nb_2O_5 at high temperature », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 10, n° 3, p. 211-218, juill. 1974.
- [44] S. Yamanaka & al., « Study of the uranium-transition Metal-Pxygen Ternary System », 1990.
- [45] K.-W. Song, K.-S. Kim, K.-W. Kang, et Y.-H. Jung, « Effects of Nb_2O_5 , and Oxygen Potential on Sintering Behavior of UO_2 Fuel Pellets », *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 31, n° 3, p. 335-343, 1999.
- [46] C. Miyake, S. Ohana, S. Imoto, et K. Taniguchi, « Oxidation states of U and Nb in U-Nb-O ternary oxides by means of magnetic susceptibility, XPS and ESR », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 140, p. 133-135, déc. 1987.
- [47] G. Marsh, G.A. Wood, C.P. Perkins, « Niobia-doped UO_2 fuel manufacturing Experience at british nuclear fuels LTD ».
- [48] Y. Harada, « Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO_2 pellet », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 238, n° 2, p. 237-243, nov. 1996.
- [49] J.e. Killeen, « The densification and grain growth of UO_2 doped with Nb_2O_5 », *CEGB Rep. No. RD/B/N3374*, 1976, 1976.

- [50] K. Yanagisawa, « Behavior of Nb₂O₅ Doped UO₂ Fuel in Reactivity Initiated Accident Conditions », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 28, n° 5, p. 459-471, mai 1991.
- [51] S. Sunder, « The Relationship Between Molybdenum Oxidation State and Iodine Volatility in Nuclear Fuel », *Nuclear Technology*, vol. 144, n° 2, p. 259-273, nov. 2003.
- [52] R. W. Cahn, « Binary Alloy Phase Diagrams—Second edition. T. B. Massalski, Editor-in-Chief; H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Editors. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. December 1990. xxii, 3589 pp., 3 vol. », *Advanced Materials*, vol. 3, n° 12, p. 628-629, déc. 1991.
- [53] C. Miyake, M. Matsumura, et K. Taniguchi, « Mutual oxidation states of uranium and molybdenum in U-Mo-O ternary oxides », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 163, n° 1, p. 133-141, oct. 1990.
- [54] L. Brewer et R. H. Lamoreaux, « The Mo-O system (molybdenum-oxygen) », *Journal of Phase Equilibria*, vol. 1, n° 2, p. 85-89, 1980.
- [55] P. Martin, M. Ripert, G. Carlot, P. Parent, et C. Laffon, « A study of molybdenum behaviour in UO₂ by X-ray absorption spectroscopy », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 326, n° 2, p. 132-143, mars 2004.
- [56] E. H. P. Cordfunke et R. J. M. Konings, « Chemical interactions in water-cooled nuclear fuel: A thermochemical approach », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 152, n° 2, p. 301-309, mai 1988.
- [57] S.-H. Kim *et al.*, « Fabrication method and thermal conductivity assessment of molybdenum-precipitated uranium dioxide pellets », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 352, n° 1, p. 151-156, juin 2006.
- [58] G. Giacchetti et C. Sari, « Behavior of Molybdenum in Mixed-Oxide Fuel », *Nuclear Technology*, vol. 31, n° 1, p. 62-69, oct. 1976.
- [59] G. Chattopadhyay, S. N. Tripathi, et A. S. Kerkar, « Thermodynamic Investigations in the System U-Mo-O », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67, n° 9, p. 610-614.
- [60] L. Sarrasin, « Mécanismes d'incorporation et de migration du molybdène dans le dioxyde d'uranium stoechiométrique et sur-stoechiométrique », Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2017.
- [61] Y.-K. Ha, J.-G. Kim, Y.-S. Park, S.-D. Park, et K.-S. Song, « Behaviors of molybdenum in UO₂ fuel matrix », *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 43, n° 3, p. 309-316, 2011.
- [62] M. Körner, M. Schulz, H. Fritze, et Ch. Stenzel, « Control of partial pressure of oxygen in the ppm range based on a two metal-oxide buffer system », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 190, p. 702-706, janv. 2014.
- [63] C. Riglet-Martial *et al.*, « Thermodynamics of chromium in UO₂ fuel: A solubility model », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 447, n° 1-3, p. 63-72, 2014.
- [64] T. Arima, T. Masuzumi, H. Furuya, K. Idemitsu, et Y. Inagaki, « Reaction of Zircaloy-4 with tellurium under different oxygen potentials », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 301, n° 2, p. 90-97, mars 2002.
- [65] H. khedim, « Etude de la limite de solubilité de la chromine « Cr₂O₃ » dans les liquides silicates –détermination de grandeurs thermodynamique et physico-chimique », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2008.

CHAPITRE 2. METHODOLOGIE

Table des matières

CHAPITRE 2. METHODOLOGIE	51
2.1 Contrôle de la Pression Partielle d'oxygène (pO₂)	53
2.1.1 Pompe électrochimique	54
2.1.2 Sonde à Zirconne	54
2.2 Synchrotron <i>in situ</i> à haute température : étude de la transition MoO₂/Mo dans UO₂ 56	
2.2.1 Principe de la Spectroscopie d'absorption des rayons-X (XAS).....	56
2.2.2 Traitement des spectres	59
2.2.3 Préparation des échantillons	60
2.2.4 Montage expérimental	61
2.3 Microsonde Sonde et SIMS : Etude de la solubilité de Mo dans UO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène (pO₂)	64
2.3.1 Microsonde électronique (EPMA : Electron Probe MicroAnalysis).....	64
2.3.2 Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)	64
2.3.3 Préparation des échantillons :.....	65
2.4 Implantation Ionique de Cs, I, Te et Mo	69
2.4.1 Principe	69
2.4.2 Conditions d'implantation	70
2.4.3 Traitements thermiques sous pO ₂ contrôlée des échantillons implantés.....	71
2.4.4 Caractérisation de l'état de surface des échantillons par MEB	74
2.4.5 Caractérisation de la composition chimique du tampon externe par DRX	75
2.5 Diffraction des Rayon X et Diffraction neutronique : validation du rôle tampon sur la fixation de la pO₂	77
2.5.1 Indexation des diffractogrammes	78
2.5.2 Diffraction des rayons X à haute température sous pO ₂ contrôlée.....	78
2.5.3 Diffraction neutronique (DN)	80

La compréhension du fonctionnement d'un couple tampon dans UO_2 et la validation de son effet sur le contrôle de la pression partielle d'oxygène ($p\text{O}_2$) sont les objectifs principaux de cette thèse.

Le premier couple MoO_2/Mo est considéré comme le couple tampon qui contrôle la $p\text{O}_2$ en fonctionnement nominal du réacteur. La compréhension du comportement thermochimique de ce couple dans UO_2 permettra de mieux connaître ce système. Dans la première partie, une étude de la transition du couple MoO_2/Mo dans UO_2 en fonction de la $p\text{O}_2$ et de la $T^\circ\text{C}$ a été testée. Dans cette optique, des mesures en Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS) *in situ*, en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température ont été réalisées au synchrotron KARA à Karlsruhe. Une étude de la variation de la solubilité de Mo dans UO_2 en fonction de la $p\text{O}_2$ a également été réalisée par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) et microsonde électronique.

Le deuxième couple tampon $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, a été proposé dans cette thèse comme celui permettant de stabiliser les produits de fission non corrosifs. Par la suite, l'étude de l'effet de ce couple sur la spéciation des éléments Cs, I, Te et Mo dans UO_2 a été essentielle pour vérifier l'hypothèse du contrôle de la $p\text{O}_2$ *in situ*.

Une première méthode, directe, a consisté à implanter Cs, I, Te et Mo dans UO_2 dopé avec $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$. La présence des formes chimiques non corrosives vis-à-vis du Zircaloy, permettra de confirmer l'impact du tampon par la stabilisation de la $p\text{O}_2$ dans le domaine non corrosif. Cette étude a nécessité la mise en œuvre de plusieurs techniques telles que l'implantation ionique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction et la spectroscopie d'absorption des rayons X (DRX et XAS).

Une deuxième méthode, indirecte, a consisté à étudier la stabilité du paramètre de maille de UO_2 , dopé avec le couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ en fonction de l'apport d' O_2 dans le système. Le paramètre de maille a été mesuré par Diffraction des Rayons X à Haute Température (DRX-HT) en fonction de la $p\text{O}_2$. Enfin, la diffraction neutronique a été utilisée pour comparer le paramètre de maille, en fonction de la $p\text{O}_2$, de UO_2 pur avec celui d'un UO_2 tamponné $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$.

Ce chapitre a pour objectif de détailler les principales méthodes expérimentales mises en œuvre dans ces travaux.

2.1 CONTROLE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE ($p\text{O}_2$)

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le comportement thermochimique des dopants et des produits de fission varie en fonction de la pression partielle d'oxygène. Il était donc indispensable de pouvoir la contrôler dans l'atmosphère dans la quasi-totalité des techniques de mesure. La génération ou l'absorption d'oxygène ont été réalisées à l'aide d'une pompe à oxygène. Le contrôle de la pression partielle d'oxygène est ensuite réalisé à l'aide d'une sonde zircon.

2.1.1 Pompe électrochimique

Une pompe électrochimique est constituée d'un disque en zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) dont les faces interne et externe sont recouvertes de platine, maintenu à 800°C [1]. Le principe de fonctionnement de ce type d'instrument est le même que celui d'une sonde à oxygène classique, mais la spécificité tient ici dans le fait que la tension électrochimique entre les deux faces du tube en zircone est imposée et ajustable [2], [3]. A température élevée, 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 ZrO_2 et du débit. Lorsque l'hydrogène est présent et que l'oxygène est injecté, la réaction (1) conduit à produire de la vapeur d'eau et à maintenir la pression partielle d'oxygène dans le gaz à une valeur constante définie par l'équation 13.



La constante d'équilibre K_{H_2O} de la réaction (13) est la suivante :

$$K_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}} \quad (14)$$

Où p_{H_2O} , p_{H_2} et p_{O_2} sont respectivement les pressions partielles de vapeur d'eau, d'hydrogène et d'oxygène.

2.1.2 Sonde à Zircone

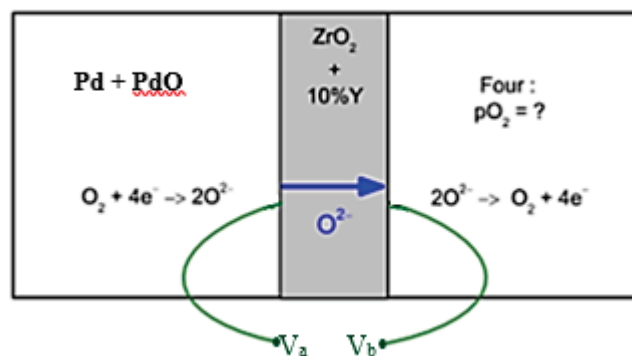


Figure 20 : Schéma de fonctionnement de la sonde à zircone.

Un schéma de la sonde est présenté sur la Figure 20. Les réactions d'oxydo-réduction de l'oxygène qui se produisent des deux côtés de la paroi en zircone génèrent un flux d'ions O^{2-} dans l'électrolyte.

$$E = V_b - V_a \quad (15)$$

Si $E > 0$ p_{O_2} four $>$ p_{O_2} de l'équilibre Pd/PdO

Si $E < 0$ p_{O_2} four $<$ p_{O_2} de l'équilibre Pd/PdO

Ces sondes sont constituées d'un électrolyte solide en zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) maintenu à 650 °C (pour la mesure) et revêtu de platine de part et d'autre [1]. L'atmosphère gazeuse du four constitue l'électrode du travail. Son potentiel est établi par rapport à une électrode de référence constituée d'un mélange intime de palladium et d'oxyde de palladium. Le flux d'O₂ peut être mesuré par la différence de potentiel électrique entre les deux parois (gaz et référence) à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance. L'activité d'oxygène d'équilibre dans la phase gazeuse peut être mesurée à partir de la différence de potentiel entre les deux électrodes. Le dopage yttrium confère à la zircone les propriétés de conduction ionique qui permettent l'application de la loi de Nernst.

La force électromotrice d'une telle pile s'écrit :

$$E = -\frac{1}{n \cdot F} \int_{\mu^{\circ}O_2}^{\mu O_2} t_{ion} d\mu O_2 \quad (16)$$

avec :

n nombre d'électrons mis en jeu (ici 4)

F constante de Faraday (F=96485,3383 C·mol⁻¹)

μO₂ activité de l'oxygène dans le four

μ[°]O₂ activité de l'oxygène dans l'atmosphère (référence)

t_{ion} nombre de transport ionique, défini comme la fraction de la conductivité électrique assurée par la conductivité ionique.

La conductivité électronique est ici négligeable, on a donc t_{ion}=1.

Comme μO₂ = μ[°]O₂ + RT ln (pO₂), l'expression de la force électromotrice se simplifie en :

$$E = -\frac{RT}{nF} * \ln \left(\frac{p^{\circ}O_2}{pO_2} \right) \quad (17)$$

avec :

R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

p[°]O₂ = pression d'équilibre du couple Pd/PdO

Initialement, les pressions partielles d'oxygène sont identiques en amont et en aval du four. Puis la phase gazeuse du four est tamponnée selon **l'équation 17**. La pression partielle en oxygène à laquelle l'échantillon est effectivement soumis peut être calculée en extrapolant les potentiels mesurés à 650°C par la sonde [4].

La dénomination commerciale des dispositifs fabriqués par la société SETNAG et utilisés dans nos travaux est respectivement Gen'Air et Jok'Air. Le Gen'Air est constitué d'une pompe à oxygène, qui est montée en série avec le Jok'Air (sonde à oxygène). Le premier permet de fixer la teneur en oxygène dans le gaz vecteur injecté et d'en contrôler la valeur. Le second permet de mesurer la pression partielle d'oxygène à la sortie du dispositif. La description de ces équipements se trouve dans l'**annexe 1**.

2.2 XAS IN SITU A HAUTE TEMPERATURE : ETUDE DE LA TRANSITION MoO₂/Mo DANS UO₂

Afin de déterminer avec précision l'état d'oxydation des PFs simulés (isotopes stables de Cs, I, Te et Mo), leur environnement local et la structure de la phase chimique les contenant, nous avons eu recours à la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), utilisant un rayonnement synchrotron.

2.2.1 Principe de la Spectroscopie d'absorption des rayons-X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique utile pour étudier les propriétés électroniques et structurales des matériaux, qui permet de tester à la fois l'état d'oxydation et l'environnement atomique local de l'atome absorbant. Lorsque ces mesures sont effectuées *in situ*, elle permet d'identifier les espèces dans les conditions de pO₂ et de température d'intérêt.

Le principe d'une expérience de XAS est le suivant : un échantillon est soumis à un faisceau de photons et on mesure le coefficient d'absorption μ du matériau. Les photons X sont produits par synchrotron et leur énergie est sélectionnée par un monochromateur. Le coefficient d'absorption (μ) s'exprime en termes de flux transmis I et de flux incident I_0 selon la loi de Beer-Lambert [5] :

$$\mu \cdot x = \log \frac{I_0}{I} \quad (18)$$

Avec x : épaisseur de l'échantillon

Il existe deux modes de détections. Le système de détection dépend à la fois de la gamme d'énergie explorée et la concentration en atomes absorbant dans le matériau [6].

Le mode transmission

Le type le plus simple de mesure XAS est le mode transmission (**Figure 21**). Dans une expérience de transmission, l'intensité du faisceau de rayons X est mesurée avant et après un échantillon et l'absorbance ($\mu \cdot x$) est calculée à l'aide de **l'expression 18**.

Le mode transmission nécessite de travailler avec des échantillons fins peu absorbants. Les mesures en transmission sont pertinentes pour des échantillons ayant une épaisseur uniforme et une concentration optimale en espèces absorbantes dans une matrice pas trop absorbante. Pour ce type d'analyse sur un échantillon d'UO₂, il faudrait des épaisseurs d'échantillons très faibles : de l'ordre de 2-3 μm pour une mesure à 5 keV, et $\sim 60 \mu\text{m}$ pour une mesure à 20 keV.

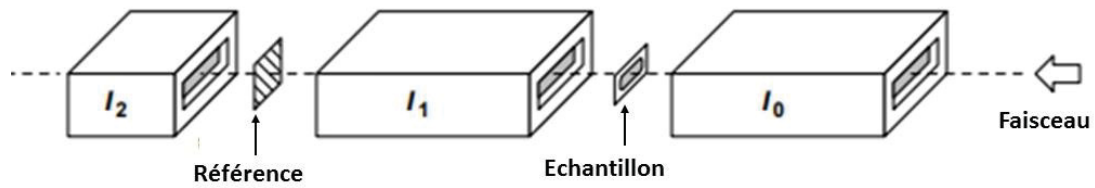


Figure 21 : Présentation schématique d'une ligne de XAS pour une expérience de transmission. I_0 , I_1 et I_2 : détecteurs d'ionisation. Une expérience minimale nécessite seulement I_0 et I_1 . L'ajout de I_2 permet de mesurer un standard tel qu'une feuille métallique. Ce standard est utilisé pour un étalonnage précis de l'énergie.

Le mode détection de fluorescence

Les expériences de fluorescence sont beaucoup plus sensibles que le mode de transmission et sont généralement utilisées avec des échantillons dans lesquels l'atome absorbant est dilué.

L'atome excité peut abaisser son énergie et revenir à un état stable si un électron d'énergie E_f plus élevée que celle E_i de l'électron de cœur arraché par le faisceau X incident, vient occuper le trou de cœur laissé par ce dernier, tout en émettant un photon d'énergie bien définie $E_{\text{fluor}} = E_f - E_i$. La fluorescence étant un processus secondaire de l'absorption photoélectrique (la probabilité d'émission du photon est proportionnelle à la probabilité d'absorption du photon incident), toutes les caractéristiques des spectres d'absorption d'un échantillon sont présentes dans ses spectres de fluorescence.

La fluorescence est utilisée, par exemple lorsque :

- l'atome absorbeur est dilué et que la variation de $(\log I_0 / I_1)$ est faible,
- il y a une «absorption» élevée par la matrice de l'échantillon (et qu'il n'est donc pas possible de travailler en transmission).

Pour une meilleure détection, la surface de l'échantillon est généralement orientée à 45° du faisceau incident et le détecteur de fluorescence est placé à 90° . Etant donné que les rayons X ne doivent pas nécessairement traverser le détecteur de fluorescence, un détecteur solide ou un détecteur à ionisation (rempli d'un gaz de section efficace d'ionisation par les rayons X élevée pour maximiser la détection) est usuellement utilisé (**Figure 22**).

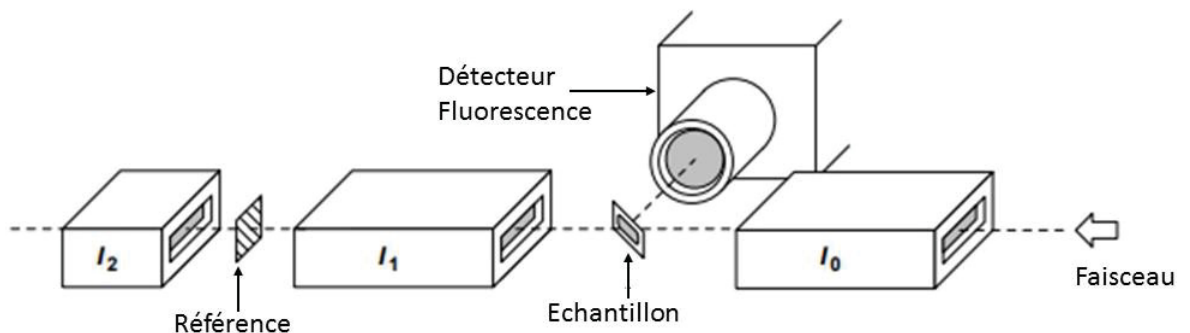


Figure 22 : Présentation schématique d'une ligne typique pour une expérience XAS avec détection de fluorescence.

Quelle que soit la gamme d'énergie, la mesure des photons de fluorescence, produits par désexcitation radiative du trou profond, permet d'accéder au coefficient d'absorption d'un élément dans un système dilué et permet également de faire des mesures en surface (ions implantés par exemple).

Les mesures XAS des simulants de PFs dans notre étude ont été faites en mode fluorescence sur la ligne INE (Institute für Nukleare Entsorgung) de l'installation d'essai et source de rayonnement synchrotron KARA (KARlsruhe Research Accelerator). Ce synchrotron de 2,5 GeV se situe à Karlsruhe, en Allemagne et fournit des photons dont les énergies vont des rayons X durs à la région térahertz (THz). La ligne INE permet de faire des mesures sur des échantillons radioactifs, d'activités pouvant aller jusqu'à 10^6 fois la limite d'exemption pour les radio-isotopes non fissiles. Ces échantillons doivent être confinés dans deux couches protectrices indépendantes. En règle générale, les tubes, flacons ou sacs en polyéthylène scellés constituent le premier confinement.

La ligne de faisceau INE utilise une optique du type classique miroir - monochromateur - miroir (**Figure 23**), ce qui donne une dimension de faisceau inférieure au mm au niveau de l'échantillon. Dans notre étude, nous avons utilisé un détecteur Vortex EX-60 (SII Nanotechnologie [6]) caractérisé par sa capacité à traiter des taux de comptage élevés avec une très faible perte de résolution en énergie et un décalage de pic minimal. Le monochromateur utilisé était un double cristal Si (111), pour travailler au seuil K du molybdène à haute énergie (20 keV).

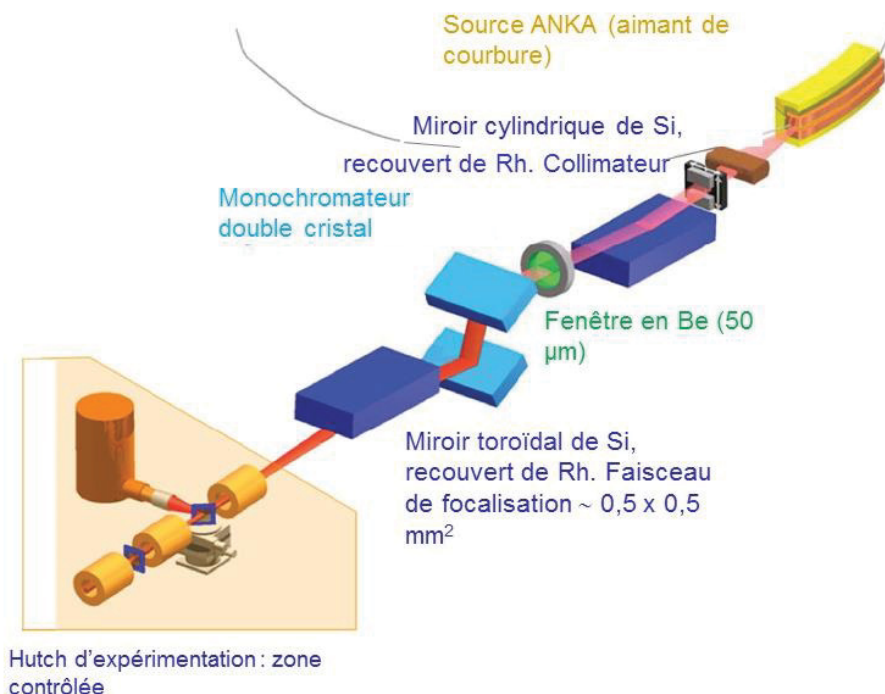


Figure 23 : Schéma de la station optique et de la station expérimentale sur la ligne INE. La zone marquée en jaune peut être exploitée en tant que zone contrôlée pour la recherche sur des échantillons radioactifs [7].

2.2.2 Traitement des spectres

Les analyses XAS nous permettent d'obtenir des spectres d'absorption en fonction de l'énergie. Le spectre d'absorption des rayons X est la courbe donnant la variation des coefficients d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents. Le seuil d'absorption est le saut brutal du coefficient d'absorption. Il correspond à l'excitation de l'électron de cœur et est situé à l'énergie de liaison de l'électron de cœur. Un spectre d'absorption des rayons X est généralement divisé en 2 parties (**Figure 24**) :

- la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), qui inclut le pré-seuil et un domaine d'environ 50 eV après le seuil d'absorption. Les caractéristiques mineures dans la région de pré-seuil sont généralement dues aux transitions quadripolaires d'électrons vers les orbitales supérieures non remplies ou semi-remplies (par exemple, $s \rightarrow d$, pour un seuil K). Une augmentation soudaine de l'absorption est observée au seuil, à l'énergie E_0 . Dans cette région, les photoélectrons éjectés ont une faible énergie cinétique ($E - E_0$ est petit) et subissent une forte diffusion multiple par les premières couches de coordination, voire les suivantes ;
- la région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), qui commence à peu près à 50 eV et continue jusqu'à environ 1000 eV au-dessus du seuil. Ici, les photoélectrons ont une énergie cinétique élevée ($E - E_0$ est grand), et une diffusion unique par les atomes voisins les plus proches domine.

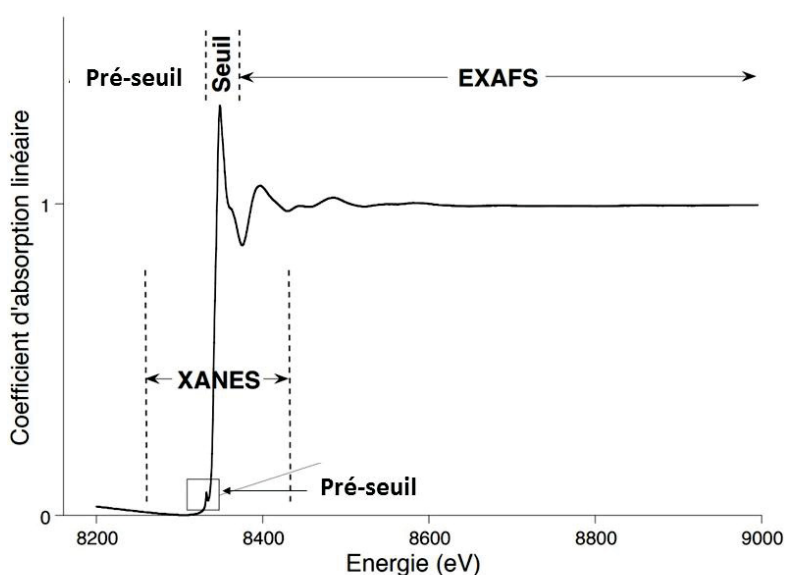


Figure 24 : Le spectre d'absorption des rayons X peut être divisé en une région XANES, et une région EXAFS aux énergies supérieures.

La comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres de références (de composés connus) nous permet d'identifier les phases présentes dans nos échantillons.

L'étude réalisée au cours de ces travaux de thèse est la première étude qui permet de suivre la transition de Mo en MoO₂, en fonction de la température et de la pO₂ dans UO₂. Le XAS permet

d'identifier les espèces chimiques et en plus de suivre la cinétique de la réaction. Dans ces expériences, les données sont collectées en fonction du temps, en même temps que des modifications physico-chimiques (degré d'oxydation, vaporisation...) se produisent dans l'échantillon, résultant de la variation de la température et de la pO_2 .

Une telle expérience requiert l'accumulation d'un nombre important de spectres XAS. Différentes approches ont été utilisées non seulement pour analyser efficacement ces données, mais également pour différencier les espèces formées au cours du temps et des conditions de l'évolution de l'échantillon. Le post-traitement et le traitement des données (par combinaisons linéaires de spectres de références Mo et MoO_2) a été réalisé en utilisant le logiciel ATHENA [8].

2.2.3 Préparation des échantillons

La procédure de préparation des disques d' UO_2 dopés avec Mo est similaire au procédé de métallurgie des poudres conventionnel : mélange de poudres, compactage et frittage.

Dans une première étape, les échantillons de poudre ont été préparés à partir d'un mélange de $UO_{2,15}$ et de poudre métallique de Mo (Aldrich 99,9%). Les poudres mélangées ont ensuite été placées dans un mélangeur planétaire afin d'obtenir un mélange intime et homogène. La vitesse de rotation du mélangeur a été réglée à 250 tr/min et la durée du mélange de la poudre a été limitée à 15 minutes.

Dans un deuxième temps, les poudres mélangées ont été compactées avec une presse uniaxiale à 250 MPa pendant 15 s. Les disques obtenus ont ensuite été frittés à 1700°C sous une atmosphère Ar/5 % H_2 pendant 4 h avec une vitesse de montée et de descente de 300°C/h.

Les échantillons ont été tranchés longitudinalement et polis avec une succession de papier abrasifs (SiC) de plus en plus fins durant 30-60 secondes puis avec une pâte de diamant jusqu'à obtention d'un plan miroir. L'épaisseur finale des échantillons était de ~ 500 μm . Les tranches ont ensuite été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) afin d'étudier la composition chimique et la distribution du molybdène dans les échantillons. La **Figure 25** présente les résultats obtenus en microscope optique sur les échantillons UO_2 dopés avec 1 % m de Mo confirmant la présence d'inclusions de Mo (points blancs) dans tous les échantillons à analyser.

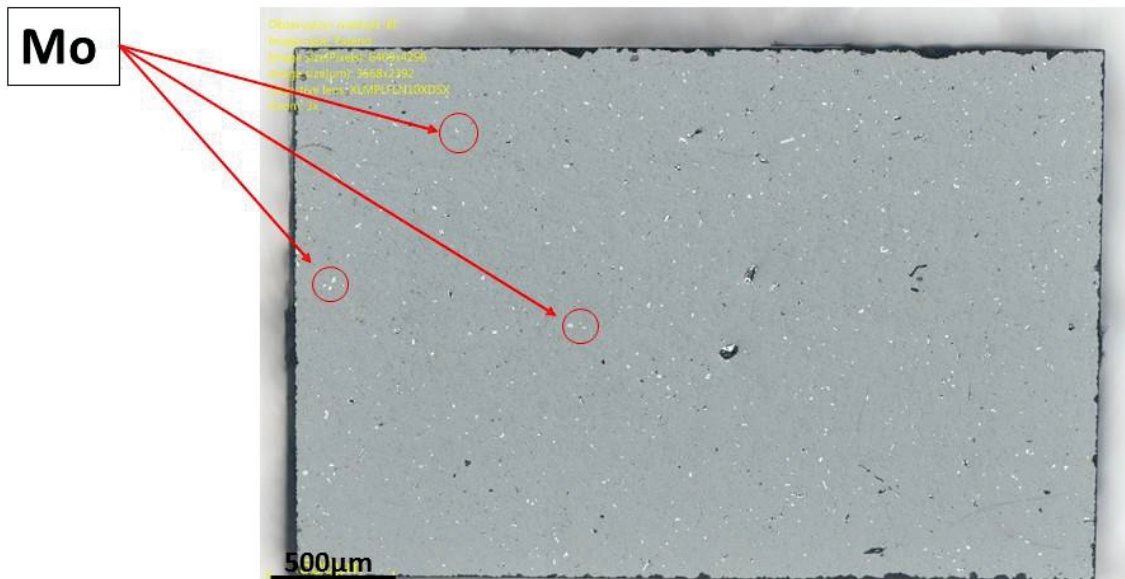


Figure 25 : Micrographie optique d'un échantillon UO_2 dopé avec 1 % m Mo.

2.2.4 Montage expérimental

Une expérience XAS *in situ* à haute température (800 et 1200°C) a été réalisée sur la ligne INE, en mode détection de fluorescence directe. Nous avons utilisé une cellule spécialement conçue, essentiellement développée dans le cadre de la thèse de Claire Le Gall [9] pour chauffer et mesurer un combustible UO_2 vierge appauvri. Les photos du dispositif à température ambiante et à 1200°C sont reproduites respectivement sur la **Figure 26** et la **Figure 27**. La cellule est constituée d'une boîte-à-gants en Plexiglas® sous balayage d'He. A l'intérieur, un four constitué d'un filament chauffant a été introduit (**Figure 28**). L'échantillon de dimension 4 x 3 x 0,5 mm³ est placé directement sur le fil chauffant de platine (résistant aux déformations à haute température) et maintenu par des petites feuilles de platine (**Figure 29**). L'atmosphère du four est contrôlée en entrée grâce au Gen'Air et en sortie avec le Jok'Air (**paragraphe 2.1**). Le fil est chauffé par effet Joule et l'échantillon est chauffé par conduction thermique et la température est contrôlée pendant l'essai grâce à un thermocouple placé aussi près que possible de l'échantillon (**Figure 29**) et à un pyromètre mesurant la température sur le fil au niveau de l'échantillon. Le four est équipé de fenêtres en Kapton, matériau transparent aux rayons X, et résistant à haute température. La boîte à gants en Plexiglas® est munie de fenêtres en polyéthylène basse densité (transparent aux rayons X) permettant la récupération, par les détecteurs dédiés, du signal transmis ou de fluorescence sans perte d'intensité.

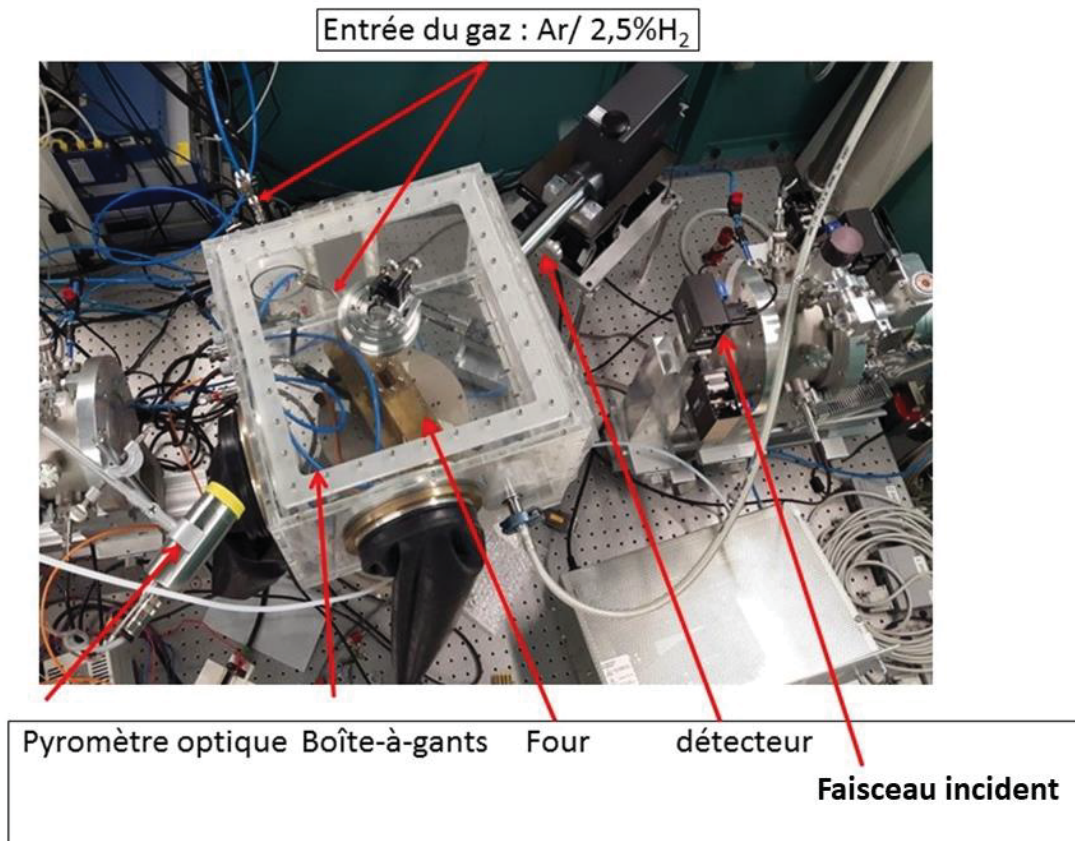


Figure 26 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures XAS in situ sur la ligne INE à KARA

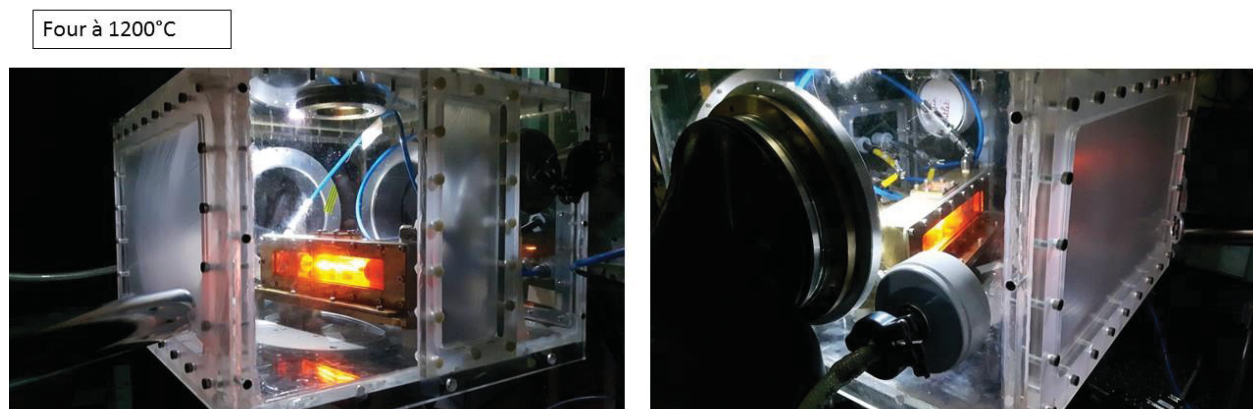


Figure 27 : Images de la boîte-à-gants, avec le four chauffé à 1200°C.

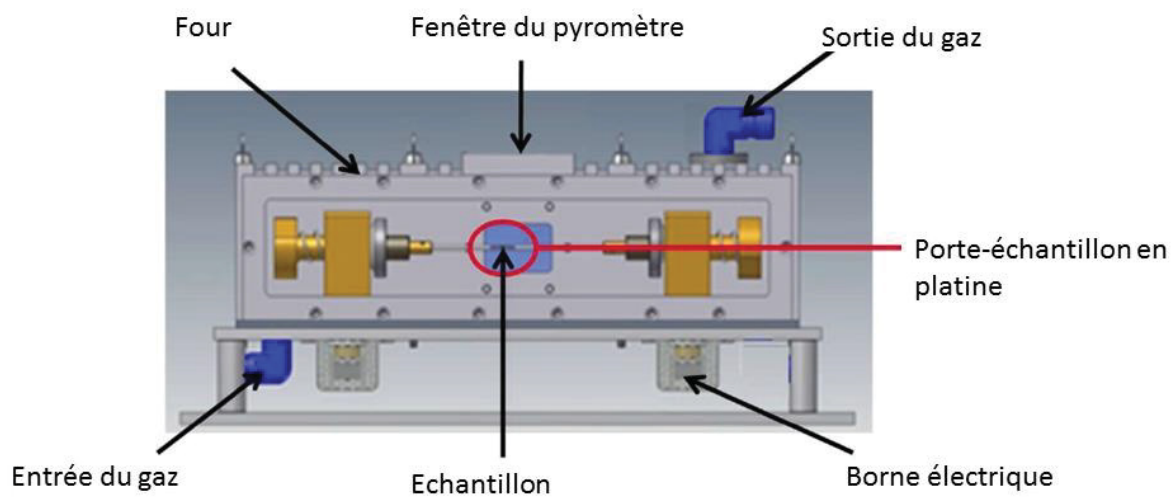
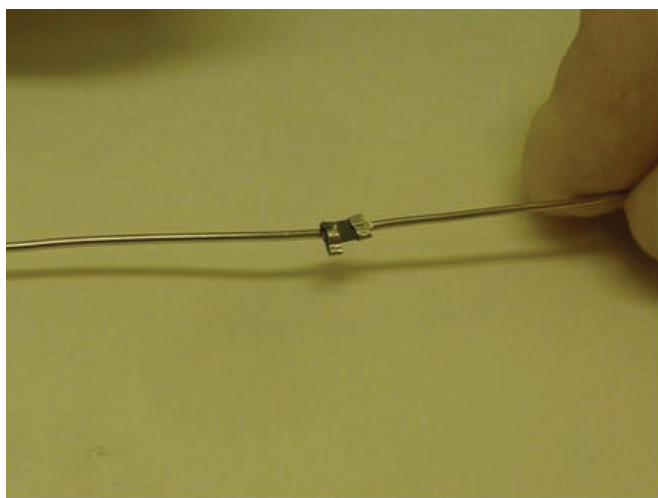
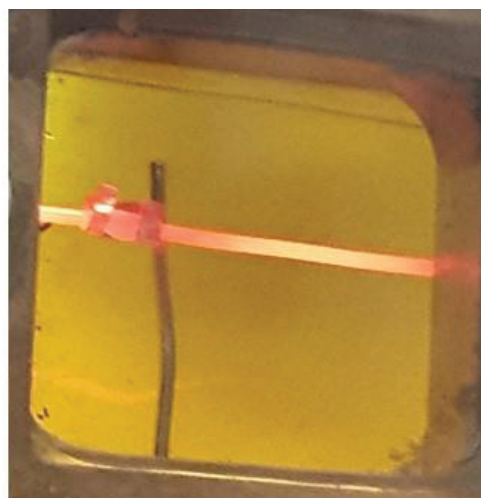


Figure 28 : Présentation schématique du four XAS [9].



Porte-échantillon en platine



Thermocouple à 1200°C

Figure 29 : Images du porte-échantillon et du thermocouple chauffé à 1200°C.

2.3 MICROSONDE SONDE ET SIMS : ETUDE DE LA SOLUBILITE DE MO DANS UO₂ EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE (pO₂)

2.3.1 Microsonde électronique (EPMA : Electron Probe MicroAnalysis)

La microsonde électronique est une technique très employée dans de nombreux domaines tels que la géologie, la microélectronique et le nucléaire. Elle permet de déterminer avec une grande précision (pouvant atteindre 100 ppm) la concentration massique des éléments présents au sein d'un échantillon. Nous distinguerons deux grandes familles de microanalyses électroniques en fonction des détecteurs utilisés : la spectrométrie à sélection d'énergie (dite EDS pour "Energy-Dispersive Spectroscopy") et la spectrométrie à dispersion en longueur d'onde (dite WDS pour "Wavelength-Dispersive Spectroscopy").

L'EPMA peut être considérée comme un microscope électronique à balayage (MEB) "amélioré". La mise à niveau provient de la connaissance de l'énergie définie du faisceau d'électrons primaire avec lequel l'échantillon est bombardé. Cela provoque une interaction avec les électrons des couches internes ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, ...) des éléments de l'échantillon. Ces électrons sont excités et atteignent un niveau d'énergie supérieur. Ensuite, ces électrons excités perdent leur énergie en revenant à l'état fondamental via l'émission d'un photon dans la plage d'énergie des rayons X dépendant des couches électroniques et du type d'atome. Ces émissions de rayons X spécifiques sont détectées par des spectromètres à cristaux et peuvent fournir des informations élémentaires sur la surface/le volume mince (de l'ordre de quelques μm^2 ou quelques μm^3) qui ont été bombardés avec le faisceau d'électrons focalisé. Les résultats sont des pics à des énergies définies et des quantités d'éléments peuvent être déduites de la hauteur du pic et de la surface de ces pics en comparant avec les signaux mesurés à partir d'étalons. Deux méthodes principales sont utilisées pour déterminer les informations élémentaires quantitatives.

La spectrométrie à sélection d'énergie est la méthode la plus couramment utilisée qui mesure en une fois le spectre complet des énergies et l'analyse des données est relativement simple et rapide. En revanche, avec la spectrométrie à dispersion en longueur d'onde, le spectre est acquis de manière séquentielle au fur et à mesure que la plage de longueurs d'onde est balayée. De ce fait, l'acquisition d'un spectre complet prend plus de temps et l'analyse des données est plus complexe. L'avantage de cette technique repose sur une résolution plus élevée et une limite de détection inférieure d'un ordre de grandeur.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons principalement à la spectrométrie à dispersion en longueur d'onde, pour déterminer en particulier la quantité de Mo solubilisée dans UO₂ dans des échantillons contenant 0,1 ou 1 % de Mo [10]

2.3.2 Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires est une technique d'imagerie chimique de surface, de résolution élevée (< 100 nm) et très sensible (< 0,1 $\mu\text{g/g}$). Grâce à ces

caractéristiques, elle constitue une technique de choix pour l'étude de la solubilité de Mo dans UO_2 ($\sim 0,002$ % at [11]).

La technique SIMS consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions primaires énergétiques. Sous l'impact du faisceau, les liaisons chimiques sont brisées, provoquant une ionisation partielle de la matière (sur 1 à 2 nm de profondeur). Les ions secondaires générés sont collectés par un système optique et analysés par un spectromètre de masse, en fonction de leur rapport masse sur charge, m/z . Pour l'étude d'éléments électro-négatifs (c'est-à-dire s'ionisant préférentiellement sous forme d'anion), on utilise des sources primaires d'argon (Ar^+), de césium (Cs^+) ou d'oxygène (O_2^+). Dans le cas d'éléments électro-positifs, il s'agit généralement d'une source d'ions primaires d'oxygène (O_2^+).

Cependant le SIMS est difficilement utilisable pour accéder à la quantification absolue des éléments détectés (sans avoir une référence). Par conséquent, dans le cadre de notre étude sur la solubilité du molybdène dans UO_2 , nous avons utilisé les deux méthodes, SIMS et microsonde, afin d'avoir toutes les informations possibles. La microsonde a été choisie pour localiser la présence du molybdène en solution solide dans la matrice UO_2 et tâcher d'avoir des informations sur sa spéciation. La SIMS a été utilisée pour suivre la variation de la quantité de Mo solubilisée dans UO_2 en fonction de la $p\text{O}_2$.

La pression partielle en oxygène n'a pas été contrôlée pendant ces analyses. Par contre, les échantillons UO_2 dopé Mo ont subi, après leur fabrication, des traitements thermiques à 1100°C sous 4 valeurs de $p\text{O}_2$ différentes.

2.3.3 Préparation des échantillons

Des échantillons de deux compositions différentes, 0,1 et 1 % m en Mo, ont été préparés par mélange de poudres de $\text{UO}_{2,03}$ et de Mo (Aldrich, pureté : 99,9%). La valeur de 0,1 % m a été choisie pour sa proximité supposée avec la valeur de la solubilité de Mo dans UO_2 (selon les données annoncées dans la littérature). La seconde valeur (1 % m) beaucoup plus élevée, doit permettre d'observer facilement des inclusions métalliques de Mo (qui puissent servir d'étalon).

Les poudres ont été mélangées dans les proportions appropriées puis broyées manuellement dans un mortier en agate. Le mélange a ensuite été compacté avec une presse uni-axiale à 450 MPa pour former des disques de 10 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Puis, ces comprimés ont été frittés à 1700°C pendant 4 h sous $\text{Ar}/5$ % H_2 pour obtenir un combustible UO_2 stœchiométrique. Les disques ont ensuite été polis sur une face puis découpés en quarts de disques.

Ces quarts de disques ont ensuite été recuits à 1100°C sous $\text{Ar}/0,5$ % H_2 dans un dilatomètre, avec une vitesse de chauffe égale à $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, un palier de 2 h et une vitesse de refroidissement de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Ces différents recuits thermiques sont réalisés sous une atmosphère contrôlée grâce au Gen'air. Quatre valeurs de $p\text{O}_2$ différentes ont été imposées dans le four : deux avec des conditions oxydantes par rapport à la pression partielle d'oxygène d'équilibre du couple MoO_2/Mo ($p\text{O}_2^{(\text{eq})} = 7,72 \cdot 10^{-14}$ atm à 1100°C) et deux autres avec des conditions réductrices. Les conditions de traitement thermique sont présentées sur la **Figure 30**.

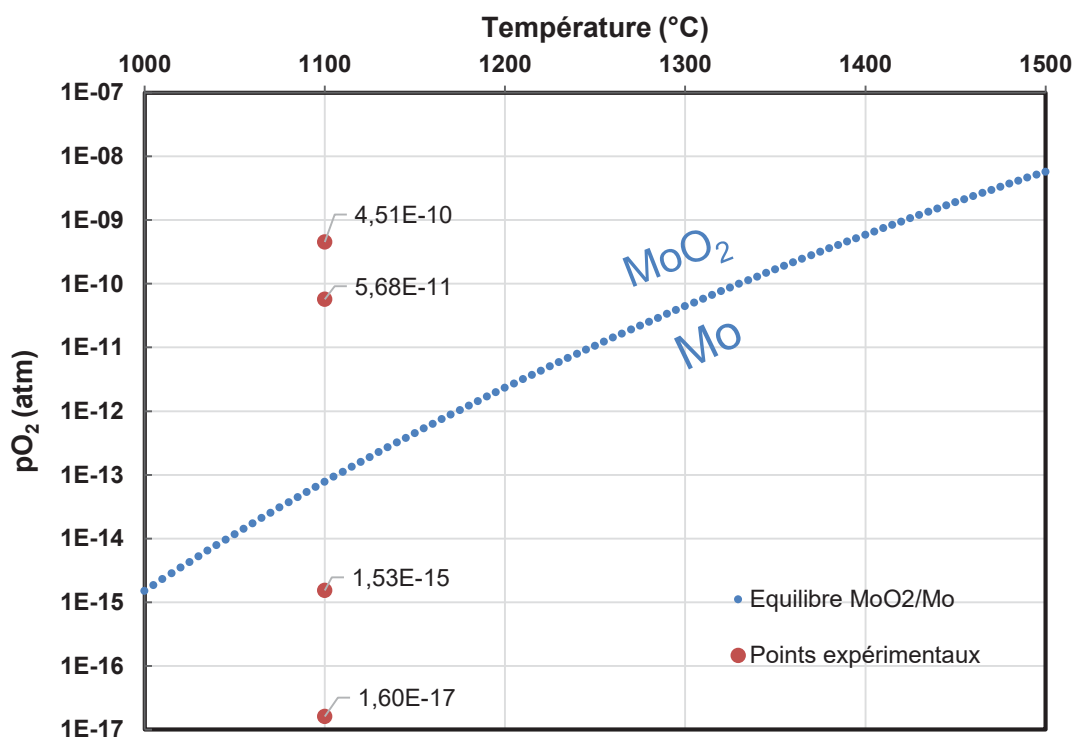


Figure 30 : Positionnement des points expérimentaux par rapport à l'équilibre MoO₂/Mo.

La pression partielle d'oxygène était contrôlée en entrée, et mesurée en entrée et en sortie par les systèmes Gen'Air et Jok'Air (§ paragraphe 2.1) afin d'atteindre les conditions expérimentales visées.

Pour les analyses SIMS et microsonde, la préparation des échantillons se déroule de la manière suivante :

- les quarts de disques sont placés au centre d'une bague (porte-échantillon),
- un alliage de Wood, composé de bismuth et d'étain, est coulé dans la bague afin d'enrober les échantillons. La **Figure 31** présente une image globale des échantillons positionnés dans les deux bagues destinées aux analyses.
- l'ensemble est ensuite poli à l'aide de disques de carbure de silicium. Pour la finition miroir, un feutre, aspergé de suspension colloïdale de diamant de granulométrie 1 µm, est utilisé.

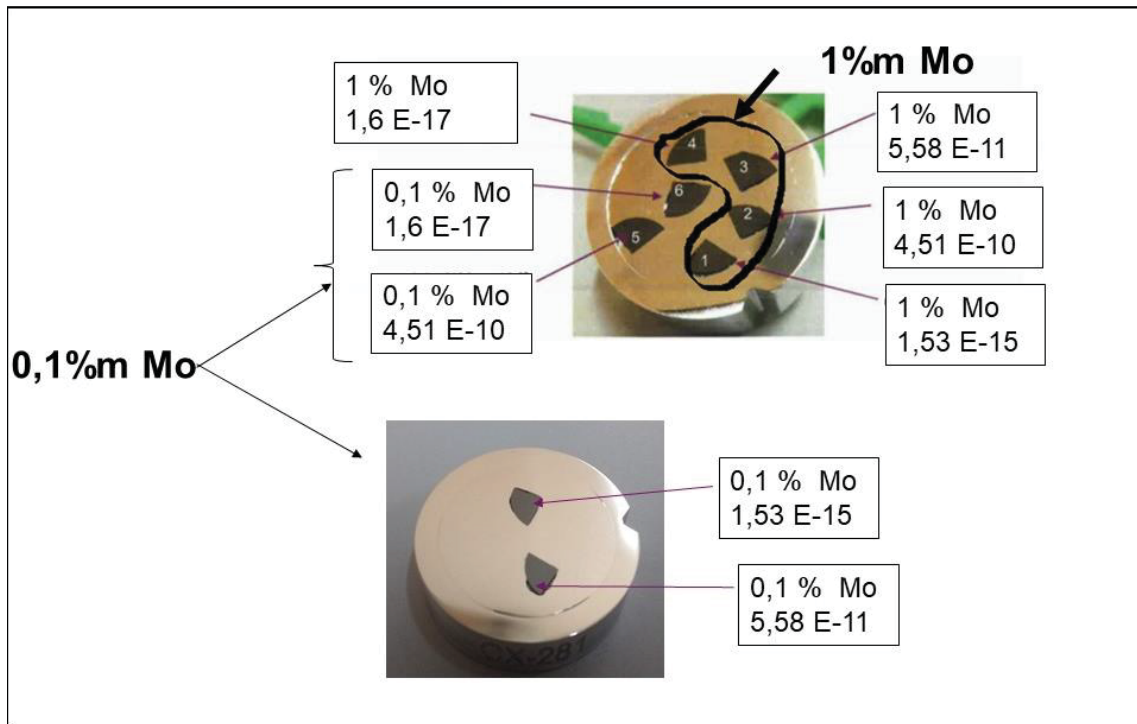


Figure 31 : Repérage des échantillons avec les teneurs en Mo et les valeurs de pO₂ du traitement thermique.

Enfin, un examen préalable est réalisé avec un microscope optique de marque OLYMPUS, modèle DSX-500. Les micrographies optiques de tous les échantillons dopés à 0,1 et 1% m en Mo sont présentées respectivement sur les **Figure 32** et **Figure 33**. Elles nous permettent de :

- mettre en évidence une différence de concentration sous forme d'inclusions de molybdène (points blancs) entre les échantillons de différentes concentrations en Mo,
- confirmer l'absence de porosités et de fissurations trop importantes.

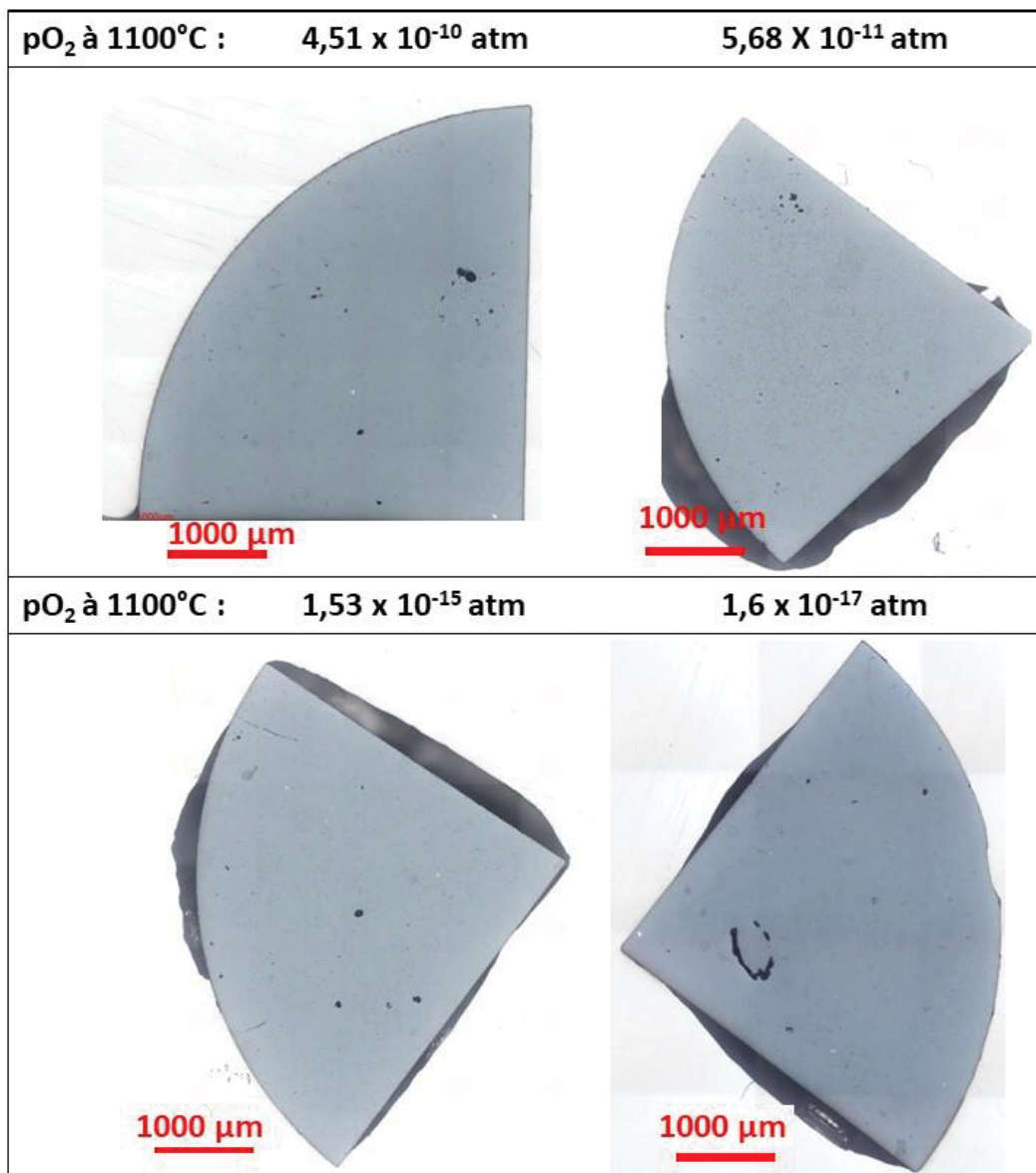


Figure 32 : Micrographies optiques des échantillons UO_2 dopé à 0,1% m en Mo après traitement thermique à 1100°C.

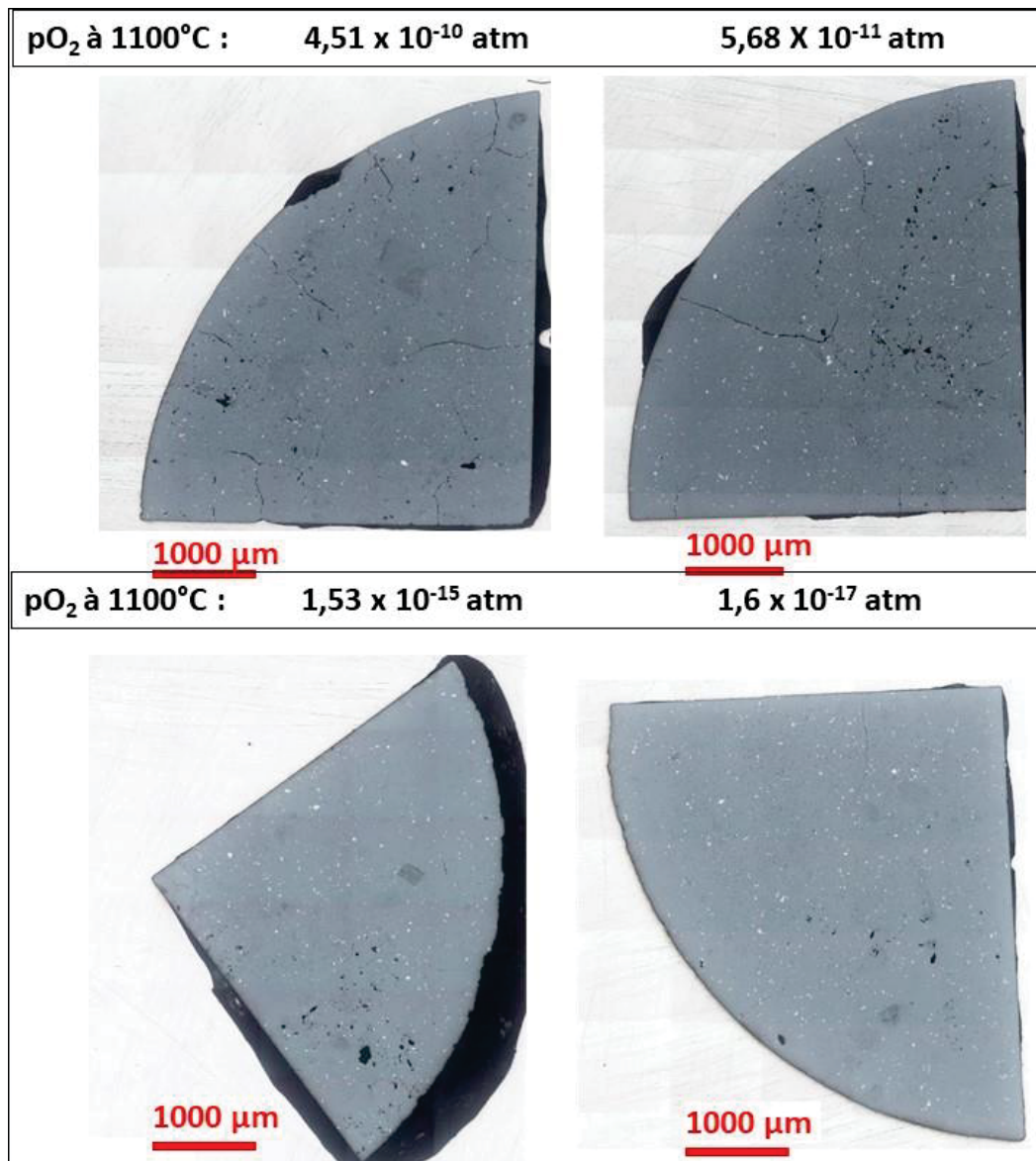


Figure 33 : Micrographies optiques des échantillons UO_2 dopé à 1% m en Mo après traitement thermique à 1100°C.

2.4 IMPLANTATION IONIQUE DE Cs, I, Te ET Mo

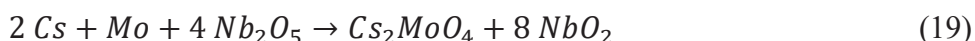
2.4.1 Principe

Le principe de base de l'implantation ionique est la vaporisation puis l'ionisation de l'espèce à planter avant son accélération et son introduction dans le matériau cible. Il implique l'accélération de particules/ions énergétiques chargés de quelques keV à plusieurs centaines de keV sur la surface d'un matériau solide. Lors du processus d'arrêt, ces ions interagissent avec les atomes dans les régions peu profondes de la matrice du matériau hôte, ce qui entraîne la création de défauts ponctuels et étendus.

2.4.2 Conditions d'implantation

Les deux concentrations du couple Nb₂O₅/NbO₂ ajoutées dans UO₂ sont 0,8 et 1,6 % m. Le choix de ces concentrations ainsi que la fabrication des échantillons seront expliqués en détails dans le **chapitre 4**. L'étude de B. Baurens [12] fournit les pourcentages atomiques dans UO₂ des différents PFs calculés par CESAR [13] en fonction du taux de combustion. Pour notre part, nous avons utilisé des concentrations calculées avec ces relations pour un taux de combustion de 30 GJw.t⁻¹U pour implanter les ions I, Cs, Te et Mo dans UO₂ dopé Nb₂O₅/NbO₂. Des calculs par Factsage et Thermocalc ont également été effectués afin de simuler la spéciation des PFs, Cs, I et Te (responsables de la corrosion sous contrainte) implantés, en fonction de la pO₂ imposée par le couple tampon Nb₂O₅/NbO₂. De plus, le rôle du Mo implanté est de générer la phase Cs₂MoO₄ qui est plus représentative d'un combustible après irradiation.

D'après ces mêmes calculs, pour des quantités élevées de molybdène, le césium est totalement sous forme de Cs₂MoO₄ et il n'y a pas formation de CsI. Nous avons donc décidé de diminuer la quantité de Cs pour limiter la formation de Cs₂MoO₄ dont la réaction de formation en présence du niobium est la suivante :



Par suite, la quantité de césium choisie devait être inférieure à la moitié du nombre de molécules de Nb₂O₅ afin de limiter la réaction de formation de Cs₂MoO₄.

La quantité maximale de Nb₂O₅ dans les échantillons est de 0,4 % m, soit 0,55 % at. Nous avons choisi d'implanter 0,25 % at de Cs. Les implantations ont été réalisées sur l'implanteur IMIO400 de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). Sa tension d'accélération maximale est de **800 keV** pour Cs, I et Te, et de **400 keV** pour Mo. Les concentrations et les conditions d'implantation sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Conditions expérimentales d'implantation dans UO₂ dopé Nb₂O₅/NbO₂.

Eléments implantés	Teneur (%at)	Énergie d'accélération (keV)	Fluence (Ion/cm ²)
I	0,041	800	5,00E+14
Cs	0,25	800	3,00E+15
Te	0,072	800	8,00E+14
Mo	0,25	400	3,30E+15

Les profils d'implantation théoriques ont été modélisés à l'aide du logiciel SRIM (Stopping Range Ion in Matter) [14] qui permet de simuler, par calculs de type Monte-Carlo, les interactions des ions avec la matière. Les profils d'implantation calculés par SRIM, sont présentés dans la **Figure 34**. Ces profils indiquent que la plupart des éléments Cs, I et Te se trouvent à 150 nm sous la surface des échantillons alors que le Mo se trouve à 90 nm. Il a alors fallu effectuer des traitements thermiques pour faire diffuser les ions vers le cœur des disques. Les conditions de ces traitements sont présentées dans le paragraphe suivant.

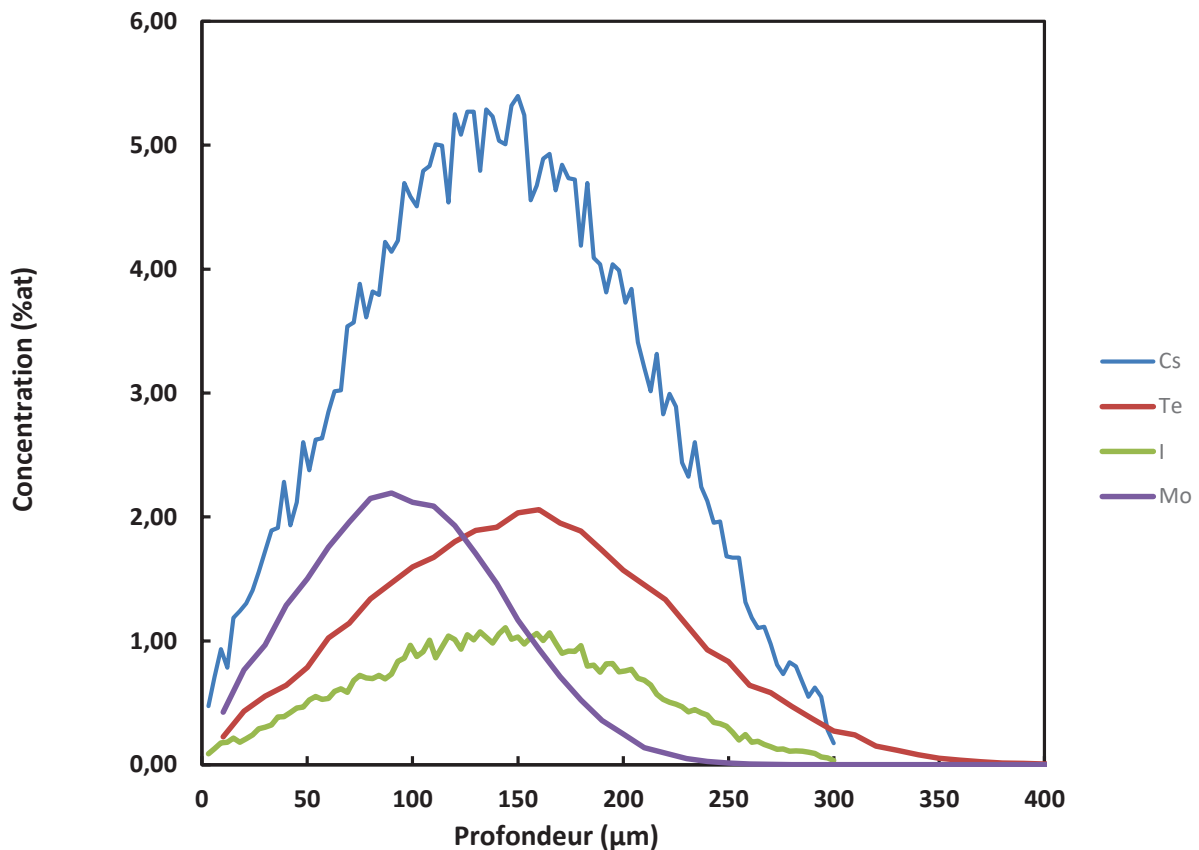


Figure 34 : Profil de concentration de PFs après implantation dans UO_2 calculés par SRIM.

2.4.3 Traitements thermiques sous pO_2 contrôlée des échantillons implantés

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, des recuits thermiques des échantillons ont été réalisés pour favoriser la diffusion des ions implantés vers le centre des disques, ainsi que les interactions entre eux (**Figure 35**).

Dans un premier temps, il a été nécessaire de ne pas dépasser la température de volatilisation, relativement faible, de certains des PFs susceptibles de se former ($T_{eb}(Cs) = 671^\circ C$ [15], $T_{eb}(I) = 184,4^\circ C$ [16], $T_{eb}(CsI) = 1280^\circ C$ [17], $T_{eb}(Cs_2MoO_4) = 963^\circ C$ [18]).

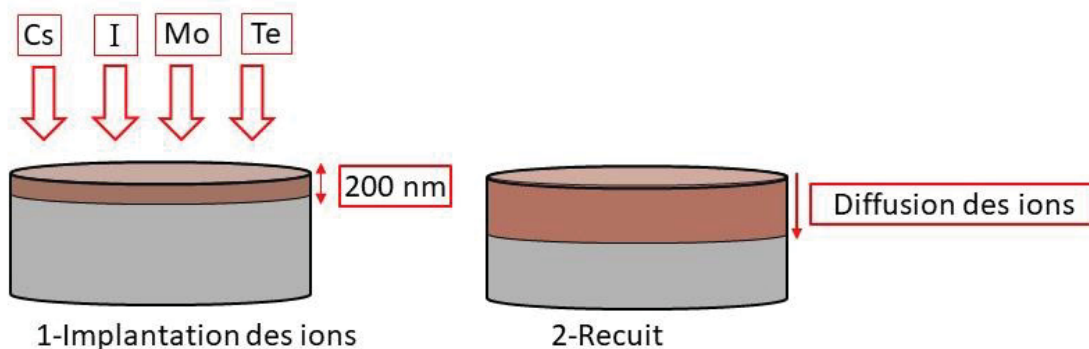


Figure 35 : Schéma de principe de la fabrication des pastilles UO_2 contenant des ions implantés.

Dans un deuxième temps, il fallait veiller à ne pas faire disparaître le couple tampon *in situ* (par oxydation ou réduction sous l'effet de l'atmosphère du four), alors que c'est ce dernier qui va contrôler la $p\text{O}_2$ dans les échantillons et par suite la spéciation des ions implantés. Dans cette optique, nous avons choisi de réaliser les traitements thermiques en présence d'un tampon solide $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ sous forme de poudre (même nature du tampon que dans les disques) déposée dans une nacelle en tungstène semi-fermée. Le tout est placé dans le tube en alumine d'un four, placé sous balayage d'Ar/5 % H_2 . La Figure 36 montre deux disques (implantés) qui ont été placés dans le dispositif expérimental en tungstène utilisé pour les traitements thermiques. Le couple tampon externe ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$) se trouve dans la partie inférieure de la nacelle, et les deux parties supérieure et inférieure sont connectées par une ouverture. Les deux poudres présentes de part et d'autre du dispositif (Figure 36) étaient utilisées pour contrôler l'impact de l'atmosphère du four à proximité de la nacelle (en entrée et en sortie de four).

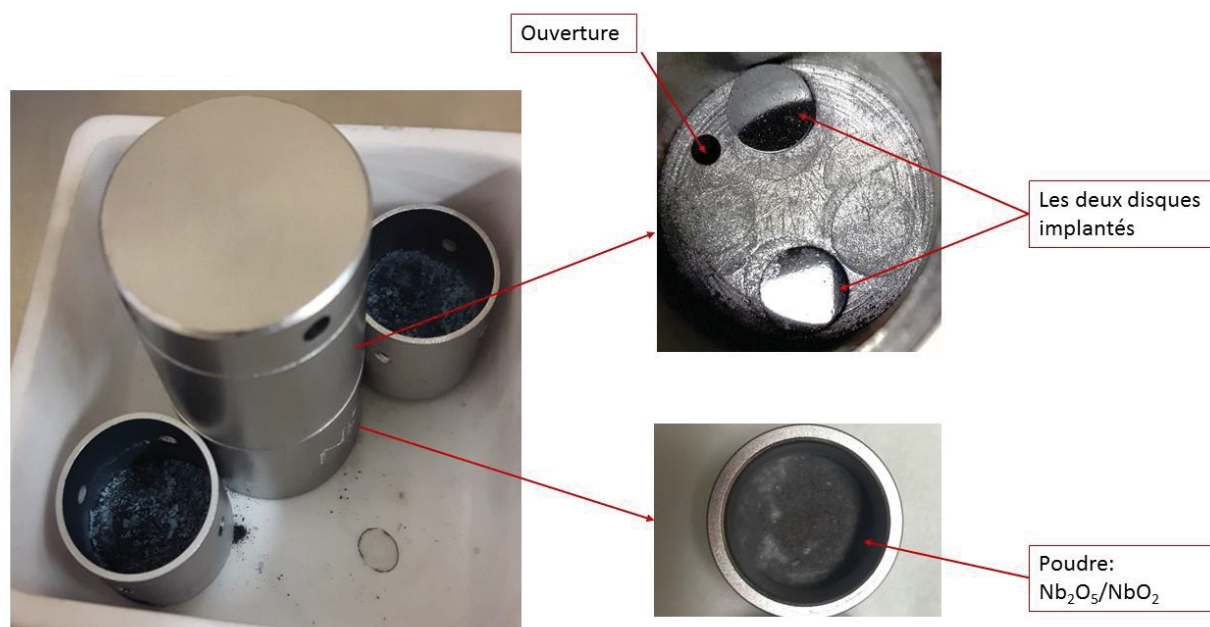


Figure 36 : Dispositif expérimental contenant les disques UO_2 implantés, utilisé pour leurs traitements thermiques sous contrôle de la $p\text{O}_2$ par un tampon solide externe.

Les traitements thermiques ont donc été réalisés sous pO_2 contrôlée et à une température inférieure à $1000^\circ C$. Les températures choisies étaient : 400, 700, 900 et $1000^\circ C$. Le cycle thermique était le suivant :

- Montée : $5^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$
- Palier : 2h
- Descente : $5^\circ C/\text{min}$
- Débit d'Ar/5 % H_2 dans le four : $100 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$

L'organigramme des recuits et des caractérisations est présenté sur la **Figure 37**.

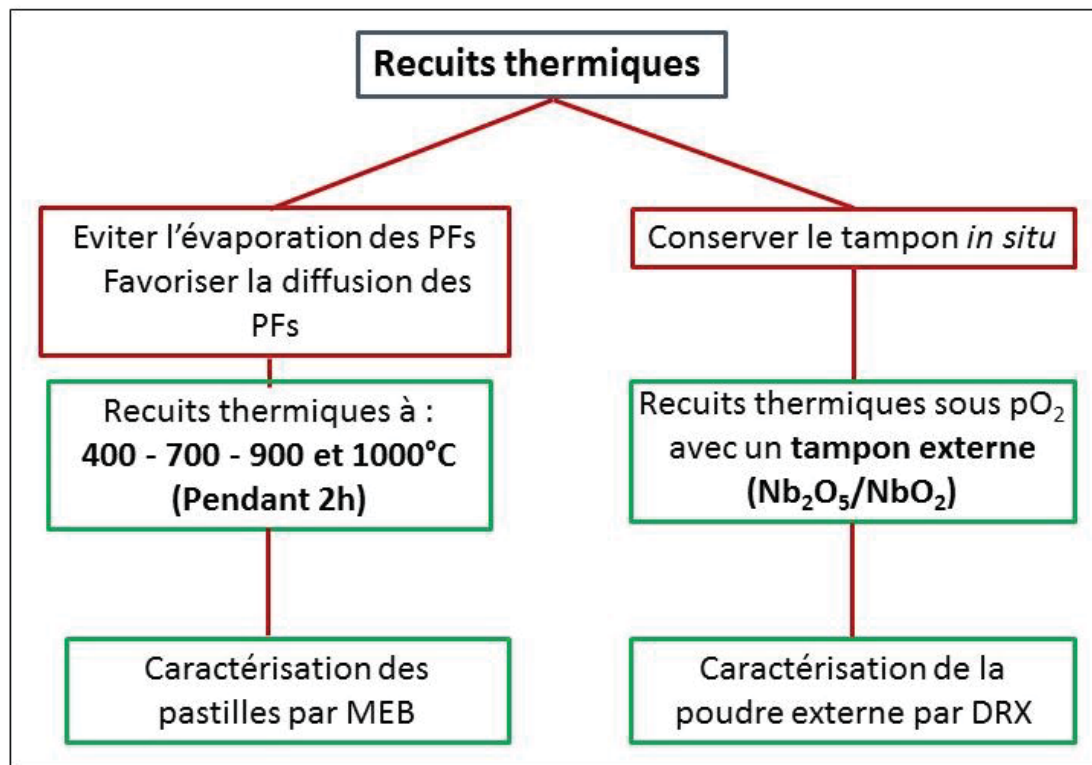


Figure 37 : Organigramme des recuits thermiques et des caractérisations après implantation.

Selon les calculs réalisés via les logiciels ThermoCalc et Factsage, nous ne devrions pas avoir de différence dans la spéciation des PFs implantés en fonction de ces températures, ni en fonction des concentrations massiques du couple Nb_2O_5/NbO_2 .

La **Figure 38** présente le diagramme de prédominance du système Cs-I-Te-Mo-U- O_2 calculé par le logiciel ThermoCalc à l'aide de la base de données TAFID-V8.9 [19]. Les points expérimentaux correspondant à la pO_2 imposée par le tampon Nb_2O_5/NbO_2 sont représentés par les étoiles rouges sur la Figure 38. Ce diagramme montre que pour les conditions de notre étude, trois composés différents contenant du césium sont attendus :

- Cs_2MoO_4 (liq)
- CsI (liq)

- Cs_2Te (liq)

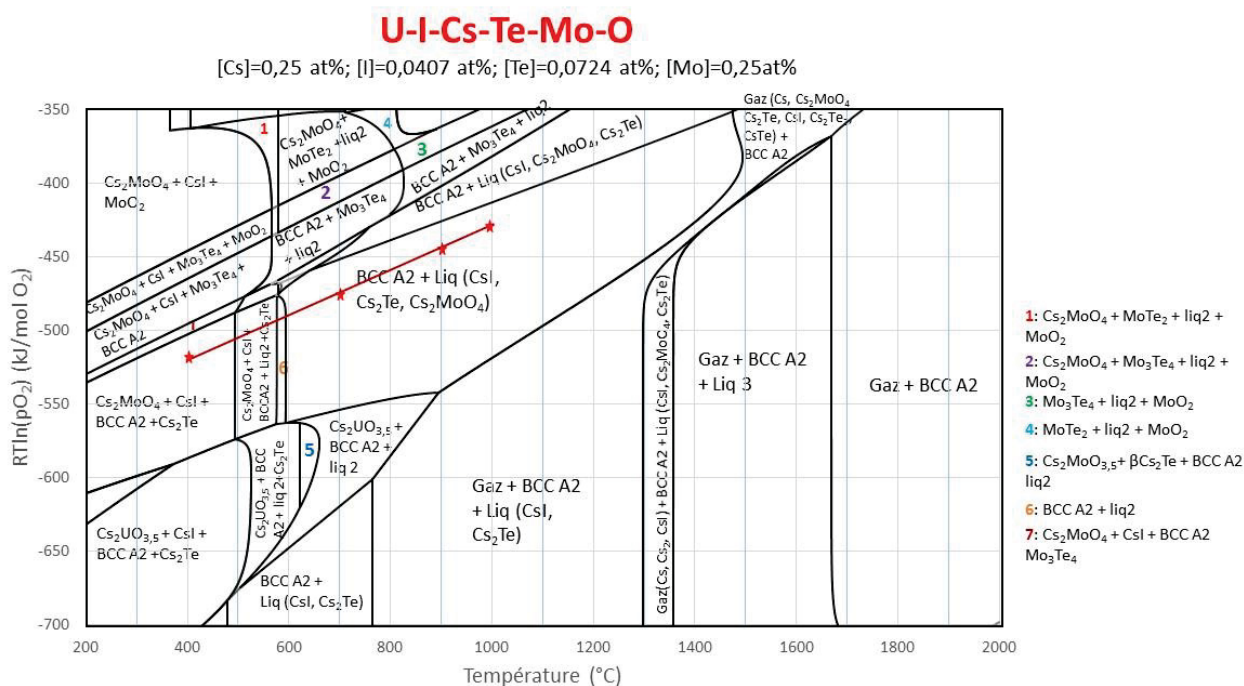


Figure 38 : Diagramme de prédominance du système Cs-I-Te-Mo-U-O₂ obtenu à l'aide de la base de données TAFID de ThermoCalc.

2.4.4 Caractérisation de l'état de surface des échantillons par MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique courante pour obtenir des images de la surface d'échantillons. Un contraste topographique est obtenu en mode électrons secondaires et les variations de densité atomique (contraste chimique) sont mises en évidence en mode électrons rétrodiffusés (la description plus détaillée des différents signaux émis est donnée dans l'**annexe 2**). Des analyses élémentaires peuvent également être réalisées par l'ajout d'un dispositif de type EDS (spectrométrie à sélection d'énergie) au sein du MEB.

Nous avons caractérisé l'état de surface des pastilles d'UO₂ implantées et polies, avant et après recuit thermique en mode électrons secondaires et en mode électrons rétrodiffusés.

La **Figure 39** présente les micrographies MEB enregistrées en mode électrons secondaires (avec une tension d'accélération du faisceau électronique de 10 kV). L'absence des bulles de gaz peut être relevée dans les quatre échantillons, en accord avec le diagramme de prédominance (**Figure 38**) qui ne prévoyait pas l'apparition de phase gazeuse pour les pressions partielles de gaz utilisées. De plus, l'analyse des zones riches en Nb par EDS, montre que ces dernières sont constituées d'oxydes de Nb avec deux degrés d'oxydation différents (le couple tampon Nb₂O₅/NbO₂ *in situ* n'a donc pas été épuisé).

Les analyses réalisées en mode électrons rétrodiffusés, sous différentes tensions (5 jusqu'à 30 keV) sur plusieurs régions ont confirmé l'absence des bulles en surface et en sous-surface.

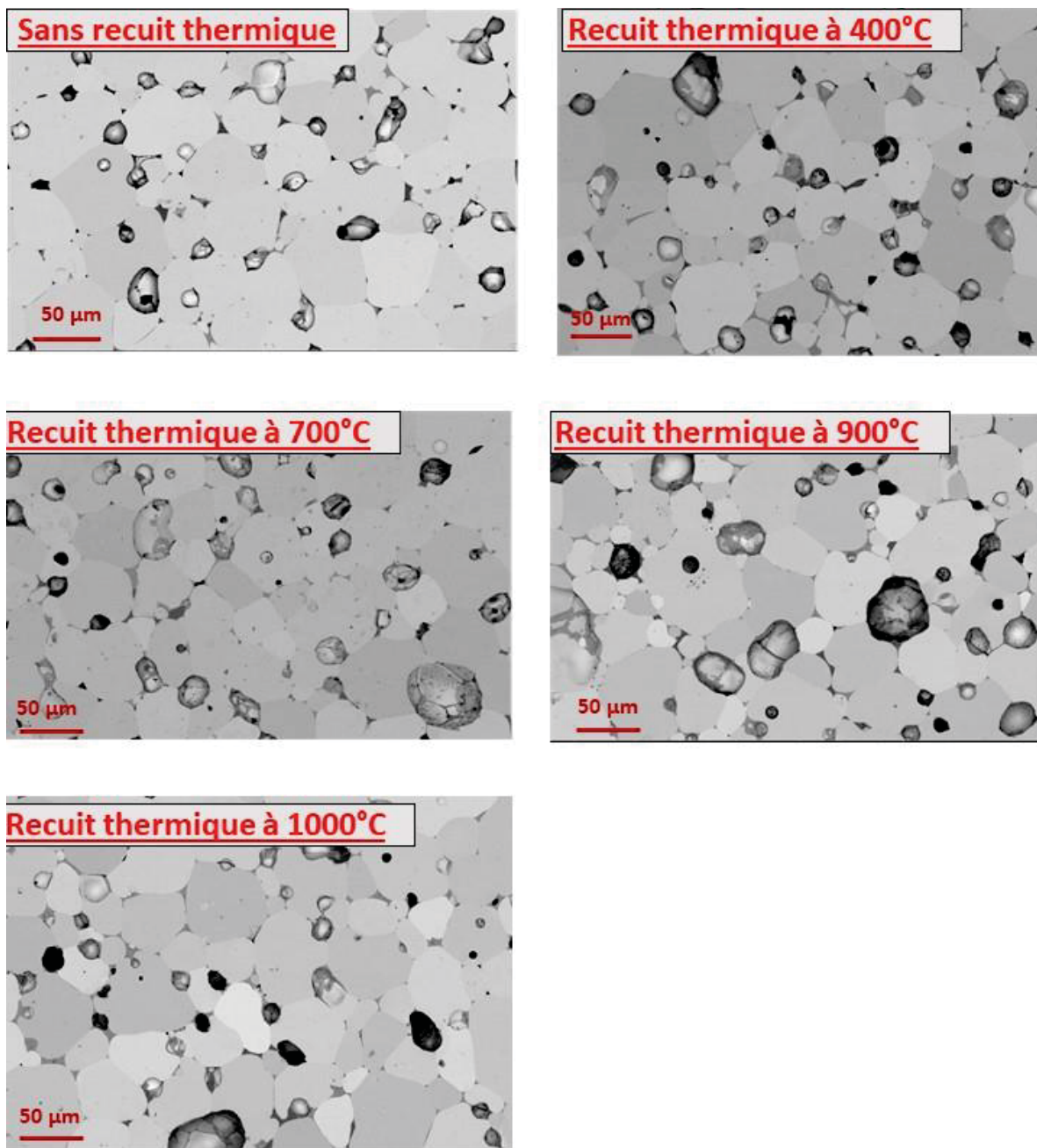


Figure 39 : Micrographies MEB (mode électrons secondaires) des échantillons UO_2 implantés, après traitements thermiques à différentes températures.

2.4.5 Caractérisation de la composition chimique du tampon externe par DRX

Des analyses DRX ont été effectuées après refroidissement des poudres des tampons externes utilisés dans le creuset pour contrôler la pression partielle d'oxygène pendant les recuits des

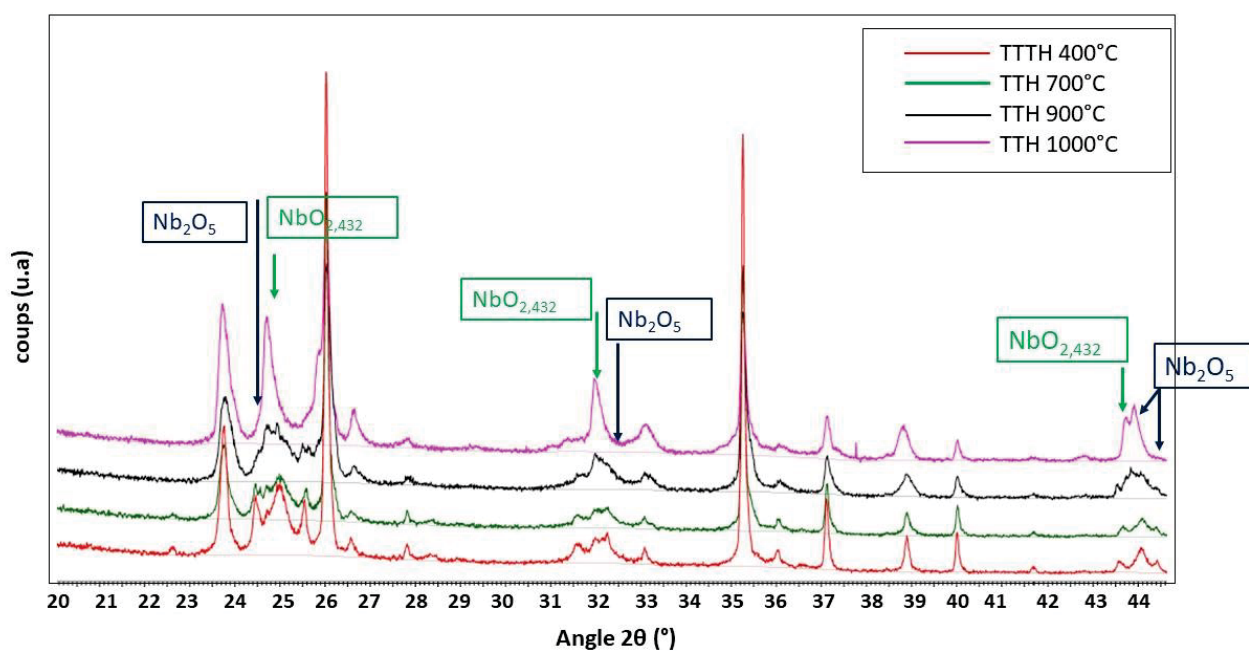


Figure 41 : Evolution des pics de diffraction relatifs aux phases Nb_2O_{5-x} et Nb_2O_5 (présentes dans le tampon externe) à l'issue des traitements de recuit des pastilles UO_2 implantées.

Enfin, ces échantillons ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption X sur la ligne INE (KARA). Pour Cs, I et Te, le seuil d'absorption est à basse énergie ($Cs(L_{III}) = 5012$ eV, $I(L_{III}) = 4557$ eV, $Te(L_{III}) = 4341$ eV) et le signal serait arrêté par UO_2 . De plus, les concentrations des ions implantés sont très faibles. Par conséquent, il a fallu faire des mesures en mode fluorescence. Ces analyses doivent nous permettre de valider les calculs Thermocalc et Factsage sur la spéciation de Cs, I, Mo et Te en présence du couple tampon Nb_2O_5/NbO_2 .

2.5 Diffraction des Rayon X (DRX) et Diffraction Neutronique (DN) : VALIDATION DU ROLE TAMPON SUR LA FIXATION DE LA pO_2

Pour valider le rôle tampon du couple Nb_2O_5/NbO_2 , une nouvelle approche a été proposée. Elle consiste à suivre l'évolution du paramètre de maille de UO_2 tamponné par le couple Nb_2O_5/NbO_2 en fonction de la quantité d'oxygène fournie au système (gaz vecteur à pO_2 imposée pour les DRX et atmosphère statique avec une pO_2 fixée par un tampon externe pour la DN). Pour observer de petites variations du paramètre de maille, il a fallu choisir une technique de haute résolution. Les techniques retenues ont été la diffraction des rayons X au synchrotron ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) sur la ligne BM25A et la diffraction neutronique au LLB (Laboratoire Léon Brillouin-CEA-CNRS, Saclay) sur la ligne 3T2. L'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources, ce qui permet de mettre en évidence des détails très fins ou de caractériser des cristaux de faibles dimensions (de l'ordre de la dizaine de μm). Il faut cependant garder à l'esprit que les mesures sur ces grands instruments sont compliquées à mettre en place. D'une part, cela demande de

déposer une proposition argumentée en amont du travail proprement dit (l'accès n'est pas automatique) et le délai entre le dépôt de la proposition et l'expérience elle-même est d'environ 6 mois. D'autre part, le travail avec des matières radioactives impose des contraintes supplémentaires : quantité d'UO₂ autorisée très faible, double confinement etc.

2.5.1 Indexation des diffractogrammes

L'analyse des diffractogrammes nous a permis de suivre les évolutions des paramètres de maille de UO₂ en fonction de son état d'oxydation avec l'indexation des pics de diffraction tandis que la détermination de l'intensité des pics a servi à estimer les fractions de différentes phases en présence. Pour assurer la qualité des données, un traitement du diffractogramme comportant la soustraction du bruit de fond et le lissage des pics par une fonction (Gaussienne, Lorentzienne, Pseudo-Voigt...) est nécessaire.

Les raies de diffraction ont été ajustées par une fonction **Split Pseudo-Voigt**. Cette fonction est la somme d'une fonction gaussienne (G) et d'une fonction lorentzienne (L) de même position, de même largeur et d'intensité normalisée. La proportion entre la contribution de ces deux fonctions est le facteur de Lorentz, noté η .

$$PV(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta) \quad (20)$$

Où G est la fonction gaussienne et L est la fonction lorentzienne.

L'affinement structural a été effectué en utilisant la méthode de Rietveld [20], implémentée dans le programme FullProf [21].

2.5.2 Diffraction des rayons X à haute température sous pO₂ contrôlée

Les analyses DRX ont été collectées à l'aide d'un multi-détecteur à 870°C, qui est la température maximale accessible sur la ligne de lumière BM25A de l'ESRF.

La cellule de réactivité du diffractomètre permet le passage de différents gaz au travers de la tête du porte-échantillon tournant, vers un capillaire de quartz et la rotation du capillaire assure une bonne moyenne de mesure sur l'ensemble des cristallites. Un bouchon poreux de fritte de quartz a été mis en place à la sortie du tube capillaire afin d'éviter toute éjection de la poudre au cours de l'expérience.

Le chauffage à 870 °C est assuré par une soufflette d'air chaud. Le contrôle de la pression partielle d'oxygène a été réalisé en insérant, en amont de l'échantillon, un générateur d'oxygène (Gen'air) et en aval un appareil de mesure de la pO₂ (Jok'air) (voir **paragraphe § 2.1**) sur le circuit classique de la ligne BM25A (**Figure 42**).

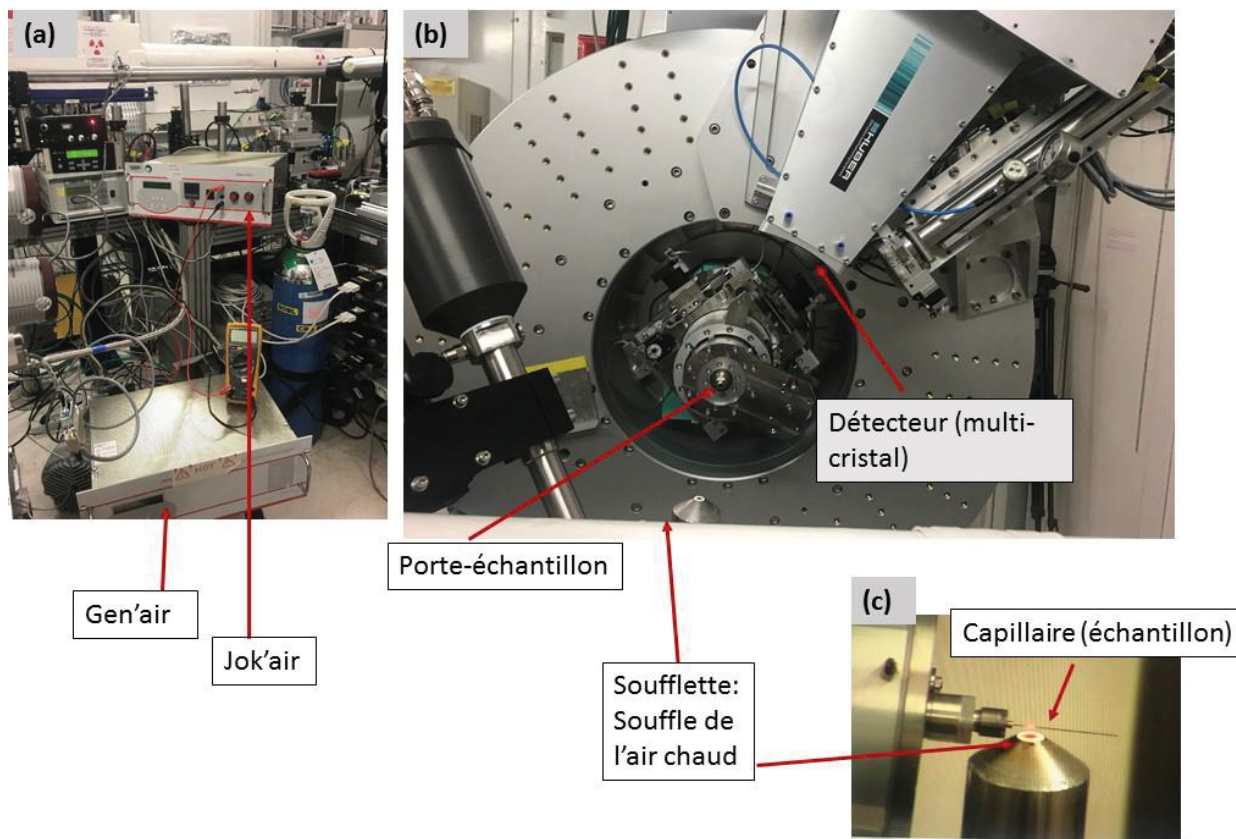


Figure 42 : (a) Systèmes Gen'Air et Jok Air montés au BM25A, (b) Diffractomètre BM25a et (c) vue du capillaire et de la soufflette.

Environ 1 mg de poudre de l'échantillon ($\text{UO}_2 + 1,6 \% \text{ m Nb}_2\text{O}_5$) a été placé dans un capillaire horizontal de 0,18 mm de diamètre. Ces capillaires ont été fermés avec un bouchon de fritté de quartz (classe P2) permettant au gaz vecteur les échanges d'oxygène avec l'échantillon. Ces capillaires sont tenus dans un porte-échantillon en laiton par de la cire ou de la colle. Le porte-échantillon est maintenu par une bague à la tête du porte-échantillon tournant. La **Figure 43** présente le porte-échantillon avec un capillaire contenant la poudre.

La collecte de données a été effectuée avec une longueur d'onde fixe de 0,517212 Å dans un mode de transmission, entre 0° et 35° , avec un temps d'acquisition de 5 secondes par point. Nous avons choisi d'effectuer des enregistrements en mode non-continu. Connaissant déjà les angles des pics de diffraction principaux de UO_2 et de l'oxyde de niobium et afin de gagner du temps d'analyse, nous avons sélectionné une série de domaines en 2θ ($6,67-9,45^\circ$; $10,65-10,87^\circ$; $15,105-15,45^\circ$; $17,704-19,00^\circ$; $23,375-34,371^\circ$; $26,4-26,6^\circ$; $28-28,4^\circ$) correspondant chacun à un angle de diffraction particulier. La calibration a été réalisée avec une poudre de silicium (**annexe 3**).

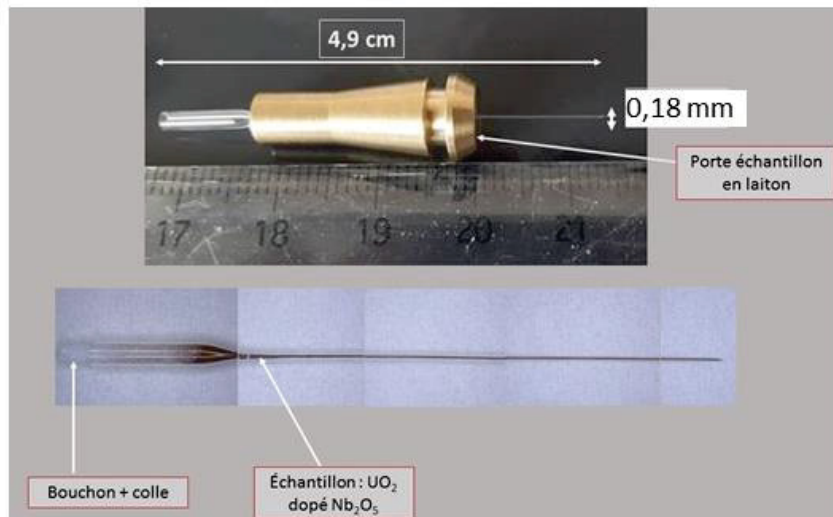


Figure 43 : Echantillon analysé par DRX à l'ESRF sur la ligne BM25A.

2.5.3 Diffraction neutronique (DN)

Les expériences de diffraction neutronique ont été réalisées au moyen du diffractomètre à neutrons thermiques et à haute résolution 3T2 ($\lambda = 1,22998 \text{ \AA}$) du LLB. Une mesure préalable avait été faite à l'aide du spectromètre G44 ($\lambda = 1,9593 \text{ \AA}$). L'affinement structural a été effectué de la même manière que pour les diffractogrammes de DRX, en utilisant la méthode de Rietveld [20] implémentée dans le programme FullProf [21].

De par la dualité onde-corpuscule, l'énergie (cinétique) E d'un neutron est liée à la longueur d'onde λ de l'onde associée par la relation de L. de Broglie :

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (21)$$

avec h constante de Planck et m masse du neutron

Avant d'être délivrés aux instruments mettant en œuvre un faisceau de neutrons, ces derniers sont "thermalisés", c'est-à-dire que leur énergie cinétique est réduite par des collisions inélastiques successives dans un modérateur. Pour les expériences, des neutrons "chauds" ($E \sim 0,2 \text{ eV}$, soit $\lambda \sim 0,6 \text{ \AA}$), "thermiques" ($E \sim 0,025 \text{ eV}$, soit $\lambda \sim 1,8 \text{ \AA}$) et "froids" ($E \sim 5 \cdot 10^{-5}$ à $0,025 \text{ eV}$, soit $1,8 \text{ \AA} < \lambda < 40 \text{ \AA}$) peuvent être utilisés. Dans notre étude, la diffraction neutronique a été choisie afin de déterminer les valeurs moyennes de paramètre de maille dans une pastille d' UO_2 dans la mesure où les neutrons peuvent traverser une pastille entière. De plus, cette technique nous a permis d'identifier plus facilement les phases d'oxydes de niobium existant en faible quantité dans UO_2 , du fait de sa sensibilité équivalente aux éléments U, Nb et O.

Les deux différences importantes entre l'utilisation de neutrons et de rayons X sont listées ci-après.

- Du fait de ses faibles interactions avec la matière, le neutron possède un grand pouvoir de pénétration. Contrairement aux RX qui ne voient les atomes que sur une épaisseur de quelques μm à partir de la surface, les neutrons permettent de sonder la totalité d'un échantillon massif (jusqu'à plusieurs cm d'épaisseur, selon les éléments présents). Ceci permet l'étude d'échantillons dans un contenant, comme un tube scellé confinant un échantillon radioactif massif (cas des analyses sur notre pastille UO_2). Cette pénétration permet également l'utilisation de dispositifs tels qu'un réacteur chimique, une cellule de pression, un four ou un cryostat, dans lesquels le matériau est soumis à des conditions particulières. Ceci fait de la diffraction neutronique l'outil de choix pour réaliser des expériences de suivi de l'évolution structurale *in situ* et en temps réel d'échantillons soumis à des conditions variables de pression, température, atmosphère gazeuse [23].
- L'interaction "nucléaire" dépend du nombre de nucléons du noyau et des niveaux d'énergie qu'ils occupent. Elle varie sans corrélation avec le numéro atomique Z alors que, pour les RX, elle est proportionnelle au nombre d'électrons présents. Les neutrons permettent ainsi de "voir" certains atomes légers peu visibles par les RX. Une application importante est la localisation de l'hydrogène dans les systèmes biologiques cristallisés et les cristaux moléculaires. Le **Tableau 3** donne les longueurs de diffusion des isotopes U, Nb et O mis en œuvre.

Tableau 3 : Longueurs de diffusion des isotopes mis en œuvre dans ce travail.

Isotope	^{238}U	^{235}U	^{16}O	^{93}Nb
b_c (fm)	8,402	10,47	5,803	7,054

Afin de contrôler la pression partielle d'oxygène présente dans les tubes contenant les échantillons, des comprimés de tampon solide ont été préparés. Les deux couples tampons, MoO_2/Mo et $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, ont été mis en œuvre afin d'atteindre les deux p_{O_2} d'équilibre visées à 870°C , pour pouvoir comparer aussi les résultats de la DN avec les analyses de DRX.

La nature du porte-échantillon est importante : le quartz n'est pas recommandé car il crée un fort bruit de fond même s'il est pratique dans le cas d'expériences avec circulation de gaz. C'est pourquoi des porte-échantillons en vanadium ont été utilisés avec des joints métalliques pour l'étanchéité. Ces porte-échantillons ont un diamètre intérieur de 6 mm et une hauteur de 45 mm. Des pastilles UO_2 seul et $\text{UO}_2 + 1,6\%$ m du couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ (fritté avec le nouveau procédé de frittage expliqué en détail dans le chapitre 4) ont été préparées avec un diamètre de 5,6 mm (pressage sous 250 MPa). De même, des comprimés MoO_2/Mo et $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ avec des rapports équimolaires ont été mis en forme avec le même diamètre (pressage 250 MPa) pour servir de tampons externes.

Ensuite, pour séparer les pastilles UO_2 des comprimés de tampons, une feuille de vanadium a été découpée et enroulée entre les deux. De cette manière, le faisceau de neutron visait seulement les pastilles sans interférences liées aux tampons. Enfin, les porte-échantillons ont

été chargés avec les pastilles et les cales de vanadium puis fermés dans une boîte à gants sous balayage d'argon contenant moins de 1 ppm d'O₂.

La représentation schématique des montages expérimentaux des porte-échantillons contenant les pastilles UO₂ seul et dopé ainsi que les tampons solides est donnée sur la **Figure 44**.

La calibration a été réalisée avec une poudre de Na₂Ca₃Al₂F₁₄, pour déterminer précisément la longueur d'onde ainsi que les paramètres de Caglioti. Comme nos échantillons d'UO₂ étaient mieux cristallisés que l'étalon (taille de grain plus importante), nos échantillons ont aussi servi à la détermination des paramètres de Caglioti.

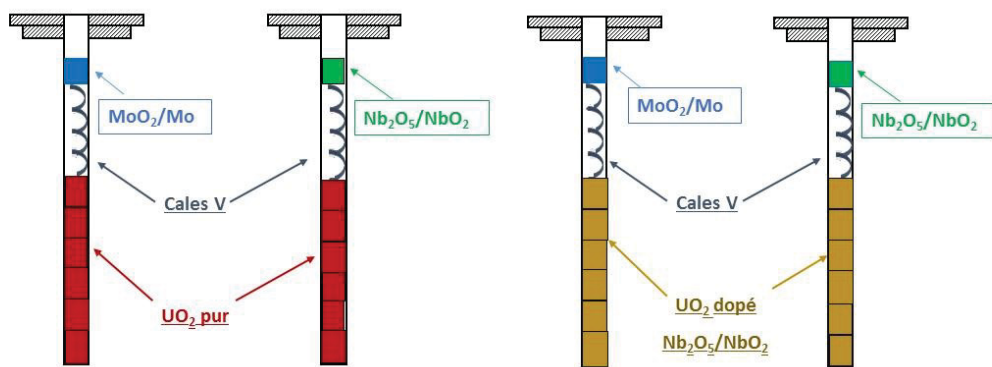


Figure 44 : Schémas de la position des pastilles dans les porte-échantillons pour l'analyse par diffraction neutronique au LLB.

Références :

- [1] J. Fouletier, H. Seiner, et M. Kleitz, « Measurement and regulation of oxygen content in selected gases using solid electrolyte cells. II. Differential gauge », *J Appl Electrochem*, vol. 5, n° 3, p. 177-185, août 1975.
- [2] M. Gantès, « MicroPoas®, Sonde zircone à référence interne métallique, Technique et technologie pour les solutions sur mesure-Société Setnag ». 2011.
- [3] M. Gantès, « Gen'Air, pompe-jauge à oxygène, Société Setnag ». 2011.
- [4] Yue Ma, « A study of point defects in UO_{2+x} and their impact upon fuel properties », Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 2018.
- [5] Gaur, Abhijeet, Basant Deo Shrivastava, and H. L. Nigam. "X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectroscopy—A Review." *Proceedings of the Indian National Science Academy* 79.Part B (2013): 921-966.
- [6] « Vortex®-60EX X-ray Detector : Hitachi High-Technologies Science America, Inc. ». Disponible sur: https://www.hitachi-hightech.com/hhs-us/product_detail/?pn=ana-vortex-60ex.
- [7] J. Rothe *et al.*, « The INE-Beamline for actinide science at ANKA », *Review of Scientific Instruments*, vol. 83, n° 4, p. 043105, avr. 2012.
- [8] « ATHENA: XAS Data Processing — Athena 0.9.26 documentation ». Disponible sur: <http://bruceravel.github.io/demeter/documents/Athena/index.html>.
- [9] Claire Le GALL, « Contribution to the study of fission products release from nuclear fuels in severe accident conditions: effect of the pO_2 on Cs, Mo and Ba speciation », Thèse de doctorat, Université de Grenoble ALPES, 2019.
- [10] A. Moy, « Contribution à la modélisation physique du dosage des actinides par microanalyse électronique », p. 217.
- [11] H. Kleykamp, « The chemical state of the fission products in oxide fuels », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 131, n° 2, p. 221-246, avr. 1985.
- [12] B. Baurens *et al.*, « 3D thermo-chemical-mechanical simulation of power ramps with ALCYONE fuel code », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 452, n° 1-3, p. 578-594, sept. 2014.
- [13] J.-M. Vidal, R. Eschbach, A. Launay, C. Binet, et J.-F. Thro, « Czesar5.3 : An industrial tool for nuclear fuel and waste characterization with associated qualification - 12067 », 2012.
- [14] « James Ziegler - SRIM & TRIM computer code ». Disponible sur: <http://www.srim.org/>.
- [15] N. N. Greenwood *et al.*, *Chemistry of the Elements*, p 75. Elsevier, 2012.
- [16] G. Kalita, K. Wakita, M. Takahashi, et M. Umeno, « Iodine doping in solid precursor-based CVD growth graphene film », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 39, p. 15209-15213, sept. 2011.
- [17] Metallinou, M. M., Nalbandian, L., Papatheodorou, G. N., Voigt, W., & Emons, H. H., « Thermal analysis and Raman spectroscopic measurements on the scandium iodide-cesium iodide system. *Inorganic Chemistry*, 30(22), 4260-4264. » 1991.
- [18] « 13597-64-3 CAS MSDS (CESIUM MOLYBDATE) Melting Point Boiling Point Density CAS Chemical Properties ». Disponible sur: <https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty>

- [19] C. Guéneau *et al.*, « A thermodynamic approach for advanced fuels of gas-cooled reactors », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 344, n° 1, p. 191-197, sept. 2005.
- [20] « The Rietveld Method, Edited by R.A. Young, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications ». 1993.
- [21] J. Rodríguez-Carvajal, « FullProf », *CEA/Saclay, France*, 2001.
- [22] « BM25 - SpLine - The Spanish CRG Beamline ». Disponible sur : <https://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM25>.
- [23] L. Laversenne et T. C. Hansen, « Études structurales in situ par diffraction de neutrons », *Reflets de la physique*, n° 44-45, p. 56-61, 2015.
- [24] « V.4. L'origine du contraste dans les images de microscopie à balayage en réflexion. |STEM@LPS ». Disponible sur : <https://www.stem.lps.u-psud.fr/la-microscopie-electronique>
- [25] « Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines — CultureSciences-Physique - Ressources scientifiques pour l'enseignement des sciences physiques ».
- [26] Y. Okada et Y. Tokumaru, « Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K », *Journal of Applied Physics*, vol. 56, n° 2, p. 314-320, juill. 1984.
- [27] P. Gravereau, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », 2011.

**CHAPITRE 3. ETUDE DU
COMPORTEMENT
THERMOCHIMIQUE DE Mo DANS
UO₂ EN FONCTION DE LA pO₂.**

Table des matières

CHAPITRE 3. ETUDE DU COMPORTEMENT THERMOCHIMIQUE DE Mo DANS UO₂ EN FONCTION DE LA pO₂.	85
3.1 Etude de la transition de MoO₂/Mo dans UO₂ en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène (pO₂)	87
3.1.1 Conditions expérimentales	87
3.1.2 Résultats.....	90
3.1.3 Analyse par combinaison linéaire.....	93
3.1.4 Discussion.....	94
3.2 Etude de la solubilité de Mo dans UO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène (pO₂)	95
3.2.1 Microsonde électronique (Electron Probe MicroAnalysis : EPMA).....	95
3.2.1.1 Analyse de la matrice	95
3.2.1.2 Analyse des précipités	98
3.2.2 Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)	100
3.2.2.1 Images ioniques.....	101
3.2.2.2 Mesures du Mo dans la matrice.....	101
3.2.2.2.1 Echantillons à 1 % m Mo	102
3.2.2.2.2 Echantillons à 0,1 % m Mo	103
3.2.2.3 Variation de la solubilité du Mo en fonction de la pO ₂	103
3.2.3 Discussion.....	105

Parmi l'ensemble des produits de fission, le molybdène joue un rôle bien particulier dans la chimie du combustible. Comme le molybdène peut exister sous plusieurs états d'oxydation différents (0, +4 et +6), son état chimique est un indicateur sensible du potentiel en oxygène du combustible UO_2 . A des taux de combustion élevés, où il existe une grande quantité de molybdène, il peut jouer un rôle de tampon du potentiel en oxygène [1]. Le comportement chimique du molybdène dépend du rapport initial O/U de l' UO_2 et de paramètres de fonctionnement tels que le taux de combustion et la température centrale dans le combustible. En effet, le potentiel oxygène du couple MoO_2/Mo est très proche du potentiel de $\text{UO}_{2,001}$. De plus, les données de la littérature concernant la solubilité du molybdène sont contradictoires : d'une part Kleykamp rapporte une solubilité de Mo dans UO_2 inférieure à 0,006 % at (0,002 % m) à 1900 °C [2] (les conditions d'atmosphères n'ont pas été précisées) ; d'autre part, une étude récente indique une solubilité beaucoup plus élevée, égale à 4 % at (1,6 % m) à 1200°C dans des conditions d'atmosphère réductrice (traitement thermique sous hydrogène) [3]. Ainsi, l'une des motivations de notre étude est de préciser la solubilité de Mo dans UO_2 sous plusieurs conditions de $p\text{O}_2$ différentes afin de tenter d'expliquer les données publiées contradictoires.

La première partie de ce chapitre concerne le comportement du Mo dans UO_2 dans une gamme de $p\text{O}_2$ proches du couple MoO_2/Mo . Il s'agit d'étudier l'évolution chimique et la cinétique de ce couple vis-à-vis de perturbations de l'atmosphère (changement de $p\text{O}_2$). Pour ce faire, une étude de la transition du $\text{MoO}_2 \rightleftharpoons \text{Mo}$ dans UO_2 en fonction de la $p\text{O}_2$ et de la température est réalisée par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS) *in situ* au synchrotron KARA (voir chapitre 2).

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la solubilité du molybdène dans UO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène ($p\text{O}_2$). Dans cet objectif, des analyses par EPMA et SIMS (voir chapitre 2) sont réalisées sur UO_2 dopé avec du molybdène, fritté à 1700 °C puis traité sous quatre $p\text{O}_2$ différentes.

Les informations recueillies permettent enfin de dégager des tendances, de relever des contradictions et des manques auxquels nous tenterons d'apporter des éléments de réponse.

3.1 ETUDE DE LA TRANSITION DE MoO_2/Mo DANS UO_2 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE ($p\text{O}_2$)

3.1.1 Conditions expérimentales

En fonctionnement nominal, la température à la périphérie de la pastille de combustible reste proche de celle du caloporteur et toujours quasiment stable ($\sim 500^\circ\text{C}$ [4]). En revanche, la température du centre augmente, avec un gradient thermique pouvant atteindre $520^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ en

transitoire de puissance [5]. En fonctionnement nominal, le profil de température varie entre le centre et la périphérie de la pastille comme le montre la **Figure 45**.

Dans cette étude, le comportement du couple MoO_2/Mo est exploré par XAS dans deux régions différentes de la pastille, pour des températures de 800°C et 1200°C , représentatives du fonctionnement du combustible.

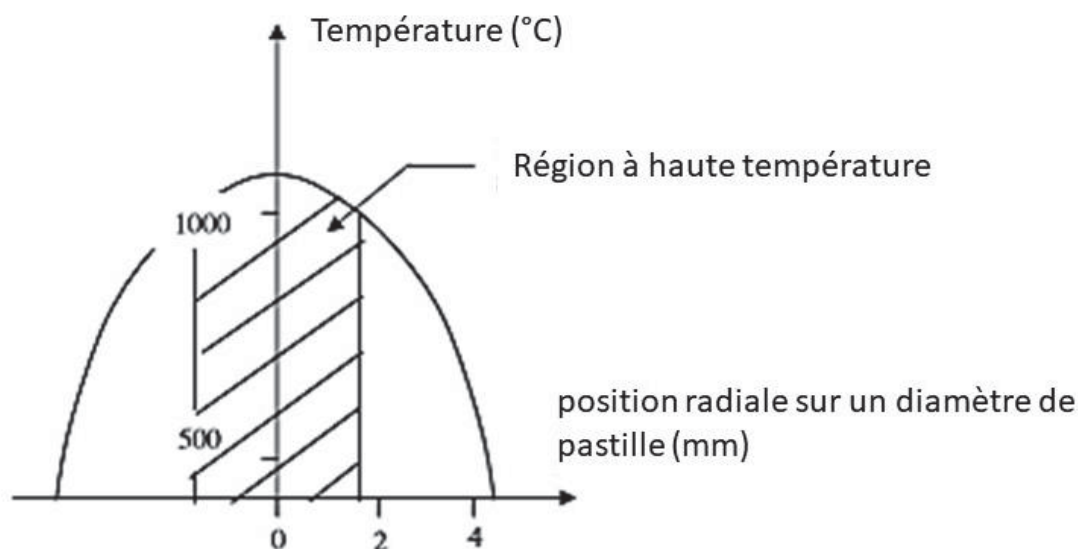


Figure 45 : Présentation schématique du profil de température dans une pastille de combustible pendant l'irradiation, dans des conditions de fonctionnement nominal dans un réacteur REP [6].

Pour chacune des températures, quatre $p\text{O}_2$ ont été choisies : deux oxydantes par rapport à l'équilibre MoO_2/Mo et deux autres réductrices par rapport à ce même équilibre. Les valeurs des $p\text{O}_2$ sont fixées et mesurées avec le système Gen'Air/Jok'Air décrit au **Chapitre 2**. Le positionnement de chacun des 8 points expérimentaux par rapport à l'équilibre MoO_2/Mo est présenté sur la **Figure 46**. Le mélange gazeux $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ a été utilisé pour atteindre les conditions réductrices et le mélange $\text{Ar}/2,5\% \text{H}_2$ pour atteindre les conditions oxydantes.

Les enregistrements ont été collectés en mode fluorescence au seuil K du molybdène (20 keV) sur la ligne INE de la source de lumière du KIT en Allemagne [7] (voir **Chapitre 2**). Pour cette gamme d'énergie, les monochromateurs les plus performants en termes de résolution et de flux sont le Si (111) et le Si (311). Pour un type de cristal donné, des indices (hkl) élevés donnent une meilleure résolution en énergie, mais un moindre flux. Pour nos mesures, le monochromateur utilisé est composé de cristaux Si (111). Nous avons choisi d'enregistrer trois scans de 75 min chacun, donc 225 min pour chaque point (T, $p\text{O}_2$). Les conditions de température, $p\text{O}_2$, durée et nombre de scans des enregistrements sont rassemblées dans le **Tableau 4**. La température a été contrôlée pendant les analyses (**Chapitre 2**).

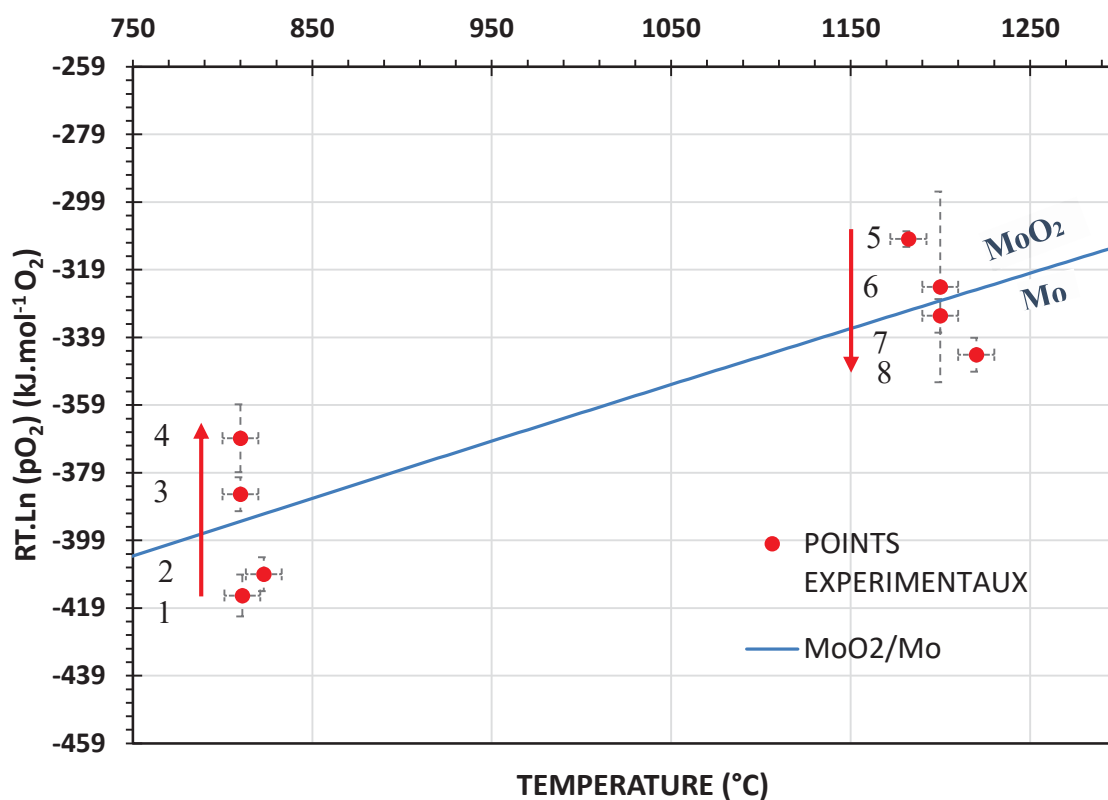


Figure 46 : Positionnements des points expérimentaux par rapport à l'équilibre MoO₂/Mo

Tableau 4 : Conditions expérimentales pendant l'enregistrement des spectres XANES au seuil K du Mo sur l'échantillon UO₂ contenant 1 % m Mo.

Points (cf. Fig.2)	Nb de scans /durée (min)	pO ₂ (atm)	RT.Ln(pO ₂) (kJ.mol ⁻¹ O ₂)	T (°C)	Durée totale (heure)
1	3/75	2,04 x 10 ⁻²⁰	-415,291	810	15
2		3,40 x 10 ⁻²⁰	-409,023	820	
3		2,40 x 10 ⁻¹⁹	-385,367	810	
4		1,70 x 10 ⁻¹⁸	-368,794	810	
5		3,70 x 10 ⁻¹¹	-324,045	1200	15
6		8,17 x 10 ⁻¹²	-309,919	1180	
7		2,40 x 10 ⁻¹²	-332,624	1200	
8		2,04 x 10 ⁻²⁰	-344,120	1220	

3.1.2 Résultats

Nous avons ensuite utilisé le XANES pour obtenir des informations sur les degrés d'oxydation du molybdène [8] et ainsi suivre la transition MoO_2/Mo en fonction de la $p\text{O}_2$ et de la température. Pour tous les échantillons, nous avons utilisé la même méthode de traitements des spectres avec le logiciel ATHENA [9]. Tout d'abord, nous avons choisi l'énergie du seuil d'absorption E_0 au point d'inflexion. Ensuite, nous avons soustrait le pré-seuil à l'aide de l'extrapolation linéaire et moyenné les trois scans de chaque échantillon. Enfin nous avons normalisé le signal par rapport au saut au seuil.

Il est nécessaire de comparer les énergies trouvées avec celles des étalons pour les deux différents degrés d'oxydation du molybdène : Mo (Mo^0) et MoO_2 (Mo^{+4}).

La **Figure 47** représente les spectres XANES de ces composés étalons, obtenus au seuil K, en mode transmission. Nous pouvons constater que la position du seuil se décale vers les énergies plus élevées quand le degré d'oxydation augmente. Nous voyons donc que la structure des seuils K du molybdène va nous permettre une étude qualitative du degré d'oxydation du molybdène.

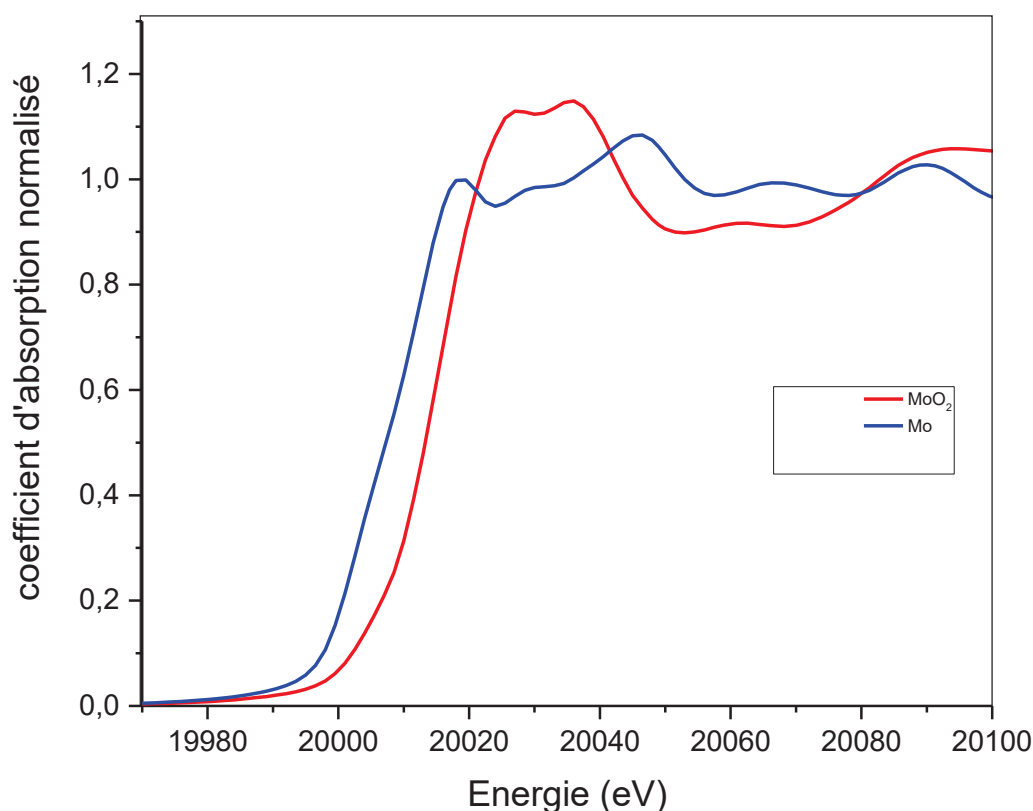


Figure 47 : Spectres XANES expérimentaux des étalons UO_2 dopé 1 % m Mo, à 810°C , en fonction de la $p\text{O}_2$ au bord K du Mo sur la ligne de lumière INE (KARA).

Les spectres obtenus sont comparés à ceux des étalons. Le **Tableau 5** donne la position en énergie de chaque point et des références.

Tableau 5 : Position E_0 (moyenne de 3 acquisitions) au seuil K du Mo de l'échantillon UO_2 dopé 1 % m Mo traité en fonction de la température et de la pO_2 ainsi que des échantillons de référence.

Point d'analyse (cf. Figure 46)	Energie du seuil au point d'inflexion (eV)
Mo référence	20006,8
MoO ₂ référence	20014,7
Point 1	20006,8
Point 2	20006,8
Point 3	20007,5
Point 4	20009,0
Point 5	20011,5
Point 6	20010,1
Point 7	20009,9
Point 8	20008,5

Les résultats sont présentés sur les **Figure 48** et **Figure 49** respectivement pour les deux températures 800°C et 1200°C. Le **Tableau 5** et la **Figure 48** montrent une comparaison de la moyenne de chaque point analysé à 800°C avec les deux références Mo et MoO₂. Nous pouvons déduire de ces observations que le molybdène présent dans nos échantillons est sous la forme métallique pour les points 1 et 2. En outre, une légère augmentation du seuil d'énergie est détectée pour les points 3 et 4 (non visible sur les figures, mais observable dans le **Tableau 5**), ce qui indique une oxydation ou un début d'oxydation de Mo. Le temps d'analyse (~ 7h30) a donc été insuffisant pour oxyder totalement Mo en MoO₂.

Les spectres XANES enregistrés à 1200°C sont différents (voir Figure 49). Notamment, une évolution du seuil d'énergie d'absorption est observée selon la pO_2 imposée. Ainsi, le point 5 traité sous la pO_2 la plus oxydante parmi les 4 points à 1200°C, présente le seuil d'énergie le plus élevé, proche de celui de MoO₂. Ensuite, en diminuant la pO_2 progressivement du point 6 au point 8, une diminution simultanée du seuil d'énergie est observée vers celui du Mo métallique (**Figure 48** et **Tableau 5**). Donc, à cette température, l'état chimique du molybdène varie en fonction de la pO_2 à laquelle il est soumis.

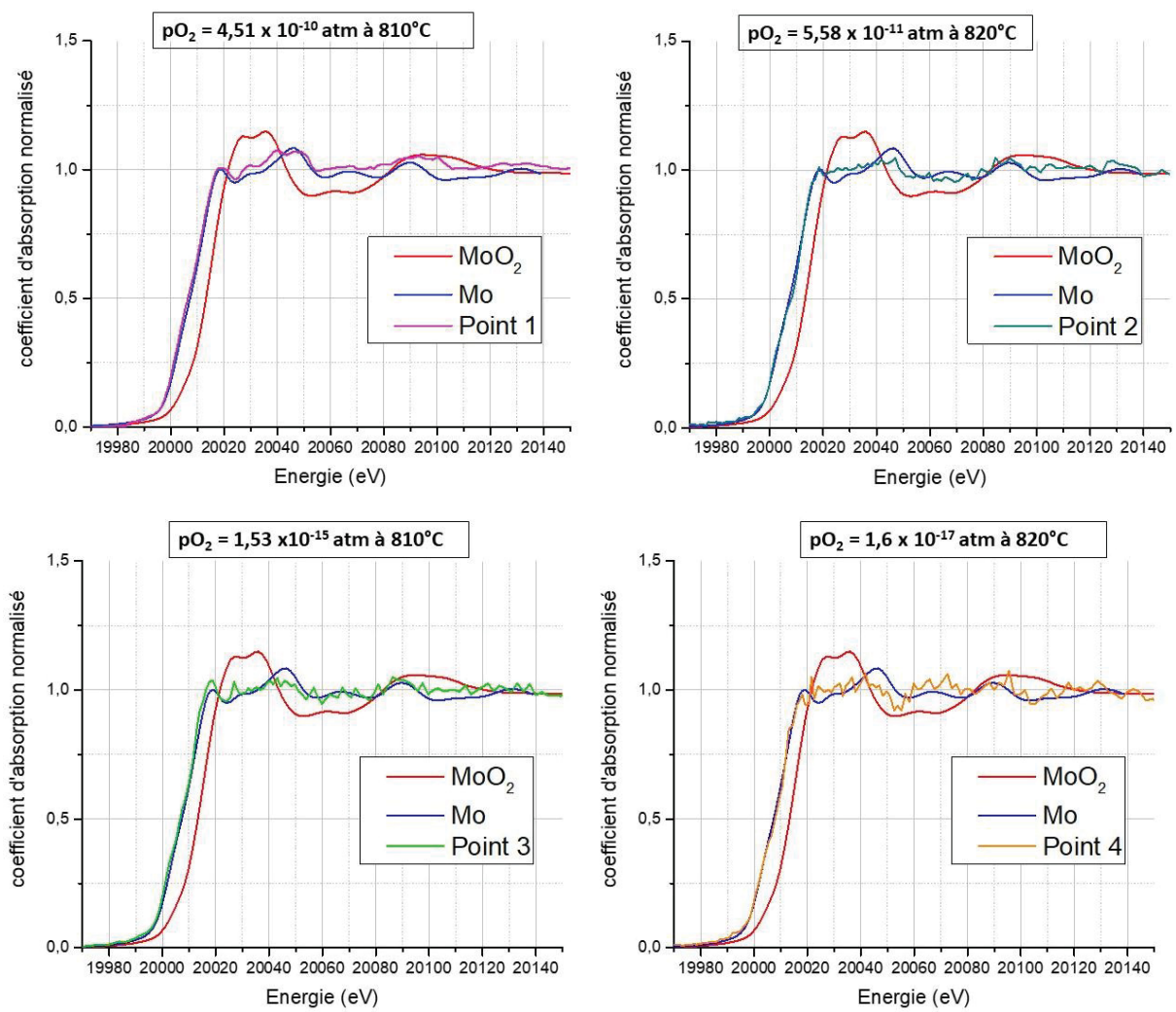


Figure 48 : Spectres XANES expérimentaux des échantillons UO₂ dopé 1 % m Mo à 800°C en fonction de la pO₂ au bord K du Mo sur la ligne de lumière INE (KIT).

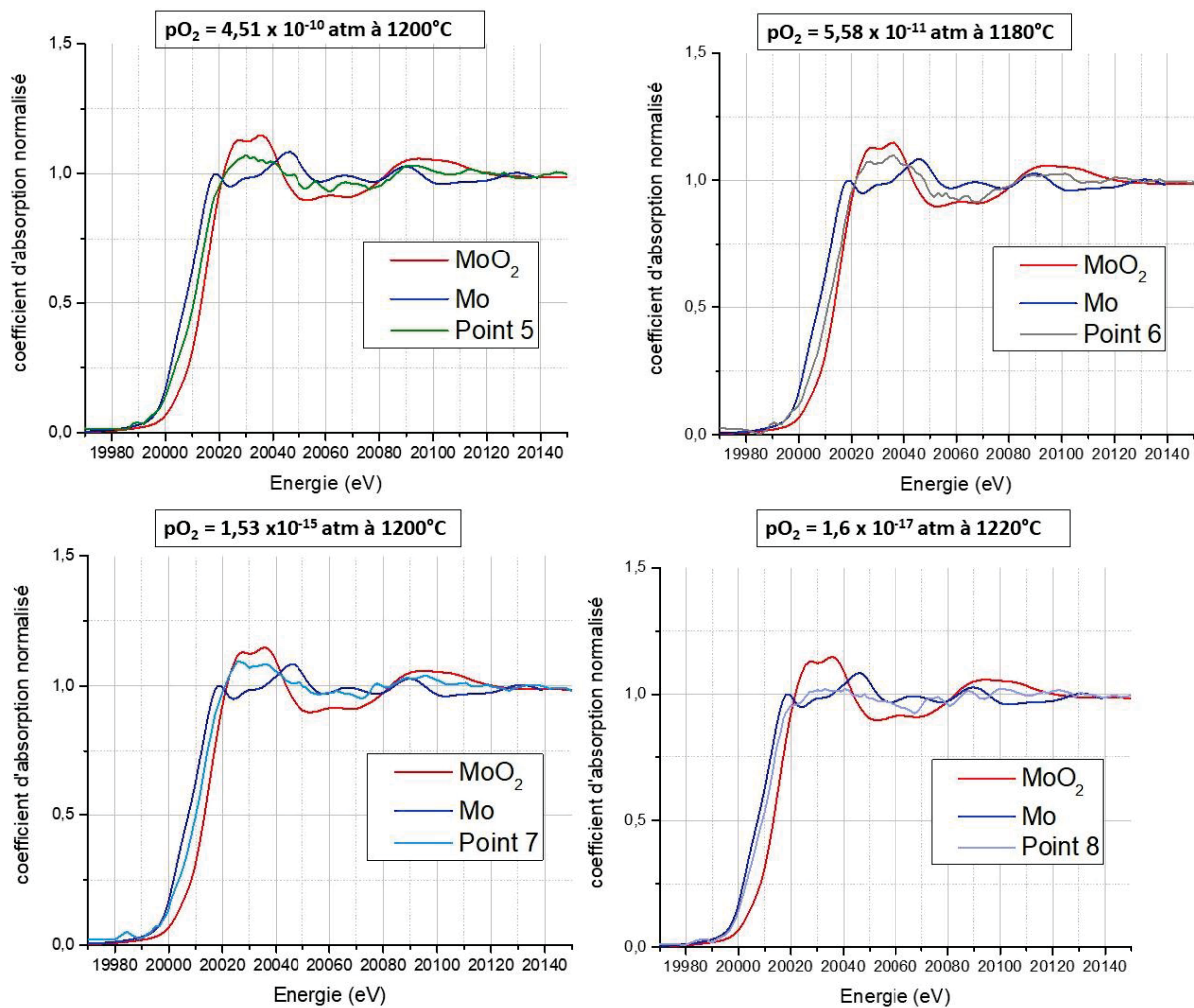


Figure 49 : Spectres XANES expérimentaux des échantillons UO_2 dopé 1 % m Mo à 1200°C en fonction de la $p\text{O}_2$ au bord K du Mo sur la ligne de lumière INE (KIT).

3.1.3 Analyse par combinaison linéaire

Pour interpréter ces évolutions de manière plus quantitative, un ajustement par combinaison linéaire (LCF : linear combination fitting) de ces données a été entrepris. Le prérequis est que les données qui régissent le coefficient d'absorption des rayons X varient de manière linéaire. Sous cette hypothèse, le coefficient d'absorption total peut être écrit comme une somme de termes pour toutes les espèces de l'échantillon, de la forme :

$$\mu_{\text{échantillon}} = \sum X_i \cdot \mu_i \quad (22)$$

Où : X_i est la fraction massique de l'espèce présente dans l'échantillon
 μ_i sont les spectres XANES des références (dans notre cas Mo et MoO_2)

Les LCF présentés dans cette thèse ont été réalisées en utilisant le logiciel ATHENA.

Les résultats obtenus pour chaque point sont présentés dans les **Annexes 4-12**. L'histogramme présenté sur la **Figure 50** résume ces ajustements de combinaison linéaire. Il présente la distribution des phases du Mo présentes dans chaque l'échantillon à chaque pO₂ et aux deux températures, ainsi que l'erreur d'ajustement. Cet histogramme permet de visualiser la transition entre Mo et MoO₂, très lente à 800°C comparée à celle observée à 1200°C qui est beaucoup plus rapide, comme cela est attendu. Il faut toutefois noter que le premier échantillon traité à 1200°C (point 5) n'est pas uniquement constitué MoO₂, ce qui montre que l'état d'équilibre n'est pas encore atteint au bout de 225 min. La cinétique de mise à l'équilibre de ce type d'échantillon solide apparaît donc comme relativement lente.

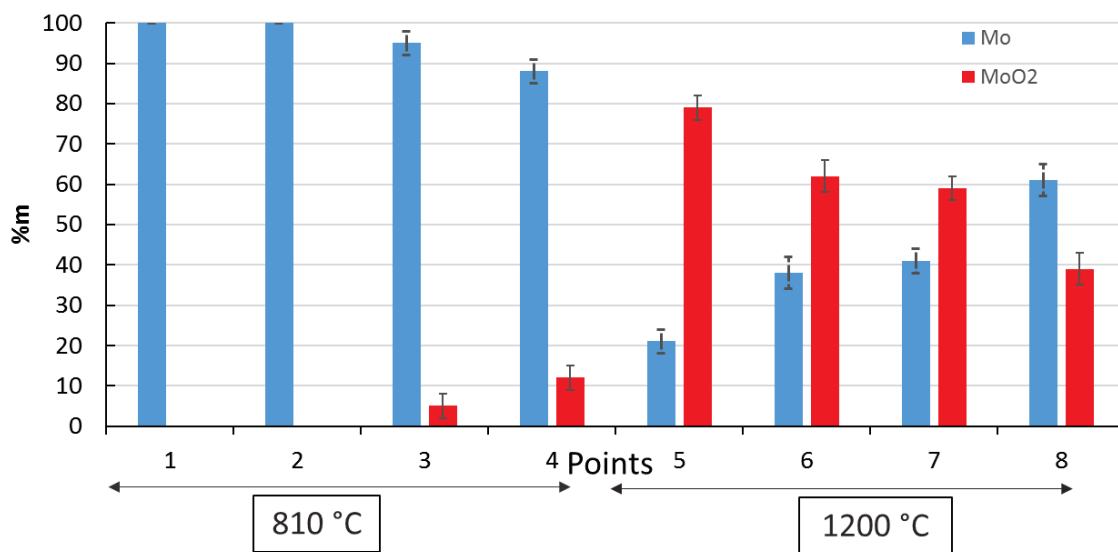


Figure 50 : Histogramme des résultats des combinaisons linéaires des 8 points.

3.1.4 Discussion

La transition de Mo \rightleftharpoons MoO₂ a été déjà étudiée dans la littérature par [10], [11]. En revanche cela n'a pas été considéré au sein d'une céramique frittée. Il s'agissait donc pour nous i) de valider les conditions de cette transition dans les conditions de pO₂ proches de celles de l'équilibre MoO₂/Mo et ii) de confirmer l'absence d'effets de UO₂ sur ces réactions d'oxydo-réduction (absence de formation d'oxyde ternaire UMo_xO_y par exemple pouvant influencer sur la cinétique de transformation).

- Les analyses à 800°C ont montré une cinétique de transition très lente pour le couple MoO₂/Mo : une durée de 7 heures et 30 minutes n'a pas été suffisante pour oxyder le Mo métallique présent initialement dans UO₂ (point 3 jusqu'à point 4). Seul un début d'oxydation est observé. Cette température de 800 °C est proche de celle de la périphérie des pastilles (en fonctionnement nominal). En revanche, à 1200°C, une cinétique beaucoup plus rapide est observée : une durée de 7 heures et 30 minutes a été suffisante pour réduire 50 % m de MoO₂ en Mo. Par conséquent, le couple MoO₂/Mo est actif à T > 800°C.

- Pour le diagramme de phase de U-Mo-O, nous avons confirmé l'absence totale des oxydes ternaires stables ou métastables de type UMo_xO_y dans nos conditions expérimentales [3].

Nous pouvons donc conclure que les réactions d'oxydation du molybdène sont toujours thermodynamiquement possibles, quelles que soient les conditions de température mais avec une cinétique lente à 800°C. Le taux d'oxydation croît avec la température.

Les travaux consignés en référence [11] rapportent un accroissement du taux d'oxydation du Mo avec la température, jusqu'à une valeur caractéristique ne dépendant que du matériau et de la pression. Au-delà de cette valeur seuil, une augmentation de la température n'a que des effets mineurs sur les vitesses d'oxydation. Cet effet suggère que les taux d'oxydation du molybdène à température élevée sont alors déterminés par la diffusion gazeuse de l'oxygène dans l'atmosphère environnant les produits gazeux de la réaction. D'après nos résultats, cette température caractéristique serait supérieure à 1200°C.

3.2 ETUDE DE LA SOLUBILITE DE MO DANS UO_2 EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE (pO_2)

3.2.1 Microsonde électronique (Electron Probe MicroAnalysis : EPMA)

Nous rappelons que la fabrication des échantillons utilisés pour les analyses EPMA et SIMS est décrite en détail dans le **chapitre 2 (partie 2.2.3)**. Le **Tableau 6** résume les caractéristiques de ces échantillons.

Tableau 6 : Caractéristiques des échantillons utilisés pour les analyses SIMS et microsonde.

pO₂ de traitement à 1100 °C (atm	Quart de disque UO₂ + 0,1 % m Mo	Quart de disque UO₂ + 1 % m Mo
4,50 x 10 ⁻¹⁰	X	X
5,68 x 10 ⁻¹¹	X	X
1,53 x 10 ⁻¹⁶	X	X
1,60 x 10 ⁻¹⁷	X	X

3.2.1.1 *Analyse de la matrice*

L'EPMA est généralement présenté comme une technique d'analyse "globale", étant donné que la profondeur typique de l'analyse est d'environ 1 μm (**Chapitre 2**). Cette technique a été utilisée ici pour essayer de déterminer la teneur du molybdène en solution solide dans la matrice UO_2 en fonction des conditions de pO_2 et de traitement thermique. L'instrument utilisé, situé

au laboratoire DEC/SA3E/LCPC au CEA/Cadarache, est de marque CAMECA type SX 100, équipé de quatre spectromètres. Les éléments U et Mo ont été mesurés sur un cristal PET (PentaEryThritol $C_5H_{12}O$) et l'élément O sur un cristal (L PC1(W/Si) (pour le molybdène on a utilisé deux spectromètres). De plus, les conditions opératoires sont choisies pour mesurer précisément l'élément Mo. La tension d'accélération du faisceau incident est de 20 kV et l'intensité du courant de la sonde est égale à 200 nA.

Un spectre WDS a été enregistré dans les deux échantillons préparés avec les concentrations 0,1 et 1 % m Mo en s'intéressant aux éléments suivants, O (raie $K\alpha$), U (raie $M\alpha$) et Mo (raie $L\alpha$) dans un champ d'environ $120 \mu m \times 120 \mu m$ (512×512 pixels en balayage) sur une zone de la matrice contenant un gros précipité. Deux exemples de spectres obtenus dans la matrice et dans un précipité sur l'échantillons UO_2 dopé 1 % m Mo et traité à $pO_2 = 4,68 \times 10^{-11}$ atm à $1100^\circ C$ sont montrés respectivement sur les **Figure 51** et **Figure 52**. Ces résultats nous permettent de visualiser :

- la présence des pics de U et O mais l'absence des pics Mo dans la matrice (**Figure 51**),
- la présence des pics de Mo et O mais l'absence des pics U dans les précipités des échantillons traités à $4,68 \times 10^{-10}$ atm, ce qui montre que les précipités sont sous forme d'oxyde de Mo (MoO_x) (**Figure 52**). Les mêmes résultats ont été obtenus sur les échantillons traités à $4,51 \times 10^{-10}$ atm.

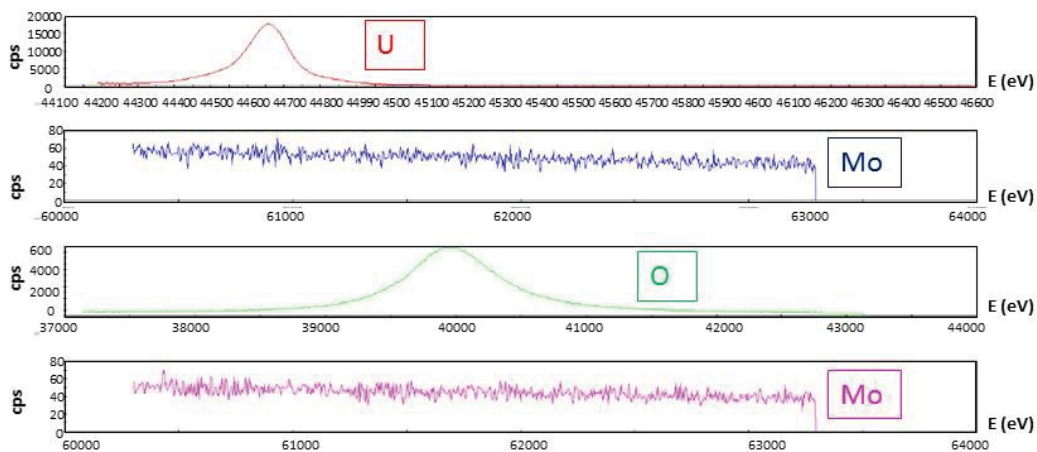


Figure 51 : Spectre WDS des raies $M\alpha$ de l'uranium, $K\alpha$ de l'oxygène et $L\alpha$ du molybdène mesurés à 20 kV dans la matrice sur un échantillon UO_2 dopé 1 % m traité sous $pO_2 = 4,68 \times 10^{-11}$ atm à $1100^\circ C$.

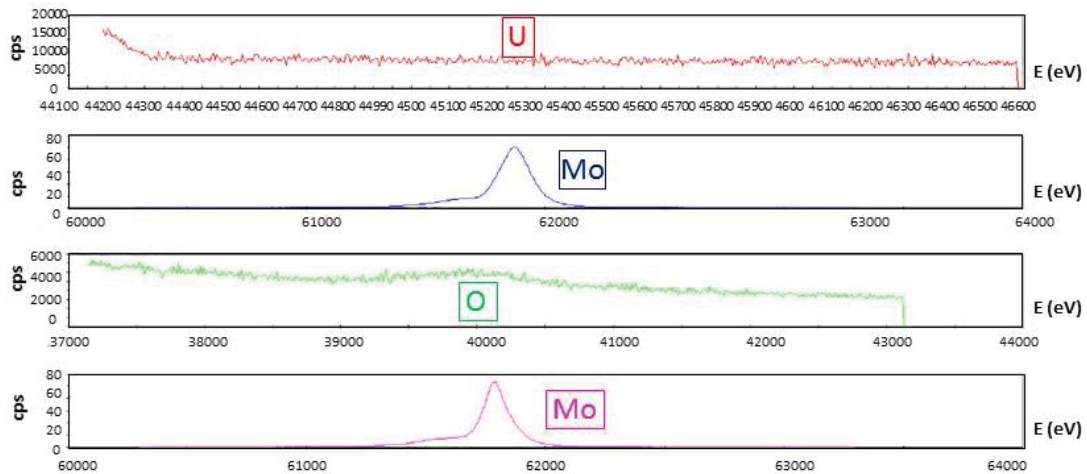


Figure 52 : Spectres WDS des raies Ma de l'uranium, Ka de l'oxygène et La du molybdène, mesurées à 20 kV dans une précipité sur un échantillon UO_2 dopé 1 % m traité sous $pO_2 = 4,68 \times 10^{-11}$ atm à $1100^\circ C$.

De plus, les images électroniques qui ont été réalisées, nous ont permis de visualiser des précipités contenant deux niveaux de gris différents dans les échantillons contenant 0,1 et 1 % m de Mo et ayant subi les traitements thermiques sous $pO_2 = 4,51 \times 10^{-10}$ et $5,58 \times 10^{-11}$ atm. Cela traduit la présence de deux oxydes de Mo de formes chimiques différentes. Un exemple est montré sur la **Figure 53**. Comme déjà évoqué dans le **chapitre 2** (§ 2.2.3.), pendant la fabrication seule du molybdène métallique a été ajouté à la poudre UO_2 . De plus, l'objectif des traitements thermiques aux pO_2 oxydantes était de convertir complètement Mo en MoO_2 . Or, le contraste de couleur (deux niveaux de gris dans les précipités) observé sur les images électroniques (**Figure 53**) indique la présence de deux compositions chimiques différentes dans les précipités. Or, le diagramme de phase U-Mo-O [12] et les résultats XAS présentés dans la partie précédente confirment la stabilité de Mo et MoO_2 dans nos conditions. Il apparaît donc que le temps de traitement (2 h) à cette température pour les pO_2 élevées n'était pas suffisant pour convertir complètement Mo en MoO_2 . De ce fait, pour les pO_2 oxydantes, nous observons un mélange de Mo et MoO_2 .

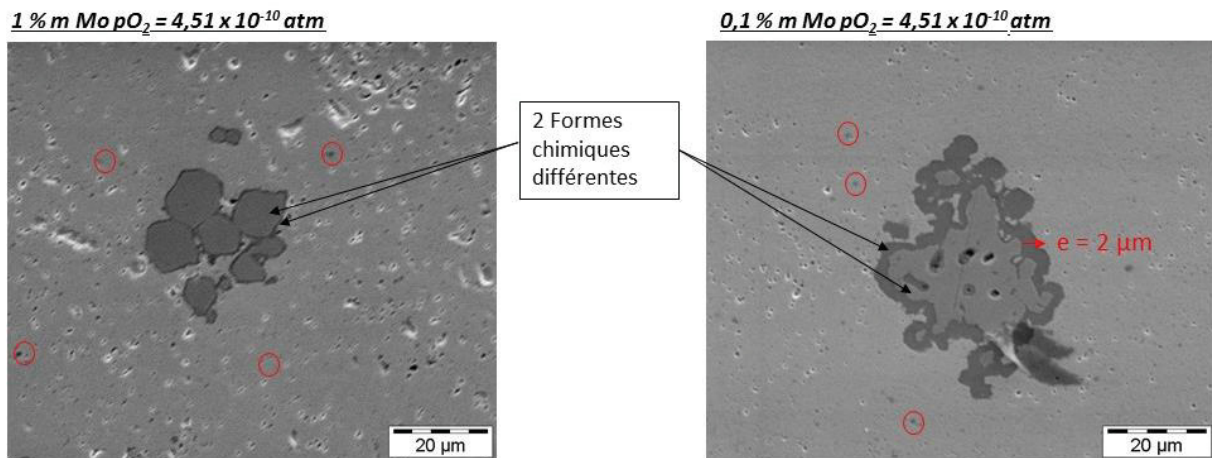


Figure 53 : Micrographies obtenues en microsonde des échantillons avec 1 % m et 0,1 % m Mo.

3.2.1.2 Analyse des précipités

Des profils quantitatifs radiaux d'une longueur de quelques dizaines de microns (avec un pas de 2 μm), ont été réalisés sur chacune des cartographies sur les éléments suivants, O (raie $K\alpha$), U (raie $M\alpha$) et Mo (raie $L\alpha$). Les profils traversent la matrice ainsi qu'un amas de Mo et ils sont présentés sur les **Figure 54** et **Figure 55**, pour les échantillons dopés avec 1 et 0,1 % m Mo respectivement.

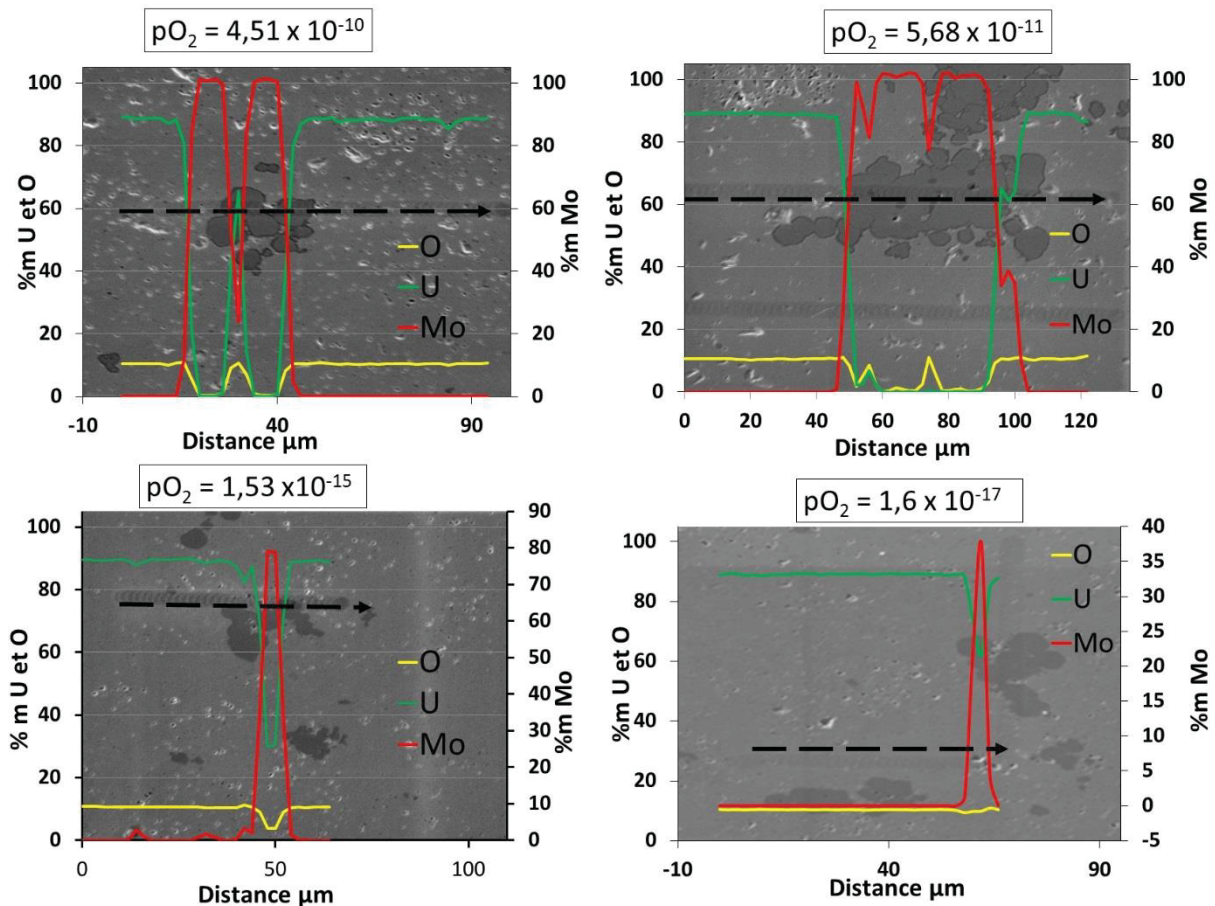


Figure 54 : Profils quantitatifs enregistrés à la microsonde pour les échantillons UO_2 dopés avec 1 % m Mo. Les $p\text{O}_2$ sont exprimées en atm.

D'après les profils enregistrés, on remarque :

- une absence de signal du molybdène dans la matrice de tous les échantillons,
- une présence de précipités riches en Mo de taille variant entre 1 et 30 μm . Leur répartition est homogène dans tous les échantillons recuits,
- une variation des concentrations en molybdène et oxygène dans les précipités (ce qui confirme la présence des deux formes chimique différentes de Mo).

Le Mo ayant été introduit initialement sous forme métallique à la fabrication, une évolution de la nature du Mo non soluble dans la matrice (précipité) est bien observée selon les conditions oxydo-réductrices imposées au cours du traitement thermique, en particulier en conditions oxydantes. Pour les précipités de tous les échantillons, nous observons sur les profils enregistrés la présence du Mo métallique pour les $p\text{O}_2$ réductrices ($1,53 \times 10^{-15}$ et $1,6 \times 10^{-17}$ atm) et un

mélange de Mo métallique et d'oxyde de Mo (MoO_2) pour les $p\text{O}_2$ oxydantes ($4,51 \times 10^{-10}$ et $5,68 \times 10^{-11}$ atm).

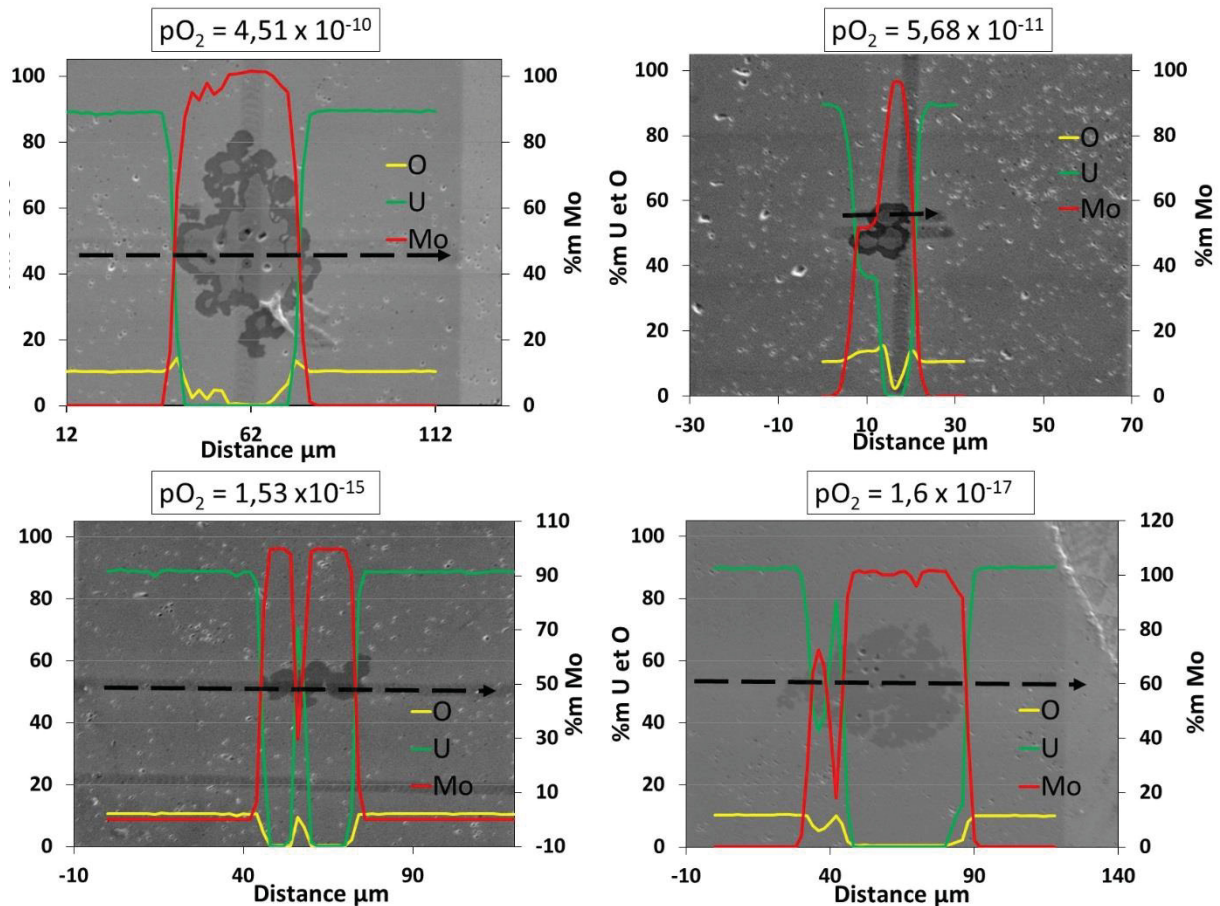


Figure 55 : Profils quantitatifs enregistrés à la microsonde pour les échantillons UO_2 dopés avec 0,1 % m Mo. Les $p\text{O}_2$ sont exprimées en atm.

En conclusion, les analyses par microsonde nous ont permis de visualiser la répartition des précipités dans les échantillons, d'en déterminer la taille (entre 1 et $30 \mu\text{m}$) et de mettre en évidence les deux formes chimiques de Mo dans les précipités traités à des $p\text{O}_2$ élevées.

Par ailleurs, suite à nos observations, nous proposons le mécanisme suivant pour la transformation de Mo en MoO_2 , illustré sur la **Figure 56**. Elle est basée sur l'hétérogénéité de la poudre de départ qui contient des agglomérats de Mo (d'une taille d'environ $10 \mu\text{m}$) répartis dans la poudre d' UO_2 . Lors du chauffage du mélange compacté, la surface externe des particules de Mo commence à réagir avec l'oxygène introduit pendant le traitement à $p\text{O}_2$ oxydantes. Les produits de réaction se développent à partir de la surface extérieure des particules de Mo. Mo se transforme en MoO_2 sans formation de produits intermédiaires (sachant que les composés $(\text{UMo})\text{O}_x$ ne sont pas stables dans les conditions des $p\text{O}_2$ de cette étude [12]). Durant les deux premières heures, une couche de MoO_2 se forme autour des précipités de Mo. Ensuite, l'oxydation du Mo se poursuit par diffusion d'atomes d'oxygène de l'atmosphère au travers de la couche d'oxyde, MoO_2 . La couche MoO_2 est donc perméable à l'oxygène. Si la particule de

Mo d'origine est petite, elle peut être intégralement oxydée pendant la durée du traitement thermique (2 h). Alors que pour les précipités de plus grande taille, la réaction d'oxydation n'a pas eu le temps de s'étendre à la totalité du précipité.

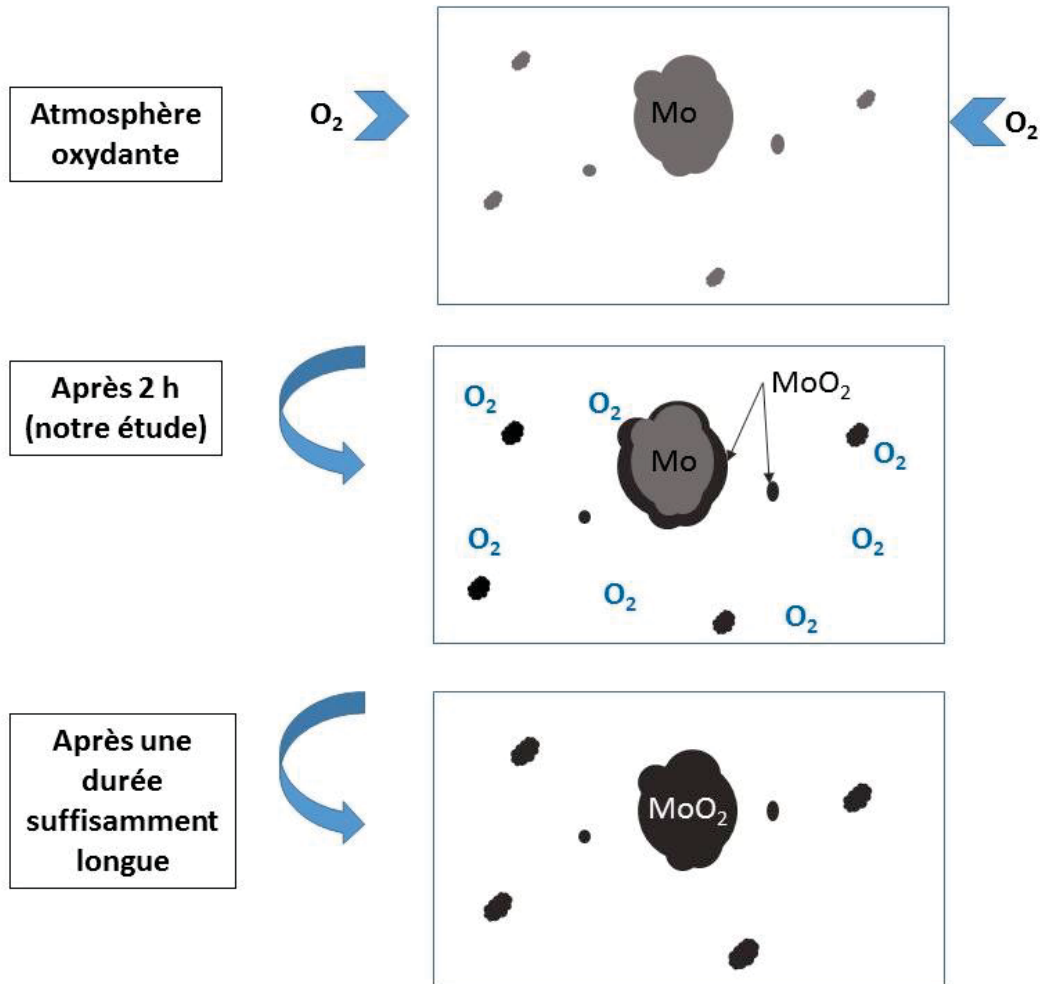


Figure 56 Présentation schématique du phénomène d'oxydation de Mo en MoO₂ dans UO₂

3.2.2 Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

L'absence de signal du Mo lors des analyses de la matrice en microsonde électronique confirme le fait que la solubilité du Mo est très faible. Compte tenu des performances de mesure de l'EPMA, la limite de solubilité de Mo dans UO₂ apparaît inférieure à 0,1 % m dans les conditions expérimentales de T et pO₂ explorées.

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS), dont la limite de détection n'est que de quelques ppm seulement, pourrait donc se révéler tout à fait adaptée à l'observation de très faibles quantités de Mo pouvant être présentes dans la matrice UO₂. Les analyses SIMS ont été faites au sein du laboratoire DEC/SA3E/LCPC au CEA/Cadarache, avec un SIMS de type IMS 6f-R de la société CAMECA. Les mesures ont été effectuées en utilisant un bombardement

primaire d'ions O_2^+ . Les tensions d'accélération des ions primaires et d'extraction des ions secondaires sont de 15 et 5 keV, respectivement. Etant donné que le pourcentage de Mo dans UO_2 est très faible ($\leq 1\%$), une intensité de courant de 50 nA a été choisie afin que le signal de Mo soit mesurable et que les valeurs obtenues puissent être exploitées.

3.2.2.1 Images ioniques

Des images ioniques ont été acquises en mode positif et en mode négatif (**Chapitre 2**). La **Figure 57** présente un exemple des images des isotopes ^{238}U , $^{16}O_3$, ^{16}O et ^{98}Mo prises sur l'échantillon à 1 % m de Mo traité sous $pO_2 = 4,51 \times 10^{-10}$ atm. Ces images montrent bien une variation de l'intensité associée au Mo ainsi que celle de O dans les précipités, en cohérence avec les deux formes chimiques différentes visualisées précédemment à la microsonde électronique. De plus, l'uranium est absent dans le précipité, confirmant ainsi la non formation d'un oxyde ternaire U-O-Mo. Enfin, l'absence du Mo en quantité significative dans la matrice peut être relevée. Par conséquent, pour les analyses suivantes nous avons sélectionné des points d'analyse dans les régions exemptes de précipités de Mo, pour analyser uniquement le molybdène dans la matrice.

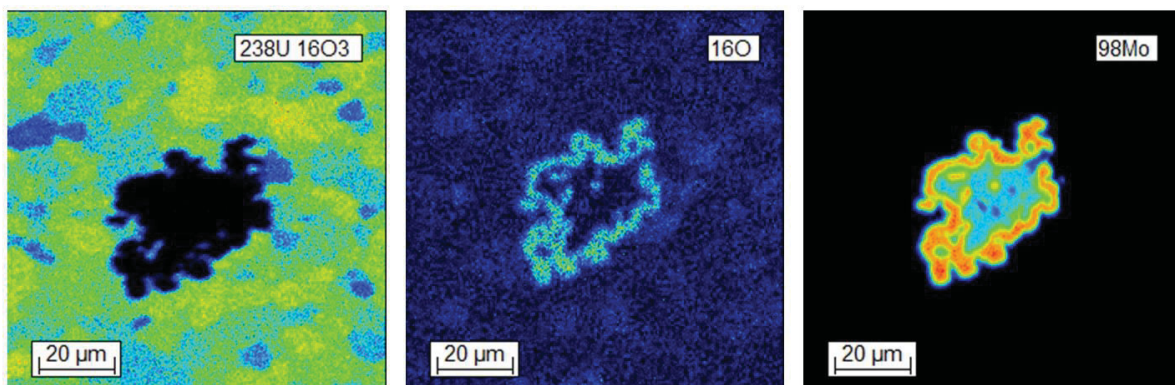


Figure 57 : Images ioniques correspondant aux isotopes ^{238}U , $^{16}O_3$, ^{16}O et ^{98}Mo (mode d'ionisation positif). Les zones noires correspondent aux régions de l'échantillon pauvres en isotope mesuré alors que les zones colorées sont riches en cet isotope (l'échelle de couleur va du bleu pour les intensités les plus faibles au rouge pour les plus fortes intensités).

Taille des images : $120 \times 120 \mu m^2$.

3.2.2.2 Mesures du Mo dans la matrice

Pour chaque échantillon, des cartographies de $50 \times 50 \mu m^2$ ont été réalisées dans un premier temps pour essayer de sélectionner des zones exemptes de précipités apparents de Mo. Dans ces régions, entre trois et neuf points ont été analysés pour chaque échantillon, avec des temps de comptage de 2 s pour ^{98}Mo et 1 s pour ^{238}U par cycle de mesure et un total de 50 cycles par point. Dans ces conditions de mesure, le diamètre de sonde en mode focalisé peut être estimé aux environs d'une vingtaine de microns. Il est important de préciser enfin qu'en l'absence d'un matériau de référence, les résultats obtenus par SIMS n'ont pas pu être exploités quantitativement. La normalisation des intensités mesurées pour ^{98}Mo par rapport à celles de

^{238}U (élément majeur de la matrice) permet cependant de tirer des informations quant à l'évolution relative de la concentration en Mo, en fonction des conditions de traitement préalable.

3.2.2.2.1 Echantillons à 1 % m Mo

La Figure 58 montre l'évolution du rapport $^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$ pour différents points pris dans les échantillons à forte concentration en Mo (1 % m) et sous différentes $p\text{O}_2$.

Nous constatons que les valeurs de ce rapport diminuent avec la $p\text{O}_2$. De plus, nous remarquons une grande disparité des valeurs entre les différents points analysés pour les quatre échantillons mais aussi au sein d'un même échantillon. Ainsi, une dispersion importante des valeurs de $^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$, est plus particulièrement observée pour l'échantillon traité sous $p\text{O}_2 = 5,58 \times 10^{-11}$ atm, avec l'existence de deux familles de valeurs et un écart qui peut aller jusqu'à un facteur 100 ($\sim 3 \times 10^{-4}$ et $\sim 5 \times 10^{-6}$). Ces différentes observations nous amènent à proposer la conclusion suivante : le faisceau primaire employé au SIMS n'est pas suffisamment fin pour que les mesures ne concernent que la matrice dans ces échantillons dopés avec 1 % m Mo. Ils contiennent effectivement des précipités de Mo de grande taille (30 μm) mais aussi certainement de nombreux microprécipités (d'une taille inférieure à 1 μm). De ce fait, les valeurs les plus faibles du rapport $^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$ représenteraient alors la concentration du molybdène réellement présent dans la matrice UO_2 du combustible.

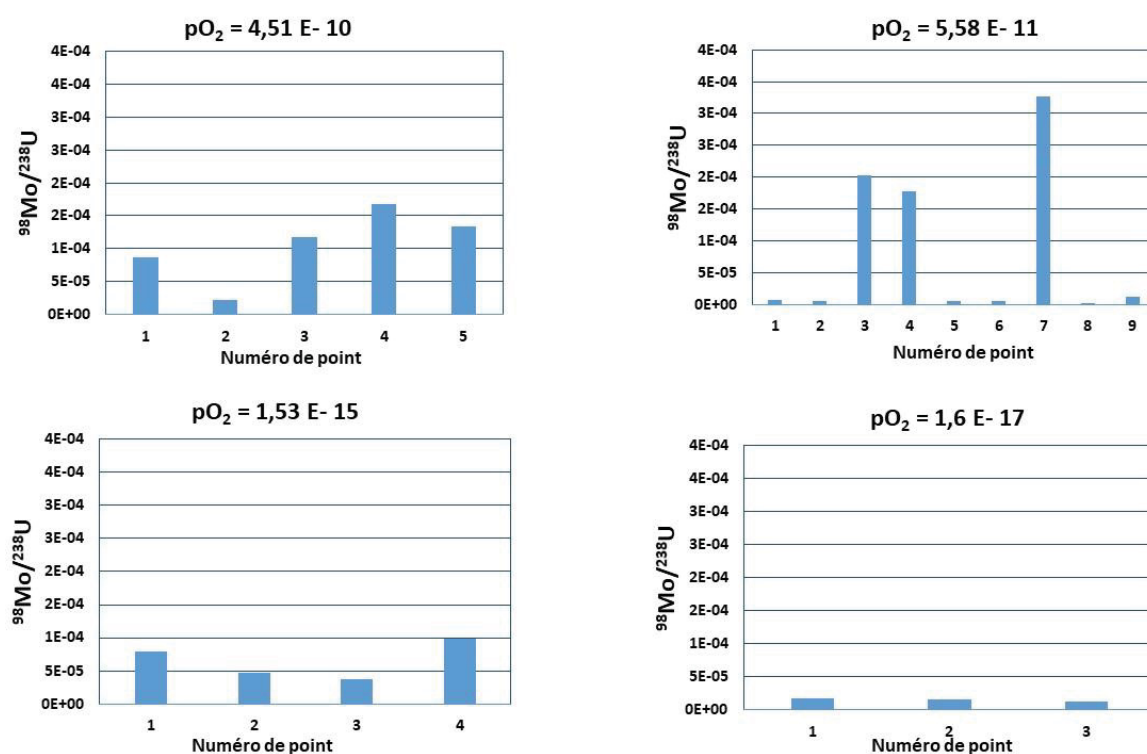


Figure 58 : Histogrammes représentant les rapports $^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$ en fonction de la $p\text{O}_2$ dans les échantillons UO_2 dopés à 1 %m de Mo. Les $p\text{O}_2$ sont exprimées en atm.

3.2.2.2 Echantillons à 0,1 % m Mo

Considérons maintenant l'évolution du rapport $^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$ dans les échantillons contenant 0,1 % m de Mo en fonction de la pression partielle d'oxygène (**Figure 59**). Les valeurs trouvées dans ces analyses semblent globalement moins dispersées (variation entre 1×10^{-6} et 1×10^{-5}) que dans le cas précédent. Par ailleurs, les valeurs mesurées pour l'ensemble des échantillons dopés 0,1 % m Mo sont globalement plus faibles que celles de UO_2 dopé avec 1% m Mo. Enfin, les valeurs du rapport diminuent également avec la $p\text{O}_2$, en cohérence avec les résultats trouvés pour les échantillons dopé 1 % m Mo. La plus faible concentration en Mo dans les échantillons à 0,1 % m doit se traduire par une faible concentration en micro-précipités et donc par des mesures de la matrice uniquement.

Par conséquent, les valeurs mesurées sur les échantillons dopés à 0,1 % m Mo peuvent donc être considérées comme plus représentatives de la teneur en molybdène de la matrice et donc être utilisées pour définir la limite de solubilité.

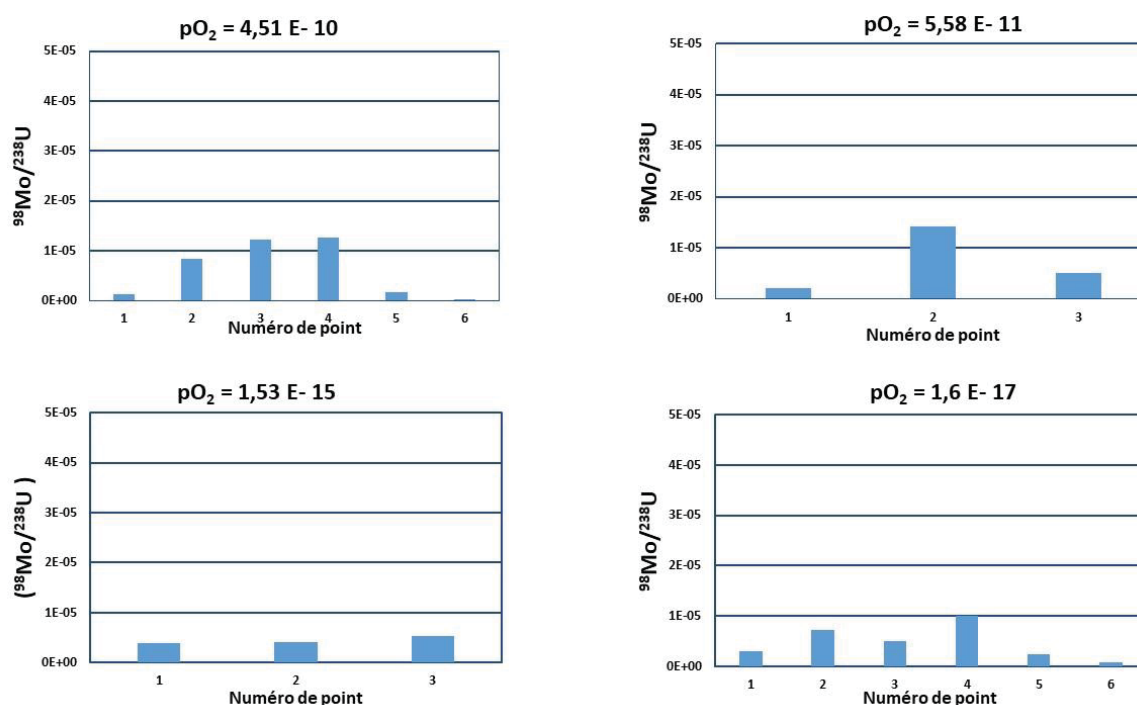


Figure 59 : Histogrammes représentant le rapport $^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$ en fonction de la $p\text{O}_2$ dans les échantillons UO_2 dopés à 0,1 % m de Mo. Les $p\text{O}_2$ sont exprimées en atm.

3.2.2.3 Variation de la solubilité du Mo en fonction de la $p\text{O}_2$

Bien que les valeurs du rapport $^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$ ne puissent pas être directement converties en valeurs de concentrations en Mo (absence d'étalon), il est néanmoins possible de s'appuyer sur la variation des rapports isotopiques mesurés ici pour étudier l'évolution de la spéciation du Mo en fonction des conditions expérimentales.

Dans cette perspective, il convient de sélectionner les points pour lesquels les valeurs mesurées sont susceptibles de représenter au mieux la composition de la matrice, c'est-à-dire sans être affectées par la présence de phases précipitées riches en Mo. Pour ce faire, nous avons

uniquement sélectionné les rapports $^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$ obtenus pour le point pour lequel ces valeurs sont les plus faibles pour chaque échantillon. Il ressort que ces valeurs sont effectivement très basses, comprises entre $3 \cdot 10^{-7}$ et $4 \cdot 10^{-6}$. En prenant en compte les incertitudes associées, exprimées ici uniquement à partir des écarts-types calculés pour les 50 acquisitions effectuées au niveau de chaque point, nous constatons que les valeurs moyennes mesurées pour les quatre échantillons sont finalement équivalentes et qu'il n'en ressort aucune variation significative en fonction de la $p\text{O}_2$ notamment. Il convient de souligner ici que l'amplitude des écarts-types obtenus est directement liée à l'intensité très faible des signaux mesurés pour ^{98}Mo (< 100 c/s). La valeur moyenne du rapport $^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$ pour chaque $p\text{O}_2$ est donnée dans le **Tableau 7** et la variation du rapport ($^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$) en fonction de $p\text{O}_2$ est présentée en échelle log-log sur la **Figure 60**.

Tableau 7 : Rapports $^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$ mesurés dans les 4 échantillons en fonction de la $p\text{O}_2$ pour l'échantillon UO_2 dopé 0,1 % m Mo. Les valeurs indiquées correspondent à la moyenne et à l'écart-type associé (50 acquisitions) obtenus sur le point pour lequel les rapports mesurés sont les plus faibles.

$p\text{O}_2$ (atm)	$4,51 \times 10^{-10}$	$5,68 \times 10^{-11}$	$1,53 \times 10^{-15}$	$1,60 \times 10^{-17}$
$^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U}$	$(6,6 \pm 1,5) \times 10^{-7}$	$(2,4 \pm 0,8) \times 10^{-6}$	$(3,6 \pm 2,6) \times 10^{-6}$	$(9,4 \pm 6,7) \times 10^{-7}$

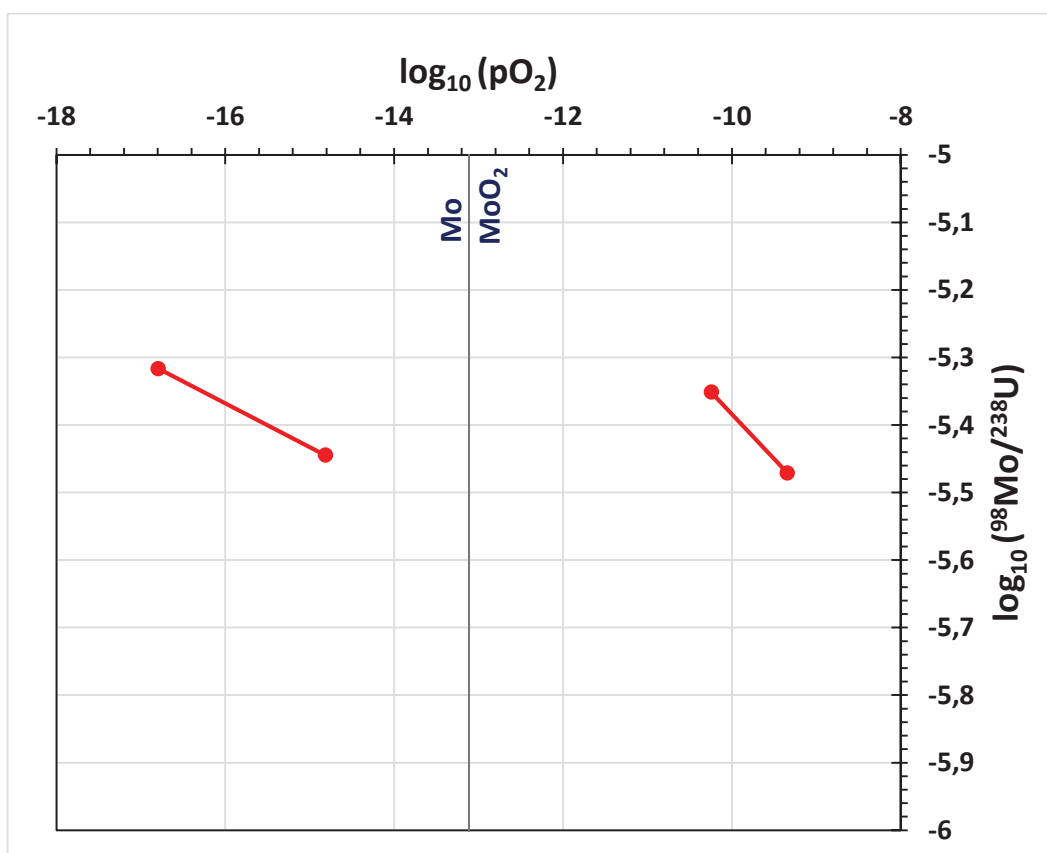


Figure 60 Variation du $\log (^{98}\text{Mo}/^{238}\text{U})$ en fonction de $\log [p\text{O}_2]$ (en atm) pour les échantillons $\text{UO}_2 + 0,1$ % m Mo recuits à 1100 °C.

3.2.3 Discussion

Dans ce chapitre nous avons proposé une étude directe de la solubilité du molybdène dans UO_2 en fonction de la $p\text{O}_2$ à 1100°C .

La solubilité de Mo dans UO_2 étant très faible et les mesures étant entachées d'une incertitude très forte (écart-type supérieur à 20 %), il n'est pas possible d'établir une loi de variation de la solubilité du molybdène à 1100°C à partir de ces résultats. Tout au plus, pouvons-nous proposer une limite supérieure de solubilité de l'ordre de $\sim 10^{-4}$ mol Mo/mol U soit 0,01 % m Mo/ UO_2 (valeur correspondant à la limite de détection du SIMS qui vaut 100 ppm) à 1100°C .

Les examens avec la microsonde n'ont pas permis de détecter la présence de Mo dans la matrice, indiquant ainsi que la quantité de Mo dissoute est plus faible que la limite de détection de la microsonde ($\sim 0,1$ % m). Mais cette méthode nous a cependant permis de mettre en évidence l'existence de micro précipités ($< 1 \mu\text{m}$) et de distinguer dans les précipités de certains échantillons deux formes chimiques différentes : Mo et MoO_2 .

Grâce au SIMS, technique de caractérisation disposant d'une plus faible limite de détection, une très faible quantité de Mo a néanmoins pu être détectée dans la matrice, valeur estimée inférieure à 0,01 % mol de Mo à 1100°C , proche de celles trouvées par certains auteurs [2], [13]. Les conclusions quant à la limite de solubilité de Mo dans UO_2 proposée par les références [3] et [13] sont discutables. La présence de nombreux micro-précipités de Mo rend difficile une mesure précise de la limite de solubilité dans les échantillons traités à différentes $p\text{O}_2$, ce qui ne permet pas d'établir un véritable modèle de variation de la solubilité en fonction de la $p\text{O}_2$.

Ces analyses confirment toutefois que le molybdène est presque insoluble dans l' UO_2 . De plus, elles remettent en question l'absence des traces d'oxyde de molybdène à proximité ou même autour des inclusions métalliques après irradiation [13]. En fait, la présence des précipités d'une taille inférieure à $1 \mu\text{m}$ peut être une clé pour la compréhension de cette absence. Le molybdène peut avoir un comportement spécifique, en formant des agglomérats microscopiques en sursaturation. En effet ces agglomérats de très petite taille sont le résultat de la faible solubilité de Mo, du fait de l'absence d'affinité entre Mo et U. Ainsi, les techniques utilisées pour caractériser les précipités après irradiation n'arrivent pas à les détecter.

RÉFÉRENCES

- [1] Hj. Matzke, « Oxygen potential measurements in high burnup LWR UO₂ fuel », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 223, p. 1-5, mai 1995.
- [2] H. Kleykamp, « The chemical state of the fission products in oxide fuels », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 131, n° 2, p. 221-246, avr. 1985.
- [3] Y.-K. Ha, J.-G. Kim, Y.-S. Park, S.-D. Park, et K.-S. Song, « Behaviors of molybdenum in UO₂ fuel matrix », *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 43, n° 3, p. 309-316, 2011.
- [4] F. Gupta, « Etude du comportement du produit de fission césium dans le dioxyde d'uranium par méthode ab initio », Thèse de doctorat, Université de Paris 11, 2008.
- [5] B. Baurens, « Couplages thermo-chimie mécanique dans le dioxyde d'uranium : application à l'interaction pastille-gaine », Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 2014.
- [6] L. Desgranges, B. Pasquet, et M. Fraczkiewicz, « Interpretation of the molybdenum behaviour in irradiated UO₂ using a point defect approach », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, n° 12-13, p. 3018-3022, 2008.
- [7] J. Rothe *et al.*, « The INE-Beamline for actinide science at ANKA », *Review of Scientific Instruments*, vol. 83, n° 4, p. 043105, avr. 2012.
- [8] A. Fontaine, « Spectroscopie d'absorption X (EXAFS et XANES) Application du rayonnement synchrotron - ». 1989.
- [9] « ATHENA: XAS Data Processing — Athena 0.9.26 documentation ». Disponible sur: <http://bruceravel.github.io/demeter/documents/Athena/index.html>.
- [10] J. W. Hastie, *Characterization of High Temperature Vapors and Gases: Proceedings of the 10th Materials Research Symposium Held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, September 18-22, 1978*. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1979.
- [11] Gulbransen, E. A., « High-temperature oxidation of tungsten, molybdenum and carbon. Nature », *Nature*, vol. 198 no. 4875, 1963.
- [12] G. Chattopadhyay, S. N. Tripathi, et A. S. Kerkar, « Thermodynamic Investigations in the System U-Mo-O », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67, n° 9, p. 610-614.
- [13] G. Giacchetti et C. Sari, « Behavior of Molybdenum in Mixed-Oxide Fuel », *Nuclear Technology*, vol. 31, n° 1, p. 62-69, oct. 1976.
- [14] P. Martin, M. Ripert, G. Carlot, P. Parent, et C. Laffon, « A study of molybdenum behaviour in UO₂ by X-ray absorption spectroscopy », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 326, n° 2, p. 132-143, mars 2004.

**CHAPITRE 4. PROCÉDÉ DE
FABRICATION D'UO₂ TAMPONNÉ
IN SITU AVEC UN COUPLE RÉDOX
SOLIDE**

Tables des matières :

CHAPITRE 4. PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UO₂ TAMPONNÉ *IN SITU* AVEC UN COUPLE RÉDOX SOLIDE.....

107

4.1 Dimensionnement du dopage	110
4.1.1 Calculs de dimensionnement	110
4.1.1.1 Calcul pour le système Nb ₂ O ₅ /NbO ₂	111
4.1.1.2 Calcul pour le système MoO ₂ /Mo.....	111
4.1.2 Teneurs en dopant nécessaires pour la pré-réduction de UO _{2,03}	112
4.2 Préparation des échantillons	113
4.2.1 Dioxyde d'uranium.....	113
4.2.2 Réduction d'UO _{2+x}	115
4.2.3 Caractérisation des poudres de départ	116
4.2.3.1 Poudre NbO ₂	116
4.2.3.2 Poudre Nb ₂ O ₅	117
4.2.3.3 Poudre Mo	119
4.2.3.4 Poudre MoO ₂	120
4.2.4 Mélange de la poudre d'UO ₂ réduite avec le couple tampon	121
4.2.5 Compactage	121
4.3 Optimisation du Procédé de frittage	122
4.3.1 Description du Procédé de frittage	122
4.3.2 Caractérisations associées aux essais de fabrication	123
4.3.2.1 Densité géométrique.....	124
4.3.2.2 UO ₂ dopé avec le couple rédox MoO ₂ /Mo.....	126
4.3.2.2.1 Analyse DRX des tampons de poudres.....	126
4.3.2.2.2 Analyse MEB : Composition chimique	127
4.3.2.2.3 Analyse d'images : Fractions massiques MoO ₂ /Mo	128
4.3.2.3 UO ₂ dopé avec le couple rédox Nb ₂ O ₅ /NbO ₂	130
4.3.2.3.1 Frittage sous Ar	130
4.3.2.3.2 Frittage sous Ar/2 % H ₂	132
4.3.2.3.3 Frittage sous Ar/5 % H ₂	135
4.4 Discussion.....	140

La fabrication d'échantillons de combustible d' UO_2 tamponné in situ avec un couple rédox solide présente plusieurs difficultés. Les tampons solides incorporés dans un matériau sont en effet sensibles au potentiel d'oxygène du gaz environnant lors du frittage [1]. Un contrôle très strict de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère pendant l'étape de préparation (frittage) du combustible est absolument nécessaire afin de préserver les deux formes oxydo-réductrices du tampon dans les échantillons finaux d' UO_2 . Afin de remplir cette condition, une méthode innovante a été développée dans le domaine de la fabrication du combustible nucléaire, qui consiste à tamponner l'atmosphère de frittage avec des tampons rédox solides appropriés au lieu des tampons gazeux habituels ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) ou (CO_2/CO) utilisés dans l'industrie.

L'objectif de ce chapitre est de décrire le procédé de laboratoire qui a été développé et qui utilise les propriétés spécifiques des tampons rédox solides, pour produire des échantillons de combustible dont l'activité en oxygène est contrôlée. La méthode a été validée pour deux types de tampons : MoO_2/Mo et $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$.

4.1 DIMENSIONNEMENT DU DOPAGE

4.1.1 Calculs de dimensionnement

Une estimation préliminaire des concentrations nécessaires de tampons solides à ajouter à UO_2 a été réalisée en tenant compte à la fois de la capacité tampon cible de l'échantillon final et de l'hyperstœchiométrie initiale de la poudre d' UO_2 , à équilibrer avec le tampon.

La propriété essentielle d'un système tampon est d'avoir une capacité tampon suffisante pour réguler convenablement la pression partielle d'oxygène en fonction des sollicitations auxquelles est soumis le combustible (température, taux de combustion). Les calculs ont été effectués sur la base d'un taux de combustion de $30 \text{ GWj.t}^{-1} \text{ U}$ (ce qui correspond à une proportion d'irradiation subie par le combustible dans le cœur du réacteur : le "burn-up" en anglais, soit **BU = 3,11 % at**).

Ce taux de combustion correspond à deux cycles d'irradiation, c'est-à-dire aux conditions où l'interaction pastille-gaine est maximale. La capacité tampon cible à atteindre est basée sur des calculs préliminaires antérieurs [2], selon lesquels il faut disposer d'une capacité tampon de l'ordre de $0,008 \text{ mol O.mol}^{-1} \text{ UO}_2$ à la fois en oxydation et en réduction pour réguler les variations oxydo-réductrices, induites en rampe de puissance sur un combustible à $30 \text{ GWj.t}^{-1} \text{ U}$. Cela correspond alors à une valeur de $0,257 \text{ mol O/U}$ fissionné. Pour ce qui est du couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, cette nécessaire quantité d'oxygène permettrait alors de réduire partiellement ou totalement les espèces oxydantes Cs_2MoO_4 , CeO_2 et MoO_2 générées par la fission de l'uranium (réduction de Cs_2MoO_4 en CsI , CeO_2 en Ce_2O_3 et MoO_2 en Mo) afin d'imposer un potentiel de fonctionnement du combustible dans le domaine optimal défini précédemment, ce qui garantirait une déstabilisation totale de la forme corrosive, TeI_2 , générée par la fission (**Chapitre 1**). Les mêmes calculs ont été faits pour le couple MoO_2/Mo .

4.1.1.1 Calcul pour le système Nb₂O₅/NbO₂



Cette réaction d'oxydo-réduction correspond donc à un échange de 0,5 mol d'O pour 1 mol de NbO_{5/2} et pour 1 mol de NbO₂.

$n(\text{NbO}_{5/2}) = 0,257/0,5$ $= 0,514 \text{ mol}$ $m(\text{NbO}_{5/2}) = 68,3 \text{ g}$	$n(\text{NbO}_2) = 0,257/0,5$ $= 0,514 \text{ mol}$ $m(\text{NbO}_2) = 64,2 \text{ g}$
--	--

En prenant un taux de combustion de 3,11 %at, cela donne alors les masses d'oxyde suivantes :

$$m(\text{NbO}_{5/2}) = 2,1 \text{ g} \quad m(\text{NbO}_2) = 2,0 \text{ g}$$

Soit un pourcentage massique en oxyde (en négligeant la masse de couple tampon introduite) de :

$$\% m(\text{NbO}_{5/2}) = 0,79 \quad \% m(\text{NbO}_2) = 0,74$$

Ce qui donne une concentration massique totale de 1,43 % m de poudre du tampon Nb₂O₅/NbO₂ avec des quantités équimolaires de Nb₂O₅ et de NbO₂.

4.1.1.2 Calcul pour le système MoO₂/Mo



Cette réaction correspond à un échange de 2 mol d'O pour 1 mol de MoO₂ et pour 1 mol de Mo.

$n(\text{MoO}_2) = 0,257/2$ $= 0,1285 \text{ mol}$ $m(\text{MoO}_2) = 16,4\text{g}$	$n(\text{Mo}) = 0,257/2$ $= 0,1285 \text{ mol}$ $m(\text{Mo}) = 12,3 \text{ g}$
---	---

En prenant un taux de combustion de 3,11 % at., cela donne alors les masses suivantes :

$$m(\text{MoO}_2) = 0,51 \text{ g}$$

$$m(\text{Mo}) = 0,38 \text{ g}$$

Soit un pourcentage massique (en négligeant la masse de couple tampon introduite) de :

$$\% m(\text{MoO}_2) = 0,20$$

$$\% m(\text{Mo}) = 0,15$$

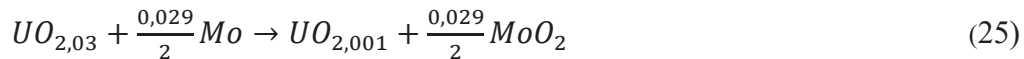
Ce qui donne une concentration massique totale de 0,35 % m de poudre du tampon MoO₂/Mo (avec des quantités équimolaires de MoO₂ et de Mo).

On détermine ainsi pour un taux de combustion de 30 GWj.t⁻¹ U

- un système tampon composé de 0,79 % m Nb₂O₅/UO₂ et 0,74 % m de NbO₂/UO₂, soit une quantité totale équivalente à 1,43 % m d'un mélange Nb₂O₅/2NbO₂
- un système tampon composé de 0,20 % m MoO₂/UO₂ et 0,15 % m Mo/UO₂ soit une quantité totale équivalente à 0,35 % m MoO₂/Mo de composition équimolaire.

4.1.2 Teneurs en dopant nécessaires pour la pré-réduction de UO_{2,03}

Par ailleurs, la poudre initiale utilisée était légèrement surstœchiométrique (UO_{2,03} présenté dans le paragraphe 4.2.2). Afin d'équilibrer cette hyperstœchiométrie, une quantité supplémentaire de l'élément réducteur du couple tampon doit être ajoutée. Le calcul est basé sur les réactions d'oxydoréduction suivantes, qui considèrent la réduction d'UO_{2,03} en UO_{2,001} (correspondant à la stœchiométrie attendue de UO₂ à l'équilibre avec le tampon à 1670°C et en supposant que les tampons n'interagissent pas avec la matrice d'UO₂).



Les équations (25) et (26) permettent de calculer les concentrations en élément réducteur :

(25)	(26)		
↓	↓		
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> $\% \text{ mol Mo} = \frac{n(\text{Mo})}{n(\text{UO}_{2,03})} \times 100$ $= \frac{0,029}{2} \times 100 = 1,45 \% \text{ mol}$ <p>soit 0,51 % m de Mo</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> $\% \text{ mol NbO}_2 = \frac{n(\text{NbO}_2)}{n(\text{UO}_{2,03})} \times 100$ $= \frac{0,058}{1} \times 100 = 5,8 \% \text{ mol}$ <p>soit 2,7 % m de NbO₂</p> </td> </tr> </table>		$\% \text{ mol Mo} = \frac{n(\text{Mo})}{n(\text{UO}_{2,03})} \times 100$ $= \frac{0,029}{2} \times 100 = 1,45 \% \text{ mol}$ <p>soit 0,51 % m de Mo</p>	$\% \text{ mol NbO}_2 = \frac{n(\text{NbO}_2)}{n(\text{UO}_{2,03})} \times 100$ $= \frac{0,058}{1} \times 100 = 5,8 \% \text{ mol}$ <p>soit 2,7 % m de NbO₂</p>
$\% \text{ mol Mo} = \frac{n(\text{Mo})}{n(\text{UO}_{2,03})} \times 100$ $= \frac{0,029}{2} \times 100 = 1,45 \% \text{ mol}$ <p>soit 0,51 % m de Mo</p>	$\% \text{ mol NbO}_2 = \frac{n(\text{NbO}_2)}{n(\text{UO}_{2,03})} \times 100$ $= \frac{0,058}{1} \times 100 = 5,8 \% \text{ mol}$ <p>soit 2,7 % m de NbO₂</p>		

Globalement, à partir de cette analyse préliminaire, les concentrations de tampons solides (capacité tampon et quantité supplémentaire pour la réduction) seraient :

- 4,23 % m (par rapport à UO₂) d'un mélange Nb₂O₅/NbO₂ (0,79 % m Nb₂O₅ et 3,44 % m NbO₂),
- 0,86 % m (par rapport à UO₂) d'un mélange MoO₂/Mo (0,20 % m MoO₂ et 0,66 % m Mo).

Le retour d'expérience montre que de grandes quantités d'additifs de niobium (> 2 % m) sont susceptibles de provoquer une détérioration (fissuration) des pastilles d'UO₂ lors du frittage [3]. La quantité de tampon de Nb nécessaire à la pré-réduction de UO_{2,03} est importante et du point de vue expérimental, elle n'est pas indispensable pour démontrer la validité du processus. Donc pour le couple Nb₂O₅/NbO₂, une étape de pré-réduction (par exemple) de la poudre de UO_{2,03} serait nécessaire avant l'incorporation du tampon au niobium.

Compte tenu de ce qui précède, une pré-étude a été réalisée avec différents teneurs en dopants afin de déterminer les conditions expérimentales conduisant au meilleur compromis entre une faible dégradation des pastilles frittées, une capacité tampon significative et une réduction de UO_{2,03}. Les conditions expérimentales sélectionnées sont rassemblées dans le **Tableau 8**. Les poudres de tampons à base de Mo ou de Nb ont été mélangées à la poudre initiale de UO_{2,03} à des concentrations totales de 2 % m pour le tampon à base de molybdène et de 0,8 et 1,6 % m pour le tampon à base de niobium. Ensuite, les pastilles dopées avec le tampon (MoO₂/Mo) ont été frittées sous un flux d'argon. Cependant une pré-réduction de la poudre UO_{2,03} a été nécessaire pour les pastilles dopées avec le tampon (Nb₂O₅/NbO₂). Par conséquent, elles ont été frittées sous trois atmosphères différentes : Ar, Ar/2 % H₂ et Ar/5 % H₂, afin d'étudier la contribution de l'atmosphère à la pré-réduction de UO_{2,03}.

Tableau 8 : Pourcentages des additifs dans l'UO₂.

Echantillon	1	2	3	4
Couple tampon	MoO ₂ /Mo	Mo	Nb ₂ O ₅ /NbO ₂	
% m/UO₂	2 (MoO ₂ : 0,5/Mo : 1,5)	2	0,8 (Nb ₂ O ₅ : 0,4/NbO ₂ : 0,4)	1,6 (Nb ₂ O ₅ : 0,8/NbO ₂ : 0,8)
Atmosphères de frittage testées	Ar	Ar	Ar, Ar/2 % H ₂ , Ar/5 % H ₂	

4.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

4.2.1 Dioxyde d'uranium

Dans cette étude nous avons utilisé la poudre UO₂ actuellement mise en œuvre par l'industriel et qui est obtenue par un procédé dit "Voie Sèche". Le lot utilisé ici est le CNV-2017 élaboré à FBFC-Romans (Franco-Belge de Fabrication du Combustible). Nous avons tout d'abord déterminé la stœchiométrie exacte de cette poudre par analyse thermogravimétrique (ATG) [4]. Cette mesure consiste à oxyder une petite quantité de poudre d'UO₂ jusqu'à la transformer

complètement en U_3O_8 . La différence de masse nous permet de déduire la stœchiométrie de la poudre initiale. Dans cette étude, la stœchiométrie de la poudre a été déterminée comme étant égale à $2,12 \pm 0,02$. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont reportées dans le **Tableau 9**.

Tableau 9 : Principales caractéristiques de la poudre UO_2 du lot CNV-2017.

Caractéristiques	Valeurs
Densité Tassée (DT)	1,85 ($\pm 0,1$)
Densité Non Tassée (DNT)	1,06 ($\pm 0,03$)
Rapport oxygène sur Métal (O/M)	2,12 ($\pm 0,02$)
Teneur en ^{235}U (%)	0,3
Teneur en humidité (%)	0,08 ($\pm 0,02$)
Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	2,59 ($\pm 0,05$)

La morphologie de la poudre UO_2 est présentée sur la **Figure 61**. Elle est constituée de grains élémentaires de taille submicronique (image à droite), considérées comme les particules élémentaires de la poudre. Il est possible d'observer sur cette même micrographie MEB des agrégats ($\sim \mu m$) constitués de cristallites reliées entre elles par des ponts solides. Ces agrégats peuvent eux-mêmes être liés entre eux par des liaisons usuellement de plus faibles énergies (Van Der Waals, électrostatiques, pont capillaire) et forment ainsi des agglomérats de plus grande taille (image à gauche).

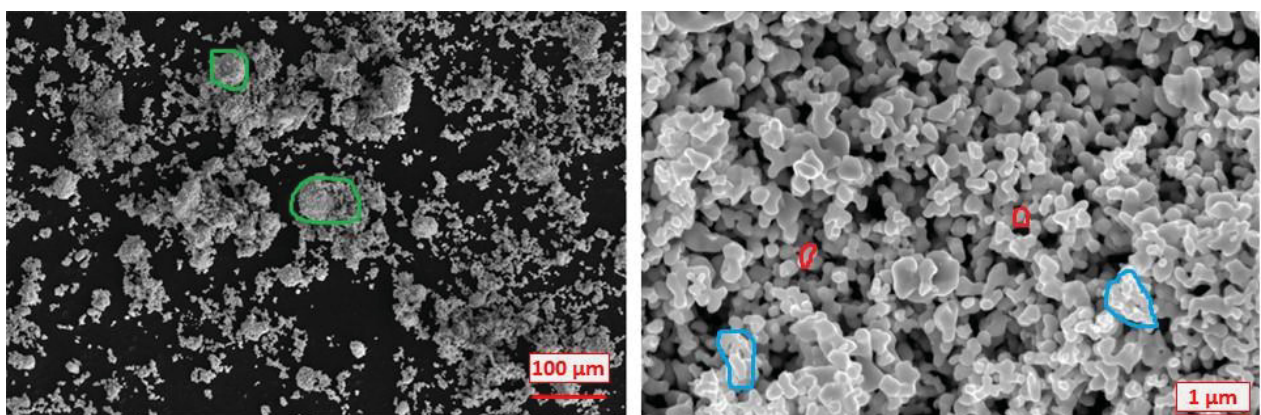


Figure 61 : Micrographie MEB d'une poudre UO_2 obtenue par voie-sèche (lot CNV-2017). Les cristallites sont cerclées de rouge, les agrégats sont cerclés de bleu et les agglomérats de vert.

Une étape supplémentaire de réduction de UO_{2+x} a été ajoutée à la procédure de préparation des échantillons dopés par un couple tampon, afin d'obtenir une stœchiométrie de l'oxyde d'uranium plus proche de celle mise en œuvre dans le procédé industriel. Elle est constituée de quatre étapes principales :

- pré-réduction d' $\text{UO}_{2,12}$,
- mélange de cette poudre réduite avec les couples tampons,
- mise en forme,
- frittage.

4.2.2 Réduction d' UO_{2+x}

UO_2 surstœchiométrique doit donc être réduit avant la température d'activation des réactions rédox du tampon solide afin d'éviter la surconsommation de son constituant réducteur (Mo ou NbO_2), ce qui déséquilibrerait le couple. Cette température d'activation est estimée autour de 1000°C pour le couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ [5] ce qui correspond également au début de la densification en conditions réductrices. Ainsi, deux solutions sont possibles.

- La première consiste à réduire $\text{UO}_{2,12}$ pendant le frittage, en divisant le cycle thermique en deux étapes. La première étape a pour fonction de réduire UO_{2+x} en $\text{UO}_{2,00}$ sous atmosphère réductrice pour des températures inférieures à 1000°C . La seconde étape est réalisée sous atmosphère neutre à température plus élevée.
- L'autre méthode consiste à réduire la poudre UO_{2+x} avant son mélange avec le couple tampon, sous atmosphère réductrice ($\text{Ar}/5\% \text{H}_2$). L'inconvénient de cette solution est que UO_2 serait alors stœchiométrique avant l'étape de mélange avec les poudres NbO_x ou MoO_x . Or UO_2 stœchiométrique pulvérulent possède une grande réactivité et sa cinétique d'oxydation sous air est très rapide. Une telle poudre serait alors difficile à mettre en œuvre dans des conditions industrielles car selon le temps écoulé entre la réduction et le frittage, sa stœchiométrie évoluerait. La solution employée en laboratoire pour s'affranchir de ces problèmes est généralement de faire suivre l'étape de réduction de la poudre d' UO_2 par une oxydation ménagée, de manière à stabiliser le rapport O/U autour d'une valeur d'environ 2,03 (ce qui conduit aux calculs développés au § 4.1.2). Dans ce cas, la poudre d' UO_2 présente une stabilité compatible avec sa mise en œuvre industrielle. Le cycle de réduction accompagné d'une oxydation ménagée est présenté sur la **Figure 62**.

Dans les travaux de thèse de V. Pennisi [3], la première solution a été mise en œuvre. Le frittage d' UO_2 dopé NbO_x était divisé en deux étapes, la première sous $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ et la seconde (au-delà de 1000°C) sous Ar Ultra Pur. Or, les résultats de cette étude ont montré que finalement le couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ était réduit en NbO_2/NbO . Pour éviter cette transformation, nous avons donc opté pour notre étude pour la seconde solution consistant à réduire la poudre d' UO_2 avant mélange.

Après traitement, la valeur de la stœchiométrie de la poudre d' UO_2 réduite a été mesurée par ATG et valait effectivement $2,03 \pm 0,01$.

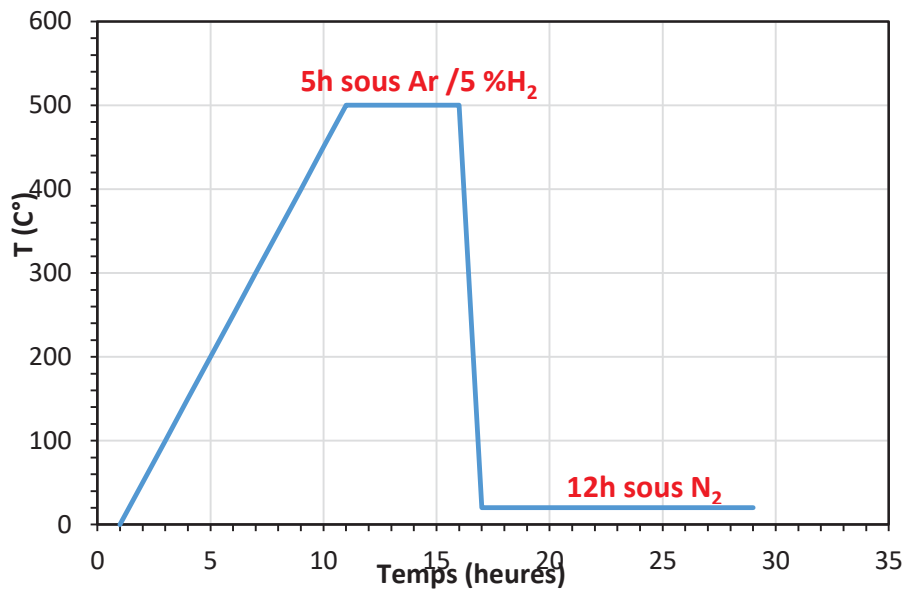


Figure 62 : Cycle de réduction et d'oxydation ménagée appliqué sur la poudre $UO_{2,12}$.

4.2.3 Caractérisation des poudres de départ

Les échantillons de poudre ont été préparés à partir de la poudre $UO_{2,03}$ avec de la poudre métallique Mo (Aldrich, < 150 μm , 99,9%) et MoO_2 (Alfa Aesar, 99%) pour le molybdène et des poudres NbO_2 (Aldrich, 99,99%) et Nb_2O_5 (Prolabo, 99,99%) pour le niobium. La granulométrie des poudres a été mesurée avec un granulomètre "Beckman Coulter LS 13 320". Le principe de fonctionnement repose sur l'analyse de la diffraction du faisceau laser résultant de l'interaction entre les particules de la poudre et le faisceau laser incident. Toutes les mesures sont effectuées en milieu liquide (dans l'eau) avec un dispersant (DAXAD à 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Un traitement aux ultra-sons est également appliqué à la suspension afin de désagglomérer les poudres. Ainsi, le protocole classique utilisé dans notre laboratoire comprend 7 mesures successives pour chaque poudre. Tout d'abord, la première mesure est réalisée sans application d'ultra-sons, ensuite les mesures 2 à 6 sont faites après application d'ultra-sons pendant 1 minute et enfin la septième mesure correspond à 5 minutes d'ultra-sons supplémentaires. La dernière mesure correspond habituellement à la distribution granulométrique contenant le moins d'agglomérats. Par conséquent, pour toutes les mesures de granulométrie, nous présentons une comparaison entre la première et la dernière mesure.

4.2.3.1 Poudre NbO_2

Les micrographies MEB de la poudre NbO_2 (Figure 63, à droite) montrent la présence de particules élémentaires submicroniques (< 1 μm) et d'agrégats de quelques μm . De plus, nous pouvons observer l'existence d'agglomérats compacts et facettés dont la taille varie entre 10 et quelques centaines de microns (Figure 63, à gauche). Les mesures granulométriques sont en accord avec les observations au MEB de cette poudre. La distribution granulométrique est initialement très large (en absence d'application d'ultra-sons), alors qu'après traitement aux

ultra-sons, les poudres sont désagglomérées, et nous pouvons observer 3 populations, centrées respectivement sur 110-120 μm , 60 μm et 10 μm (Figure 64).

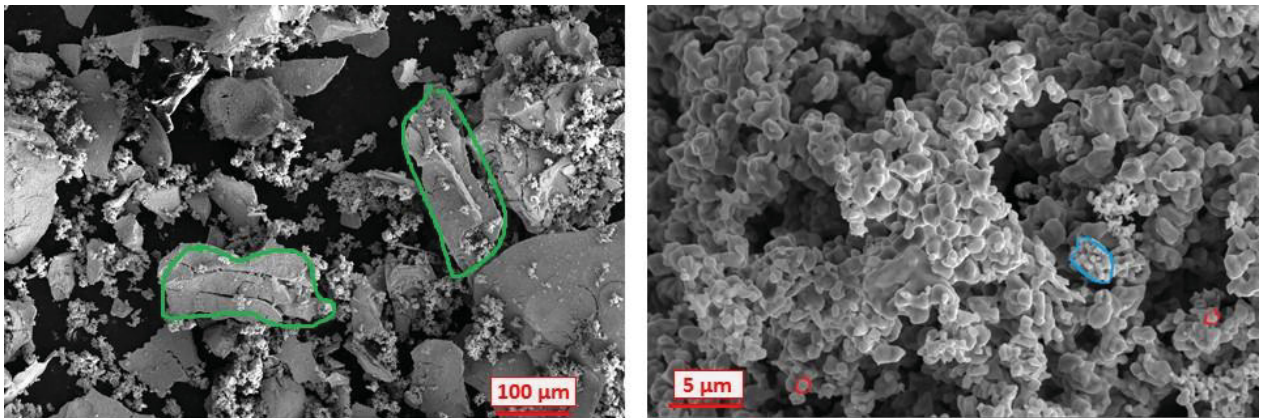


Figure 63 : Micrographie MEB d'une poudre NbO_2 (en mode électron secondaire). Les particules élémentaires sont cerclées de rouge, les agrégats sont cerclés de bleu et les agglomérats de vert.

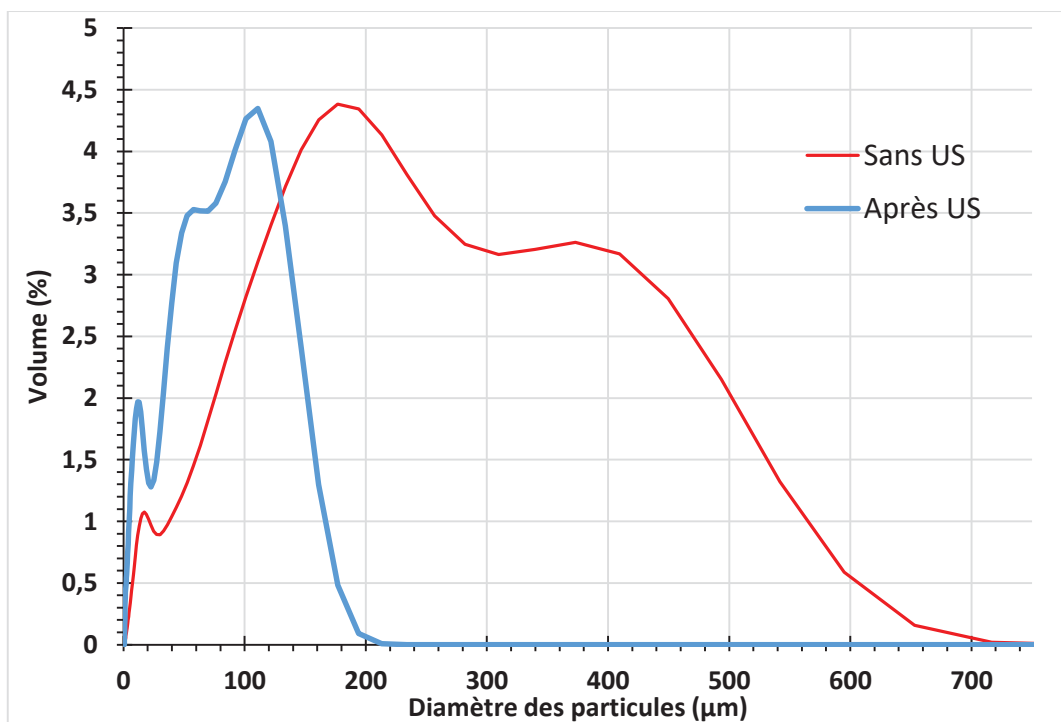


Figure 64 : Distribution granulométrique de la poudre NbO_2 .

4.2.3.2 Poudre Nb_2O_5

La poudre de Nb_2O_5 montre une morphologie un peu différente des précédentes avec des particules élémentaires sous formes de bâtonnets plus ou moins agrégés et de tailles différentes (Figure 65, image de droite). La présence d'agglomérat de plus grande taille (entre 10 et 100

μm) peut également être relevée (**Figure 65**, image de gauche). Les mesures de granulométrie (**Figure 66**) montrent, après traitement aux ultrasons, que le pic des agglomérats de 30-50 μm tend globalement à augmenter avec la durée d'ultrasons. Ce type de résultat est parfois observé. Il s'agit probablement d'une ré-agglomération favorisée par la formation de particules fines sous l'effet des ultrasons.

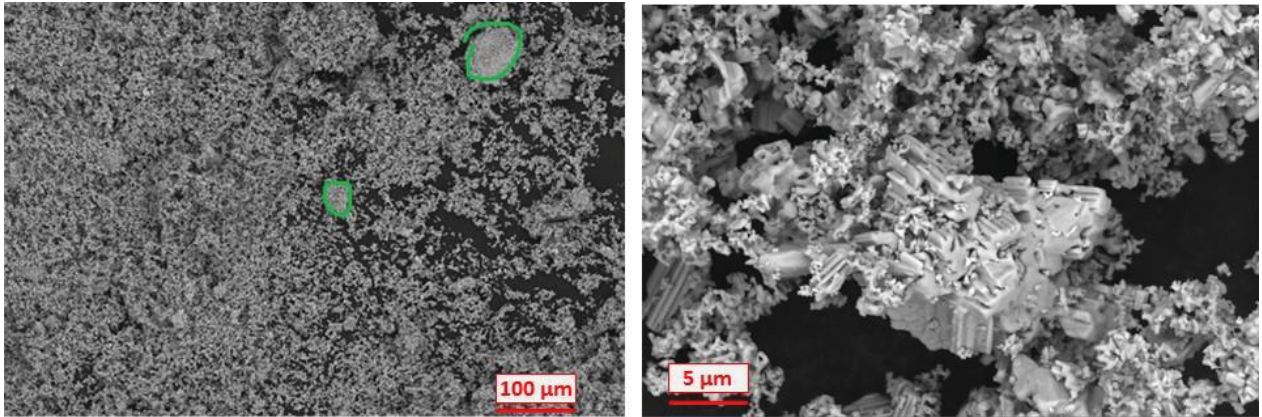


Figure 65 : Micrographie MEB d'une poudre Nb_2O_5 (en mode électron secondaire). *Les agglomérats sont cerclés de vert.*

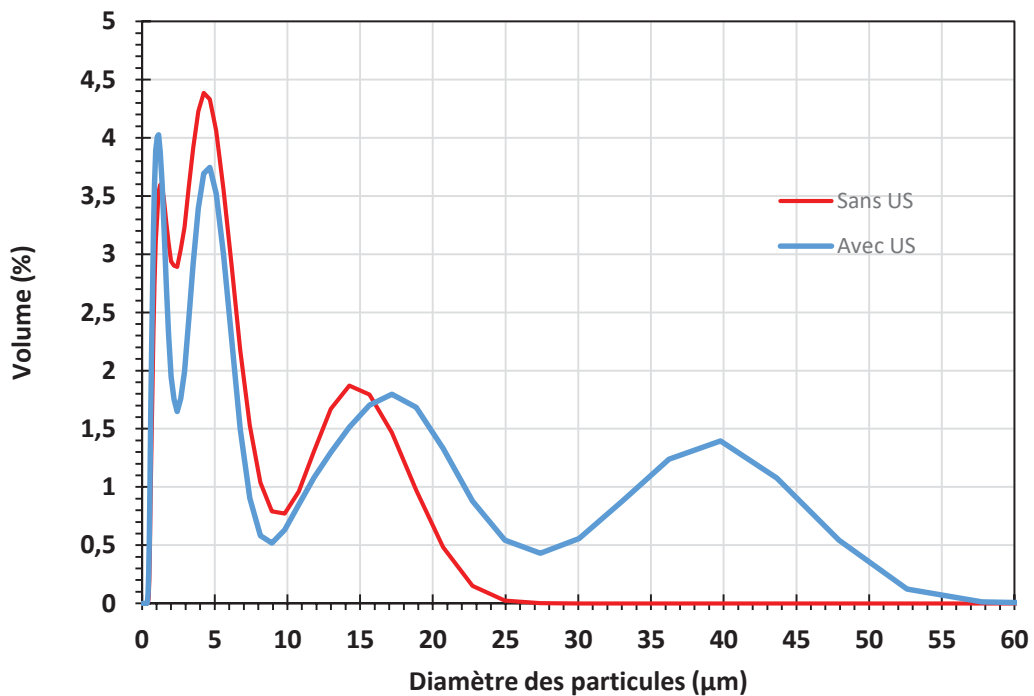


Figure 66 : Distribution granulométrique de la poudre Nb_2O_5 .

4.2.3.3 Poudre Mo

La **Figure 67** montre que la poudre de Mo est constituée de particules élémentaires de formes assez régulières, proches de la sphère, et parfois assez agglomérées. Leurs tailles sont comprises entre quelques centaines de μm et une dizaine μm . La distribution granulométrique présentée sur la **Figure 68** montre une distribution très élargie avant traitement aux ultra-sons, qui s'affine nettement après l'étape de désagglomération. Le passage aux ultra-sons détruit la cohésion des agglomérats et révèle alors plusieurs modes dont le principal est voisin de $10\ \mu\text{m}$ (particules ou agrégats).

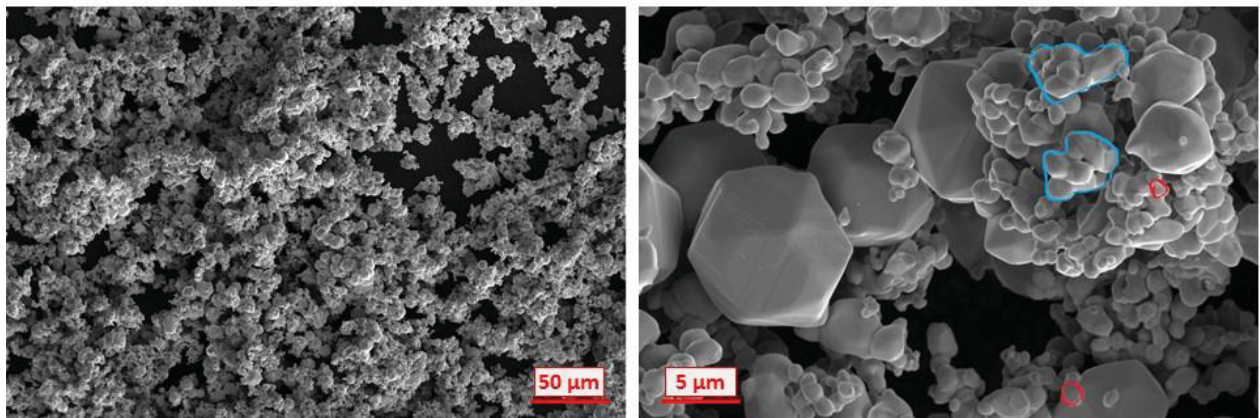


Figure 67 : Micrographie MEB d'une poudre Mo (en mode électrons secondaires). *Les particules élémentaires sont cerclées de rouge, les aggrégats sont cerclés de bleu.*

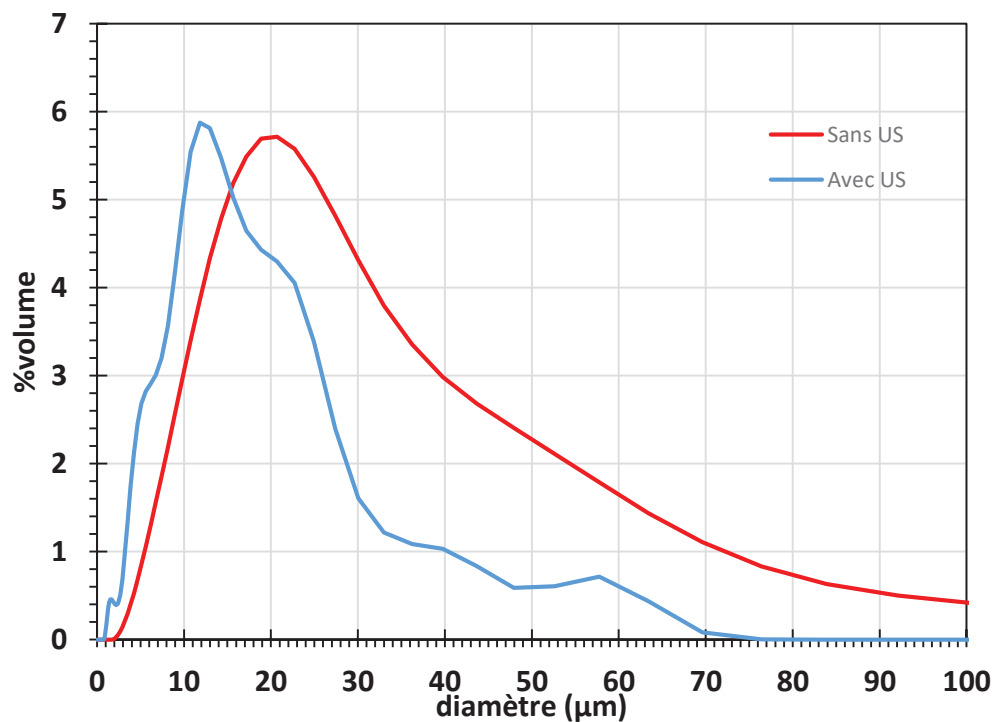


Figure 68 : Distribution granulométrique de la poudre Mo.

4.2.3.4 Poudre MoO₂

La **Figure 69** montre que la poudre MoO₂ est constituée de gros agglomérats de formes plus irrégulières dont la taille varie entre 10 et 150 µm environ. Ceux-ci sont en fait constitués de particules élémentaires nettement submicroniques (**Figure 69** image de droite). Cela est confirmé par l'analyse granulométrique qui montre la disparition des plus gros agglomérats (> 50 µm) après application d'ultra-sons (**Figure 70**).

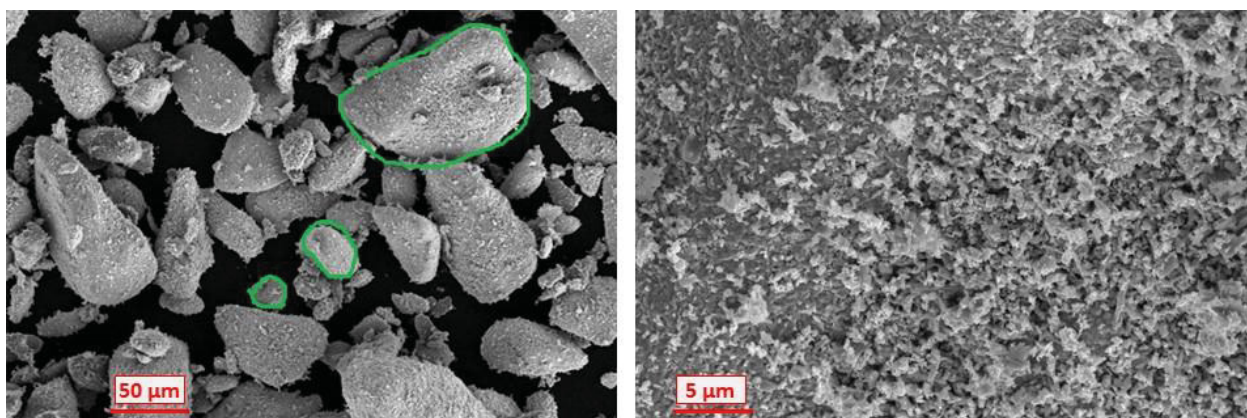


Figure 69 : Micrographie MEB d'une poudre MoO₂ (en mode électron secondaire). Les agglomérats sont cerclés de vert

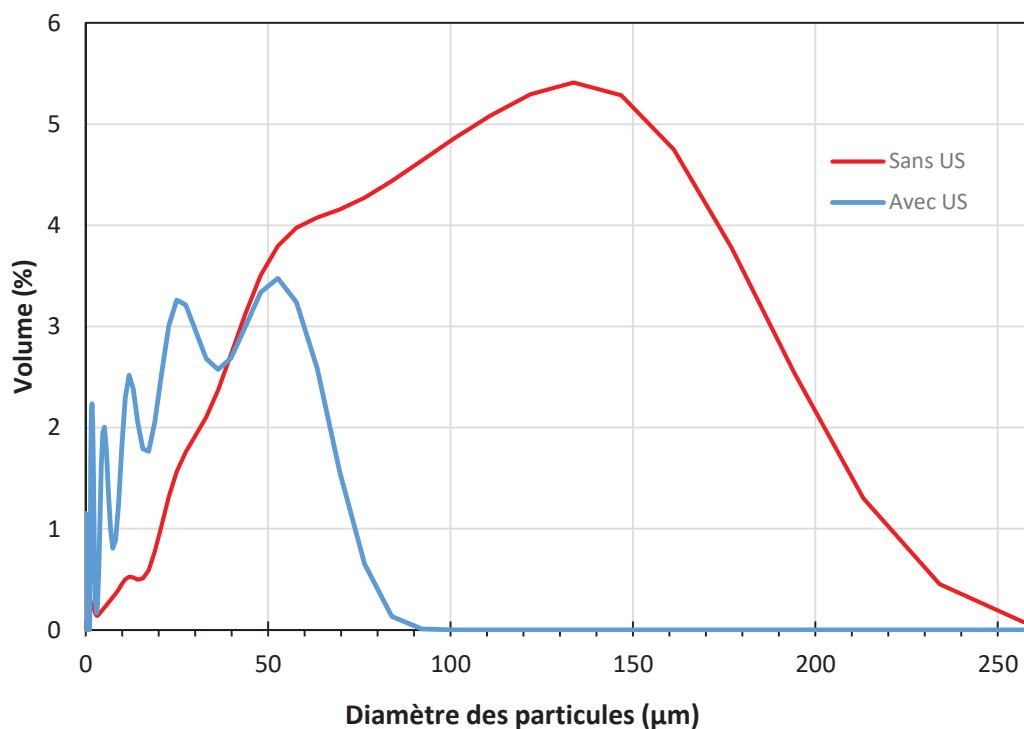


Figure 70 : Distribution granulométrique de la poudre MoO₂.

4.2.4 Mélange de la poudre d'UO₂ réduite avec le couple tampon

Les poudres mélangées ont été placées dans un broyeur planétaire (FRITSCH Pulverisette Analysette Laborette) afin d'obtenir un mélange intime et homogène. La jarre de broyage était en carbure de tungstène ($v = 290 \text{ cm}^3$) et contenait 10 billes de broyage (diamètre = 10 mm) également en carbure de tungstène. Le broyage a été réalisé en milieu liquide (alcool) pour augmenter l'efficacité du co-broyage des éléments introduits [6].

Ce type de broyage se fait par impact et est considéré comme suffisamment énergétique pour fracturer des agrégats, voire des particules élémentaires et conduit à une augmentation de la surface spécifique initiale. Un phénomène d'attrition peut également se produire du fait du frottement des particules avec les corps broyants. Les 4 compositions décrites dans le **Tableau 8** ont été préparées avec une quantité totale de 50 g de poudre pour chaque mélange (UO₂ + tampon). La vitesse de rotation du mélangeur a été fixée à 250 tr.min^{-1} et la durée du mélange a été limitée à 15 minutes pour éviter une oxydation supplémentaire de UO₂ due à l'échauffement provoqué par le broyage.

4.2.5 Compactage

Les mélanges préparés ci-dessus ont ensuite été mis en forme par compaction avec une presse uniaxiale à double effet (de marque SAE) à 450 MPa, afin d'obtenir des comprimés atteignant 55 à 65 % de la densité théorique du matériau. La densité des comprimés est obtenue par mesure de leur masse et de leur géométrie. La masse est déterminée à l'aide d'une balance METTLER Toledo XS205 de précision 0,01 mg, la hauteur est déterminée à l'aide d'un micromètre (M30, SONY), d'une précision de $2 \mu\text{m}$ et le diamètre grâce à un micromètre laser (LS7030, Keyence) d'une précision de $2 \mu\text{m}$.

Les densités crues des pastilles (densités avant frittage), exprimées en pourcentage de la densité théorique (% d_{th}) sont présentées dans le **Tableau 10**.

Tableau 10 : Densités théoriques des pastilles en tenant compte de la quantité du dopant ajoutée et densités en cru avant frittage.

Echantillon	Mélange tampon (% massique par rapport à UO ₂)	Densité théorique	Densité en cru	% d _{th}
1	0,5% MoO ₂ /1,5 % m Mo	10,93	6,08	55,5
2	2 % m Mo	10,94	6,06	55,3
3	0,4 % m Nb ₂ O ₅ /0,4 % m NbO ₂	10,91	6,08	59,2
4	0,8 % m Nb ₂ O ₅ /0,8 % m NbO ₂	10,86	6,01	58,9

La dernière étape, qui consiste à fritter le combustible UO_2 dopé avec le nouveau procédé, sous contrôle de la pression partielle d'oxygène par un tampon solide externe, est détaillée dans le paragraphe suivant.

4.3 OPTIMISATION DU PROCÉDE DE FRITTAGE

4.3.1 Description du Procédé de frittage

Le frittage des pastilles d' UO_2 dopé doit être effectué dans une atmosphère dont la pression partielle d' O_2 est contrôlée afin de préserver les deux formes oxydo-réductrices du tampon d'oxygène à l'intérieur des échantillons. Ceci a été réalisé en contrôlant la pression partielle d' O_2 lors du frittage avec des tampons d'oxygène solides externes, en utilisant un montage expérimental dérivé de celui décrit dans les références [7]–[9] et déjà mentionné dans le **chapitre 2**. Ainsi, le frittage a été réalisé en frittant les pastilles d' UO_2 dopé à proximité du même système tampon que celui contenu dans l'échantillon, sous forme de poudre dans une nacelle semi-fermée en tungstène. Le schéma de la **Figure 71** décrit le montage expérimental. Les pastilles d' UO_2 tamponnées ou contenant Mo ont été placées dans la partie supérieure du dispositif (cette partie peut contenir cinq pastilles au maximum). Pour contrôler la pression partielle d'oxygène au cours des expériences, des mélanges de poudres $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ ou MoO_2/Mo ont été utilisés en tant que tampons externes et ont été placés dans la partie inférieure. Les deux parties communiquent avec une ouverture, permettant au mélange de poudre tampon de contrôler la pression partielle d' O_2 dans l'environnement immédiat des comprimés à fritter. Les trois parties, y compris le couvercle, n'ont pas été soudées, d'où le nom de "système semi-fermé".

Ce dispositif a été placé dans un four tubulaire en alumine et chauffé jusqu'à 1670°C pendant 3 heures sous un flux gazeux continu. Un échantillon témoin du même système tampon que celui contenu dans l'échantillon a également été placé dans le four afin de vérifier l'impact du flux de gaz sur le mélange tampon (**Figure 71**). Les pastilles d' UO_2 dopées avec le tampon (MoO_2/Mo) ou avec Mo ont été frittées sous un flux d'argon. Celles dopées avec le tampon ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$) l'ont été sous trois flux de gaz différents : Ar, Ar/2 % H_2 et Ar/5 % H_2 , afin de mettre en évidence un éventuel impact de l'atmosphère sur la composition finale de la poudre qui se trouve dans la nacelle semi-fermée.

Le cycle thermique proposé est donc le suivant :

- montée à $130^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ jusqu'à 1670°C ,
- palier de 3 h à 1670°C ,
- refroidissement à $150^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$,
- débit de gaz : 100 L/h.

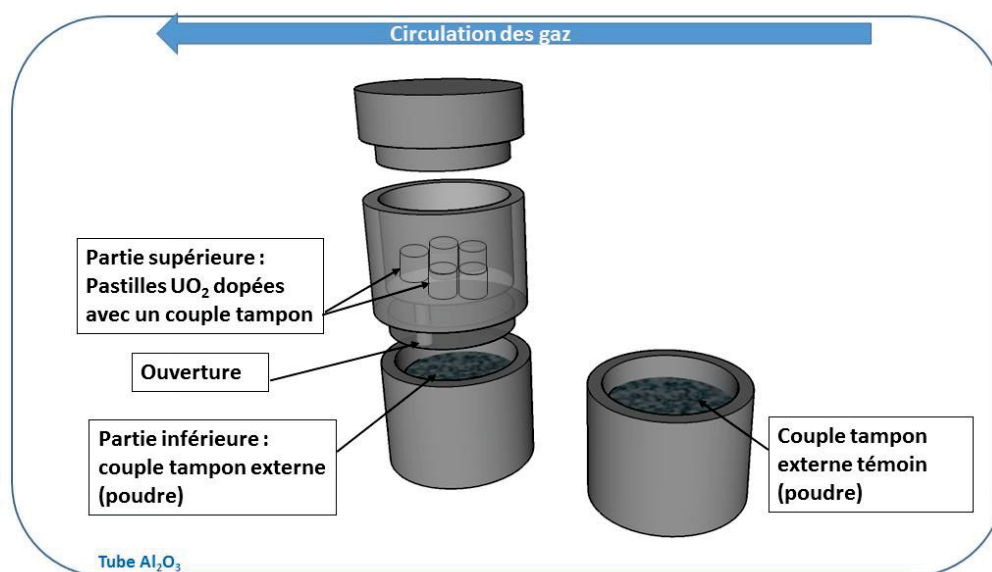


Figure 71 : Présentation schématique du dispositif expérimental (creuset en tungstène) dans le four.

4.3.2 Caractérisations associées aux essais de fabrication

L'organigramme des caractérisations des échantillons et des poudres tampon est présenté sur la **Figure 72**. La première étape a consisté à mesurer la densité des pastilles frittées, pour déterminer l'effet des couples tampons sur le frittage du combustible UO_2 .

Dans un second temps, nous avons abordé la caractérisation des échantillons contenant le couple (MoO_2/Mo). Pour cela, nous avons déterminé la composition des tampons de poudre externe et témoin, situés respectivement dans la partie basse du dispositif et dans le four par diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes ont été obtenus grâce à un diffractomètre Bruker D8 Advance (avec anticathode $\text{Cu-K}\alpha$) pour 2θ compris entre 20 et 90°. Par suite, les paramètres de maille des réseaux cristallins des oxydes ont été calculés à l'aide du logiciel TOPAS.

Ensuite, nous avons caractérisé la microstructure et la composition des pastilles frittées. Après mesure de leurs densités, celles-ci ont été tranchées longitudinalement et polies mécaniquement, avec une finition en suspension de diamant de granulométrie 1 μm . Les tranches ont ensuite été analysées par MEB (FEI Nova NanoSEM 450) et EDS (Oxford Instruments) afin d'étudier la répartition et la composition chimique du molybdène et du niobium dans les pastilles. La taille des grains a été déterminée par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).

Enfin dans une dernière étape, les mêmes analyses DRX, MEB, EDS et EBSD ont été mises en œuvre pour caractériser les échantillons UO_2 dopés avec le couple ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$) en fonction des atmosphères de frittage.

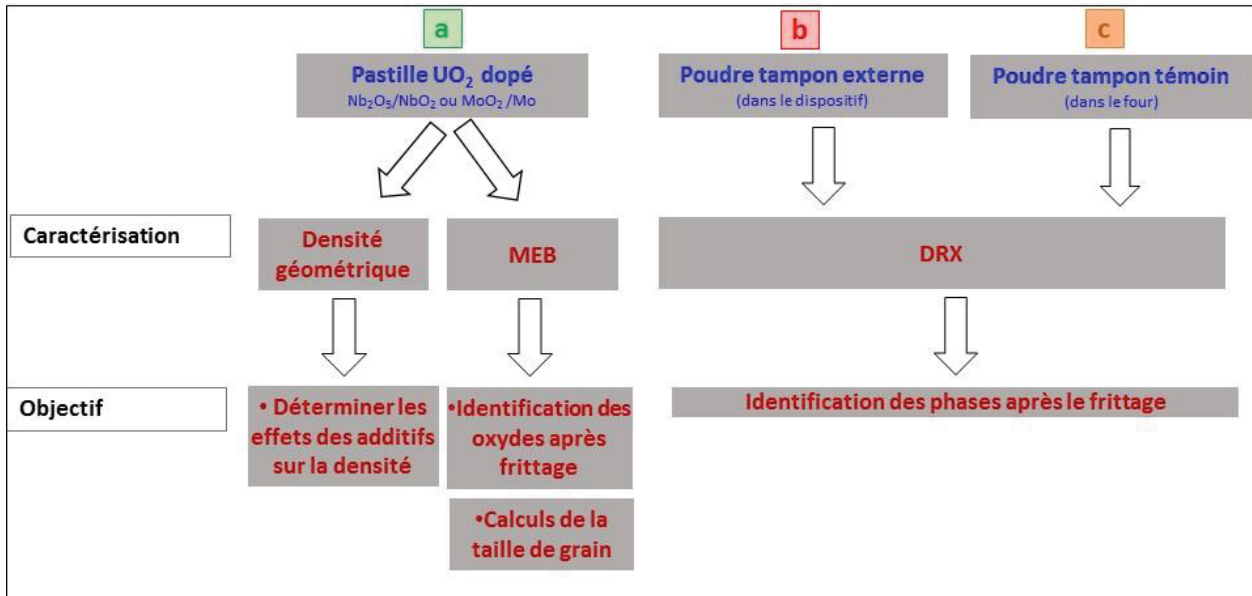
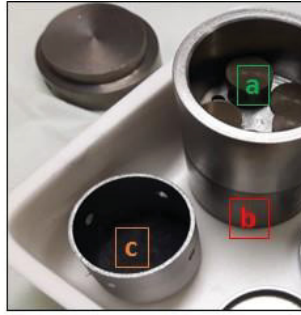


Figure 72 : Organigramme des caractérisations des échantillons et des poudres tampon.

4.3.2.1 Densité géométrique

La densité des pastilles frittées a été mesurée géométriquement et exprimée en pourcentage de la densité théorique de UO₂ dopé, en considérant les quantités d'oxydes de niobium et de molybdène ajoutées aux pastilles. Les pastilles frittées présentant une forme de diabolo, le diamètre a été mesuré à 3 hauteurs différentes de la pastille : au centre et aux deux extrémités. Le diamètre moyen a ensuite été calculé selon la formule suivante :

$$D_{moy} = \frac{D_1 + 4 \cdot D_2 + D_3}{6} \quad (3)$$

où : D₁ est le diamètre mesuré à 1 mm du bord supérieur de la pastille,
 D₂ est le diamètre à mi-hauteur de la pastille,
 D₃ est le diamètre mesuré à 1 mm du bord inférieur de la pastille.

L'incertitude sur la masse volumique géométrique est égale à ± 0,02 soit pour la densité relative ± 0,2 % d_{th}.

Le **Tableau 11** donne l'ensemble des valeurs de densité de pastilles d'UO₂ dopées avec les tampons (MoO₂/Mo) et (Nb₂O₅/NbO₂), et avec Mo seul. Quel que soit le dopant ajouté, les densités frittées restent inférieures à la densité cible de 95%.

Tableau 11 : Densités géométriques des pastilles UO₂ dopé avec les couples tampons à base de Mo ou de Nb.

Gaz de balayage dans le four :		Ar	Ar/2 % H ₂	Ar/5 % H ₂
Echantillon	Densité théorique	Densité géométrique (% d _{th})		
1	10,95	90,8	-	-
2	10,94	90,6	-	-
3	10,92	88,6	90,3	93,8
4	10,86	88,2	86,0	87,5

Sous argon, les pastilles dopées avec le molybdène (échantillons 1 et 2) ont une densité proche de 90,7 %, contre seulement 88,5 % environ pour celles dopées avec le niobium (échantillons 3 et 4). L'impact négatif du tampon sur la densité frittée est donc plus important pour celui à base de Nb, malgré une quantité de tampon ajoutée inférieure à celle du couple (MoO₂/Mo).

Pour ce qui est de l'effet de l'atmosphère de frittage, les pastilles dopées avec les tampons Nb₂O₅/NbO₂ (échantillons 3 et 4) montrent un comportement contrasté. Une augmentation de la densité finale est observée pour le plus faible dopage (0,8 % m au total) tandis que la densité reste presque constante et plus faible pour l'échantillon 4 (1,6 % m au total), Ceci semble en désaccord avec les études publiées précédemment où NbO₂ et Nb₂O₅ étaient ajoutés séparément dans UO₂, avec différentes quantités (0,5 % m au maximum) et fritté dans différentes atmosphères: H₂/H₂O ou CO/CO₂ [10]–[13]. Dans ces cas, une augmentation de la densité des pastilles d'UO₂ était observée avec l'augmentation de la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère de frittage. Nos résultats apparaissent plutôt en accord avec une autre étude [3] qui avait montré une diminution de la densité (88 % d_{th}) avec l'augmentation de la pO₂, ce qui a été interprété comme la conséquence d'un phénomène de dé-densification. En fait, pour les échantillons 3 et 4, il faut tenir compte du milieu environnant gazeux des pastilles, en relation avec le tampon externe de la partie inférieure du dispositif. Dans la mesure où notre système est semi-fermé, le flux de gaz dans le four peut également modifier légèrement la pression partielle en oxygène autour des pastilles. Ceci pourrait alors expliquer l'absence de corrélation entre la pression partielle en oxygène du flux de gaz et la densité finale des pastilles dopées.

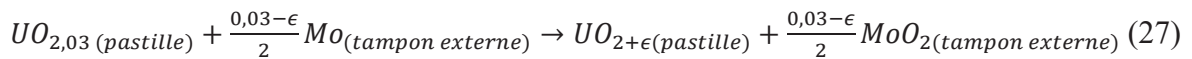
Bien que la densité des pastilles frittées (**Tableau 11**) soit dans tous les cas inférieure à la valeur cible initiale (95%) et que cela puisse être amélioré en utilisant des quantités plus faibles d'additifs, les densités obtenues ont, malgré tout, été considérées comme satisfaisantes aux fins de notre étude.

4.3.2.2 UO_2 dopé avec le couple rédox MoO_2/Mo

4.3.2.2.1 Analyse DRX des tampons de poudres

Les diffractogrammes des mélanges de poudres MoO_2/Mo présents dans le dispositif en tungstène (tampon externe) et dans le four (tampon témoin) sont présentés sur la **Figure 73**. L'analyse Rietveld [14] de ces diffractogrammes donne les proportions suivantes : 23 % m de Mo et 77 % m de MoO_2 pour le mélange de poudre dans le creuset inférieur et 33 % m de Mo et 67 % m de MoO_2 pour celui dans le four (témoin). La composition initiale (équimolaire) était de 43 % m de Mo et de 57 % m de MoO_2 .

Ces résultats montrent que le molybdène métal contenu dans le tampon témoin s'est partiellement oxydé pendant le frittage, ce qui suggère que le tampon a contribué à la purification du flux d'argon pénétrant dans le dispositif en réduisant la pression partielle en O_2 vers celle imposée par le couple rédox (MoO_2/Mo). Le tampon externe, présent dans la partie inférieure du dispositif, s'est également partiellement oxydé pendant le frittage, ce qui suggère qu'une partie de celui-ci a contribué à réduire la stœchiométrie en oxygène des pastilles d'oxyde d'uranium, initialement égale à 2,03, selon l'équation suivante :



ϵ est l'écart à la stœchiométrie supposé être compris entre 0,01 et 0,001.

Toutefois, tant que les deux membres du couple oxydo-réducteur sont présents, la pression partielle d'oxygène existant à l'équilibre au-dessus de ces phases solides reste fixée à la valeur relative au couple tampon. La coexistence des deux formes rédox du molybdène dans le creuset, à l'issue du frittage, indique que la pression partielle en O_2 était effectivement stabilisée à celle du tampon rédox (MoO_2/Mo) tout au long du processus de frittage.

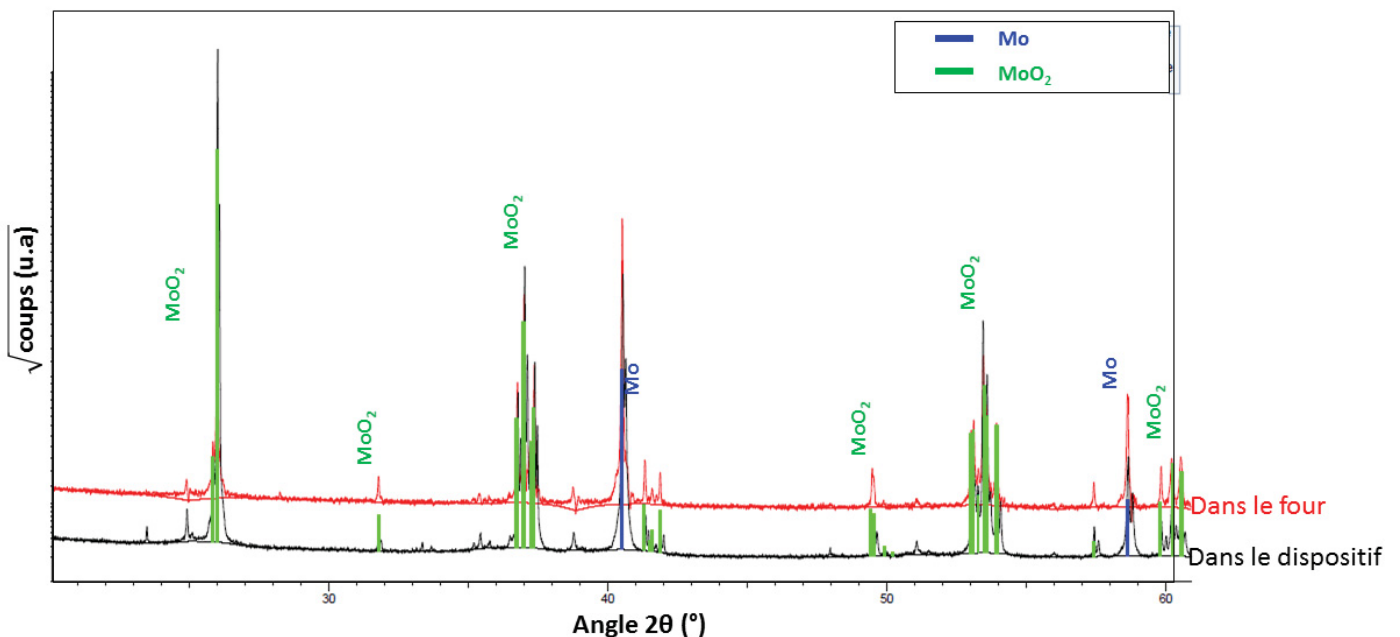


Figure 73 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour les couples (MoO_2/Mo) sous forme de poudres, dans le dispositif (en noir) et dans le four (en rouge).

4.3.2.2 Analyse MEB : Composition chimique

Des examens MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE), ont été effectués sur les pastilles dopées avec les deux concentrations différentes de Mo (**Figure 74**). Ces images montrent une répartition homogène des inclusions. Elles permettent aussi de distinguer les pores qui apparaissent en noir (nous ne discuterons pas des pores et donc de la couleur noire dans notre étude) et trois nuances de gris différentes correspondant à trois compositions chimiques différentes. La nuance gris clair correspond à la matrice UO_2 , tandis que les nuances gris moyen et gris foncé correspondent au molybdène sous deux formes d'oxydation différentes.

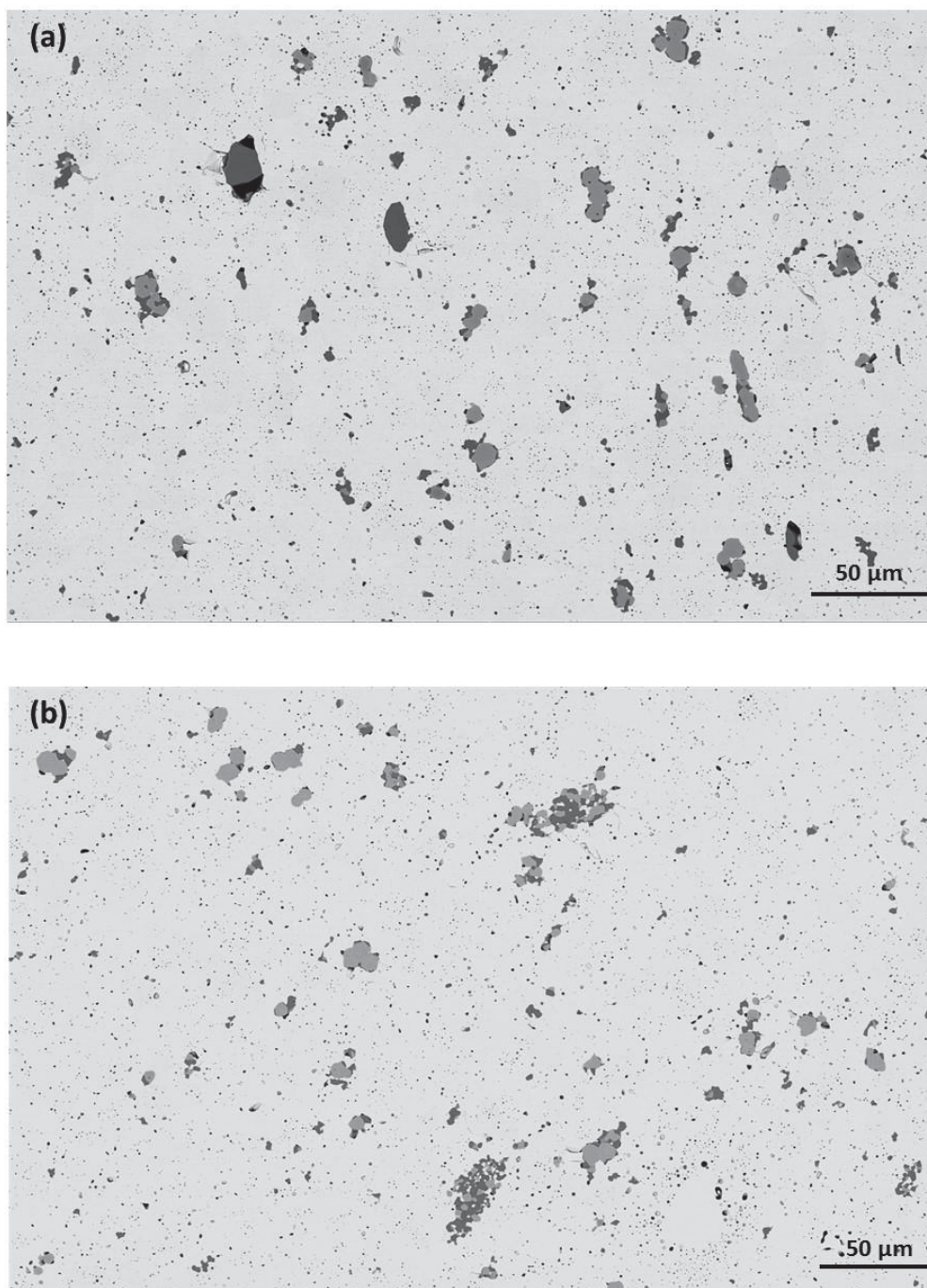


Figure 74 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de (a) échantillon 1 (UO_2 dopé avec 0,55 % m MoO_2 /1,45 % m Mo) et (b) échantillon 2 (UO_2 dopé avec 2 % m Mo), frittés sous Ar.

Les analyses EDS ont permis d'identifier la nature des différentes phases observées en niveaux de gris sur l'image électronique rétrodiffusée (BSE). A titre d'exemple, la **Figure 75** présente l'analyse EDS effectuée sur l'échantillon 2, le long d'une ligne qui traverse les trois nuances de gris. La teneur en Mo de la zone "gris moyen" est proche de 100 % at Mo (en négligeant une faible quantité d'oxygène de quelques % at, probablement due à une oxydation superficielle), ce qui correspondrait alors à des inclusions métalliques de molybdène pur. La zone "gris foncé" contient, elle, de 35 à 37 % at en Mo, ce qui peut être attribué à la phase MoO₂. Des analyses ponctuelles ont également été effectuées sur différentes zones riches en Mo (100 points par échantillon) et ont bien confirmé la présence des deux phases Mo et MoO₂ dans ces zones.

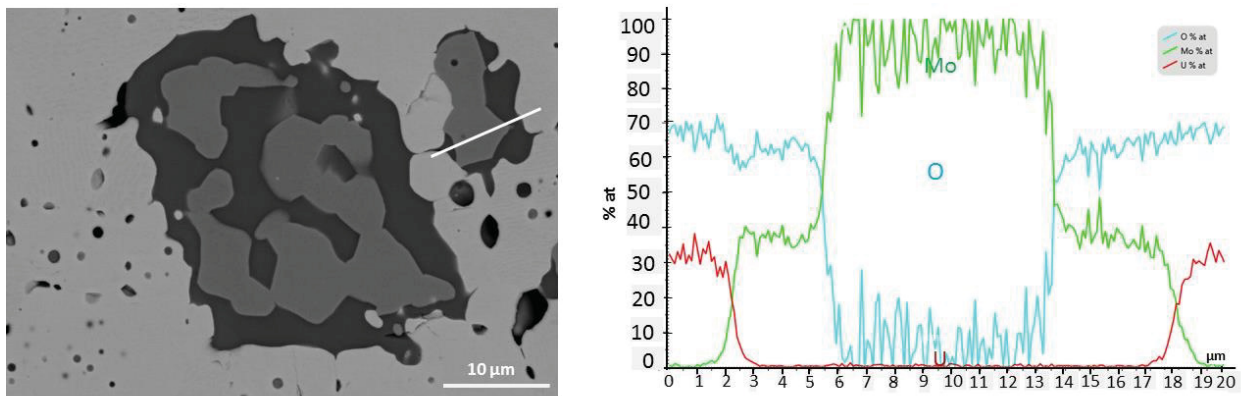


Figure 75 : Analyse EDS d'une ligne traversant une zone riche en Mo (échantillon 2 : UO₂ dopé avec 2 % m Mo) fritté sous Ar.

D'autre part, l'analyse EBSD [15] de la matrice de ces échantillons (partie gris clair des images MEB de la **Figure 74**) a permis de déterminer la taille des grains de UO₂ comme étant égale à 14 μm, valeur proche de la taille de grain conventionnelle (~ 8 μm). Cela signifie que le tampon (MoO₂/Mo) n'influe que peu sur la croissance granulaire de UO₂ lors de son frittage.

4.3.2.2.3 Analyse d'images : Fractions massiques MoO₂/Mo

Comme cela a été discuté dans le **paragraphe 4.1.2**, la réduction de la surstœchiométrie initiale du combustible UO_{2,03} en UO_{2,001} nécessitait une concentration supplémentaire de 0,35 % m de Mo. Il était donc intéressant de déterminer après frittage, le rapport massique final des inclusions de type MoO₂/Mo, surtout pour l'échantillon 2 où uniquement du molybdène avait été introduit initialement à hauteur de 2 % m. Dans cette optique, des images MEB en mode BSE des deux échantillons 1 et 2 ont été traitées à l'aide du logiciel ImageJ. Grâce à l'ajustement du seuil de niveau de gris dans les zones d'intérêt, les zones en gris foncé (MoO₂) et en gris moyen (Mo) ont pu être clairement distinguées.

La surface totale de chaque niveau de gris a ensuite été quantifiée et traitée (détermination du rapport des surfaces des phases Mo et MoO₂), comme indiqué sur la **Figure 76** pour un exemple concernant l'échantillon 2 (2 % m en Mo). En supposant que les inclusions sont isotropes, le

rapport de la fraction de surface de chacune de ces deux phases peut être considéré comme identique à leur rapport de volume. Le rapport de volume a ensuite été corrigé à partir de la densité de chacune des phases, Mo et MoO₂, pour obtenir un rapport massique MoO₂/Mo. Les résultats montrent, pour les deux échantillons après frittage, un rapport massique entre les inclusions de MoO₂ et de Mo égal à $0,5 \pm 0,1$. Ce résultat est en accord avec la réduction de UO_{2,03} par le molybdène en excès tout au long du processus de frittage. De plus, la coexistence de Mo et de MoO₂ dans les pastilles après frittage suggère que la pression partielle en oxygène a bien été maintenue in situ par le couple tampon (MoO₂/Mo) tout au long du processus.

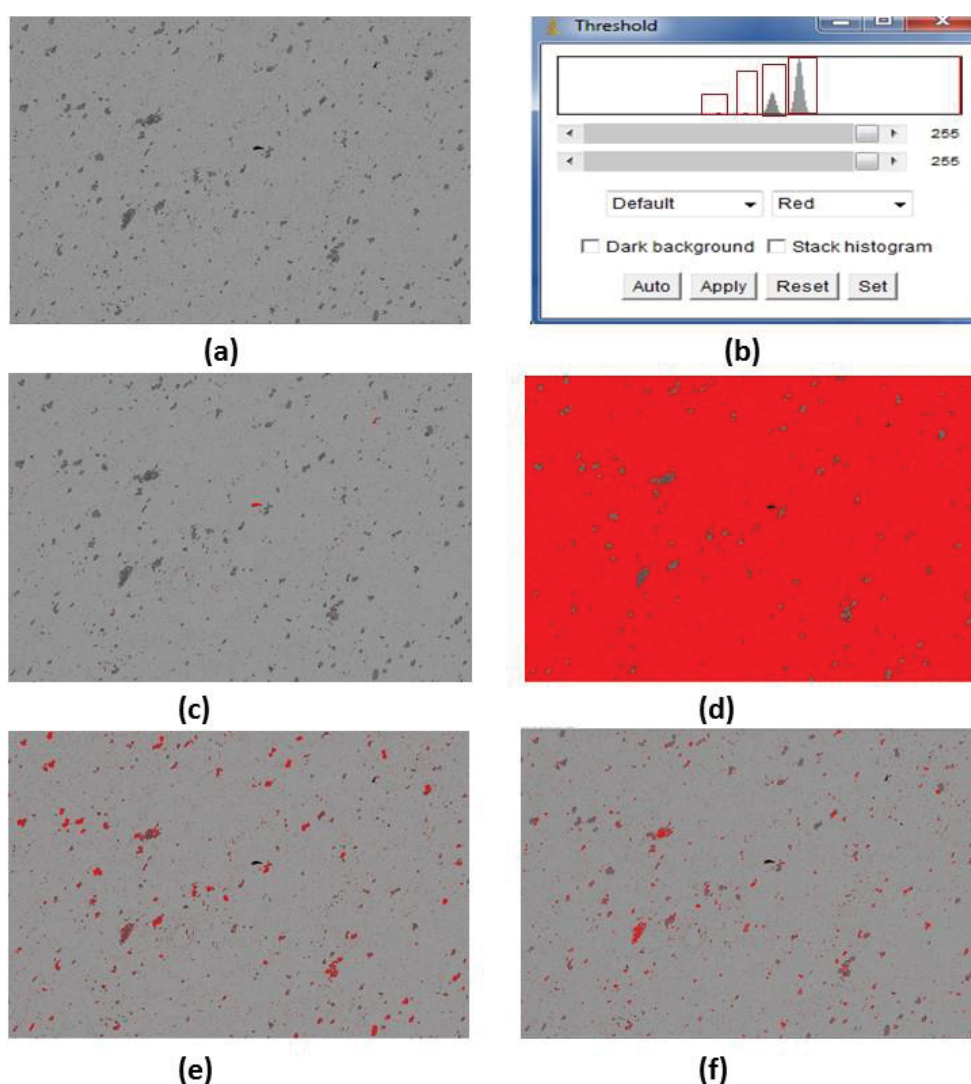


Figure 76 : Micrographies typiques décrivant les différentes étapes de l'analyse d'image (ImageJ) pour extraire les caractéristiques microstructurales des différentes phases (en rouge) de l'échantillon 2 (UO₂ dopé avec 2 % m Mo) : (a) image MEB en mode BSE, (b) définition du seuil en niveau de gris, puis identification (c) des pores, (d) de la matrice d'UO₂, (e) des inclusions de MoO₂ (gris foncé) et (f) des inclusions de Mo (gris moyen).

4.3.2.3 UO_2 dopé avec le couple rédox Nb_2O_5/NbO_2

Les échantillons dopés avec le couple tampon à base de Nb (échantillons 3 et 4), ont été frittés sous trois atmosphères externe différentes, pour en étudier l'impact sur la pré-réduction de $UO_{2,03}$. Cependant, c'est le même couple Nb_2O_5/NbO_2 , qui a été utilisé sous forme de poudre dans le dispositif pour les trois atmosphères de frittage. Nous allons présenter les résultats de la caractérisation par DRX et MEB de ces échantillons séparément pour chacune des trois atmosphères étudiées : Ar, Ar/2 % H_2 et Ar/5 % H_2 .

4.3.2.3.1 Frittage sous Ar

La **Figure 77** montre les DRX du tampon externe placé dans la partie inférieure du dispositif (diffractogramme en bleu) et du tampon témoin placé à l'intérieur du four (diffractogramme en noir), enregistrés après frittage sous atmosphère d'Ar. Le diffractogramme bleu montre la coexistence de 3 phases : NbO_2 , $Nb_{12}O_{29}$ et $NbO_{2,432}$. Les deux phases $Nb_{12}O_{29}$ et $NbO_{2,432}$ font référence à des composés Nb_2O_{5-x} non stœchiométrique ($0 < x < 0,1$), incluant de nombreuses phases stables et métastables [16]–[18]. La coexistence de deux oxydes de deux états d'oxydation différents (NbO_2 et $NbO_{2,432}$) confirme que la pression partielle en O_2 du gaz à l'intérieur du creuset s'est en fait stabilisée au voisinage du tampon rédox ($NbO_{2,432}/NbO_2$) au cours du processus. Pour ce qui est du tampon témoin, placé dans le four au contact direct avec l'atmosphère de frittage (Ar), les mêmes observations peuvent être faites, comme le montre le diffractogramme en noir de la **Figure 77**.

Les tampons pulvérulents externes (à l'intérieur du dispositif) et témoin (dans le four) présentent donc, tous deux, la coexistence de deux composés NbO_2 et Nb_2O_{5-x} en équilibre, ce qui implique que la pression partielle de O_2 était maintenue invariante, non seulement dans le dispositif mais également dans le four.

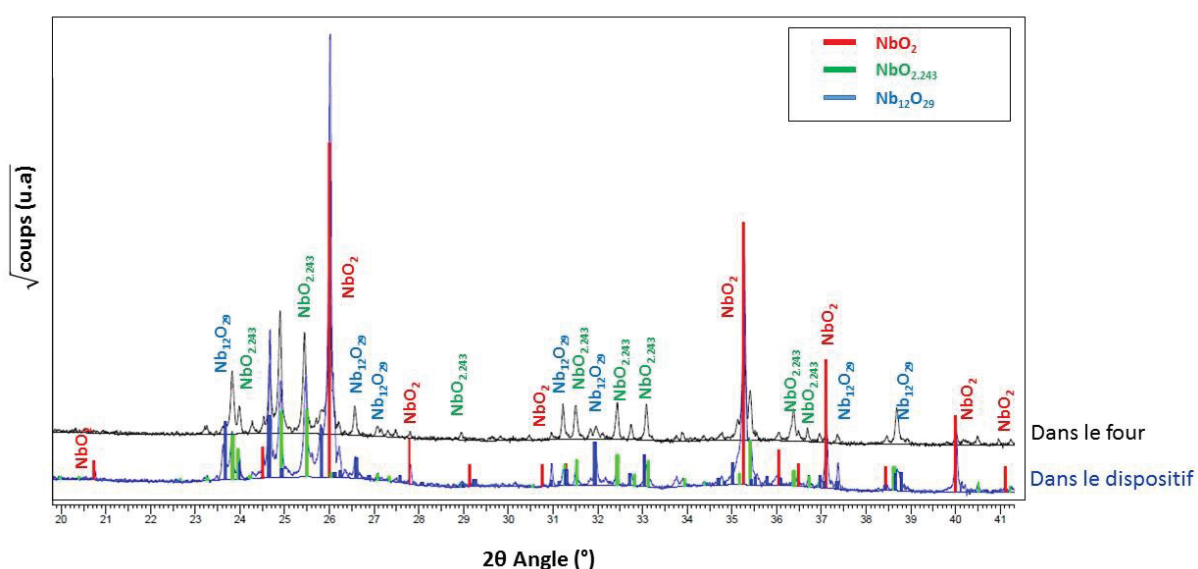


Figure 77 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour les poudres Nb_2O_5/NbO_2 dans le tampon externe (dispositif, en bleu) et dans le tampon témoin (four, en noir) après frittage sous Ar.

Les micrographies MEB des pastilles UO_2 dopées avec 0,8 et 1,6 % m du mélange ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$), frittées à 1670 °C sous Ar sont présentées respectivement sur la **Figure 78 (a) et (b)**. Ces micrographies ne révèlent qu'une seule nuance de gris dans les inclusions (en dehors des pores), ce qui tend à indiquer la présence d'un seul oxyde de niobium.

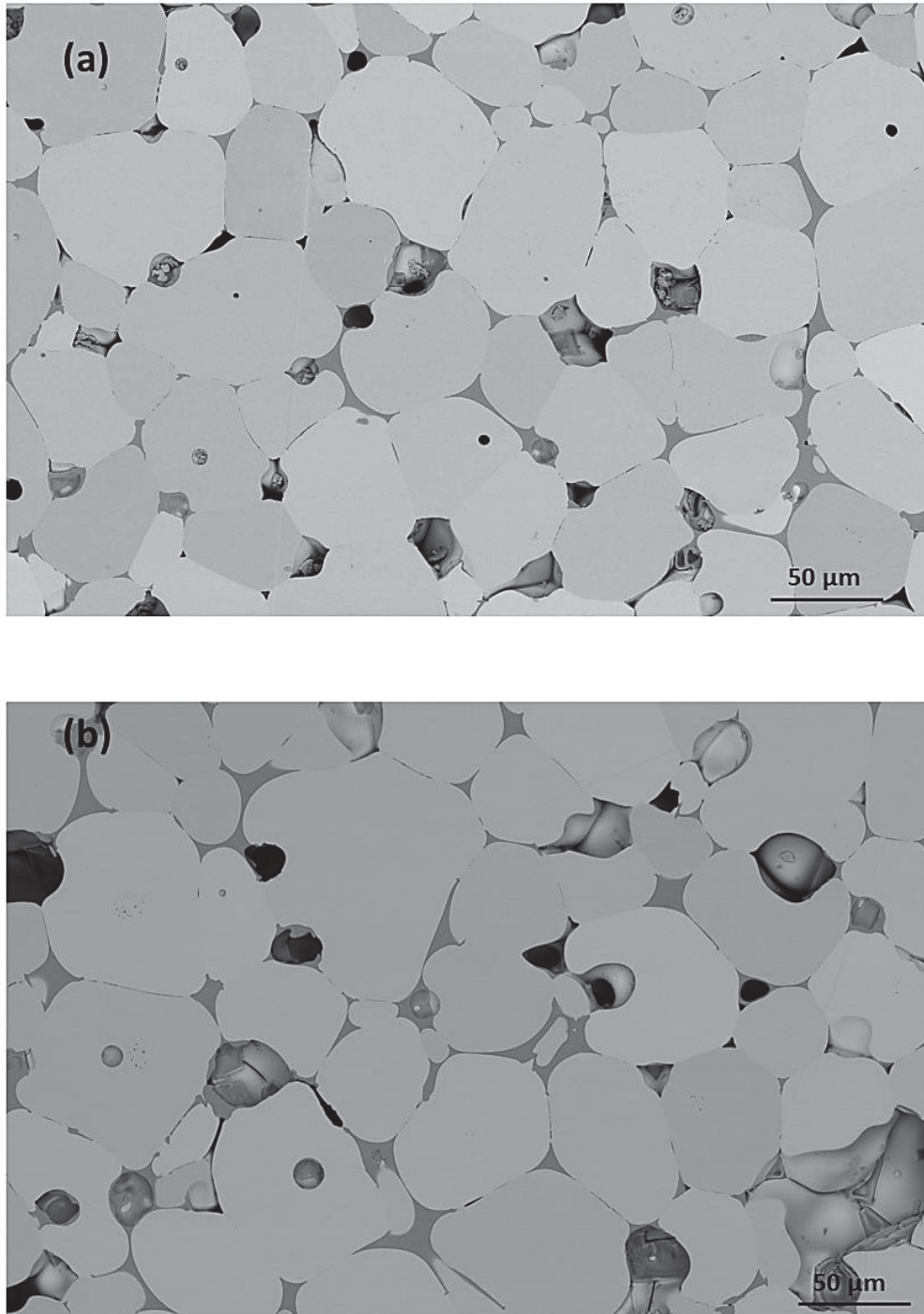
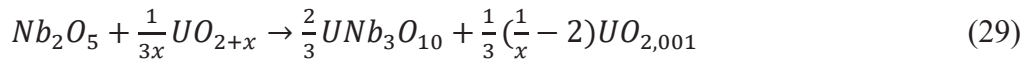
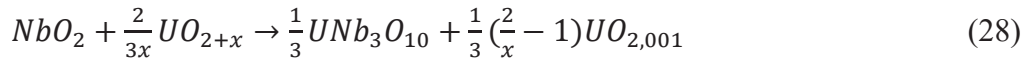


Figure 78 : Micrographies MEB en mode BSE : (a) échantillon 3 (0,4 % m Nb_2O_5 /0,4 % m NbO_2) et (b) échantillon 4 (0,8 % m Nb_2O_5 /0,8 % m NbO_2), frittés sous Ar.

Pour identifier cette phase, environ 200 mesures ponctuelles ont été réalisées par analyse EDS sur ces échantillons, sur des zones de tailles suffisamment importantes pour éviter une contribution de la matrice et sélectionnées au hasard. Une mesure statistique des concentrations en métaux a également été réalisée sur environ 50 zones sur l'échantillon 4 (le plus riche en niobium) avec 3 ou 4 points d'analyse par précipité, choisis au hasard dans la pastille. La composition de cette phase précipitée apparaît alors égale à : $U = 8 \pm 1 \%$ at, $Nb = 22 \pm 1 \%$ at et $O = 70 \pm 1 \%$ at, ce qui correspond en fait à une stœchiométrie de type UNb_3O_{10} . L'analyse EDS en ligne, effectuée sur des phases riches en Nb pour les deux échantillons 3 et 4, est en accord avec cette composition unique (**Figure 79**).

Cela suggère que sous Ar, les phases NbO_2 et Nb_2O_5 ont été converties en UNb_3O_{10} pendant le frittage. La formation de UNb_3O_{10} a, en fait, un effet réducteur à l'intérieur des pastilles car elle implique la conversion d'une partie de UO_{2+x} en $UO_{2,001}$, conformément aux réactions suivantes (en supposant que le niobium en solution solide dans UO_2 puisse être négligé) :



où $x \sim 0,03$ est l'écart de stœchiométrie initial de l'oxyde d'uranium avant frittage.

Cette forme (UNb_3O_{10}) a déjà été mentionnée dans la littérature [19]. Elle a été synthétisée en ajoutant U_3O_8 au mélange (Nb_2O_5/NbO_2) dans un système scellé chauffé à $1100^\circ C$ pendant 40 heures. Cela est en accord avec nos observations, qui confirment que UNb_3O_{10} est stabilisé sous une pression partielle en oxygène plus élevée que celle de l'équilibre Nb_2O_5/NbO_2 à $1670^\circ C$.

Le fait de n'observer qu'une seule phase en fin de frittage montre que c'est la surstœchiométrie en oxygène de $UO_{2,03}$, qui a épuisé le couple tampon introduit initialement, et donc, que la fabrication sous flux d'Ar pur du combustible UO_2 dopé (Nb_2O_5/NbO_2) représente des conditions trop oxydantes pour conserver intact ce tampon oxydo-réducteur.

4.3.2.3.2 Frittage sous Ar/2 % H₂

Le second frittage de UO_2 dopé (Nb_2O_5/NbO_2) a été réalisé sous Ar/2 % H_2 . La **Figure 80** présente les diagrammes de diffraction de rayons X des tampons pulvérulents externes (à l'intérieur du dispositif, en noir) et témoin (dans le four, en rouge), après frittage.

Le diffractogramme noir montre que le tampon externe, dans le dispositif, est constitué des phases NbO_2 et Nb_2O_{5-x} ($Nb_{12}O_{29}$ et $NbO_{2,432}$), ce qui suggère que la pression partielle d' O_2 à l'intérieur du creuset a été stabilisée au voisinage de celle de l'équilibre du tampon redox $NbO_{2,432}/NbO_2$.

Inversement, le diffractogramme rouge de la **Figure 80** ne montre que la présence de NbO_2 . Cela signifie que la partie Nb_2O_5 du tampon témoin, placé en contact direct avec l'atmosphère du four, a été complètement réduite en NbO_2 pendant le frittage selon la réaction (8) suivante :



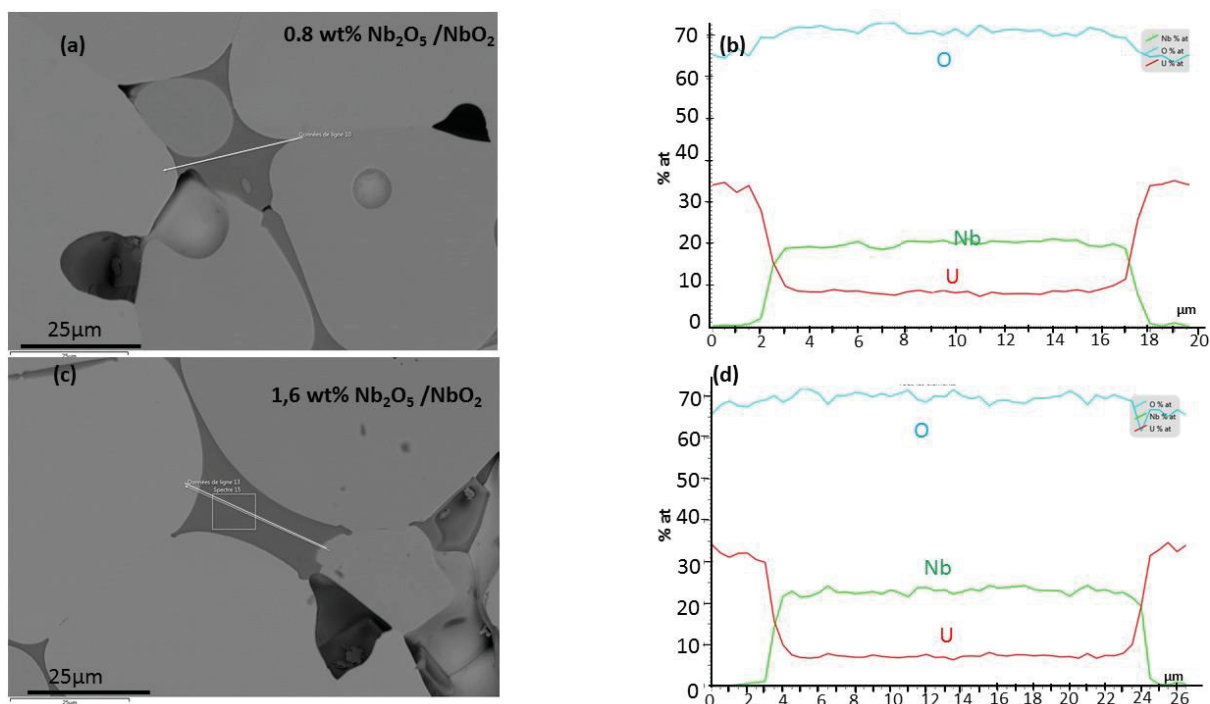


Figure 79 : Micrographies MEB et profils en ligne EDS sur (a) et (b) échantillons 3 (0,4 % m Nb_2O_5 /0,4 % m NbO_2) et (c) et (d) échantillon 4 (0,8 % m Nb_2O_5 /0,8 % m NbO_2), frittés sous Ar.

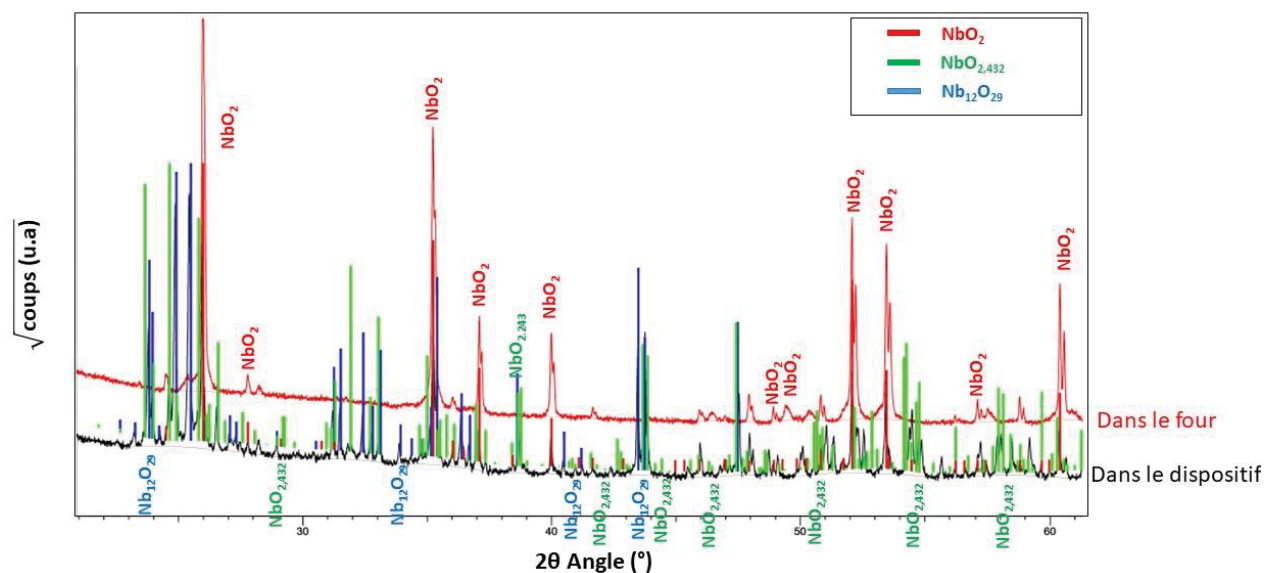


Figure 80 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ présentes dans le tampon externe (dispositif, en noir) et dans le tampon témoin (four, en rouge) après frittage sous $\text{Ar}/2\% \text{H}_2$.

Les micrographies MEB des échantillons 3 et 4 (contenant respectivement 0,8 % m et 1,6 % m du couple ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$), frittés à 1670°C sous flux gazeux $\text{Ar}/2\% \text{H}_2$ sont respectivement présentées sur la **Figure 81 (a) et (b)**. Trois nuances de gris différentes peuvent être relevées (en plus du noir associé aux pores), correspondant à trois composés différents. La nuance de gris majoritaire (gris clair) correspond à la matrice UO_2 , tandis que les nuances de gris moyen et foncé se rapportent à deux phases différentes d'oxyde de niobium, qui ont été identifiées par analyse EDS.

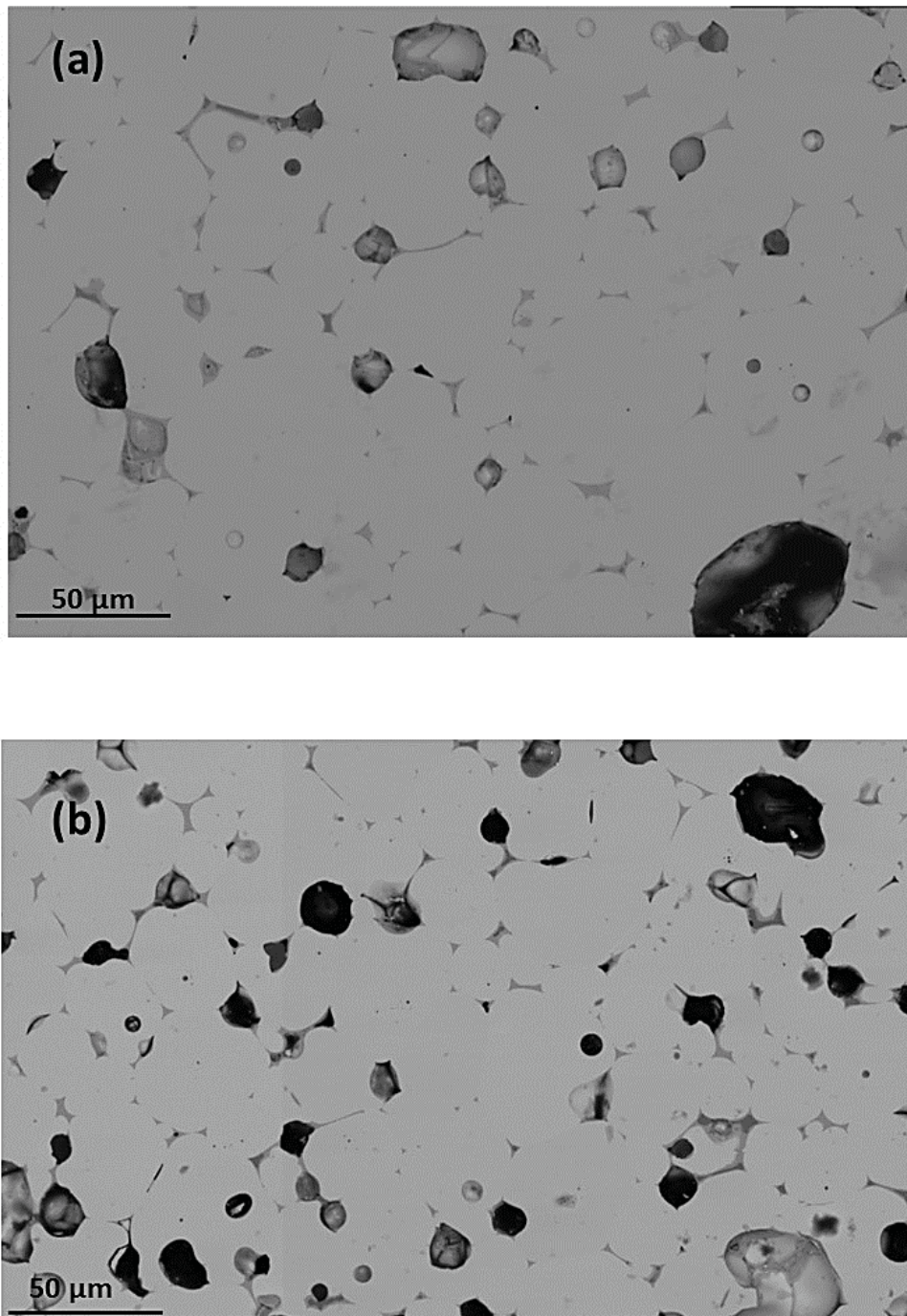
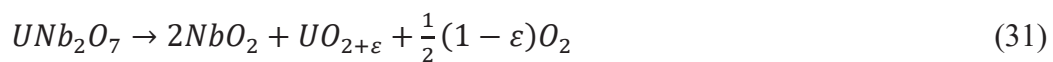


Figure 81 : Micrographies MEB en mode BSE : (a) échantillon 3 (0,4 % m $\text{Nb}_2\text{O}_5/0,4\% \text{ m NbO}_2$) et (b) échantillon 4 (0,8 % m $\text{Nb}_2\text{O}_5/0,8\% \text{ m NbO}_2$), frittés sous $\text{Ar}/2\% \text{H}_2$.

Les profils EDS en ligne confirment la présence de trois phases distinctes dans les échantillons 3 et 4 frittés sous Ar/2 % H₂ (**Figure 82**). Les analyses EDS ponctuelles réalisées sur 200 points pour chaque pastille révèlent que la nuance grise foncée présente la composition suivante : Nb = 35 ± 1 % at et O = 64 ± 1 % at, ce qui correspond à une phase de type NbO₂ et ce pour les deux échantillons 3 et 4. La phase qui apparaît en gris moyen dans les micrographies MEB (**Figure 81**), présente la composition suivante : U = 11 ± 1 % at, Nb = 22 ± 1 % at et O = 67 ± 1 % at. Cette composition pourrait correspondre à celle de UNb₂O₆ ou UNb₂O₇. L'identification de la composition réelle est délicate du fait de la précision de l'analyse EDS sur la teneur en éléments métalliques qui est de l'ordre de 1 à 2 % at. Cependant, il est reconnu que UNb₂O₇ est une phase stable du système U-Nb-O [18], [19] et c'est pourquoi nous avons attribué cette composition (UNb₂O₇) à la phase en "gris moyen".

Dans ces conditions, il semble donc que le tampon (UNb₂O₇/NbO₂) est bien susceptible de contrôler la pression partielle d'O₂ à l'intérieur des pastilles, en fonction de l'équilibre suivant (en négligeant la solubilité du Nb dans UO₂) :



ε est l'écart à la stœchiométrie (valeur entre 0,001 et 0,01). La capacité tampon de ce système est alors d'environ ¼ mol O₂/mol Nb.

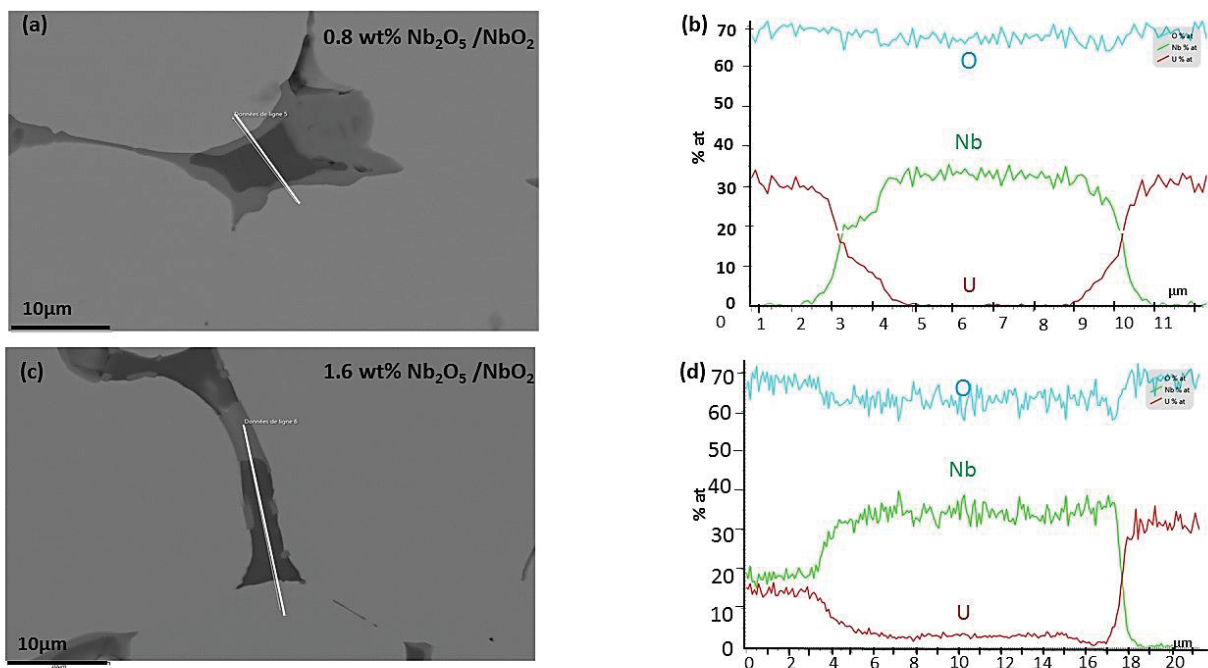


Figure 82 : Micrographies MEB et profils en ligne EDS sur (a) et (b) échantillons 3 (0,4 % m Nb₂O₅/0,4 % m NbO₂) et (c) et (d) échantillon 4 (0,8 % m Nb₂O₅/0,8 % m NbO₂), frittés sous Ar/2 % H₂.

4.3.2.3.3 Frittage sous Ar/5 % H₂

Pour ces conditions les plus réductrices, les analyses DRX (**Figure 83**) montrent la présence après frittage, dans le tampon externe (à l'intérieur du dispositif), des mêmes phases cristallographiques NbO₂ et Nb₂O_{5-x} (Nb₁₂O₂₉ et NbO_{2,432}) que précédemment observées sous

Ar et Ar 2 % H₂. Il semble donc que le gaz de balayage dans le four n'influence que peu l'atmosphère présente à l'intérieur du dispositif.

Il n'en est pas de même pour ce qui concerne le tampon témoin placé au contact direct de l'atmosphère du four. En effet, comme le montre le diffractogramme (en noir) de la **Figure 83**, la phase Nb₂O₅ a complètement disparu et les 3 phases identifiées sont NbO, Nb₂O₃ et NbO₂. Il y a donc eu réduction du tampon pulvérulent témoin par le flux gazeux Ar/5 % H₂ selon les réactions suivantes :

- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NbO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Nb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Nb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NbO} + \text{H}_2\text{O}$

Le mélange de gaz Ar/5 % H₂ étant plus réducteur que Ar/2 % H₂, davantage de phases réduites du niobium, NbO₂, Nb₂O₃ et NbO, se sont formées dans le tampon du four par rapport à l'essai précédent où seul NbO₂ avait été observé. Néanmoins, la pression partielle d'O₂ est restée stable à l'intérieur du dispositif, car elle était toujours contrôlée par le tampon rédox (Nb₂O_{5-x}/NbO₂). Le système n'était évidemment pas en équilibre à la fin de l'étape de frittage de 3 heures. Cependant, les résultats indiquent que H₂ a contribué à la réduction de la poudre d'oxyde d'uranium hyperstœchiométrique initiale de manière à obtenir au final une pastille frittée contenant deux formes oxydo-réductrices du Nb, NbO₂ et UNb₂O₇, susceptibles ainsi de contrôler in situ le potentiel en oxygène dans la pastille. Ceci est en cohérence avec les travaux de V. Pennisi [3], qui a montré que le frittage sous Ar/5 % H₂ à 1700°C réduisait complètement Nb₂O₅ en NbO₂ dans les pastilles dopées.

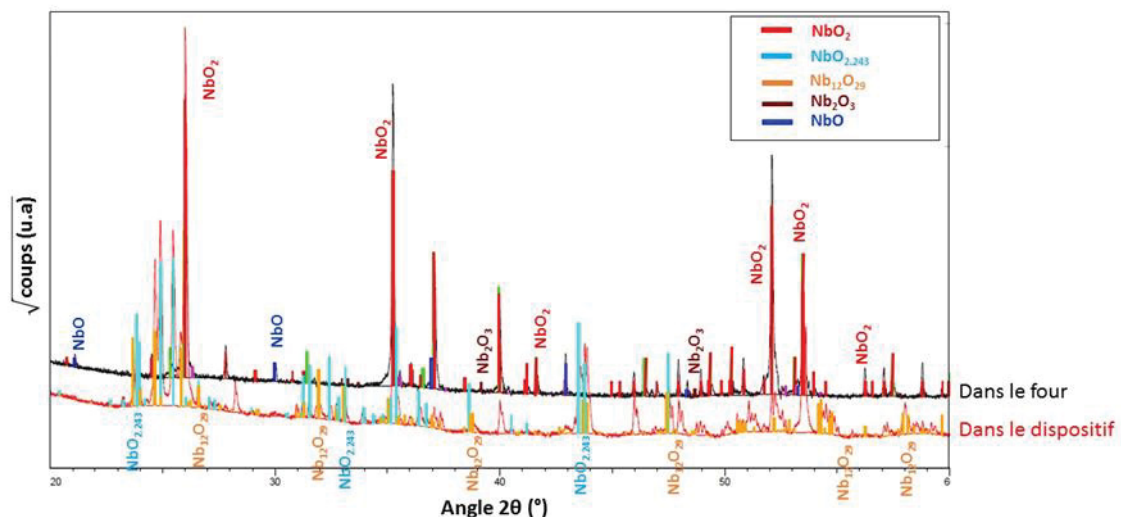


Figure 83 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres Nb₂O₅/NbO₂ présentes dans le tampon externe (dispositif, en rouge) et dans le tampon témoin (four, en noir) après frittage sous Ar/5 % H₂.

Les observations MEB en mode BSE des échantillons 3 et 4, frittés à 1670°C sous Ar/5 % H₂, sont présentées sur la **Figure 84**. Des zones présentant deux niveaux de gris différents (gris foncé et gris moyen) peuvent être observées dans la matrice UO₂, caractéristiques de deux

compositions différentes. Des analyses faites sur plusieurs zones des pastilles nous ont permis de remarquer que les deux types d'inclusions apparaissent en quantités équivalentes. Cela pourrait signifier que les pastilles sont proches de l'équilibre, ce que confirme l'homogénéité des inclusions. L'examen EDX associé (**Figure 85**) montre la coexistence de deux types d'oxydes de niobium : NbO_2 et UNb_2O_7 . A ce stade, le tampon ($\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$) est susceptible de contrôler la pression partielle d' O_2 à l'intérieur des pastilles selon l'équilibre (31) avec le même pouvoir tampon de $\frac{1}{4}$ mol O_2 /mol Nb.

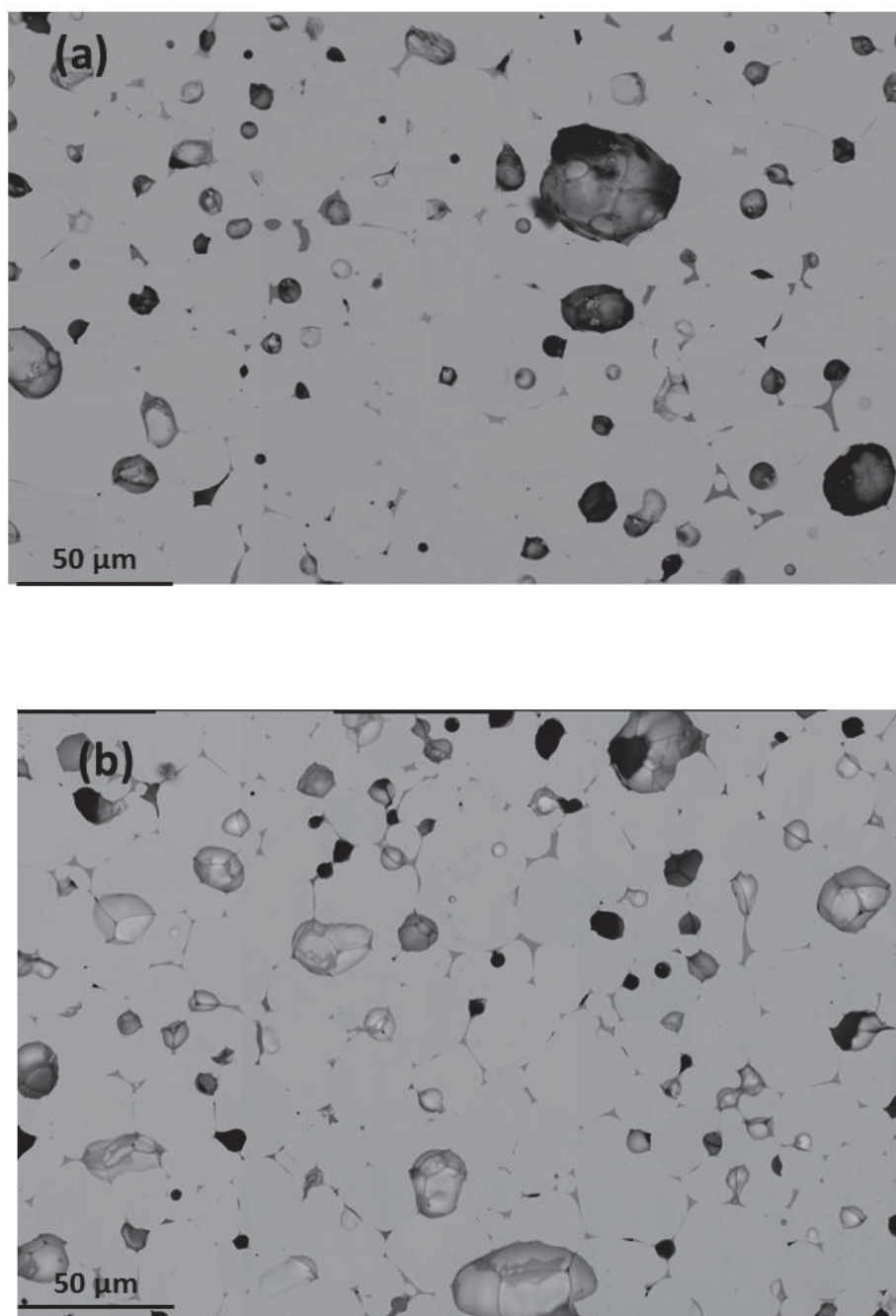


Figure 84 : Micrographies MEB en mode BSE : (a) échantillon 3 (0,4 % m Nb_2O_5 /0,4 % m NbO_2) et (b) échantillon 4 (0,8 % m Nb_2O_5 /0,8 % m NbO_2), frittés sous $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$.

Les compositions élémentaires de chaque échantillon d'UO₂ dopé au niobium, fritté sous les trois différentes atmosphères sont résumées dans le **Tableau 12**.

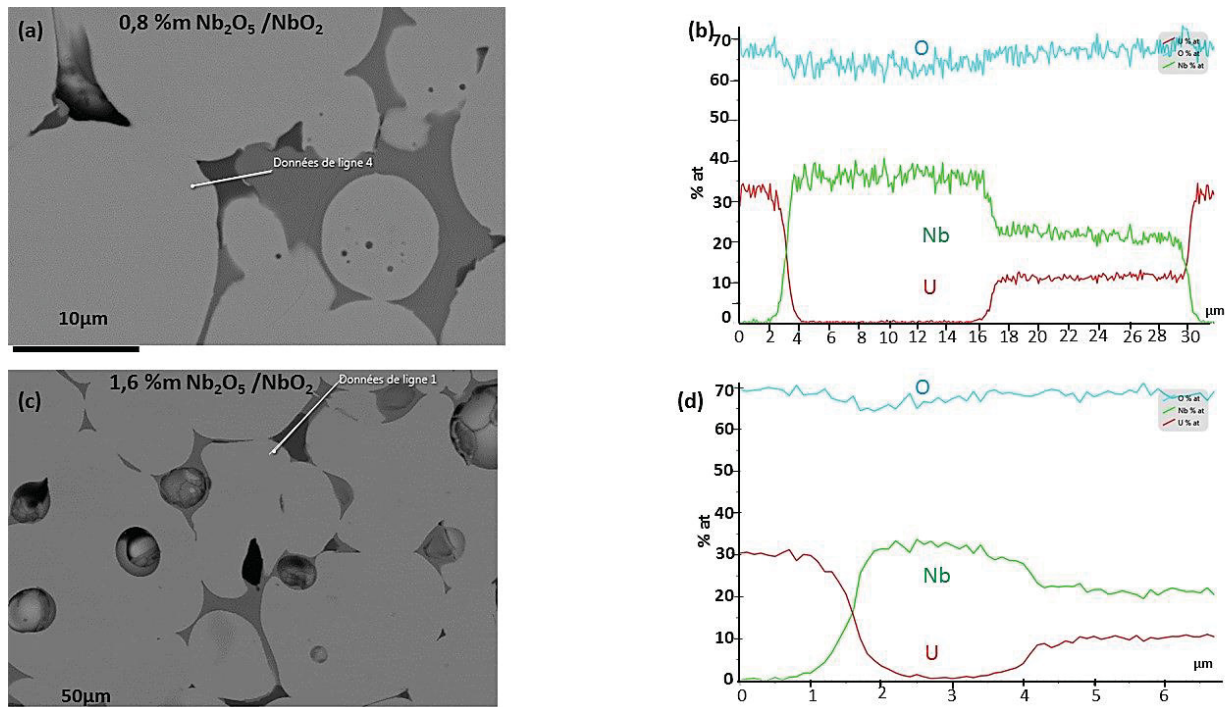


Figure 85 : Micrographies MEB et profils en ligne EDS sur (a) et (b) échantillons 3 (0,4 % m Nb₂O₅/0,4 % m NbO₂) et (c) et (d) échantillon 4 (0,8 % m Nb₂O₅/0,8 % m NbO₂), frittés sous Ar/5 % H₂.

Tableau 12 : Analyses statistiques sur les inclusions contenant du niobium.

Ech.	Atmosphère dans le four	Niveau de gris des inclusions	Nombre de points analysés	Concentration (%at) ± écart type			Composition finale
				U	Nb	O	
3	Ar	Moyen	186	8 ± 1	22 ± 1	70 ± 1	UNb ₃ O ₁₀
		Foncé	110	1 ± 1	35 ± 1	64 ± 1	NbO ₂
	Ar / 2%H ₂	Moyen	253	11 ± 1	22 ± 1	67 ± 1	UNb ₂ O ₇
		Foncé	110	1 ± 1	35 ± 1	64 ± 1	NbO ₂
		Moyen	200	11 ± 1	21 ± 1	68 ± 1	UNb ₂ O ₇
Ar / 5 H ₂	Moyen	200	11 ± 1	21 ± 1	68 ± 1	UNb ₂ O ₇	
	Foncé	113	1 ± 1	35 ± 1	64 ± 1	NbO ₂	

L'éventuel effet du couple (UNb₂O₇/NbO₂) sur la croissance des grains d'UO₂ pour les pastilles dans lesquelles ce couple était présent a également été étudié à partir d'analyses EBSD (Electron BackScatter Diffraction) effectuées sur toute la section transversale de la tranche de

l'échantillon 4 fritté sous Ar/5 % H₂ (retenues comme les meilleures conditions de frittage pour cette fabrication). Le résultat de cette analyse est présenté sur la **Figure 86**. La variation de la coloration définit la variation de l'orientation des cristaux. Les points noirs représentent les positions pour lesquelles les orientations cristallographiques n'ont pas pu être indexées et peuvent être attribués à des pores ou aux inclusions. La taille moyenne des grains est obtenue à partir de la moyenne des diamètres des cercles équivalents à la surface de chaque grain et avec une taille minimale égale à 5 μm. La taille moyenne des grains a ainsi été déterminée comme étant égale à 38 μm. La taille moyenne standard dans le combustible UO₂ de type REP étant de l'ordre de 8 μm, il y a donc bien eu grossissement granulaire. Celui-ci est homogène sur toute la surface analysée : nous n'avons pas observé de différences entre le centre de la pastille et le bord. Ceci indique qu'il n'y a pas eu volatilisation d'une phase d'oxyde de niobium durant le frittage, comme cela avait été constaté pour le chrome [20]. C'est un point positif car, dans l'éventualité d'une application industrielle du dopage avec un couple rédox à base de niobium, l'absence de volatilisation permet de limiter une éventuelle pollution des fours lors du frittage et permet de conserver la quantité du dopant introduite initialement sans avoir de pertes.

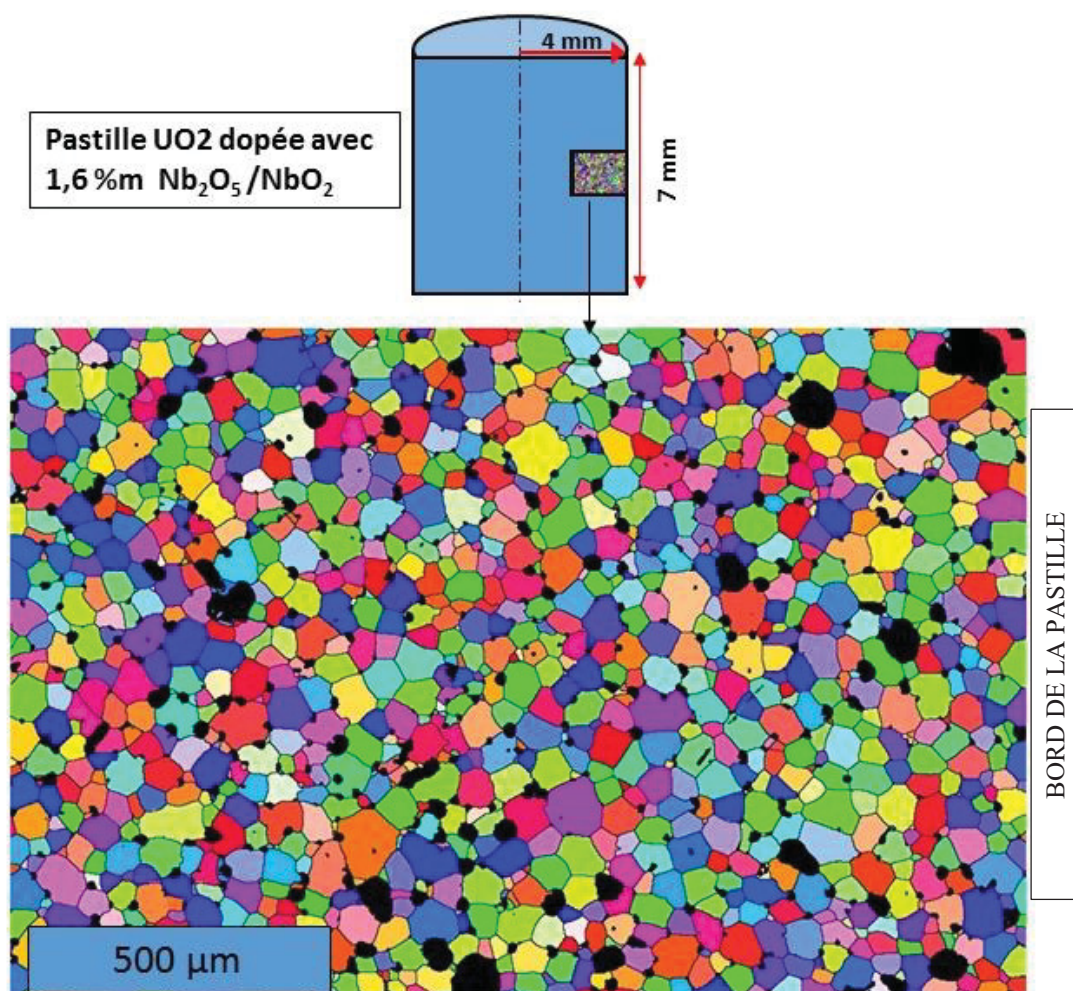


Figure 86 : Image EBSD de la microstructure d'une pastille de l'échantillon 4 (0,8 % m Nb₂O₅/0,8 % m NbO₂), frittée sous Ar/5 % H₂.

4.4 DISCUSSION

L'objectif principal des travaux décrits dans ce chapitre était de fabriquer des pastilles d' UO_2 dopé avec le couple tampon $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$. Pour ce faire, nous avons défini un procédé de fabrication qui permet de contrôler strictement la pression partielle d'oxygène dans l'environnement de la pastille pendant le frittage afin de préserver les formes oxydo-réductrices des dopants. Pour cela, des couples tampon, sous forme de poudres, ont été ajoutés à l'intérieur du dispositif où se trouvaient les pastilles et dans le four de frittage. Un deuxième couple a été testé (MoO_2/Mo) afin de valider l'efficacité de ce procédé.

Les caractérisations des pastilles et des poudres tampon utilisées ont été faites respectivement par MEB/EDS et DRX afin de valider le processus de frittage proposé. Le **Tableau 13** résume les résultats des caractérisations pour les deux couples tampons étudiés. Ce tableau montre que les tampons externes jouent un rôle majeur dans le contrôle des conditions d'oxydoréduction pendant le frittage.

Tableau 13 : Résultats des caractérisations des pastilles UO_2 dopé avec des tampons à base de niobium ou de molybdène.

Couple tampon	Atmosphère	inclusions (EDS)	Tampon poudre dans le dispositif (DRX)	Tampon poudre dans le four (DRX)
MoO_2/Mo	Ar	MoO_2/Mo	MoO_2/Mo	MoO_2/Mo
$\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$	Ar	$\text{UNb}_3\text{O}_{10}$	$\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}/\text{NbO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}/\text{NbO}_2$
	Ar/2 % H_2	$\text{NbO}_2/\text{UNb}_2\text{O}_7$	$\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}/\text{NbO}_2$	NbO_2
	Ar/5 % H_2	$\text{NbO}_2/\text{UNb}_2\text{O}_7$	$\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}/\text{NbO}_2$	$\text{NbO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_3/\text{NbO}$

- Un mélange d'inclusions de MoO_2 et de Mo a été observé dans les pastilles dopées initialement avec un mélange MoO_2/Mo (échantillon 1) ou contenant seulement du Mo (échantillon 2) lorsqu'un tampon externe MoO_2/Mo est utilisé et que le frittage est réalisé sous un flux d'Ar. Cela indique que la pression partielle d'oxygène à l'intérieur du système était bien contrôlée.
- Un mélange d'inclusions de UNb_2O_7 et de NbO_2 a été observé dans les pastilles dopées initialement avec un mélange $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, lorsqu'un tampon externe $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ est utilisé et que le frittage est réalisé sous un flux d'Ar/2 % H_2 ou d'Ar/5 % H_2 et ce, quelle que soit la concentration du tampon interne. Les espèces chimiques observées étaient différentes de celles obtenues dans [6] (NbO et NbO_2) dans des conditions expérimentales similaires mais sans aucun tampon externe. Cela confirme l'importance du tampon externe dans le contrôle de la pression partielle d'oxygène lors du frittage, et

met en évidence la formation de la phase ternaire UNb_2O_7 au lieu de Nb_2O_5 dans ces conditions de traitement thermique.

- Des inclusions de composition $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ ont été observés lorsque l'atmosphère de frittage était composée d'Ar uniquement. Dans ce cas, l'oxyde de niobium NbO_2 présent initialement à l'intérieur des pastilles est totalement oxydé en Nb_2O_5 afin de réduire la surstœchiométrie initiale en oxygène de l'oxyde d'uranium ($\text{UO}_{2,03}$). Afin de préserver les deux formes oxydo-réductrices du Nb à l'intérieur des pastilles, il est donc nécessaire d'utiliser soit H_2 dans l'atmosphère de frittage, soit une poudre d'oxyde d'uranium pré-réduite ($\text{UO}_{2,001}$ au lieu de $\text{UO}_{2,03}$) pour une atmosphère de frittage d'Ar.
- La composition initiale du tampon externe reste la même, $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}/\text{NbO}_2$, pour les trois atmosphères testées : Ar, Ar/2 % H_2 et Ar/5 % H_2 après frittage tandis que le tampon présent dans le four change avec l'atmosphère. Ceci prouve le caractère semi-fermé de notre système.

La **Figure 87** présente les zones de stabilité des différents composés du système Mo-Nb-U-O dans un diagramme $\text{RT}.\text{Ln}(p\text{O}_2)$ en fonction de la température, calculé à partir de la base de données thermodynamiques TAFID [21]. Les échantillons d' UO_2 dopés par des tampons à base de Mo et frittés sous flux d'Ar ainsi que les échantillons dopés par des tampons à base de Nb et frittés sous Ar/2 % H_2 ou Ar/5 % H_2 contiennent deux formes oxydo-réductrices du dopant après frittage. Cela implique que la pression partielle d'oxygène est contrôlée *in situ* par les tampons rédox correspondants, (MoO_2/Mo) et ($\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$). Cela permet de positionner les points correspondants à ces conditions expérimentales (température de frittage, $(p\text{O}_2)^{(\text{eq})}$ tampon rédox) sur la **Figure 87**. Dans les deux cas, ces points appartiennent au domaine liquide. Pour le système contenant le niobium, il est également possible d'estimer par le calcul les proportions respectives de Nb^{5+} et Nb^{4+} (à partir de la base TAFID) comme cela est indiqué sur la **Figure 87** par les lignes pointillées. Le point expérimental se trouve sur la droite correspondant à un rapport $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ égal à 0,9. Ce résultat semble en bon accord avec les observations microstructurales qui indiquaient des quantités presque équivalentes d'inclusions de UNb_2O_7 (Nb^{5+}) et NbO_2 (Nb^{4+}).

La **Figure 87** montre bien l'intérêt d'utiliser des tampons rédox solides, sélectionnés pour produire des échantillons d' UO_2 évoluant sous des potentiels oxydo-réducteur strictement contrôlés et représentatifs des combustibles nucléaires irradiés (approximativement entre le couple (MoO_2/Mo) et $\text{UO}_{2,000}$).

Enfin, il convient de mentionner l'impact du tampon oxydo-réducteur à base de niobium sur la microstructure des pastilles frittées. Une augmentation significative de la taille des grains (de 10 à environ 40 μm) a été observée. Ceci est certainement dû à la présence, à partir de 1500°C, d'une phase liquide pour UNb_2O_7 capable d'activer la croissance granulaire d' UO_2 via un transport en phase liquide. Pour l'échantillon tamponné avec le système MoO_2/Mo , il n'a pas été observé de croissance granulaire. En fait, la température de frittage n'autorise pas de phase liquide pour MoO_2/Mo . De plus, selon [22], la très faible solubilité de Mo dans UO_2 (0,002 % at [2]) ne peut pas conduire à une teneur élevée en molybdène dans les sites interstitiels de l'oxyde d'uranium et n'aurait donc pas d'impact sur la diffusion de l'uranium pendant le frittage et la croissance granulaire.

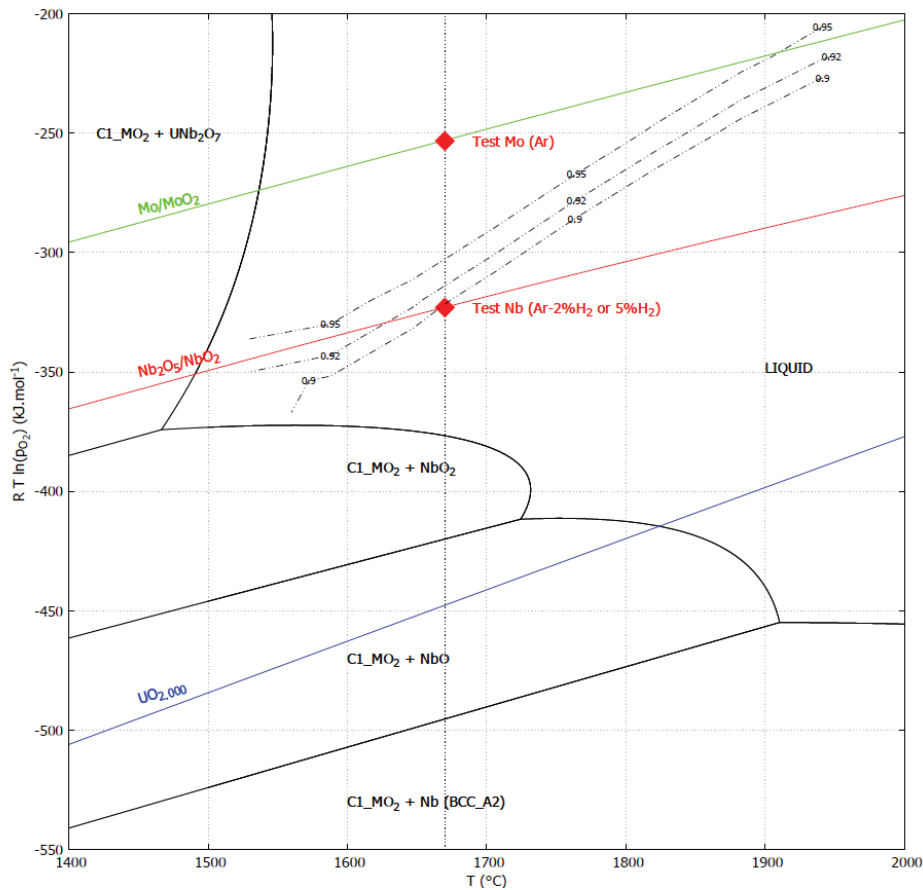


Figure 87 : Diagramme de stabilité du système Nb-Mo-U-O, calculé avec le logiciel Thermocalc et la base de données thermodynamiques TAFID [20]. Les lignes en pointillés dans la zone Liquide correspondent à un rapport Nb⁵⁺/Nb⁴⁺+constant, comme indiqué sur les étiquettes. Les points rouges indiquent les conditions d'équilibre atteintes par les échantillons lors du frittage (voir Tableau 13).

Si nous avons bien développé un procédé permettant de fabriquer des pastilles de combustible UO₂ contenant en leur sein un couple tampon susceptible de contrôler *in-situ* la pression partielle d'oxygène, il reste encore à améliorer la densification de ces céramiques pour atteindre des densités relatives supérieures à 96 % d_{th}. Une optimisation de la température de frittage et de la durée peuvent être des paramètres clés dans l'amélioration de ce procédé. De plus, l'utilisation d'une poudre stœchiométrique UO_{2,00} au lieu de UO_{2,03}, permettrait d'éviter l'étape de pré-réduction de UO_{2+x}. Dans ce dernier cas, l'utilisation d'un système scellé pourrait être une bonne alternative au système semi-fermé.

Dans les travaux précédents de V. Pennisi [3], la phase UNb₂O₇ n'avait pas été prise en compte dans l'analyse des résultats et des calculs. Pour notre part, nous avons observé que Nb₂O₅ réagissait avec la matrice UO₂ pour donner ce composé UNb₂O₇. Des calculs thermodynamiques ont été effectués et ils montrent que cette phase est effectivement plus stable que Nb₂O₅ et UO₂. Ces calculs vont être présentés dans le chapitre suivant. De plus, les échantillons 3 et 4 frittés sous Ar/5 % H₂ ont été implantés avec Cs, I, Te et Mo (description d'implantation dans chapitre 2) et leur caractérisation par XAS sera l'objectif du chapitre suivant.

RÉFÉRENCES :

- [1] Muromura Tadasumi, Yamashita Toshiyuki, Ouchi Kinji, Nitani Noriko, « Study of Rock-like Oxide Fuels under Irradiation », *Journal of Power and Energy Systems*.
- [2] C. Riglet-Martial, M. Brothier, P. Matheron, V Pennisi, V. Basini, « Combustible nucléaire oxyde régulateur des produits de fissions corrosifs additive par au moins un système oxydo-réducteur », Brevet WO2014072463A1, 2013.
- [3] V. Pennisi, « Contribution à l'identification et à l'évaluation d'un combustible UO₂ dopé à potentiel oxygène maîtrisé », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2015.
- [4] E. Wirth, F. Guitteny, et C. Mathonat, « Thermogravimétrie », *Ref: TIP630WEB - « Techniques d'analyse »*, 10-juin-2014. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-thermiques-d-analyse-42384210/thermogravimétrie-p1260>.
- [5] P. T. Sawbridge, G. L. Reynolds, et B. Burton, « The creep of UO₂ fuel doped with Nb₂O₅ », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 97, n° 3, p. 300-308, avr. 1981.
- [6] M. Seiss, « Etude du broyage de poudres d'oxydes nucléaires », Thèse de doctorat, Université de Paris 6, 1995.
- [7] H. khedim, « Etude de la limite de solubilité de la chromine « Cr₂O₃ » dans les liquides silicates –détermination de grandeurs thermodynamique et physico-chimique », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2008.
- [8] T. Arima, T. Masuzumi, H. Furuya, K. Idemitsu, et Y. Inagaki, « Reaction of Zircaloy-4 with tellurium under different oxygen potentials », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 301, n° 2, p. 90-97, mars 2002.
- [9] M. Körner, M. Schulz, H. Fritze, et Ch. Stenzel, « Control of partial pressure of oxygen in the ppm range based on a two metal–oxide buffer system », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 190, p. 702-706, janv. 2014.
- [10] Y. Harada, « Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO₂ pellet », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 238, n° 2, p. 237-243, nov. 1996.
- [11] J.e. Killeen, « The densification and grain growth of UO₂ doped with Nb₂O₅ », *CEGB Rep. No. RD/B/N3374*, 1976, 1976.
- [12] K. Yanagisawa, « Behavior of Nb₂O₅ Doped UO₂ Fuel in Reactivity Initiated Accident Conditions », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 28, n° 5, p. 459-471, mai 1991.
- [13] K.-W. Song, K.-S. Kim, K.-W. Kang, et Y.-H. Jung, « Effects of Nb₂O₅, and Oxygen Potential on Sintering Behavior of UO₂ Fuel Pellets », *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 31, n° 3, p. 335-343, 1999.
- [14] « The Rietveld Method, Edited by R.A. Young, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications ». 1993.
- [15] J. Faerber, « Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique », p. 53.
- [16] J. F. Marucco, « Thermodynamic study of the system NbO₂-Nb₂O₅ at high temperature », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 10, n° 3, p. 211-218, juill. 1974.
- [17] H. Schäfer, D. Bergner, et R. Gruehn, « Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LXXI. Die thermodynamische Stabilität der sieben zwischen 2,00 und 2,50 O/Nb

- existierenden Phasen », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 365, n° 1-2, p. 31-50, 1969.
- [18] C. Nico, T. Monteiro, et M. P. F. Graça, « Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects », *Progress in Materials Science*, vol. 80, p. 1-37, juill. 2016.
- [19] C. Miyake, S. Ohana, S. Imoto, et K. Taniguchi, « Oxidation states of U and Nb in U-Nb-O ternary oxides by means of magnetic susceptibility, XPS and ESR », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 140, p. 133-135, déc. 1987.
- [20] Régis Thomas, « MOX dopé chrome : optimisation du dopage et de l'atmosphère de frittage », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2013.
- [21] C. Guéneau *et al.*, « A thermodynamic approach for advanced fuels of gas-cooled reactors », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 344, n° 1, p. 191-197, sept. 2005.
- [22] M. W. D. Cooper, C. R. Stanek, et D. A. Andersson, « The role of dopant charge state on defect chemistry and grain growth of doped UO₂ », *Acta Materialia*, vol. 150, p. 403-413, mai 2018.

**CHAPITRE 5. VALIDATION DE
L'EFFET DU COUPLE
UNb₂O₇/NbO₂ SUR LE
CONTRÔLE DE LA pO₂ DANS
UO₂ ET SUR LA SPECIATION
DES PFs**

Table des matières :

5.1 Validation du contrôle de la pO₂ dans UO₂ par un tampon d'oxydo-reduction.....	147
5.1.1 Prise en compte du couple tampon UNb ₂ O ₇ /NbO ₂	147
5.1.2 Etude de UO ₂ dopé Nb ₂ O ₅ /NbO ₂ par Diffraction des Rayons X (DRX)	149
5.1.2.1 Conditions expérimentales	149
5.1.2.2 Acquisition des diffractogrammes	152
5.1.2.3 Analyse des diffractogrammes à 870°C	153
5.1.3 Etude de UO ₂ dopé Nb ₂ O ₅ /NbO ₂ par Diffraction des Neutrons (DN)	160
5.1.3.1 Conditions expérimentales	160
5.1.3.2 Interprétation des diffractogrammes de DN	161
5.1.3.2.1 Analyse à l'issue de la fabrication	161
5.1.3.2.2 Analyse à 870°C et après refroidissement	164
5.1.4 Synthèse.....	169
5.2 Validation de l'effet tampon sur la spéciation des PFs : Cs, I et Te.....	171
5.2.1 Echantillons – Conditions d'acquisition.....	171
5.2.2 Résultats XANES	172
5.2.3 Synthèse.....	178
5.3 Conclusion	180

Dans ce chapitre nous nous intéressons à la validation de l'effet lié à l'addition dans UO_2 du mélange $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ qui conduit à la formation du couple tampon $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$. Ce couple est considéré comme prometteur, car il devrait permettre de stabiliser les espèces gazeuses non corrosives des Produits de Fission (Cs, I, Te et Mo).

Dans une première partie, une étude de l'effet du couple $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$ sur le contrôle de la $p\text{O}_2$ dans UO_2 sera présentée. Cet effet sera validé en suivant la variation du paramètre de maille d' UO_2 par Diffraction des Rayons X (DRX) et Diffraction des Neutrons (DN) à 870°C en fonction de la quantité d'oxygène ajoutée au système, via le potentiel d'oxygène de son atmosphère ($\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$). Nous nous attacherons également à déterminer les limites, d'un point de vue cinétique, de la capacité tampon associée.

La seconde partie consiste à étudier la spéciation de Cs, I et Te ainsi que du Mo dans UO_2 dopé $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$. Des échantillons dopés par ces produits de fission (PFs) ont été recuits à plusieurs températures sous atmosphère ($p\text{O}_2$) contrôlée. Le but est de vérifier si le tampon en phase solide fixe bien le potentiel d'oxygène local. Les échantillons correspondants sont caractérisés par Spectrométrie d'Absorption de Rayons X (XAS) afin d'analyser l'évolution de la forme chimique des ions implantés en fonction de la température.

5.1 VALIDATION DU CONTROLE DE LA $p\text{O}_2$ DANS UO_2 PAR UN TAMPON D'OXYDO-REDUCTION

5.1.1 Prise en compte du couple tampon $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que les deux oxydes ternaires UNb_2O_7 et $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ peuvent être formés à 1670°C sous différentes conditions de $p\text{O}_2$ à partir des mélanges contenant 0,8 et 1,6 % m de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ dans UO_2 . Les variations de $p\text{O}_2$ dans un combustible dopé Nb peut donc conduire à la présence d'autres phases que celles initialement introduites sous forme d'oxydes de niobium simples. Toutefois, comme cela a été évoqué dans le chapitre bibliographique, la littérature concernant le système U-Nb-O n'est pas très importante et un certain nombre de composés ternaires sont probablement métastables [1]. Les figures 88 et 89 présentent les diagrammes ternaires U-Nb-O proposés par Mirwald à 900°C et 1000°C ainsi qu'à 1100°C dans sa thèse [2] et de manière plus synthétique dans un article [1] à la suite des travaux de Miller [3]. Ils mentionnent donc l'existence de UNb_2O_7 , $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{UNb}_4\text{O}_{12}$, $\text{U}_{1,6}\text{Nb}_{2,4}\text{O}_{10,5}$, et $\text{U}_3\text{NbO}_{9,8}$

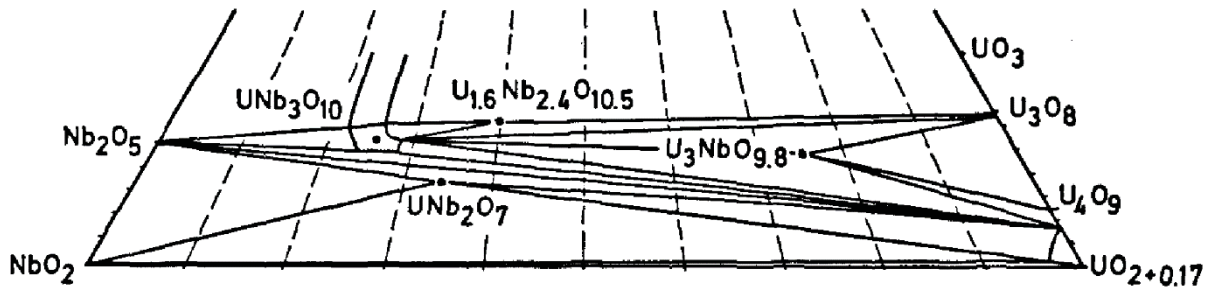


Figure 88 : Composés définis, solutions solides et limites de coexistence dans le système U-Nb-O à 900°C et 1000°C [2].

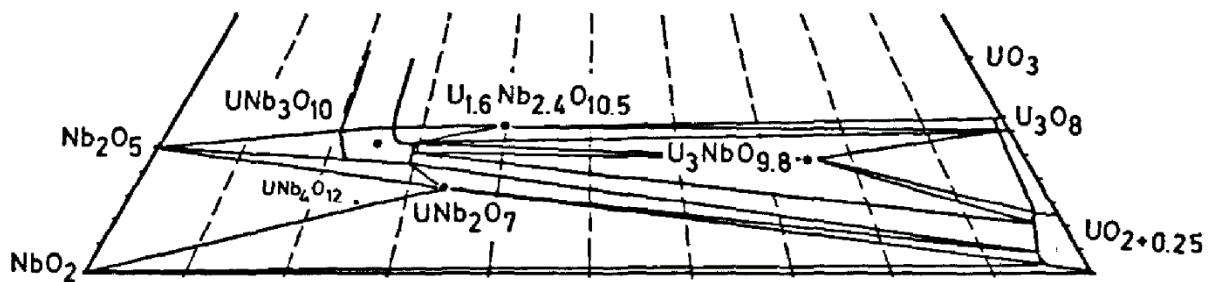


Figure 89 : Composés définis, solutions solides et limites de coexistence dans le système U-Nb-O à 1100°C [2].

Du point de vue des calculs thermodynamiques, la seule phase ternaire prise en compte dans la base de données TAFID-V8-9, est la phase UNb_2O_7 et, par suite, l'équilibre chimique $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$. Aucune autre phase ternaire U-Nb-O telles $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{UNb}_4\text{O}_{12}$, U_3NbO_9 , etc. n'y est répertoriée. Dans ce qui suit, nous avons donc simplement retracé le diagramme de prédominance des espèces en fonction de $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2} = RT \cdot \ln(p_{\text{O}_2}/1\text{bar})$ et de la température en ne considérant que les deux seuls équilibres $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$ et $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ (Figure 90). Nous pouvons voir que l'écart entre les deux équilibres est de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$ effectif en présence de UO_2 , i.e. du couple $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$ présente l'avantage par rapport au potentiel d'équilibre de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ d'être plus proche de la zone optimale (§ partie 1.3.2.3, chapitre 1), qui stabilise la forme non corrosive de l'iode i.e. CsI. De plus, la phase liquide, favorable au grossissement des grains, se forme à une température plus faible à savoir $1226 \text{ }^\circ\text{C}$ contre $1526 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la phase liquide du couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$.

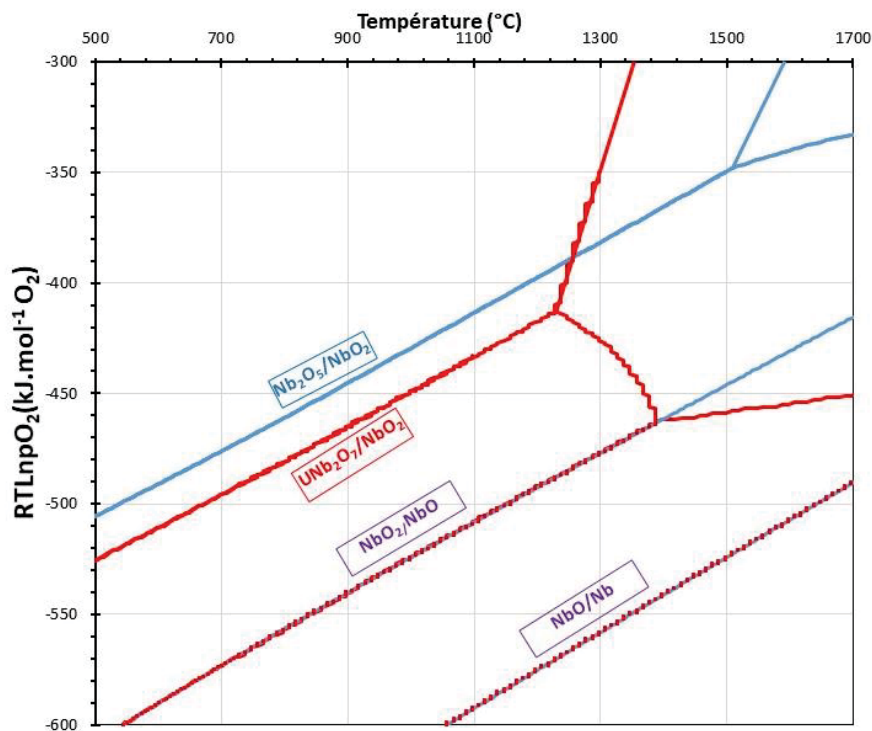


Figure 90 : Diagramme de stabilité des phases du système Nb– O (en bleu) et U-Nb-O (en rouge) sous $P^{\circ} = 1 \text{ atm}$, calculé à l'aide de Thermocalc et la base de données TAFID-V8-9.

5.1.2 Etude de UO_2 dopé $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ par Diffraction des Rayons X (DRX)

5.1.2.1 Conditions expérimentales

L'expérience de DRX HT *in situ* consiste à suivre l'évolution en fonction de la pression partielle d'oxygène d'un mélange non fritté de poudres (UO_2 , 0,8 % m $\text{Nb}_2\text{O}_5/0,8 \text{ % m NbO}_2$) placé dans un capillaire en quartz et fixé sur la tête goniométrique d'un diffractomètre placé en conditions de diffraction sous un faisceau de rayons X de $\sim 24 \text{ keV}$ (cf chapitre 2) de sorte qu'il puisse traverser le matériau placé dans le capillaire. Le contrôle de la pression partielle d'oxygène du gaz vecteur se fait via un mélange de gaz vecteurs Ar ou Ar/4 % H_2 additionné ou appauvri en O_2 (Gen'air) qui pénètre et ressort du capillaire via un bouchon poreux en fritte de verre. La température du système est de 870°C .

Nous avons choisi de suivre la variation du paramètre de maille de la fraction de la phase fluorine ne contenant pas de Nb dissous comme sonde locale de $p\text{O}_2$ dans le mélange de poudres non fritté (UO_2 , 0,8 % m $\text{Nb}_2\text{O}_5/0,8 \text{ % m NbO}_2$). Cela a été moyenné sur le volume de poudre sous le faisceau dans une zone homogène en température, (i.e. dans un volume cylindrique de 1,5 mm de long et de $180 \mu\text{m}$ de diamètre. Le système est décrit dans le schéma (Figure 43) du chapitre 2.

Les variations de $p\text{O}_2$ peuvent aussi se traduire par une évolution de la spéciation de la/des phase(s) secondaire(s) riche(s) en Nb qui jouent le rôle de tampon d'oxydo-réduction. La

quantité totale de Nb dans ces phases secondaires varie peu du fait de la très faible solubilité de Nb dans la phase fluorine UO_2 . A noter que les variations du taux d'oxygène dans la poudre dépendent du taux de renouvellement du gaz dans le capillaire (aéraulique dans le capillaire) et de la cinétique d'oxydo-réduction des différentes phases en présence pendant le temps de stabilisation avant enregistrement du diffractogramme (et pendant la durée d'acquisition d'un diffractogramme).

Ainsi, pour les analyses de DRX HT *in situ* (pO_2 du gaz vecteur contrôlée), nous avons choisi plusieurs conditions expérimentales correspondant à différents potentiels d'oxygène ($\Delta\bar{G}_{O_2}$) pour le gaz vecteur et les deux derniers points choisis, les plus oxydants, sont proches du potentiel d'oxygène de chacun des deux équilibres UNb_2O_7/NbO_2 et Nb_2O_5/NbO_2 à $870^\circ C$.

Sept valeurs de $\Delta\bar{G}_{O_2}$ du gaz vecteur ont été étudiées, notées point 1 jusqu'à point 7. Le premier point de cette expérience consiste à se placer au potentiel d'oxygène oxydant ($-393,754 \text{ kJ.mol}^{-1} O_2$) à $870^\circ C$ (qui est la température maximale que nous pouvons atteindre pour le montage de DRX au synchrotron ESRF sur la ligne BM25A) pour former, l'espèce UNb_2O_7 ou UNb_3O_{10} et NbO_2 (Point 1). Une fois la perturbation liée au saut de potentiel d'oxygène stabilisée, i.e. au bout d'environ 2 h, l'échantillon est soumis à un changement du potentiel d'oxygène de $-393,754$ à $-415,798 \text{ kJ.mol}^{-1} O_2$ (perturbation réductrice conduisant au point 2 pour le gaz vecteur). Ensuite, du point 2 jusqu'au point 5, des perturbations réductrices ont été réalisées jusqu'à $-440,303 \text{ kJ.mol}^{-1} O_2$. A chaque fois, le système échange pendant 2 h avec la phase gaz du capillaire pour que la pression partielle d'oxygène du gaz vecteur puisse se stabiliser. Normalement, si le tampon agit, le paramètre de maille doit être stabilisé et ne devrait pas être modifié en raison de la régulation interne de la pO_2 imposée par le couple rédox jusqu'à l'épuisement de l'une des deux phases du tampon. Les deux derniers points (6 et 7) sont à $-450,820$ et $-474,863 \text{ kJ.mol}^{-1} O_2$ pour le gaz vecteur, ce qui correspond aux potentiels d'équilibre des deux systèmes Nb_2O_5/NbO_2 et UNb_2O_7/NbO_2 respectivement à $870^\circ C$. Les potentiels chimiques et les pO_2 correspondantes fixés pour chaque point sont présentés dans le **Tableau 14**. De plus, le positionnement des points expérimentaux pour le gaz vecteur par rapport aux deux équilibres ainsi que le sens de la variation du $\Delta\bar{G}_{O_2}$ (présenté par la flèche noire) sont présentés sur la **Figure 91**.

Tableau 14 : Conditions expérimentales de pression partielle d'oxygène (p_{O_2}) et potentiel d'oxygène correspondant ($\Delta\bar{G}_{O_2}$) imposés au gaz vecteur pour chaque point à $T = 870^\circ\text{C}$.

Point	p_{O_2} (atm)	$\Delta\bar{G}_{O_2} = RT \cdot \ln(p_{O_2}/1\text{bar})$ à $T = 870^\circ\text{C}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{O}_2$)
1	1,00E-18	-393,75
2	1,00E-19	-415,80
3	2,55E-20	-428,78
4	2,24E-20	-430,02
5	7,59E-21	-440,30
6	2,51E-21	-450,82
7	2,00E-22	-474,86

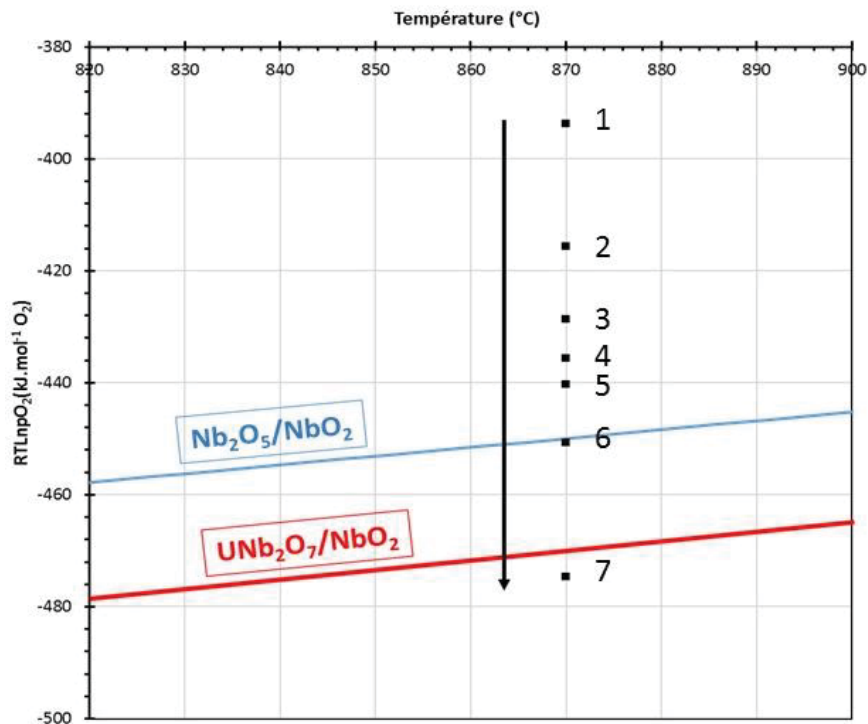


Figure 91 : Positionnement des points expérimentaux du gaz vecteur par rapport aux équilibres $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ et $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$.

5.1.2.2 Acquisition des diffractogrammes

Comme cela a été mentionné, les données DRX synchrotron ont été collectées au synchrotron ESRF sur la ligne BM25A. A partir du faisceau incident produit par l'onduleur, une longueur d'onde de 0,517212 Å a été sélectionnée par un double monochromateur de silicium. Pour notre échantillon UO₂ dopé avec 0,8 % m Nb₂O₅/0,8 % m NbO₂, les diffractogrammes de DRX ont été enregistrés sur une série de domaines angulaires en 2θ (chapitre 2 partie 2.5.2) qui correspondent aux pics de diffraction des plans (hkl) de la phase fluorine (UO₂) suivants : (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311), (420), (422) et (511). Ils sont observés systématiquement pour chaque valeur de potentiel d'oxygène imposé au gaz vecteur. En plus de ces pics, nous pouvons distinguer d'autres pics de faible intensité (pour 2θ < 9°) caractéristiques des phases d'oxydes de niobium et/ou d'oxydes doubles de niobium et d'uranium. Après collecte, l'ensemble des diffractogrammes enregistrés pour un même "point expérimental" dans une gamme angulaire sont concaténés pour obtenir le diffractogramme final.

Toutes les données ont été analysées par la méthode de Rietveld *via* le programme Fullprof [4] avec la fonction de profil pseudo-Voigt. Cette méthode consiste à modéliser un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique et d'un modèle de profil de raie, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Le bruit de fond a été modélisé par une interpolation linéaire entre les différents points de bruit de fond sélectionnées graphiquement. Un exemple de diffractogramme enregistré pour le point 2, obtenu après affinement des paramètres par la méthode de Rietveld est montré sur la **Figure 92**.

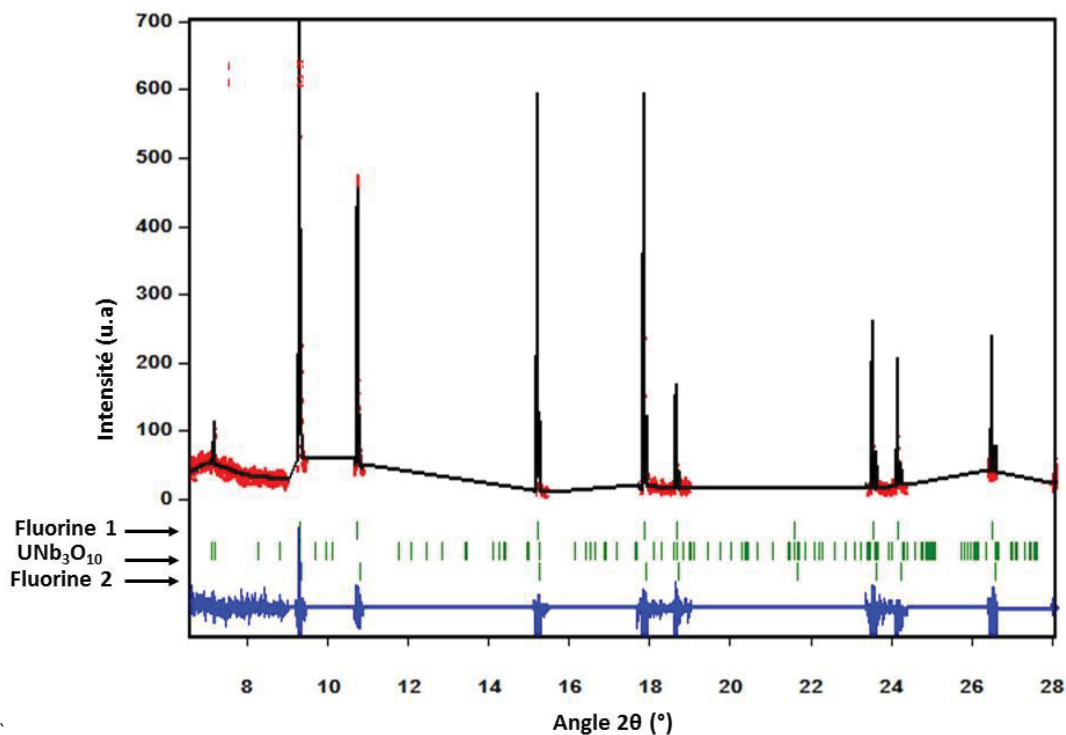


Figure 92 : Affinement Rietveld d'un diffractogramme de rayons X (ligne BM25A, $\lambda = 0,517212$ Å). Diagramme observé en rouge, diagramme calculé en noir, position des pics de Bragg en vert et courbe différence (observé –calculé) en bleu.

5.1.2.3 Analyse des diffractogrammes à 870°C

Le DRX de UO_2 dopé avec le couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ enregistré à température ambiante est représenté sur la **Figure 93**. La superposition des diffractogrammes enregistrés pour les huit points différents de potentiel d'oxygène est présentée sur la **Figure 94**.

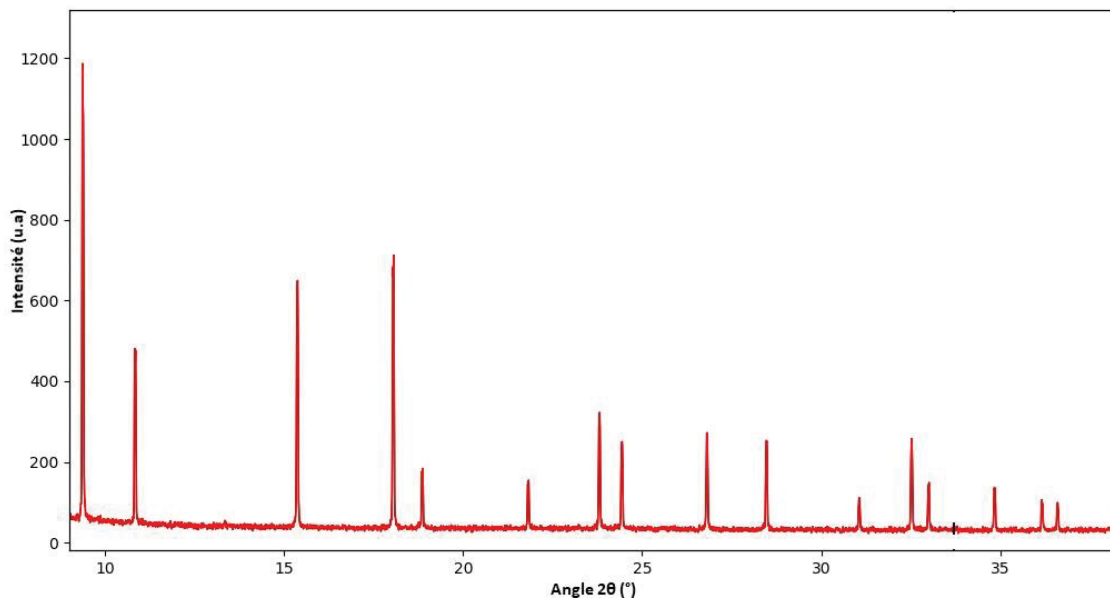


Figure 93 : Diffractogramme de rayons X de la poudre UO_2 dopé $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ à température ambiante (ligne BM25A, $\lambda = 0,517212$ Å)

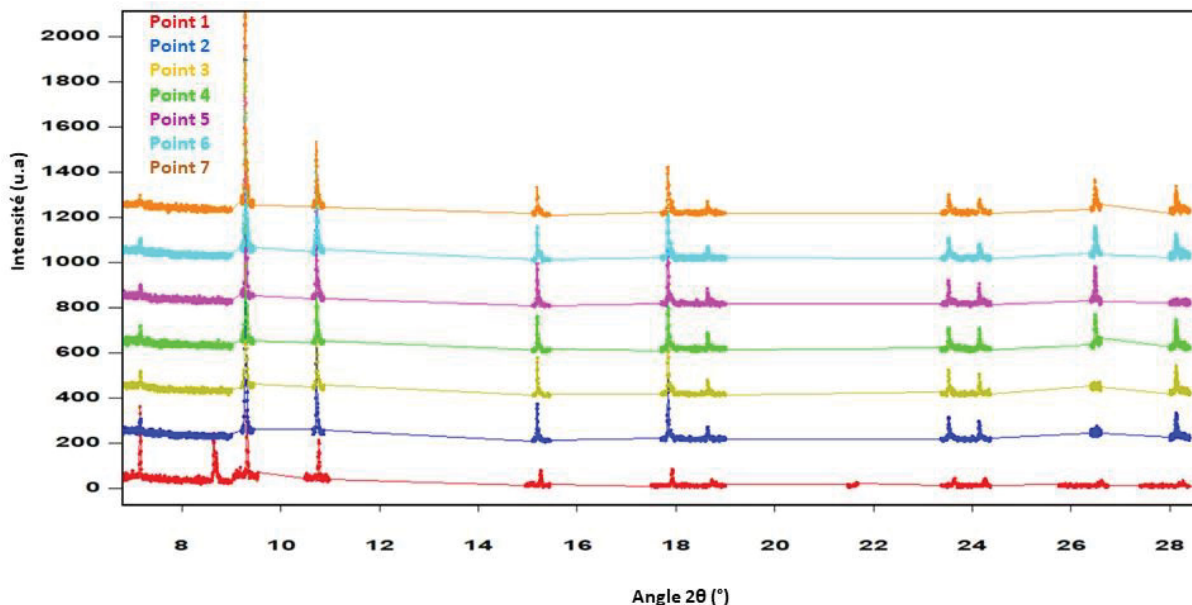


Figure 94 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre UO_2 dopé $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ à 870°C en fonction de la variation de la pression partielle dans le système (ligne BM25A, $\lambda = 0,517212 \text{ \AA}$)

Pour les faibles domaines angulaire ($2\theta < 9^\circ$) la présence des phases secondaires tampons (oxydes de niobium et/ou d'oxydes doubles de niobium et d'uranium) peut être relevée pour tous les points. Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent, le dopage de UO_2 par le couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ contribue à la formation d'une phase ternaire de type UNb_2O_7 , dans laquelle Nb est au degré d'oxydation +5. En association avec NbO_2 (Nb au degré d'oxydation +4), cela correspond alors au nouveau système tampon $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$.

Sur la **Figure 95** représentant le domaine angulaire 2θ compris entre 9 et 11° , nous pouvons remarquer un élargissement des raies de la phase fluorine par rapport à celles de l'oxyde d'uranium initial. Cela pourrait être attribué à l'incorporation de Nb dans UO_2 (jusqu'à sa valeur de solubilité) lors du traitement thermique. En effet, nous sommes partis ici d'un mélange cru de poudre UO_2 et du tampon $\text{NbO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$. La solution solide fluorine peut alors être représentée, de manière simplifiée, par 2 phases fluorine seulement, en supposant que la première ne contient pas de niobium dissous alors que l'autre en contient. En partant de cette hypothèse, l'affinement par la méthode de Rietveld des paramètres de maille avec deux phases fluorine pour chaque point de potentiel d'oxygène est présenté sur les **Figure 96** et **Figure 97** pour le domaine angulaire 2θ compris entre 9 et 11° .

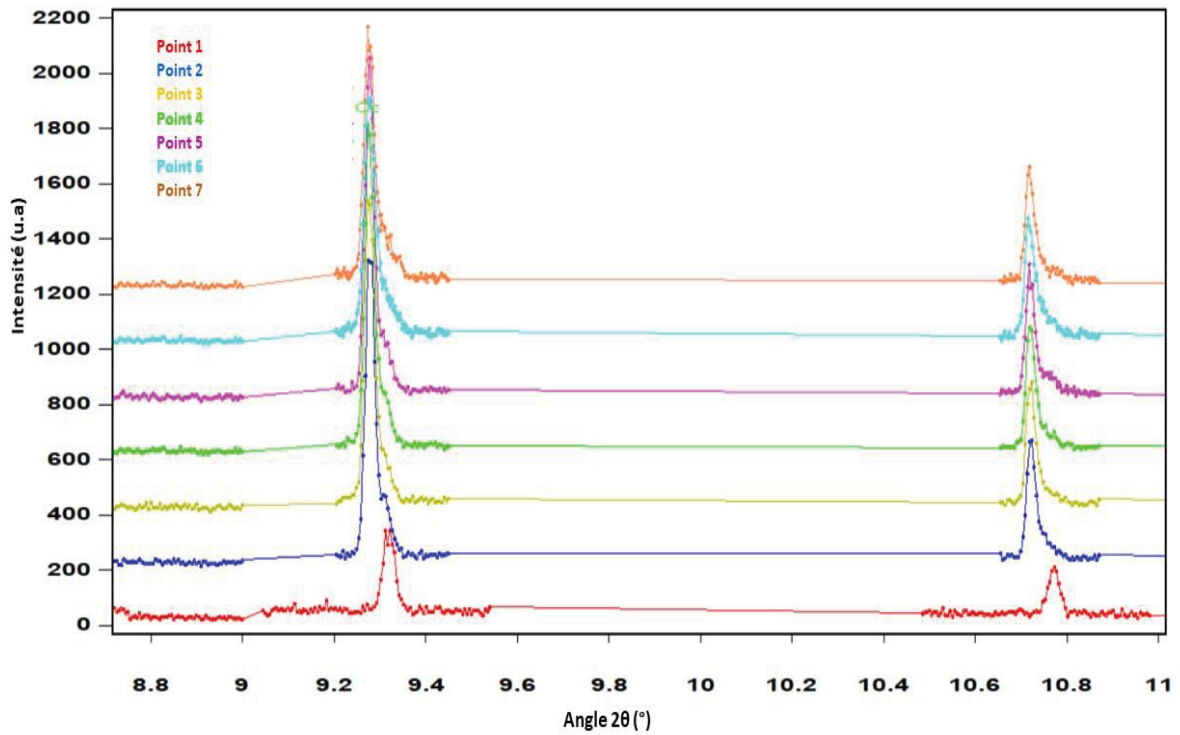


Figure 95 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre UO_2 dopé $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ à 870°C en fonction de la variation de la pression partielle dans le système (ligne BM25A, $\lambda = 0,517212 \text{ \AA}$).

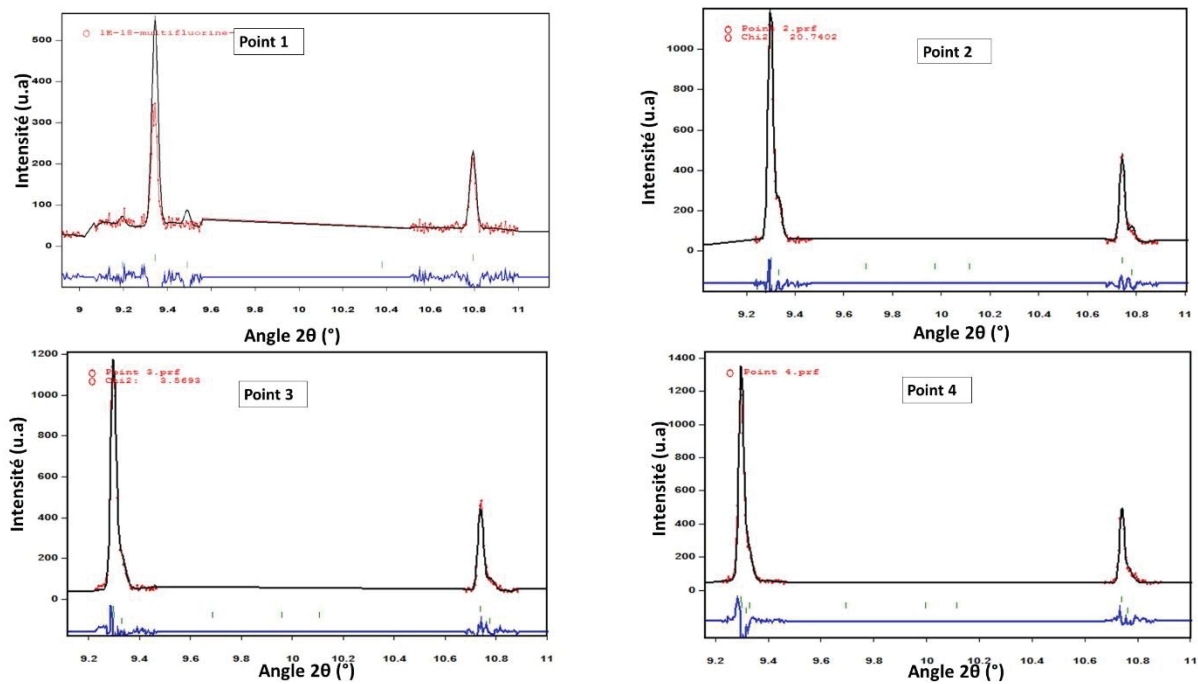


Figure 96 Affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X pour les 4 premiers points (ligne BM25A, $\lambda = 0,517212 \text{ \AA}$). Diagramme observé en rouge, diagramme calculé en noir, position des pics de Bragg en vert et courbe différence (observé – calculé) en bleu.

L'affinement Rietveld des données de DRX nous a fourni pour chaque valeur de pO_2 du gaz vecteur les deux paramètres de maille correspondant aux deux phases fluorine (avec une barre d'erreur de $\sim 1.10^{-3}$), la fraction massique de chacune de ces deux phases, les paramètres de maille de la phase oxyde de niobium formée et sa fraction massique. Cette dernière peut ne pas être représentative du mélange initial du fait du faible volume analysé. Aussi, aurait-il fallu enregistrer des diffractogrammes dans les mêmes conditions sur plusieurs échantillons, ce que nous n'avons pas pu faire, faute de temps.

Les valeurs des paramètres de maille, ainsi que les pourcentages massiques des deux phases fluorine ajustées sont rassemblés dans le Tableau 15. Un paramètre de maille moyen en a aussi été déduit.

Pour faciliter les comparaisons, nous avons tracé la courbe de variation du paramètre de maille de la phase fluorine 1, fluorine 2 et moyenne en fonction du potentiel d'oxygène ($\Delta\bar{G}_{O_2}$) du gaz vecteur sur la **Figure 98**.

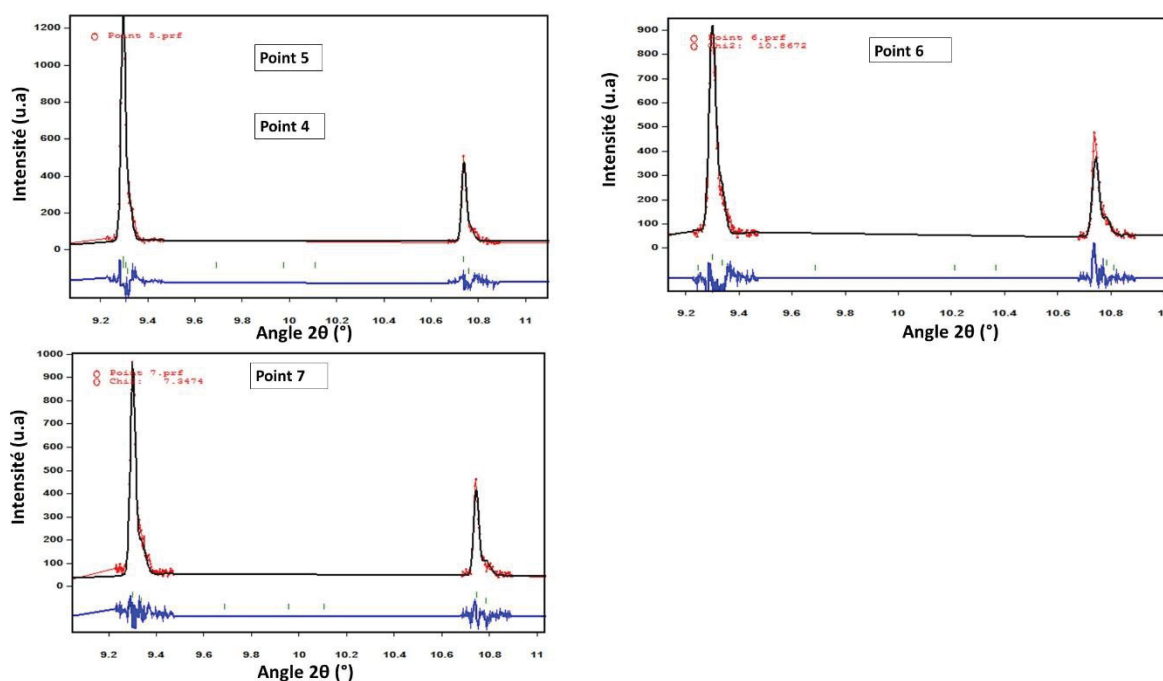


Figure 97 : Affinement Rietveld des diffractogramme de rayons X pour les points 5, 6 et 7 (ligne BM25A, $\lambda = 0,517212 \text{ \AA}$). Diagramme observé en rouge, diagramme calculé en noir, position des pics de Bragg en vert et courbe différence (observé – calculé) en bleu.

Tableau 15 : Valeurs des paramètres de maille obtenus par DRX à 870 °C pour chaque point expérimental.

Point	a Phase fluorine 1 (Å)	%m de la phase 1	a Phase fluorine 2 (Å)	%m de la phase 2	a moyen (Å)
1	5,4995	100	-	-	5,4995
2	5,5264	68,4	5,515	31,4	5,5228
3	5,5265	65,9	5,516	34,1	5,5230
4	5,5272	69	5,518	31	5,52377
5	5,5276	65,6	5,516	34,4	5,5237
6	5,5267	56,8	5,517	43,2	5,52251
7	5,5260	66,5	5,516	33,5	5,5226

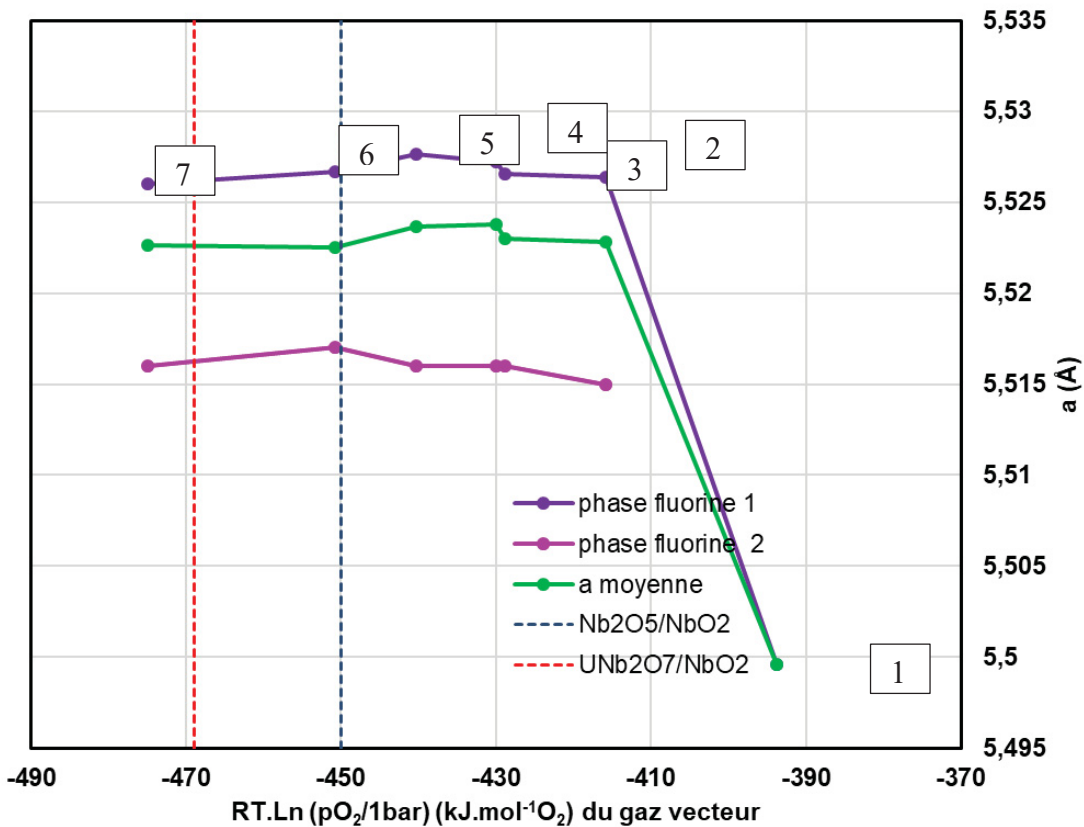


Figure 98 : Variation du paramètre de maille expérimental pour chaque phase fluorine trouvée par DRX à 870°C en fonction du Δ du gaz vecteur.

Nous pouvons noter d'après la **Figure 98**, les éléments suivants.

- Une seule phase fluorine est présente pour le point 1 et son paramètre de maille est très faible. Il correspond donc à une phase UO_2 oxydée ($\sim UO_{2,18}$).

- A partir du point 2 et jusqu'au point 7, deux paramètres de mailles sont identifiés. Celui de la phase fluorine 1 est toujours plus élevé que celui de la phase fluorine 2. Nous pouvons supposer que la phase fluorine 2 correspond à UO_2 contenant le niobium dissous. En effet, celui-ci possède un rayon ionique ($r_{\text{Nb}^{4+}} = 69 \text{ pm}$ ou $r_{\text{Nb}^{5+}} = 64 \text{ pm}$ [5]) plus petit que celui de U^{4+} ($r_{\text{U}^{4+}} = 96 \text{ pm}$ [5]), ce qui se traduit alors par une diminution du paramètre de la maille dans l'hypothèse d'une substitution.

L'analyse des pics de diffraction correspondant aux oxydes de niobium nous a permis de déterminer leur spéciation en fonction de la $p\text{O}_2$. Pour le point 1, trois pics intenses sont observés aux angles $2\theta = 7,17^\circ$; $8,67^\circ$ et $8,72^\circ$. Pour tous les diffractogrammes des points 2 à 7, nous remarquons un seul pic peu intense à $2\theta = 7,2^\circ$. A titre d'exemple, la **Figure 99** présente les deux enregistrements des points 1 et 3.

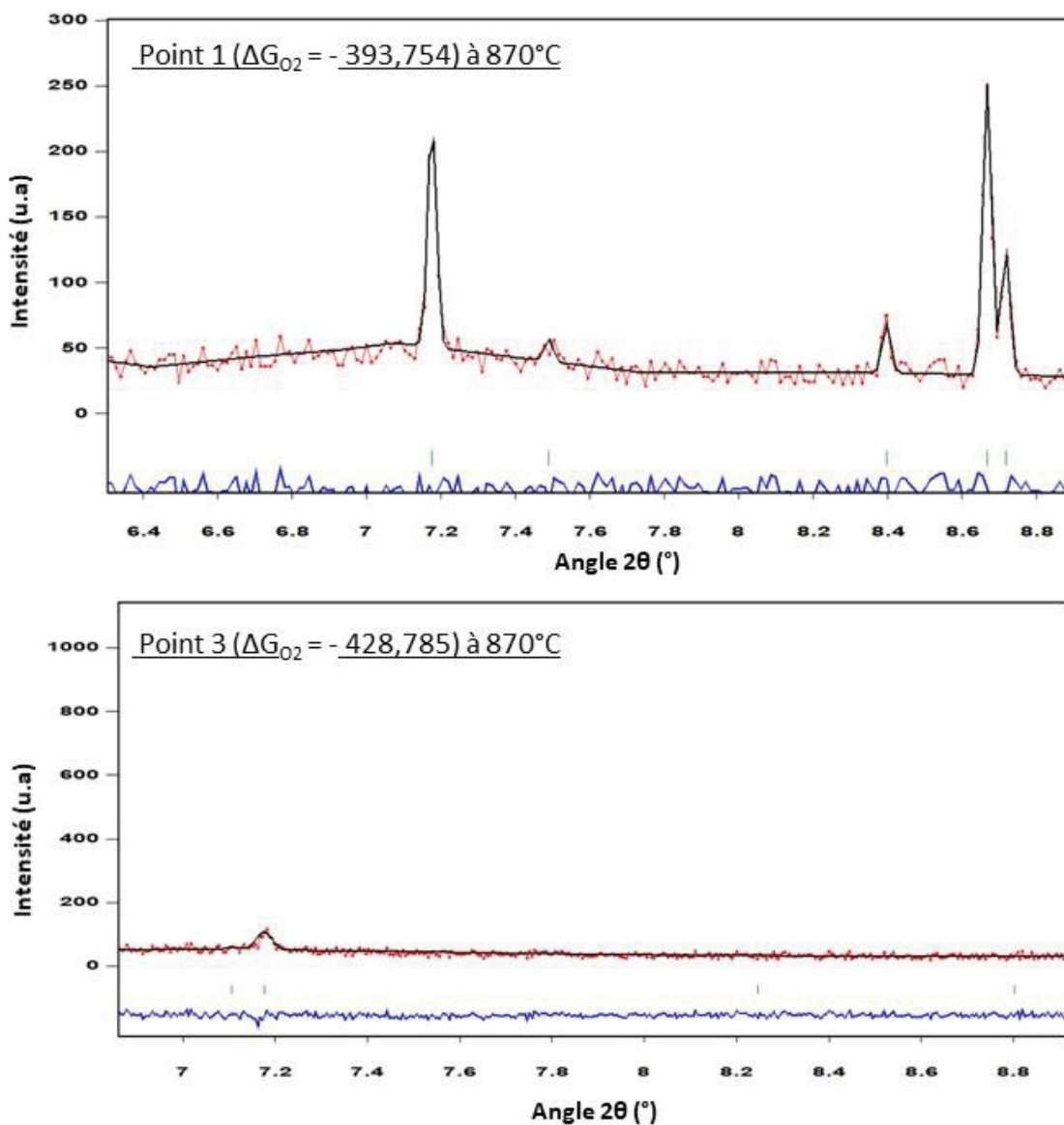


Figure 99 : Zoom sur la plage $2\theta = 6,5$ à 9° de l'affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X enregistré sur les points 1 et 3 (ligne BM25A, $\lambda = 1,23 \text{ \AA}$).

L'analyse de ces diffractogrammes nous montre que :

- Pour le point 1 ($-393,754 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ O}_2$) : les deux pics intenses à $2\theta = 7,175^\circ$ et $2\theta = 7,49^\circ$ correspondent respectivement aux plans (010) et (200) de UNbO_5 et les trois pics à $2\theta = 8,397^\circ$; $2\theta = 8,667^\circ$ et $2\theta = 8,717^\circ$ correspondent respectivement aux plans (011), (201) et (002) de UNbO_5 [6].
- Pour le point 3 ($-428,785 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ O}_2$) : il y a un seul pic à $2\theta = 7,2^\circ$ qui correspond au plan (004) de $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ [1]. Ce pic se retrouve pour les points 2 jusqu'à 7.

Cela signifie que la phase $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ est bien présente dans UO_2 pour toutes les $p\text{O}_2$ étudiées sauf pour celle la plus oxydante où c'est UNbO_5 qui est présent.

Le composé $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$:

C'est une phase déjà identifiée par plusieurs auteurs [1], [3], [7], [8]. D'après Chevalier et Gasperin [8], $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ est un composé de structure orthorhombique, de groupe d'espace Fddd et dont les paramètres de maille sont: $a = 3,69 \text{ \AA}$; $b = 6,39 \text{ \AA}$ et $c = 3,99 \text{ \AA}$. Cela donne, pour la cellule unitaire (avec $16 \frac{1}{2}$ motifs), $a = 7,38 \text{ \AA}$; $b = 12,78 \text{ \AA}$ et $c = 15,96 \text{ \AA}$. Ce qui est important à relever, c'est que $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ contient un ion U^{6+} avec 2 ions Nb^{5+} et 1 ion Nb^{4+} . Mirwald [1] a confirmé cette hypothèse sur la base des longueurs de liaison Nb-O déduites des positions atomiques données par un ajustement de type Rietveld d'une analyse DRX. Il est à noter que Miyake et al. [7] ont déterminé d'autres degrés d'oxydation sur la base de mesures de susceptibilité magnétique, de spectroscopie XPS et de résonance paramagnétique électronique mais adossées uniquement à des hypothèses et des comparaisons.

Les paramètres trouvés dans notre étude à 870°C pour $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ (structure orthorhombique) sont les suivants : $a=7,3817 \text{ \AA}$ ($\pm 0,0002 \text{ \AA}$), $b =12,7583 \text{ \AA}$ ($\pm 0,0004 \text{ \AA}$) et $c =16,5300 \text{ \AA}$ ($\pm 0,0002 \text{ \AA}$).

Composé UNbO_5 :

La phase UNbO_5 a été décrite par Schleifer [8] (UNbO_5 monocristallin est obtenu par transport chimique à 1000°C en utilisant UNb_2O_7 comme composé de départ). La structure est orthorhombique, de groupe d'espace Pmma avec $a = 7,492 \text{ \AA}$, $b = 4,124 \text{ \AA}$ et $c = 6,434 \text{ \AA}$. L'uranium et le niobium sont présents à l'état d'oxydation +5.

Les paramètres que nous avons trouvé pour ces échantillons traités à 870°C sont : $a = 7,9189 \text{ \AA}$ ($\pm 0,0005 \text{ \AA}$), $b = 4,1327 \text{ \AA}$ ($\pm 0,0004 \text{ \AA}$) et $c=6,8057 \text{ \AA}$ ($\pm 0,0004 \text{ \AA}$).

5.1.3 Etude de UO₂ dopé Nb₂O₅/NbO₂ par Diffraction des Neutrons (DN)

5.1.3.1 Conditions expérimentales

Nous rappelons ici, dans le **Tableau 16**, les compositions des échantillons étudiés, les tampons solides intégrés dans les tubes de vanadium et les potentiels d'oxygène ($\Delta\bar{G}_{O_2}$) correspondant au tampon externe pour les quatre échantillons préparés pour l'analyse par diffraction des neutrons. Les échantillons 1 et 2 sont constitués de pastilles d'UO₂ pur, frittées à 1700°C sous Ar/5 % H₂, alors que les échantillons 3 et 4 sont constitués de pastilles UO₂ dopées initialement avec 0,8 % m Nb₂O₅/0,8 % m NbO₂ et frittées à 1700°C avec un tampon externe (Nb₂O₅/NbO₂). Toutefois, comme nous l'avons montré précédemment, dans ces conditions, c'est le couple UNb₂O₇/NbO₂ qui est actif au sein de la pastille.

Tableau 16 : Tableau résumant les différentes caractéristiques des échantillons analysés par diffraction neutronique.

Echantillons	Composition	Tampon externe	$\Delta\bar{G}_{O_2}$ (kJ.mol ⁻¹ O ₂) à 870°C
1	UO ₂ pur	MoO ₂ /Mo	-383,106
2	UO ₂ pur	Nb ₂ O ₅ /NbO ₂	-449,957
3	UO ₂ dopé UNb ₂ O ₇ /NbO ₂	MoO ₂ /Mo	-383,106
4	UO ₂ dopé UNb ₂ O ₇ /NbO ₂	Nb ₂ O ₅ /NbO ₂	-449,957

Nous avons choisi ici de contrôler la pO₂ lors de l'expérience de diffraction de neutrons par un tampon solide externe aux pastilles. Pour cela, nous avons utilisé, d'une part, le couple MoO₂/Mo, ce qui nous permettra de faire la comparaison avec le point 1 de la DRX HT si l'équilibre thermodynamique était atteint dans chacun des cas (essais de DRX et de DN), et, d'autre part, le couple Nb₂O₅/NbO₂ pour pouvoir comparer au point 6 de la DRX HT.

Les enregistrements des diffractogrammes ont été faits de la manière suivante :

- mesure à température ambiante (ligne G44)
- 4 heures de stabilisation à 500°C puis 11 heures d'enregistrement d'un seul spectre (ligne 3T2),
- 3 heures de stabilisation à 700°C puis 11 heures d'enregistrement d'un seul spectre (ligne 3T2),
- 2 heures de stabilisation de la pO₂ dans l'échantillon à 870° puis 11 heures d'enregistrement d'un seul spectre (ligne 3T2),
- mesure à température ambiante après refroidissement (ligne 3T2).

5.1.3.2 Interprétation des diffractogrammes de DN

5.1.3.2.1 Analyse à l'issue de la fabrication

Suite à leur fabrication, les échantillons 1 et 3 ont tout d'abord été analysés à température ambiante (longueur d'onde utilisée : 1,9593 Å). Il s'agissait de vérifier la présence ou non de phases secondaires tampons dans les échantillons mais aussi de mesurer le paramètre de maille de UO₂ pur et de UO₂ dopé Nb afin d'en déduire l'influence du Nb dissous sur le paramètre de maille. La superposition des deux diffractogrammes enregistrés sur les échantillons 1 et 3 à 20°C est présentée sur la **Figure 100**.

L'encart de la **Figure 100** montre la présence de pics de faible intensité dans l'échantillon dopé UNb₂O₇/NbO₂. L'affinement de ces pics par la méthode Rietveld, indique que ces pics correspondent aux phases UNb₂O₇ et NbO₂. Un zoom sur l'intervalle angulaire 45° < 2θ < 90° pour l'échantillon 3 est présenté à titre d'exemple sur la **Figure 101**. La composition massique de cet échantillon donne les rapports suivants : 97 % m fluorine, 2,5 % m UNb₂O₇ et 0,5 % m de NbO₂. En comparant avec les concentrations initiales introduites pendant la fabrication (0,8 % m Nb₂O₅/0,8 % m NbO₂), il apparaît qu'une partie de NbO₂ a été oxydée. Ceci peut être expliqué, par le fait que le tampon externe qui a été utilisé pendant la fabrication est le couple Nb₂O₅/NbO₂, qui est plus oxydant de 20 kJ.mol⁻¹ par rapport à celui qui se forme, i.e. UNb₂O₇/NbO₂ (voir **Figure 90**).

De manière à pouvoir faire la comparaison entre les diffractogrammes réalisés sur les différentes lignes avec des longueurs d'onde différentes (G44, 3T2 et par rapport aux données de la littérature aux seuils Kα1 et 2 du cuivre), nous avons choisi d'utiliser dans la suite le vecteur de diffusion Q, défini par la formule suivante :

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

où :

- θ est l'angle de diffusion,
- λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Les valeurs trouvées et calculées pour UNb₂O₇ et NbO₂ sont présentées respectivement dans les **Tableau 17** et

Tableau 18 (les virgules sont ajoutées pour faciliter la lecture des indices).

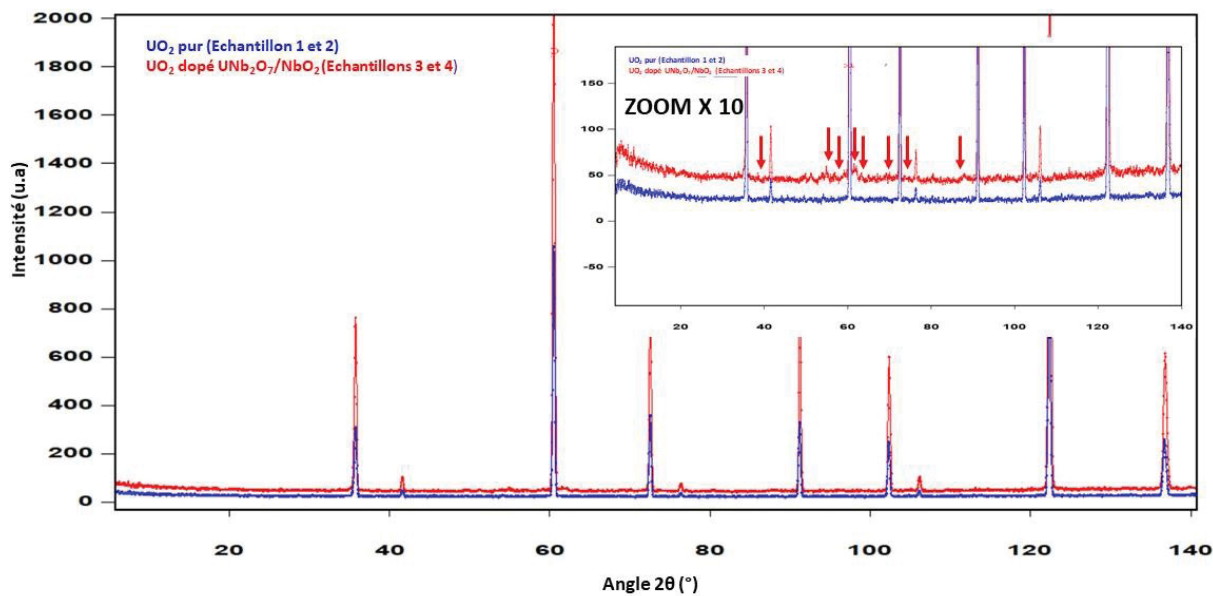


Figure 100 : Diffractogramme de neutrons des pastilles UO_2 pur (en bleu) et UO_2 dopé $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ (en rouge) réalisé à température ambiante (ligne G44, $\lambda = 1,9593 \text{ \AA}$)

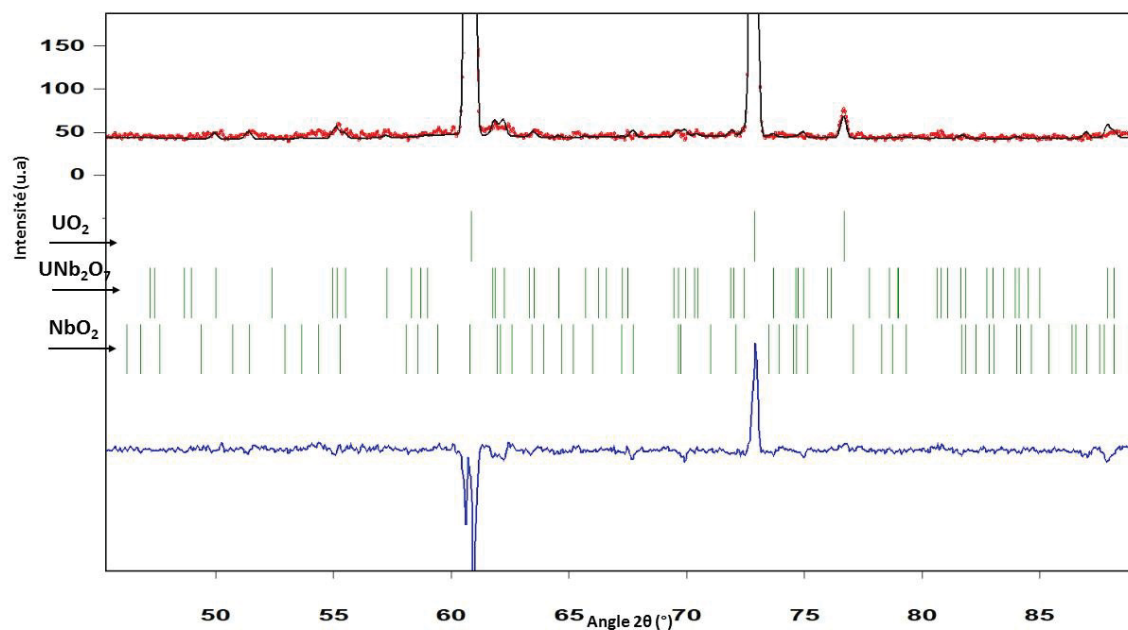


Figure 101 : Affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X sur l'échantillon 3 (ligne G44, $\lambda = 1,9593 \text{ \AA}$). Diagramme observé en rouge, diagramme calculé en noir, position des pics de Bragg en vert et courbe différence (observé – calculé) en bleu.

Tableau 17 : Positions des pics, vecteur de diffusion et indices de Miller de UNb₂O₇ pour les échantillons 3 et 4, mesurés à T ambiante (ligne G44, $\lambda = 1,9593 \text{ \AA}$).

2 θ (°)	Q (\AA^{-1})	Indices de Miller
38,6226	2,121015	1,3,1
57,3	3,075101	0,8,2
61,75	3,291300	2,0,0
61,94	3,300423	1,7,2
63,4205	3,371196	1,9,1
66,4	3,511909	2,4,0
73,8	3,850918	2,0,2

Tableau 18 : Positions des pics, vecteur de diffusion et indices de Miller de NbO₂ pour les échantillons 3 et 4, mesurés à T ambiante (ligne G44, $\lambda = 1,9593 \text{ \AA}$).

2 θ (°)	Q (\AA^{-1})	Indices de Miller
26,41	1,465120	2,1,1
31,181	1,723748	0,3,1
51,4697	2,784876	2,0,0
54,3715	2,930272	2,4,2
59,4698	3,181118	0,1,3
65,193	3,455186	0,6,2
67,74	3,574424	2,6,2

Ces résultats nous ont permis de confirmer les résultats trouvés dans le chapitre 4, concernant les échantillons fabriqués avec un tampon solide externe Nb₂O₅/NbO₂ et frittés sous Ar/5 % H₂. Nous retrouvons bien les deux phases UNb₂O₇ et NbO₂ et des pourcentages massiques respectifs de 2,5 % m ($\pm 0,01$) et 0,5 % m ($\pm 0,01$).

Les paramètres de maille obtenus pour UO₂ valent respectivement $a = 5,4719$ (5) \AA et $5,4697$ (2) \AA pour les échantillons 1 et 3. Le dopage d'UO₂ avec un couple à base de Nb, fritté à 1700°C en utilisant le procédé de fabrication décrit dans le chapitre précédent (en présence d'un tampon externe Nb₂O₅/NbO₂) se traduit par une diminution du paramètre de maille de $0,00215 \text{ \AA}$ ($\pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$) à température ambiante. Ce résultat est tout à fait en accord avec les mesures de DRX, qui montrait également une diminution du paramètre de maille moyen de UO₂ en présence de Nb.

Rôle tampon de UNb₂O₇/NbO₂

La fabrication aurait dû conduire à un matériau contenant 0.8 % m de NbO₂ et 1.32 % m de UNb₂O₇ s'il n'y avait pas eu d'échange d'oxygène avec l'atmosphère (cf Annexe 13). Ces

résultats nous montrent que de l'oxygène a été apporté au système lors de la fabrication, sans doute lié au tampon externe $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$. Toutefois, l'oxygène apporté par ce tampon externe n'a pas saturé la capacité tampon de $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$, puisque ces deux composés sont encore présents.

5.1.3.2.2 Analyse à 870°C et après refroidissement

Les enregistrements des échantillons 3 et 4, réalisés à 870 °C et après refroidissement sur la ligne 3T2 du LLB ($\lambda = 1,22998 \text{ \AA}$) sont présentés sur la **Figure 102**.

L'analyse de la **Figure 102** (a) ($T = 870^\circ\text{C}$) montre pour les échantillons dopés $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$ la présence d'une phase fluorine avec un paramètre de maille $a = 5,523788 \text{ \AA}$ ($\pm 7.10^{-6}$) et $a = 5,523552 \text{ \AA}$ ($\pm 6.10^{-6}$) respectivement pour les échantillons 3 et 4. Ainsi, la différence entre le paramètre de maille d' UO_2 dopé Nb et traité sous 2 potentiels d'oxygène différents à 870°C ($\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$ oxydant et réducteur) est de $0,00024$ ($\pm 7.10^{-6}$) \AA . Cette valeur est, plus faible que celle observée entre les échantillons 1 et 2 (UO_2 pur) qui est de $0,00032$ ($\pm 7.10^{-6}$) \AA .

Par ailleurs, des pics peu intenses sont aussi observés sur ces diffractogrammes. L'échantillon 3 après refroidissement et l'échantillon 4 à 870 °C et après refroidissement, présentent des pics de faible intensité aux mêmes positions en 2θ . L'affinement Rietveld de ces pics est cohérent avec la structure UNb_2O_7 [9], tandis que NbO_2 n'a pas été mis en évidence. Les valeurs associées à la phase UNb_2O_7 sont présentées dans les **Tableau 19** et **Tableau 20** Donc, après 5 heures de stabilisation et 11 heures d'enregistrement à 870 °C, l'oxyde de niobium NbO_2 du tampon *in situ* constitué initialement de $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$ a été transformé en UNb_2O_7 pour les deux conditions étudiées de $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$. Ceci apparait logique, dans la mesure où :

- la quantité de tampon *in situ* initialement introduite n'est pas très élevée (0,8 % m Nb_2O_5 + 0,8 % m NbO_2) par rapport à la pastille de tampon externe,
- le volume de gaz est faible dans le porte-échantillon,
- la durée d'analyse est longue (42 heures aux trois températures)
- le tampon externe $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ présente un $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$ plus oxydant de $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ que celui du couple $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$ (voir **Figure 90**).

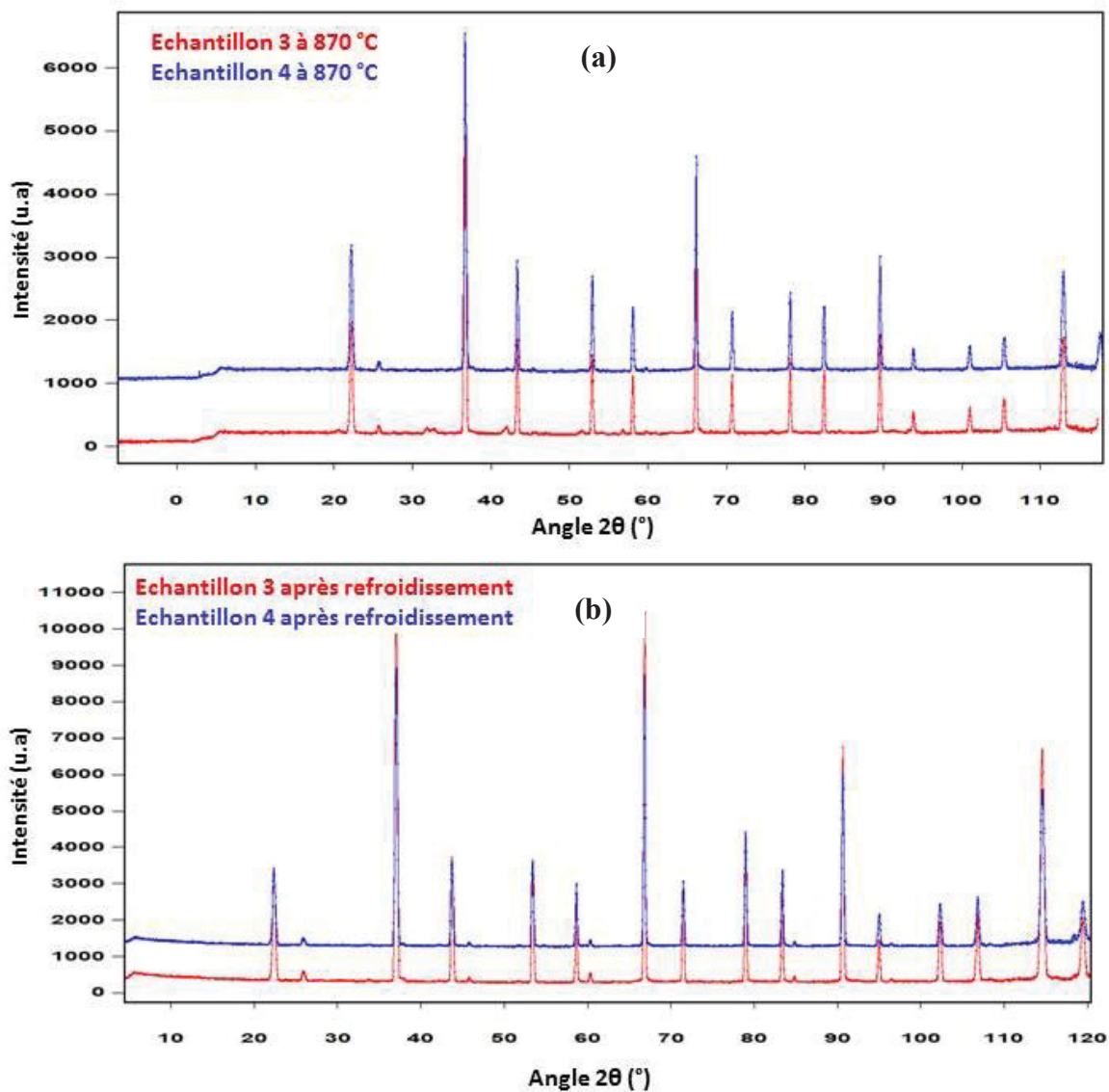


Figure 102 : Diffractogramme de neutrons des échantillons 3 et 4 (ligne 3T2, $\lambda = 1,22998 \text{ \AA}$) réalisés à (a) $T = 870 \text{ °C}$ et (b) après refroidissement.

Des pics supplémentaires de faible intensité ont été trouvés sur l'échantillon 3 à $T = 870 \text{ °C}$. Une comparaison de ces pics a été faite avec ceux des phases $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{UNb}_4\text{O}_{12}$, UNbO_5 et $\text{UNb}_6\text{O}_{16}$ et n'a pas donné de correspondance. Par contre, ces pics peuvent être attribués à la phase $\text{U}_3\text{NbO}_{9,8}$, **Tableau 20**) [10]. Selon Mirwald [1], [2], cette phase est quadratique (probablement $P4/mmm$, mais non précisé) avec des paramètres de maille à température ambiante, après trempe depuis 1100 °C , qui valent : $a = b = 14,57 \text{ \AA}$ et $c = 12,92 \text{ \AA}$. Faute de connaître la position des atomes dans la maille, nous n'avons pas pu calculer de facteur de structure et donc ajuster les intensités des pics de diffraction. Nous avons alors été amenés à faire une analyse de type Rietveld sur la phase fluorine puis de type "pattern matching" sur la phase $\text{U}_3\text{NbO}_{9,8}$ (**Figure 103**).

Tableau 19 : Positions des pics, vecteur de diffusion et indices de Miller de UNb₂O₇ température ambiante (ligne 3T2, $\lambda = 1,22998 \text{ \AA}$).

2 θ (°)	Q (\AA^{-1})	Indices de Miller
37,76	3,306002	2,0,0
42,16	3,674662	1,5,3
41,97	3,658851	1,11,0
51,55	4,442624	2,10,0
67,24	5,656821	1,17,2
79,95	6,563770	0,10,6
91,04	7,289585	1,23,2

Tableau 20 : Positions des pics, vecteur de diffusion et indices de Miller de U₃NbO_{9,8} à T = 500, 700 et 870 °C (ligne 3T2, $\lambda = 1,22998 \text{ \AA}$).

2 θ (°)	Q (\AA^{-1})	Indices de Miller
20,6921	1,834852	4,0,0
31,61	2,782671	4,2,4
32,51	2,859793	6,2,0
32,76	2,881184	6,0,2
42,06	3,666341	3,1,7
51,71	4,455465	1,1,9
57,15	4,886750	11,1,1

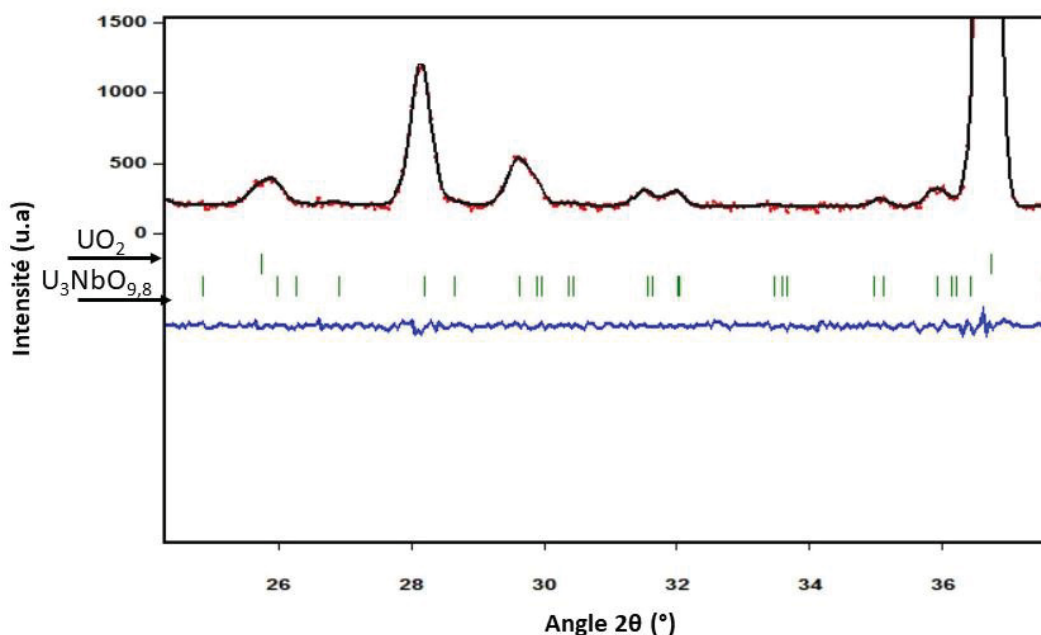


Figure 103 : Affinement (pattern matching) du diffractogramme de neutrons de l'échantillon 3, révélant la présence de la phase $U_3NbO_{9,8}$.

Pour déterminer la température de formation de cette phase $U_3NbO_{9,8}$, nous avons comparé sur la **Figure 104** les trois diffractogrammes enregistrés pour l'échantillon 3 aux trois températures suivantes : $T = 500, 700$ et 870 °C. Il apparaît que cette phase est présente dès 500 °C.

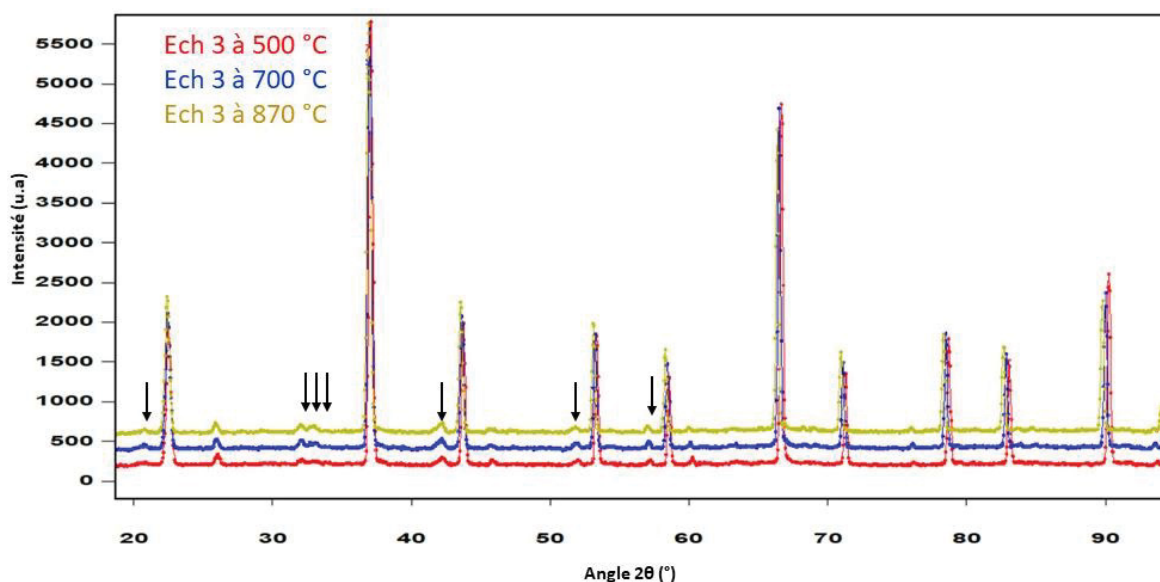


Figure 104 : Diffractogrammes de neutrons de l'échantillons 3 ($\lambda = 1,22998$ Å) à $T = 500, 700$ et 870 °C.

En résumé, pour l'échantillon 3, nous avons détecté le couple UNb_2O_7/NbO_2 avant de le traiter en température. Dès la fin du palier à $T = 500$ °C, le couple est oxydé en $U_3NbO_{9,8}$. Ceci provient du contrôle de la pO_2 dans le tube par le tampon externe MoO_2/Mo . Nous rappelons que pour

cet échantillon 3, les conditions de $\Delta\bar{G}_{O_2}$ sont oxydantes par rapport aux deux équilibres UNb_2O_7/NbO_2 et Nb_2O_5/NbO_2 à $870^\circ C$. Dans ces mêmes conditions mais pour une durée beaucoup plus faible (2 h), la phase $UNbO_5$ a été trouvée pour le point 1 en DRX.

La comparaison des résultats DRX et DN est présentée sur la **Figure 105**.

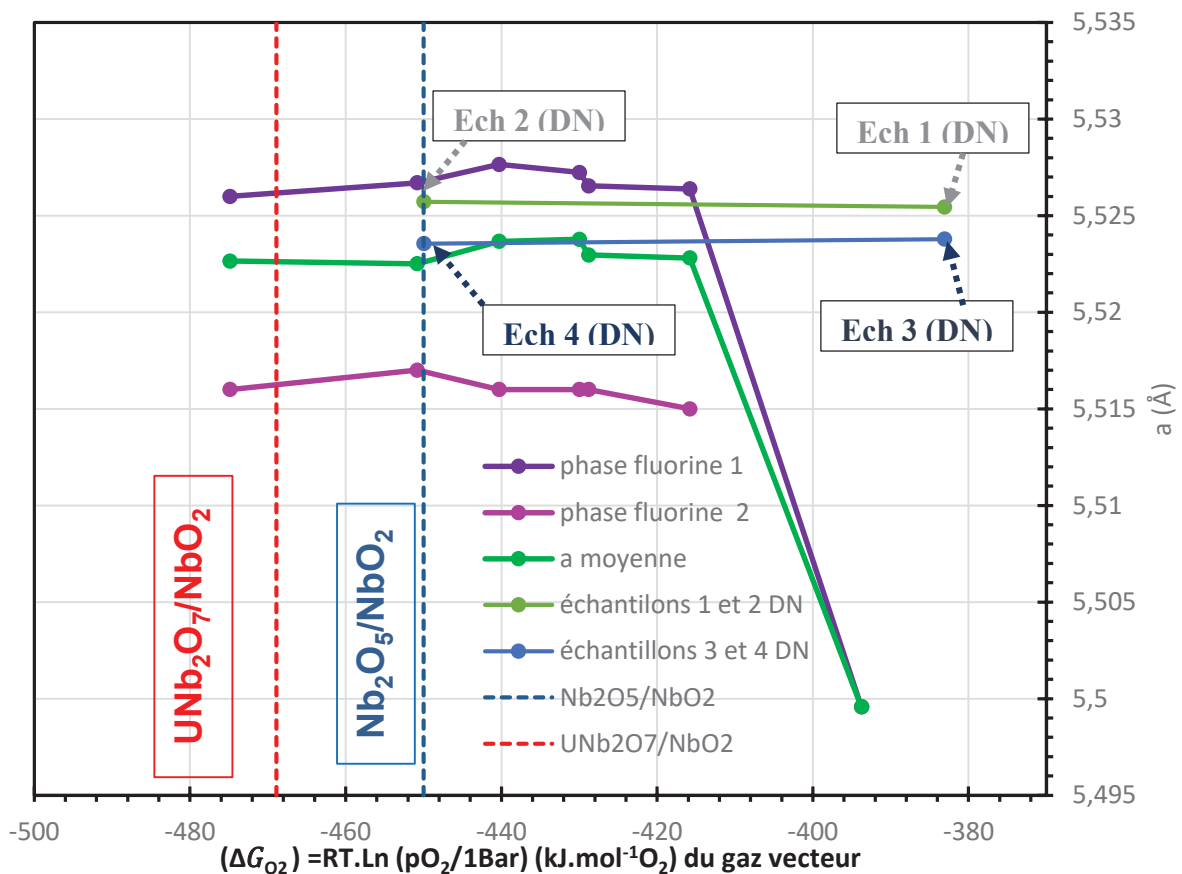


Figure 105 : Variations du paramètre de maille expérimental de la phase fluorine UO_2 , en fonction du potentiel d'oxygène ($\Delta\bar{G}_{O_2}$) du gaz vecteur, déterminé par DRX ($\lambda = 0,517212 \text{ \AA}$) à $870^\circ C$ pour 2 h de contact et par DN ($\lambda = 1,22998 \text{ \AA}$) à $870^\circ C$ pour 42 de contact.

D'après la **Figure 105**, nous pouvons mettre en exergue les points suivants.

- Les échantillons 1 et 3, constitués respectivement de pastilles UO_2 pur et UO_2 dopé UNb_2O_7/NbO_2 , ne présentent pas le même paramètre de maille à $870^\circ C$ pour le même potentiel d'oxygène (fixé par le couple MoO_2/Mo , $\Delta\bar{G}_{O_2} = -383,106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, voir **Tableau 16**). Ces valeurs sont très différentes de celles obtenues pour le point 1 des analyses DRX. Les durées de stabilisation de la p_{O_2} et des enregistrements en DN étaient beaucoup plus élevées que celles réalisées en DRX. De ce fait, le système était plus proche en composition de son état d'équilibre dans le cas des analyses de diffraction neutronique. En DRX il est probable que l'excès d'oxygène à évacuer pour passer d'un point expérimental au point suivant n'a pas pu être évacué par le gaz vecteur dans les temps d'analyse et a conduit à la présence des phases d'oxydes de niobium plus oxydées.

- Pour les échantillons 2 et 4, constitués respectivement de pastilles UO_2 pur et UO_2 dopé $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{UNbO}_2$ et analysés sous le même potentiel d'oxygène (fixé par le couple $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, soit $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2} = -449,957 \text{ kJ.mol}^{-1}$, voir **Tableau 16**), les valeurs des paramètres de maille sont cohérentes avec celles du point 6 de l'analyse DRX.

Ces résultats nous permettent de valider le fait que la phase fluorine 1 correspond bien à UO_2 non dopé, et que la valeur moyenne calculée par DRX à partir des deux paramètres de maille (fluorine 1 et 2) représente le paramètre de maille dans une pastille UO_2 dopée niobium (obtenu par DN).

De plus, la modification de la pression partielle d'oxygène dans le système se traduit par la formation d'une succession de phases mixtes U-Nb-O incluant du Nb^{4+} et Nb^{5+} , ce qui a pour effet de tamponner la $p\text{O}_2$ dans le matériau et qui se traduit par un paramètre de maille qui varie très peu, voire pas du tout.

5.1.4 Synthèse

L'étude du paramètre de maille de UO_2 dopé $\text{UNb}_x\text{O}_y/\text{NbO}_2$ a été réalisée en combinant deux méthodes de diffraction : la DRX et la DN.

L'étude par diffraction des rayons X d'une poudre UO_2 dopé 0,8 % m $\text{Nb}_2\text{O}_5/0,8$ % m NbO_2 , a montré qu'il était possible de décrire ses diffractogrammes en considérant deux paramètres de maille : le plus élevé correspond à UO_2 pur et celui le plus faible correspond à UO_2 contenant du niobium dissous. Ces deux paramètres de maille ne changent pas lorsque la quantité d'oxygène varie dans le système. Cependant la spéciation des phases secondaires (oxydes de niobium), elle, varie entre UNbO_5 dans les conditions très oxydantes et $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ dans les autres conditions. D'après Schleifer [4] l'uranium et le niobium sont pentavalents dans le composé UNbO_5 . Alors que dans le composé $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$, le niobium est sous les deux formes Nb^{4+} et Nb^{5+} . La raison de l'absence de UNb_2O_7 est peut-être reliée à la faible stabilité de ce dernier en excès d'oxygène (décalage de $p\text{O}_2$ pendant les analyses), ou à la courte durée de nos analyses.

L'étude en diffraction neutronique a montré également une diminution du paramètre de maille de UO_2 dopé $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$ par rapport à UO_2 pur, en cohérence avec les résultats de la DRX. En diffraction neutronique, la stabilisation de la $p\text{O}_2$ a pu se faire pendant 5 h et l'enregistrement a duré 11 h ce qui a conduit à la formation uniquement de UNb_2O_7 pour $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2} = -449,957 \text{ kJ.mol}^{-1}$, i.e. la phase NbO_2 du tampon $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$ a été consommée. Cependant pour $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2} = -383,106 \text{ kJ.mol}^{-1}$, c'est la phase $\text{U}_3\text{NbO}_{9,8}$ qui a été identifiée. Une description de la spéciation du niobium en fonction de la température a ainsi pu être établie par l'analyse Rietveld avec Fullprof pour les phases connues et par pattern matching pour la phase $\text{U}_3\text{NbO}_{9,8}$ dont l'arrangement atomique dans la maille n'est pas connu.

Les résultats présentés dans cette première partie ont permis non seulement d'améliorer la compréhension du comportement de UO_2 en présence d'un couple tampon oxydo-reducteur, mais aussi de mettre en valeur l'importance des phases ternaires du niobium dans UO_2 . Le système U-Nb-O est un système complexe. Ainsi, la durée, la température et la $p\text{O}_2$ influent directement sur la spéciation des phases d'oxyde de niobium formées. De plus, nous avons pu montrer que le dopage de UO_2 par 1,6 % m du couple tampon $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$ ne contribue pas

à une modification importante du paramètre de maille de UO_2 (une diminution $\sim 0,00215 \text{ \AA}$ à température ambiante due à la substitution de l'uranium par le niobium). Mirwald a déjà tracé dans son étude [1] le diagramme ternaire du système U-Nb-O à 1100 °C , présenté sur la **Figure 106** (le diagramme étant plus explicite à 1100°C). D'après nos résultats, nous pouvons supposer que pendant les analyses DRX, la $p\text{O}_2$ était oxydante (UO_2 était initialement légèrement surstœchiométrique ($\text{UO}_{2,03}$) et le temps était insuffisant pour que l'oxygène dégagé soit éliminé du capillaire) ce qui nous conduit à positionner la composition de nos échantillons dans la zone présentée en rouge sur la **Figure 106**. Pour ce qui est des analyses de diffraction neutronique, nous partions d'une pastille contenant le couple $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$ et la pression partielle d'oxygène était proche de celle de l'équilibre $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$ du tampon solide. De ce fait, nous supposons être sur la zone bleu de la **Figure 106**. La **Figure 106** montre que les deux zones rouge et bleu sont proches surtout à faible teneur en niobium, $\text{Nb}/(\text{U}+\text{Nb})$ (cas de notre thèse) et donc une faible variation du rapport $\text{O}/(\text{U}+\text{Nb})$ est capable de stabiliser $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$ à la place de UNb_2O_7 et vice-versa. L'expérience en DN sur l'échantillon 3 nous a amené dans la zone de coexistence de UO_{2+x} contenant du Nb dissous avec $\text{U}_3\text{NbO}_{9,8}$ représentée en jaune sur la **Figure 106**.

En conclusion, le système U-Nb-O présente de nombreuses phases ternaires incluant Nb^{4+} et Nb^{5+} , toutes stables sur un domaine étroit de $p\text{O}_2$. Ainsi, ces différentes phases ternaires successives participent à des systèmes tampons, qui permettent de réguler les perturbations oxydo-réductrices imposées au matériau (apport ou retrait de O_2) sans modification notable de la $p\text{O}_2$ (vérifié dans notre étude par le paramètre de maille).

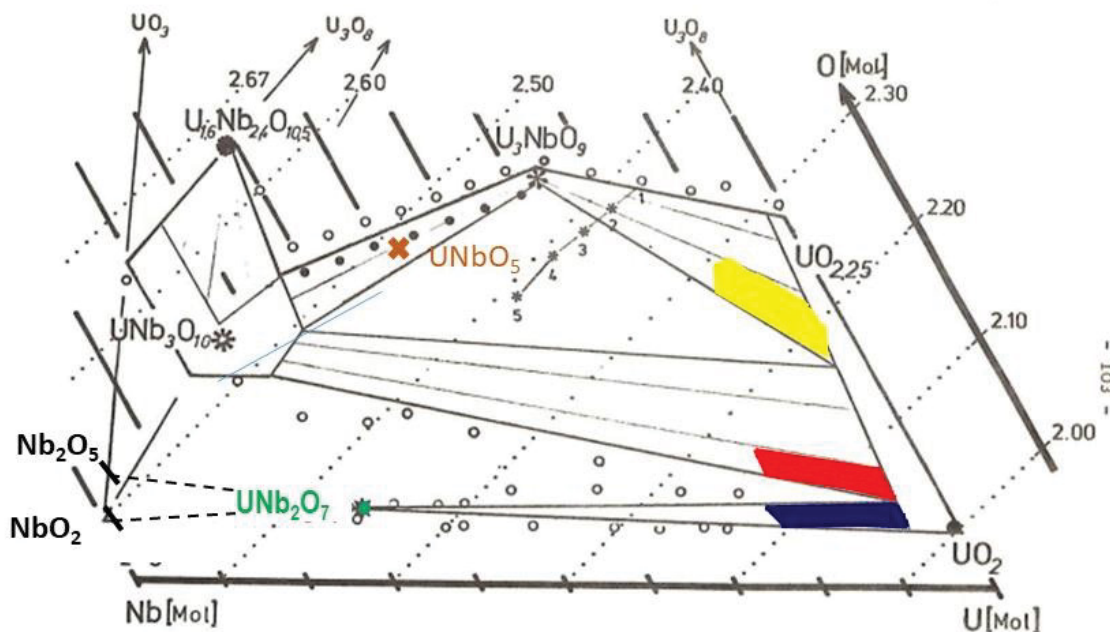


Figure 106 : Composés, solution solide et lignes de coexistence de phases dans le système U-Nb-O à 1100°C [1] .

5.2 VALIDATION DE L'EFFET TAMPON SUR LA SPECIATION DES PFs : Cs, I ET Te

Rappelons que l'objectif de ce travail est de montrer que le couple tampon d'oxydo-réduction à base de niobium, i.e. ($\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$), ajouté comme dopant dans le combustible UO_2 est susceptible de stabiliser les espèces chimiques **non corrosives** des PFs (I et Te notamment) vis-à-vis de la gaine en Zircaloy. Cette partie est donc dédiée à l'analyse de la spéciation des PFs (Cs, I, Te et Mo) implantés dans UO_2 tamponné par le couple redox $\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$. Les conditions des implantations ioniques et des traitements thermiques (température, $p\text{O}_2$ et durée) des échantillons utilisés pour ces analyses de XAS ont été présentées dans le chapitre 2. Pour des considérations de contraintes de temps, nous avons choisi d'analyser seulement trois échantillons. Dans cette étude, les calculs thermodynamiques ont été menés avec le logiciel Thermocalc et sa base de données TAFID-V8-9 car cette dernière contient la phase ternaire UNb_2O_7 , alors que la base de données SGPS-SGTE considérée dans les premiers calculs ne contient pas cette phase importante pour nos essais. D'après les calculs Thermocalc et en accord avec nos calculs antérieurs, trois composés (non corrosifs) sont attendus dans nos conditions de traitements thermiques (température et $p\text{O}_2$) : Cs_2MoO_4 , CsI et Cs_2Te .

5.2.1 Echantillons – Conditions d'acquisition

Le **Tableau 21** résume les caractéristiques des échantillons choisis ainsi que la spéciation correspondante des PFs calculée.

Tableau 21 : Conditions expérimentales d'implantation, de traitement thermique ainsi que nature des composés attendus dans UO₂ dopé UNb₂O₇/NbO₂.

Numéro d'échantillon	1	2	3
Teneur des éléments implantés (%at)	0,041 I + 0,25 Cs + 0,072 Te + 0,25 Mo		
Quantité du dopant Nb ₂ O ₅ /NbO ₂ (% m)	1,6	1,6	0,8
Température de traitement thermique pendant 2 h (°C)	700	900	1000
Composés attendus (d'après les calculs ThermoCalc avec la base de données TAFID-V8-9)	Cs ₂ MoO ₄ , CsI et Cs ₂ Te		

Comme les seuils L₃ de l'iode et L₃ du tellure ne sont pas détectables sur la ligne de faisceau INE en raison de leurs concentrations très faibles dans nos échantillons et de leur proximité avec le seuil M₃ de l'uranium, les mesures ont été focalisées sur le seuil L₃ du césium.

5.2.2 Résultats XANES

Pour pouvoir analyser nos 3 échantillons, il est important de pouvoir comparer leurs spectres à des références. Pour cela, deux références ont été préparées à partir d'un mélange de CsI ou de Cs₂MoO₄ dilué à 2 % m dans de la cellulose. La **Figure 107** représente les spectres XANES de ces composés, obtenus au seuil L₃ du Cs en mode fluorescence (choix du mode expliqué dans le chapitre 2). Après soustraction du fond du spectre et normalisation après le seuil d'absorption (nous avons choisi l'énergie du seuil d'absorption E₀ au point d'inflexion), ces spectres présentent des oscillations XANES bien définies après la raie blanche. Nous avons trouvé pour les deux références, CsI et Cs₂MoO₄, des énergies de seuil de 5013,23 eV et 5013,83 eV respectivement.

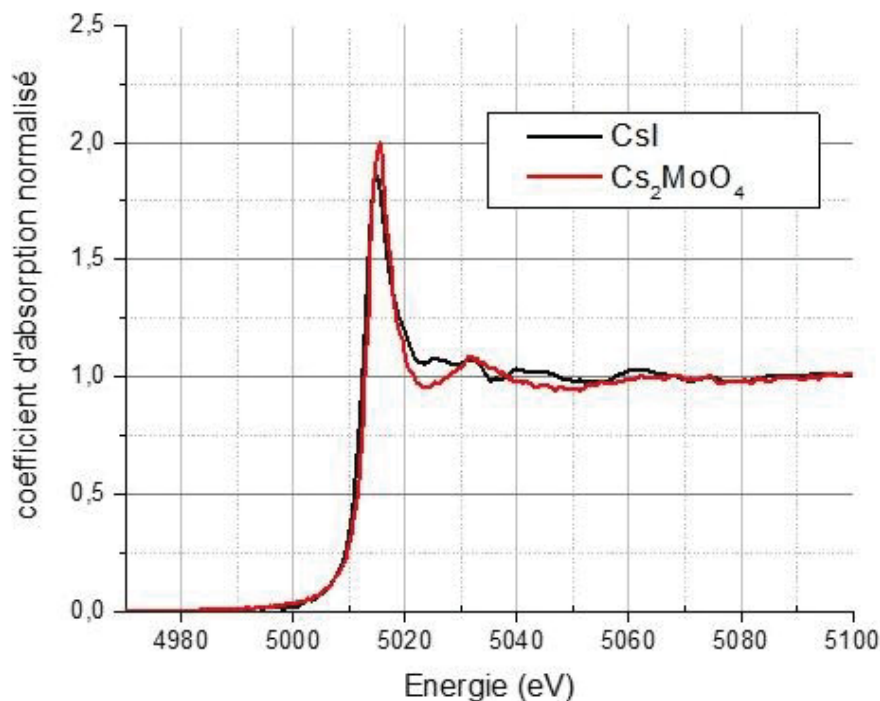


Figure 107 : Spectres XANES des références CsI et Cs₂MoO₄ obtenus au seuil L₃ du Cs sur la ligne de lumière INE.

Les analyses XANES effectuées au seuil L₃ du Cs sur les échantillons 1, 2 et 3 (**Figure 108**) montrent qu'aucun changement notable n'est observé entre les spectres des échantillons aux trois températures de traitement thermique (700, 900 et 1000 °C), confirmant ainsi les prévisions thermodynamiques qui n'indiquent aucun changement de spéciation dans ces conditions (§ chapitre 2).

Les seuils d'absorption des spectres obtenus sur les échantillons 1, 2 et 3 sont ensuite comparés à ceux des références CsI et Cs₂MoO₄. L'intervalle d'énergie qui existe entre les deux seuils d'absorption de chacune de ces deux références est suffisant pour les distinguer. Le **Tableau 22** donne la position précise en énergie des seuils d'absorption mesurés pour chaque échantillon et pour les références. Il apparaît alors que les valeurs associées à nos échantillons se trouvent entre les deux seuils d'absorption des références CsI et Cs₂MoO₄, ce qui signifie qu'ils contiennent vraisemblablement un mélange de ces deux composés.

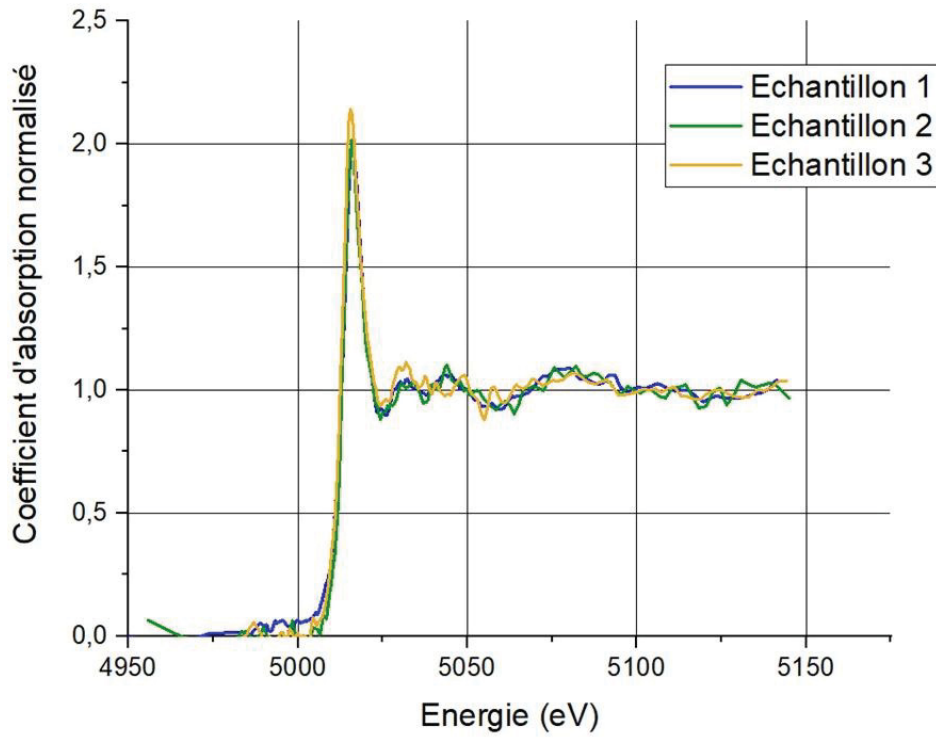


Figure 108 : Spectres XANES au seuil L₃ du Cs sur la ligne de lumière INE des échantillons UO₂ dopé UNb₂O₇/NbO₂, fritté à 1670 °C, implanté (Cs, I, Te et Mo) et traité à T = 700°C (Ech. 1), 900°C (Ech. 2) et 1000°C (Ech. 3) .

Tableau 22 : Seuil d'absorption L_3 du Cs des échantillons 1, 2 et 3 ainsi que des échantillons de référence CsI et Cs_2MoO_4 .

Composé analysé	Energie du seuil au point d'inflexion (eV)
CsI	5013,23
Cs_2MoO_4	5013,81
Ech 1	5013,56
Ech 2	5013,5
Ech 3	5013,42

Pour faciliter la comparaison, le spectre de chacun de nos échantillons est présenté avec les composés de référence, respectivement sur les **Figure 109**, **Figure 110** et **Figure 111** . Trois oscillations peuvent être relevées systématiquement :

- la première entre 5025 et 5040 eV,
- la deuxième entre 5045 et 5060 eV,
- et la troisième entre 5070 et 5090 eV.

La première oscillation (5025-5040 eV) peut être attribuée à Cs_2MoO_4 . La seconde (5045-5060 eV), correspond, elle, plutôt à CsI, tandis que la troisième (5070-5090 eV) ne correspond à aucune des deux références. Cela signifie que les trois échantillons sont bien constitués des mêmes composés CsI et Cs_2MoO_4 , auxquels s'ajouteraient d'autres phases (au moins une troisième).

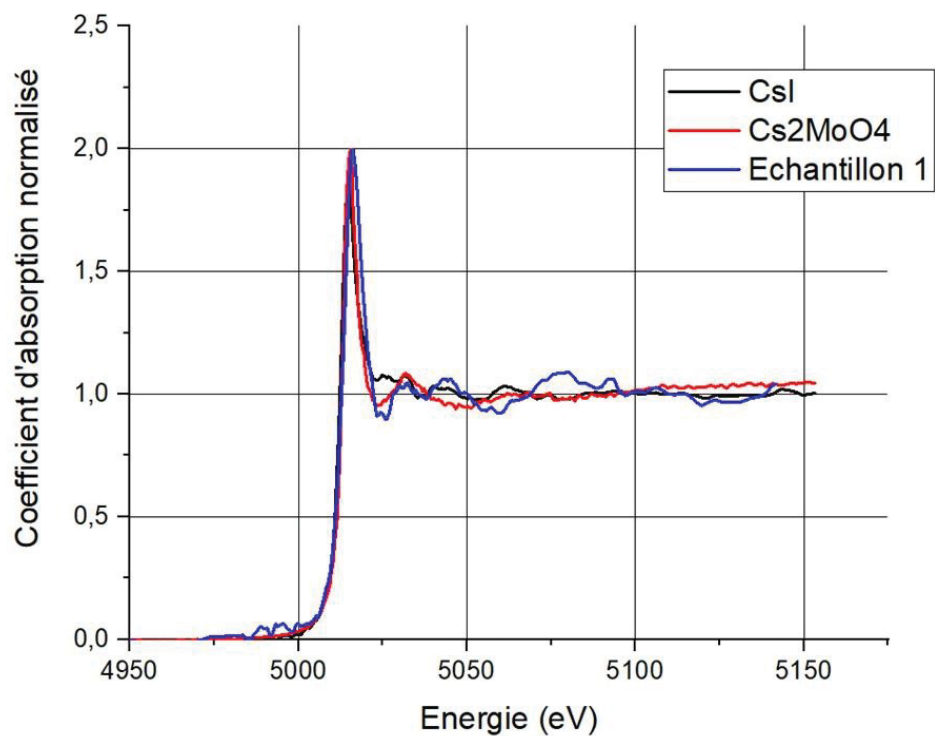


Figure 109 : Comparaison du spectre XANES de l'échantillon 1 avec les spectres XANES des références CsI et Cs₂MoO₄ au seuil L₃ du Cs sur la ligne de lumière INE.

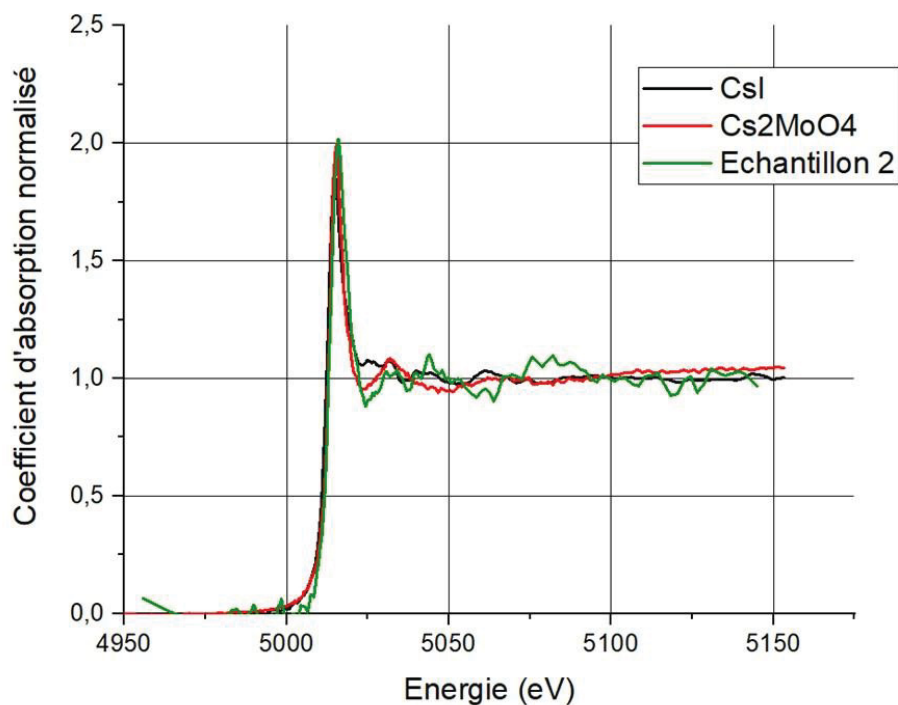


Figure 110 : Comparaison du spectre XANES de l'échantillon 2 avec les spectres XANES des références CsI et Cs₂MoO₄ au seuil L₃ du Cs sur la ligne de lumière INE.

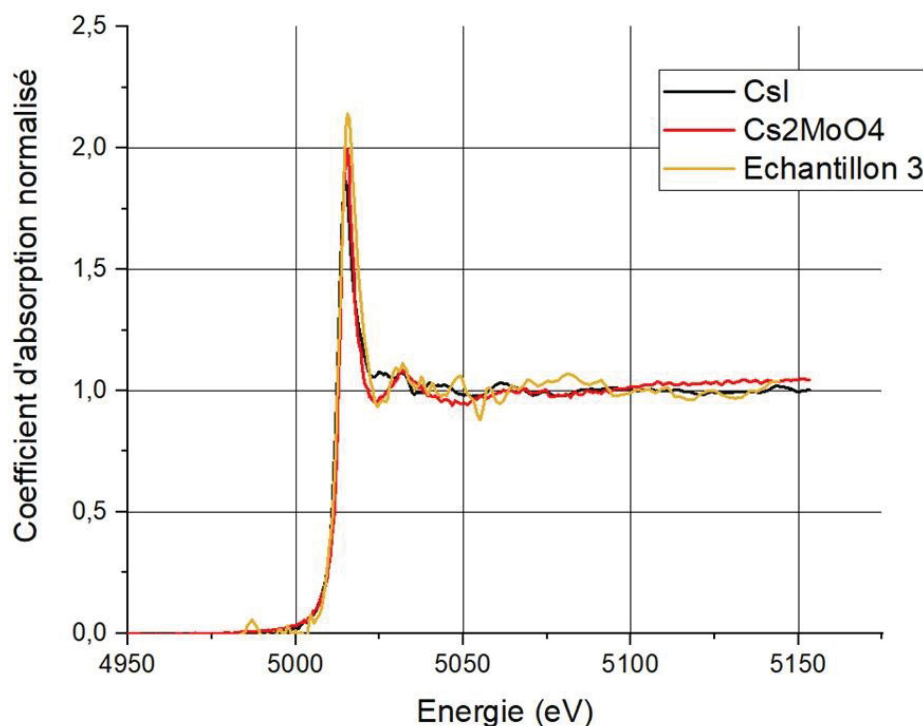


Figure 111 : Comparaison du spectre XANES de l'échantillon 3 avec les spectres XANES des références CsI et Cs₂MoO₄ au seuil L₃ du Cs sur la ligne de lumière INE.

Afin de rechercher la composition des phases non identifiées, nous avons comparé les spectres enregistrés sur les échantillons 1, 2 et 3 avec celui de Cs₂Te calculé à partir du logiciel FDMNES, développé par Yves JOLY [11]. Les données nécessaires pour lancer ces calculs sont la nature de l'élément absorbeur (le césium dans notre cas), le seuil d'intérêt pour cet élément (ici L₃), le groupe d'espace, les paramètres de mailles et les positions atomiques.

La comparaison du spectre XANES expérimental de l'échantillon 1 avec celui de Cs₂Te calculé par FDMNES (Figure 112) ne montre pas de cohérence entre les deux spectres au-delà de 5050 eV. Cependant, il existe une bonne adéquation entre 5035 et 5045 eV, ce qui laisse présager la présence effective de Cs₂Te dans nos échantillons. Toutefois, il existe certainement une quatrième phase contenant du césium que nous n'avons pas identifiée et qui présente une oscillation entre 5070 et 5090 eV.

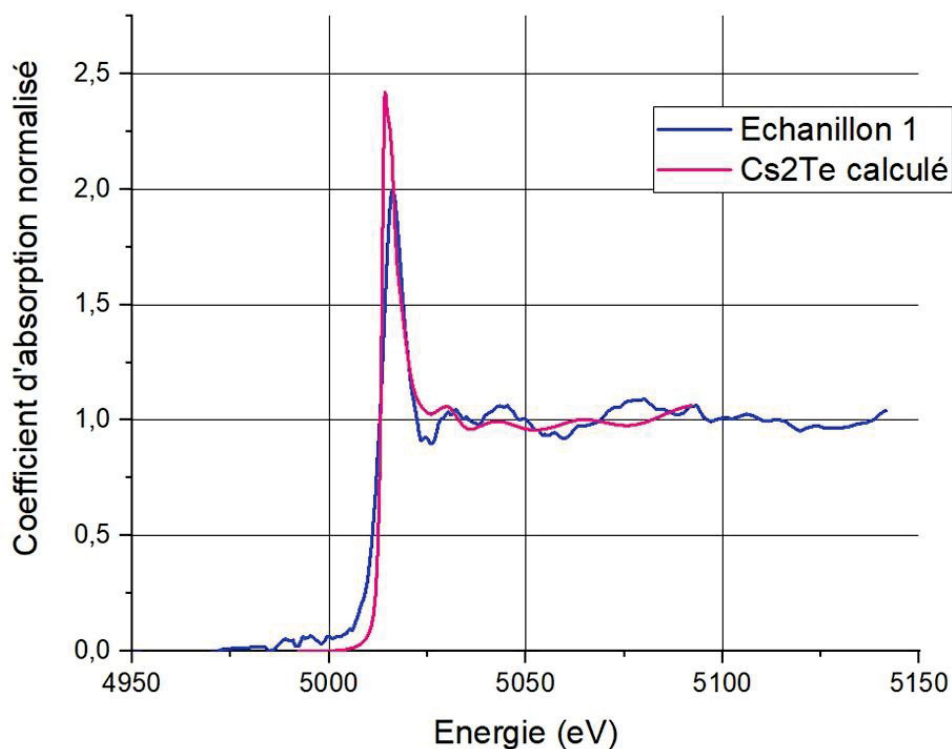


Figure 112 : Spectre XANES expérimental de l'échantillon 1 dopé UNb_2O_7/NbO_2 , fritté à 1670 °C, implanté (Cs, I, Te et Mo) et traité à 700°C au seuil L_3 du Cs et spectre XANES de Cs_2Te calculé par FDMNES.

5.2.3 Synthèse

L'étude de la spéciation de Cs, I, Te et Mo dans UO_2 dopé UNb_2O_7/NbO_2 a été faite par XAS au seuil L_3 du Cs.

- La comparaison des spectres des trois échantillons, ayant les mêmes concentrations en ions implantés, mais différents teneurs en dopant et qui ont subi des traitements thermiques à différentes températures (700, 900 et 1000°C), n'a montré aucune différence entre les spectres obtenus. Ceci nous permet de confirmer, en accord avec les prévisions thermodynamiques, l'absence d'influence de la concentration du couple tampon (0,8 ou 1,6 % m) et de la température entre 700 et 1000 °C sur la spéciation des produits de fissions.
- La comparaison avec les références CsI et Cs_2MoO_4 , nous a permis d'observer une ressemblance entre ces derniers et les spectres de nos échantillons entre 5013 et 5060 eV. Cependant, une oscillation présente pour nos échantillons entre 5070 et 5090 eV n'apparaît pas sur les deux références CsI et Cs_2MoO_4 . Par suite, une troisième comparaison a été réalisée avec un spectre de Cs_2Te calculé par FDMNES qui montre une meilleure adéquation entre 5035 et 5045 eV. Cela tendrait à prouver la présence de Cs_2Te au sein de nos échantillons. Finalement un quatrième composé contenant Cs, ayant une oscillation entre 5070 et 5090 eV est aussi présent mais il n'a pas été identifié dans cette étude. Une analyse au seuil Te, I ou Mo nous permettrait d'identifier cette

phase inconnue. Mais pour ce faire, il faudrait augmenter la concentration des ions implantés pour réussir à les détecter.

5.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons pu mettre en évidence la capacité d'un couple tampon interne à imposer une pO_2 dans UO_2 . Cela se traduit, d'une part, par la stabilité du paramètre de maille lors de variations du potentiel d'oxygène de l'atmosphère environnante et d'autre part, par la stabilisation des formes non corrosives des produits de fission. Cette étude nous a permis de valider les prévisions thermodynamiques concernant la nature des produits de fission dans nos conditions de pO_2 et de température. Les formes chimiques non corrosives attendues ont bien été observées, ce qui peut être attribué au fait que la pO_2 a été bien fixée sur la valeur de l'équilibre chimique du couple tampon (UNb_2O_7/NbO_2). Cependant, il serait nécessaire d'employer d'autres méthodes de caractérisation plus précises pour confirmer le contrôle de la pO_2 dans UO_2 telles que la mesure de la conductivité électrique *in situ* en fonction de la pO_2 ou des techniques de caractérisation plus pointues de la phase niobium (par exemple XAS *in situ* haute résolution), sans oublier le soin qu'il faudrait apporter à l'interprétation de ces résultats.

Dans la continuité de ces travaux, une même étude avec UO_2 dopé MoO_2/Mo pourrait être réalisée pour comparer la différence de la spéciation des PFs selon les deux systèmes tampons, MoO_2/Mo et UNb_2O_7/NbO_2 . Cependant, pour ce faire, des quantités plus élevées de PFs devraient être implantées afin de réussir à les détecter aux seuils I et Te par XAS. Une autre technique pourrait être envisagée dans le but de confirmer l'effet du tampon oxydo-réducteur. Elle consisterait à étudier le relâchement de TeI_2 en fonction de la température par analyse thermogravimétrique, accompagné d'un spectromètre de masse. Normalement, dans des échantillons UO_2 dopé UNb_2O_7/NbO_2 nous ne devrions pas détecter TeI_2 contrairement au cas d'un combustible UO_2 dopé MoO_2/Mo .

REFERENCES

- [1] P. W. Mirwald, H. Schrocke, « The system U-Nb-O between 1100 and 800 °C », N. Jb. Miner. Abh., 125, 201-226, Stuttgart, 1975.
- [2] P. Mirwald, « Untersuchungen kristalliner mischphasen im systeme U-Nb-O », Université de Ludwig-Maximilians, Munich, 1971.
- [3] G. L. Miller et W. J. Kroll, « Tantalum and niobium », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 107, n° 4, p. 107C-107C, 1960.
- [4] J. Rodríguez-Carvajal, « FullProf », CEA/Saclay, France, 2001.
- [5] « Rayons ioniques effectifs dans les oxydes (en pm) basé sur $r_{O^{2-}}(NC=6) = 140$ pm ». Disponible sur: http://www.edu.upmc.fr/chimie/lc101-202-301/communs/public/rayons_atomiques.htm.
- [6] M. Schleifer, J. Gruehn, « Einkristallstrukturaufklärung und elektronenmikroskopische Untersuchungen an einem neuen Uranniobat: γ -UNbO₅ », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 625, n° 12, p. 1985-1990, 1999.
- [7] C. Miyake, S. Ohana, S. Imoto, et K. Taniguchi, « Oxidation states of U and Nb in U-Nb-O ternary oxides by means of magnetic susceptibility, XPS and ESR », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 140, p. 133-135, déc. 1987.
- [8] R. Chevalier et M. Gasperin, « Structure cristalline de l'oxyde double UNb₃O₁₀ », *CR Acad. Sci. C*, vol. 267, p. 481-483, 1968.
- [9] J. Busch et R. Gruehn, « Chemischer Transport und Struktur von UNb₂O₇—einem neuen MM'₂O₇-Typ », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 620, n° 6, p. 1066-1072, 1994.
- [10] J. Lian, S. X. Wang, L. M. Wang, et R. C. Ewing, « Radiation effects in uranium-niobium titanates », *AIP Conference Proceedings*, vol. 532, n° 1, p. 403-405, juill. 2000.
- [11] O. Bunău et Y. Joly, « Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, n° 34, p. 345501, 2009.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier l'effet de systèmes tampons d'oxydo-réduction sur le fonctionnement thermochimique du combustible irradié, et notamment sur la spéciation des produits de fission (PF) gazeux, potentiellement corrosifs de la gaine en zircaloy.

Sur la base de la bibliographie, il est apparu que l'existence réelle du couple tampon MoO_2/Mo (supposé contrôler le potentiel d'oxygène du combustible irradié en régime nominal de fonctionnement) et son effet sur la spéciation des PF dans UO_2 n'est pas clairement établi malgré les nombreux travaux déjà réalisés. En effet, beaucoup de questions demeurent quant à la spéciation (degrés d'oxydation, nature des phases, solubilité dans UO_2) du molybdène généré lors de l'irradiation, et son impact sur le potentiel d'oxygène du combustible, questions qui sont essentielles pour la compréhension du comportement des PF. Par suite, la connaissance du comportement thermochimique du molybdène dans UO_2 a été un des objectifs de cette thèse.

Par ailleurs, l'analyse de la littérature laisse pressentir que le couple oxydo-réducteur ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$) serait susceptible, en substitution du couple (MoO_2/Mo), de stabiliser l'espèce CsI , forme gazeuse non corrosive de l'iode (au détriment des formes corrosives I , I_2 , TeI_2). Ainsi, le système ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$), incorporé comme dopant dans le combustible, pourrait constituer un produit remède à la corrosion sous contrainte par interaction pastille-gaine (CSC par IPG).

L'étude comparée des propriétés des deux systèmes tampons (MoO_2/Mo) et ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$) dans le matériau UO_2 requiert au préalable la mise au point d'un procédé de laboratoire spécifique pour l'obtention de pastilles d' UO_2 dopé avec un couple tampon rédox choisi (Mo et Nb). L'optimisation de ce procédé et la caractérisation des échantillons a constitué l'un des objectifs prioritaires de ce travail.

L'ensemble des travaux s'est finalement articulé autour de trois axes. Les principaux résultats et leur interprétation sont résumés ci-dessous :

1. Le premier axe de ce travail porte sur l'étude du comportement du Mo dans UO_2 .

- Dans la première partie, l'état d'oxydation du molybdène dans UO_2 , a été caractérisé par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). Nous avons ainsi validé la transition $\text{Mo} \rightleftharpoons \text{MoO}_2$ dans UO_2 dans les conditions de $p\text{O}_2$ proches de celles calculées pour l'équilibre MoO_2/Mo . La cinétique de transition de Mo en MoO_2 est plutôt lente à $800\text{ }^\circ\text{C}$ mais croît avec la température. Ces résultats apportent des éléments d'information sur la différence du comportement de couple MoO_2/Mo tampon en fonction des régions de la pastille. Au cœur de la pastille où la température est supérieure à 1000°C , ce couple peut présenter un réel effet tampon alors que dans la région de la périphérie de la pastille où la température est inférieure ou égale à 500°C , l'effet tampon pourrait être moins efficace. De plus, aucune phase ternaire UMo_xO_y n'a été observée dans nos échantillons, ce qui confirme les études antérieures publiées du système U-Mo-O indiquant l'absence d'effets de UO_2 sur les réactions d'oxydo-réduction MoO_2/Mo .

- La solubilité de Mo dans UO_2 a été étudiée à 1100°C , sous quatre conditions de $p\text{O}_2$ différentes. La quantité de Mo dissous dans l' UO_2 s'est révélée extrêmement faible, en-dessous du seuil de détection de la micro-sonde électronique (EPMA) et tout juste au niveau du seuil de détection de la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS). La solubilité maximale mesurée est de l'ordre de 10^{-4} mol Mo/mol U, i.e. $< 0,01$ % m Mo/ UO_2 à 1100°C . Ces résultats, conformes aux valeurs publiées, expliquent la grande dispersion des mesures rapportées dans la littérature.

2. Le deuxième axe de ce travail porte sur la fabrication d'un combustible dopé avec un système oxydo-réducteur, dans le but d'obtenir des échantillons dont la tenue mécanique soit suffisante pour permettre leur caractérisation

- Un procédé de laboratoire innovant utilisant les propriétés spécifiques des tampons rédox solides a été mis au point pour la production d'échantillons de combustible UO_2 dopé avec un couple tampon. La méthode a été optimisée à l'aide de tampons d'oxyde de molybdène et de niobium. Les produits initiaux ont d'abord été mélangés avec la poudre d' UO_2 , puis pressés pour obtenir des comprimés et enfin frittés dans un dispositif semi-fermé à 1670°C . Les conditions de pression partielle de O_2 imposées au cours du frittage ont été strictement contrôlées à l'aide de tampons rédox solides appropriés, placés à proximité des échantillons (tampons externes). La spéciation de Mo et de Nb a été déterminée par microscopie électronique (MEB/EDX) et la caractérisation des poudres tampon utilisées a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX).
- Un mélange de précipités de MoO_2 et de Mo a bien été retrouvé dans les pastilles dopées initialement avec le mélange (MoO_2/Mo) ou contenant seulement du Mo, lorsque le frittage est réalisé sous un flux d'Ar circulant sur un tampon externe MoO_2/Mo . Ce résultat démontre le rôle tampon en O_2 du couple (MoO_2/Mo).
- Un mélange de précipités contenant UNb_2O_7 et NbO_2 a été observé dans les pastilles dopées initialement avec un mélange $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$, lorsque le frittage est réalisé sous un flux d'Ar/2 % H_2 ou d'Ar/5 % H_2 , circulant sur un tampon externe $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2$. La phase UNb_2O_7 est une phase qui contient les cations U^{4+} et Nb^{5+} . Nos observations sont cohérentes avec la littérature qui mentionne la formation de UNb_2O_7 lorsque Nb_2O_5 est mélangé avec UO_2 . Les précipités observés dans nos essais étaient de nature différente de ceux obtenus dans la thèse de V. Pennisi (NbO et NbO_2) [1], dans des conditions expérimentales similaires mais sans aucun tampon externe. Cela confirme l'importance du tampon externe dans le contrôle de la pression partielle d'oxygène lors du frittage. Finalement, le système tampon stable incorporé dans UO_2 dans nos conditions de frittage est le couple ($\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$).
- Une augmentation significative de la taille des grains des échantillons dopés avec le couple ($\text{UNb}_2\text{O}_7/\text{NbO}_2$) (de 10 à environ 40 μm) a été observée. Ceci est certainement dû à la présence d'une phase liquide liée à UNb_2O_7 et susceptible d'activer la croissance granulaire d' UO_2 via un transport en phase liquide. Cette interprétation est conforme aux prévisions des calculs thermochimiques (Thermocalc avec la base TAFID V6-9) qui confirment la présence d'une phase liquide UNb_2O_7 à partir de 1226°C .
-

Dans la continuité de ces travaux, température, durée de frittage, stœchiométrie initiale de la poudre d'UO₂ et étanchéité du dispositif expérimental (système fermé plutôt que semi-fermé) constituent les quatre paramètres clés à optimiser dans l'objectif d'améliorer le procédé de fabrication.

3. Le troisième axe concerne la mise en évidence de l'effet tampon du niobium dans UO₂.

- Dans la première partie du chapitre V, nous avons présenté l'étude de la variation du paramètre de maille de l'oxyde d'uranium dans un échantillon UO₂ dopé 1,6 % m (Nb₂O₅/NbO₂), ainsi que la spéciation des phases d'oxydes de niobium (et éventuellement d'uranium) en fonction de la variation de la pression d'oxygène fixée dans le four à 870°C. L'étude du paramètre de maille de UO₂ dopé UNb(V)_xO_y/Nb(IV)O₂ a été réalisée en combinant la diffraction des rayons X et neutronique.

D'une part, les résultats de DRX ont montré que le paramètre de maille de UO₂ dopé Nb est plus faible que celui de UO₂ seul. De plus, nous avons mis en évidence une légère variation du paramètre de maille de UO₂ dopé Nb et de UO₂ seul en fonction de la quantité d'oxygène dans le système. La spéciation des phases secondaires (oxydes de niobium) a varié entre UNbO₅ dans les conditions très oxydantes et UNb₃O₁₀ dans les autres conditions.

D'autre part, l'étude en diffraction neutronique a confirmé la diminution du paramètre de maille dans UO₂ dopé (UNb₂O₇/NbO₂) par rapport à UO₂ non dopé. Nous avons également montré que la composition des phases oxydes de niobium varie bien en fonction de potentiel d'oxygène. Les résultats présentés dans cette première partie ont permis non seulement d'améliorer la compréhension du comportement de UO₂ avec un couple tampon, mais aussi de mettre en valeur l'importance des phases ternaires du niobium dans UO₂. Ainsi, le système U-Nb-O présente de nombreuses phases ternaires incluant les cations Nb⁴⁺ et Nb⁵⁺, toutes stables dans un domaine étroit de pO₂. Ainsi, ces différentes phases ternaires successives participent à des systèmes tampons, qui permettent de réguler les perturbations oxydo-réductrices imposées au matériau (apport ou retrait de O₂) sans modification notable de la pO₂ (vérifié dans notre étude par le paramètre de maille).

- Dans la deuxième partie du chapitre V, des échantillons fabriqués selon le procédé mis au point dans le chapitre précédent et contenant 1,2 ou 2,4 % mol (0,8 ou 1,6 % m en Nb₂O₅/NbO₂) du couple (UNb₂O₇/NbO₂) ont été implantés avec Cs, I, Te et Mo puis recuits à 700, 900 et 1000°C et analysés par XAS au seuil L₃ du Cs. La comparaison des spectres des trois échantillons, traités à 700, 900 et 1000°C, n'a montré aucune différence entre les spectres obtenus. Cette observation confirme l'absence d'influence de la concentration du couple tampon (1,2 ou 2,4 % mol) et de la température entre 700 et 1000°C sur la spéciation du Cs. De plus, la comparaison avec les spectres de référence, CsI et Cs₂MoO₄, nous a permis de confirmer la présence de ces composés dans nos échantillons, avec possiblement Cs₂Te et un éventuel quatrième composé non identifié contenant du Cs.

Quoique partiels, les résultats de caractérisation de combustibles tamponnés obtenus dans le cadre de ce travail sont bien conformes aux prévisions thermodynamiques. Une démonstration complète de l'effet de tampons rédox sur la spéciation des PFs requerrait d'accumuler des données expérimentales dans d'autres conditions de pO_2 (avec d'autres tampons rédox, dont MoO_2/Mo) afin de mettre en évidence les évolutions des composés stables des PFs en fonction des conditions de pO_2 dans le matériau.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : SCHEMA D'UN ASSEMBLAGE COMBUSTIBLE [5].....	10
FIGURE 2 : REDUCTION DU JEU ENTRE PASTILLE ET GAINÉ PENDANT L'IRRADIATION EN REGIME NOMINAL [7].....	11
FIGURE 3 : FISSURATION PAR CORROSION SOUS CONTRAINTE DANS UNE GAINÉ DE COMBUSTIBLE DUE A L'IPG [9].	12
FIGURE 4 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE RAMPE DE PUISSANCE [10].....	13
FIGURE 5 : RENDEMENT DE PRODUCTION DE PRODUITS DE FISSION LORS DE LA FISSION DE ^{235}U PAR DES NEUTRONS THERMIQUES [15].....	14
FIGURE 6 : SCHEMA DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE ENTRE L'OXYGENE DE L'ATMOSPHERE ET L'OXYDE SOLIDE [28].....	18
FIGURE 7 : DOMAINE DE PREDOMINANCE DES DIFFERENTES ESPECES CHIMIQUES DU SYSTEME (Cs-Te-I) DANS UN COMBUSTIBLE UO_2 IRRADIE [31].....	21
FIGURE 8 : PROFILS DE FUGACITE ET SPECIATION DES GAZ MAJEURS (HORS He ET Xe) DANS UN COMBUSTIBLE UO_2 STANDARD IRRADIE A $30 \text{ GWJ.T}^{-1} \text{ U}$, A 1500°C EN FONCTION DU POTENTIEL D'OXYGENE [31].....	23
FIGURE 9 : POSITION DES SYSTEMES TAMPONS D'OXYDOREDUCTION DU BARYUM PAR RAPPORT AUX ZONES DE STABILITE DES DIVERSES FORMES GAZEUSES DES GAZ DE FISSION [31].....	26
FIGURE 10 : POSITION DES SYSTEMES TAMPONS D'OXYDOREDUCTION DU CHROME PAR RAPPORT AUX ZONES DE STABILITE DES DIVERSES FORMES GAZEUSES DES GAZ DE FISSION, A L'INTERIEUR DU DOMAINE DE FONCTIONNEMENT DU COMBUSTIBLE [31].....	28
FIGURE 11 : POSITION DES SYSTEMES TAMPONS D'OXYDOREDUCTION DU NIOBIUM PAR RAPPORT AUX ZONES DE STABILITE DES DIVERSES FORMES GAZEUSES DES GAZ DE FISSION, A L'INTERIEUR DU DOMAINE DE FONCTIONNEMENT DU COMBUSTIBLE [31].....	29
FIGURE 12 : ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DES DIFFERENTS ETATS D'OXYDATION DU NIOBIUM [39].....	30
FIGURE 13 : DIAGRAMME DE PHASES D'EQUILIBRE Nb-O [39].....	32
FIGURE 14 : DIAGRAMME DE PHASES U-Nb-O A 1000°C [44].....	33
FIGURE 15 : DIAGRAMME DE PHASE DU BINAIRE Mo-O [52].....	38
FIGURE 16 : SCHEMA DE STABILITE DE Mo-O [54].....	39
FIGURE 17 : SECTION ISOTHERME DU DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME $\text{UO}_2\text{-MoO}_2\text{-O}$ A 1000 K [59].....	40
FIGURE 18 : MONTAGE EXPERIMENTAL ILLUSTRANT L'EMPLACEMENT DU TAMPON MOX/MOY DANS LA CONFIGURATION D'UNE EXPERIENCE DE LEVITATION [62].....	43
FIGURE 19 : PRESENTATION SCHEMATIQUE DU FRITTAGE.....	44
FIGURE 20 : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DE LA SONDE A ZIRCON.	54
FIGURE 21 : PRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE LIGNE DE XAS POUR UNE EXPERIENCE DE TRANSMISSION. I_0 , I_1 ET I_2 : DETECTEURS D'IONISATION. UNE EXPERIENCE MINIMALE NECESSITE SEULEMENT I_0 ET I_1 . L'AJOUT DE I_2 PERMET DE MESURER UN STANDARD TEL QU'UNE FEUILLE METALLIQUE. CE STANDARD EST UTILISE POUR UN ETALONNAGE PRECIS DE L'ENERGIE.....	57
FIGURE 22 : PRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE LIGNE TYPIQUE POUR UNE EXPERIENCE XAS AVEC DETECTION DE FLUORESCENCE.....	57
FIGURE 23 : SCHEMA DE LA STATION OPTIQUE ET DE LA STATION EXPERIMENTALE SUR LA LIGNE INE. LA ZONE MARQUEE EN JAUNE PEUT ETRE EXPLOITEE EN TANT QUE ZONE CONTROLEE POUR LA RECHERCHE SUR DES ECHANTILLONS RADIOACTIFS [7].....	58
FIGURE 24 : LE SPECTRE D'ABSORPTION DES RAYONS X PEUT ETRE DIVISE EN UNE REGION XANES, ET UNE REGION EXAFS AUX ENERGIES SUPERIEURES.....	59
FIGURE 25 : MICROGRAPHIE OPTIQUE D'UN ECHANTILLON UO_2 DOPE AVEC 1 % M Mo.....	61
FIGURE 26 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE POUR LES MESURES XAS IN SITU SUR LA LIGNE INE A KARA ...	62
FIGURE 27 : IMAGES DE LA BOITE-A-GANTS, AVEC LE FOUR CHAUFFE A 1200°C	62
FIGURE 28 : PRESENTATION SCHEMATIQUE DU FOUR XAS [9].....	63
FIGURE 29 : IMAGES DU PORTE-ECHANTILLON ET DU THERMOCOUPLE CHAUFFE A 1200°C	63
FIGURE 30 : POSITIONNEMENT DES POINTS EXPERIMENTAUX PAR RAPPORT A L'EQUILIBRE MoO_2/Mo	66
FIGURE 31 : REPERAGE DES ECHANTILLONS AVEC LES TENEURS EN Mo ET LES VALEURS DE PO_2 DU TRAITEMENT THERMIQUE.....	67
FIGURE 32 : MICROGRAPHIES OPTIQUES DES ECHANTILLONS UO_2 DOPE A 0,1% M EN Mo APRES TRAITEMENT THERMIQUE A 1100°C	68
FIGURE 33 : MICROGRAPHIES OPTIQUES DES ECHANTILLONS UO_2 DOPE A 1% M EN Mo APRES TRAITEMENT THERMIQUE A 1100°C	69
FIGURE 34 : PROFIL DE CONCENTRATION DE PFS APRES IMPLANTATION DANS UO_2 CALCULES PAR SRIM.	71
FIGURE 35 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA FABRICATION DES PASTILLES UO_2 CONTENANT DES IONS IMPLANTES....	72

FIGURE 36 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL CONTENANT LES DISQUES UO_2 IMPLANTES, UTILISE POUR LEURS TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS CONTROLE DE LA PO_2 PAR UN TAMPON SOLIDE EXTERNE.	72
FIGURE 37 : ORGANIGRAMME DES RECUITS THERMIQUES ET DES CARACTERISATIONS APRES IMPLANTATION.	73
FIGURE 38 : DIAGRAMME DE PREDOMINANCE DU SYSTEME Cs-I-Te-Mo-U- O_2 OBTENU A L'AIDE DE LA BASE DE DONNEES TAFID DE THERMOCALC.	74
FIGURE 39 : MICROGRAPHIES MEB (MODE ELECTRONS SECONDAIRES) DES ECHANTILLONS UO_2 IMPLANTES, APRES TRAITEMENTS THERMIQUES A DIFFERENTES TEMPERATURES.	75
FIGURE 40 : EVOLUTION DES PICS DE DIFFRACTION RELATIFS DES PHASES PRESENTES DANS LE TAMPON EXTERNE A L'ISSUE DES TRAITEMENTS DE RECUIV DES PASTILLES UO_2 IMPLANTEES.	76
FIGURE 41 : EVOLUTION DES PICS DE DIFFRACTION RELATIFS AUX PHASES Nb_2O_{5-x} ET Nb_2O_5 (PRESENTES DANS LE TAMPON EXTERNE) A L'ISSUE DES TRAITEMENTS DE RECUIV DES PASTILLES UO_2 IMPLANTEES.	77
FIGURE 42 : (A) SYSTEMES GEN' AIR ET JOK AIR MONTES AU BM25A, (B) DIFFRACTOMETRE BM25A ET (C) VUE DU CAPILLAIRE ET DE LA SOUFFLETTE.	79
FIGURE 43 : ECHANTILLON ANALYSE PAR DRX A L'ESRF SUR LA LIGNE BM25A.	80
FIGURE 44 : SCHEMAS DE LA POSITION DES PASTILLES DANS LES PORTE-ECHANTILLONS POUR L'ANALYSE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE AU LLB.	82
FIGURE 45 : PRESENTATION SCHEMATIQUE DU PROFIL DE TEMPERATURE DANS UNE PASTILLE DE COMBUSTIBLE PENDANT L'IRRADIATION, DANS DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT NOMINAL DANS UN REACTEUR REP [6].	88
FIGURE 46 : POSITIONNEMENTS DES POINTS EXPERIMENTAUX PAR RAPPORT A L'EQUILIBRE MoO_2/Mo	89
FIGURE 47 : SPECTRES XANES EXPERIMENTAUX DES ECHANTILLONS UO_2 DOPE 1 % M Mo, A 810°C, EN FONCTION DE LA PO_2 AU BORD K DU Mo SUR LA LIGNE DE LUMIERE INE (KARA).	90
FIGURE 48 : SPECTRES XANES EXPERIMENTAUX DES ECHANTILLONS UO_2 DOPE 1 % M Mo A 800°C EN FONCTION DE LA PO_2 AU BORD K DU Mo SUR LA LIGNE DE LUMIERE INE (KIT).	92
FIGURE 49 : SPECTRES XANES EXPERIMENTAUX DES ECHANTILLONS UO_2 DOPE 1 % M Mo A 1200°C EN FONCTION DE LA PO_2 AU BORD K DU Mo SUR LA LIGNE DE LUMIERE INE (KIT).	93
FIGURE 50 : HISTOGRAMME DES RESULTATS DES COMBINAISONS LINEAIRES DES 8 POINTS.	94
FIGURE 51 : SPECTRE WDS DES RAIES MA DE L'URANIUM, KA DE L'OXYGENE ET LA DU MOLYBDENE MESURES A 20 kV DANS LA MATRICE SUR UN ECHANTILLON UO_2 DOPE 1 % M TRAITE SOUS $PO_2 = 4,68 \times 10^{-11}$ ATM A 1100°C.	96
FIGURE 52 : SPECTRES WDS DES RAIES MA DE L'URANIUM, KA DE L'OXYGENE ET LA DU MOLYBDENE, MESUREES A 20 kV DANS UNE PRECIPITE SUR UN ECHANTILLON UO_2 DOPE 1 % M TRAITE SOUS $PO_2 = 4,68 \times 10^{-11}$ ATM A 1100°C.	97
FIGURE 53 : MICROGRAPHIES OBTENUES EN MICROSONDE DES ECHANTILLONS AVEC 0,1 % M ET 1 % M Mo.	97
FIGURE 54 : PROFILS QUANTITATIFS ENREGISTRES A LA MICROSONDE POUR LES ECHANTILLONS UO_2 DOPES AVEC 1 % M Mo. LES PO_2 SONT EXPRIMEES EN ATM.	98
FIGURE 55 : PROFILS QUANTITATIFS ENREGISTRES A LA MICROSONDE POUR LES ECHANTILLONS UO_2 DOPES AVEC 0,1 % M Mo. LES PO_2 SONT EXPRIMEES EN ATM.	99
FIGURE 56 PRESENTATION SCHEMATIQUE DU PHENOMENE D'OXYDATION DE Mo EN MoO_2 DANS UO_2	100
FIGURE 57 : IMAGES IONIQUES CORRESPONDANT AUX ISOTOPES ^{238}U , $^{16}O_3$, ^{16}O ET ^{98}Mo (MODE D'IONISATION POSITIF). LES ZONES NOIRES CORRESPONDENT AUX REGIONS DE L'ECHANTILLON PAUVRES EN ISOTOPE MESURE ALORS QUE LES ZONES COLOREES SONT RICHES EN CET ISOTOPE (L'ECHELLE DE COULEUR VA DU BLEU POUR LES INTENSITES LES PLUS FAIBLES AU ROUGE POUR LES PLUS FORTES INTENSITES). TAILLE DES IMAGES : $120 \times 120 \mu m^2$	101
FIGURE 58 : HISTOGRAMMES REPRESENTANT LES RAPPORTS $^{98}Mo/^{238}U$ EN FONCTION DE LA PO_2 DANS LES ECHANTILLONS UO_2 DOPES A 1 % M DE Mo. LES PO_2 SONT EXPRIMEES EN ATM.	102
FIGURE 59 : HISTOGRAMMES REPRESENTANT LE RAPPORT $^{98}Mo/^{238}U$ EN FONCTION DE LA PO_2 DANS LES ECHANTILLONS UO_2 DOPES A 0,1 % M DE Mo. LES PO_2 SONT EXPRIMEES EN ATM.	103
FIGURE 60 VARIATION DU LOG ($^{98}Mo/^{238}U$) EN FONCTION DE LOG [PO_2] (EN ATM) POUR LES ECHANTILLONS $UO_2 + 0,1$ % M Mo RECUITS A 1100 °C.	104
FIGURE 61 : MICROGRAPHIE MEB D'UNE POUDRE UO_2 OBTENUE PAR VOIE-SECHE (LOT CNV-2017). LES CRISTALLITES SONT CERCLEES DE ROUGE, LES AGREGATS SONT CERCLES DE BLEU ET LES AGGLOMERATS DE VERT.	114
FIGURE 62 : CYCLE DE REDUCTION ET D'OXYDATION MENAGEE APPLIQUE SUR LA POUDRE $UO_{2,12}$	116
FIGURE 63 : MICROGRAPHIE MEB D'UNE POUDRE NbO_2 (EN MODE ELECTRON SECONDAIRE). LES PARTICULES ELEMENTAIRES SONT CERCLEES DE ROUGE, LES AGREGATS SONT CERCLES DE BLEU ET LES AGGLOMERATS DE VERT.	117
FIGURE 64 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DE LA POUDRE NbO_2	117
FIGURE 65 : MICROGRAPHIE MEB D'UNE POUDRE Nb_2O_5 (EN MODE ELECTRON SECONDAIRE). LES AGGLOMERATS SONT CERCLES DE VERT.	118

FIGURE 66 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DE LA POUDRE Nb ₂ O ₅	118
FIGURE 67 : MICROGRAPHIE MEB D'UNE POUDRE Mo (EN MODE ELECTRON SECONDAIRE). <i>LES PARTICULES ELEMENTAIRES SONT CERCLES DE ROUGE, LES AGREGATS SONT CERCLES DE BLEU.</i>	119
FIGURE 68 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DE LA POUDRE Mo.	119
FIGURE 69 : MICROGRAPHIE MEB D'UNE POUDRE MoO ₂ (EN MODE ELECTRON SECONDAIRE). <i>LES AGGLOMERATS SONT CERCLES DE VERT</i>	120
FIGURE 70 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DE LA POUDRE MoO ₂	120
FIGURE 71 : PRESENTATION SCHEMATIQUE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL (CREUSET EN TUNGSTENE) DANS LE FOUR.	123
FIGURE 72 : ORGANIGRAMME DES CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ET DES POUDRES TAMPON.	124
FIGURE 73 : DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X POUR LES COUPLES (MoO ₂ /Mo) SOUS FORME DE POUDRES, DANS LE DISPOSITIF (EN NOIR) ET DANS LE FOUR (EN ROUGE).....	126
FIGURE 74 : MICROGRAPHIES MEB EN ELECTRONS RETRODIFFUSES DE (A) ECHANTILLON 1 (UO ₂ DOPE AVEC 0,55 % M MoO ₂ /1,45 % M Mo) ET (B) ECHANTILLON 2 (UO ₂ DOPE AVEC 2 % M Mo), FRITTES SOUS AR.	127
FIGURE 75 : ANALYSE EDS D'UNE LIGNE TRAVERSANT UNE ZONE RICHE EN Mo (ECHANTILLON 2 : UO ₂ DOPE AVEC 2 % M Mo) FRITTE SOUS AR.....	128
FIGURE 76 : MICROGRAPHIES TYPIQUES DECRIVANT LES DIFFERENTES ETAPES DE L'ANALYSE D'IMAGE (IMAGEJ) POUR EXTRAIRE LES CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES DES DIFFERENTES PHASES (EN ROUGE) DE L'ECHANTILLON 2 (UO ₂ DOPE AVEC 2 % M Mo) : (A) IMAGE MEB EN MODE BSE, (B) DEFINITION DU SEUIL EN NIVEAU DE GRIS, PUIS IDENTIFICATION (C) DES PORES, (D) DE LA MATRICE D'UO ₂ , (E) DES INCLUSIONS DE MoO ₂ (GRIS FONCE) ET (F) DES INCLUSIONS DE Mo (GRIS MOYEN).	129
FIGURE 77 : DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X POUR LES POUDRES Nb ₂ O ₅ /NbO ₂ DANS LE TAMPON EXTERNE (DISPOSITIF, EN BLEU) ET DANS LE TAMPON TEMOIN (FOUR, EN NOIR) APRES FRITTAGE SOUS AR.	130
FIGURE 78 : MICROGRAPHIES MEB EN MODE BSE : (A) ECHANTILLON 3 (0,4 % M Nb ₂ O ₅ /0,4 % M NbO ₂) ET (B) ECHANTILLON 4 (0,8 % M Nb ₂ O ₅ /0,8 % M NbO ₂), FRITTES SOUS AR.	131
FIGURE 79 : MICROGRAPHIES MEB ET PROFILS EN LIGNE EDS SUR (A) ET (B) ECHANTILLONS 3 (0,4 % M Nb ₂ O ₅ /0,4 % M NbO ₂) ET (C) ET (D) ECHANTILLON 4 (0,8 % M Nb ₂ O ₅ /0,8 % M NbO ₂), FRITTES SOUS AR.....	133
FIGURE 80 : DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES POUDRES Nb ₂ O ₅ /NbO ₂ PRESENTES DANS LE TAMPON EXTERNE (DISPOSITIF, EN NOIR) ET DANS LE TAMPON TEMOIN (FOUR, EN ROUGE) APRES FRITTAGE SOUS AR/2 % H ₂	133
FIGURE 81 : MICROGRAPHIES MEB EN MODE BSE : (A) ECHANTILLON 3 (0,4 % M Nb ₂ O ₅ /0,4 % M NbO ₂) ET (B) ECHANTILLON 4 (0,8 % M Nb ₂ O ₅ /0,8 % M NbO ₂), FRITTES SOUS AR/2 % H ₂	134
FIGURE 82 : MICROGRAPHIES MEB ET PROFILS EN LIGNE EDS SUR (A) ET (B) ECHANTILLONS 3 (0,4 % M Nb ₂ O ₅ /0,4 % M NbO ₂) ET (C) ET (D) ECHANTILLON 4 (0,8 % M Nb ₂ O ₅ /0,8 % M NbO ₂), FRITTES SOUS AR/2 % H ₂	135
FIGURE 83 : DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES POUDRES Nb ₂ O ₅ /NbO ₂ PRESENTES DANS LE TAMPON EXTERNE (DISPOSITIF, EN ROUGE) ET DANS LE TAMPON TEMOIN (FOUR, EN NOIR) APRES FRITTAGE SOUS AR/5 % H ₂	136
FIGURE 84 : MICROGRAPHIES MEB EN MODE BSE : (A) ECHANTILLON 3 (0,4 % M Nb ₂ O ₅ /0,4 % M NbO ₂) ET (B) ECHANTILLON 4 (0,8 % M Nb ₂ O ₅ /0,8 % M NbO ₂), FRITTES SOUS AR/5 % H ₂	137
FIGURE 85 : MICROGRAPHIES MEB ET PROFILS EN LIGNE EDS SUR (A) ET (B) ECHANTILLONS 3 (0,4 % M Nb ₂ O ₅ /0,4 % M NbO ₂) ET (C) ET (D) ECHANTILLON 4 (0,8 % M Nb ₂ O ₅ /0,8 % M NbO ₂), FRITTES SOUS AR/5 % H ₂	138
FIGURE 86 : IMAGE EBSD DE LA MICROSTRUCTURE D'UNE PASTILLE DE L'ECHANTILLON 4 (0,8 % M Nb ₂ O ₅ /0,8 % M NbO ₂), FRITTEE SOUS AR/5 % H ₂	139
FIGURE 87 : DIAGRAMME DE STABILITE DU SYSTEME Nb-Mo-U-O, CALCULE AVEC LE LOGICIEL THERMOCALC ET LA BASE DE DONNEES THERMODYNAMIQUES TAFID [20]. LES LIGNES EN POINTILLES DANS LA ZONE LIQUIDE CORRESPONDENT A UN RAPPORT Nb ⁵⁺ /Nb ⁴⁺ +CONSTANT, COMME INDIQUE SUR LES ETIQUETTES. LES POINTS ROUGES INDIQUENT LES CONDITIONS D'EQUILIBRE ATTEINTES PAR LES ECHANTILLONS LORS DU FRITTAGE (VOIR TABLEAU 13).	142
FIGURE 88 : COMPOSES DEFINIS, SOLUTIONS SOLIDES ET LIMITES DE COEXISTENCE DANS LE SYSTEME U-Nb-O A 900°C ET 1000°C [2].	148
FIGURE 89 : COMPOSES DEFINIS, SOLUTIONS SOLIDES ET LIMITES DE COEXISTENCE DANS LE SYSTEME U-Nb-O A 1100°C [2].	148
FIGURE 90 : DIAGRAMME DE STABILITE DES PHASES DU SYSTEME Nb-O (EN BLEU) ET U-Nb-O (EN ROUGE) SOUS P° = 1 ATM, CALCULE A L'AIDE DE THERMOCALC ET LA BASE DE DONNEES TAFID-V8-9.	149
FIGURE 91 : POSITIONNEMENT DES POINTS EXPERIMENTAUX DU GAZ VECTEUR PAR RAPPORT AUX EQUILIBRES Nb ₂ O ₅ /NbO ₂ ET UNb ₂ O ₇ /NbO ₂	151
FIGURE 92 : AFFINEMENT RIETVELD D'UN DIFFRACTOGRAMME DE RAYONS X (LIGNE BM25A, λ = 0,517212 Å). DIAGRAMME OBSERVE EN ROUGE, DIAGRAMME CALCULE EN NOIR, POSITION DES PICS DE BRAGG EN VERT ET COURBE DIFFERENCE (OBSERVE - CALCULE) EN BLEU.	153

FIGURE 93 : DIFFRACTOGRAMME DE RAYONS X DE LA POUDRE UO_2 DOPE Nb_2O_5/NbO_2 A TEMPERATURE AMBIANTE (LIGNE BM25A, $\lambda = 0,517212 \text{ \AA}$)	153
FIGURE 94 : DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X DE LA POUDRE UO_2 DOPE Nb_2O_5/NbO_2 A $870^\circ C$ EN FONCTION DE LA VARIATION DE LA PRESSION PARTIELLE DANS LE SYSTEME (LIGNE BM25A, $\lambda = 0,517212 \text{ \AA}$).....	154
FIGURE 95 : DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X DE LA POUDRE UO_2 DOPE Nb_2O_5/NbO_2 A $870^\circ C$ EN FONCTION DE LA VARIATION DE LA PRESSION PARTIELLE DANS LE SYSTEME (LIGNE BM25A, $\lambda = 0,517212 \text{ \AA}$).....	155
FIGURE 96 AFFINEMENT RIETVELD DES DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X POUR LES 4 PREMIERS POINTS (LIGNE BM25A, $\lambda = 0,517212 \text{ \AA}$). DIAGRAMME OBSERVE EN ROUGE, DIAGRAMME CALCULE EN NOIR, POSITION DES PICS DE BRAGG EN VERT ET COURBE DIFFERENCE (OBSERVE – CALCULE) EN BLEU.....	155
FIGURE 97 : AFFINEMENT RIETVELD DES DIFFRACTOGRAMME DE RAYONS X POUR LES POINTS 5, 6 ET 7 (LIGNE BM25A, $\lambda = 0,517212 \text{ \AA}$). DIAGRAMME OBSERVE EN ROUGE, DIAGRAMME CALCULE EN NOIR, POSITION DES PICS DE BRAGG EN VERT ET COURBE DIFFERENCE (OBSERVE – CALCULE) EN BLEU.....	156
FIGURE 98 : VARIATION DU PARAMETRE DE MAILLE EXPERIMENTAL POUR CHAQUE PHASE FLUORINE TROUVE PAR DRX A $870^\circ C$ EN FONCTION DU Δ DU GAZ VECTEUR.	157
FIGURE 99 : ZOOM SUR LA PLAGE $2\theta = 6,5$ A 9° DE L’AFFINEMENT RIETVELD DU DIFFRACTOGRAMME DE RAYONS X ENREGISTRE SUR LE POINT 1 ET 3 (LIGNE BM25A, $\lambda = 1,23 \text{ \AA}$).....	158
FIGURE 100 : DIFFRACTOGRAMME DE NEUTRONS DES PASTILLES UO_2 PUR (EN BLEU) ET UO_2 DOPE Nb_2O_5/NbO_2 (EN ROUGE) REALISE A TEMPERATURE AMBIANTE (LIGNE G44, $\lambda = 1,9593 \text{ \AA}$).....	162
FIGURE 101 : AFFINEMENT RIETVELD DU DIFFRACTOGRAMME DES RAYONS X SUR L’ECHANTILLON 3 (LIGNE G44, , $\lambda = 1,9593 \text{ \AA}$). DIAGRAMME OBSERVE EN ROUGE, DIAGRAMME CALCULE EN NOIR, POSITION DES PICS DE BRAGG EN VERT ET COURBE DIFFERENCE (OBSERVE – CALCULE) EN BLEU.....	162
FIGURE 102 : DIFFRACTOGRAMME DE NEUTRONS DES ECHANTILLONS 3 ET 4 (LIGNE 3T2, $\lambda = 1,22998 \text{ \AA}$) REALISES A (A) $T = 870^\circ C$ ET (B) APRES REFROIDISSEMENT.....	165
FIGURE 103 : AFFINEMENT (PATTERN MATCHING) DU DIFFRACTOGRAMME DE NEUTRONS DE L’ECHANTILLON 3, REVELANT LA PRESENCE DE LA PHASE $U_3NbO_{9,8}$	167
FIGURE 104 : DIFFRACTOGRAMMES DE NEUTRONS DE L’ECHANTILLONS 3 ($\lambda = 1,22998 \text{ \AA}$) A $T = 500, 700$ ET $870^\circ C$	167
FIGURE 105 : VARIATIONS DU PARAMETRE DE MAILLE EXPERIMENTAL DE LA PHASE FLUORINE UO_2 , EN FONCTION DU POTENTIEL D’OXYGENE (ΔGo_2) DU GAZ VECTEUR, DETERMINE PAR DRX ($\lambda = 0,517212 \text{ \AA}$) A $870^\circ C$ POUR 2 H DE CONTACT ET PAR DN ($\lambda = 1,22998 \text{ \AA}$) A $870^\circ C$ POUR 42 DE CONTACT.....	168
FIGURE 106 : COMPOSES, SOLUTION SOLIDE ET LIGNES DE COEXISTENCE DE PHASES DANS LE SYSTEME U-Nb-O A $1100^\circ C$ [1]	170
FIGURE 107 : SPECTRES XANES DES REFERENCES CsI ET Cs_2MoO_4 OBTENUS AU SEUIL L_3 DU Cs SUR LA LIGNE DE LUMIERE INE.	173
FIGURE 108 : SPECTRES XANES AU SEUIL L_3 DU Cs SUR LA LIGNE DE LUMIERE INE DES ECHANTILLONS UO_2 DOPE UNb_2O_7/NbO_2 , FRITTE A $1670^\circ C$, IMPLANTE (Cs, I, Te ET Mo) ET TRAITE A $T = 700^\circ C$ (ECH. 1), $900^\circ C$ (ECH. 2) ET $1000^\circ C$ (ECH. 3)	174
FIGURE 109 : COMPARAISON DU SPECTRE XANES DE L’ECHANTILLON 1 AVEC LES SPECTRES XANES DES REFERENCES CsI ET Cs_2MoO_4 AU SEUIL L_3 DU Cs SUR LA LIGNE DE LUMIERE INE.	176
FIGURE 110 : COMPARAISON DU SPECTRE XANES DE L’ECHANTILLON 2 AVEC LES SPECTRES XANES DES REFERENCES CsI ET Cs_2MoO_4 AU SEUIL L_3 DU Cs SUR LA LIGNE DE LUMIERE INE.	176
FIGURE 111 : COMPARAISON DU SPECTRE XANES DE L’ECHANTILLON 3 AVEC LES SPECTRES XANES DES REFERENCES CsI ET Cs_2MoO_4 AU SEUIL L_3 DU Cs SUR LA LIGNE DE LUMIERE INE.	177
FIGURE 112 : SPECTRES XANES EXPERIMENTAL DE L’ECHANTILLON 1 DOPE UNb_2O_7/NbO_2 , FRITTE A $1670^\circ C$, IMPLANTE (Cs, I, Te ET Mo) ET TRAITE A $700^\circ C$ AU SEUIL L_3 DU Cs ET SPECTRE XANES DE Cs_2Te CALCULE PAR FDMNES.	178

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : CARACTERISTIQUES DES DOPANTS ET IMPACT SUR LA LONGUEUR DE CYCLE (M REPRESENTE LE METAL IMPLIQUE DANS LE COUPLE REDOX)	25
TABLEAU 2 : CONDITIONS EXPERIMENTALES D'IMPLANTATION DANS UO ₂ DOPE Nb ₂ O ₅ /NbO ₂	70
TABLEAU 3 : LONGUEURS DE DIFFUSION DES ISOTOPES MIS EN ŒUVRE DANS CE TRAVAIL.	81
TABLEAU 4 : CONDITIONS EXPERIMENTALES PENDANT L'ENREGISTREMENT DES SPECTRES XANES AU SEUIL K DU MO SUR L'ECHANTILLON UO ₂ CONTENANT 1 % M Mo.....	89
TABLEAU 5 : POSITION E ₀ (MOYENNE DE 3 ACQUISITIONS) AU SEUIL K DU MO DE L'ECHANTILLON UO ₂ DOPE 1 % M Mo TRAITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PO ₂ AINSI QUE DES ECHANTILLONS DE REFERENCE.	91
TABLEAU 6 : CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS UTILISES POUR LES ANALYSES SIMS ET MICROSONDE.	95
TABLEAU 7 : RAPPORTS ⁹⁸ Mo/ ²³⁸ U MESURES DANS LES 4 ECHANTILLONS EN FONCTION DE LA PO ₂ POUR L'ECHANTILLON UO ₂ DOPE 0,1 % M Mo. LES VALEURS INDIQUEES CORRESPONDENT A LA MOYENNE ET A L'ECART-TYPE ASSOCIE (50 ACQUISITIONS) OBTENUS SUR LE POINT POUR LEQUEL LES RAPPORTS MESURES SONT LES PLUS FAIBLES.....	104
TABLEAU 8 : POURCENTAGES DES ADDITIFS DANS L'UO ₂	113
TABLEAU 9 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE LA POUDRE UO ₂ DU LOT CNV-2017.....	114
TABLEAU 10 : DENSITES THEORIQUES DES PASTILLES EN TENANT COMPTE DE LA QUANTITE DU DOPANT AJOUTEE ET DENSITES EN CRU AVANT FRITTAGE.	121
TABLEAU 11 : DENSITE GEOMETRIQUE DES PASTILLES UO ₂ DOPE AVEC LES COUPLES TAMPONS A BASE DE MO OU DE Nb.	125
TABLEAU 12 : ANALYSES STATISTIQUES SUR LES INCLUSIONS CONTENANT DU NIOBIUM.	138
TABLEAU 13 : RESULTATS DES CARACTERISATIONS DES PASTILLES UO ₂ DOPE AVEC DES TAMPONS A BASE DE NIOBIUM OU DE MOLYBDENE.	140
TABLEAU 14 : CONDITIONS EXPERIMENTALES DE PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE (pO ₂) ET POTENTIEL D'OXYGENE CORRESPONDANT (ΔG_{O2}) IMPOSES AU GAZ VECTEUR POUR CHAQUE POINT A T = 870°C.....	151
TABLEAU 15 : VALEURS DES PARAMETRE DE MAILLE OBTENUS PAR DRX A 870 °C POUR CHAQUE POINT EXPERIMENTAL.	157
TABLEAU 16 : TABLEAU RESUMANT LES DIFFERENTES CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS ANALYSES PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE.....	160
TABLEAU 17 : POSITIONS DES PICS, VECTEUR DE DIFFUSION ET INDICES DE MILLER DE UNB ₂ O ₇ POUR LES ECHANTILLONS 3 ET 4, MESURES A T AMBIANTE (LIGNE G44, $\lambda = 1,9593 \text{ \AA}$).....	163
TABLEAU 18 : POSITIONS DES PICS, VECTEUR DE DIFFUSION ET INDICES DE MILLER DE NBO ₂ POUR LES ECHANTILLONS 3 ET 4, MESURES A T AMBIANTE (LIGNE G44, $\lambda = 1,9593 \text{ \AA}$).....	163
TABLEAU 19 : POSITIONS DES PICS, VECTEUR DE DIFFUSION ET INDICES DE MILLER DE UNB ₂ O ₇ TEMPERATURE AMBIANTE (LIGNE 3T2, $\lambda = 1,22998 \text{ \AA}$).	166
TABLEAU 20 : POSITIONS DES PICS, VECTEUR DE DIFFUSION ET INDICES DE MILLER DE U ₃ NbO _{9,8} A T = 500, 700 ET 870 °C (LIGNE 3T2, $\lambda = 1,22998 \text{ \AA}$).	166
TABLEAU 21 : CONDITIONS EXPERIMENTALES D'IMPLANTATION, DE TRAITEMENT THERMIQUE AINSI NATURE DES COMPOSE ATTENDUS DANS UO ₂ DOPE UNB ₂ O ₇ /NbO ₂	172
TABLEAU 22 : SEUIL D'ABSORPTION L ₃ DU Cs DES ECHANTILLONS 1, 2 ET 3 AINSI QUE DES ECHANTILLONS DE REFERENCE CsI ET Cs ₂ MoO ₄	175

ANNEXE 1



Images des Jok'Air et Gen'Air

Deux dispositifs, basés sur un électrolyte solide peuvent être utilisés :

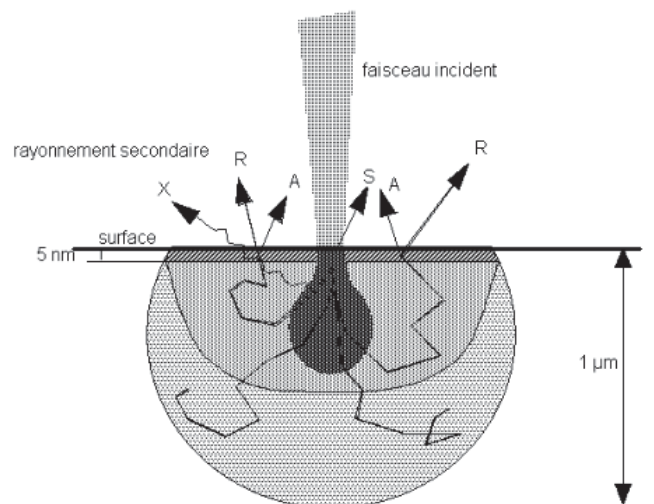
- Image (a) une sonde zircone, fonctionnant à 675°C, appelé le Jok'Air pour la mesure de la pression partielle d'oxygène à la sortie,
- Image (b) un dispositif comprenant la même sonde zircone ainsi qu'une pompe à oxygène, fonctionnant à 800°C, appelé le Gen'Air pour la mesure et le contrôle de la $p(\text{O}_2)$ à l'entrée.

Il est possible d'atteindre des potentiels d'oxygène sur la plage $[-550, -50]$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 675°C en fonction du mode de fonctionnement de la pompe à oxygène (introduction ou évacuation d'oxygène).

ANNEXE 2

Microscopie électronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images haute résolution de la surface d'échantillons. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons (d'énergie variable entre 1 et 30 keV) et à récolter les électrons réémis après interaction avec le matériau. Les électrons incidents perdent leur énergie par interactions multiples avec les atomes du matériau ce qui génère de nombreux phénomènes dont la diffusion, la production d'électrons secondaires ou de rayons X. L'ensemble des trajectoires suivies par ces électrons s'inscrit dans une "poire" telle que représentée dans la Figure suivante largeur et la profondeur dépendent de l'énergie des électrons primaires et du numéro atomique moyen des atomes constitutifs de la cible.



Pénétration d'un faisceau d'électrons de haute énergie dans une cible massive et définition des volumes de génération des différents types de signaux d'émission électronique .

Ces différents signaux peuvent tous former une image permettant d'accéder à différentes informations morphologiques ou chimiques dans l'échantillon.

- **Mode « électrons secondaires »** qui permet d'obtenir un contraste topographique de la surface de l'échantillon. Ces électrons possèdent des énergies cinétiques faibles, ils ne peuvent provenir que d'une couche de faible épaisseur sous la surface. Par conséquent, l'information transportée par ces électrons est relativement limitée en termes de composition, mais reflète bien la topographie de surface, car leur taux de production

dépend sensiblement de l'inclinaison de la face de sortie par rapport à la direction du faisceau primaire.

Mode « électrons rétrodiffusés » (BSE) qui permet de mettre en évidence les variations de densité atomique en fonction de l'orientation cristalline. Un tel signal contient une information significative sur la composition du matériau dans la mesure où la probabilité d'observer de telles interactions croît considérablement avec le numéro atomique (Z) des éléments rencontrés. De plus l'origine de ce signal recouvre assez bien le volume de pénétration des électrons primaires.

ANNEXE 3

La longueur d'onde (λ) des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angström), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X [25].

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$2d(hkl) \sin\theta(hkl) = n \lambda$$

où :

n est un nombre entier strictement positif,

$\theta(hkl)$ l'angle de diffraction de la famille de plans $\{hkl\}$,

$d(hkl)$ représente la distance entre les plans successifs de la famille $\{hkl\}$.

L'enregistrement, sur un détecteur, de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence θ , permet d'obtenir un diffractogramme composé des pics de diffraction correspondant aux différentes familles de plans cristallographiques. Ensuite, il est donc indispensable de réaliser un traitement de ces pics comportant la soustraction du bruit de fond et le lissage par une fonction (Gaussienne, Lorentzienne, Pseudo-Voigt...) afin d'obtenir des informations pertinentes.

Ces informations sont les suivantes :

- **La position 2θ du pic.** Cette position permet de reconnaître les phases en présence, et selon les phases on peut avoir un paramètre de maille qui change en fonction de la température (dilatation thermique) du fait de l'oxydation de l' UO_2 en UO_{2+x} ou de la substitution par Nb. Le volume analysé par le faisceau de diffraction comporte en général un très grand nombre de grains. Cette mesure est macroscopique, pour la diffraction neutronique elle est de l'ordre de 1 cm^3 contre environ 1 mg en DRX au synchrotron.

- **La hauteur (l'intensité) et l'aire (intensité intégrée) du pic** qui permettent le dosage des phases lors des changements de phase. Cette mesure est également macroscopique. Dans notre étude l'évolution de l'intensité des pics nous a permis d'estimer les fractions massiques de chacune des phases.
- **La largeur des pics à mi-hauteur ou Full Width at Half Maximum (FWHM).** Cette largeur est reliée à la dispersion des domaines diffractants, elle permet d'obtenir des informations plus locales sur la microstructure du matériau. Ceci dérive de deux contributions, la première est celle de l'élargissement instrumental qui est fonction de l'angle de diffraction et est caractéristique de l'instrument utilisé. Ceci est dû à de multiples facteurs tels que la divergence et la taille du faisceau de rayons X, la dimension finie de la source du faisceau, sa focalisation imparfaite, etc. Pour déterminer ce facteur on procède à une calibration par le silicium (chapitre 5). La deuxième contribution est celle de l'élargissement lié au matériau. Ce facteur a été déterminé manuellement pour chaque mesure. Il reflète la petite taille des domaines qui diffractent ou la présence de contraintes dans le matériau.

ANNEXE 3 :

Calibration

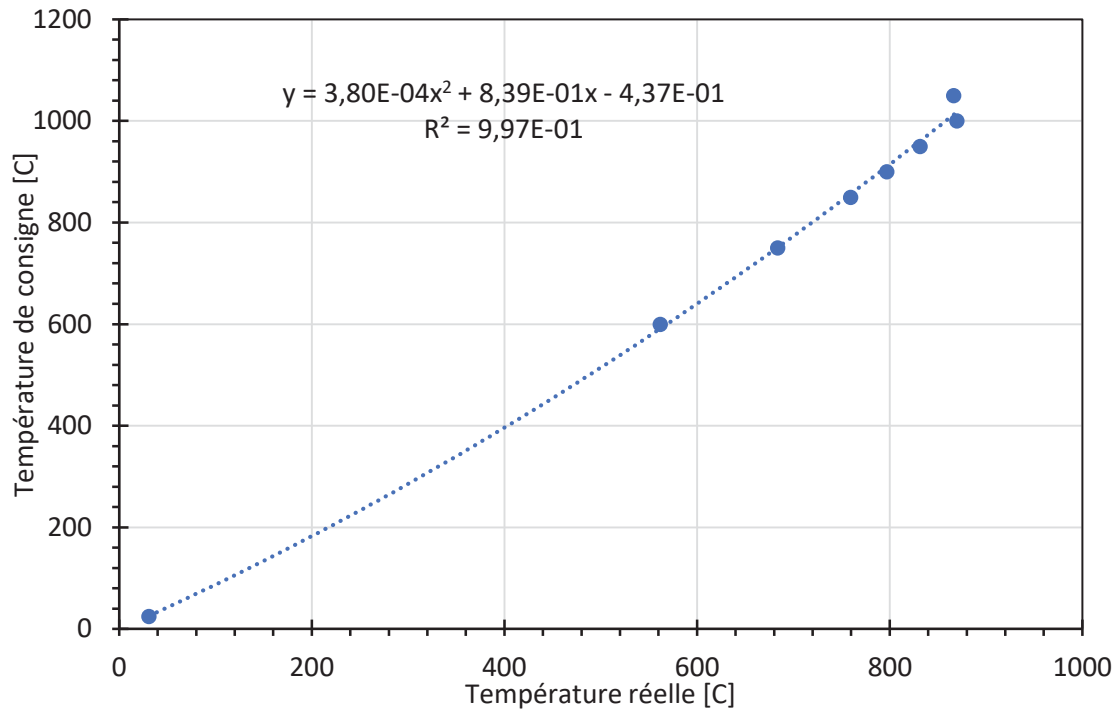
Avant de commencer les analyses sur échantillons, il convient de faire une calibration pour connaître toutes les incertitudes instrumentales (incertitude sur la température, position de l'échantillon...) qui peuvent avoir lieu au cours de ces analyses. Pour ce faire, on sélectionne un composé dont les paramètres de maille et le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température sont bien connus et qui soit stable du point de vue chimique. Dans notre cas nous avons choisi le silicium utilisé classiquement sur la ligne BM25A pour la calibration.

Les données caractéristiques du silicium (paramètre de maille, coefficient de dilatation ...) sont celle de la référence [26]. Un diffractogramme à température ambiante a été enregistré sur la poudre de silicium. En utilisant la loi de Bragg on a pu déduire la valeur de $\lambda = 0,517212 \pm 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$

Ensuite, nous avons enregistré les diffractogrammes en fonction de la température sur les deux premiers angles $2\theta = 9,452$ et $15,471$ caractéristiques respectivement des plans (111) et (220) du silicium. La valeur du coefficient de dilatation thermique linéaire (Δa) est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta a = (3,725 \{1 - \exp [-5,88 \times 10^{-3} (T - 124)]\} + 5,548 \times 10^{-4} T) 10^{-6}$$

Par suite, en comparant les valeurs de positions angulaires des raies (111) et (220) mesurées en fonction de la température et les valeurs calculées par l'équation (10) une corrélation est établie entre la température de consigne et la température réelle. Cette corrélation donne aussi une imprécision de température à 870°C qui est estimée à 30°C (donc la température de consigne a été fixée à 900°C et la température réelle obtenue a été de 870°C). De plus une incertitude a été estimée à $1,26^\circ\text{C}$.



Courbe de températures consigne/réelle obtenue à partir de la mesure de la poudre de silicium par DRX HT.

Profil des pics de diffraction pour les mesures à longueur d'onde constante

Le profil expérimental d'un pic de diffraction $h(x)$ est donné par le produit de convolution d'une fonction instrumentale $f(x)$ et du profil lié à la microstructure de l'échantillon $g(x)$

$$h(x) = g(x) * f(x)$$

Contribution instrumentale

La fonction de résolution instrumentale régit la dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en tenant compte uniquement du dispositif instrumental. Les paramètres de forme des raies décrivent la fonction du profil de diffraction $\Phi_k(2\theta)$, c'est-à-dire la distribution d'intensité autour de la position de Bragg $2\theta_k$. La largeur des pics de diffraction est ici décrite par la fonction de résolution de Caglioti:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

Où H est la largeur du pic à mi-hauteur, U , V et W sont des paramètres ajustables.

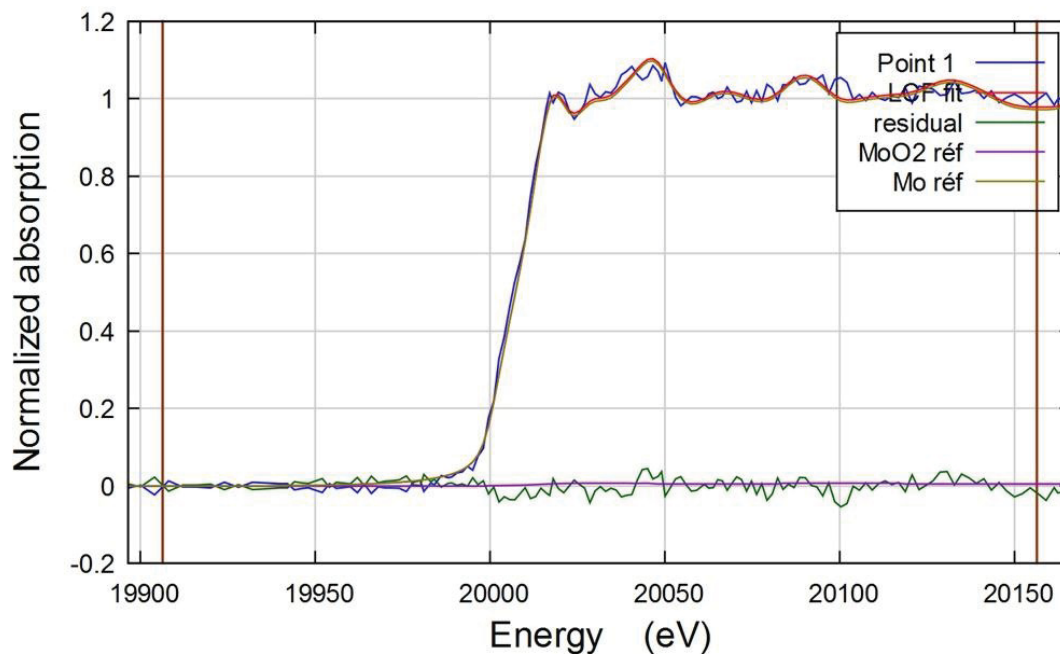
Ces facteurs ont été calculé à partir d'une calibration en utilisant de la poudre de Silicium :

$$U = 51$$

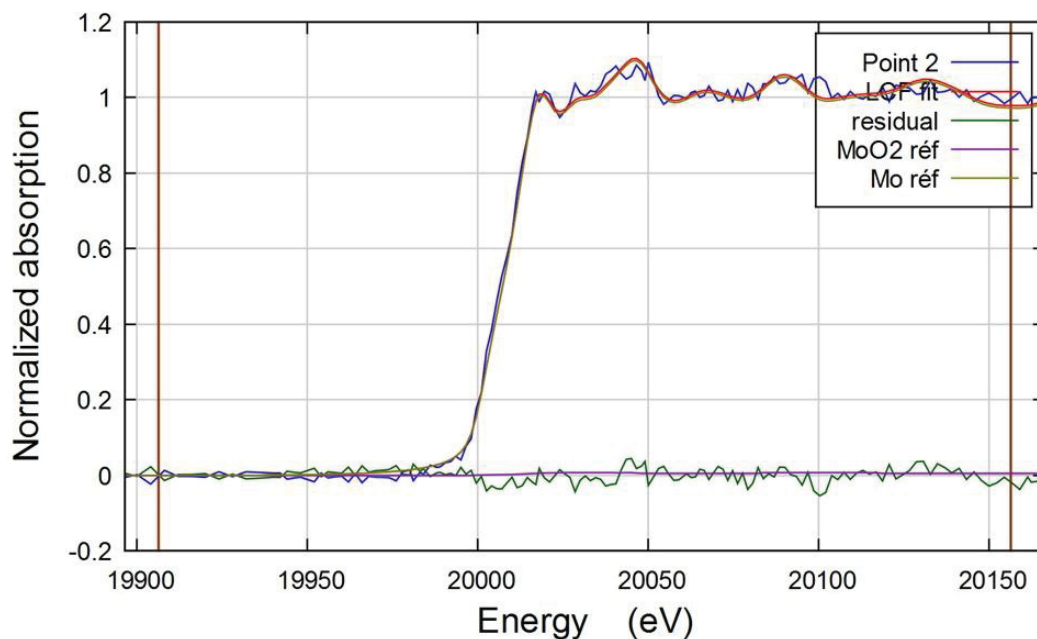
$$V = 31$$

$$W = 21$$

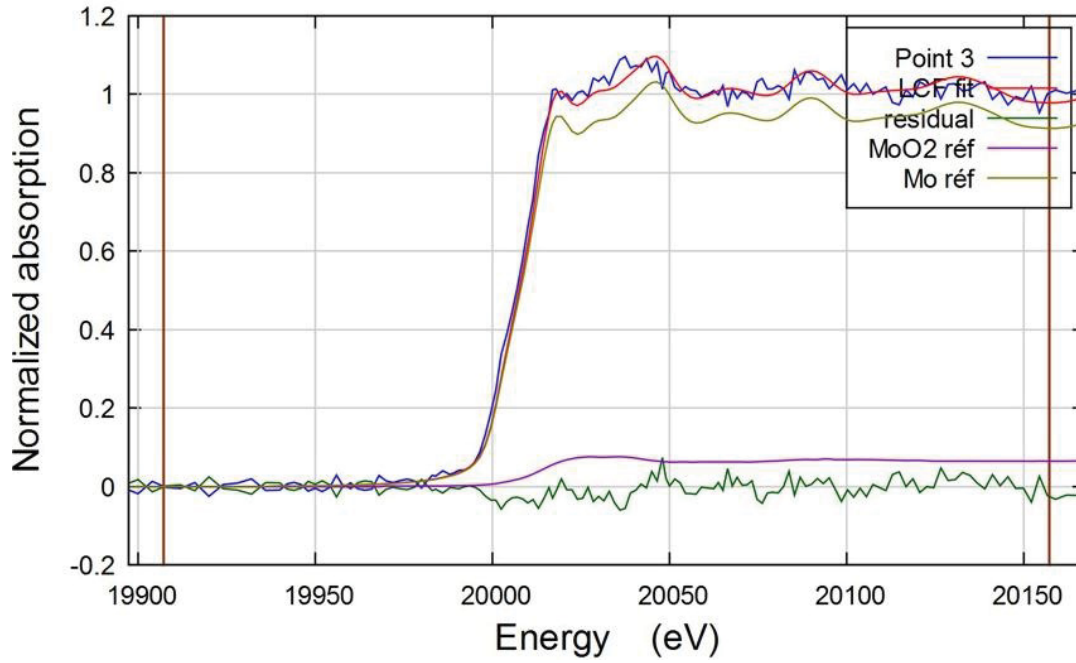
ANNEXE 4 : Ajustement par combinaison linéaire (CLF) des spectres XAS du point 1 de l'échantillon UO_2 dopé 1% m Mo à 810 °C, $p\text{O}_2 = 2,04 \times 10^{-20}$ atm.



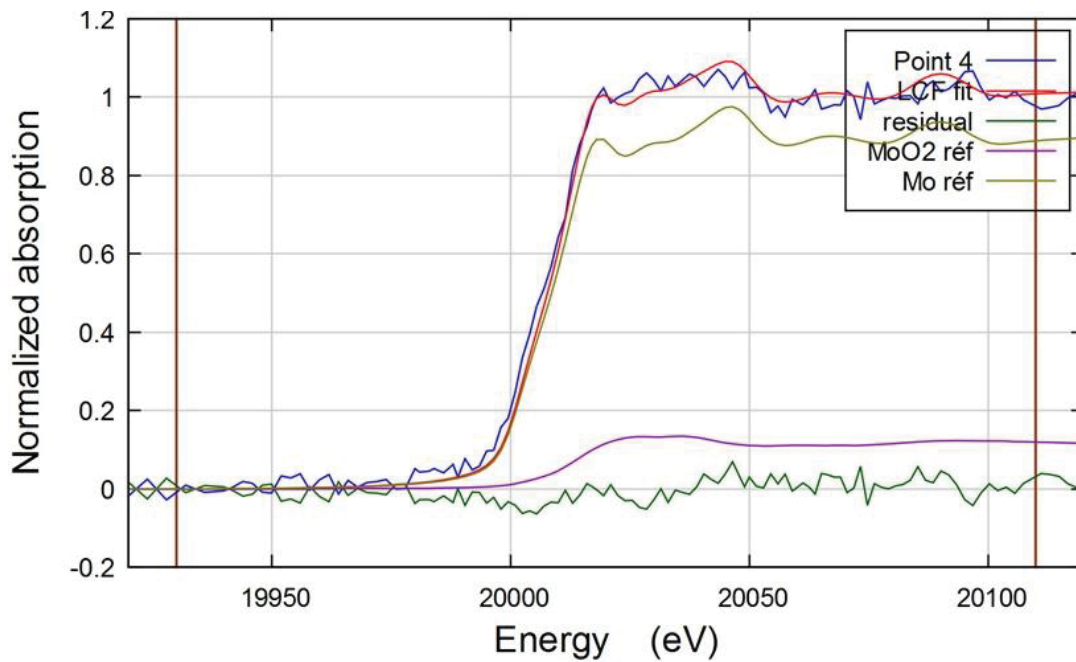
ANNEXE 5 : Ajustement par combinaison linéaire (CLF) des spectres XAS du point 1 de l'échantillon UO_2 dopé 1 % m Mo à 820 °C, $p\text{O}_2 = 3,4 \times 10^{-20}$ atm.



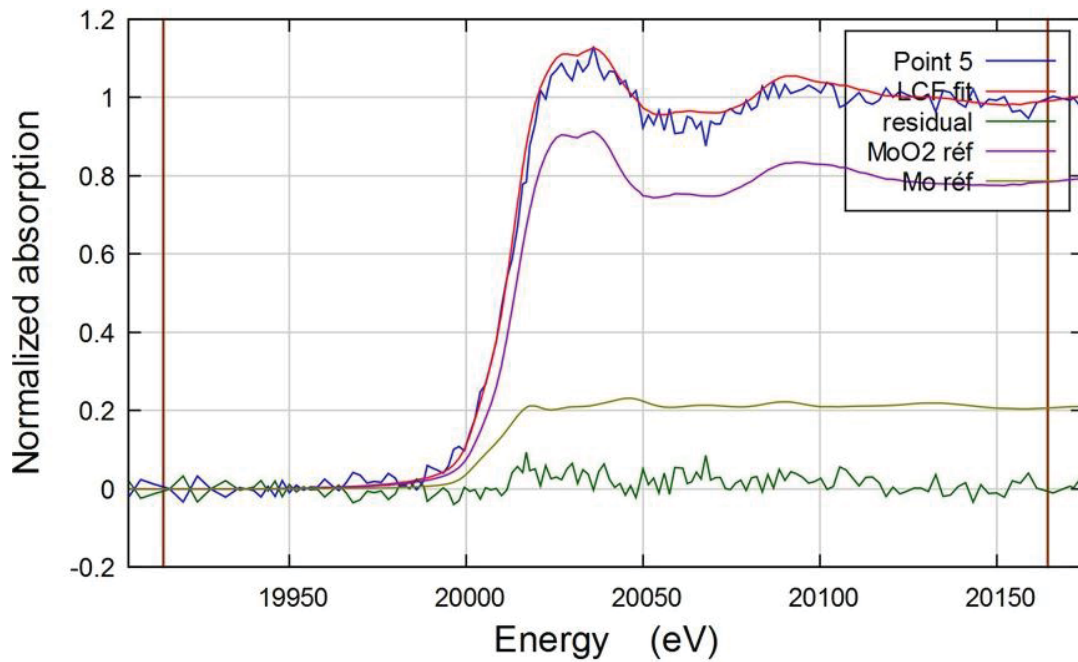
ANNEXE 6 : Ajustement par combinaison linéaire (CLF) des spectres XAS du point 1 de l'échantillon UO_2 dopé 1 % m Mo à 820 °C, $p\text{O}_2 = 2,4 \times 10^{-19}$ atm.



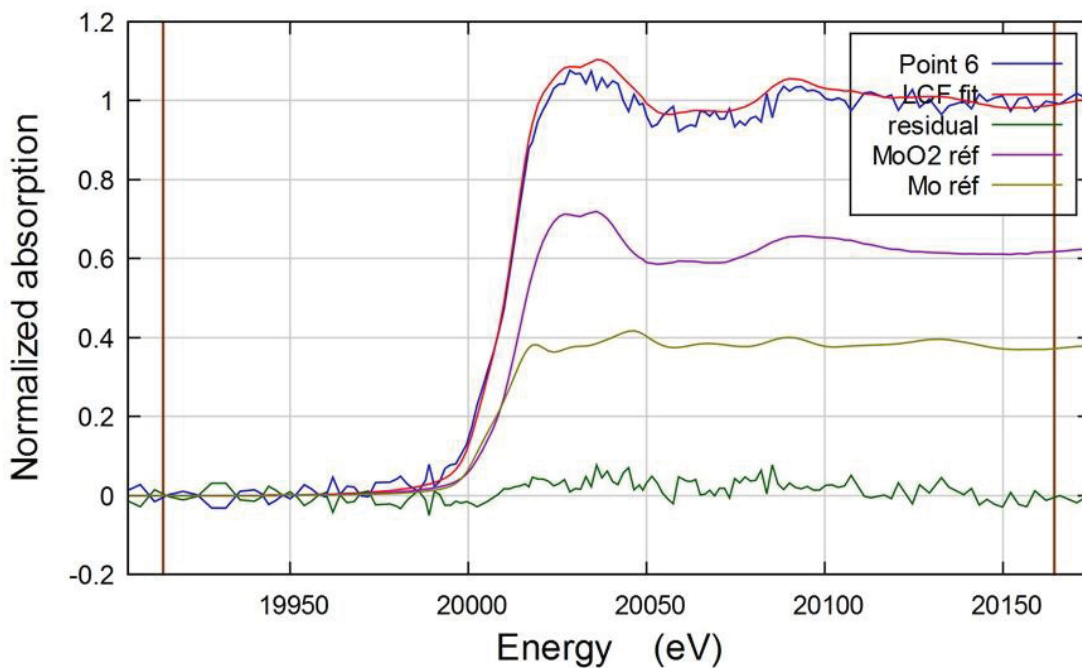
ANNEXE 7: Ajustement par combinaison linéaire (CLF) des spectres XAS du point 1 de l'échantillon UO_2 dopé 1 % m Mo à 820 °C, $p\text{O}_2 = 1,7 \times 10^{-18}$ atm.



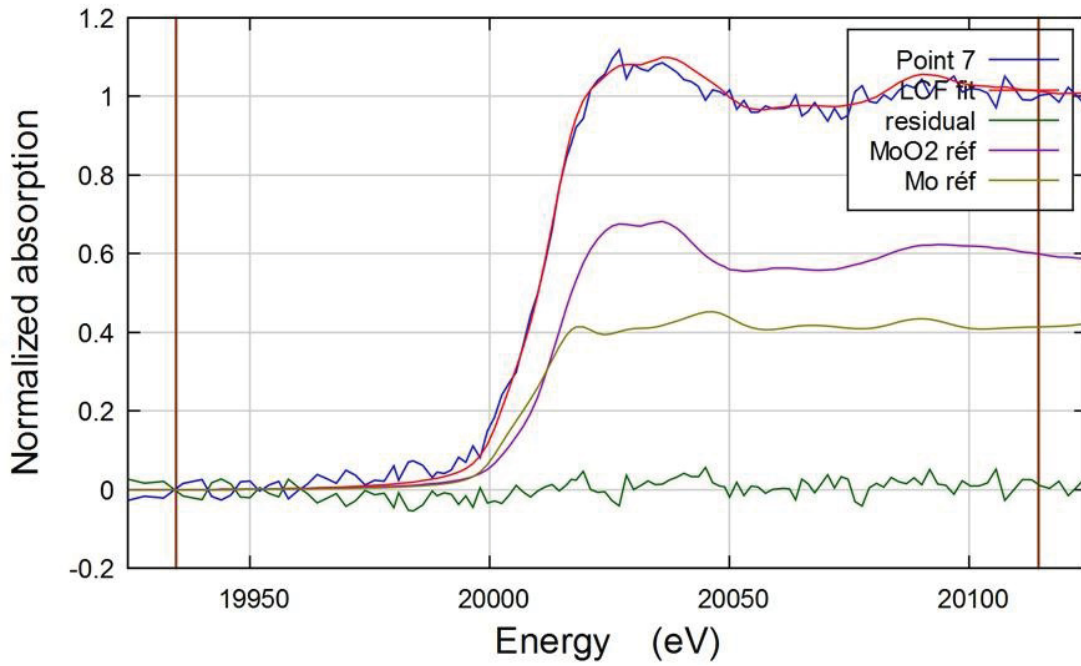
ANNEXE 8 : Ajustement par combinaison linéaire (CLF) des spectres XAS du point 1 de l'échantillon UO_2 dopé 1 % m Mo à 1200°C , $p\text{O}_2 = 3,7 \times 10^{-11}$ atm.



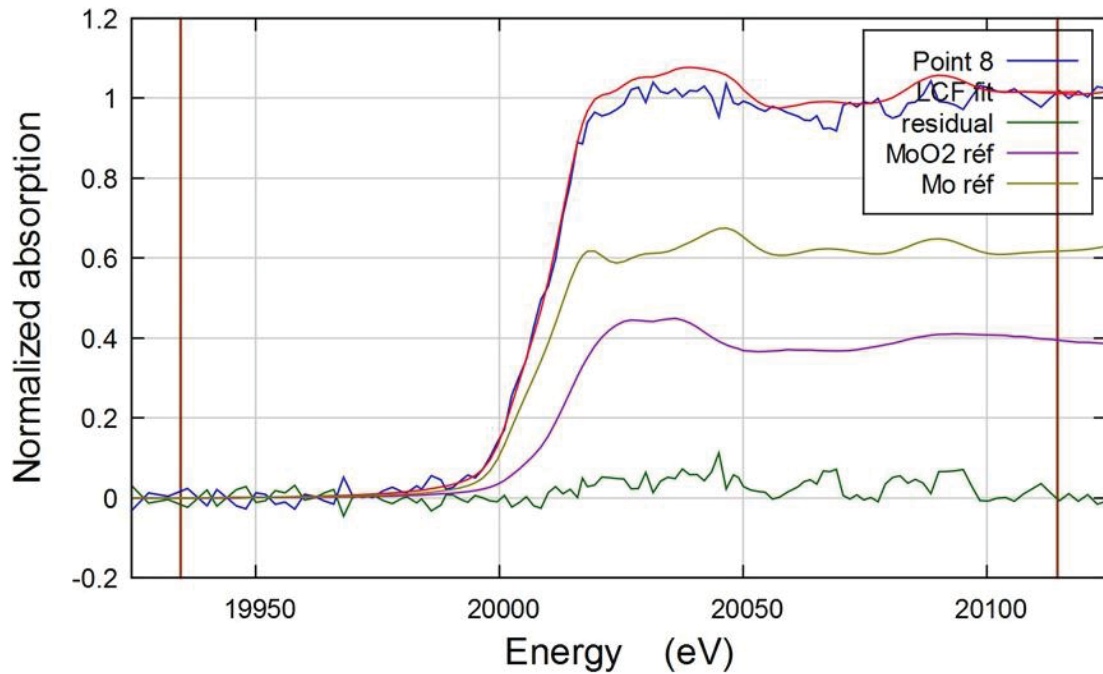
ANNEXE 9 : Ajustement par combinaison linéaire (CLF) des spectres XAS du point 1 de l'échantillon UO_2 dopé 1 % m Mo à 1180°C , $p\text{O}_2 = 8,17 \times 10^{-12}$ atm.



ANNEXE 10 : Ajustement par combinaison linéaire (CLF) des spectres XAS du point 1 de l'échantillon UO_2 dopé 1 % m Mo à 1200 °C, $p\text{O}_2 = 2,4 \times 10^{-12}$ atm.



ANNEXE 12 : Ajustement par combinaison linéaire (CLF) des spectres XAS du point 1 de l'échantillon UO_2 dopé 1 % m Mo à 1220 °C, $p\text{O}_2 = 2,04 \times 10^{-20}$ atm.



Annexe 13

Cette annexe vise d'une part à déterminer les teneurs massiques en dopant UNb_2O_7/NbO_2 à partir des teneurs massiques en Nb_2O_5/NbO_2 initiaux compte-tenu de la solubilité (0,3 % m Nb/U), et d'autre part à déterminer quelle fraction massique d'oxyde binaire de U et de Nb. On peut obtenir lorsque tout le dopant initialement présent est transformé en cet oxyde. Le mélange initial de poudres est constitué de 0,8% m de Nb_2O_5 + 0,8% m de NbO_2 + 98,4% m de UO_2 .

On suppose que pendant le frittage il n'y a pas d'échange de O avec la phase gaz, on aurait alors pour 100g de mélange :

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_{UNb_2O_7} \text{ moles de } UNb_2O_7 \\ n'_{NbO_2} \text{ moles de } NbO_2 \\ n'_{(U_{0,997}Nb_{0,003})O_{2,0015}} \text{ moles de } (U_{0,997}Nb_{0,003})O_{2,0015} \end{array} \right.$$

Où l'on a fait l'hypothèse supplémentaire que tout le Nb est soluble en degré d'oxydation +4 dans la fluorine.

La conservation des éléments U et Nb ainsi que de la masse donne, pour 100g de mélange, le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 n'_{UNb_2O_7} + n'_{NbO_2} + 0.003 n'_{(U_{0,997}Nb_{0,003})O_{2,0015}} = 2 n_{Nb_2O_5} + n_{NbO_2} \\ n'_{UNb_2O_7} + 0.997 n'_{(U_{0,997}Nb_{0,003})O_{2,0015}} = n_{UO_2} \\ n'_{UNb_2O_7} M_{UNb_2O_7} + n'_{NbO_2} M_{NbO_2} + n'_{(U_{0,997}Nb_{0,003})O_{2,0015}} M_{(U_{0,997}Nb_{0,003})O_{2,0015}} = 100 \end{array} \right.$$

Avec $M_{UNb_2O_7} = 535,82 \frac{g}{mol}$, $M_{NbO_2} = 124,91 \frac{g}{mol}$, $M_{(U_{0,997}Nb_{0,003})O_{2,0015}} = 269,59 \frac{g}{mol}$ et :

Les teneurs initialement introduites sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{Nb_2O_5} = \frac{0.8}{M_{Nb_2O_5}} \\ n_{NbO_2} = \frac{0.8}{M_{NbO_2}} \\ n_{UO_2} = \frac{98.4}{M_{UO_2}} \end{array} \right.$$

Avec $M_{Nb_2O_5} = 265.82 \frac{g}{mol}$, $M_{UO_2} = 270 \frac{g}{mol}$.

On résout (1) :

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_{UNb_2O_7} = 0.002465 \\ n'_{NbO_2} = 0.006405 \\ n'_{(U_{0,997}Nb_{0,003})O_{2,0015}} = 0.3631 \end{array} \right.$$

A l'issue de la fabrication on a donc 1,32% m de UNb_2O_7 et 0,8% m de NbO_2 en tenant compte du fait que la fluorine est saturée à 0,3% at de Nb^{+5} .

Donc toujours sous l'hypothèse de l'absence d'échange de O₂ avec l'atmosphère lors de la fabrication, la valeur initiale du rapport atomique O/Nb dans les phases secondaires s'écrit :

$$\frac{n_O}{n_{Nb}} \Big|_{\varphi_{sec.}} = \frac{5 n'_{UNb_2O_7} + 2n'_{NbO_2}}{2 n'_{UNb_2O_7} + n'_{NbO_2}} = 2,218$$

On compare cette valeur à celles d'autres phases d'oxydes de U et de Nb rencontrées dans cette étude afin de déterminer la quantité d'oxygène que le tampon a piégé en formant ces phases.

Dans le cas où toutes les phases secondaires en tampon sont transformées en :

1. UNb₂O₇ : composition équivalente à UO₂+Nb₂O₅, soit $\frac{n_O}{n_{Nb}} \Big|_{\varphi_{sec.}} = \frac{5}{2}$ donc

$$\Delta \left(\frac{n_O}{n_{Nb}} \Big|_{\varphi_{sec.}} \right) = \frac{5}{2} - 2,218 = 0,282 ; \text{ on a apporté } 0,282 \text{ atomes de O par atome de Nb non dissous,}$$

2. UNbO₅ : composition équivalente à UO₂+Nb₂O₃ soit $\frac{n_O}{n_{Nb}} \Big|_{\varphi_{sec.}} = 3$ alors,

$$\Delta \left(\frac{n_O}{n_{Nb}} \Big|_{\varphi_{sec.}} \right) = 3 - 2,218 = 0,782 ; \text{ on a apporté } 0,782 \text{ atomes de O par atome de Nb non dissous,}$$

3. UNb₃O₁₀ : composition équivalente à UO₂+Nb₃O₈ soit $\frac{n_O}{n_{Nb}} \Big|_{\varphi_{sec.}} = \frac{8}{3}$ alors,

$$\Delta \left(\frac{n_O}{n_{Nb}} \Big|_{\varphi_{sec.}} \right) = \frac{8}{3} - 2,218 = 0,449 ; \text{ on a apporté } 0,449 \text{ atomes de O par atome de Nb non dissous,}$$

4. U₃NbO_{9,8} : composition équivalente à UO₂+NbO₄ soit $\frac{n_O}{n_{Nb}} \Big|_{\varphi_{sec.}} = 4$ alors,

$$\Delta \left(\frac{n_O}{n_{Nb}} \Big|_{\varphi_{sec.}} \right) = 4 - 2,218 = 1,782 ; \text{ on a apporté } 1,782 \text{ atomes de O par atome de Nb non dissous.}$$

Dans le cas où le tampon initial est transformé en une phase oxyde de Nb et de U, on regarde quelle fraction massique de cet oxyde on peut observer.

Par ailleurs, si tout le Nb en phase secondaire est sous forme de :

1. UNb₂O₇ : alors, $\frac{m_{UNb_2O_7}}{m_{tot.}} = \left(n'_{UNb_2O_7} + \frac{1}{2} n'_{NbO_2} \right) \cdot 535,82 = 3,04\%$

2. UNbO₅ : alors, $\frac{m_{UNbO_5}}{m_{tot.}} = \left(2n'_{UNb_2O_7} + n'_{NbO_2} \right) \cdot 410,91 = 4,66\%$

3. $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$: alors, $\frac{m_{\text{UNb}_3\text{O}_{10}}}{m_{\text{tot}}} = \frac{1}{3} (2n'_{\text{UNb}_2\text{O}_7} + n'_{\text{NbO}_2}) \cdot 676,73 = 2,56\%$
4. $\text{U}_3\text{NbO}_{9,8}$: alors, $\frac{m_{\text{U}_3\text{NbO}_{9,8}}}{m_{\text{tot}}} = (2n'_{\text{UNb}_2\text{O}_7} + n'_{\text{NbO}_2}) \cdot 963,71 = 10,9\%$