



HAL
open science

Caractérisation expérimentale des produits de fission corrosifs dans UO₂ : étude du système (I-Cs-Te)-UO₂

Morgane Rochedy

► **To cite this version:**

Morgane Rochedy. Caractérisation expérimentale des produits de fission corrosifs dans UO₂ : étude du système (I-Cs-Te)-UO₂. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPAST011 . tel-03666878

HAL Id: tel-03666878

<https://theses.hal.science/tel-03666878v1>

Submitted on 12 May 2022

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

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

Caractérisation expérimentale des produits
de fission corrosifs dans UO_2 : étude du
système (I-Cs-Te)- UO_2

*Experimental Characterization of Corrosive Fission
Products in UO_2 : Study of the (I-Cs-Te)- UO_2 System*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

Ecole doctorale n°573 Interfaces : approches interdisciplinaires, fondements,
applications et innovation (INTERFACES)

Spécialité de doctorat : Physique

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, GEMaC,
78000, Versailles, France

Référent : Université de Versailles – Saint-Quentin-en-Yvelines

**Thèse présentée et soutenue à Cadarache,
le 26/01/2022, par**

Morgane ROCHEDY

Composition du Jury

Marie-France BARTHE Directrice de Recherche, CEMHTI, CNRS, Orléans	Présidente
Nathalie MONCOFFRE Directrice de recherche, IP2I, CNRS, Lyon	Rapporteuse & Examinatrice
Alexander PISCH Chargé de Recherche, SIMaP, CNRS, Saint Martin d'Hères	Rapporteur & Examineur
Frederico GARRIDO Professeur des Universités, IJCLab, Paris-Saclay	Examineur
Thierry WISS Directeur de Recherche, JRC Karlsruhe, Allemagne	Examineur

Direction de la thèse

Marie-Amandine PINAULT-THAURY Chargée de Recherche, GEMaC, CNRS, Versailles Paris-Saclay	Directrice de thèse
Jacques LEHELLE Ingénieur Chercheur, CEA Cadarache	Co-Directeur
Vincent KLOSEK Ingénieur Chercheur, CEA Cadarache	Encadrant
Chantal RIGLET-MARTIAL Ingénieur Chercheur, CEA Cadarache	Co-encadrante

Remerciements

Ce manuscrit regroupe le travail effectué dans le cadre d'un contrat de formation par la recherche au sein du Laboratoire de Caractérisation et d'études des Propriétés des Combustibles (LCPC) du CEA de Cadarache.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury, Marie-France Barthe, Nathalie Moncoffre, Alexander Pisch, Thierry Wiss et Frederico Garrido pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier mes encadrants de m'avoir fait confiance pour mener à bien ces travaux de recherche. Mon encadrant au labo, Vincent Klosek, pour l'indépendance dont il a fait preuve à mon égard. Je tiens à souligner l'aide et le soutien particulier apportés tout au long de cette thèse par Chantal Riglet-Martial et Jacques Lechelle que je remercie pour leurs enseignements. Je souhaite également remercier Marie-Amandine Pinault-Thaury pour son soutien et sa réactivité.

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'étroite collaboration et le soutien de plusieurs personnes à qui je souhaite également exprimer mes remerciements :

Je remercie Jérôme Lamontagne et Gérald Jomard, successivement chefs du LCPC qui ont veillé au bon déroulement de ma thèse. Merci également à Béatrice Teisseire et Chrystelle Nonon-Solaro pour leur réactivité et les nombreuses relectures.

Je remercie très chaleureusement l'ensemble des chercheurs et techniciens du LCPC et du LCU notamment : Doris Drouan pour toute son aide pour la préparation des échantillons et leurs caractérisations, Audrey Miard, Florent Garel, Claire Onofri-Marroncle pour sa patience, disponibilité et son aide pour les caractérisations au MET, Ingrid Roure et Philippe Bienvenu pour leur bienveillance et les caractérisations au SIMS, David Reyes Vasquez pour son humour lors des analyses EELS, Xavière Iltis et Josselin Gousseau pour les caractérisations au MEB, Catherine Sabathier-Devals et Sandrine Schlutig.

Un grand merci à Martiane Cabié d'avoir usiné de magnifiques lames minces qui m'ont permis d'obtenir de très beaux résultats.

Je tiens à remercier également Myrtille Hunault et Pier-Lorenzo Solari de m'avoir accueillie pour la réalisation des analyses XANES sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL.

Un immense merci à Corine Farnaud-Pasquier pour son soutien, son aide et sa bienveillance. Je souhaite également remercier Emilie Chancrin qui m'a beaucoup aidée pour l'envoi du manuscrit et la préparation de la soutenance.

Je tiens à remercier deux thésardes Cloé Schneider et Rebecca Dowek avec qui j'ai partagé à la fois des moments difficiles et joyeux de la thèse, mais également de nombreux Mikado. Un grand merci à Wirginia Tomczak pour son aide, son soutien et sa bonne humeur.

Une mention spéciale pour les personnes qui ont partagé mon bureau avec qui j'ai eu de nombreuses discussions et de nombreux fous rires : Amani Ksibi, Kélian Ronné, Hugo Fuentes et Jimmy Losfeld.

Enfin, un grand merci à ma famille pour votre soutien et votre compréhension durant ces trois années.

Table des matières

Nomenclature	9
Introduction	11
CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET ETAT DE L'ART	15
1. Comportement du combustible en réacteur.....	17
1.1. Généralités sur le combustible.....	17
1.2. Évolution du combustible au cours du fonctionnement nominal d'un REP.....	18
1.2.1. Fonctionnement nominal	18
1.2.2. Phénomènes présents au début de l'irradiation	19
1.2.3. Phénomènes présents tout au long de l'irradiation	20
1.2.4. Comportement de la gaine	23
1.3. Comportement du combustible en rampe de puissance d'un REP	24
1.3.1. Définition d'une rampe de puissance en situation normale	24
1.3.2. Comportement de la pastille en rampe de puissance	25
1.3.3. Comportement des produits de fission en rampe de puissance	26
2. La corrosion sous contrainte assistée par l'iode (CSC-I)	32
2.1. Phénoménologie	32
2.2. Mécanisme de la CSC-I.....	34
2.3. Influence de différents paramètres sur la CSC-I	35
3. Le système Cs-I-Te-Mo dans UO₂	39
3.1. L'iode.....	39
3.2. Le césium	42
3.3. Le tellure.....	45
3.4. Le molybdène.....	48
3.5. Conclusion	50
4. Positionnement de l'étude	51
Chapitre 2 : Méthodologie et techniques expérimentales	53
1. Préparation des échantillons.....	55
1.1. Préparation des disques d'UO ₂	56
1.2. Implantation ionique.....	56
1.1.1. Principe de l'implantation ionique.....	56
1.1.2. Simulation des profils d'implantation par SRIM	57
1.1.3. Conditions d'implantation	58
1.3. Traitement thermique	59
1.3.1. Contrôle de la pO ₂	59
1.3.2. Choix du four	60
1.3.3. Choix des conditions de traitement thermique.....	62
2. Calculs thermodynamiques	63

2.1.	Principe de la modélisation.....	63
2.2.	Les bases de données (BDD): SGPS et TAF-ID.....	65
2.3.	Base de données de travail	66
3.	Techniques expérimentales.....	68
3.1.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	68
3.1.1.	Principe.....	68
3.1.2.	Instrumentation.....	68
3.1.3.	Analyse des échantillons.....	69
3.2.	Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	70
3.2.1.	Préparation de lames minces par faisceau ionique focalisé FIB (Focus Ion Beam)	71
3.2.2.	Principe du MET.....	72
3.2.3.	Microanalyse EDX (Energy Dispersive X-Ray)	76
3.2.4.	Spectrométrie de perte d'énergie des électrons EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) 79	
3.3.	Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS).....	81
3.3.1.	Principe du SIMS.....	81
3.3.2.	Instrumentation.....	82
3.3.3.	Conditions expérimentales	82
3.3.4.	Traitement des données.....	83
3.4.	Caractérisation par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS).....	86
3.4.1.	Principe.....	86
3.4.2.	Spectre XAS.....	88
3.4.3.	Instrumentation.....	88
3.4.4.	Code de calcul FDMNES.....	90
	Chapitre 3 : Etude des systèmes simples : U-I-O et U-Cs-O.....	93
1.	Calculs thermodynamiques préliminaires.....	95
2.	Caractérisation microstructurale.....	98
2.1.	Caractérisation par MEB.....	98
2.1.1.	Caractérisation des échantillons I-UO ₂	98
2.1.2.	Caractérisation des échantillons Cs-UO ₂	99
2.1.3.	Bilan	100
2.2.	Caractérisation par MET	100
2.2.1.	Caractérisation des échantillons I-UO ₂	100
2.2.2.	Caractérisation des échantillons Cs-UO ₂	103
2.2.3.	Bilan	105
3.	Caractérisation chimique	106
3.1.	Caractérisation par SIMS	106
3.1.1.	Evolution des profils de concentration de l'iode	106
3.1.2.	Evolution des profils de concentration du césium.....	108
3.1.3.	Bilan	110
3.2.	Caractérisation par XAS	111
3.2.1.	Spéciation de l'iode	111
3.2.2.	Spéciation du Cs.....	112
3.2.3.	Bilan	113
3.3.	Analyse par EDX	113
3.3.1.	Caractérisation des échantillons I-UO ₂	114
3.3.2.	Caractérisation des échantillons Cs-UO ₂	116
3.3.3.	Bilan	118

3.4.	Analyse par EELS	118
3.4.1.	Caractérisation des échantillons I-UO ₂	118
3.4.2.	Caractérisation des échantillons Cs-UO ₂	119
3.4.3.	Bilan	120
4.	Discussion	121
5.	Ce qu'il faut retenir de ce chapitre	129
	Pour le système U-I-O :	129
	Pour le système U-Cs-O :	130
	Chapitre 4 : Étude du système U-I-Cs-O	131
1.	Calculs thermodynamiques préliminaires	133
2.	Caractérisation microstructurale	134
2.1.	Caractérisation par MEB	134
2.2.	Caractérisation par MET	136
2.2.1.	Caractérisations ex situ des échantillons I-Cs-UO ₂ sur les échantillons TQI et traités thermiquement	136
2.2.2.	Caractérisation des échantillons I-Cs-UO ₂ au MET in situ en température	140
3.	Caractérisation chimique	143
3.1.	Caractérisation par SIMS	143
3.1.1.	Profils de l'iode	144
3.1.2.	Profils du Cs	145
3.1.3.	Comparaison des profils de l'I et du Cs.....	147
3.2.	Caractérisation par XAS	148
3.3.	Analyse par EDX	151
3.4.	Analyse par EELS	154
4.	Discussion	155
5.	Ce qu'il faut retenir de ce chapitre	161
	Chapitre 5 : Etude du système U-I-Cs-Te-O	163
1.	Calculs thermodynamiques préliminaires	165
2.	Caractérisation microstructurale	167
2.1.	Caractérisation par MEB	167
2.2.	Caractérisation par MET	168
3.	Caractérisation chimique	172
3.1.	Caractérisation par SIMS	172
3.1.1.	Evolution des profils de concentration de l'iode	172
3.1.2.	Evolution des profils de concentration du césium.....	173
3.1.3.	Evolution des profils de concentration du tellure	175
3.1.4.	Comparaison des profils de concentration de l'iode, du césium et du tellure	177
3.2.	Caractérisation par XAS	178
3.2.1.	Seuil L ₃ de l'iode.....	179
3.2.2.	Seuil L ₃ du césium	179
3.2.3.	Bilan	180

3.3. Analyse par EDX	180
3.4. Analyse par EELS	182
4. <i>Discussion</i>	185
5. <i>Ce qu'il faut retenir de ce chapitre</i>	192
<i>Conclusions et perspectives</i>	195
<i>Annexes</i>	202
<i>Références</i>	230
<i>Table des figures</i>	237
<i>Liste des tableaux</i>	246

Nomenclature

BDD :	Base De Données
CANDU :	CANada Deuterium Uranium
DEC :	Département d'Études du Combustible
CALPHAD :	CALculation of PHase Diagrams
CSC-I :	Corrosion Sous Contrainte assistée par l'Iode
CP2M :	Centre Pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses de Marseille
DFT :	Density Functional Theory
DEC :	Département d'Études des Combustibles
EBSD:	Electron BackScatter Diffraction
EDX:	Energy Dispersive X-Ray
EELS:	Spectrométrie de perte d'énergie des électrons transmis (Electron Energy Loss Spectroscopy)
ESRF:	European Synchrotron Radiation Facility
EXAFS:	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FDMNES:	Finite Difference Method Near Edge Spectroscopy
FIB:	Focus Ion Beam
IJCLab :	Laboratoire de Physique des 2 Infinis Irène Joliot-Curie
IN2P3 :	Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules
IP2I :	Institut de Physique des 2 Infinis
IPG :	Interaction Pastille Gaine
JOG :	Joint Oxyde Gaine
KMS :	Spectrométrie de Masse associée à une cellule de Knusden
LCPC :	Laboratoire de Caractérisation et d'études des Propriétés des Combustibles
LINAC :	LINear Accelerator
LM2T :	Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie
HAADF :	High Angle Annular Dark Field
HERFD :	High Energy Resolution Fluorescence Detection
M :	métal
m% :	pourcentage massique
m/z :	masse/charge
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
MEPHISTA :	Multiphase Equilibria in Fuels via Standard Thermodynamic Analysis
MET :	Microscopie Electronique à Transmission
PF :	Produit de Fission
PLEIADES :	Plateforme Logiciel pour les Éléments Irradiés dans les Assemblages, en Démonstration, en Expérimentation ou en Service
REB :	Réacteurs à Eau Bouillante
REP :	Réacteur à Eau Pressurisée
RNR :	Réacteur à Neutrons Rapides
RSF :	Relative Sensitivity Factor
pO ₂ :	Pression partielle d'oxygène
SA3E :	Service d'Analyses, d'Élaboration, d'Expérimentations et d'Examens des Combustibles
SIMS :	Spectrométrie de Masse des Ions Secondaire
STEM :	Scanning Transmission Electron Microscopy
T :	Température
TQI :	Tel Qu'Implanté
UO _x :	Uranium Oxyde
XANES :	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy
XAS :	Spectroscopie d'Absorption des rayons X

Introduction

Dans le monde, l'énergie nucléaire représente près de 10 % de la production l'électricité. Début 2021, 442 réacteurs étaient exploités sur 33 pays. De nombreux designs de réacteurs ont été développés à travers le monde tels que les Réacteurs à Eau Bouillante (REB) ou encore les réacteurs à eau lourde comme les CANDU (CANada Deuterium Uranium). L'un des plus répandus est le Réacteur à Eau Pressurisée (REP). En France, le parc électronucléaire est composé de 56 REP produisant près de 70% de l'électricité.

La programmation pluriannuelle pour l'énergie vise à atteindre la neutralité carbone en 2050. Pour ce faire, le mix énergétique français doit évoluer vers une participation accrue des énergies renouvelables, associée à une réduction à 50% de la part de production nucléaire. Cette évolution est de nature à exiger une plus grande manœuvrabilité du parc nucléaire. Or, celle-ci est actuellement limitée par un domaine de fonctionnement garantissant l'absence de rupture de la gaine du combustible nucléaire par corrosion sous contrainte. En effet, l'expérience acquise en réacteurs expérimentaux a montré que, lors de certains transitoires de puissance, des fissurations de la gaine (en alliage de zirconium) du crayon combustible pouvaient apparaître et entraîner la rupture de cette dernière. Il a été mis en évidence très tôt que ce type de rupture était lié à un mécanisme de corrosion sous contraintes assistée par l'iode (CSC-I). Lors d'un transitoire de puissance, la température au centre de la pastille augmente fortement (1500 - 2000°C) tandis que la température à la périphérie reste aux environs de 500°C, en raison des échanges de chaleur avec le caloporteur. Ce fort gradient de température accentue les déformations de la pastille. Cette dernière va alors exercer des contraintes mécaniques supplémentaires sur la gaine au niveau des inter-pastilles. De plus, des produits de fission volatils sont libérés et, parmi ces derniers, certains sont potentiellement corrosifs pour la gaine, comme l'iode. La combinaison entre les contraintes, la température et la présence de produits de fission corrosifs permettent, sous certaines conditions, l'amorçage de fissures de corrosion sous contrainte.

Le code de simulation ALCYONE est développé depuis plusieurs années au Département d'Études des Combustibles (DEC). Ce code permet de simuler le comportement des combustibles REP en situations normales, incidentelles ou accidentelles. Un module de calcul thermochimique a été introduit dans le but d'améliorer la modélisation de la phénoménologie de l'Interaction Pastille-Gaine (IPG) et d'apporter un nouvel éclairage sur les conditions conduisant ou non à la rupture de gaine par CSC-I.

La forme chimique de l'iode joue un rôle prépondérant sur sa disponibilité et sur sa corrosivité vis-à-vis du zirconium. Plusieurs paramètres influencent la spéciation de cet élément tels que la température, la pression partielle en oxygène et la présence d'autres éléments chimiques avec lesquels il peut interagir. Le système Cs-I-Te-Mo dans UO_2 constitue ainsi le système thermochimique représentatif de la corrosion sous contrainte assistée par l'iode, en conditions de rampes de puissance. En effet, les spéciations de l'iode et du tellure ne sont pas indépendantes mais sont corrélées par la présence de césium (chimiquement réactif à la fois avec I et Te). De plus, le Mo intervient fortement dans les équilibres thermochimiques mettant en jeu le césium. Enfin, l'oxydo-réduction est au cœur du comportement thermochimique des produits de fission dans les combustibles oxydes.

Dans ce cadre, l'objectif de cette thèse était donc de caractériser expérimentalement le comportement thermochimique de l'iode, du césium, du tellure et du molybdène dans l' UO_2 en conditions représentatives d'un fonctionnement normal en réacteur, et aussi, dans la mesure du

Introduction

possible, se rapprochant de celles en transitoires de puissance. Les premiers résultats obtenus nous ont rapidement amenés à également nous intéresser aux relations entre les évolutions chimiques et microstructurales et au relâchement gazeux des produits de fission. La manipulation et la caractérisation de combustible irradié en réacteur étant très complexes, notamment en raison de son caractère très irradiant et contaminant, et du très grand nombre d'éléments qu'il est susceptible de contenir (produits de fission, actinides mineurs...), nous avons étudié des systèmes chimiques modèles de plus en plus complexes visant à simuler les produits de fission dans le combustible, afin de mieux comprendre leurs interactions et leur comportement. Les éléments d'intérêt sont introduits par implantations ioniques dans de l' UO_2 appauvri. En raison de problèmes techniques liés à la préparation des échantillons et à l'implantation du molybdène, le système « complet » U-Cs-I-Te-Mo-O n'a pas pu être complètement étudié et nous nous sommes donc principalement concentrés sur l'étude de systèmes intégrant Cs, I et Te.

L'originalité de ce travail repose sur la mise en œuvre d'un couplage étroit entre approche expérimentale et modélisation. Les calculs thermodynamiques permettent à la fois de dimensionner les conditions de traitements thermiques en amont de l'expérience, et d'aider à l'interprétation des résultats de caractérisation en aval de l'expérience. Le travail expérimental repose sur une analyse croisée d'informations acquises par de nombreuses techniques expérimentales de caractérisation complémentaires, telles que la microscopie électronique en transmission (MET), la spectrométrie de masse des ions secondaire (SIMS), ou la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), afin de déterminer le plus finement possible les évolutions microstructurales ainsi que la forme chimique des éléments présents. Ces techniques permettent chacune d'avoir accès à des informations complémentaires à la fois sur la spéciation des éléments, sur la microstructure et sur les profils de concentration. La confrontation des résultats expérimentaux à ceux des calculs thermodynamiques permet de révéler d'éventuelles lacunes dans les bases de données thermodynamiques utilisées et ainsi de les améliorer.

Ce manuscrit de thèse comporte cinq chapitres. Le premier chapitre présente le contexte ainsi qu'un état des connaissances sur la corrosion sous contrainte assistée par l'iode et sur les interactions chimiques dans le système Cs-I-Te-Mo dans UO_2 . Le deuxième chapitre décrit la démarche scientifique choisie, les nombreuses techniques expérimentales mises en œuvre, ainsi que le principe des calculs thermodynamiques réalisés. Les trois chapitres suivants présentent les résultats obtenus avec les différents systèmes étudiés classés par ordre de complexité croissante : les systèmes U-I-O et U-Cs-O, avec un seul élément implanté (Chapitre 3), puis le système à deux éléments implantés U-I-Cs-O (Chapitre 4), et enfin le système U-I-Cs-Te-O (Chapitre 5). Finalement, les conclusions ainsi que les nombreuses perspectives dégagées par ce travail sont exposées.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET ETAT DE L'ART

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter le contexte de la thèse dans le cadre de l'étude de l'amélioration des connaissances de la corrosion sous contrainte assistée par l'iode (CSC-I) et de faire une synthèse bibliographique des études théoriques et expérimentales existantes à ce sujet.

La première partie de ce chapitre présente quelques généralités et rappels sur le combustible d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) et son comportement en fonctionnement nominal et en rampe de puissance. La notion de corrosion sous contrainte assistée par l'iode est introduite dans une deuxième partie, et les principaux paramètres influençant cette corrosion sont passés en revue. L'état des connaissances sur les interactions chimiques dans le système Cs-I-Te-Mo dans UO_2 est ensuite exposé. Enfin, le positionnement de notre étude est présenté.

Sommaire du chapitre

1. Comportement du combustible en réacteur.....	17
1.1. Généralités sur le combustible.....	17
1.2. Évolution du combustible au cours du fonctionnement nominal d'un REP.....	18
1.2.1. Fonctionnement nominal	18
1.2.2. Phénomènes présents au début de l'irradiation	19
1.2.3. Phénomènes présents tout au long de l'irradiation	20
1.2.4. Comportement de la gaine	23
1.3. Comportement du combustible en rampe de puissance d'un REP	24
1.3.1. Définition d'une rampe de puissance en situation normale	24
1.3.2. Comportement de la pastille en rampe de puissance	25
1.3.3. Comportement des produits de fission en rampe de puissance	26
2. La corrosion sous contrainte assistée par l'iode (CSC-I)	32
2.1. Phénoménologie	32
2.2. Mécanisme de la CSC-I.....	34
2.3. Influence de différents paramètres sur la CSC-I	35
3. Le système Cs-I-Te-Mo dans UO₂.....	39
3.1. L'iode.....	39
3.2. Le césium	42
3.3. Le tellure.....	45
3.4. Le molybdène.....	48
3.5. Conclusion	50
4. Positionnement de l'étude	51

1. Comportement du combustible en réacteur

1.1. Généralités sur le combustible

Le combustible nucléaire est composé de matière fissile (uranium ou plutonium) ayant pour rôle de produire de la chaleur par fission. L'uranium naturel est composé de trois isotopes ^{234}U , ^{235}U et ^{238}U . ^{235}U est un isotope fissile ayant une abondance naturelle de 0,718 % et ^{238}U est un isotope fertile ayant une abondance de 99,28 %. Un enrichissement en ^{235}U est nécessaire pour son utilisation pour des combustibles du type UOx dans un réacteur à eau légère. Cependant, dans le cas de combustible MOX ((U,Pu)O₂), l'isotope fissile est alors ^{239}Pu , par conséquent, le combustible est appauvri en ^{235}U (0,2%). Au cours de cette thèse, seul le combustible UOx est étudié. Suivant le type de réacteur et sa puissance, l'enrichissement en ^{235}U varie dans les combustibles UOx. Dans le cas des REP, l'enrichissement en ^{235}U est inférieur à 5%.

Dans les REP, la forme dioxyde d'uranium UO₂ a été choisie pour constituer le combustible. En effet, cette forme a de nombreux avantages comme une température de fusion élevée (~2800 °C) et une bonne compatibilité chimique avec l'eau. Cependant, la forme oxyde possède une faible conductivité thermique ainsi qu'une densité en atomes fissiles inférieure à celle d'autres formes.

L'UO₂ cristallise sous une forme cristallographique cubique de type fluorine CaF₂ et de groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m (Figure 1). Son paramètre de maille est $a=5,4704 \text{ \AA}$ à 20°C [Grønvold, 1955]. Les atomes d'uranium forment un réseau cubique à faces centrées tandis que les atomes d'oxygène forment un réseau cubique simple. Cette structure fluorine est caractérisée par de nombreux sites interstitiels qui peuvent accommoder certains dégâts d'irradiation [Bailly, 1996].

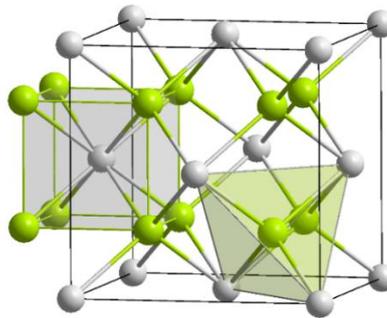


Figure 1 Structure de l'UO₂ (avec les atomes d'uranium en blanc et les atomes d'oxygène en vert)

L'UO₂ est conditionné sous forme de pastilles frittées qui sont empilées dans une gaine métallique permettant d'évacuer vers le fluide caloporteur la chaleur produite par les réactions nucléaires. L'uranium doit subir différentes opérations afin de pouvoir être utilisé en réacteur. Dans un premier temps, l'uranium extrait des minerais doit subir une conversion chimique en U₃O₈. Ensuite, une conversion chimique en UF₆ est effectuée afin de permettre un enrichissement isotopique. Puis une étape de conversion est réalisée afin de transformer UF₆ en poudre d'UO₂. La poudre ainsi obtenue est compactée et frittée afin de former des pastilles. Le frittage a lieu à une température de 1700°C pendant 4 heures sous H₂. Cette étape doit être exécutée sous atmosphère contrôlée pour obtenir la stœchiométrie désirée. Par la suite, les pastilles sont rectifiées et mises en crayon.

La géométrie des pastilles est une géométrie cylindrique chanfreinée (Figure 2). Les chanfreins permettent de faciliter l'introduction des pastilles dans la gaine ainsi que la diminution des contraintes sur la gaine lors de la mise en diablo. Un évidement sur le haut et le bas des pastilles est présent afin de laisser un espace libre entre les pastilles pour accommoder les gonflements axiaux.

La gaine constitue la première barrière de confinement et doit donc répondre à des exigences particulières. En effet, en situation nominale, la gaine doit pouvoir conserver son intégrité, mais également limiter les relâchements de produits de fission en situation incidentelle ou accidentelle.

L'alliage utilisé est un alliage à base de zirconium. Le zirconium (Zr) présente une très faible absorption des neutrons thermiques, une bonne résistance à la corrosion par l'eau à haute température (du fait de la formation d'une couche de passivation), des propriétés mécaniques satisfaisantes, une température de fusion élevée (1852°C) et également une bonne conductivité thermique. Toutes ces propriétés physico-chimiques du Zr sont indispensables pour une utilisation dans un réacteur nucléaire à eau sous pression.

L'ensemble pastille et gaine est appelé « crayon combustible ». Aux extrémités, des bouchons en alliage de zirconium sont soudés à la gaine. Un ressort en Inconel est placé à l'extrémité supérieure du crayon afin de comprimer et de maintenir en place les pastilles. Le volume libre constitue le plénum. Il permet de compenser les modifications structurales du combustible sous irradiation, mais également d'accueillir les gaz de fission. Le volume libre entre la gaine et les pastilles est rempli d'hélium à une pression comprise entre 15 et 30 bars. Cette surpression sert à contrebalancer la pression externe due au caloporteur (155 bars en REP).

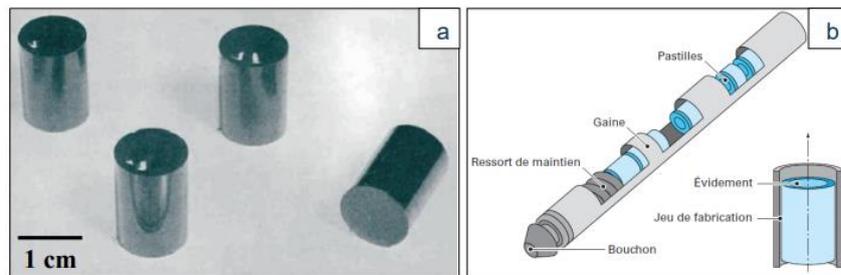


Figure 2 (a) Pastilles combustibles destinées au REP (diamètre : 8,2 mm ; hauteur : 13,5 mm) (© CEA) ; (b) Schéma d'un crayon combustible (longueur : 4 m ; diamètre : 1 cm) [Guérin, 2008]

1.2. Évolution du combustible au cours du fonctionnement nominal d'un REP

1.2.1. Fonctionnement nominal

Le fonctionnement nominal d'un REP est défini comme suit : une montée en puissance au démarrage puis le maintien à une puissance constante qui correspond à la puissance nominale. Cette puissance est définie au niveau du crayon par la puissance linéique. Cette dernière est de l'ordre de 250 W/cm. En régime nominal, la pression du caloporteur est de 155 bar, la température de l'eau à l'entrée de la cuve est de 558 K et la température de l'eau en sortie de cuve est de 593 K.

La génération de chaleur est entretenue par la réaction de fission de ^{235}U par capture d'un neutron thermique (Figure 3). Ce type de neutron possède une énergie cinétique inférieure à 0,025 eV. Les neutrons produits par fission, dits neutrons rapides, ont une énergie supérieure à 1 MeV, par conséquent, ils doivent être ralentis pour pouvoir interagir avec ^{235}U . La majeure partie du ralentissement a lieu dans le modérateur, l'eau légère, qui est également le caloporteur. La majorité des neutrons thermiques se trouve à la périphérie de la pastille ce qui induit un plus grand nombre de fissions dans cette région. La réaction de fission génère une énergie d'environ 200 MeV. La répartition de cette énergie est la suivante : 80% sont transférés aux deux produits de fission générés (environ 95 MeV pour les lourds et 65 MeV pour les légers), 30 MeV sont émis sous forme de rayonnements (β , γ et neutrons), et 10 MeV sont emportés par les neutrons rapides. De plus, ^{238}U peut également réagir avec des neutrons épithermiques par capture neutronique pour former du ^{239}Pu , préférentiellement à

la périphérie de la pastille (Figure 3), provoquant une augmentation de la concentration de matière fissile dans cette zone. La teneur en ^{239}Pu reste inférieure à celle de ^{235}U pendant la majorité de l'irradiation du combustible, mais à partir de 35 GWj/tU (environ 3 cycles en réacteur) le ^{239}Pu devient le premier atome fissile. Ce dernier possède une section efficace de fission plus importante que celle du ^{235}U . La formation de Pu à la périphérie engendre une augmentation des fissions dans cette zone et, donc, une augmentation du taux de combustion. Par conséquent, une différence de taux de combustion est observée entre la périphérie et le centre de la pastille combustible.

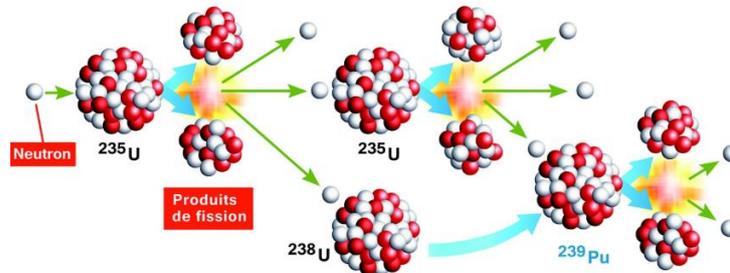


Figure 3 Schéma d'une réaction de fission de ^{235}U et capture de ^{238}U (© CEA)

1.2.2. Phénomènes présents au début de l'irradiation

La température du combustible augmente en raison des fissions qui produisent de l'énergie. En effet, l'énergie cinétique des fragments de fission se dépose dans le combustible par collisions avec les atomes du combustible provoquant ainsi une élévation de température. La température au centre de la pastille est de l'ordre de 1273 K tandis que la température à la périphérie de la pastille est de l'ordre de 800 K en raison du refroidissement par le caloporteur. Cette différence entre le centre et la périphérie de la pastille induit un fort gradient thermique radial (supérieur à 100 K/mm) qui provoque des contraintes internes dans le combustible. En effet, le centre de la pastille se dilate plus que la périphérie ce qui entraîne la déformation de la pastille et sa mise en forme de diabolos (Figure 4). Ce gradient a une forme quasi parabolique suivant le rayon [Bailly, 1996]. Il est à noter qu'un gradient thermique axial est rarement voire jamais observé à l'échelle de la pastille.

Dès la première montée en puissance, la pastille combustible se fracture radialement et axialement (Figure 4). Cette fracturation est causée par le gradient thermique qui induit des contraintes de traction circumférentielles et axiales que ne peut supporter la céramique. Oguma [Oguma, 1983] a montré que la fracturation radiale apparaissait dès les basses puissances (60 W/cm), et que le nombre de fragments augmentait avec la puissance. La propagation des fissures vers le centre de la pastille est limitée par l'état de compression de la partie centrale à haute température [Levy, 1974]. Lors du refroidissement, ces contraintes de compression disparaissent et la fracturation s'étend au centre des pastilles, donnant généralement naissance à des fragments clairement séparés.

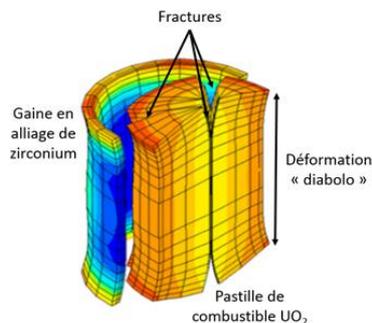


Figure 4 Fracturations et mise en diabolos de la pastille (CEA ©)

1.2.3. Phénomènes présents tout au long de l'irradiation

Lors de la réaction de fission de ^{235}U ou ^{239}Pu , la majorité de l'énergie libérée provient de la conversion en énergie thermique de l'énergie cinétique de recul des fragments de fission créés. Ces ions cèdent en effet de l'énergie à la matrice pendant leur parcours dans le matériau. Cette perte d'énergie provoque le ralentissement de la particule chargée jusqu'à son arrêt. Les fragments s'implantent ainsi dans le combustible ou la gaine, en moyenne à une distance de 5 à 10 μm de leur point d'émission.

Lors des derniers micromètres de son parcours, le fragment de fission possède une faible énergie, il peut donc provoquer des collisions élastiques avec des noyaux qui conduisent à la création de défauts. Un défaut cristallin correspond un écart à la périodicité d'une structure cristalline. Il peut être formé lors de la fabrication du combustible (par exemple une impureté) ou provoqué par l'irradiation. Les défauts peuvent être classés suivant leur étendue dans le réseau en quatre catégories : les défauts ponctuels, linéaires, surfaciques et volumiques. Les défauts ponctuels ne concernent qu'un seul site cristallographique du réseau. Les plus communs sont les lacunes (notés V pour *vacancy*), qui correspondent à des sites vacants dans le réseau, et les interstitiels (notés I), qui correspondent à des atomes en excès se situant entre les positions normales du réseau. On peut également trouver des impuretés chimiques (atomes étrangers) qui peuvent se substituer à des atomes ou s'insérer en position interstitielle dans le réseau (Figure 5).

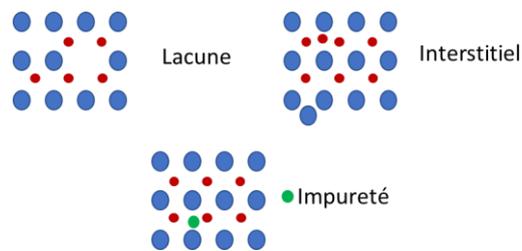


Figure 5 Représentations schématiques de différents types de défauts ponctuels

Ces défauts peuvent se regrouper pour former des agrégats ou s'associer pour former des défauts plus complexes :

- **Paire de Frenkel** : paire lacune/interstitiel ;
- **Défaut de Schottky** : association de lacunes respectant la stœchiométrie de la matrice. Dans le cas de UO_2 , ce défaut correspond à deux lacunes d'oxygène et une lacune d'uranium. Si ces lacunes sont contiguës, ce défaut est appelé défaut de Schottky « lié » noté BSD (Bound Schottky Defect). La Figure 6 présente les 3 types de BSD possibles dans le réseau UO_2 .

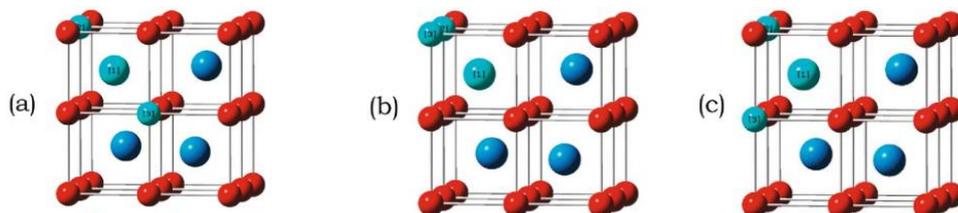


Figure 6 Représentations schématiques des défauts de Schottky liés, avec en turquoise les atomes absents formant le défaut de Schottky (a : BSD1, b : BSD2 et c : BSD3) [Dorado, 2009]

Lorsque plusieurs sites cristallographiques de la maille sont concernés, on parle alors de défauts étendus. Les défauts linéaires sont des boucles ou lignes de dislocation et correspondent à un défaut d'empilement de plans cristallographiques et/ou à une déformation plastique. Les défauts surfaciques (joints de grains) se situent à l'interface des grains d'un matériau. Enfin, les porosités, bulles et précipités sont des défauts volumiques.

Chaque fission génère deux (parfois trois) fragments de fission. La plupart des fragments de fission directement créés sont instables (demi-vies de l'ordre de quelques millisecondes à quelques heures). Afin de former des atomes stables, ils subissent des réactions et désintégrations successives. Les éléments ainsi formés sont alors appelés « produits de fission » (PF). Une forte proportion, constituée d'isotopes à vies courtes, n'est donc quasiment jamais observée lors des examens post-irradiatoires. Les autres PF participent à l'évolution chimique du combustible. La Figure 7 présente les rendements de fission pour une fission de ^{235}U par des neutrons thermiques. Un combustible irradié possède donc une chimie complexe, un grand nombre d'éléments ayant des propriétés chimiques différentes y coexistant.

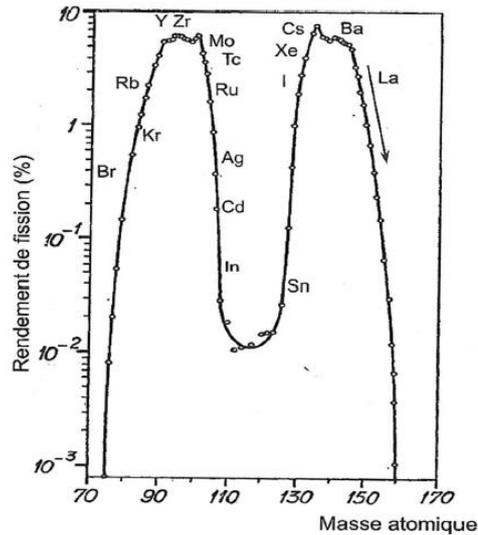
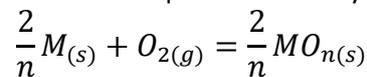


Figure 7 Distribution statistique des produits de fission pour une fission de l'uranium 235 par des neutrons thermiques (0,025 eV) [Lemaignan, 2004]

Les produits de fission sont généralement classés selon leur volatilité et leur forme chimique. Les principales catégories sont présentées ci-dessous :

- Gaz de fission et autres produits de fissions volatils : Kr, Xe, Br, I, Cs et Te ;
- Produits de fission formant des précipités métalliques : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb et Te ;
- Produits de fission formant des précipités oxydes : Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo et Te ;
- Produits de fission dissous dans la matrice fluorine : Sr, Zr, Nb et Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm.

Tous les éléments produits lors des fissions n'ont pas la même affinité avec l'oxygène. Si l'on considère un équilibre entre un élément métallique M et son oxyde MO_n selon :



On a :

hors équilibre : $\Delta_r G = \sum_i \gamma_i \mu_i$

à l'équilibre : $\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^0 + RT \ln K$ avec $K = \frac{p^0}{p_{\text{O}_2}}$,

et donc $\frac{2}{n} \mu_M + \mu_{\text{O}_2} = \frac{2}{n} \mu_{\text{MO}_n}$

avec le potentiel oxygène $\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^0 + RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}$

Ainsi : $\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} = e^{\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$ ou bien $\Delta_r G^0 = RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} = \mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{O}_2}^0$

- avec μ : potentiel chimique ;
 $\Delta_r G$: enthalpie libre de la réaction ;
 γ_i : coefficient stœchiométrique ;

Chapitre 1 : Contexte et état de l'art

R : constante des gaz parfaits ;
T : température ;
K : constante d'équilibre ;
X° : grandeur à l'état standard (25°C, 1 bar).

Ainsi, la coexistence d'un métal et de son oxyde fixe la pression partielle d'oxygène. Ceci peut se généraliser à des équilibres entre oxydes (dans lesquels le métal M est présent sous deux degrés d'oxydation différents) du type M_uO_v/M_xO_y . La distribution de l'oxygène dans le combustible, et par conséquent la pression partielle en oxygène pO_2 , est un paramètre important à considérer notamment pour le comportement des produits de fission.

Avec la formation des PF, la stœchiométrie du dioxyde d'uranium évolue. En effet, les produits de fission créés ne s'associent pas tous avec les deux atomes d'oxygène libérés par chaque fission : la plupart d'entre eux possède un degré d'oxydation +3, i.e. inférieur à celui de l'uranium dans UO_2 , ou forment des phases métalliques (ou alliages). Par exemple, la substitution de 2 U^{4+} par 2 PF trivalents entraîne la création d'une lacune d'oxygène dans le réseau de fluorine, et donc une diminution du rapport O/M (avec M = nombre d'atomes de métal dans UO_2 , i.e. $U + PF$ dissous + Produits d'Activation). Ainsi, Walker [Walker 2005] a estimé, à partir de mesures et de calculs d'équilibre et de conservation des espèces, que le rapport O/M d'un combustible irradié devait être nettement inférieur à 2, notamment à la périphérie de la pastille. Toutefois, plus récemment, d'autres analyses et interprétations de données expérimentales ont montré que la fission devait être plutôt oxydante et que la stœchiométrie évoluait vers UO_{2+x} avec le taux de combustion [Spino, 2008]. Des calculs thermochimiques encore plus récents [Besmann, 2016], avec notamment la prise en compte explicite des concentrations de lacunes et d'interstitiels, sont venus confirmer une légère hyper-stœchiométrie du combustible irradié. Toutefois, il est à noter que la définition de la stœchiométrie d'un combustible irradié et de l'évolution du rapport O/M avec le taux de combustion demeure encore une question ouverte. Par conséquent, d'un point de vue thermochimique, il vaut mieux raisonner en terme d'évolution de pO_2 plutôt qu'en écart à la stœchiométrie.

Les gaz rares (ou inertes) ont 15 % de chance de se former à la suite d'une fission d' ^{235}U . Ces gaz sont insolubles dans UO_2 et de plus ils ne réagissent avec aucun élément. Lors de leur implantation dans le réseau d' UO_2 , ils vont se placer dans les défauts. La combinaison entre le flux de lacunes et la production de gaz rare permet la formation de bulles¹ qui provoque le gonflement du combustible. Le nombre de ces bulles augmente avec l'augmentation du taux de combustion. Les bulles formées peuvent être de deux types : intragranulaires et intergranulaires. Les bulles intragranulaires sont de petites tailles et mobiles, contrairement aux bulles intergranulaires. Ces dernières peuvent absorber des bulles intragranulaires [Veshchunov, 2008]. De nombreuses bulles intragranulaires et intergranulaires sont observées au centre de la pastille. Pour un combustible irradié à 45 GWj/tU, les bulles intragranulaires ont une taille moyenne de 10 nm en périphérie et de 100 nm au centre [Bailly, 1996]. La croissance de ces bulles intergranulaires peut conduire à leur interconnexion pouvant entraîner la formation de canaux au niveau des joints de grains. Ces canaux peuvent déboucher vers les volumes libres du crayon et donc entraîner l'évacuation des gaz rares.

D'autres PF volatils peuvent être libérés tels que le tellure, le césium et l'iode ([Lewis, 2012], [Kleykamp, 1993]). Leurs relâchements peuvent survenir à fort taux de combustion ou lors d'une forte augmentation de température au centre de la pastille. En général, en fonctionnement normal le relâchement de ces PF est faible (taux de sortie global de l'ordre de quelques % [Lemaignan, 2004]).

¹ Le dioxyde d'uranium possède différents types de cavités en fonction de leurs origines et en fonction de leurs positions intra ou inter granulaire. Ces cavités formées au cours de la fabrication sont appelées porosités tandis que celles formées dans le combustible au cours du fonctionnement du réacteur sont appelées bulles.

1.2.4. Comportement de la gaine

Au cours du fonctionnement d'un REP, la gaine est endommagée par son environnement, comme l'eau sous pression ou le flux intense de neutrons. Il faut donc garantir que ses propriétés restent suffisantes pour assurer l'intégrité de la première barrière.

Avec le taux de combustion, l'espace, initialement libre, entre la pastille et la gaine (ou jeu pastille-gaine) se ferme peu à peu. En effet, au sein de la cuve d'un REP, la gaine est à la fois soumise sur sa face externe à la pression du caloporteur et sur sa face interne à la pression des pastilles qui subissent un gonflement et des fracturations avec relocalisation des fragments. Sous l'effet de cette différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du crayon, le fluage de la gaine est observé provoquant une diminution de son diamètre et la fermeture du jeu pastille – gaine (Figure 8). La fermeture totale de ce jeu conduit à la mise en contact de la gaine avec la surface de la pastille : c'est le phénomène d'Interaction Pastille Gaine (IPG). Dans le cas d'un crayon gainé en Zy - 4 la fermeture a lieu pour un taux de combustion de 15 à 20 GWj/tU [Bailly, 1996] et dans le cas d'un crayon gainé M5 pour un taux de combustion de l'ordre de 30 GWj/tU. L'IPG est un phénomène important à considérer, car il peut remettre en question l'intégrité de la première barrière et le confinement des PF. Cette interaction a des conséquences multiples que ce soit pour le combustible ou pour la gaine. La fermeture du jeu pastille-gaine entraîne non seulement de meilleurs échanges thermiques mais aussi une augmentation des contraintes (tangentiels et axiaux) de traction dans la gaine (< 100 MPa) ainsi qu'une interaction chimique facilitée entre l' UO_2 et la gaine. La forme de diabolo de la pastille applique des contraintes locales plus importantes au niveau des inter-pastilles qui se traduisent par la formation de plis appelés plis primaires. Ces deux derniers phénomènes peuvent favoriser la corrosion sous contrainte (CSC) si la température du combustible augmente.

Une évolution des propriétés mécaniques, comme un durcissement et une amorphisation des précipités, mais également une évolution de l'épaisseur de la couche de corrosion externe sont observées sous irradiation. La formation d'une couche de zircon ZrO_2 sur la face interne de la gaine est également observée. Il a été constaté que la croissance de cette couche de zircon en face interne de la gaine débute lors de la fermeture totale du jeu pastille-gaine (vers 20 GWj/tU) et peut atteindre une dizaine de micromètres au bout de 5 cycles en réacteur. Par conséquent, sa formation est facilitée lorsque la pastille rentre en contact avec la gaine.

Cette couche d'oxydation a par exemple été mise en évidence sur un crayon irradié en réacteur à une puissance linéique de 230 W/cm jusqu'à un taux de combustion de 28 GWj/tU [Cubicciotti, 1978 a]. Cette couche protectrice de zircon peut colmater les fissures causées par la corrosion sous contrainte assistée par l'iode (CSC-I) (voir la partie 4).

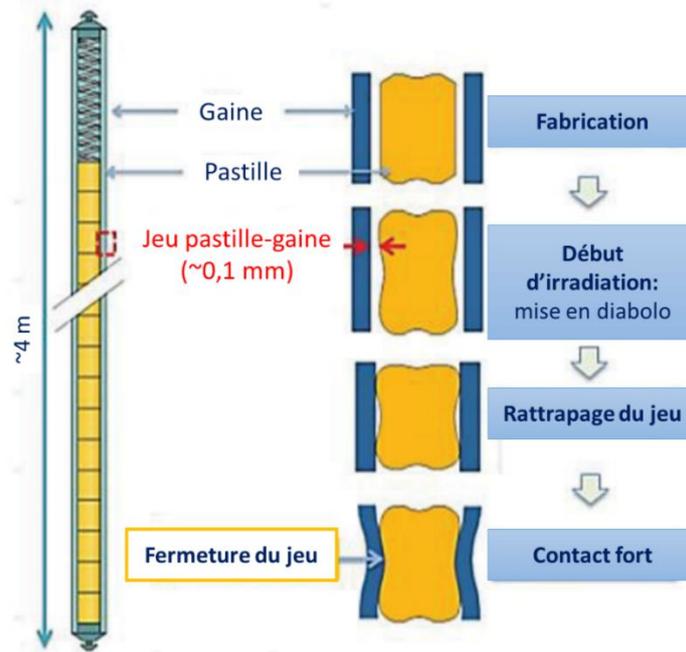


Figure 8 Réduction du jeu entre pastille et gaine pendant l'irradiation en régime nominal [Saikouk, 2018]

1.3. Comportement du combustible en rampe de puissance d'un REP

1.3.1. Définition d'une rampe de puissance en situation normale

La consommation d'électricité varie en fonction du moment de la journée, mais également en fonction de la saison. Par conséquent, il est nécessaire de disposer d'outils permettant une flexibilité de la production d'électricité. Des prévisions de consommation journalière sont faites en prenant en compte plusieurs paramètres : la météo, l'heure, le jour, le mois... Ces prévisions sont ensuite déclinées en programme de production pour chaque centrale. Un REP, par sa manœuvrabilité, est capable d'ajuster rapidement sa production afin de répondre à la demande du réseau français en temps réel. Pour réaliser ce suivi, la puissance est augmentée (ou diminuée) en suivant des transitoires de puissance.

Le respect de la sûreté du fonctionnement d'un REP est primordial que ce soit en situation normale, incidentelle ou accidentelle. Tout d'abord, il est impératif d'assurer le confinement des PF et le refroidissement du cœur. À ces exigences sont associés les phénomènes physiques limitants qui imposent des critères de sûreté. Ces critères sont établis à l'aide d'expérimentations ou de simulations pour déterminer les marges.

Les situations limitantes identifiées pour **l'interaction pastille-gaine associée à la corrosion sous contrainte (IPG/CSC)** sont : (i) le FPPI (fonctionnement prolongé à puissance intermédiaire, notamment lié aux exigences de manœuvrabilité, dans le contexte du recours au mix énergétique ou d'aléas matériel, et qui tend à provoquer un déconditionnement du combustible défavorable vis-à-vis de l'IPG-CSC), et (ii) les transitoires incidentels de classe 2 (probabilité d'occurrence comprise entre 1 et 10^{-2} par réacteur et par an) susceptibles d'intervenir lors du palier bas, ou après retour à puissance nominale, et liés à un événement de sûreté qui engendre un transitoire de puissance linéique.

Les tests réalisés en boucle d'irradiation (en réacteur expérimental) permettent une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans les REP. Une rampe de puissance dans ce type de

boucle se décompose en plusieurs étapes. Tout d'abord, un palier de conditionnement à puissance linéique constante est réalisé afin d'être dans les conditions de concentrations de produits de fission représentatives d'un taux de combustion donné et des champs thermomécaniques en REP, puis un transitoire de puissance est appliqué (100 W/cm/min). Ensuite le crayon est maintenu (ou non) à une puissance linéique élevée, avant un retour à puissance nulle (Figure 9).

Le comportement des crayons combustibles lors de transitoires à haute puissance typiques d'un transitoire de classe 2 a pu être largement étudié au travers de programmes expérimentaux en réacteurs de recherche.

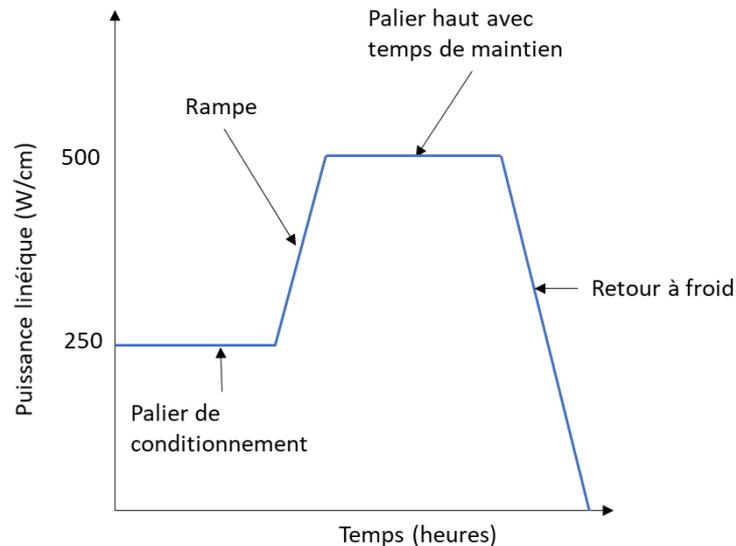


Figure 9 Représentation schématique d'une rampe de puissance [Davies, 1999] en boucle d'irradiation

1.3.2. Comportement de la pastille en rampe de puissance

L'évolution de la puissance du réacteur conduit à modifier le profil de température dans le combustible. Cette évolution provoque une augmentation de la température au centre de la pastille, qui est amplifiée par la faible conductivité thermique de l' UO_2 , tandis que la température à la périphérie augmente peu grâce au refroidissement par le caloporteur. Cette augmentation de température accroît les phénomènes observés en base. Lors d'un transitoire de puissance incidentel de classe 2, le jeu pastille – gaine peut être initialement fermé, ce qui favorise l'augmentation des contraintes de cisaillement à l'interface, et la haute température au centre (jusqu'à 2000°C) favorise le fluage de la céramique. L'interaction pastille – gaine est exacerbée, et de fortes contraintes se développent dans la gaine (avec une possible déformation plastique et/ou viscoplastique).

De nombreux changements au niveau du combustible et de la gaine sont ainsi observés :

- accentuation de la mise en diabolo de la pastille (avec le niveau de puissance) et avec le temps comblement des évidements (fluage, relaxation des contraintes) ;
- déformations supplémentaires de la gaine : apparition de plis sur la gaine au niveau des inter-pastilles et du plan médian-pastille (gonflement de la pastille dû au gaz, surtout à haut taux de combustion et haute puissance) ;
- apparition de nouvelles fissures périphériques ainsi que la fermeture des fissures radiales au plan médian pastille et comblement des fissures au centre (régime viscoplastique).

Ces modifications de la pastille et de la gaine dépendent également d'autres paramètres tels que : l'historique d'irradiation, les matériaux utilisés et la géométrie de la pastille.

L'accentuation de la mise en diabolo de la pastille provoque l'accroissement de plis dans la gaine au niveau des inter-pastilles. Les contraintes que la pastille applique à la gaine s'intensifient au cours de la rampe notamment au niveau du « point triple » (à l'inter-pastille, en face de fissures débouchantes dans la pastille) puis diminuent doucement lorsque le palier haut est atteint. Ce point correspond à la zone où la rupture de la gaine survient en rampe de puissance.

Les transitoires de puissance accentuent à la fois les phénomènes observés sur la pastille et la gaine en fonctionnement nominal, mais modifient également le comportement des PF. En effet, un gonflement de la pastille combustible est observé, causé par l'accumulation de gaz dans les bulles. De plus, avec l'augmentation de la température dans la pastille, certains PF peuvent être libérés dans les volumes libres.

1.3.3. Comportement des produits de fission en rampe de puissance

1.3.3.1. Mécanismes de relâchement des PF

La connaissance du taux et des mécanismes de relâchement des produits de fission dans le combustible est primordiale pour prédire les conséquences possibles lors d'un incident ou d'un accident. En fonctionnement nominal, le relâchement est très faible. Lors d'une rampe de puissance, la température augmente permettant la diffusion des produits de fission dans le combustible et pouvant entraîner leur libération dans le jeu pastille-gaine et le plénum.

Deux classes de mécanismes permettent de décrire le relâchement de produits de fission :

- Les **mécanismes** nécessitant une **fracturation de la céramique nucléaire** : mis en évidence lors de transitoires de puissance accidentels tel que l'APRP ;
- Les **mécanismes** nécessitant une **diffusion**, dans le volume du combustible solide, des espèces gazeuses soit sous forme atomique soit sous forme de bulles (mécanisme développé ci-dessous) : la cinétique de relâchement des gaz est reliée au mécanisme de migration intragranulaire et intergranulaire.

Les gaz de fission et les produits de fissions volatils peuvent diffuser et s'accumuler aux joints de grains formant des bulles intergranulaires (Figure 10). Trois types de diffusions sont majoritaires en fonction de la température :

- **Diffusion athermique** ($T < 1000^{\circ}\text{C}$) : liée aux mouvements des atomes dans les pointes de fission et qui dépend de la fission [Matzke, 1980] ;
- **Diffusion mixte** ($1000^{\circ}\text{C} < T < 1400^{\circ}\text{C}$) : dépend à la fois de la fission et de la température [Turnbull, 1982]. Les lacunes, créées sous irradiation, jouent un rôle important dans la diffusion. Leur migration est activée par la température ;
- **Diffusion thermique** ($T > 1400^{\circ}\text{C}$) : ne dépend que de la température.

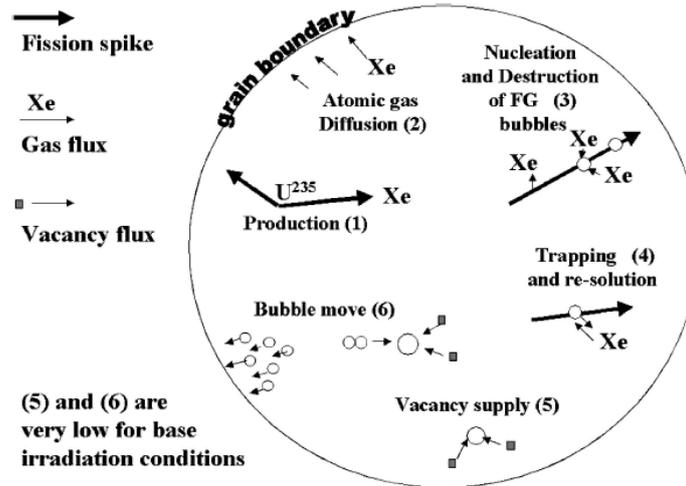


Figure 10 Représentation schématique du flux de gaz et de lacunes dans un grain [Noirot, 2006]

Les bulles intragranulaires peuvent se former et migrer jusqu'au joint de grain. Le mécanisme de migration de ces bulles dépend de la diffusion en surface [Chkuaseli, 1995], en volume [Gulden, 1967] et des mécanismes d'évaporation-condensation [Chkuaseli, 1995]. Les bulles peuvent migrer jusqu'au joint de grain sous l'effet de la température et peuvent s'interconnecter (Figure 10). Ces bulles peuvent former des chemins de percolation le long des joints de grain [Turnbull, 1978]. Lorsque ces tunnels rejoignent une fissure ou une surface libre, le gaz est relâché et peut atteindre le volume libre du crayon [Valin, 1999].

1.3.3.2. Relâchements des gaz et produits de fission volatils

Les principaux PF libérés sont les gaz rares (le xénon et le krypton), mais également le césium, le tellure et l'iode. Ces trois derniers éléments ont été détectés en face interne de la gaine [Cubiccioni, 1978 a]. En effet, ces PF peuvent migrer à travers les fissures du combustible et donc atteindre le jeu pastille-gaine. D'autres PF peuvent être relâchés en plus faible quantité, notamment le molybdène qui peut être retrouvé sous forme de trace à la surface interne de la gaine [Götzmann, 1974].

Les relâchements de PF ne sont pas uniformes dans la pastille. Cette différence est notamment causée par le gradient thermique et la variation de taux de combustion entre la périphérie (taux de combustion élevé et faible température) et le centre (taux de combustion faible et température élevée) de la pastille. La Figure 11 illustre un exemple de relâchement du Cs et du Xe en fonction de la position dans la pastille, après une rampe de puissance (conditions non précisées en référence [Van den Berghe, 2001]). Le néodyme est un produit de fission stable qui sert d'indicateur pour l'estimation du taux de combustion local et qui permet donc de remonter aux concentrations en PF attendues en fonction de la position dans la pastille (courbes Xe/Cs produit). Les concentrations calculées sont comparées aux concentrations en PF mesurées par microsonde électronique (EPMA), la différence traduisant un relâchement. Cette figure confirme que le taux de relâchement des produits de fission est donc beaucoup plus élevé au centre qu'en périphérie de pastille.

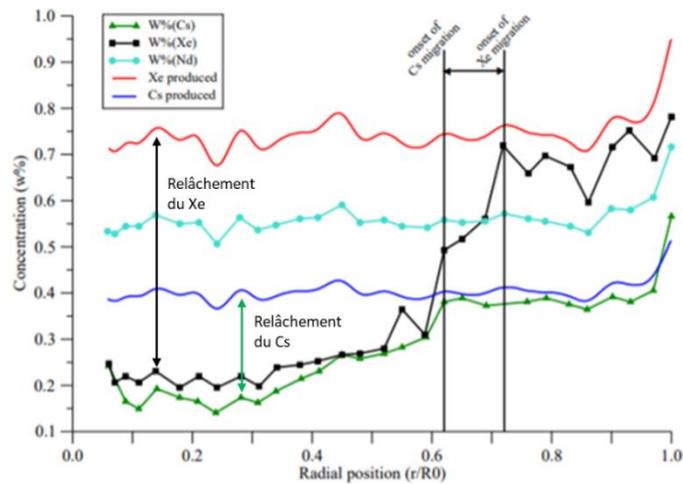


Figure 11 Distribution radiale des produits de fission Xe, Cs et Nd d'une pastille combustible REP ayant subi une rampe de puissance (r/R_0 : rayon relatif de la pastille avec R_0 le rayon de la pastille) [Van den Berghe, 2001]

Walker et *al.* ont montré que les relâchements du Cs et du Xe sont similaires pour des températures proches de 1200°C [Walker, 1996]. En dessous de 1200°C leur comportement est différent : en effet, le Cs est alors probablement sous une forme condensée, et donc moins mobile. Des mesures effectuées par spectrométrie de masse à haute température couplée à un dispositif de cellules d'effusion de Knudsen sur des échantillons prélevés au centre de pastilles de combustibles irradiés ont permis d'observer que le relâchement de Cs était retardé par rapport à ceux du Kr et du Xe [Johnson, 1988]. Cette observation peut signifier que le Cs est retenu sous forme condensée (oxyde, uranate, molybdate...) dans les échantillons. À faible puissance linéique (264 W/cm) une accumulation de Cs au centre de la pastille est observée et plus précisément dans les porosités intergranulaires et au niveau de l'évidement [Walker, 1996]. Cette observation semble montrer que le gaz s'est accumulé dans le combustible sans être relâché. Par ailleurs, Il est également indiqué que le Cs après avoir été relâché se condense au niveau des points de contact entre les pastilles pour toutes les puissances linéiques [Walker, 1996].

Des mesures en Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) de l'I, du Cs et du Te ont permis de mettre en évidence la diminution de la concentration en ces éléments au centre de la pastille (par rapport à l'estimation de leur création en fonction du taux de combustion) dans le cas d'un combustible rampé avec un temps de maintien court (1 min 30 s) et une puissance linéique de 520 W/cm (Figure 12). De plus, des dépôts de Cs, I et Te ont pu être observés sur la face interne de la gaine, ce qui confirme le relâchement de ces éléments.

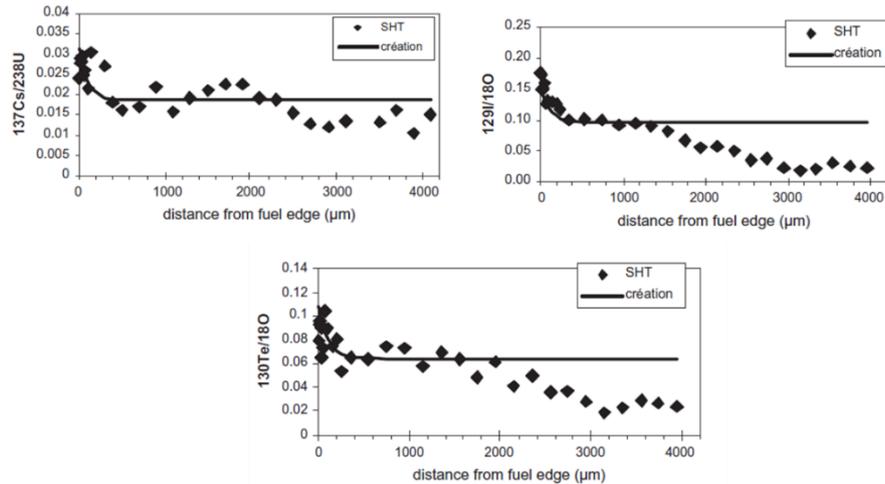


Figure 12 Profils radiaux des rapports $^{137}\text{Cs}/^{18}\text{O}$, $^{129}\text{I}/^{18}\text{O}$ et $^{130}\text{Te}/^{18}\text{O}$ mesurés au SIMS sur une rampe à temps de maintien court (SHT : Short Holding Time) à forte puissance linéique (520 W/cm). La ligne correspond à l'estimation de la création du Cs, de l'I et du Te avant la rampe de puissance et les losanges aux mesures [Desgranges, 2013]

La Figure 13 montre les mesures de relâchement des éléments Cs, I, Te et Rb réalisées également par spectrométrie de masse à haute température couplée à un dispositif de cellules d'effusion de Knudsen sur une pastille d' UO_2 ayant un taux de combustion de 102 MWj/tU (i.e. très élevé) [Hiernaut, 2008]. Le relâchement de ces produits de fission volatils est similaire à celui des gaz de fission Xe et Kr dans le cas d'un échantillon pris en périphérie de pastille. Le relâchement de ces éléments a lieu en 4 étapes (Figure 13) (entre 600-800 K ; entre 900-1000 K ; entre 1400-1500 K ; 1400-2100 K pour l'iode et 2500 K pour le césium). La plus grande partie de ces éléments est libérée lors de la dernière étape (60% pour le Cs, Rb et I et 30% pour le Te).

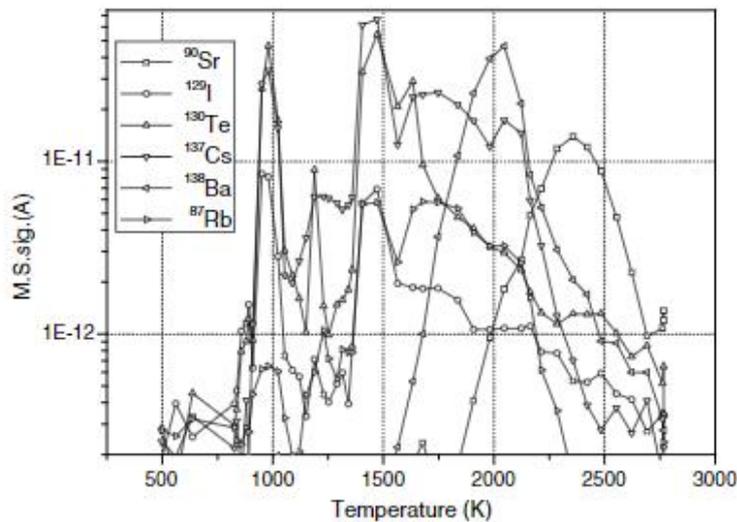


Figure 13 Mesures de relâchement des produits de fission volatils (Cs, I, Te et Rb) et des produits de fission moins volatils (Ba et Sr) d'un combustible ayant un taux de combustion de 102 GWj/tU [Hiernaut, 2008]

La Figure 14 présente les résultats de l'étude menée par Shiba [Shiba, 1975] par spectrométrie γ sur le relâchement de l'iode et du xénon d'un échantillon $\text{UO}_{2,00}$ irradié par un flux de neutron thermiques (fluence : $1 \cdot 10^{16}$ n/cm²) et refroidi pendant plusieurs jours. Deux pics sont observés dans le cas de l'iode et du xénon, un premier à une température de 430 °C et un second à 1000 °C. Les deux courbes de relâchements sont similaires, mais pour des températures supérieures à 500°C, les fractions relâchées d'iode ont tendance à dépasser celles du xénon.

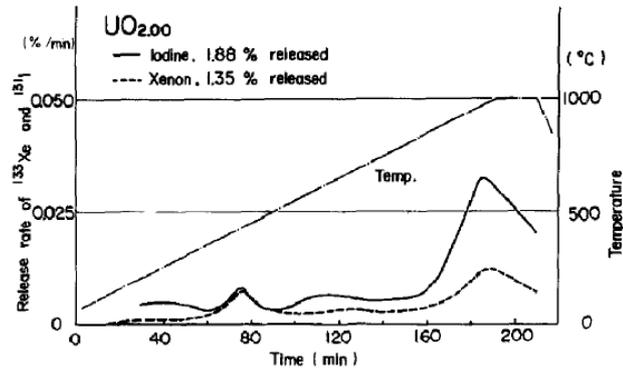


Figure 14 Courbes de relâchements de l'I et du Xe dans un échantillon d' UO_2 chauffé avec une vitesse de chauffe de $5^\circ C/min$ jusqu'à $1000^\circ C$ sous atmosphère d'He [Shiba, 1975]

Irving Johnson et Carl E. Johnson se sont intéressés aux relâchements de PF dans le cas d'un combustible « simulé » (UO_2 mélangé avec 13 éléments différents : CsI, Cs_2CO_3 , Te métallique...) [Johnson, 1988]. La spéciation des gaz a été déterminée par spectrométrie de masse. La forme $I_{(g)}$ a été observée à des températures plus basses que dans le cas de combustible irradié (1325 K contre 1535 K). Par ailleurs, le Te a été détecté sous deux formes CsTe et SnTe. La forme $CsI_{(g)}$ a été détectée contrairement au cas du combustible irradié. Cependant, il n'y a pas d'informations concernant la microstructure et la composition initiale du combustible « simulé ».

Il est à noter que la plupart des études présentées ici ne sont pas attachées à contrôler précisément la pression partielle en oxygène pO_2 . Tout comme la température, la pO_2 joue un rôle essentiel sur la spéciation des PF et, par conséquent, sur leur relâchement.

Des études menées par Mansouri et Olander [Mansouri, 1998] se sont intéressées à l'influence de l'état d'oxydation sur les relâchements de PF volatils. Ils ont montré que lorsque le rapport O/U augmente, la quantité de Te, I et Xe relâchée croît pour des traitements thermiques à 1673 K, 1773 K et 1923 K et augmente très fortement pour Mo et Ru (Figure 15). Cette volatilité accrue pour le Mo et le Ru est probablement due au fait que la volatilité de leurs espèces oxydées est plus importante que dans le cas de leur état métallique (réduit) à basse pression de vapeur. Peehs [Peehs, 1981] s'est également intéressé à l'impact de la stœchiométrie du combustible sur les relâchements de l'I et du Cs. Ces études ont été menées sur des combustibles non irradiés de rapports O/U de 2,02 et 2,10 enrichis en I et Cs par dopage et soumis à un gradient thermique. Il a ainsi montré que, pour $UO_{2,02}$, le Cs et l'I sont mobiles à des températures supérieures à 973 K. L'hypothèse est faite que ces deux éléments se déplacent sous la forme $CsI_{(g)}$. A l'inverse, pour $UO_{2,10}$, le Cs et l'I semblent se dissocier. En effet, l'I migre à des températures plus faibles (jusqu'à ~ 473 K) tandis que le Cs ne migre pas en dessous de 1200 K. Par conséquent, l'iode semble se dissocier du Cs dans un environnement oxydant. Par ailleurs, l'état d'oxydation du Mo peut influencer la volatilité de l'I. En effet, lorsque le Mo est oxydé la volatilité de l'I est plus importante [Sunder, 2003].

La diffusion est un paramètre important dans le mécanisme de relâchement des PF. Elle dépend de la température et/ou du taux de combustion du combustible. Prussin et al. [Prussin, 1988] se sont intéressés à la diffusion des produits de fission volatils pour de hautes températures (comprises entre 1600 K et 2100 K). Les coefficients de diffusion ont été déterminés à l'aide de mesures par spectrométrie γ sur des échantillons irradiés en réacteur expérimental (Berkeley Research Reactor) et traités thermiquement dans un four sous vide. La Figure 16 présente les résultats obtenus. Cette figure montre que les coefficients de diffusion apparents pour l'iode et le tellure sont plus élevés que ceux de Xe et du Cs pour toutes les températures étudiées. De plus, dans le cas de l'iode et du tellure, un changement de régime avec stabilisation voire diminution pour des températures comprises entre 1800 K et 1900 K est observé.

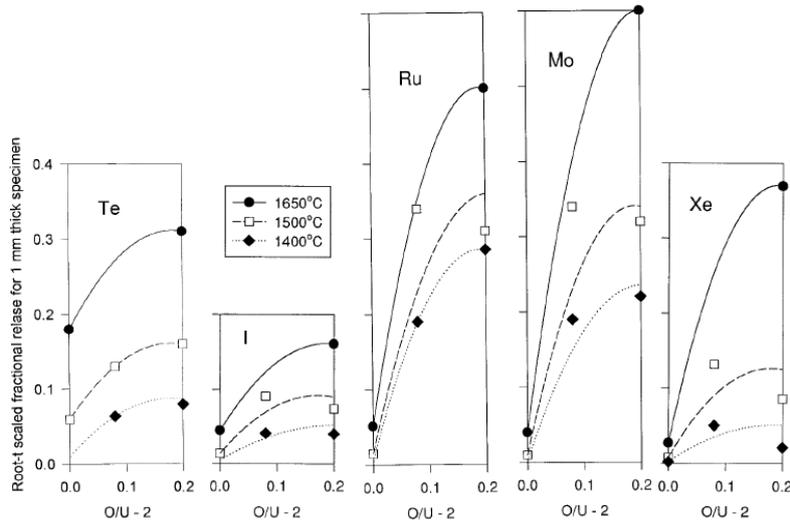


Figure 15 Evolution de la fraction relâchée de différents produits de fission lors de traitements thermiques de 10 heures sur des échantillons d'UO₂ faiblement irradiés [Mansouri, 1998]

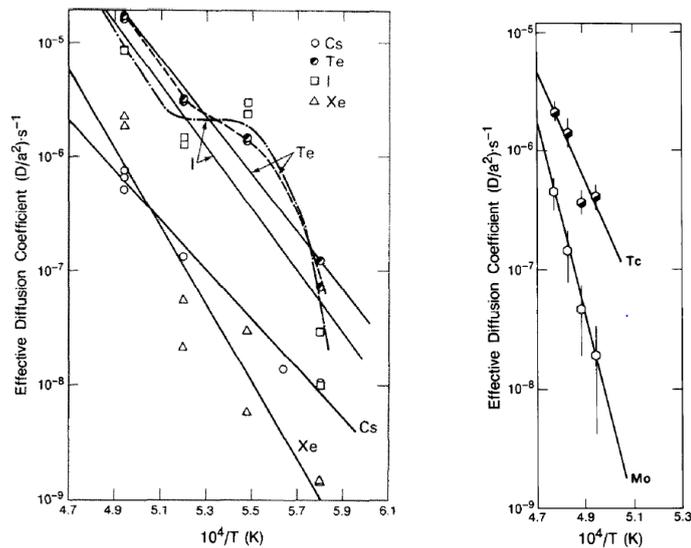


Figure 16 Coefficients de diffusion apparents des produits de fission volatils dans un combustible UO₂ irradié. Les barres d'erreurs sont très faibles (inférieures aux symboles) (à gauche). Coefficients de diffusion apparents de Tc et Mo dans un combustible UO₂ irradié (à droite) [Prussin, 1988]

Le molybdène, quant à lui, possède un coefficient de diffusion inférieur aux PF volatils dans cette gamme de températures (Figure 16). Dans cette même étude, il est montré que la fraction libérée en Mo est très inférieure à celle des produits de fission volatils.

Dans sa thèse, Baurens [Baurens, 2014 a] s'est intéressé, à travers des calculs associant thermochimie et thermomécanique, au relâchement de l'I, du Cs et du Te. Ses calculs montrent que, pour ces trois éléments, la distribution du relâchement évolue de la même manière pendant une rampe qui atteint une puissance linéique importante (520 W/cm), maintenue pendant un temps court d'1min30 (Figure 17) :

- les relâchements sont maximaux à l'inter-pastille, au centre, dès le début du transitoire de puissance ;
- les relâchements augmentent au niveau du plan médian de la pastille entre la fin du transitoire et la fin du refroidissement, mais en gardant une valeur maximale à l'inter-pastille.

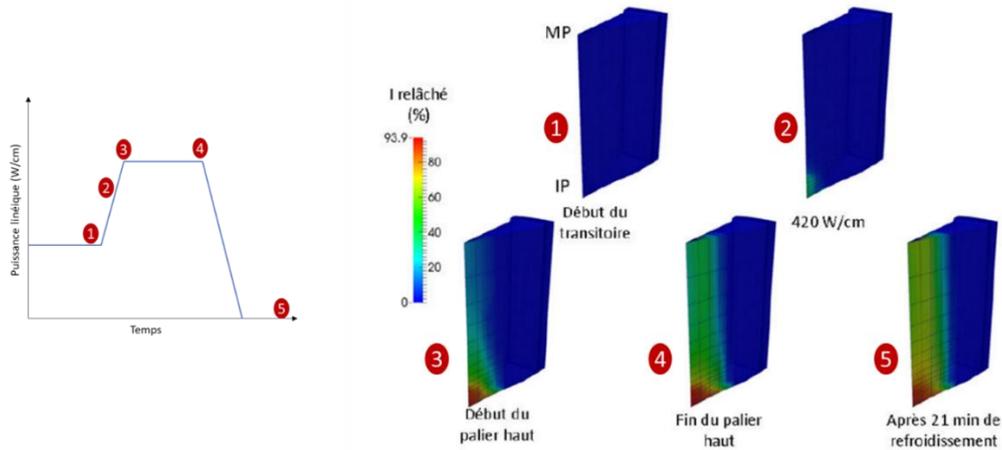


Figure 17 Evolution calculée en 3D de la fraction d'I relâchée pendant la rampe de puissance TMC (rampe de puissance à forte puissance linéique et à temps de maintien court). Pour des raisons de symétrie, seule une partie de la pastille est simulée (IP = Inter Pastille, MP = Médian Pastille) [Baurens, 2014 a].

2. La corrosion sous contrainte assistée par l'iode (CSC-I)

2.1. Phénoménologie

Un phénomène important à considérer lors du fonctionnement d'un réacteur à eau est la fissuration de la gaine qui peut être une conséquence de l'interaction pastille gaine. Le mécanisme de fissuration de la gaine résulte des effets synergiques entre un matériau, une température élevée, un environnement corrosif et un effort mécanique modeste. Ce processus est appelé Corrosion Sous Contrainte (CSC), et peut conduire à la rupture de la gaine et donc remettre en question l'intégrité de la première barrière (Figure 18).

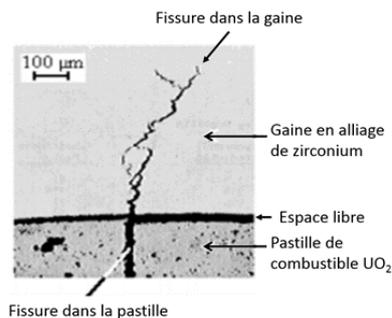


Figure 18 Illustration représentant une fissure dans la gaine causée par CSC-I [Brochard, 2001]

Les premières ruptures de gaine par CSC ont été observées, en 1963, après des tests dans le réacteur de recherche de General Electric de type REP à Vallecitos en Californie. Dans les années 70-80, de nombreuses ruptures par CSC ont été rapportées. Des solutions ont été développées afin de limiter ce phénomène : modifier les procédures d'opération des réacteurs, changer la fabrication de la gaine, ajouter une couche protectrice sur la face interne de la gaine... Cependant, ces solutions engendraient des limitations telles que la diminution de puissance maximale du réacteur. Un intérêt particulier est désormais porté sur une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la CSC afin de trouver des « remèdes » plus adaptés et permettant l'amélioration des performances.

L'environnement corrosif produit dans le jeu pastille-gaine est lié à la présence de certains PF, et dépend donc de l'historique d'irradiation, de la température, des mécanismes de transport des PF et de la chimie du combustible. Le Xe et le Kr sont les gaz de fission majoritaires, mais ils sont inertes chimiquement. D'autres espèces telles que l'iode et le césium sont volatiles et stables en phase gaz et peuvent, par conséquent, se retrouver dans le jeu pastille-gaine. L'iode a été identifié comme étant l'élément principalement responsable de l'apparition des fissures de CSC observées dans la gaine [Cox, 1990 a]. Il a en effet été observé par Cox et *al.* [Cox, 1981] que les faciès des fissures apparues au cours des tests de CSC réalisés en laboratoire dans un environnement iodé correspondent à celles observées en réacteur : en particulier, les fissures qui se développent dans un environnement à base de Cs et de Cd traduisent un mécanisme de fissuration transgranulaire, avec déchirure ductile, or les fissures de CSC observées sur des crayons irradiés montrent à la fois un mécanisme transgranulaire et un mécanisme intergranulaire, ces deux mécanismes étant observés dans un environnement iodé. De plus, des dépôts de ZrI_x ont pu être détectés à proximité de fissures de CSC ([Rosenbaum, 1966], [Davies, 1977] et [Edsinger, 2001]). Des questions se sont toutefois posées concernant la possible association de l'iode avec d'autres PF, notamment le Cs et le Cd, comme un facteur de CSC. Actuellement, on considère que l'iode est le premier responsable de la CSC, mais il n'est pas exclu que le Cs et/ou le Cd puisse également y contribuer dans une moindre mesure [Piro, 2017].

Le phénomène de CSC peut être décrit par la succession des étapes suivantes (Figure 19) :

- une **période d'incubation** du produit agressif sur la surface du Zircaloy (établissement des conditions chimiques de l'attaque) et **rupture** de la couche de **zircône** en face interne de la gaine ;
- une phase d'amorçage ;
- **un développement de la fissure** de manière intergranulaire (attaque du Zircaloy le long des joints de grains) ;
- une **phase de propagation transgranulaire** de la fissure (présence de plans de clivage avec des cannelures (ou « flutings »)) ;
- **rupture par déchirure ductile du reste du ligament** (présence de cupules caractéristiques sur les faciès de rupture).

Une autre description de la CSC est également utilisée par Cox [Cox, 1990 a], avec une phénoménologie en trois étapes : (i) étape d'amorçage (qui englobe les deux premières étapes ci-dessus), (ii) développement intergranulaire, (iii) étape de propagation transgranulaire suivie de la rupture.

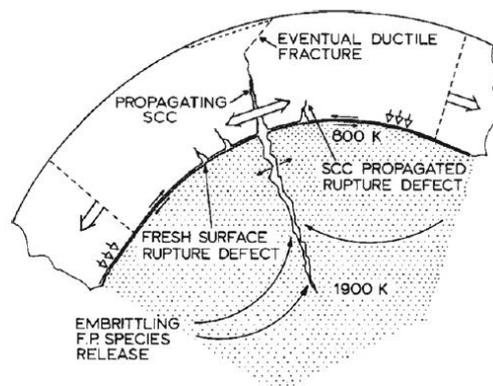


Figure 19 Représentation schématique des mécanismes entrant en jeu dans la CSC-I [Roberts, 1981]

2.2. Mécanisme de la CSC-I

La CSC-I est un phénomène complexe qui met en jeu différents paramètres chimiques et mécaniques ainsi que des paramètres associés aux matériaux.

Lors d'une rampe de puissance, les contraintes dans la gaine s'amplifient fortement, en particulier au niveau des inter-pastilles. Par ailleurs, la température au centre de la pastille augmente, entraînant ainsi des relâchements de produits de fission, dont l'iode, qui peuvent migrer à travers les fissures du combustible jusqu'à atteindre la gaine.

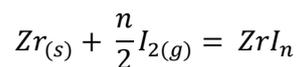
Le mécanisme de rupture par CSC-I est déterminé par deux processus :

- déformation plastique de la gaine due au fluage principalement pendant la phase de formation de la fissure (phase d'incubation) ;
- propagation de la fissure liée à la vitesse de transport du gaz iodé, de la température et de la capacité de l'iode à s'adsorber au fond de la fissure.

Ces deux processus sont dépendants de la température et de la déformation locale à proximité du fond de la fissure. Les contraintes que subit la gaine provoquent la fissuration de la couche de zircone permettant ainsi le passage de l'iode. De plus, elles favorisent l'ouverture de la fissure une fois que celle-ci a été amorcée.

Différents mécanismes ont été proposés afin d'expliquer l'environnement corrosif provoqué par l'iode. Il a été envisagé que l'iode était transporté jusqu'au jeu ou à l'interface pastille – gaine sous la forme stable d'iodure de césium CsI, et que celle-ci se décomposait ensuite par radiolyse, libérant ainsi de l'iode agressif pouvant réagir avec le Zr de la gaine [Cox, 1990 a]. Wood [Wood, 1972] propose ensuite un mécanisme d'adsorption de l'iode à la surface de la gaine provoquant une diminution de l'énergie de surface et une fragilisation des liaisons Zr-Zr. Cox et Haddad [Cox, 1986] suggèrent quant à eux que l'espèce adsorbée soit un iodure de zirconium : $ZrI_{4(g)}$ se formerait avant de s'adsorber à la surface du Zircaloy.

Un mécanisme de type Van Arkel et Boer a été proposé pour expliquer la propagation de fissure (Figure 20). Ce mécanisme considère que l'iode gazeux peut réagir avec le zirconium suivant la réaction ci-dessous pour former des composés de type ZrI_n (avec n compris entre 1 et 4) [Riglet-Martial, 2016].



Dans un premier temps, il a été suggéré que $ZrI_{2(g)}$ était le composé majoritaire qui se formait, mais d'autres études ont montré que c'est $ZrI_{4(g)}$ qui est le composé le plus actif. La formation de $ZrI_{4(g)}$ passe par la formation de composés intermédiaires tels que $ZrI_{2(s)}$ et $ZrI_{3(s)}$. L'iode et le zirconium réagissent dès 340°C pour former du $ZrI_{4(g)}$ [Sidky, 1998]. L'iodure de zirconium va ensuite migrer suivant le gradient de température. Le Zr possède une grande affinité avec l'oxygène, il réagit donc avec ce dernier pour former du $ZrO_{2(s)}$ et ainsi libérer de l'iode en phase gaz qui va pouvoir ensuite réagir de nouveau avec du Zr (mécanisme autoentretenu).

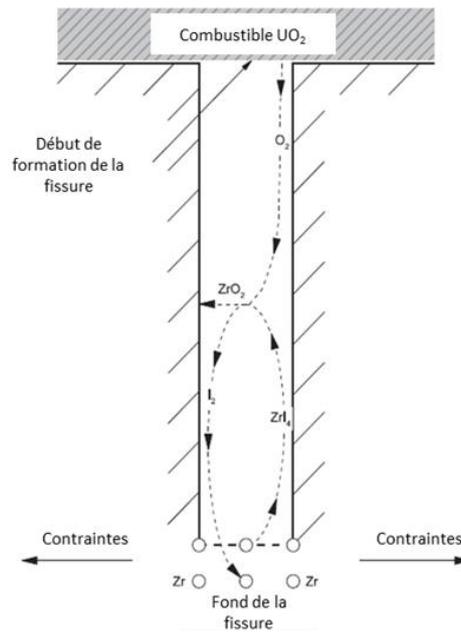


Figure 20 Représentation schématique du mécanisme de Van Arkel et Boer appliqué à la CSC-I [Piro, 2017]

2.3. Influence de différents paramètres sur la CSC-I

De nombreux paramètres interviennent dans la CSC-I tels que :

- la **puissance linéique** : une augmentation de la puissance linéique entraîne des déformations de la pastille et affecte la température du combustible. Ces changements engendrent à la fois les modifications du comportement des matériaux, mais aussi de la réactivité des espèces chimiques ;
- le **taux de combustion** : une augmentation du taux de combustion peut conduire à la fermeture du jeu pastille-gaine ce qui entraîne une interaction renforcée entre la gaine et le combustible et a pour conséquence d'augmenter les contraintes dans la gaine ;
- la **zircone** : l'épaisseur de la couche de zircone interne augmente, a priori, avec le taux de combustion, améliorant la protection du métal contre la corrosion par les produits de fission corrosifs ;
- les **paramètres mécaniques** : le niveau de sollicitation de la gaine détermine fortement l'amorçage et la propagation des fissures de CSC-I ;
- la **pression partielle et la forme chimique de l'iode** dans le jeu pastille-gaine : paramètre développé dans cette partie ;
- d'autres paramètres : la microstructure, la composition, les dégâts d'irradiation du zircaloy.

Comme exposé précédemment, un paramètre important dans la CSC-I est l'iode. La présence d'iode dans le jeu pastille-gaine peut créer un environnement corrosif pour la gaine entraînant la fissuration de cette dernière. L'influence de ce paramètre est davantage détaillée.

- **La forme chimique**

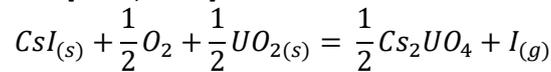
La forme chimique de l'iode détermine sa corrosivité vis-à-vis de la gaine en alliage de zirconium : elle dépend de la température et, en présence d'oxygène elle dépend également de la pression partielle en oxygène (pO_2). Différentes formes chimiques de l'iode sont étudiées comme $CSl_{(g)}$, $TeI_{x(g)}$

et $I_{x(g)}$ (avec $x=1, 2...$) dans le cas de la CSC-I. Ci-dessous des exemples de formes chimiques de l'iode, de la plus corrosive (gauche) à la moins corrosive (droite) sont présentés [Cox, 1990 b] :



Ces espèces ont été classées en fonction de la rapidité avec laquelle elles conduisent à la rupture de gaine par CSC dans le Zr.

Pendant longtemps, l'iodure de césium a été considéré comme étant le seul composé porteur d'iode dans le combustible. En effet, l'iode et le césium réagissent très rapidement pour former ce composé ionique très stable. Il a été notamment retrouvé à la surface interne de la gaine de combustibles rampés [Cubicciotti, 1978 b]. Cependant, Shann et Olander [Shann, 1983] ont montré à l'aide de tests mécaniques que CsI ne peut pas provoquer des fissures par CSC-I. La réaction de cette forme chimique avec le zirconium n'est pas favorable d'un point de vue thermodynamique. Des mécanismes ont donc été proposés afin d'expliquer la libération de l'iode. L'un d'entre eux propose la décomposition de CsI et la formation d'oxydes de césium et d'autres composés plus complexes à haute pression partielle en oxygène [Hofman, 1981]. Par exemple une des réactions proposées pour générer de l'iode avec CsI est la suivante [Kohli, 1981] :



Aucune information n'est donnée concernant les conditions d'équilibre, mais un calcul d'équilibre a permis de déterminer une pression partielle d'iode de 10^{-21} atm à 600 K, pour un potentiel d'oxygène de - 460 kJ/mol O_2 . Il faut toutefois signaler que le composé Cs_2UO_4 n'a jamais été observé dans un combustible REP. Un mécanisme radio-induit a également été proposé pour expliquer la dissociation de CsI [Konashi, 1997]. Ce mécanisme met en avant que $CsI_{(g)}$ est soumis à un flux de particules de basses énergies important pouvant provoquer sa décomposition en Cs et I élémentaires.

D'après des calculs thermodynamiques [Baurens, 2014 a], dans un combustible stœchiométrique, la forme chimique la plus stable et la plus corrosive lorsque la pression partielle en Cs est très faible est TeI_2 . Ce composé peut apparaître dès 1273 K en concentration suffisante pour provoquer la rupture (relâchement maximal de l'ordre de 10^{-5} mol/mol d' UO_2). A partir de 1900 K, TeI_2 réagit avec Cs_2MoO_4 et forme du CsI. La Figure 21 présente les résultats expérimentaux obtenus au SIMS sur un combustible irradié ayant subi une irradiation en base puis un transitoire de puissance avec un temps de maintien court (1min30). Ces clichés mettent en évidence une co-localisation de l'iode et du tellure en périphérie de pastille, ce qui semble montrer que l'I et le Te se seraient associés pour former un composé de type TeI_x (avec $x=1, 2...$). Ces composés TeI_x possèdent une stabilité intermédiaire entre l'iode et l'iodure de césium [Desgranges, 2013] et, de plus, ils sont très réactifs avec le zirconium [Baurens, 2014 a]. Le composé TeI_4 se décompose en Te, I_2 et TeI_2 vers 300°C et peut réagir avec le Zircaloy à une température proche de 500°C et préférentiellement au niveau des joints de grains [Hofmann, 1981].

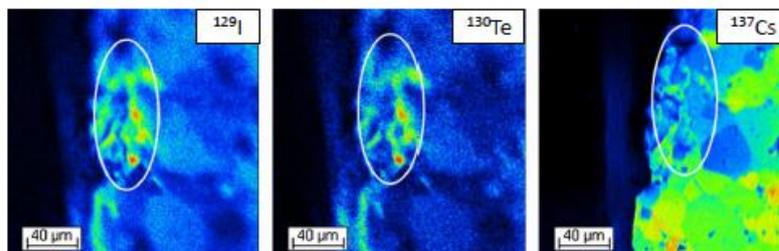


Figure 21 Images SIMS montrant la localisation d' ^{129}I , ^{130}Te et ^{137}Cs en périphérie d'un combustible stœchiométrique ayant subi une irradiation en base puis un transitoire de puissance avec un temps de maintien court (1min30) [Desgranges, 2013]

Une étude de thermochimie récente menée au CEA [Baurens, 2014 b] a montré que le système modèle pour étudier la CSC- I est le système Cs-I-Te-Mo-U-O. En effet, comme nous venons de le voir, après une rampe de puissance, du césium, de l'iode et du tellure sont observés en périphérie de la

pastille [Desgranges, 2013]. L'iode présente une forte affinité chimique avec le césium et le tellure. Le molybdène, quant à lui, est un produit de fission abondant qui est susceptible de former des composés avec le césium, notamment en présence d'oxygène [Baurens, 2014 a]. Par conséquent, sa présence affecte les équilibres chimiques impliquant le césium, donc également ceux impliquant l'iode.

À titre d'exemple, la Figure 22 présente les résultats obtenus pour des tests de fluage sur des tubes de Zircaloy-4 non irradiés remplis par l' UO_{2+x} et des simulants de PF, chauffés à 700°C. Dans le cas d'un combustible vierge contenant du CsI et du Mo, la pression partielle en I augmente provoquant la rupture par CSC-I à plus faible déformation qu'en présence de CsI seul. En effet, en présence de Mo, le CsI se décompose pour former du Cs_2MoO_4 (stable en conditions oxydantes, $\Delta G_{O_2} > -400$ kJ/mol O_2), libérant ainsi l'iode corrosif [Hofmann, 1983].

Enfin, la Figure 23 présente la spéciation des gaz de fission corrosifs en fonction de la pression partielle en oxygène pour une température de 1500 °C (i.e. condition mi-rayon d'une pastille en rampe de puissance) et pour un taux de combustion de 30 GWj/tU. Ce diagramme a été obtenu par calculs thermodynamiques [Riglet-Martial, 2014]. Il montre que la spéciation des produits de fission césium, iode et tellure dépend fortement de la pression partielle en oxygène (p_{O_2}). En effet, on peut, par exemple, observer :

- $\Delta G_{O_2} < -450$ kJ/mol O_2 : $Cs_{(g)}$, $Cs_{2(g)}$ et $CsI_{(g)}$ qui sont les composés présents dans la phase gaz (hors Xe et Kr). Ils sont non corrosifs pour la gaine ;
- -450 kJ/mol $O_2 < \Delta G_{O_2} < -375$ kJ/mol O_2 : diminution de la quantité de la phase gaz, qui atteint un minimum. Seul le $CsI_{(g)}$ (non corrosif) est présent. Ce domaine correspond à la zone optimale vis-à-vis de la protection contre la CSC-I ;
- -375 kJ/mol $O_2 < \Delta G_{O_2} < -300$ kJ/mol O_2 : libération de $Te_{2(g)}$;
- $\Delta G_{O_2} > -300$ kJ/mol O_2 : formation et libération de $TeI_{2(g)}$ qui est très corrosif pour la gaine. Ce domaine correspond à la zone la plus favorable à la CSC-I.

En milieu réducteur, la présence de césium en phase gaz peut s'expliquer par la déstabilisation de la forme Cs_2MoO_4 qui se décompose en Mo et Cs. En milieu plus oxydant, les formes Te_2 et TeI_2 sont majoritaires, mais elles peuvent être déstabilisées par la présence du césium libre qui va conduire à la formation d'espèces riches en césium telles que CsI et Cs_2Te .

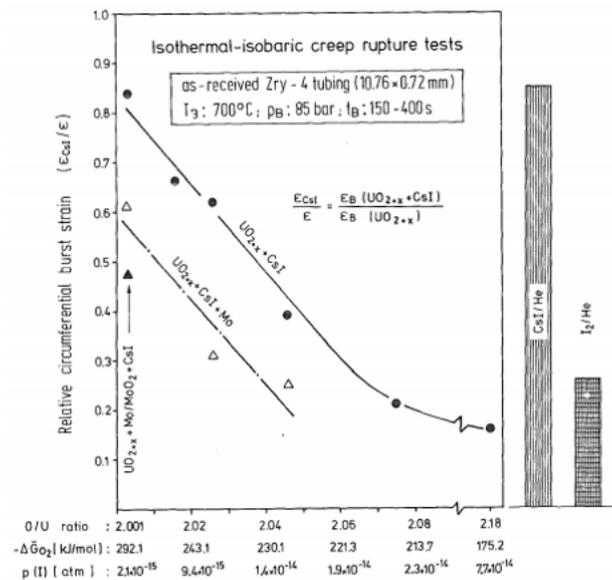


Figure 22 Influence sur la déformation circonférentielle à rupture de tubes en Zircaloy-4 causée par l'iode relâché par CsI dans UO_{2+x} , $UO_{2+x} + Mo$ et $UO_{2+x} + Mo/MoO_2$ à 700°C [Hofmann, 1983]

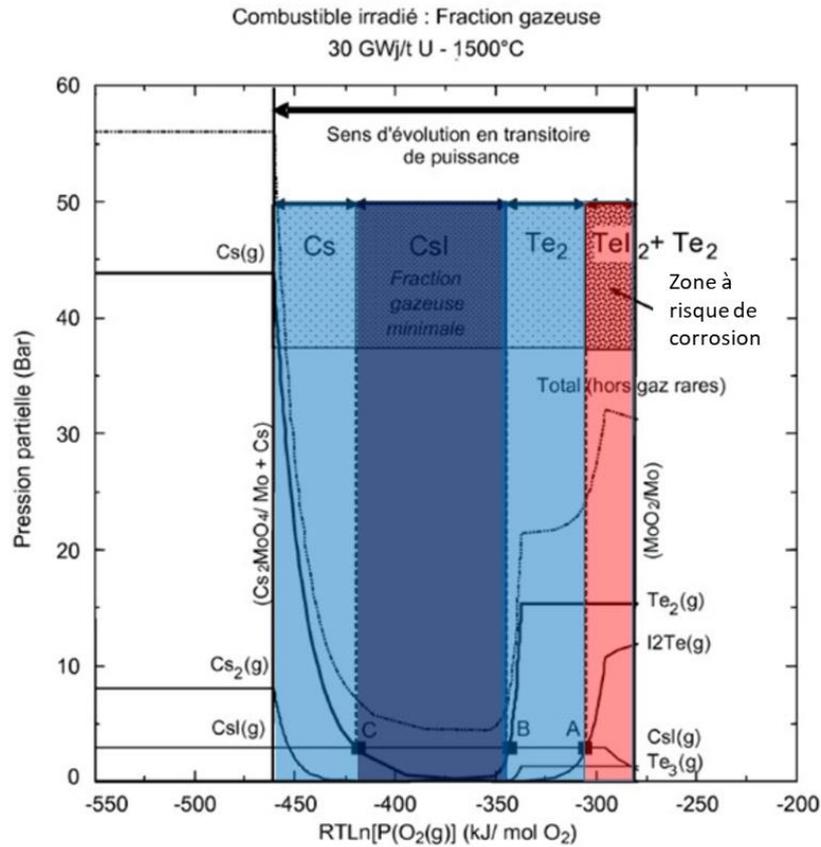


Figure 23 Pression partielle et spéciation des gaz majeurs (hors He et Xe) dans un combustible UO₂ standard, irradié à 30 GWj.t⁻¹ U à 1500°C, en fonction du potentiel d'oxygène de fonctionnement [Riglet-Martial, 2014]

- **La concentration**

L'influence de la concentration en iode sur le processus de fissuration a également été étudiée ([Tucker, 1976], [Peehs, 1979]). Il a été montré que l'initiation de fissures sur une surface de Zircaloy lisse débute à partir d'une concentration surfacique en I₂ sur la gaine de 10⁻⁶ g/cm². Pour des concentrations en iode supérieures à 10⁻⁴ g/cm², aucun effet supplémentaire n'est observé. Cette concentration représente la concentration de saturation. Frégonèse [Frégonèse, 1999] a compilé certains résultats de concentration surfacique minimale en iode sur la gaine. Pour des températures d'essais comprises entre 573 K et 673 K, la concentration est comprise entre 10⁻³ mg/cm² et 2,5 mg/cm² de gaine et pour une température de 973 K, la concentration critique est de 0,07 mg/cm². Les temps à rupture vont de 20 à 100 heures. La dispersion des résultats obtenus est due aux conditions d'essais différentes (température, contrainte sur la gaine, pression partielle en oxygène). La concentration minimale en iode pour l'initiation de fissure correspondrait à la formation d'iodure de zirconium (ZrI_x), d'après des calculs thermodynamiques [Cubicciotti, 1980], ce qui a été confirmé par Wood [Wood, 1972].

Des essais mécaniques en laboratoire ont été réalisés par Shann et Olander [Shann, 1983] sur des gaines en alliage Zircaloy-2, dans un environnement iodé ou non, à une température de 573 K. Ils montrent que dans le cas des tests réalisés en atmosphère non corrosive, le temps à rupture ne dépend que de la contrainte appliquée au Zircaloy-2 (pour des contraintes comprises entre 300 et 400 MPa, le temps à rupture varie de 10 à 200 heures sous atmosphère non corrosive, tandis que pour une contrainte de 350 MPa le temps à rupture est de 10 heures sous atmosphère corrosive).

Anghel et al. [Anghel, 2010] ont mené des essais sur du Zircaloy-2 irradié, en atmosphère iodée : $p(I_2)$ comprise entre 0 et 200 Pa à 593 K sans oxygène (teneur en O_2 résiduel non précisée). Ces essais ont été réalisés par expansion d'un anneau d'alumine pré-fissurée et inséré dans le tube en Zircaloy-2 (ce qui permettait de reproduire la concentration en contraintes résultant des fissures du combustible en rampe de puissance). Ils ont montré que la $p(I_2)$ minimale conduisant à la rupture était de 60 Pa avec un temps à rupture de 25 minutes. Cette valeur de $p(I_2)$ correspond au seuil d'obtention de rupture rapide. En dessous de 60 Pa, le temps et la déformation à rupture augmentent et deviennent constants au-delà.

La Figure 24 présente la fissuration du Zircaloy en fonction du temps d'exposition pour deux concentrations différentes de I_2 [IAEA, 2000]. On observe que la fissuration pour l'échantillon exposé à une forte concentration en iode a lieu plus rapidement, ce qui semble montrer que la concentration en iode corrosif gazeux a un impact sur la cinétique de fissuration du Zircaloy. Une période d'incubation est systématiquement observée. Ce temps d'incubation pourrait correspondre à une évolution d'environnement chimique, c'est-à-dire que I_2 (qui n'est pas la forme la plus corrosive) réagirait pour former un composé plus corrosif, ou bien ce temps pourrait également correspondre à la réaction entre l'iode et la couche protectrice de zircone. Ces conclusions ont été obtenues en faisant l'hypothèse que la seule espèce iodée en phase gaz est I_2 .

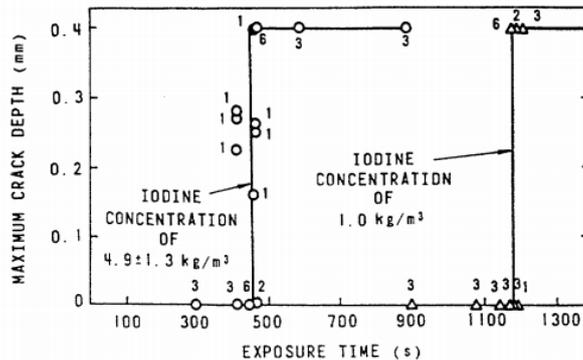


Figure 24 Fissuration du Zircaloy par CSC-I en fonction du temps d'exposition à l'iode sous forme I_2 [IAEA, 2000]

3. Le système Cs-I-Te-Mo dans UO_2

La forme chimique des éléments présents dans le jeu pastille-gaine est donc un paramètre important à considérer dans le mécanisme de fissuration par CSC-I, mais il est également primordial de savoir sous quelles formes chimiques ces éléments sont relâchés au sein de la pastille. Il est, par conséquent, nécessaire de considérer les réactions possibles entre les produits de fission, le combustible et le zirconium, en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

Comme indiqué précédemment, le système thermochimique modèle pour la CSC-I est le système Cs-I-Te-Mo dans UO_2 . Dans cette partie, nous nous intéresserons au comportement de ces éléments dans le dioxyde d'uranium et à leurs interactions.

3.1. L'iode

L'iode est un élément volatil ($T_{fus}=113,7^{\circ}C$; $T_{eb}=184,4^{\circ}C$) qui fait partie de la famille des halogènes. Il se trouve essentiellement sous forme diatomique I_2 . Cet élément possède une grande variété de degrés d'oxydation (-1 ; 0 ; +1 ; +3 ; +5 ; +7) ce qui lui confère une chimie complexe. En réacteur, il représente une proportion de 0,4 % en masse totale des produits de fission présents dans un combustible irradié à 40 GWj/tU [Lemaignan, 2004]. L'iode y est majoritairement présent sous la forme

des 2 isotopes ^{129}I et ^{131}I . Le Tableau 1 présente les périodes radioactives de ces isotopes. ^{131}I est l'isotope majoritaire en réacteur, mais sa période est très courte : après arrêt de l'irradiation et déchargement du combustible, ^{131}I est donc rapidement totalement éliminé par décroissance radioactive (formation de ^{131}Xe , stable). Par conséquent, lors des caractérisations de combustibles irradiés, l'isotope analysé est ^{129}I .

Isotope	Période radioactive
^{129}I	16 millions d'années
^{131}I	8 jours

Tableau 1 Principaux isotopes de l'iode présent en réacteur

Dans les conditions d'un combustible REP, la volatilité de l'iode dépend de la température. L'incorporation de l'iode dans l' UO_2 lors de sa création, tout comme d'autres éléments (comme le césium), est gouvernée par des effets stériques, mais également par des effets électroniques. L'énergie d'incorporation est l'énergie nécessaire pour incorporer une impureté (ici, le produit de fission) dans une structure initialement sans défaut. Elle est calculée comme étant la différence entre l'énergie du système avec le produit de fission dans le site considéré et l'énergie du système sans le produit de fission. Énergétiquement, il y a compétition entre les effets stériques (l'incorporation du PF déforme le réseau hôte) et les effets électroniques (formation de liaisons entre le produit de fission et les atomes du réseau) [Lewis, 2012].

Deux méthodes sont principalement utilisées pour calculer dans quel site les éléments peuvent s'incorporer. La méthodologie de Mott-Littleton divise le cristal en deux régions : la première correspond à la région centrale qui inclut un défaut et la seconde correspond à la région extérieure et qui s'étend vers l'infini. Dans la première zone, les interactions sont calculées de manière explicite et les positions atomiques sont relaxées. Les interactions à longue distance sont décrites par des interactions coulombiennes et les interactions à courte distance sont modélisées par des interactions de paires. Dans la seconde zone, les positions des atomes sont relaxées en utilisant l'approximation de Mott-Littleton [Mott, 1938] qui traite cette zone comme un milieu continu diélectrique.

La deuxième méthode est basée sur les calculs *ab initio*, dont l'objectif est de calculer la structure électronique d'un cristal afin d'en déterminer ses propriétés physico-chimiques (en général à l'état fondamental, i.e. $T = 0\text{ K}$) en se basant sur la mécanique quantique (i.e. par résolution de l'équation de Schrödinger). Plusieurs méthodes de calculs *ab initio* peuvent être utilisées, mais les plus courantes reposent sur la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité). L'équation de Schrödinger étant impossible à résoudre exactement pour des systèmes contenant plus de deux particules, la DFT considère que toutes les propriétés des matériaux peuvent être déterminées à partir de la densité électronique (à l'état fondamental). Pour rendre compte des effets à N corps (fortes corrélations électroniques) pour des éléments lourds, tels que les actinides, un paramètre de Hubbard U est ajouté dans l'hamiltonien du système. Cette méthode se note DFT+ U [Anisimov, 1991].

Des simulations ont été réalisées par Grimes et *al.* [Grimes,1992] (méthode de Mott-Littleton), Busker et *al.* [Busker, 2000] (méthode de Mott-Littleton) et Dorado et *al.* [Dorado, 2009] (calcul *ab initio*) afin de déterminer les sites préférentiels où est susceptible de se placer l'iode dans l' $\text{UO}_{2\pm x}$, en fonction de la stœchiométrie. Les Tableau 2 et 3 présentent les principaux résultats obtenus par la méthodologie de Mott-Littleton. Les deux publications semblent en bon accord. Elles montrent notamment une dépendance du site d'incorporation de l'iode avec la stœchiométrie.

UO_{2-x}	Stable I ⁻ dans di-lacune d'oxygène
UO_2	I ⁰ dans tri-lacune et I ⁻ dans di-lacune
UO_{2+x}	I ⁺ dans lacune d'uranium

Tableau 2 Tableau récapitulatif des sites préférentiels susceptibles d'accueillir l'iode dans $UO_{2\pm x}$, selon [Grimes,1992]

UO_{2-x}	Lacune d'oxygène
UO_2	Lacune d'oxygène
UO_{2+x}	Lacune d'uranium

Tableau 3 Tableau récapitulatif des sites préférentiels susceptibles d'accueillir l'iode dans $UO_{2\pm x}$, selon [Busker, 2000]

Cependant, d'après des calculs *ab initio* [Dorado, 2009], l'iode s'incorporerait préférentiellement dans des défauts de Schottky de type BSD2. Dans ce type de défaut, l'iode est plus proche d'un atome d'uranium et de trois atomes d'oxygène [Hocking,1993]. Par ailleurs, lorsque l'iode est en position interstitielle, les atomes proches voisins, l'uranium ou l'oxygène sont déplacés significativement de leurs positions idéales. De plus, l'iode crée des liaisons avec ses proches voisins ce qui favorise son incorporation.

La diffusion de l'iode dans UO_2 a fait l'objet des travaux de Hocking et *al.* [Hocking,1993] et Saidy et *al.* [Saidy, 2008]. Ces derniers ont étudié la diffusion thermique de l'iode implanté dans l' UO_2 stœchiométrique entre 1200 et 1600°C. Ils ont permis de mettre en évidence que le coefficient de diffusion de l'iode vérifiait une loi d'Arrhenius ($D = 2,04 \times 10^{-8} \exp(-3,6 \text{ eV}/k_B T) \text{ m}^2/\text{s}$). De plus, Saidy et *al.* [Saidy, 2008] ont observé une augmentation de la solubilité et du coefficient de diffusion dans le cas d'un oxyde faiblement sur-stœchiométrique ($UO_{2,02}$).

D'après des calculs, l'iode peut interagir avec l'uranium pour former des composés du type UI_x (avec $x=1$ à 4) [Guillaumont, 2004] ou des composés ternaires UOI_x (avec $x = 1$ à 4)[Wolf, 2017]. Seul les composés UI_4 et UI_3 ont pu être synthétisés et étudiés afin de déterminer leur structure [Levy, 1979]. Cependant, aucun de ces composés n'a été observé expérimentalement dans le combustible.

L'iode possède une grande affinité chimique avec le césium. L'essentiel de cet iode est attendu sous la forme du composé CsI [Cordfunke, 1993]. Cependant, la spéciation de l'iode dans le combustible irradié dépend à la fois de la température, de la pO_2 et également de la présence d'autres PF. En effet, l'iode peut réagir avec le tellure (*Cf.* 3.3.) et le césium peut former des composés avec le tellure et le molybdène (*Cf.* 3.2., 3.3., 3.4.). De plus, l'iode et le césium ont des mobilités différentes dans UO_2 ce qui implique que ces deux éléments peuvent avoir des difficultés à se « rencontrer » et donc à interagir notamment à haute température. Kleykamp [Kleykamp, 1985] a toutefois mis en évidence des traces de CsI dans les parties froides des pastilles. Lors d'une étude par spectrométrie de masse d'une pastille d' UO_2 mélangé avec 13 éléments simulant des produits de fission (CsI , Cs_2CO_3 , Te métal...) [Johnson, 1988], il a été montré que pour des températures proches de 1575 K l'iode est relâché sous forme atomique. Par ailleurs, le $CsI_{(g)}$ peut être décomposé en Cs et I par radiolyse, principalement sous l'effet de collisions avec des atomes éjectés par la surface à la suite de cascades de collisions (effet « knockout »). Cette décomposition de CsI par radiolyse dans les conditions (T , pO_2 et taux de fissions) du jeu pastille - gaine a été simulée à l'aide d'un code Monte-Carlo [Konashi, 1996] : la probabilité de décomposition de cette molécule serait la plus grande à proximité immédiate ($< 1 \mu\text{m}$) de la surface de la pastille, et décroîtrait exponentiellement avec la distance (Figure 25). Ainsi la pression partielle d'iode augmenterait lorsque le jeu pastille-gaine se réduirait.

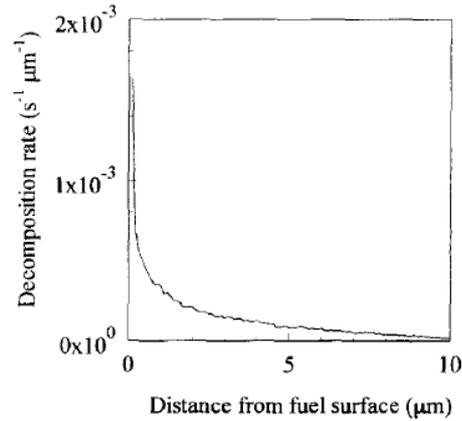


Figure 25 Probabilité de décomposition de CsI en fonction de la distance à la surface de la pastille (calcul Monte-Carlo) [Konashi, 1996]

3.2. Le césium

Le césium fait partie de la famille des alcalins. Il réagit violemment avec l'air et l'eau. Il possède une température d'ébullition de 705 °C et de fusion de 28,5°C. En réacteur, il représente 7,5 % du total en masse des produits de fission présents dans un combustible irradié à 40 GWj/tU [Lemaignan, 2004]. Le césium est présent dans le combustible irradié essentiellement sous la forme des 4 isotopes ¹³³Cs, ¹³⁴Cs, ¹³⁵Cs et ¹³⁷Cs. Le Tableau 4 présente leurs périodes radioactives respectives. ¹³⁴Cs se forme majoritairement par capture neutronique du ¹³³Cs, qui provient lui-même principalement de la décroissance β du ¹³³Xe (demi-vie de 5 jours). La détermination de la distribution du césium dans le combustible est basée sur l'isotope 137.

Isotope	Période radioactive
¹³³ Cs	Stable
¹³⁴ Cs	2 ans
¹³⁵ Cs	2 millions d'années
¹³⁷ Cs	30 ans

Tableau 4 Principaux isotopes du césium présents en réacteur

Le césium est un élément peu soluble dans le dioxyde d'uranium [Kleykamp, 1993] (0,5% en masse à 1000°C [Kleykamp, 1985]). Les études théoriques présentées précédemment pour l'iode [Grimes, 1992], [Busker, 2000] et [Dorado, 2009] se sont également intéressées à l'incorporation du césium dans le dioxyde d'uranium. Les résultats obtenus (Tableau 5) confirment que le Cs est peu soluble, voire insoluble dans UO₂ et UO_{2-x}.

Référence	[Grimes, 1992]	[Busker, 2000]
UO _{2-x}	Tri lacune	Insoluble
UO ₂	Lacune d'uranium	Insoluble
UO _{2+x}	Lacune d'uranium	Lacune d'uranium

Tableau 5 Tableau récapitulatif des résultats d'incorporation du césium dans le dioxyde d'uranium (méthode de Mott-Littleton) selon [Grimes, 1992] et [Busker, 2000]

Plusieurs études ([Prussin, 1988], [Osborne, 1992], [Kudo, 2007] et [Lewis, 1995]) se sont intéressées à la diffusion du Cs dans le combustible. La Figure 26 présente le diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion publiés du Cs dans de l'oxyde d'uranium après irradiation. Dans le cas de

UO_{2+x}, les coefficients de diffusion sont plus élevés que dans UO₂. Pour des températures supérieures à 1700°C, les différents coefficients de diffusion obtenus dans UO₂ stœchiométrique restent proches (10⁻¹³-10⁻¹¹ cm²/s) tandis que pour des températures plus faibles les valeurs déterminées sont plus dispersées (10⁻¹⁷-10⁻¹² cm²/s) [Panetier, 2019].

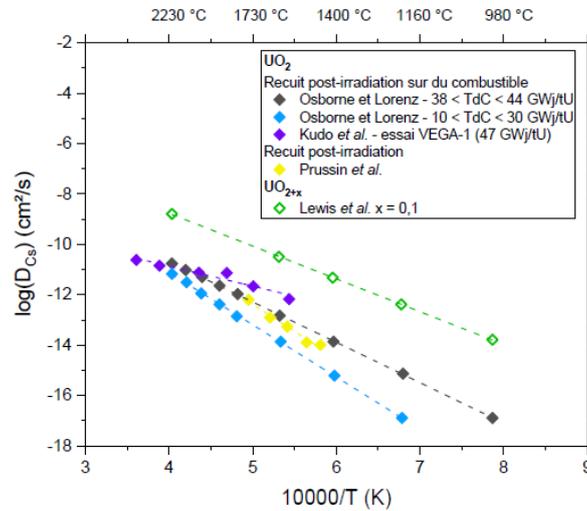


Figure 26 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion du Cs dans UO₂ (symboles pleins) et dans UO_{2+x} (symboles ouverts) après irradiation, extrait de la thèse de C. Panetier [Panetier, 2019] (TdC : taux de combustion)

Dans sa thèse, Panetier a déterminé expérimentalement les coefficients de diffusion du Cs implanté dans l'oxyde d'uranium non irradié. Pour UO₂, le coefficient de diffusion du Cs est compris entre 10⁻¹⁵ et 10⁻¹³ cm²/s pour des températures comprises entre 1200°C et 1600°C et pour UO_{2+x}, il est de l'ordre de 10⁻¹³ cm²/s pour des températures comprises entre 1400°C et 1600°C. A titre de comparaison, le coefficient de diffusion de l'iode dans UO₂ est de l'ordre de 10⁻¹⁴ cm²/s pour des températures comprises entre 1400°C et 1500°C [Hocking, 2001]. Ces valeurs semblent montrer que, à haute température, le Cs et l'I ont des coefficients de diffusion proches, dans le cas où ces éléments sont implantés dans l'UO₂.

Le Cs ne forme pas de phase condensée détectable dans le combustible jusqu'à un taux de combustion de 48 GWj/tU, et pour des températures maximales de 1700 K au centre de la pastille. La distribution du césium dans une pastille d'UO₂ irradiée est similaire à celle du xénon pour une température proche de 1200°C, i.e. dans la région centrale de la pastille [Walker, 1996]. En effet, à cette température le césium et le xénon sont tous deux sous forme gazeuse. Cette observation a également été faite pour un combustible irradié à une puissance linéique de 213 W/cm, à un taux de combustion de 48 GWj/tU et pour une température centrale d'environ 1250°C [Lovera, 2003]. Dans la zone du rim (donc à plus basse température), le césium semble plus retenu que le xénon. Cette différence peut être due au fait qu'à la périphérie de la pastille la température est proche de 500°C-700°C : le xénon reste sous forme gazeuse tandis que le césium est très probablement sous une forme condensée, et donc moins volatile [Walker, 1996]. D'ailleurs, une étude sur le comportement des produits de fission par spectrométrie de masse en rampe de température sur des combustibles irradiés a montré que le relâchement du césium est retardé comparé à celui des gaz rares, ce qui pourrait indiquer qu'il est retenu chimiquement dans le combustible [Johnson, 1988].

À des températures suffisamment élevées, le césium peut réagir avec l'oxygène, l'iode, le tellure, le molybdène, le zirconium [Gittus, 1989] ou même UO₂ [Fee, 1981 a] et former ainsi des uranates de différentes valences [Van den Berghe, 2001], des molybdates et des zirconates, du CsI ou du Cs₂Te [Cordfunke, 1988].

Pour des températures inférieures à 600 K, les formes oxydes sont possibles. En effet, la formation d'oxyde est énergétiquement favorable dans le cas d'une réaction entre l'oxygène libre et le césium condensé sur les surfaces froides du combustible [Harrison, 2006].

En présence d'oxygène et d'uranium, le césium peut former un grand nombre d'uranates stables comme Cs_2UO_4 , $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_4\text{U}_5\text{O}_{17}$ et $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ (uranium au degré d'oxydation +6), $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$, $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{18}$ (degré d'oxydation moyen inférieur à +6) [Cordfunke, 1975], etc. En présence d' UO_2 , les seuls uranates attendus sont Cs_2UO_4 , $\text{Cs}_2\text{UO}_{3.56}$ et $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ [Lindemer, 1981], qui d'après des calculs thermodynamiques ([Cordfunke, 1975], [Taylor, 2002]) seraient les uranates majoritaires dans le combustible irradié. Cependant, d'après d'autres calculs thermochimiques, la forme uranate déterminée comme étant majoritaire dans le cas d'un combustible REP serait Cs_2UO_4 [Kholi, 1981]. Toutefois, il faut signaler qu'aucun uranate de césium n'a jamais été observé dans un combustible REP irradié au cours d'examens post-irradiatoires : d'après Walker [Walker, 1996], ils ne devraient pas se trouver en quantités significatives dans le jeu pastille – gaine pour des taux de combustion inférieurs à 80 GWj/tU. Une cinétique de formation très lente en dessous de 800°C pourrait également expliquer cette absence d'observation expérimentale dans le combustible irradié.

Cs_2UO_4 peut également perdre de l'oxygène pour former $\text{Cs}_2\text{UO}_{3.56}$. La Figure 27 présente le diagramme d'Ellingham du système césium, uranium et oxygène ainsi que UO_{2+x} . Ce diagramme montre que $\text{Cs}_2\text{UO}_{3.56}$ peut se former à des $p\text{O}_2$ plus faibles (i.e. dans des conditions plus réductrices) que Cs_2UO_4 . Ce diagramme ne présente que la spéciation de ces éléments pour des conditions en fonctionnement nominal. Peu d'informations sont disponibles pour des conditions de rampe de puissance. Dans le cas d'un combustible sur-stœchiométrique², l'excès d'oxygène peut être consommé pour une température comprise entre 726 K et 1070 K par la formation de Cs_2UO_4 et pour une température comprise entre 600 K et 726 K par la formation de $\text{Cs}_2\text{UO}_{3.56}$ [Fee, 1981 b]. Il est toutefois à noter que ce composé $\text{Cs}_2\text{UO}_{3.56}$ n'a jamais pu être observé ni synthétisé pur, et que sa structure cristallographique n'a jamais pu être déterminée jusqu'à maintenant. Des études expérimentales sont toujours en cours afin de déterminer son existence même en tant que composé défini [Smith, 2019].

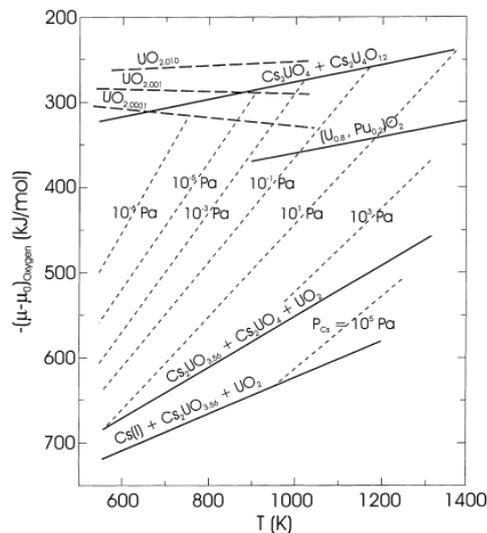
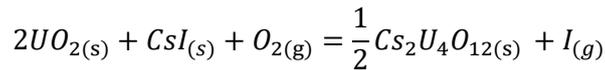


Figure 27 Diagramme d'Ellingham du système Cs-U-O et UO_{2+x} [Van den Berghe, 2000]

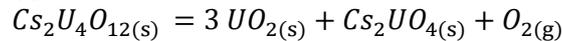
Comme nous l'avons vu, en présence d'iode, le césium forme préférentiellement du CsI qui est très stable. Ugajin et al [Ugajin, 1996] se sont intéressés à la décomposition de CsI dans $\text{UO}_{2.051}$ à une température 1073 K pendant 240 heures avec un potentiel d'oxygène de -380 kJ/mol fixé par un mélange de gaz CO_2/CO . La formation de $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ a ainsi été observée :

² Rappelons que la détermination de la stœchiométrie du combustible fait l'objet de controverses, par conséquent, d'un point de vue thermochimique, il est préférable de raisonner en terme de $p\text{O}_2$ qu'en écart à la stœchiométrie.

Chapitre 1 : Contexte et état de l'art



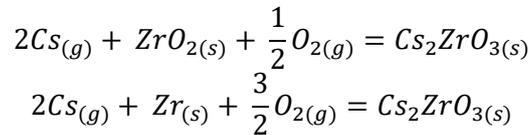
Lorsque le potentiel oxygène diminue (-260 à -509 kJ/mol), $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ se décompose en Cs_2UO_4 :



En présence d' UO_2 , $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ est donc stable dans des conditions plus oxydantes que Cs_2UO_4 (malgré un degré d'oxydation moyen de l'uranium plus faible : +5,5 dans $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ contre +6 dans Cs_2UO_4). En effet, cette réaction est favorisée par la réduction de l'uranium (formation de UO_2).

Des tests réalisés par Hofmann et Spino [Hofmann,1981] sur des creusets en Zircaloy-4 contenant des produits de fission simulés ont montré qu'il n'y a pas d'interactions entre le Cs et le Zircaloy-4 à des températures proches de 1100°C sous gaz inerte.

Le césium peut également interagir avec le zirconium et la zircone suivant les réactions ci-dessous dans les conditions de température et de $p\text{O}_2$ du jeu pastille-gaine, pour des pressions partielles en Cs comprises entre 10^{-10} et 10^{-16} atm [Kholi, 1981] :



Ces deux réactions ont été proposées pour expliquer la présence de composés Cs-Zr-O sur des gaines de combustibles de réacteur à eau légère après irradiation [Kleykamp, 1985]. Toutefois, la formation de Cs_2ZrO_3 n'a jamais été démontrée.

3.3. Le tellure

Le tellure fait partie de la famille des métalloïdes. Sa température de fusion est de 450°C et sa température d'ébullition est de 990°C. En réacteur, le rendement de fission du tellure est cinq fois moins important que celui du césium et proche de celui de l'iode [Cordfunke, 1993]. Pour un combustible irradié à 40 GWj/tU, il représente une proportion de 1,1 % en masse totale des produits de fission présents [Lemaignan, 2004]. La plupart des isotopes produits en réacteur ont une demi-vie très courte, et leur désintégration β forme des radionucléides de l'iode qui peuvent être très radiotoxiques, notamment dans le cas de ^{132}Te (demi-vie de 78 h). Pour les caractérisations de combustible irradié, l'isotope analysé est ^{130}Te (quasi-stable, avec une période de 8.10^{20} ans).

Le tellure possède une faible solubilité dans le dioxyde d'uranium [Grimes, 1991] : environ 0,27 % en masse à 1000°C ($p\text{O}_2$ non précisée) [Kleykamp, 1985]. Il peut s'associer à d'autres produits de fission tels que Pd et Sn pour former une phase métallique. Comme l'iode, le tellure diffuse plus rapidement que les gaz rares dans UO_2 [Matzke, 1987 a].

Comme dans le cas de l'iode et du césium, une étude théorique [Grimes, 1991] (utilisant la méthodologie de Mott-Littleton) s'est attachée à déterminer les sites préférentiels où est susceptible de se placer le tellure dans l'oxyde d'uranium. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	Forme chimique	Site
UO_{2-x}	Te^{2-}	Lacune d'oxygène
UO_2	Te^{2+}	Lacune d'uranium
UO_{2+x}	Te^{2+}	Lacune d'uranium

Tableau 6 Cristalochimie du Te dans UO_{2+x} [Grimes, 1991]

Le Tableau 6 montre que, suivant la stœchiométrie de l'oxyde d'uranium, le tellure ne s'incorporerait pas dans les mêmes sites et n'aurait pas la même charge. En effet, lorsque le combustible est sur-stœchiométrique, Te est oxydé et, par conséquent, il va remplacer un cation U^{4+} tandis que lorsque le combustible est sous-stœchiométrique, Te est réduit et va donc se placer dans le site d'un anion O^{2-} .

Tout comme l'iode, le tellure peut interagir avec l'uranium pour former des composés tels que $UTe_{x(s)}$ (avec $x = 1, 2, 3$ et 5) [Binnewies, 1999] ou du type UO_xTe_y [Mishra, 1998] [Singh, 1999] [Wolf, 2017]. Cependant, ces composés n'ont pas été observés expérimentalement jusqu'à présent dans le combustible.

La Figure 28 présente l'inventaire des formes du tellure pour deux concentrations en fonction de la température, en présence de vapeur d'eau (en milieu oxydant) [Garisto, 1982]. Nous pouvons remarquer que $Te_{(s,l)}$ et Te_2 sont les espèces majoritaires en dessous et au voisinage de 950 K respectivement. Vers 1400 K, Te_2 se dissocie pour former du Te et du TeO .

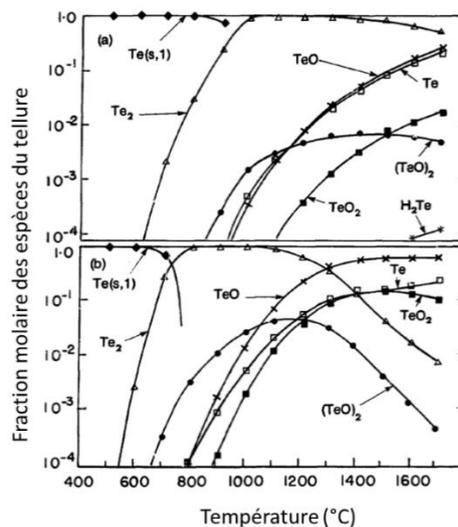


Figure 28 Diagrammes de distribution des espèces du tellure pour un système contenant de la vapeur d'eau (4 mol), du tellure ((a) $[Te]=0,02$ mol ; (b) $[Te]=2.10^{-4}$ mol) et pour une pression de 1,2 MPa [Garisto, 1982]

En présence de césium, le tellure peut réagir pour former des composés tels que $CsTe$ et Cs_2Te . $CsTe$ a été observée à 1300 K lors d'une étude par spectrométrie de masse d'une pastille d' UO_2 contenant des produits de fission simulés (UO_2 mélangé avec CsI , Cs_2CO_3 , Te métal...) [Johnson, 1988]. Il se serait formé par la réaction du césium gazeux avec la couche de tellure se trouvant à la surface interne de la gaine. Il a été également mentionné que le signal en masse de ce composé diminue avec l'augmentation de la température [Johnson, 1988]. D'après Grimes et Catlow [Grimes, 1991], la formation de Cs_2Te est possible dans UO_{2+x} , mais pas dans UO_2 et UO_{2-x} . Par ailleurs, pour un potentiel d'oxygène inférieur à -440 kJ/mol, Cs_2Te peut se former par décomposition de Cs_2MoO_4 suivant la réaction ci-dessous [Cordfunke, 1993] :



Dans ces conditions, la formation de Cs_2Te conduit à la diminution du transport de tellure vers l'interface pastille-gaine. En effet, $Cs_2Te_{(s)}$ est moins volatil que $Te_{(l)}$ qui est l'espèce volatile majoritaire à ce potentiel d'oxygène [Cordfunke, 1993].

Le Figure 29 présente le diagramme de phases du système Cs-Te le plus récent proposé par de Boer et Cordfunke [Boer, 1995] dans la zone de composition de 33 at% à 55 at% en tellure. Ce diagramme montre que suivant le rapport Te/Cs de nombreux composés de type Cs_xTe_y peuvent se

former. Les résultats de diffraction des rayons X à haute température ont montré que les composés CsTe et Cs₂Te ont des transitions structurales à 673K et 895 K respectivement.

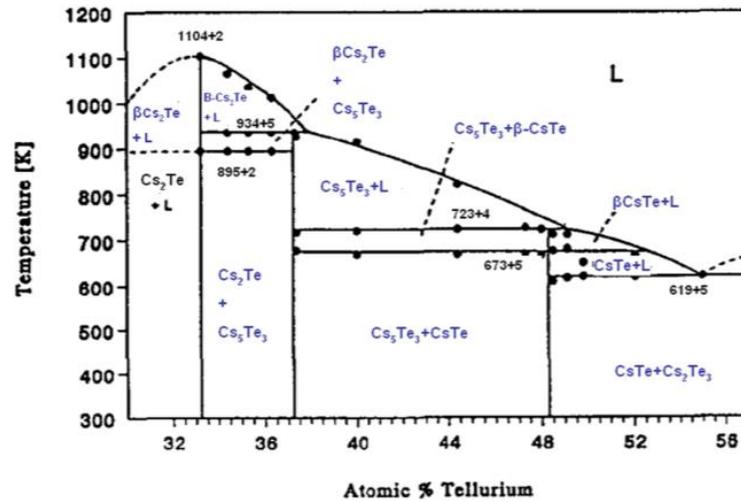


Figure 29 Diagramme de phase du système Cs-Te [Boer, 1995]

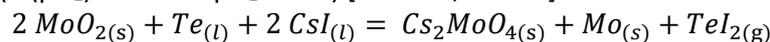
Le Tableau 7 ci-dessous présente la spéciation du système Cs-Te calculée pour deux conditions de potentiel d'oxygène et pour une température de 1000 K. Ce tableau montre que l'espèce à base de tellure majoritaire est Te_{2(g)} au-dessus de -440 kJ/mol O₂ et Cs₂Te en dessous.

Compound	Vapour pressure (bar)	
	- 500 kJ mol ⁻¹	- 300 kJ mol ⁻¹
Cs	1.47 × 10 ⁻⁴	3.65 × 10 ⁻¹²
Cs ₂ Te	7.04 × 10 ⁻⁸	4.40 × 10 ⁻¹⁵
CsTe	1.96 × 10 ⁻⁹	4.96 × 10 ⁻⁹
Cs ₂	1.15 × 10 ⁻⁹	7.10 × 10 ⁻²⁵
Cs ₂ Te ₂	3.4 × 10 ⁻¹¹	2.17 × 10 ⁻¹⁰
CsTe ₂	4.17 × 10 ⁻¹⁴	1.08 × 10 ⁻⁵
Cs ₂ Te ₃	1.45 × 10 ⁻¹⁷	9.5 × 10 ⁻⁹
Te ₂	5.0 × 10 ⁻¹⁸	5.24 × 10 ⁻²

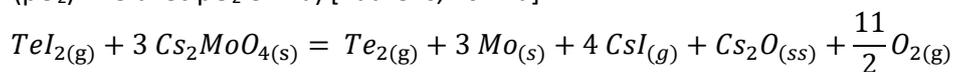
Tableau 7 Pressions de vapeurs des composés volatils du système Cs-Te pour une température de 1000 K et pour $\Delta G_{O_2} = -500 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G_{O_2} = -300 \text{ kJ/mol}$ [Cordfunke, 1993]

Le système Cs-Te-O présente de nombreux composés ternaires notamment Cs₂TeO₃, Cs₂Te₂O₅, Cs₂Te₄O₉ [Loopstra, 1986] et Cs₂TeO₄ [Weller, 1999]. Le Cs₂TeO₄ présente un intérêt particulier pour l'étude du Joint Oxyde-Gaine (JOG) dans le cas des Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR). Ce composé est isostructuré à Cs₂MoO₄ à température ambiante. Il a été montré, par ailleurs, qu'une solution solide de ces deux composés pouvait se former (Cs₂Mo_{1-x}Te_xO₄ avec 0 < x < 1) [Epifano, 2020].

Dans le contexte de la CSC-I, une réaction a été proposée pour expliquer la génération de TeI_{2(g)} corrosif pour la gaine pour des températures supérieures à 1273K dans le cas d'un combustible stœchiométrique (ln(pO₂)=-40 avec pO₂ en Pa) [Baurens, 2014 a] :



Cependant, pour des températures supérieures à 1973 K, TeI_{2(g)} se décompose suivant la réaction suivante (ln(pO₂)=-15 avec pO₂ en Pa) [Baurens, 2014 a] :



3.4. Le molybdène

Le molybdène fait partie de la famille des éléments de transition 4d. Pur, sous sa forme métallique, sa température de fusion est de 2613°C et sa température d'ébullition est de 4612°C. Le molybdène est l'un des PF les plus abondants dans le combustible après le Xe. Il représente une proportion de 13% en masse totale des produits de fission présents dans un combustible irradié à 40 GWj/tU [Lemaignan, 2004]. Cette forte abondance peut s'expliquer par le fait que cet élément possède de nombreux isotopes stables ou à périodes très longues (Tableau 8). Le molybdène a une très faible solubilité dans le dioxyde d'uranium : inférieure à 0,002 % en masse à 1900°C (pO₂ non précisée) [Kleykamp, 1985].

Isotope	Période radioactive
⁹² Mo	Stable
⁹³ Mo	4000 ans
⁹⁴ Mo	Stable
⁹⁵ Mo	Stable
⁹⁶ Mo	Stable
⁹⁷ Mo	Stable
⁹⁸ Mo	Stable
⁹⁹ Mo	66 heures
¹⁰⁰ Mo	10 ¹⁹ ans

Tableau 8 Principaux isotopes du Mo présent en réacteur

Dans sa thèse, Sarrasin s'est intéressée au comportement du Mo implanté dans UO₂ [Sarrasin, 2017]. Elle a déterminé expérimentalement que le coefficient de diffusion limite apparent est de l'ordre de 2.10⁻¹⁶ cm²/s pour UO₂ et UO_{2+x} à 1600°C et que le Mo ne migre pas pour des températures inférieures à 1600°C.

Le molybdène est un produit de fission qui a un rôle particulier dans le combustible. En effet, le potentiel d'oxygène du couple MoO₂/Mo est très proche du potentiel de UO_{2,001}/UO₂. En dessous de 1500 K, il est attendu que le Mo s'oxyde progressivement dans UO₂, retardant ainsi la sur-stœchiométrie du combustible : l'équilibre MoO₂/Mo fixe la pO₂ (et donc la spéciation des PF tant qu'il y a assez de Mo pour que les deux formes coexistent). Par conséquent, le molybdène est souvent considéré comme ayant un rôle tampon vis-à-vis du potentiel d'oxygène du combustible [Lewis, 2012].

Cependant, dans un combustible UO₂ irradié en base, le molybdène n'a pu être observé que dans des inclusions métalliques (« inclusions blanches ») [Kleykamp, 1985], allié avec d'autres produits de fission (Ru, Pd, Rh, Tc), essentiellement au centre de la pastille (notamment à fort taux de combustion) et dans le rim (*i.e.* à haut BU et faible température locale), généralement sous la forme de nano-précipités associés à des bulles de gaz rares (Xe, Kr) [Nogita, 1993]. Après une rampe de puissance (voir §3.4), la perturbation réductrice au centre de pastille favorise également la précipitation de phases métalliques contenant du Mo. Des formes oxydes (molybdates ?) n'auraient été détectées qu'après avoir soumis de manière prolongée le combustible à de hautes températures (avec une puissance linéique élevée > 500 W/cm) [Kleykamp, 1985]. Mais, quoi qu'il en soit, la forme oxyde MoO₂ n'a jamais été observée dans un combustible REP irradié (aucune mention dans la littérature). Il est toutefois possible que cette dernière forme de très petits précipités, difficilement observables, sauf éventuellement au MET.

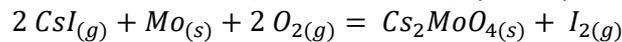
Des calculs de structure électronique par DFT ont été réalisés afin de modéliser l'incorporation du Mo dans les défauts de l'oxyde d'uranium [Sarrasin, 2017]. Il a été ainsi montré que le Mo dans UO₂ et UO_{2+x} se place dans les lacunes d'uranium et d'autant plus facilement si un interstitiel d'oxygène est présent à proximité.

Chapitre 1 : Contexte et état de l'art

Le molybdène peut s'associer à d'autres produits de fission, et notamment le césium : des molybdates de césium peuvent être formés comme Cs_2MoO_4 , $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$... Le Cs_2MoO_4 possède un large domaine de stabilité [Walle, 2005] et c'est d'ailleurs la seule phase stable à 1500 K. Smith et *al.* [Smith, 2021] ont récemment étudié le diagramme de phases Cs_2MoO_4 - MoO_3 permettant la détermination de données thermodynamiques notamment pour le composé Cs_2MoO_7 .

La prédominance de Cs_2MoO_4 sur Cs_2UO_4 a été examinée dans [Ugajin, 1996]. Cs_2MoO_4 est majoritaire devant Cs_2UO_4 pour un potentiel oxygène compris entre -420 kJ/mol O_2 et -380 kJ/mol O_2 et pour une température de 1043 K. Ugajin et *al.* ont ainsi montré expérimentalement qu'en présence de Mo dans $\text{UO}_{2,007}$ et de Cs_2CO_3 (dérivé carbonaté de Cs_2O), il y a formation de Cs_2MoO_4 pour une température de 1073 K et un potentiel oxygène de -420 kJ/mol O_2 .

L'interaction entre CsI et Mo a également été étudiée : à des températures comprises entre 3000 K et 3500 K, i.e. en condition accidentelle, le CsI réagirait avec Mo pour former le molybdate de césium Cs_2MoO_4 suivant la réaction suivante [Di Lemma, 2015] (pas de précision concernant la $p\text{O}_2$) :



La formation de Cs_2MoO_4 est donc favorisée à très haute température et conduit à la formation de di-iode. Une réaction avec Cs_2O permet également la formation de Cs_2MoO_4 [Kleykamp, 1985]. Ugajin et *al.* [Ugajin, 1996] se sont également intéressés à la décomposition de CsI dans UO_2 en présence de Mo pour une température de 1073 K et un potentiel oxygène de -301 kJ/mol O_2 . Ils ont observé la formation de $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ et MoO_2 mais pas la formation de molybdate de césium. Toutefois, d'après des calculs thermodynamiques (code SOLGASMIX-PV [Besmann, 1977]), $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ et MoO_2 ne peuvent pas coexister [Ugajin, 1996]. Les observations expérimentales sont donc en désaccord avec les calculs thermodynamiques. Les raisons possibles de ce désaccord peuvent être par exemple un équilibre non atteint expérimentalement ou un manque de validité des données thermodynamiques utilisées pour les calculs.

En présence de CsI et de MoO_3 dans $\text{UO}_{2,007}$, la formation de Cs_2MoO_4 est observée pour une température de 1073 K et un potentiel oxygène de -406 kJ/mol O_2 . De manière surprenante, il semble donc que la formation de Cs_2MoO_4 ne puisse avoir lieu que si Mo est déjà sous une forme oxydée +6 [Ugajin, 1996].

Enfin, la Figure 30 présente des résultats obtenus par simulations thermo-chimiques 3D au cours d'une rampe de puissance. D'après ces simulations, la redistribution de O_2 consécutive à la perturbation réductrice au centre (chaud) de la pastille, provoque la réduction de Cs_2MoO_4 conduisant à la libération en grande quantité du Cs gazeux et à la précipitation de Mo métallique [Konarski, 2019]. La concentration en Cs gazeux est plus faible à la fin du palier, car du Cs a été libéré dans le jeu pastille-gaine.

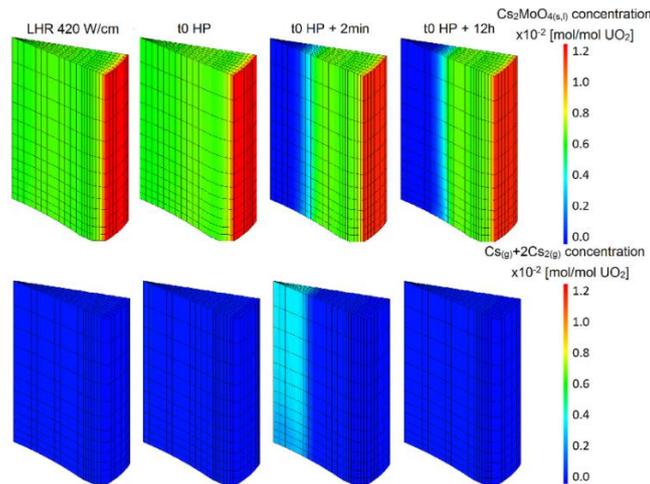


Figure 30 Calculs de la concentration en $\text{Cs}_2\text{MoO}_4(\text{s+l})$ et $\text{Cs}(\text{g})+\text{Cs}_2(\text{g})$ durant une rampe de puissance (puissance linéique de 470 W/cm et temps de maintien de 12 heures) [Konarski, 2019]

3.5. Conclusion

Le système Cs-I-Te-Mo dans UO_2 a été déterminé comme étant le système thermochimique modèle pour la CSC-I. En effet, la présence de Cs, Te et Mo modifie les équilibres chimiques impliquant l'iode et, par conséquent, influence sa corrosivité vis-à-vis des alliages de zirconium. Outre la composition, ces équilibres chimiques dépendent de deux paramètres : la température et la pression partielle d'oxygène. Ces deux paramètres sont déterminants pour comprendre la spéciation de ces éléments.

La Figure 31 résume les différentes interactions chimiques possibles entre ces éléments dans UO_2 telles que rapportées dans la littérature.

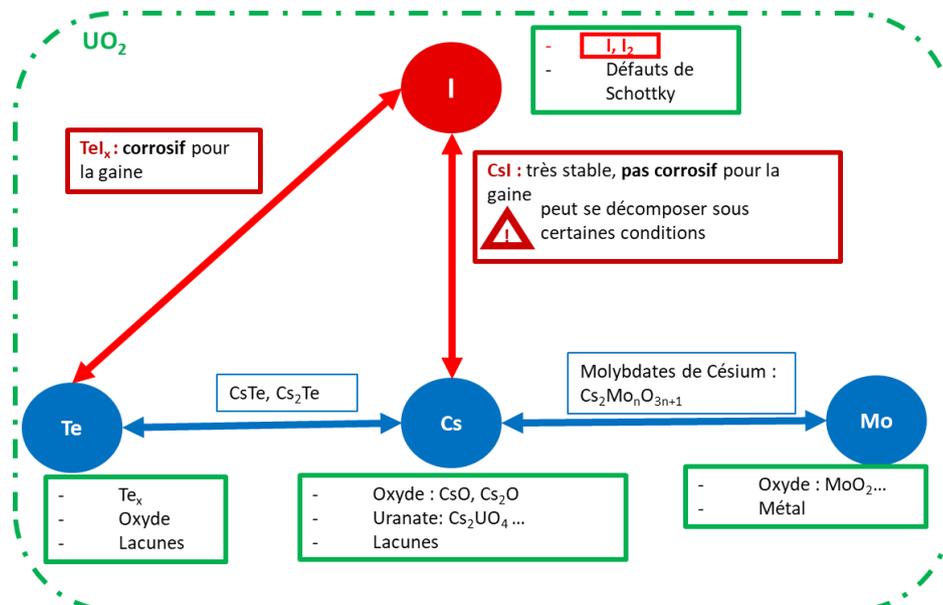


Figure 31 Schéma récapitulatif des interactions possibles dans UO_2 de l'iode, césium, tellure et molybdène (en vert : les formes chimiques des éléments seuls dans UO_2 , en rouge : les composés corrosifs pour la gaine contenant de l'iode et en bleu : les interactions entre les différents éléments)

L'iode et le césium ont une grande affinité. Mis en présence, CsI se forme préférentiellement. Ce composé est très stable, mais peu corrosif pour la gaine. Le tellure et l'iode peuvent réagir pour former des composés du type TeI_x . Ces composés sont très corrosifs pour le zirconium. La formation de CsTe

ou Cs_2Te est possible dans certaines conditions. Le césium et le molybdène peuvent former des composés très stables tels que Cs_2MoO_4 . En présence de Mo, CsI peut se décomposer pour former Cs_2MoO_4 et I_2 . L'iode ainsi libéré peut corroder la gaine.

4. Positionnement de l'étude

Le Département d'Études des Combustibles (DEC) développe depuis plusieurs années le code de simulation ALCYONE des combustibles REP en situations normale ou incidentelle au sein de la plateforme logicielle PLEIADES. Afin de mieux modéliser le comportement de l' UO_2 en transitoire de puissance, la phénoménologie de l'IPG a été enrichie par l'introduction d'un module de calcul de thermochimie. Les simulations couplées thermochimie-thermomécanique du combustible ainsi réalisées apportent un éclairage nouveau sur les conditions conduisant ou non à la rupture de gaine par CSC-I ([Baurens, 2014 a], [Baurens, 2014 b], [Sercombe, 2017]).

Par exemple, la meilleure performance des combustibles dopés au chrome vis-à-vis du risque IPG se révèle être étroitement liée à la thermochimie du dopant et à son action indirecte sur la spéciation des espèces corrosives [Baurens, 2014 a]. Par ailleurs, seule la thermochimie du combustible, couplée à la thermomécanique, permet réellement de rendre compte i) des différences de relâchement observées entre Cs d'une part et I, Te d'autre part pendant un transitoire de puissance court et ii) des effets d'oxydo-réduction (précipitation de Mo et Cr métal, relâchement massif de Cs) consécutifs à la redistribution de l'oxygène en rampe de puissance de longue durée (12 heures) ([Riglet-Martial, 2016], [Sercombe, 2017]).

La modélisation couplée thermochimie-thermomécanique de la CSC-I a effectué des progrès importants ces dernières années. Pour parfaire cette modélisation, des données de base relatives à la spéciation des produits de fission dans l' UO_2 restent cependant à acquérir afin notamment i) d'affiner l'estimation de la stœchiométrie (O/M) du combustible irradié, paramètre sur lequel repose la loi de redistribution de l'oxygène sous gradient de température, et ii) d'appréhender les conditions de T et $p\text{O}_2$ susceptibles de stabiliser les espèces corrosives de l'iode, pour mieux circonscrire les conditions à risque de corrosion.

Comme nous l'avons vu précédemment, le système chimique I-Cs-Te-Mo- UO_2 constitue le système thermodynamique modèle du combustible irradié en CSC-I car : i) les spéciations de l'iode et du tellure ne sont pas indépendantes mais sont corrélées par la présence de césium (chimiquement réactif à la fois avec I et Te), ii) le Mo intervient fortement dans les équilibres thermochimiques mettant en jeu le césium et iii) l'oxydo-réduction est au cœur du comportement thermochimique des PF dans les combustibles oxydes [Riglet-Martial, 2012]. Très peu de données expérimentales sont disponibles sur les formes chimiques de ces produits de fission dans l' UO_2 au cours de son irradiation en réacteur. Or, comme présenté dans les parties précédentes, la forme chimique de l'iode est un paramètre clé de la CSC-I, car, elle détermine directement sa corrosivité vis-à-vis du zirconium.

L'objectif de ce travail était donc de caractériser expérimentalement le **comportement thermochimique de l'iode, du Césium, du Tellure et du Molybdène dans UO_2 dans des conditions de température et de $p\text{O}_2$ représentatives d'un fonctionnement nominal et d'une rampe de puissance en REP.**

L'utilisation de combustible irradié est complexe, car un très grand nombre de PF y est alors présent. Par conséquent, il est difficile d'étudier les interactions entre des PF spécifiques. De plus, un combustible sortant de réacteur est fortement irradiant et contaminant, il amène donc des contraintes notamment pour sa manutention, sa manipulation et son analyse. Une part importante du travail a consisté en l'obtention de données expérimentales sur des systèmes chimiques représentatifs du

combustible irradié : les éléments d'intérêt (Cs, I, Te) ont été introduits par implantations ioniques. L'implantation ionique dans de l'UO₂ vierge et appauvri en ²³⁵U permet en effet de « simuler » un certain nombre de PF et d'étudier sélectivement leurs interactions sur des échantillons plus aisément manipulables. Cependant, les profondeurs d'implantation sont très faibles (de l'ordre de quelques centaines de nm).

Les éléments Cs, I et Te ont été implantés (ensemble ou séparément) dans des pastilles d'UO₂ dopé (ou non) au Mo. Pour des raisons techniques, le Mo n'a pas pu être implanté, par conséquent, nous avons choisi d'utiliser des échantillons d'UO₂ dopés en Mo lors du frittage, puis implantés aux ions (I, Cs et Te). Cependant, ces échantillons présentent une microstructure très hétérogène et ne sont pas suffisamment représentatifs du système « complet » U-I-Cs-Te-Mo-O (résultats présentés en annexe 6). Une partie des échantillons ainsi obtenus a subi ensuite différents traitements thermiques sous atmosphère contrôlée, à différentes températures (T) et différentes pressions partielles d'oxygène (pO₂). Les conditions (T, pO₂) choisies sont représentatives d'un fonctionnement nominal et permettent d'explorer certaines zones des diagrammes de prédominance. Ces conditions sont aussi choisies de manière à limiter les relâchements au cours des traitements thermiques car l'essentiel des caractérisations s'effectue post traitement thermique. Une étape préliminaire a consisté à définir les conditions optimales des essais au moyen de calculs thermodynamiques.

Puis les échantillons obtenus ont été caractérisés grâce à diverses techniques analytiques qui délivrent chacune une information précise :

- **Microstructure** (présence de bulles, de précipités ...) : microscopie électronique à balayage (**MEB**) et microscopie électronique à transmission (**MET**) ;
- Identification de la **spéciation des éléments** (degrés d'oxydation, environnement chimique et structural ...) : spectroscopie d'absorption des rayons X (**XAS**), spectroscopie de perte d'énergie des électrons (**EELS**) ;
- Analyses élémentaires (si possible quantitative), co-localisation des éléments : spectroscopie de masse des ions secondaires (**SIMS**), spectrométrie **EDX**.

Chapitre 2 : Méthodologie et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons le protocole expérimental utilisé pour étudier la spéciation de l'iode, du césium, du tellure et du molybdène dans UO_2 et également l'approche théorique avec les calculs thermodynamiques. Les différentes techniques expérimentales mises en œuvre sont décrites. Tout d'abord, l'étude a porté sur des systèmes simples I-UO_2 , Cs-UO_2 et I-Cs-UO_2 puis les systèmes étudiés ont été complexifiés avec ajout de tellure puis de molybdène.

La Figure 32 présente de manière schématique la démarche de la thèse.

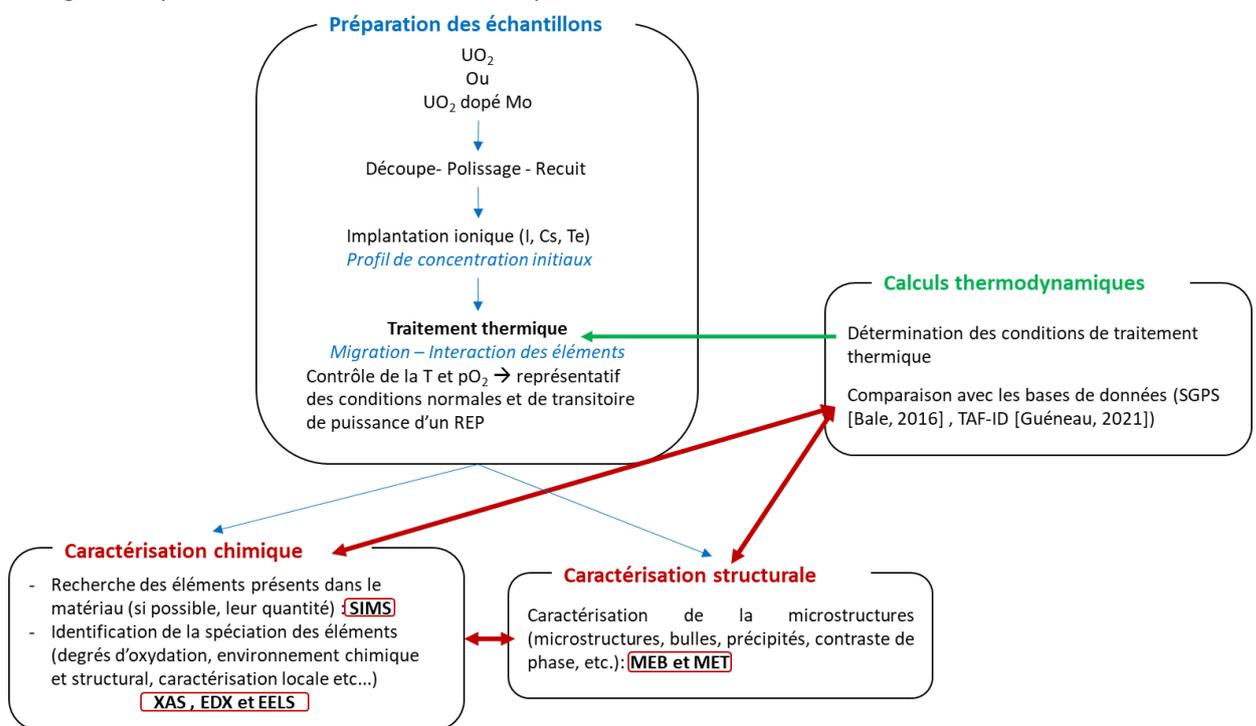


Figure 32 Représentation schématique de la démarche de l'étude

- La préparation des échantillons consiste à découper et à polir les pastilles d' UO_2 , éventuellement dopées en Mo, puis à effectuer leur recuit, afin d'éliminer les défauts de polissage et de contrôler la stœchiométrie initiale ($\text{O}/\text{M} = 2,00$) (Cf. § 1.1) ;
- Les éléments I, Cs et Te sont ensuite implantés dans les échantillons (disques) obtenus ; la fluence et l'énergie des ions fixent les concentrations et les profondeurs d'implantation (paramètres déterminés au préalable) (Cf. 1.2) ;
- Des traitements thermiques sont réalisés sous conditions contrôlées de T et $p\text{O}_2$, (Cf. § 1.3) ;
- Des caractérisations physico-chimiques et structurales des pastilles sont effectuées à l'aide de différentes techniques : MEB, MET, SIMS, XAS, EDX et EELS (Cf. § 3) ;

- En parallèle, des calculs thermodynamiques sont réalisés en support au dimensionnement (choix des conditions de traitement thermique) et à l'interprétation des expériences (Cf. § 2).

Sommaire du chapitre

1. Préparation des échantillons.....	55
1.1. Préparation des disques d'UO₂.....	56
1.2. Implantation ionique.....	56
1.1.1. Principe de l'implantation ionique.....	56
1.1.2. Simulation des profils d'implantation par SRIM	57
1.1.3. Conditions d'implantation	58
1.3. Traitement thermique	59
1.3.1. Contrôle de la pO ₂	59
1.3.2. Choix du four	60
1.3.3. Choix des conditions de traitement thermique.....	62
2. Calculs thermodynamiques	63
2.1. Principe de la modélisation.....	63
2.2. Les bases de données (BDD): SGPS et TAF-ID.....	65
2.3. Base de données de travail	66
3. Techniques expérimentales.....	68
3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	68
3.1.1. Principe.....	68
3.1.2. Instrumentation.....	68
3.1.3. Analyse des échantillons.....	69
3.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	70
3.2.1. Préparation de lames minces par faisceau ionique focalisé FIB (Focus Ion Beam)	71
3.2.2. Principe du MET.....	72
3.2.3. Microanalyse EDX (Energy Dispersive X-Ray)	76
3.2.4. Spectrométrie de perte d'énergie des électrons EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) 79	
3.3. Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS).....	81
3.3.1. Principe du SIMS.....	81
3.3.2. Instrumentation.....	82
3.3.3. Conditions expérimentales.....	82
3.3.4. Traitement des données.....	83
3.4. Caractérisation par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS).....	86
3.4.1. Principe.....	86
3.4.2. Spectre XAS.....	88
3.4.3. Instrumentation.....	88
3.4.4. Code de calcul FDMNES.....	90

1. Préparation des échantillons

1.1. Préparation des disques d'UO₂

Des pastilles d'UO₂ vierge et appauvri ont été utilisées au cours de cette étude. Les échantillons proviennent de pastilles frittées au Laboratoire UO₂ à Cadarache. Les disques d'UO₂ sont préparés selon un procédé de métallurgie des poudres conventionnel [Guillet, 2008] : mélange de poudres, compactage et frittage. Ces échantillons ont été frittés à partir de poudres d'UO₂ appauvri (0,3 % d'²³⁵U) à 1700 °C pendant 4 heures sous Ar/5 % H₂ afin d'obtenir une densité de l'ordre de 98 % de la densité théorique et un diamètre moyen de 8,3 mm.

Les pastilles ainsi obtenues sont découpées en disques d'épaisseur environ 1,5-2 mm qui sont ensuite polis. Le polissage débute par l'utilisation de disques abrasifs de carbure de silicium de différentes granulométries décroissantes (grade : de 800 à 4000) puis le disque est poli à l'aide d'un drap de granulométrie de 1 µm et une solution de pâte diamantée. Pour terminer, un polissage spécifique à l'aide d'un drap de granulométrie de 0,02 µm avec une solution de silice colloïdale en suspension est réalisé. Les disques polis ont une épaisseur proche de 1 mm. Ils sont ensuite recuits pendant 4 heures à 1400°C sous atmosphère Ar/5 % H₂ pour atteindre la stœchiométrie 2,000. Ce traitement thermique de préparation d'échantillon permet également d'éliminer les défauts induits par le polissage.

1.2. Implantation ionique

1.1.1. Principe de l'implantation ionique

L'implantation ionique a été mise au point par William Shockley dans les années 50. Dans un premier temps, elle a été développée pour doper les semi-conducteurs. Cette technique consiste à implanter des ions dans un matériau cible afin d'en modifier ses propriétés. Ses principales étapes sont [Cavellier, 2012] :

- **L'ionisation** : le procédé le plus utilisé pour ioniser un gaz (contenant l'élément à implanter) consiste à émettre des électrons à l'aide d'un filament. Ces électrons vont rentrer en collision avec les atomes de l'élément à implanter (en phase gaz) créant ainsi un plasma (gaz ionisé électriquement neutre et constitué de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons) ;
- **L'extraction et l'accélération** : un champ électrique extrait les ions de la source et les accélère afin d'obtenir l'énergie d'implantation souhaitée vers un matériau cible. Généralement, un séparateur de masse est ajouté afin de sélectionner un seul type d'ion à implanter. Puis, le faisceau d'ions est mis en forme par des lentilles électrostatiques. Un dispositif de balayage du faisceau en x et y est utilisé pour avoir une implantation uniforme à la surface de l'échantillon ;
- **L'implantation** : les ions vont pénétrer dans le matériau cible et, par interactions balistiques et électroniques, vont perdre progressivement leur énergie cinétique jusqu'à leur immobilisation. Les ions vont rentrer en collision avec le matériau cible créant des défauts dans le réseau cristallin (lacunes et interstitiels). La « quantité » d'élément implanté est déterminée par la fluence qui correspond au nombre d'atomes par unité de surface (exprimée en at/cm² ou ions/cm²).

Cette technique a de nombreux avantages comme le contrôle précis de la quantité totale d'atomes implantés, le contrôle du profil d'implantation en jouant sur l'énergie et la fluence, mais également la possibilité d'implanter des espèces volatiles comme l'iode et le césium (qui ne sont pas incorporables dans l'UO₂ par un procédé classique de frittage).

Le profil d'implantation d'un élément est quasi-gaussien. La concentration maximale est atteinte à une certaine profondeur sous la surface. Cette profondeur dépend de l'énergie d'accélération des particules tandis que la concentration maximale dépend de la fluence (Figure 33). Les profils d'implantation des éléments, ainsi que l'endommagement créé, peuvent être calculés par le logiciel SRIM [Ziegler, 2010]. Les conditions d'implantations (énergie, fluence) peuvent ainsi être ajustées en amont, sur la base d'un calcul SRIM afin de viser une concentration maximale en élément implanté à une profondeur donnée. La profondeur qui correspond au maximum de concentration des éléments implantés est appelée parcours projeté (R_p). Dans le cas de notre exemple, le R_p de l'iode pour une énergie de 500 keV est de 80 nm et de 140 nm pour 800 keV.

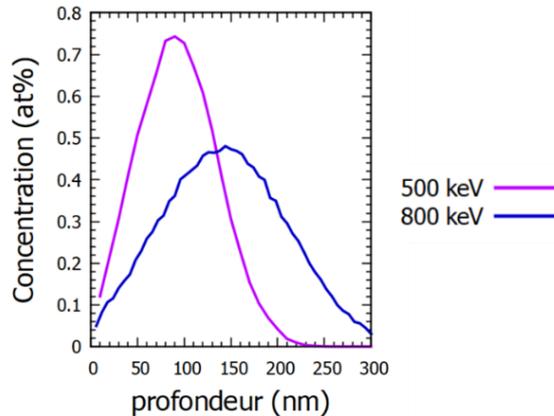


Figure 33 Profils d'implantation calculé par SRIM de l'iode pour une fluence de $6 \cdot 10^{15}$ at/cm² et pour une énergie de 800 keV (bleu) et de 500 keV (violet)

1.1.2. Simulation des profils d'implantation par SRIM

SRIM [Ziegler, 2010] est un code de calcul permettant de simuler précisément le parcours d'ions dans la matière par la méthode de Monte-Carlo. La Figure 34 illustre un exemple de profil de concentration en fonction de la profondeur. Une loi semi-empirique est utilisée afin de prédire le parcours des ions pour des énergies de l'ordre du keV jusqu'au MeV. Cependant, les auteurs indiquent qu'en-dessous de 10 keV, les calculs sont moins précis. Ce code est très utilisé pour prédire les profils d'implantation d'ions dans la matière.

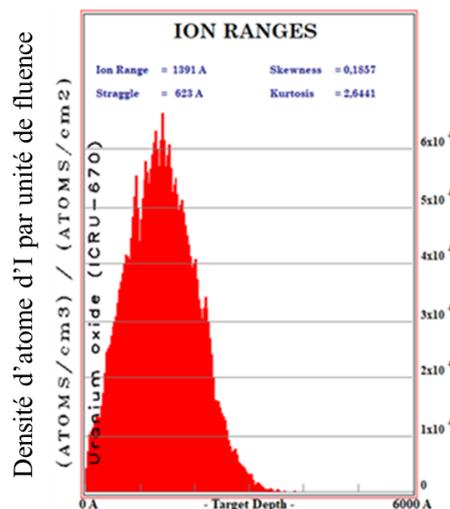


Figure 34 Probabilité de présence d'un ion I implanté à 800 keV dans de l'UO₂

SRIM permet d'accéder à plusieurs données telles que :

- La distribution suivant les 3 dimensions de l'espace ;
- La quantité et la nature des atomes ;
- Les profils de perte d'énergie des ions dans la matière en fonction de la profondeur ;
- Le nombre de chocs générés ;
- La répartition des dpa (Déplacement Par Atome) (*i.e.* l'effet de l'irradiation aux ions en termes de défauts) ;
- La probabilité de présence de l'ion implanté par unité de flux d'ion incident à une certaine profondeur sous la surface
- ...

Les calculs SRIM ont été menés avec les paramètres suivants : densité UO_2 de $10,7 \text{ g/cm}^3$, énergie de déplacement de 40 eV pour l'uranium et de 20 eV pour l'oxygène [Soullard, 1985]. D'après ces calculs SRIM, la profondeur maximale d'implantation pour le Cs, I et Te est de 300 - 400 nm à 800 keV. Cette énergie a donc été retenue pour nos implantations.

1.1.3. Conditions d'implantation

Les disques obtenus dans la partie 1.1 sont ensuite implantés aux ions Cs, I, et/ou Te afin d'étudier différents systèmes : U-Cs-O, U-I-O, U-I-Cs-O et U-I-Cs-Te-O. Pour des raisons techniques, nous n'avons pas pu implanter le Mo. Nous avons choisi d'utiliser des échantillons d' UO_2 dopés Mo et implantés aux ions. L'étude préliminaire de ces échantillons est reportée dans l'annexe 6.

Dans le cadre de cette étude, les implantations ont été réalisées à température ambiante sur l'implanteur 400 kV IM10400 de l'Institut de Physique des 2 Infinis (IP2I) de Lyon. Les isotopes implantés sont ^{133}Cs , ^{127}I et ^{130}Te (isotopes stables). Le Tableau 9 présente les conditions d'implantation (énergie et fluence) pour les échantillons d' UO_2 étudiés. Deux ordres de concentrations sont étudiés : des fortes concentrations pour garantir la faisabilité des analyses et des faibles concentrations pour se rapprocher des rendements en produits de fission rencontrés dans un combustible. Ces faibles concentrations permettent de juger de la faisabilité des analyses sur du combustible irradié.

Les concentrations représentatives de taux de combustion ont été déterminées :

- pour les échantillons mono et co-implantés I et ou Cs, à l'aide des formules empiriques suivantes [Baurens, 2014 a] :
 $[\text{I}]$ (mol/mol UO_2 vierge) = $1,31 \cdot 10^{-4} \cdot \tau_c$ et $[\text{Cs}]$ (mol/mol UO_2 vierge) = $1,7 \cdot 10^{-3} \cdot \tau_c$ avec τ_c le taux de combustion en at.% qui vaut 7,2 at.% pour ces échantillons ;
- pour les échantillons tri-implantés, à partir des résultats microsonde pour un combustible irradié à 65 GWj/tU (données internes CEA). Nous pouvons remarquer que la concentration en Cs est inférieure à celle calculée pour les échantillons mono et co-implantés (Tableau 9) ce qui indique que du Cs a été relâché.

Suite à des problèmes techniques, les concentrations souhaitées pour le système U-I-Cs-Te-O forte concentration n'ont pas pu être implantées : la fluence du Te a été réduite, par conséquent, les rapports de concentration entre les éléments ne sont pas représentatifs de ceux d'un combustible irradié. Dans ces échantillons, la concentration en Te est équivalente à celle de l'I.

Les notations suivantes sont utilisées pour les concentrations : HC (Haute Concentration), IC (Intermédiaire Concentration) et FC (Faible Concentration).

Système étudié	Type de pastille implantée	Éléments implantés	Énergie (keV)	Fluence (10^{15} at/cm ²)	Concentration à la distance Rp (at.%)	Type de concentration
U-I-O	UO ₂	I	800	26,00	2,00	HC
				6,00	0,50	IC
				0,25	0,02	FC (BU~60GWJ/tU)
U-Cs-O	UO ₂	Cs	800	26,00	2	HC
				13,00	1	IC
				5,00	0,4	FC (BU~60GWJ/tU)
U-I-Cs-O	UO ₂	I	800	13,00	1	HC
		Cs		26,00	2	
		I		6,00	0,5	IC
		Cs		13,00	1	
		I		0,25	0,02	FC (BU~60GWJ/tU)
		Cs		5,00	0,4	
U-I-Cs-Te-O	UO ₂	I	800	6,50	0,5	HC
		Cs		35,00	2,5	
		Te		6,50	0,5	FC (BU~65GWj/tU)
		I		0,25	0,02	
		Cs		3,60	0,26	
		Te		0,60	0,05	

Tableau 9 Tableau récapitulatif des fluences appliquées aux différents échantillons

1.3. Traitement thermique

Les échantillons implantés sont ensuite traités thermiquement suivant différentes conditions présentées ci-dessous.

1.3.1. Contrôle de la pO₂

La pO₂ est un paramètre important à considérer dans la spéciation des éléments et, par conséquent, il est important de le contrôler lors des traitements thermiques des échantillons. Différents dispositifs peuvent être utilisés pour le contrôle de ce paramètre. Dans cette thèse, nous avons utilisé soit un mélange de gaz soit des dispositifs appelés Gen'Air et Jok'Air.

- **Mélange de gaz**

Le contrôle de la pO₂ peut se faire par un mélange de gaz oxydo-réducteurs. Le principe est de mélanger deux gaz AO_x et AO_y (avec y<x) dans des proportions définies afin de fixer le rapport AO_x/AO_y et donc la pO₂ d'équilibre entre les deux espèces. Nous avons utilisé un mélange de gaz H₂ avec 300 ppm de H₂O pour les traitements thermiques des échantillons mono et co-implantés. Ce mélange a été choisi car la pO₂ obtenue permet de conserver la stœchiométrie du dioxyde d'uranium (Figure 35).

Pour obtenir le mélange de gaz souhaité dans cette étude, du gaz Ar/H₂ passe dans un bulleur pour se charger en H₂O. La quantité de H₂O ajoutée au gaz est contrôlée par le débit. Une sonde VAISALA permet de mesurer et de vérifier la quantité ajoutée. Le mélange de gaz obtenu est ensuite introduit dans le four.

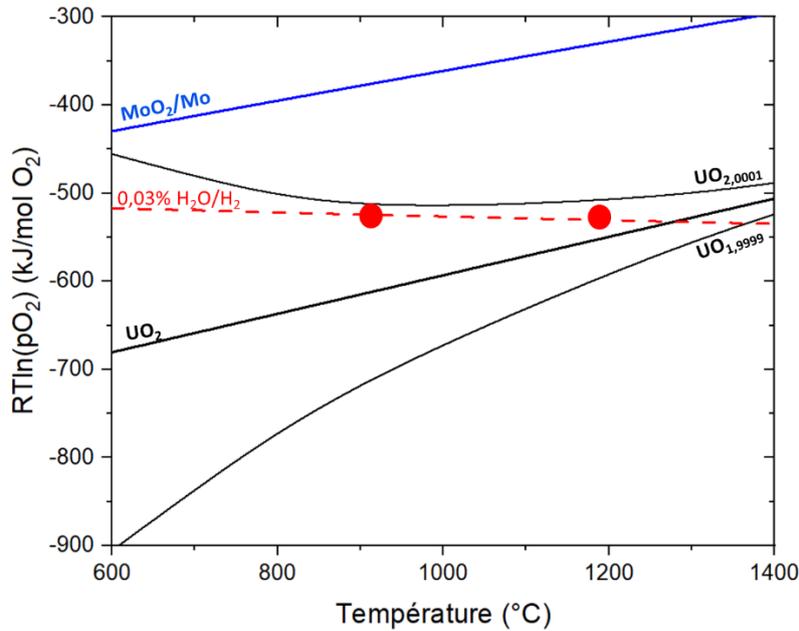


Figure 35 Diagramme représentant les équilibres MoO_2/Mo , UO_2 , $\text{UO}_{2,0001}$, $\text{UO}_{1,9999}$ et $0,03\% \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Les ronds rouges représentent nos conditions de traitement thermique pour les échantillons mono et co-implantés I et/ou Cs

- Gen'Air et Jok'Air

Le Gen'Air est constitué d'une pompe à oxygène, qui est montée en série avec le Jok'Air (Figure 36). Le Gen'Air permet de fixer la teneur en oxygène dans le gaz vecteur injecté à l'aide d'une sonde en Zr et d'en contrôler la valeur. Le Jok'Air permet de mesurer la pression partielle d'oxygène à la sortie du four. Ce dispositif permet de mettre en œuvre plus facilement la $p\text{O}_2$ choisie que dans le cas d'un mélange de gaz. En effet, le rapport entre les deux gaz peut parfois être difficile à contrôler. Par ailleurs, ce dispositif permet d'avoir une incertitude sur les mesures de $p\text{O}_2$ de $\pm 5 \text{ kJ/mol}$.

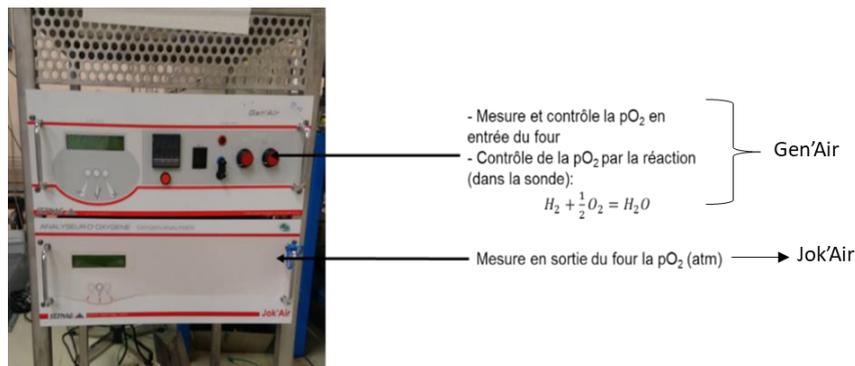


Figure 36 Photographie d'un Gen'Air et d'un Jock'Air du Labo UO_2

1.3.2. Choix du four

- Échantillons implantés en Cs et/ou I

Les recuits des échantillons implantés en Cs et/ou I ont été réalisés dans le four de frittage du Laboratoire UO_2 (Figure 37). Ce four ne permet pas l'utilisation du dispositif Gen'Air et Jok'Air pour fixer et contrôler la $p\text{O}_2$. Par conséquent, un mélange de gaz H_2 avec 300 ppm de H_2O a été utilisé en entrée. Les conditions des traitements thermiques pour les différents systèmes étudiés sont les

suivantes : 4 heures à 900 °C avec $pO_2 = 7.10^{-24}$ atm ou 1 heure à 1200°C avec $pO_2 = 2.10^{-19}$ atm. Ces températures ont été choisies car elles sont similaires à celles observées dans un combustible en réacteur. Les cycles de température de traitement thermique sont présentés en Figure 38.



Figure 37 Four de frittage (à tube en tungstène) du laboratoire UO_2 – T maximale du four=1700°C, pO_2 limitée par l'équilibre WO_2/W

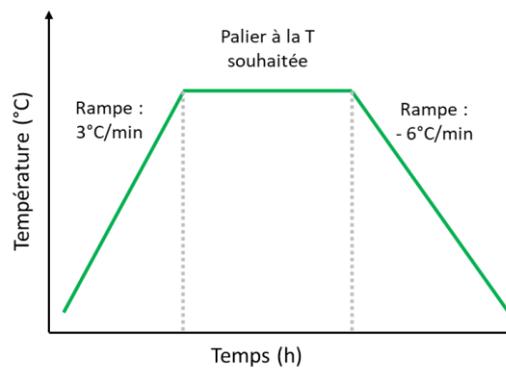


Figure 38 Cycle de température type pour les traitements thermiques réalisés dans le four de frittage

Ce four permet de mettre en place rapidement les traitements thermiques, cependant, ces conditions ne sont pas optimales : le refroidissement est lent ($- 6^\circ C/min$), pouvant conduire à une évolution des phases au refroidissement.

- **Échantillons tri-implantés Cs, I et Te**

Il a été décidé d'utiliser d'autres fours munis d'un Gen'Air et d'un Jok'Air pour réaliser les traitements thermiques pour les échantillons tri-implantés en I, Cs et Te.

Des traitements thermiques à 700°C dans le four d'essais mécaniques ont tout d'abord été réalisés (Figure 39). Celui-ci permet un refroidissement relativement rapide (une dizaine de degrés par minute). Le principal inconvénient de ce four est son grand volume (50 L). Par conséquent, la stabilisation de la pO_2 en sortie du four avec la pO_2 fixée en entrée est très longue (de l'ordre de la dizaine d'heures) ce qui entraîne un palier en température long (pour nos échantillon le palier est de 7 heures).

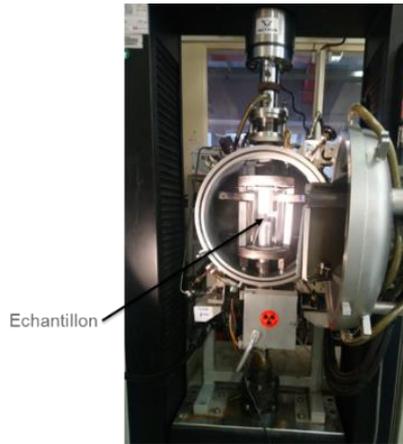


Figure 39 Photographie du four d'essais mécaniques (à tube en tungstène) du Laboratoire UO₂ - T maximale du four=1800°C, pO₂ limitée par l'équilibre WO₂/W

Avec un volume beaucoup plus faible par rapport aux autres fours testés (volume du creuset : 0,3 mL) permettant donc une stabilisation de la pO₂ rapide, la thermobalance NETZSCH STA 409 du LaboUO₂ a également été testée puis finalement privilégiée (Figure 40). Elle permet un refroidissement rapide (-12°C/min) et peut atteindre des températures de 1600°C avec des vitesses de chauffe de 0,01 à 100°C/min. Le cycle de température des traitements thermiques est schématisé en Figure 41.

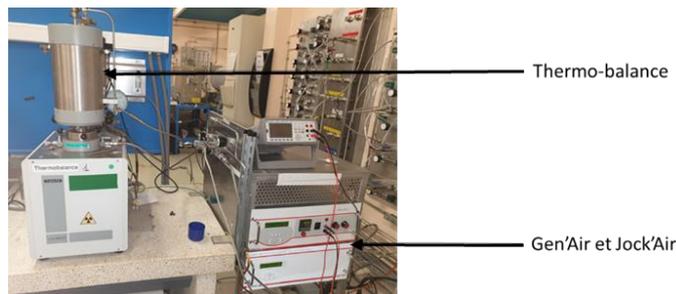


Figure 40 Photographie de la thermo-balance (tube en alumine) du Laboratoire UO₂ associée à un Gen'Air et à un Jock'Air - T maximale du four=2000°C, pO₂ limitée par l'équilibre Al₂O_{3(s)}/Al_(s) pour T<660°C, pO₂ limitée par l'équilibre Al_(l)/ Al₂O_{3(s)} pour T>660°C

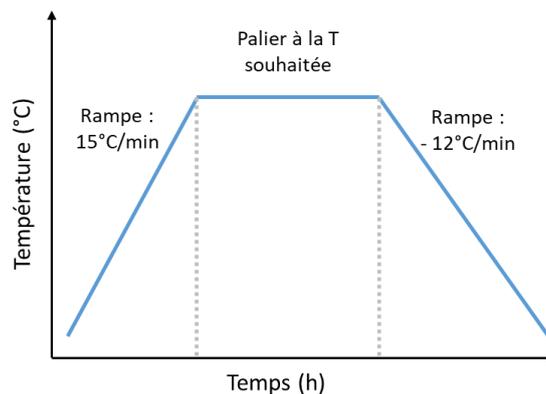


Figure 41 Cycle de température type pour les traitements thermiques réalisés dans la thermobalance

1.3.3. Choix des conditions de traitement thermique

Les conditions des traitements thermiques de cette étude ont été déterminées de manière à être les plus représentatives possible des conditions normales en REP mais également pour étudier des domaines d'intérêt dans le diagramme de prédominance.

Les conditions de traitement thermique pour les échantillons mono et co-implanté Cs et I ont été choisies pour être représentatives en température du centre d'une pastille lors d'une irradiation en conditions normales en REP, et la pO_2 a été fixée en vue de conserver la stœchiométrie du dioxyde d'uranium. Les conditions pour les autres échantillons résultent d'un dimensionnement préalable, basé sur des calculs thermodynamiques. Les calculs sont présentés au début de chaque chapitre. Les durées de traitement thermique sont choisies de manière à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Le Tableau 10 présente les conditions de traitements thermiques pour chaque système.

Système	Concentrations en éléments	Conditions de traitement thermique			
		Four	Température (°C)	pO_2 (atm)	Durée (h)
U-I-O	FC, IC et HC	frittage	900	7.10^{-24}	4
			1200	2.10^{-19}	1
U-Cs-O	FC, IC et HC	frittage	900	7.10^{-24}	4
			1200	2.10^{-19}	1
U-I-Cs-O	FC, IC et HC	frittage	900	7.10^{-24}	4
			1200	2.10^{-19}	1
U-I-Cs-Te-O	FC et HC	Thermobalance	500	2.10^{-29}	3
		Essai mécanique	700	2.10^{-23}	7
	FC	Thermobalance	1000	4.10^{-19}	1
	HC	Thermobalance	1100	2.10^{-17}	2

Tableau 10 Tableau récapitulatif des conditions de traitement thermique

2. Calculs thermodynamiques

2.1. Principe de la modélisation

La démarche de modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD (CALculation of PHASE Diagrams) consiste à décrire l'enthalpie libre de toutes les phases d'un système (par exemple le système I-O-U...) que ce soient des composés définis ou des solutions solides, liquides ou gazeuses et à calculer l'état du système à l'équilibre thermodynamique (pour une température, une pression et un nombre de constituants donnés) en minimisant l'enthalpie libre du système encore appelée énergie de Gibbs du système. La Figure 42 présente de manière synthétique l'approche CALPHAD pour l'acquisition des données thermodynamiques, leur ajustement, leur validation et leur utilisation. Les logiciels Thermo-Calc [Andersson, 2002] et Fact-Sage [Bale, 2016] utilisent cette méthode. L'énergie de Gibbs de chacune des phases est décrite par une fonction mathématique dont les variables sont la température, la composition et la pression.

Pour toutes les phases, l'énergie de Gibbs est définie par rapport à un état standard de référence qui correspond à une pression totale $P=1$ bar. La valeur des fonctions thermodynamiques dans les conditions standard est notée avec l'exposant 0 (ex. G^0 , H^0 , S^0 , Cp^0). Un indice m signifie que la grandeur est rapportée à une mole de la substance considérée. Un autre indice f signifie que la grandeur est une grandeur de formation, i.e. il s'agit de l'écart entre cette grandeur relative à la substance et celle relative à ses éléments purs dans les proportions correspondant à la stœchiométrie de la substance ; comme il s'agit d'un écart il est noté Δ , soit dans ce cas Δ_f . A partir des constantes intervenant dans l'expression de la capacité calorifique à pression constante ainsi que de l'enthalpie standard de formation et de l'entropie standard il est possible de calculer l'énergie de Gibbs $G(T)$, ainsi que

l'ensemble des fonctions thermodynamiques telles que l'enthalpie ou l'entropie suivant les équations ci-après.

On considère classiquement pour la capacité calorifique une expression du type :

$$C_{p,m}^0(T) = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

avec T la température (en K).

Ce qui conduit pour l'enthalpie molaire standard à

$$H_m^0(T) = \Delta_f H_{m,298,15K}^0 + \int_{298,15K}^T C_{p,m}^0(T) \cdot dT$$

avec $\Delta_f H_{m,298,15K}^0$ l'enthalpie molaire standard de formation à $T=298,15$ K.

De même, l'entropie molaire standard est obtenue de la manière suivante :

$$S_m^0(T) = S_{m,298,15K}^0 + \int_{298,15K}^T \frac{C_{p,m}^0(T)}{T} dT$$

L'enthalpie libre molaire standard est alors de la forme :

$$G_m^0(T) = H_m^0(T) - T \cdot S_m^0(T) = a' + b' \cdot T + c' T \ln(T) + \sum d'_n T^n$$

Dans laquelle les constantes a' , b' , c' ... sont fonction de a , b , c , d , $\Delta_f H_{m,298,15}^0$, $S_{m,298,15}^0$ et de la température de référence $T_0=298,15$ K. Ici la borne inférieure d'intégration par rapport à la température a été choisie à 298,15K pour correspondre à celle classiquement disponible dans les tables de la littérature pour les grandeurs de formation $\Delta_f H_m^0$ et S_m^0 .

Il peut aussi arriver qu'un composé considéré à la température T ne soit pas stable à 298,15K (cas des transformations allotropiques par exemple). Dans ce cas l'intégration de la capacité calorifique des formes stables de la phase du composé est plus complexe. On désigne par l'indice Tr les grandeurs relatives à la transition considérée, par exemple la transition de la forme α à la forme β . L'enthalpie molaire standard et l'entropie molaire standard deviennent alors :

$$H_m^0(\beta, T) = \Delta_f H_{m\alpha,298,15K}^0 + \int_{298,15K}^{T_{Tr}} C_{p,m}^0(\alpha, T) \cdot dT + \Delta_{Tr} H_m^0 + \int_{T_{Tr}}^T C_{p,m}^0(\beta, T) \cdot dT$$

avec $\Delta_{Tr} H_m^0$ la chaleur latente de transition,

$$S_m^0(\beta, T) = S_{m\alpha,298,15K}^0 + \int_{298,15K}^{T_{Tr}} \frac{C_{p,m}^0(\alpha, T)}{T} dT + \frac{\Delta_{Tr} H_m^0}{T_{Tr}} + \int_{T_{Tr}}^T \frac{C_{p,m}^0(\beta, T)}{T} dT$$

Les bases de données (BDD) stockent les expressions des fonctions d'énergie de Gibbs de toutes les phases d'un système (solides, liquides et gazeuse) avec leurs constantes. Ces BDD permettent de décrire les éléments purs, les composés stœchiométriques, les solutions solides et/ou liquides et les composés gazeux (qui constituent les pôles de la phase gaz elle-même souvent considérée comme une solution idéale).

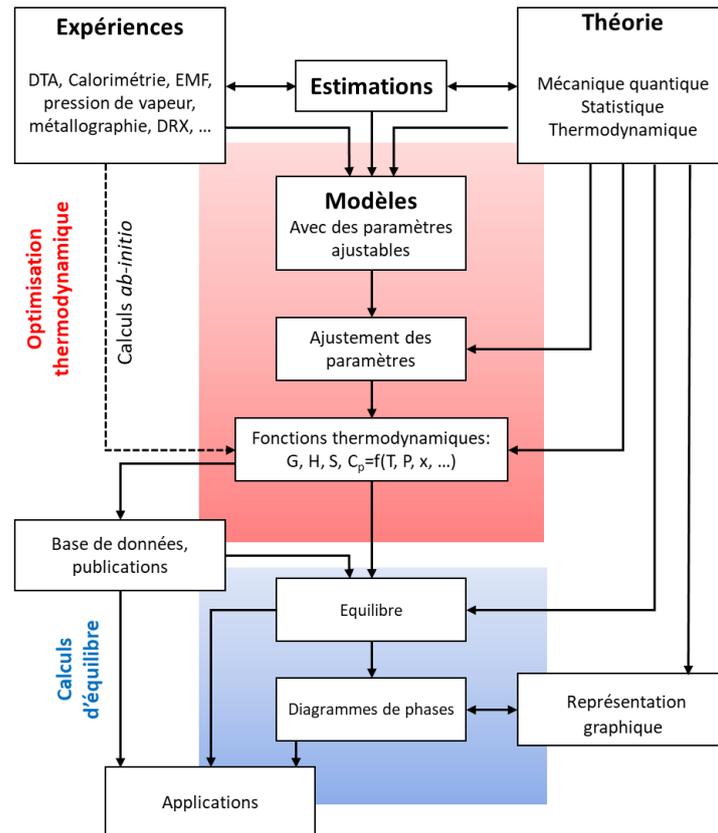


Figure 42 Représentation graphique de l'approche CALPHAD (traduit de [Zinkevich, 2003])

Un calcul d'équilibre à composition, température et pression données se fait en considérant comme inconnues le nombre de moles de chacune des phases retenues pour un système donné pour le calcul ainsi que leur composition (fractions de sites de chacun des sous-réseaux) de chacune des solutions (solides, liquides ou gazeuse) avec comme contraintes l'égalité des potentiels chimiques de chacun des éléments entre les différentes phases présentes.

2.2. Les bases de données (BDD): SGPS et TAF-ID

Des bases de données (BDD) thermochimiques sont développées à travers le monde comme la Thermodynamic for Advanced Fuels – International Database (TAF-ID) initiée par le CEA, Multiphase Equilibria in Fuels via Standard Thermodynamic Analysis (MEPHISTA) par le CNRS (initialement Thermodata-INPG) et utilisée par l'IRSN [Cheynet, 2007] ou encore TBASE par le Nuclear Research and consultancy Group des Pays-Bas (NRG) [NRG, 1998].

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux bases TAF-ID version 11 et SGPS version 13.1. Ces deux BDD ont été utilisées afin de conforter nos résultats et de garder un regard critique sur les résultats de calcul. En effet, nous avons constaté des écarts entre ces deux BDD : des composés manquant parfois à notre étude, le développement de ces bases étant toujours en cours, et ces bases font parfois référence à des sources différentes de la littérature.

La base TAF-ID [Guéneau, 2021] développée par la Nuclear Energy Agency (NEA) de l'Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) est le fruit d'une collaboration internationale, et est la base de données actuellement la plus complète sur le combustible. Elle est dans un format lisible par le logiciel Thermo-Calc.

Les calculs réalisés avec le logiciel FactSage ont été menés avec une de ses bases de données associée qui est la pure substances database (SGPS) maintenue par le Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). Fact-Sage permet de faire des calculs plus simplement grâce à son interface intuitive.

Pour l'ensemble des calculs seules la température T et la pression partielle de dioxygène pO_2 sont variables, la pression totale est prise égale à 1 bar et la concentration des éléments (pour cette étude : Cs, I, Te et Mo).

2.3. Base de données de travail

Des composés supplémentaires ont été recherchés pour aider à l'interprétation des premiers résultats expérimentaux. Suite aux recherches bibliographiques, nous avons constaté que certains composés n'étaient pas présents dans les BDD mise en œuvre avec ces deux logiciels et cependant susceptibles d'apparaître dans nos conditions expérimentales. Par conséquent, nous avons mis à jour notre base de données SGPS 13.1 avec ces composés supplémentaires. Nous nommerons cette nouvelle BDD notre base de données de travail. Le Tableau 11 ci-dessous résume les composés ajoutés dans la BDD de travail ainsi que leur enthalpie libre standard molaire.

Système	Composé	Enthalpie libre molaire	Référence
U-O-I	UOI _(s)	$G_m^0(T) = -728308 + 261,8.T - 0,025.T^2 - 42350.T^{-1} - 56,6.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
	UOI _(g)	$G_m^0(T) = -435831 + 12,0.T - 0,005.T^2 - 153100.T^{-1} - 51,1.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
	UO ₂ (IO ₃) _{2(s)}	$G_m^0(T) = -1996709 + 678,5.T - 0,052.T^2 + 451100.T^{-1} - 179,7.T \ln(T)$	[Guillaumont,2004]
	UOI _{2(s)}	$G_m^0(T) = -855118 + 316,6.T - 0,045.T^2 - 42350.T^{-1} - 71,7.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
	UOI _{2(g)}	$G_m^0(T) = -561990 + 92,0.T - 0,005.T^2 - 140600.T^{-1} - 69,7.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
	UOI _{4(s)}	$G_m^0(T) = -1005466 + 426,8.T - 0,07.T^2 - 42350.T^{-1} - 101,8.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
	UOI _{4(g)}	$G_m^0(T) = -706986 + 228,1.T - 0,006.T^2 - 115600.T^{-1} - 106,9.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
	UO ₂ I _{2(s)}	$G_m^0(T) = -1150277 + 425,5.T - 0,046.T^2 + 28150.T^{-1} - 87.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
UO ₂ I _{2(g)}	$G_m^0(T) = -861202 + 172,5.T - 0,006.T^2 - 70100.T^{-1} - 85,1.T \ln(T)$	[Wolf,2017]	
U-Te	UTe _(s)	$G_m^0(T) = -196431 + 202,9.T - 0,01.T^2 + 112850.T^{-1} - 45,2.T \ln(T)$	[Binnewies, 1999]
	U ₃ Te _{4(s)}	$G_m^0(T) = -678776,2 + 693,6.T - 0,055.T^2 - 338550.T^{-1} - 154,8.T \ln(T)$	[Binnewies, 1999]
	U ₂ Te _{3(s)}	$G_m^0(T) = -479685 + 490,7.T - 0,04.T^2 - 225700.T^{-1} - 109,6.T \ln(T)$	[Binnewies, 1999]
	U ₃ Te _{5(s)}	$G_m^0(T) = -743659 + 778,6.T - 0,07.T^2 - 338550.T^{-1} - 173,9.T \ln(T)$	[Binnewies, 1999]
	UTe _{1,87(s)}	$G_m^0(T) = -256185 + 276,8.T - 0,02.T^2 - 112850.T^{-1} - 61,9.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
	UTe _{2(α,s)}	$G_m^0(T) = -260714 + 287,8.T - 0,025.T^2 - 112850.T^{-1} - 64,3.T \ln(T)$	[Binnewies, 1999]
	U ₂ Te _{5(s)}	$G_m^0(T) = -545110 + 660,6.T - 0,062.T^2 - 225700.T^{-1} - 147,8.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
	UTe _{3(s)}	$G_m^0(T) = -283897 + 372,8.T - 0,037.T^2 - 112850.T^{-1} - 83,5.T \ln(T)$	[Binnewies, 1999]
UTe _{5(s)}	$G_m^0(T) = -299102 + 542,7.T - 0,049.T^2 - 112850.T^{-1} - 121,7.T \ln(T)$	[Wolf,2017]	
U-O-Te	UTeO _{5(s)}	$G_m^0(T) = -1671305 + 860,6.T - 0,018.T^2 + 903050.T^{-1} - 151,7.T \ln(T)$	[Singh, 1999]
	UTe ₃ O _{9(s)}	$G_m^0(T) = -2394838 + 1614.T - 0,01.T^2 + 1405050.T^{-1} - 282,1.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
	UTe ₃ O _{8(s)}	$G_m^0(T) = -2317723 + 1564,2.T - 0,03.T^2 + 1508000.T^{-1} - 273,5.T \ln(T)$	[Mishra, 1998]
	UTeO _{4(s)}	$G_m^0(T) = -1605535 + 643,9.T - 0,01.T^2 + 25300.T^{-1} - 117,4.T \ln(T)$	[Mishra, 1998]
	UOTe _(s)	$G_m^0(T) = -1221477 + 330,3.T - 0,01.T^2 + 168550.T^{-1} - 64,9.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
	U ₄ O ₄ Te _{3(s)}	$G_m^0(T) = -468565,6 + 1371,3.T - 0,04.T^2 - 667450.T^{-1} - 259,6.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
	U ₂ O ₂ Te _(s)	$G_m^0(T) = -2142932,7 + 711,5.T - 0,02.T^2 - 333700.T^{-1} - 129,8.T \ln(T)$	[Wolf,2017]
Te-O	Te ₂ O _{5(s)}	$G_m^0(T) = -763961,9 + 712,4.T - 0,04.T^2 - 603450.T^{-1} - 121,5.T \ln(T)$	[Itkin, 1996]
	TeO _{3(s)}	$G_m^0(T) = -405691,4 + 411,5.T - 0,02.T^2 - 487850.T^{-1} - 67,9.T \ln(T)$	[Itkin, 1996]
Te-I	TeI _{2(g)}	$G_m^0(T) = 42788,5 + 169,4.T - 88.T \ln(T)$	[Hutchins, 2006]
	TeI _{3(g)}	$G_m^0(T) = 162747,6 + 169,5.T - 85,1.T \ln(T)$	[Hutchins, 2006]
	TeI _{4(s)}	$G_m^0(T) = -91251,6 + 304,8.T - 0,09.T^2 - 79,4.T \ln(T)$	[Hutchins, 2006]
	TeI _{4(l)}	$G_m^0(T) = -77520,7 + 1626,6.T - 305,2.T \ln(T)$	[Hutchins, 2006]
	TeI _{4(g)}	$G_m^0(T) = 24144,4 + 269,2.T - 5,10.T^2 - 92550.T^{-1} - 108,2.T \ln(T)$	[Hutchins, 2006]
	TeI _{5(g)}	$G_m^0(T) = 279529,1 + 358,1.T - 123,1.T \ln(T)$	[Hutchins, 2006]
	TeI _{6(g)}	$G_m^0(T) = 290859,8.T + 481,4.T - 142,1.T \ln(T)$	[Hutchins, 2006]
Te-O-I	TeOI _{2(g)}	$G_m^0(T) = -66218,3 + 189,4.T - 0,0009.T^2 - 123500.T^{-1} - 84,1.T \ln(T)$	[Oppermann, 1980]

Tableau 11 Tableau récapitulatif des énergies de Gibbs pour les composés ajoutés

L'intégration à la BDD TAF-ID des systèmes (complets) auxquels appartiennent ces composés est programmée par les groupes de travail de cette base. Cependant, une telle version ne sera disponible qu'en fin d'année 2021.

Dans la suite de l'étude, les premiers calculs avec les BDD d'origines (SGPS et TAF-ID) sont présentés puis dans un deuxième temps, les calculs avec notre BDD sont comparés à ces premiers calculs et aux résultats expérimentaux.

3. Techniques expérimentales

3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

3.1.1. Principe

La Microscopie Electronique à Balayage est une technique qui permet d'obtenir des images de haute résolution d'une surface (pouvant aller jusqu'à quelques nm suivant le matériau étudié).

Sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires, l'échantillon peut (Figure 43) :

- Rétrodiffuser des électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie ;
- Émettre des électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- Émettre des rayons X et des électrons Auger.

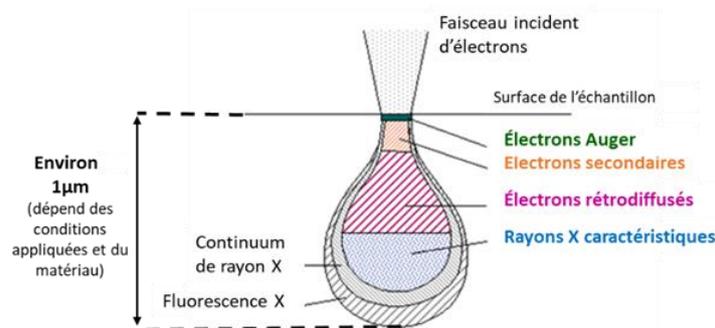


Figure 43 Poire d'interaction issue d'un faisceau d'électrons focalisé à la surface d'un échantillon [Hakmeh, 2014]

L'ensemble de ces signaux peut servir à former une image. L'acquisition d'un type particulier de signal dépend à la fois de l'énergie des électrons primaires, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et de la composition chimique de l'échantillon à analyser.

3.1.2. Instrumentation

Le MEB est constitué, comme le montre la Figure 44, d'une source d'électrons produits par un canon à électrons, qu'un jeu de « lentilles électromagnétiques », contenues dans la colonne électronique, focalise en un faisceau électronique très fin. Des bobines sont disposées de manière perpendiculaire à l'axe du faisceau d'électrons et sont parcourues par des courants synchronisés afin de permettre à la sonde d'effectuer un balayage de la surface de l'échantillon.

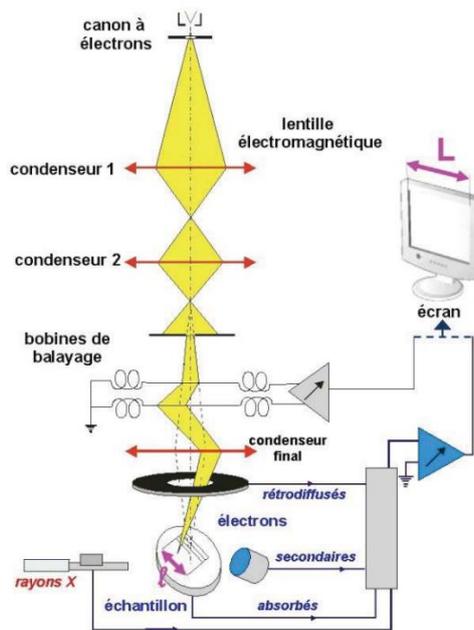


Figure 44 Représentation schématique du principe d'un MEB [Maniguet, 2013]

Les principaux paramètres accessibles à l'utilisateur sont :

- Taille de la sonde : permet d'affiner les détails sur l'échantillon ;
- Profondeur de champ (liée à la distance de travail WD) ;
- Tension d'accélération : l'énergie des électrons incidents dépend de cette tension. Si les électrons incidents n'ont pas une énergie suffisante, ils ne pourront pas éjecter les électrons de la surface.

Le mode d'imagerie le plus courant est l'imagerie en électrons secondaires. Une variation de contraste donnant un effet de relief est observée en balayant la surface. C'est le mode classique pour observer la morphologie de la surface. De plus, l'image en électrons secondaires se caractérise par une très bonne définition, jusqu'à des grossissements compris entre $\times 20000$ et $\times 50000$ en conventionnel, jusqu'à >500000 en haute résolution. L'imagerie en électrons rétrodiffusés permet d'avoir un contraste chimique. La résolution spatiale de ce type d'imagerie est d'environ 100 nm, mais pour l'imagerie en électrons secondaires, elle est de 10 à 200 Å suivant les échantillons. Ces deux modes d'imagerie peuvent être combinés [Maniguet, 2013].

Le MEB utilisé pour mes analyses est le MEB FEG (Field Electron Gun) du Laboratoire UO₂ (Nova Nanosem 450). Les analyses ont été réalisées avec une distance de travail comprise entre 4,7mm et 5,1mm, une tension d'accélération de 15 kV et le détecteur CBS (Circular Back Scattering). Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont détectés simultanément.

3.1.3. Analyse des échantillons

La Figure 45 montre la surface d'un échantillon de référence d'UO₂ après un traitement thermique permettant d'éliminer les défauts de polissage. Des grains striés et des joints de grains creusés, caractéristiques des échantillons d'UO₂ recuits, sont observés. La présence de stries sur les grains est due aux variations d'énergie de surface avec l'orientation cristallographique du grain révélé par l'attaque thermique [Miao, 2016]. Des pores facettés d'environ 100 nm sont également observés.

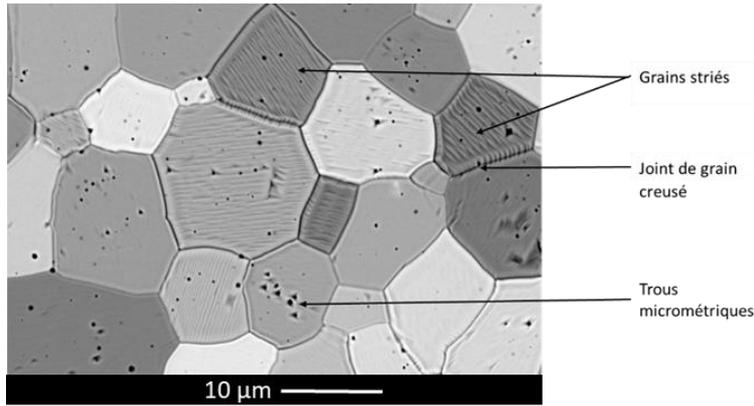


Figure 45 Image MEB d'un échantillon de référence d' UO_2 (préparation par frittage à $1700^{\circ}C$, polissage et recuit 4 heures à $1400^{\circ}C$)

La surface des disques implantés a été observée. Afin d'analyser la zone implantée des échantillons, des coupes transverses ont également été réalisées. Une préparation particulière doit alors être effectuée. Une partie de chaque échantillon implanté et recuit a été collée par les faces implantées avec de la colle pour lame mince soit avec une autre partie du même échantillon soit une partie d'un disque d' UO_2 (Figure 46). Puis, l'assemblage ainsi obtenu a été enrobé avec de la résine. Enfin, l'ensemble a été poli avec des disques diamantés de différentes granulométries puis avec un drap et une solution de pâte diamantée, pour finir avec un polissage spécifique avec une solution de silice colloïdale en suspension.

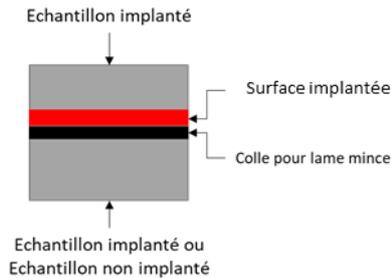


Figure 46 Schéma représentant la préparation de l'échantillon pour l'étude en coupe transverse

3.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Dans cette étude, la microscopie électronique en transmission a été utilisée pour caractériser les défauts après implantation et recuit, tels que des bulles, des dislocations et des précipités. Cette technique nous a également permis de caractériser la distribution à l'échelle nanométrique des éléments implantés dans UO_2 . Les analyses ont donc été menées sur les pastilles d' UO_2 telles qu'implantées et après recuits et sur un échantillon d' UO_2 vierge après recuit, pris comme référence.

L'étude par MET nécessite de travailler sur des échantillons de très faibles épaisseurs ($< 0,2 \mu m$) dont la particularité est d'être transparents aux électrons. Plusieurs méthodes existent pour obtenir de tels échantillons. Dans cette thèse, nous avons choisi de préparer les lames minces dans nos échantillons massifs préalablement implantés à l'aide d'une sonde ionique focalisée (ou FIB pour Focused Ion Beam).

3.2.1. Préparation de lames minces par faisceau ionique focalisé FIB (Focus Ion Beam)

Cette technique permet l'obtention de lames minces d'épaisseurs relativement constantes à l'échelle nanométrique (comprises entre 40 et 80 nm dans la zone d'intérêt) prélevées au sein d'échantillons massifs. Les lames minces étudiées dans cette thèse ont été réalisées sur un DualBeam Helios 600 Nanolab de la marque FEI au Centre Pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses de Marseille (CP2M).

Le FIB (Focus Ion Beam) est constitué d'une colonne ionique qui est associée à un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Cette technique combine ainsi un faisceau électronique à un faisceau ionique dans un seul instrument, permettant l'usinage des échantillons tout en fournissant des images hautes résolutions. Le faisceau ionique permet d'une part de réaliser des lames minces par abrasion ionique, et d'autre part de faire une image ionique. Un micromanipulateur doit être ajouté au FIB afin d'extraire les lames.

Différentes étapes sont nécessaires pour la fabrication de lames minces par FIB. Avant de commencer à creuser, un dépôt métallique (pour cette étude un composé à base de platine) est déposé sur la zone d'intérêt afin de protéger la surface lors de l'amincissement. Puis des tranchées parallèles sont creusées de part et d'autre de la future lame à l'aide de la source d'ions gallium (Figure 47 (a)). Le courant ionique est diminué au cours de la réalisation de la tranchée pour diminuer la vitesse d'abrasion. Lorsque l'épaisseur est inférieure au μm , la lame est découpée et extraite de la cavité formée à l'aide du micromanipulateur. Puis la lame subit un amincissement avec un faible courant et des énergies décroissantes des ions gallium jusqu'à devenir transparente aux électrons (Figure 47 (b)). Dans UO_2 , il est nécessaire de continuer cette étape d'amincissement jusqu'à observer un changement de contraste correspondant à un critère dit de transparence de la lame aux électrons de 10 keV.

Deux protocoles d'amincissement ont été utilisés lors de la préparation des lames minces au cours de ce travail de thèse [Cabies, 2021]. Une étape supplémentaire a été récemment ajoutée dans le second protocole permettant d'obtenir des lames avec moins de défauts induits par le FIB (Cf. § 3.2.2.3.).

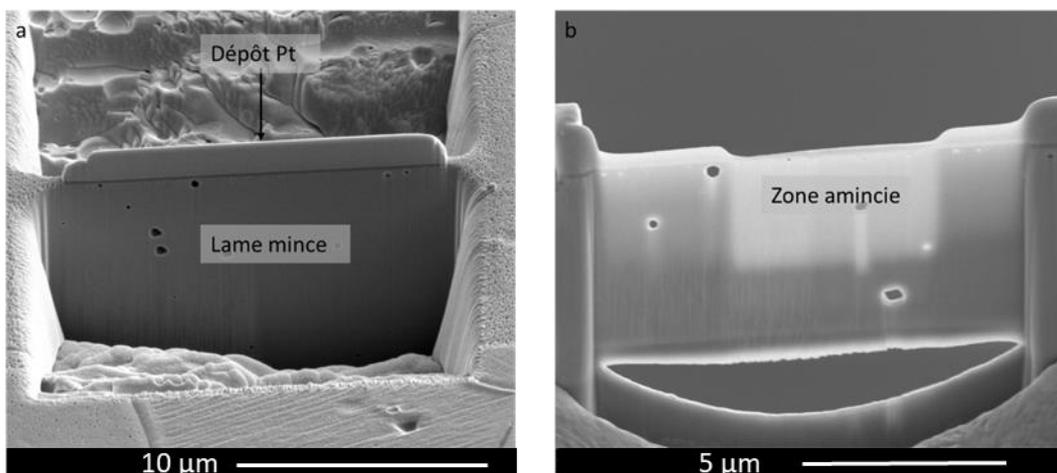


Figure 47 Images MEB de la préparation par FIB d'une lame mince : (a) décaissement des tranchées, et (b) la lame mince extraite après amincissement final

3.2.2. Principe du MET

La Microscopie Electronique en Transmission permet l'étude de la microstructure des matériaux à l'échelle nanométrique. Cette technique utilise un faisceau d'électrons (de l'ordre de quelques centaines de keV) qui traverse un échantillon très mince provoquant des interactions variées dans le matériau.

3.2.2.1. Instrumentation

Un microscope électronique est composé de plusieurs parties (Figure 48) :

- Une **source d'où sont extraits les électrons** (canon à électrons) : les électrons peuvent être extraits de deux manières :
 - *par une source* thermique : les électrons sont émis par effet Joule (par exemple : filament de W à 2500°C) ;
 - *par une source à effet de champ* (ou FEG en anglais pour « Field Emission Gun ») : une pointe tungstène très fine est soumise à une tension d'environ 1000 V. Le champ électrique est suffisant pour arracher les électrons par effet tunnel. Ces sources sont très intenses et ponctuelles. Il est nécessaire d'avoir un ultravide soigné. En sortie, le faisceau est focalisé (dispersion maximale de l'ordre de l'eV) ;
- Un **étage condenseur** où est formé le faisceau d'électrons (faisceau qui interagit avec l'échantillon) : des lentilles électromagnétiques « condenseur » permettent de changer, d'une part, la densité de courant électronique arrivant sur l'objet et, d'autre part, l'ouverture du faisceau sous laquelle un point de l'objet est éclairé (faisceau parallèle ou convergent) ;
- Un **étage objectif** : la lentille objectif assure la mise au point (permet de se mettre au focus, en sur-focalisation ou en sous-focalisation). Elle se trouve après l'échantillon et permet de former une première image agrandie de l'objet appelée image intermédiaire ;
- Un **étage projection** : les lentilles de projection permettent, selon leur mode d'excitation, de projeter sur l'écran fluorescent ou sur la caméra CCD soit le cliché de diffraction, soit l'image de l'objet. De plus, elles permettent d'agrandir le plan image ou le plan focal image de la lentille objectif ;
- Un **système d'observation et d'acquisition** : l'image ou le cliché de diffraction se forme sur un écran fluorescent pour une observation directe. Sous cet écran (amovible), une caméra CCD permet l'acquisition et l'enregistrement des images ou des clichés de diffraction.

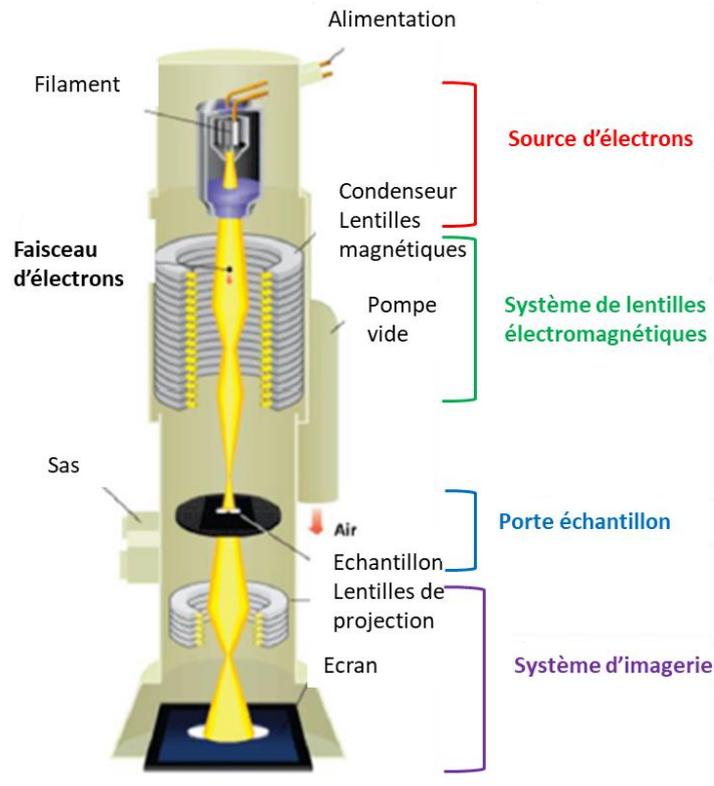


Figure 48 Représentation schématique de la colonne d'un microscope électronique en transmission

Les caractérisations des lames minces ont été réalisées au LECA-STAR à l'aide d'un microscope électronique en transmission Talos F200X G2 nucléarisé de marque FEI. La tension maximale d'accélération des électrons est de 200 kV. Sa résolution spatiale est de 0,25 nm et sa source électronique est de type FEG. L'analyse in situ (analyse en température) quant à elle a été effectuée sur le MET FEI TITAN du CP2M à Marseille.

Au cours de cette étude, des images ont été acquises en mode TEM (faisceau parallèle) afin de caractériser les défauts d'irradiations (densité et taille des précipités et bulles) et des cartographies élémentaires ont été acquises en STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) en utilisant des détecteurs EDX (Energy Dispersive X-ray). En parallèle, en mode STEM, l'utilisation d'un détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field) permet d'obtenir des contrastes liés notamment au numéro atomique des éléments présents dans l'échantillon étudié (à épaisseur constante, plus le Z est grand, plus le nombre d'électrons diffusés à grand angle est grand, plus la phase apparaîtra claire sur l'image résultante). Une autre technique d'analyse chimique a également été mise en œuvre : l'EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Le principe de ces analyses est développé dans les parties suivantes.

3.2.2.2. Contraste des images et identification des objets

- **Contraste des images**

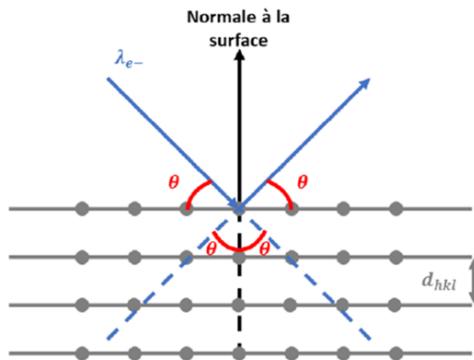
En interagissant avec l'échantillon, une partie du faisceau d'électrons incident est diffusé. Le contraste des images MET résulte de cette diffusion. Et plus spécifiquement il est lié à la variation de l'intensité des faisceaux transmis et diffusés entre deux zones adjacentes. Il est à noter qu'en général ce contraste n'est pas suffisant pour obtenir une image exploitable. Afin d'y remédier, un diaphragme de contraste peut être utilisé. Ce diaphragme se situe dans le plan focal de la lentille objectif et permet de sélectionner un seul faisceau :

- *faisceau transmis* : image dite en *champ clair*. L'intensité recueillie correspond à l'intensité directe ;
- *faisceau diffracté* : image dite en *champ sombre*. L'intensité recueillie correspond à l'intensité diffractée.

L'amplitude, mais aussi la phase, de l'onde électromagnétique peuvent changer en traversant l'échantillon. Ces deux types de changement peuvent induire un contraste d'image.

- **Identification des dislocations**

Pour observer les dislocations, le contraste d'amplitude est utilisé et plus particulièrement le contraste de diffraction. Le contraste de diffraction se produit à des angles spécifiques (vérifiant la loi de Bragg, Figure 49). En effet, si un cristal est orienté de sorte qu'il soit proche des conditions de diffraction de Bragg, la perturbation générée par la dislocation va faire que, localement, les conditions de diffraction sont vérifiées. Par conséquent, dans le cristal les électrons sont peu déviés tandis qu'à proximité de la dislocation ils sont déviés. Ainsi, la dislocation apparaît sous forme de ligne sombre en champ clair (sélection du faisceau transmis), et elle apparaît sous forme de ligne blanche en champ sombre (sélection du faisceau diffracté).



Loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda_{e^-}$$

Avec λ_{e^-} : longueur d'onde du faisceau d'électrons incident;
 d_{hkl} : distance interréticulaire des plans cristallins de l'échantillon;
 θ : angle formé par le faisceau d'électrons incident et les plans cristallins de l'échantillon.

Figure 49 Représentation schématique de la condition de Bragg

- **Identification des bulles/cavités**

La mise en évidence de populations de bulles ou de cavités est vérifiée par l'acquisition de séries focales faisant apparaître une forme particulière du contraste de phase : le contraste de Fresnel [Williams, 1996] [Hirsch, 1967] (Figure 50). Ce type de contraste est visible hors de la position focale de la lentille objectif et lorsque deux phases de densités différentes sont présentes. En condition de sous-focalisation, elles apparaissent sous forme de points blancs entourés d'une frange noire, tandis qu'en condition de sur-focalisation, elles apparaissent sous forme de points noirs entourés par une frange blanche. Il est à noter que les bulles ou cavités sont invisibles en condition de focalisation.

Lorsque la taille des bulles ou cavités est petite, les franges ne sont pas observées. Seuls les points noirs ou blancs sont visibles sur les clichés MET.

Il est important de noter que les tailles mesurées des bulles et des cavités sont souvent supérieures à la taille réelle. Pour des objets nanométriques ou sub-nanométriques (comme ceux induits par le FIB), la taille mesurée dépend fortement du niveau de défocalisation appliqué, qui lui-même est lié aux conditions d'observation (grandissement, source d'électrons ...) [Michel, 2019]. Onofri et *al.* ont réussi à mettre en évidence expérimentalement l'influence de la défocalisation sur le diamètre mais également sur la densité de bulles de xénon dans le dioxyde d'uranium [Onofri, 2020]. En augmentant le niveau de défocalisation jusqu'à 400 nm, la densité de bulles de xénon a diminué d'un facteur 10 alors que le diamètre moyen a lui augmenté d'un facteur 2. Par conséquent, les images utilisées pour la détermination des densités et des tailles des bulles et des cavités ont été réalisées dans les mêmes plages de défocalisation. Pour les tailles supérieures à 8-10 nm, l'effet de défocalisation est moins important [Onofri, 2020].

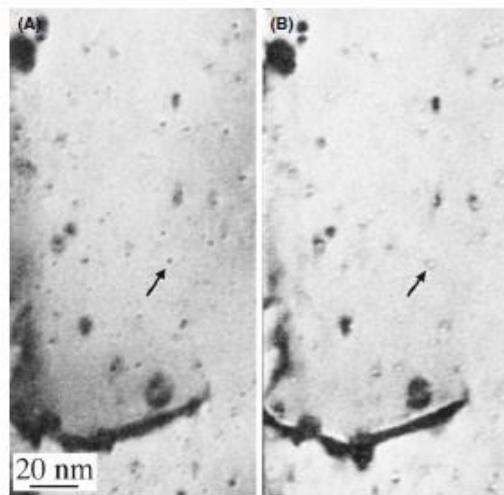


Figure 50 Contraste de Fresnel des bulles d'He dans Au. (A) Image sur-focalisée (B) Image sous-focalisée [William, 1996]

- **Identification des précipités**

Dans cette étude, nous avons identifié les précipités en TEM en champ clair. Les précipités ont été mis en évidence en les faisant diffracter et par l'acquisition de séries focales. Contrairement aux bulles, les précipités sont visibles au focus et aucun changement de contraste n'est observable en sur et sous-focalisation.

3.2.2.3. *Traitement des images*

Les caractérisations par MET menées dans ce travail ont pour objectif de mettre en évidence la présence de bulles et de précipités induits par l'implantation en Cs, I et Te. Comme expliqué précédemment 2 protocoles ont été mis en œuvre pour la fabrication par FIB :

- protocole 1 (nombreux défauts FIB): le mono-implanté I recuit 1200°C, le mono-implanté Cs recuit 1200°C et l'ensemble des échantillons co-implantés Cs et I ;
- protocole 2 (défauts FIB réduits) : les échantillons mono-implantés I, tels qu'implantés et recuits 900°C, l'ensemble des échantillons tri-implantés Cs, I et Te et l'échantillon Mo tri-implanté en Cs, I et Te recuit à 700°C.

La préparation par FIB engendre la formation d'objets lacunaires sub-nanométriques et de petites boucles de dislocation (< 2 nm). Les objets lacunaires sont présents à une hauteur d'environ

10^{24} objets/m³ pour le protocole 1 et d'environ 10^{23} objets/m³ pour le protocole 2 et mesurent environ 0,4 nm de diamètre pour les deux protocoles. Ces résultats confirment que l'ajout d'une énergie intermédiaire lors de la préparation des lames minces diminue la quantité d'objets observés. L'ensemble des lames minces étudiées dans ce travail a été préparé par FIB. Compte-tenu de ces artefacts de préparation, un domaine de diamètre et de densité d'objets caractérisables pour cette étude peut être défini (Figure 51). L'analyse des échantillons étudiés prend en compte cette population d'objets produits par le FIB.

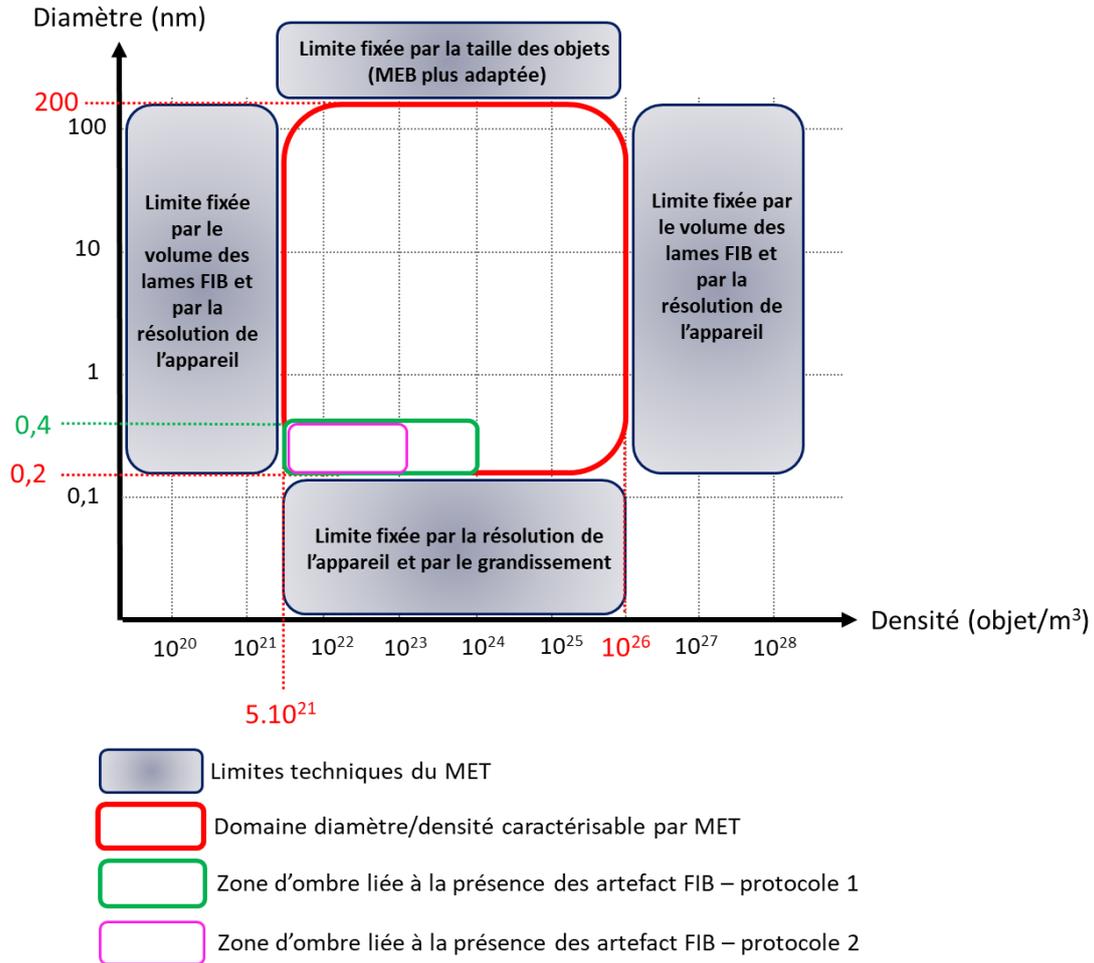


Figure 51 Domaine de diamètres et de densités accessibles par MET

L'Annexe 1 présente la méthode de détermination des tailles et des densités des objets observés au MET et leurs incertitudes associées.

3.2.3. Microanalyse EDX (Energy Dispersive X-Ray)

3.2.3.1. Principe

Cette technique utilise le principe d'émission de fluorescence X. L'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et les atomes de la surface de l'échantillon génère des photons X. Le signal obtenu est capté par un détecteur puis traité afin de trier les photons par leur énergie et ainsi associer à chaque photon un élément chimique. Pour ce type d'analyse, le mode STEM est utilisé afin d'obtenir des cartographies élémentaires.

Il est donc possible de réaliser une analyse :

- qualitative : connaître la nature des atomes présents ;
- semi-quantitative : connaître la concentration en éléments.

La détection des éléments en faible teneur, mais également la détection des éléments légers sont plus difficiles, car ils risquent de se retrouver dans le bruit de fond.

La caractérisation EDX a été réalisée sur le MET du LECA-STAR qui est équipé de quatre détecteurs de type SDD (Silicon Drift Detector). Pour les premières analyses sur les échantillons implantés Cs et I, seulement 2 détecteurs étaient installés.

3.2.3.2. Traitement des données

Le traitement des données est réalisé avec le logiciel Velox ©. Le Tableau 12 récapitule les raies pour l'I, le Cs, le Te et l'U dans le domaine d'énergie autour de 3 keV. Certaines des raies de l'U (en rouge dans le Tableau 12) sont manquantes dans la base de données du logiciel Velox. Or, ces raies sont très proches de celles de l'I, Cs et Te, ce qui rend difficile leur extraction du bruit de fond et l'ajustement des pics. Pour pallier ce manque, et déterminer qualitativement si de l'I, du Cs ou du Te sont présents à un endroit donné, nous comparons les spectres EDX des échantillons implantés avec un spectre de référence d'UO₂ (Figure 52).

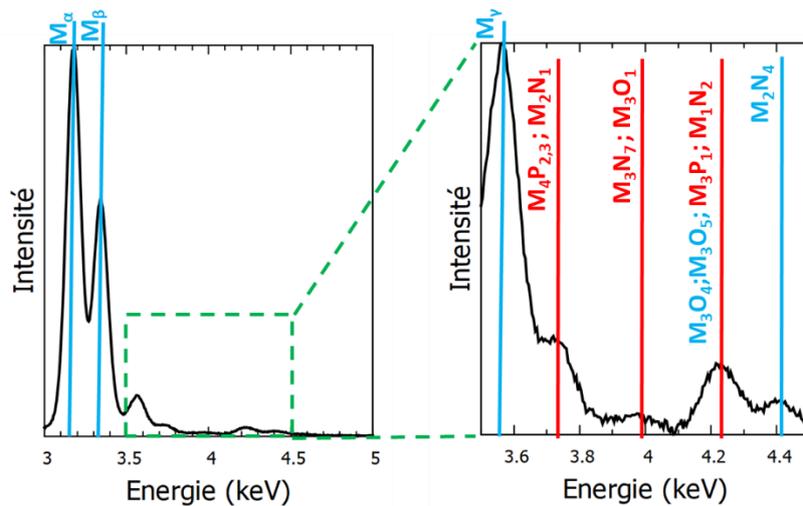


Figure 52 Spectre EDX de référence d'UO₂

Élément	raie	Energie (keV)	Poids
I	L α	3,94	1
	L β_1	4,22	0,43
	L β_2	4,50	0,17
	L β_3	4,31	0,15
	L β_4	4,26	0,09
	L γ_1	4,80	0,07
	L $_I$	3,49	0,03
	L $_n$	3,78	0,02
	Cs	L α	4,29
L β_1		4,62	0,42
L β_2		4,93	0,19
L β_3		4,72	0,14
L β_4		4,65	0,09
L $_I$		3,79	0,04
L $_n$		4,14	0,02
Te	L α	3,77	1
	L β_1	4,02	0,43
	L β_2	4,30	0,16
	L β_3	4,12	0,15
	L β_4	4,07	0,09
	L γ_1	4,57	0,06
	L γ_3	4,83	0,03
	L $_I$	3,33	0,04
	L $_n$	3,60	0,02
U	M $_2$ N $_4$	4,40	0,01
	M $_3$ O $_4$	4,20	0,01
	M $_3$ O $_5$	4,21	0,01
	M α	3,17	1
	M β	3,33	0,61
	M γ	3,56	0,34
	M $_4$ P $_{2,3}$	3,697	0,2
	M $_2$ N $_1$	3,726	0,9
	M $_3$ N $_7$	3,922	0,1
	M $_3$ O $_1$	3,981	0,3
	M $_3$ P $_1$	4,231	0,2
	M $_1$ N $_2$	4,277	0,4

Tableau 12 Tableau récapitulatif des raies X de l'I, du Cs, du Te et de l'U dans le domaine d'énergie 3 keV à 5 keV. En rouge les raies manquantes de l'U dans le logiciel Velox ©. Ces raies manquantes sont extraites de [Dellith, 2011]

3.2.4. Spectrométrie de perte d'énergie des électrons EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)

3.2.4.1. Principe de l'EELS

La spectrométrie de perte d'énergie des électrons est une technique associée à la microscopie électronique à transmission. Cette technique étudie les variations d'énergie des électrons après la traversée de l'échantillon et leur interaction avec la matière (entre autres liées à l'excitation des électrons de cœur et à la création de plasmons, i.e. des oscillations collectives d'électrons faiblement liés).

Cette méthode permet des analyses élémentaires et d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques via l'étude des structures fines des seuils et/ou des déplacements en énergie des seuils. Dans cette étude, nous nous sommes servis de cette technique afin de valider la présence des éléments I, Cs ou Te à un endroit donné. Il s'agit d'un travail exploratoire afin de déterminer la faisabilité et les conditions optimales.

De manière générale, un spectre EELS se compose de trois parties caractéristiques :

- **Zero-loss peak (ZLP) ou pic élastique** : pic très intense qui correspond aux électrons transmis sans perte d'énergie ;
- **Low-loss region ou pertes proches** : correspond aux électrons ayant interagi avec les électrons faiblement liés aux atomes de l'échantillon. Cette zone s'étend jusqu'à une énergie perdue d'environ 50 eV ;
- **High-loss region** : correspond aux électrons ayant interagi avec les électrons de cœur. Par conséquent, la perte d'énergie de ces électrons est importante (supérieure à 50 eV).

La Figure 53 présente un spectre obtenu par EELS sur un échantillon d' UO_2 . Les trois zones caractéristiques sont visibles sur ce spectre.

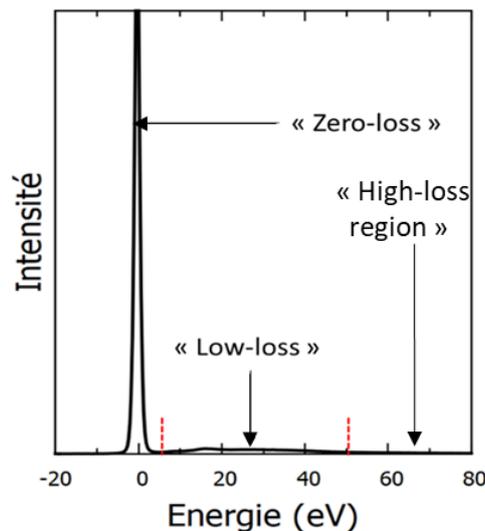


Figure 53 Spectre EELS illustrant les zones « zero-loss peak » et « low-loss region » d'un échantillon d' UO_2 acquis avec le logiciel Gatan Digital Micrograph

Il est à noter que cette technique permet également la détermination de l'épaisseur locale de la lame FIB (e_{lame}). Cette valeur est obtenue à l'aide de l'équation [Egerton, 2011] :

$$e_{lame} = \lambda \ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right)$$

avec I_T intensité totale du spectre ;
 I_0 : intensité du pic « zero-loss » ;
 λ : libre parcours moyen des électrons.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la valeur de λ . Le libre parcours moyen des électrons dans nos conditions d'acquisition (EFTEM, sans diaphragme objectif) est de 106 nm dans le cas de l' UO_2 [Reyes, 2021]. Les épaisseurs des lames minces obtenues sont en moyenne de 50 nm pour les lames UO_2 .

La caractérisation EELS a été réalisée sur le MET du LECA-STAR qui est équipé d'un GIF (Gatan Imaging Filter) de type continuum.

3.2.4.2. Traitement des données

Le traitement des données est réalisé avec le logiciel GMS 3©. Le Tableau 13 ci-dessous présente les raies étudiées au cours des analyses EELS pour l'I, le Cs, le Te, l'O et l'U. Ce tableau montre que les seuils sont très proches en énergie. Une optimisation du traitement de ces données devra être menée dans le futur afin de déterminer des concentrations relatives.

Elément	Seuil	Energie (eV)
I	M _{4,5}	619
	M ₄	740
Cs	M ₅	726
	M _{4,5}	572
O	K	532
U	N ₄	780
	N ₅	738
	M ₄	3728
	M ₅	3552

Tableau 13 Tableau récapitulatif des seuils étudié en EELS de l'I, du Cs, du Te, de l'O et de l'U dans le domaine d'énergie 500 eV et 850 eV et dans le domaine 3500 eV et 3800 eV

Le GIF installé au LECA STAR peut détecter des pertes énergies élevées (> 2000 eV) permettant d'étudier les seuils M₄ et M₅ de l'uranium. L'analyse de ces deux seuils donne en théorie la possibilité de déterminer le degré d'oxydation de l'U (localement). La méthodologie utilisée pour cette étude est celle mise en œuvre par Collela *et al.* [Collela, 2005]. Elle est présentée sur la Figure 54. Dans un premier temps le bruit de fond (de forme « loi de puissance ») est supprimé puis un filtrage par la dérivée seconde est appliqué au spectre obtenu (révélant les pics caractéristiques des seuils) [Williams, 1996]. Ensuite, les intensités des raies M sont déterminées en intégrant les valeurs (supérieures à 0) des intensités des seuils. A partir de ces valeurs et des équations suivantes, nous pouvons déterminer la valence de l'U.

$$\frac{I_{M5}}{I_{M4} + I_{M5}} = 0,632 + 0,0185f + 0,0095 f^2$$

$$\text{Valence de l'U} = 6 - f$$

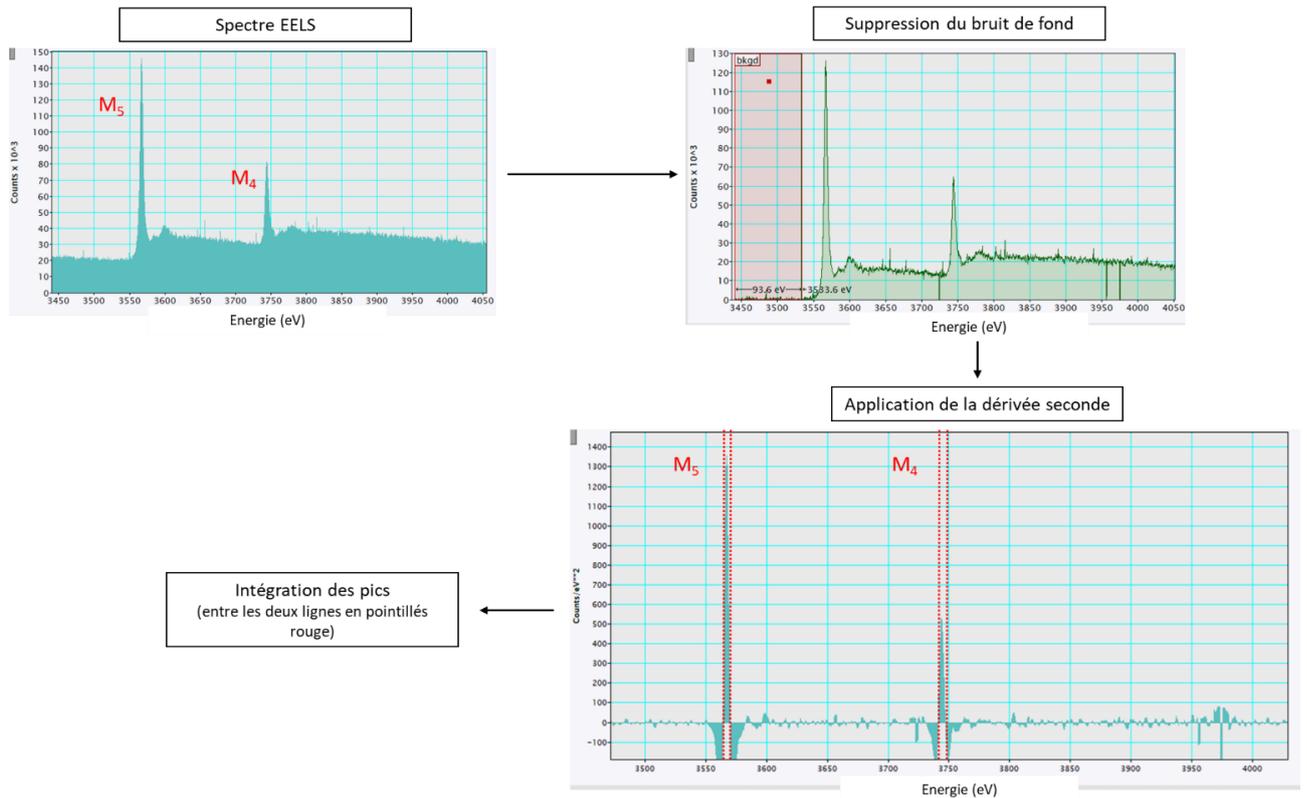


Figure 54 Représentation schématique de la méthodologie mise en œuvre pour la détermination du degré d'oxydation de l'U

3.3. Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS)

3.3.1. Principe du SIMS

Les ions issus d'un faisceau « primaire » bombardent la surface d'un échantillon. Les ions « secondaires » issus de la matière pulvérisée sont accélérés vers un spectromètre de masse et sélectionnés en fonction de leur rapport masse/charge. Cette technique destructive d'analyse est très sensible, et permet la détection de traces jusqu'à quelques ppb pour certains éléments. Les échantillons analysés doivent présenter idéalement un état de surface plan. La sensibilité du SIMS dépend de la nature du matériau analysé et de l'état de sa surface. Le SIMS permet de mesurer la composition élémentaire et isotopique du matériau. Pour permettre une interprétation quantitative des résultats, un échantillon de référence (étalon) est nécessaire.

Les mesures ont été réalisées dans un premier temps sur le spectromètre de masse à ions secondaires CAMECA IMS 6fr blindé puis dans un second temps sur l'ACTINIS installé au LECA-STAR fin 2020.

3.3.2. Instrumentation

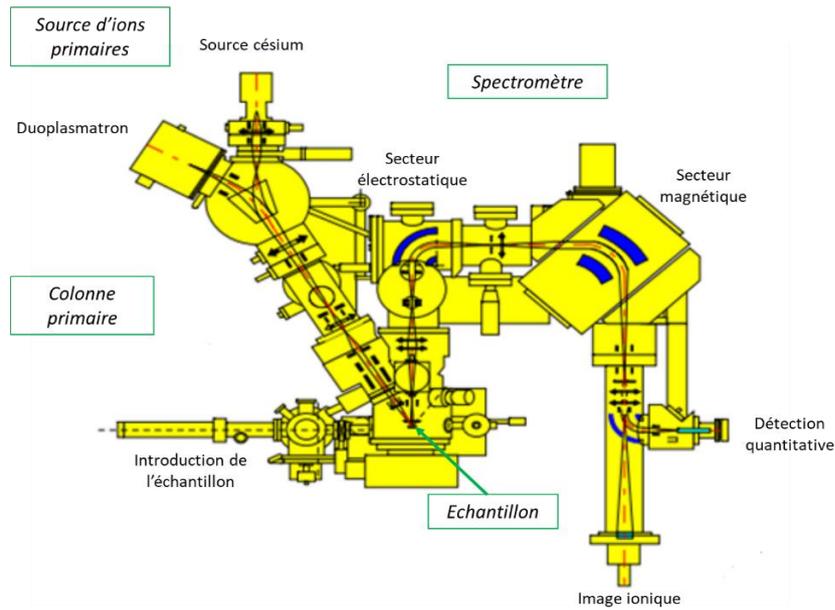


Figure 55 Schéma d'un équipement SIMS dynamique de type IMS 6f de la société CAMECA

Les principaux composants sont (Figure 55) :

- Une ou plusieurs **sources d'ions primaires** : production des ions incidents. Le choix des ions primaires est primordial. Il dépend du type d'échantillon et des éléments à analyser. Les SIMS utilisés dans cette étude possèdent deux sources d'ions primaires : une source Cs^+ et une source O_2^+ . Evidemment, la source Cs ne peut pas être utilisée pour détecter l'élément Cs ;
- Une **colonne primaire** : filtrage, focalisation et balayage des ions primaires ;
- Une **chambre d'analyse** sous ultra-vide (pour cette étude : 10^{-9} mbar) ;
- Une **colonne de transfert des ions secondaires** : extraction et traitement des ions secondaires ;
- Un **spectromètre de masse** : filtrage les ions secondaires et leur identification ainsi que leur comptage. Il est composé principalement d'un analyseur, qui permet de séparer les ions en fonction du rapport masse sur charge (m/z), et de détecteurs, qui permettent de convertir le courant ionique en courant électrique mesurable.

3.3.3. Conditions expérimentales

Le SIMS dynamique utilise la capacité des ions primaires à pulvériser une surface. La dose d'irradiation dans le cas du régime dynamique est de l'ordre de 10^{16} ions/cm². De plus, la vitesse de pulvérisation peut atteindre et dépasser le nm/s (suivant le matériau et les conditions d'analyse). La composition de la cible peut être suivie jusqu'à des profondeurs de plusieurs μm . L'analyse SIMS a été réalisée en dynamique afin d'obtenir des profils de concentration en profondeur.

Les profils de l'iode et du tellure ont été acquis simultanément pour les échantillons tri-implantés Cs, I et Te. La source primaire utilisée pour le césium est la source O_2^+ et la source Cs^+ pour l'iode et le tellure. Les ions secondaires mesurés dans le cas du césium sont des ions positifs ($^{133}\text{Cs}^+$) tandis que dans le cas de l'iode et du tellure les ions mesurés sont négatifs ($^{127}\text{I}^-$, $^{130}\text{Te}^-$). Le Tableau 14 présente les paramètres d'analyse pour les différents échantillons étudiés.

Echantillon	SIMS	Elément(s) analysé(s)	Elément de matrice	Ion primaire	Énergie d'impact (keV)	Courant primaire (nA)	Zone de balayage (côté en μm)	Zone d'analyse (rayon en μm)
I (0,5 at.%)	ACTINIS	^{127}I	^{16}O	Cs^+	15	20-30	250	60
Cs (1 at.%)	IMS-6fR	^{133}Cs	$^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$	O_2^+	10	40-50	150	60
Cs (1 at.%) + I (0,5 at.%)	IMS-6fR	^{133}Cs	$^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$	O_2^+	10	40-50	150	60
		^{127}I	^{16}O	Cs^+	15	20-30	150	60
Cs (2,5 at.%) + I (0,5 at.%) + Te (0,5 at.%)	ACTINIS	^{127}I et ^{130}Te	^{16}O	O_2^+	15	20-30	250	60
		^{133}Cs	$^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$	Cs^+	10	40-50	150	30

Tableau 14 Paramètres d'analyse des éléments I, Te et Cs

Définir une zone de balayage plus importante que la zone d'analyse permet de s'affranchir des effets de redéposition d'éléments. A titre d'illustration, la Figure 56 présente trois cratères de $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ de zone de balayage sur un échantillon mono-implanté en iode (0,5 at.%) et recuit 1 heure à 1200°C .

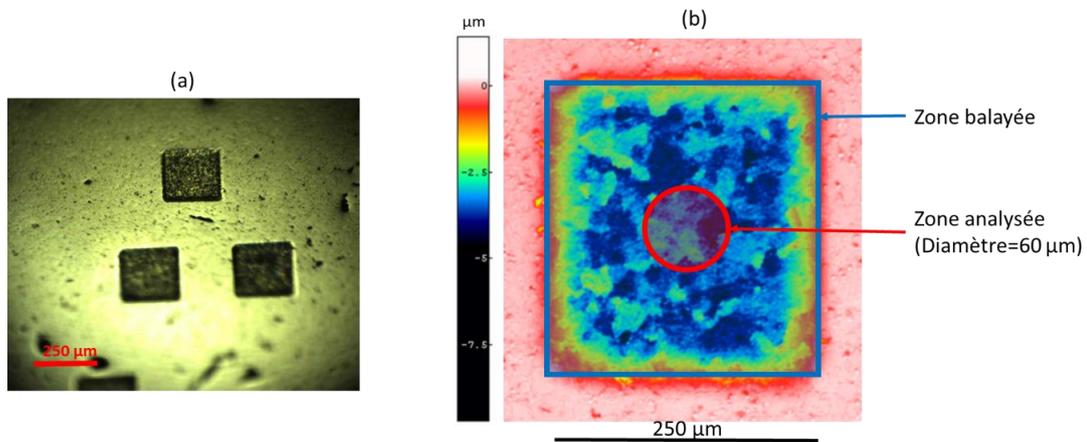


Figure 56 Image optique de 3 cratères (a) et cartographie obtenue par interférométrie optique sur un cratère d'un échantillon d' UO_2 mono-implanté I (0,5 at.%) et recuit à 1200°C

3.3.4. Traitement des données

Pour étudier l'évolution de la concentration en fonction de la profondeur dans les échantillons, il est nécessaire de convertir les données brutes. Cette transformation des données s'opère en plusieurs étapes détaillées ci-dessous.

- **Conversion de l'échelle du temps**

Premièrement, l'échelle du temps doit être convertie en profondeur. Pour ce faire, il est nécessaire de mesurer la profondeur des cratères. Ces mesures sont réalisées avec l'interféromètre optique STIL du Laboratoire UO_2 avec un crayon optique de $130 \mu\text{m}$, un pas d'acquisition de $1 \mu\text{m}$ et une vitesse d'acquisition de 100 Hz. Un exemple de cartographie d'un cratère est présenté en Figure 56. La profondeur des cratères est mesurée dans la zone correspondant à la zone analysée.

La connaissance de la profondeur du cratère et le temps total d'analyse permettent la détermination de la vitesse d'abrasion suivant la formule suivante :

$$v_{abrasion} = \frac{P_{cratère}}{t_{total}}$$

avec $v_{abrasion}$: vitesse d'abrasion (nm/s) ;
 $P_{cratère}$: profondeur moyenne d'un disque de 60 nm de diamètre centré dans le cratère (nm) ;
 t_{total} : temps total de l'analyse (s).

La vitesse d'abrasion est supposée constante tout au long de l'analyse. Elle permet alors de convertir l'échelle de temps en échelle de profondeur.

- **Conversion des intensités en concentrations**

Afin de convertir les intensités en concentrations, il faut dans un premier temps normaliser les intensités des éléments étudiés par rapport au signal de la matrice (considéré constant) pour s'affranchir des variations d'intensité du courant primaire au cours des analyses. La formule de normalisation est la suivante :

$$I_{i,norm} = \frac{I_i}{I_{mat}}$$

avec $I_{i,norm}$: intensité de l'élément i normalisée ;
 I_i : intensité de l'élément i mesurée (c/s) ;
 I_{mat} : intensité de la matrice mesurée (c/s).

Les intensités normalisées pour plusieurs cratères d'un même échantillon sont ensuite moyennées puis converties en concentration à l'aide d'un facteur de conversion : le RSF (Relative Sensitive Factor). Ce facteur est calculé à partir d'un « standard » (dans notre cas un échantillon tel qu'implanté), pour lequel la concentration de l'élément d'intérêt est connue. L'analyse SIMS des échantillons traités thermiquement doit être réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que le « standard ». Il est à noter que ce facteur est sensible aux variations de stœchiométrie de la matrice et à l'état chimique des éléments suivis. La valeur de RSF est déterminée, dans ce travail, à l'aide de la formule suivante :

$$RSF = \frac{\varphi \times \overline{I_{mat}} \times n_c}{[\sum I_i - (I_{bdf} \times n_c)]P}$$

avec φ : fluence (ions/cm²) ;
 $\overline{I_{mat}}$: valeur moyenne du signal de l'élément de matrice (¹⁶O ou ²³⁸U¹⁶O) ;
 I_{bdf} : intensité du bruit de fond (estimée à l'aide des derniers points d'analyse) ;
 n_c : nombre de cycles.

Le RSF calculé pour chaque élément étudié est présenté dans le Tableau 15. Il est à noter que les RSF donnés dans ce tableau sont les valeurs moyennes des RSF de 2 ou de 3 profils.

Echantillon	Eléments analysés	Nombre de profils	RSF (at/cm ³)
I (0,5 at.%)	I	2	4,80.10 ²¹
Cs (1 at.%)	Cs	2	9,53.10 ¹⁹
Cs (1 at.%) + I (0,5 at.%)	I	2	2,15.10 ²²
	Cs	2	9,14.10 ¹⁹
Cs (2,5 at.%) + I (0,5 at.%) + Te (0,5 at.%)	I	3	5,06.10 ²¹
	Te	3	6,97.10 ²¹
	Cs	3	1,56.10 ²⁰

Tableau 15 Valeurs des RSF calculés pour l'I, le Te et le Cs

Nous pouvons remarquer que les valeurs de RSF pour l'iode, le tellure et le césium varient peu en présence des autres éléments.

La concentration de l'élément en at/cm³ ($[i]_{(at/cm^3)}$) est ensuite déterminée selon la formule suivante :

$$[i]_{(at/cm^3)} = RSF \times I_{i,norm}$$

La concentration de l'élément en at/cm³ peut être convertie par la suite en pourcentage atomique à l'aide de la formule suivante :

$$[i]_{(at.\%)} = \frac{[i]_{(at/cm^3)}}{x \times N_A \times \frac{\rho}{M}}$$

avec x : fraction massique, égale à 3 pour UO₂ ;
 N_A : nombre d'Avogadro = 6,02.10²³ /mol ;
 ρ : masse volumique d'UO₂, soit 10,7 g/cm³ ;
 M : masse molaire d'UO₂ = 270,03 g/mol.

- **Incertitudes relatives³**

- Sur la profondeur :

Pour chaque profondeur P , l'incertitude relative associée est déterminée avec la formule suivante :

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\sigma_{profondeur}}{P_{cratère}}$$

avec $\sigma_{profondeur}$: écart-type sur la mesure de la profondeur déterminée par le profilomètre.

Le Tableau 16 récapitule les incertitudes sur la profondeur pour chaque élément.

	SIMS	$\frac{\Delta P}{P}$ (%)
I	IMS-6fR	18
	ACTINIS	15
Te	ACTINIS	16
Cs	IMS-6fR	25
	ACTINIS	22

Tableau 16 Tableau récapitulatif des incertitudes relatives sur la profondeur

³ Par convention, nous avons utilisé l'incertitude relative qui correspondent à l'incertitude type sur le résultat de la mesure

○ Sur le RSF :

L'incertitude relative associée au RSF de chaque élément est calculée suivant la formule ci-dessous :

$$\frac{\Delta RSF}{RSF} = \sqrt{\left(\frac{\Delta P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \varphi}{\varphi}\right)^2}$$

Les incertitudes sur l'intensité de la matrice et de l'élément sont également négligées ($\frac{\Delta I_i}{I_i} < 0,1$; $\frac{\Delta I_{mat}}{I_{mat}} < 1$). L'incertitude sur la dose est prise égale à 10 % [Panetier, 2019].

Le Tableau 17 récapitule les incertitudes sur le RSF pour chaque élément.

	SIMS	$\frac{\Delta RSF}{RSF}$ (%)
I	IMS-6fR	20
	ACTINIS	18
Te	ACTINIS	19
Cs	IMS-6fR	27
	ACTINIS	24

Tableau 17 Tableau récapitulatif des incertitudes relatives sur le RSF

○ Sur la concentration :

L'incertitude relatives sur la concentration en at% est déterminée suivant la formule ci-dessous :

$$\frac{\Delta [i_{(at.\%)}]}{[i_{(at.\%)}]} = \frac{\Delta RSF}{RSF}$$

Les incertitudes sur ρ et M sont négligées.

3.4. Caractérisation par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS)

3.4.1. Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, X-ray Absorption Spectroscopy) est une technique mesurant la variation du coefficient d'absorption μ d'un élément cible dans une matrice en fonction de l'énergie des rayons X incidents.

L'absorption est modélisée par la loi de Beer-Lambert, présentée en Figure 57 :

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

avec

I_0 l'intensité des rayons X incidents,

I l'intensité des rayons X transmis,

x la longueur du trajet optique dans le matériau analysé,

μ le coefficient linéique d'absorption du matériau

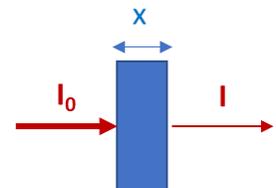


Figure 57 Représentation schématique de la loi de Beer-Lambert

Un élément a une configuration électronique unique qui détermine la répartition des niveaux d'énergie de ses électrons. Par conséquent, un rayon X ayant une énergie adéquate permet la transition électronique d'un état de cœur vers un état de valence inoccupé, voire l'éjection d'un

électron de cœur qui devient alors un photo-électron : ceci se traduit par une variation du coefficient d'absorption (Figure 58).

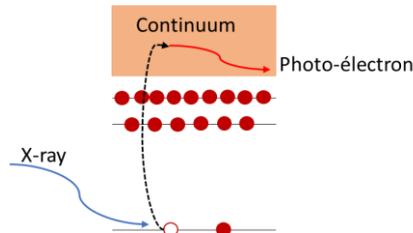


Figure 58 Schéma représentant la transition électronique d'un état de cœur vers un état du continuum pour $E \gg E_0$

Les différents seuils pour un atome cible ayant une structure électronique donnée doivent suivre la règle de sélection dipolaire :

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = \pm 1, \Delta s = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} \Delta : \text{état excité} - \text{état final} ; \\ l : \text{nombre quantique azimutal} ; \\ j : \text{nombre quantique total} ; \\ s : \text{nombre quantique de spin.} \end{array}$$

Suivant la configuration électronique de l'atome, différentes transitions et donc différents seuils sont possibles. La Figure 59 détaille la nomenclature généralement utilisée pour décrire un seuil (correspondant à l'excitation d'un niveau donné : par exemple, un seuil K correspond à l'excitation d'un électron 1s).

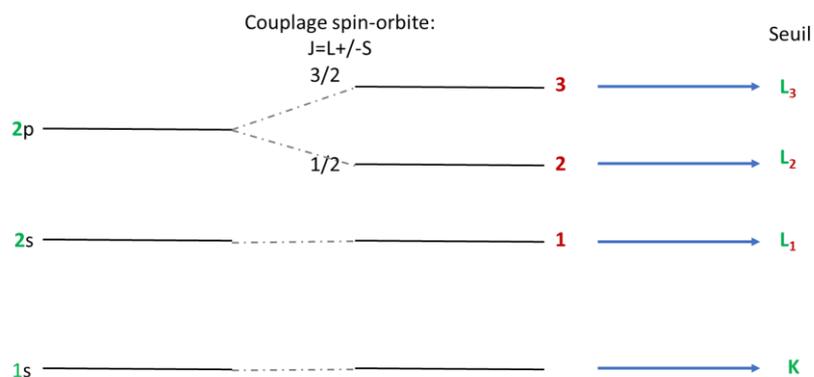


Figure 59 Représentation schématique de la nomenclature des seuils d'absorption

Les seuils étudiés sont les seuils L_3 de l'iode ($E = 4557 \text{ eV}$) et du césium ($E = 5012 \text{ eV}$), correspondant à l'excitation d'un électron d'un état profond $2p_{3/2}$ vers un état vide. Ce seuil permet de sonder la surface des échantillons ce qui est un avantage dans le cas d'échantillons implantés. En effet, les énergies correspondantes étant faibles, les rayons X ne peuvent pas pénétrer profondément dans UO_2 (de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ à 5 keV).

Cette technique est non destructive, sélective et permet de déterminer le degré d'oxydation ainsi que l'environnement local d'un élément. En effet, le photoélectron est diffusé par le nuage électronique des atomes voisins. De plus, la XAS peut donner accès à des informations cristallographiques, mais également à des informations sur la structure électronique de l'élément.

3.4.2. Spectre XAS

Un spectre d'absorption des rayons X comporte plusieurs régions (Figure 60) :

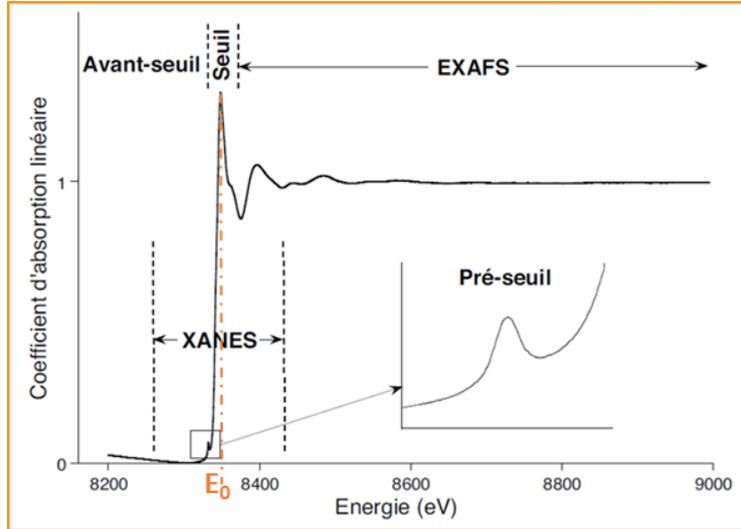


Figure 60 Exemple du spectre d'absorption des rayons X du nickel pour le seuil K avec les différentes régions représentées [Martin]

- **Préseuil** : des rayons X ayant une énergie inférieure à l'énergie seuil peuvent être suffisants pour promouvoir une transition d'un électron de cœur vers des états liés inoccupés (Figure 61). Les pics observés dans le préseuil peuvent être également dus à des effets quadrupolaires (par exemple une transition s vers d) ;
- **E_0** : cette énergie correspond à l'énergie du seuil, c'est-à-dire l'énergie pour laquelle une forte variation du coefficient d'absorption est observée. Cette énergie correspond à l'énergie de liaison de l'électron éjecté (énergie d'ionisation) ;
- **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) : région qui s'étend sur environ 50 eV au-delà du seuil, et inclut le pré-seuil et le seuil. Le XANES donne des informations sur les énergies des niveaux électroniques et la configuration électronique, ainsi que sur la symétrie locale et le degré d'oxydation de l'atome absorbeur ;
- **EXAFS** (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) : région qui s'étend sur environ 1000 eV après le seuil. Cette région permet d'avoir des informations sur la coordinence, les distances interatomiques ainsi que sur la nature des atomes proches voisins.

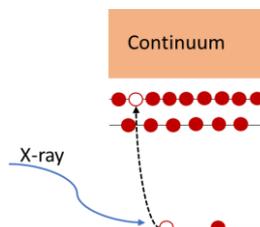


Figure 61 Représentation d'une transition d'un état de cœur vers un état lié inoccupé

3.4.3. Instrumentation

La spectrométrie d'absorption des rayons X nécessite une source de rayonnement X monochromatique à énergie variable de grande intensité. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un rayonnement synchrotron. Un synchrotron est une source de rayons X produits par des électrons de haute énergie circulant dans un anneau : le rayonnement synchrotron est un effet relativiste.

Une ligne XAS se compose d'une cabane optique, d'une cabane d'expérience et d'une cabane de contrôle ou station de travail. Le faisceau polychromatique est filtré afin de choisir l'énergie des rayons X. Cette étape est réalisée à l'aide d'un monochromateur (Figure 62). Enfin, le faisceau ainsi obtenu, préalablement mis en forme à l'aide de miroirs et de fentes, peut interagir avec l'échantillon dans la cabane d'expérience.

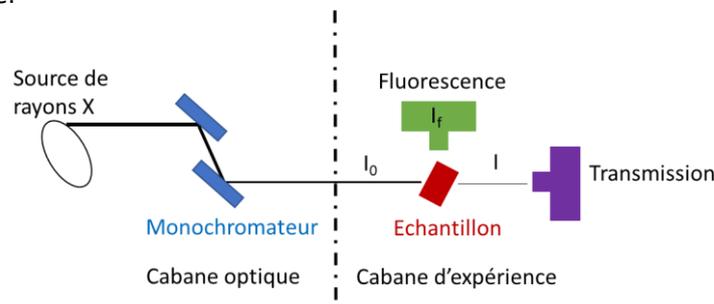


Figure 62 Schéma simplifié du principe d'une ligne XAS

La mesure de l'absorption peut être réalisée soit par détection du faisceau X transmis, soit par détection du rayonnement de fluorescence (Figure 62). Les données obtenues sont ensuite analysées dans la cabane de contrôle.

Dans le cas d'échantillons de dioxyde d'uranium implantés à l'iode et/ou au césium, une détection par transmission n'est pas possible, car l'uranium est très absorbant. Par conséquent, une détection par rayonnement de fluorescence est nécessaire. Ce type de détection consiste à dénombrer les photons de fluorescence produits par la désexcitation radiative du niveau excité de l'élément étudié. Cette désexcitation a lieu à des énergies caractéristiques de l'élément chimique absorbant. Elle dépend donc de l'existence d'un trou dans un niveau de cœur et est directement proportionnelle au signal d'absorption.

Les mesures ont été réalisées à l'ESRF, synchrotron européen installé à Grenoble, pour les échantillons mono et co-implantés Cs et I, et à SOLEIL, synchrotron installé sur le plateau de Saclay, pour les autres échantillons. La ligne ID 26 à ESRF (Figure 63) et la ligne MARS à SOLEIL (Figure 64) utilisées pour réaliser les mesures d'absorption des rayons X sont des lignes munies de spectromètres d'émission. Les photons de fluorescence sont diffractés par des cristaux analyseurs, ce qui permet une sélection fine en énergie du rayonnement d'émission de fluorescence de l'élément absorbant, puis détectés par un détecteur de rayons X. L'échantillon, les cristaux analyseurs (courbes) et le détecteur sont placés suivant un cercle de Rowland comme le montre la Figure 65. Cette disposition permet à une grande partie du rayonnement diffracté d'être refocalisé sur le détecteur. L'utilisation d'un spectromètre d'émission permet d'avoir une meilleure discrimination en énergie et donc d'avoir des données mieux résolues (on parle de HERFD-XANES : High Energy Resolution Fluorescence Detection – XANES, i.e. de XANES « à haute résolution »). Il est ainsi possible de distinguer des détails caractéristiques qui, sinon, seraient masqués en détection de fluorescence directe. Les seuils L_3 sondés pour l'I et le Cs sont très proches des seuils M_2 et M_3 de l'U rendant impossible l'étude de l'EXAFS (analyse d'un domaine d'énergie plus étendu). Par conséquent, il est nécessaire de s'affranchir au maximum de la fluorescence de l'U, et d'avoir des données XANES permettant d'extraire le maximum d'informations, et donc d'avoir recours au HERFD-XANES. Cependant, cette technique requiert des temps d'acquisition beaucoup plus longs, beaucoup de photons de fluorescence émis par l'échantillon n'étant pas détectés (car seule une faible proportion des photons arrivant sur les cristaux est diffractée). L'appareillage est également plus difficile à aligner et il faut pouvoir disposer des cristaux correspondant à l'énergie d'émission souhaitée. De plus, aux basses énergies (≤ 10 keV environ), un sac rempli d'hélium est indispensable autour de l'échantillon afin de minimiser l'absorption des rayons X par l'air ambiant.

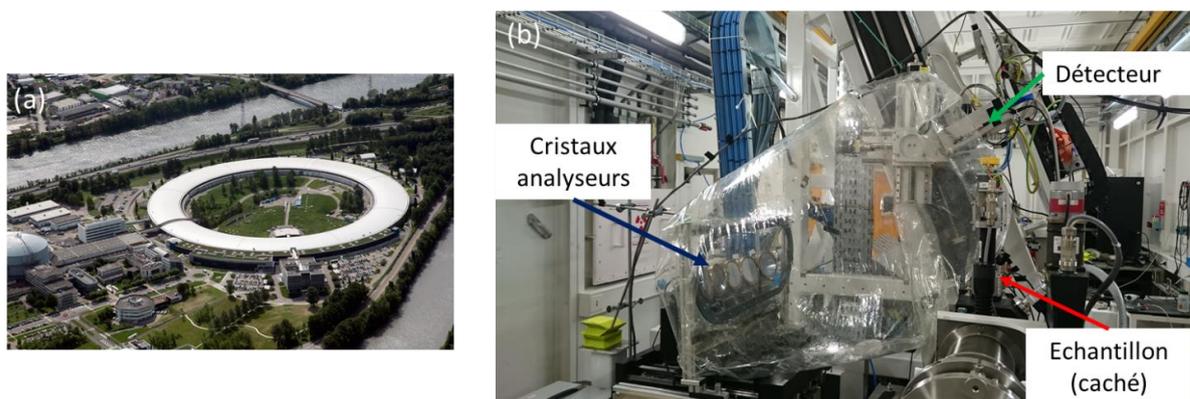


Figure 63 Vue aérienne de l'ESRF (a). Photographie de la ligne ID26 (b)

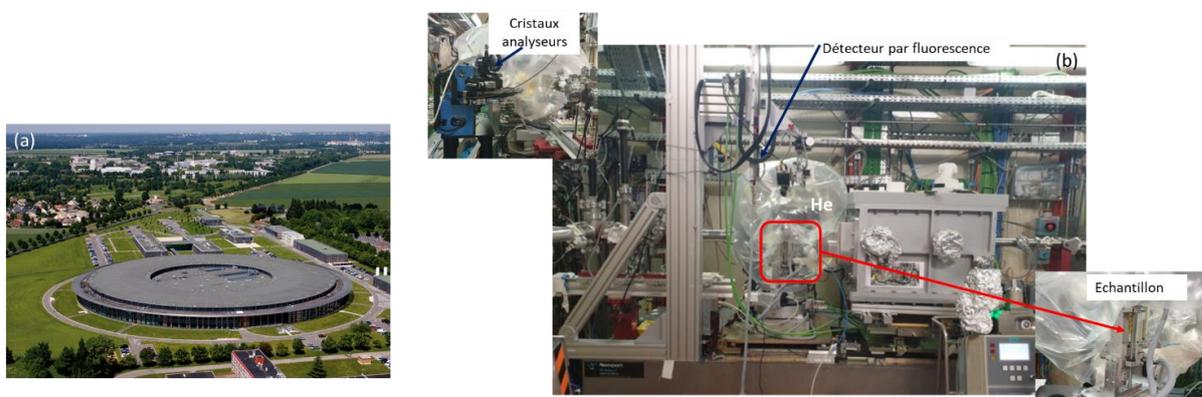


Figure 64 Vue aérienne de SOLEIL (a). Photographie de la ligne MARS (b)

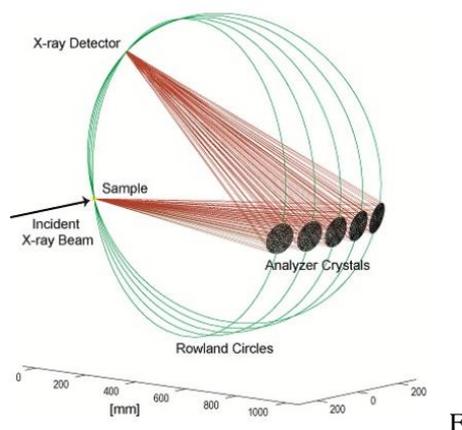


Figure 65 Principe de la détection par fluorescence associée à un spectromètre d'émission [Glatzel, 2009]

3.4.4. Code de calcul FDMNES

Le code de calcul FDMNES (Finite Difference Method Near Edge Spectroscopy) [Brunau, 2009] permet de simuler des spectres de différentes spectrométries sondant les niveaux électroniques de cœur (« profonds ») dont le XANES.

Le code FDMNES calcule les états finaux d'un agrégat d'atomes contenus dans une sphère de rayon défini par l'utilisateur. Ce rayon de l'agrégat doit être suffisamment grand (au moins 3 ou 4 Å)

pour que le calcul soit le plus représentatif possible, mais les temps de calcul deviennent vite irréalistes pour des rayons dépassant 8 Å. Deux techniques pour calculer les états finaux peuvent être utilisées. La première repose sur la méthode des différences finies afin de résoudre l'équation de Schrödinger et la seconde utilise la théorie de la diffusion multiple (formalisme de Green).

- **Méthode des différences finies**

Dans la méthode des différences finies, un maillage le plus fin possible est réalisé à l'intérieur de l'agrégat entourant l'atome absorbeur. Une discrétisation de l'équation de Schrödinger à la fois sur le potentiel et sur la fonction d'onde est réalisée sur le maillage. Aux états de cœur, la fonction d'onde est développée en harmoniques sphériques et, à l'extérieur de l'agrégat considéré, le potentiel est supposé constant. Entre la zone de maillage et le reste du cristal, des équations de continuité sont employées.

Cette méthode est beaucoup plus exacte numériquement mais nécessite un maillage fin. Par conséquent, le coût en temps de calcul est élevé.

- **Théorie de la diffusion multiple**

Cette théorie repose sur les fonctions de Green et utilise l'approximation « muffin-tin » pour le potentiel. Cette approximation définit une sphère (de type « muffin-tin ») autour de chaque atome et considère le potentiel comme étant à symétrie sphérique dans cette sphère et constante entre les atomes.

Cette méthode donne donc naturellement de meilleurs résultats pour des structures compactes à haute symétrie.

Elle est moins précise que la méthode des différences finies, mais beaucoup moins coûteuse en temps de calcul.

Une fois les états finaux calculés, une convolution est appliquée sur l'ensemble des spectres simulés (il y a un calcul par atomes absorbeurs en positions équivalentes par les opérations de symétrie du groupe d'espace). Elle permet d'éliminer les états occupés, mais également de prendre en compte d'autres phénomènes électroniques (comme la largeur du niveau de cœur) et de simuler la résolution instrumentale

Chapitre 3 : Etude des systèmes simples : U-I-O et U-Cs-O

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux deux systèmes U-I-O et U-Cs-O. Ces deux systèmes « simples » ont été étudiés afin d'avoir une première approche du comportement des éléments iode et césium dans UO_2 de manière séparée avant de s'intéresser aux systèmes plus complexes associant Cs, I, Te et Mo.

Des pastilles d' UO_2 ont ainsi été implantées en iode ou en césium à différentes fluences. Nous appellerons ces échantillons « I- UO_2 » ou « Cs- UO_2 » et les échantillons non traités thermiquement seront nommés « TQI » (pour Tel Qu'Implantés) par souci de simplification. Les notations complémentaires suivantes seront utilisées pour les concentrations : HC (Haute Concentration : 2 at.% en I ou en Cs), IC (Intermédiaire Concentration : 0,5 at.% en I ou 1 at.% en Cs) et FC (Faible Concentration : 0,02 at.% en I ou 0,4 at.% en Cs). Ces échantillons ont ensuite été traités thermiquement : 4 heures à 900°C avec une $p\text{O}_2$ de 7.10^{-24} atm ou 1 heure à 1200°C avec une $p\text{O}_2$ de 2.10^{-19} atm.

Nous avons ensuite caractérisé ces échantillons par différentes techniques. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution microstructurale avec la température de ces échantillons mono-implantés, puis nous avons étudié plus spécifiquement le comportement chimique de l'iode et du césium dans UO_2 . Ces résultats sont comparés avec les prévisions thermodynamiques.

Sommaire du chapitre

1. Calculs thermodynamiques préliminaires	95
2. Caractérisation microstructurale	98
2.1. Caractérisation par MEB	98
2.1.1. Caractérisation des échantillons I-UO ₂	98
2.1.2. Caractérisation des échantillons Cs-UO ₂	99
2.1.3. Bilan	100
2.2. Caractérisation par MET	100
2.2.1. Caractérisation des échantillons I-UO ₂	100
2.2.2. Caractérisation des échantillons Cs-UO ₂	103
2.2.3. Bilan	105
3. Caractérisation chimique	106
3.1. Caractérisation par SIMS	106
3.1.1. Evolution des profils de concentration de l'iode	106
3.1.2. Evolution des profils de concentration du césium.....	108
3.1.3. Bilan	110
3.2. Caractérisation par XAS	111
3.2.1. Spéciation de l'iode	111
3.2.2. Spéciation du Cs.....	112
3.2.3. Bilan	113
3.3. Analyse par EDX	113
3.3.1. Caractérisation des échantillons I-UO ₂	114
3.3.2. Caractérisation des échantillons Cs-UO ₂	116
3.3.3. Bilan	118
3.4. Analyse par EELS	118
3.4.1. Caractérisation des échantillons I-UO ₂	118
3.4.2. Caractérisation des échantillons Cs-UO ₂	119
3.4.3. Bilan	120
4. Discussion.....	121
5. Ce qu'il faut retenir de ce chapitre.....	129
Pour le système U-I-O :	129
Pour le système U-Cs-O :	130

1. Calculs thermodynamiques préliminaires

Les calculs ont été menés avec les deux bases de données : SGPS v13.1 et TAF-ID v11. Les diagrammes de prédominances ont été calculés pour des concentrations HC en I pour le système U-I-O (Figure 66 et Figure 67) et en Cs pour le système U-Cs-O (Figure 68 et Figure 69). Il est à noter que les diagrammes de prédominance pour les concentrations plus faibles restent très semblables à ceux aux HC tant que la température reste inférieure à environ 1200°C, ce qui couvre le domaine exploré dans notre étude. Pour les échantillons mono-implantés, un mélange de gaz a été utilisé pour fixer la pO_2 (Cf. chap.2 § 1.3).

Sur ces diagrammes, l'élément Mo n'est pas inclus dans le calcul du système chimique considéré. Le système tampon (MoO_2/Mo) n'est représenté qu'à titre de repère dans l'échelle de potentiel de dioxygène (le potentiel de dioxygène d'équilibre d'un combustible UO_2 en fonctionnement normal se situe au voisinage de celui du tampon MoO_2/Mo).

Sur chacune des quatre figures, la ligne en pointillé rouge représente l'évolution de la pO_2 en fonction de la température correspondant à l'équilibre $H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2$ pour le mélange de H_2 avec 300 ppm de H_2O . Ce mélange de gaz correspond à une pO_2 de 7.10^{-24} atm à 900°C et 2.10^{-19} atm à 1200°C. Nos conditions expérimentales de traitement thermique sont désignées par des points rouges.

Ainsi, d'après ces calculs :

- **Pour le système U-I-O** : dans nos conditions d'essais, l'iode, très volatil, est stabilisé en phase gazeuse, en majorité sous forme mono et di-atomique, avec une faible proportion de $UI_{2(g)}$;
- **Pour le système U-Cs-O** : nos conditions d'essais stabilisent à 900°C les formes condensées d'uranate de césium (Cs_2UO_x avec $x=4$ d'après la base SGPS et $x=3,5$ d'après la base TAF-ID). La phase gazeuse à l'équilibre est composée majoritairement de $Cs_{(g)}$ et $Cs_{2(g)}$. A 1200°C, le césium est entièrement sous forme gazeuse, à l'état de $Cs_{(g)}$ et $Cs_{2(g)}$.

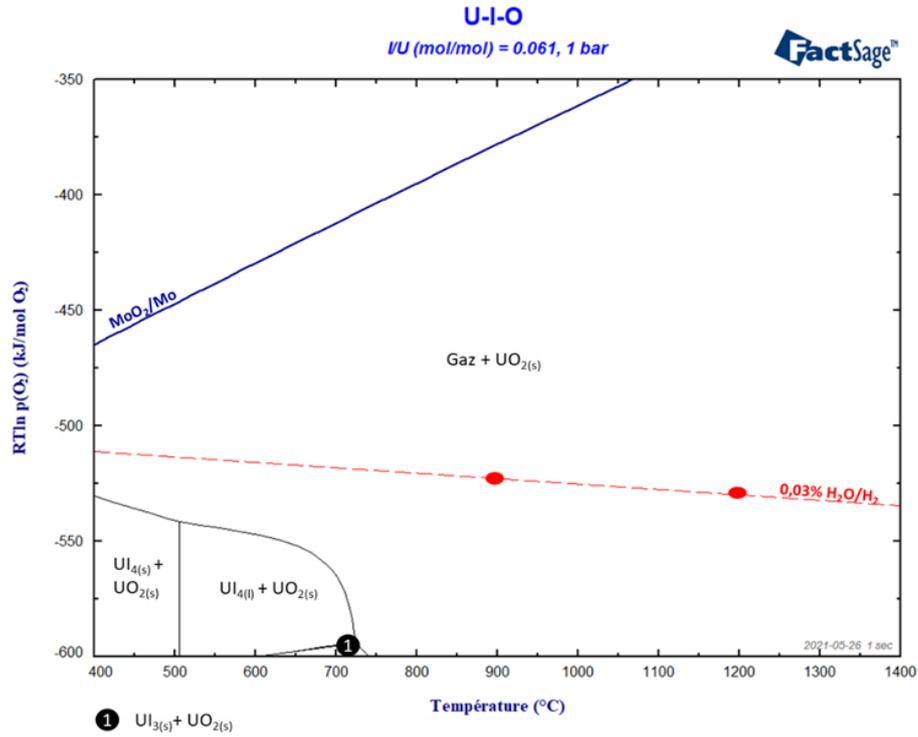


Figure 66 Diagramme de prédominance calculé de U-I-O pour des concentrations HC avec le logiciel FactSage associé à la base de données SGPS v13.1 – pO₂ en bar

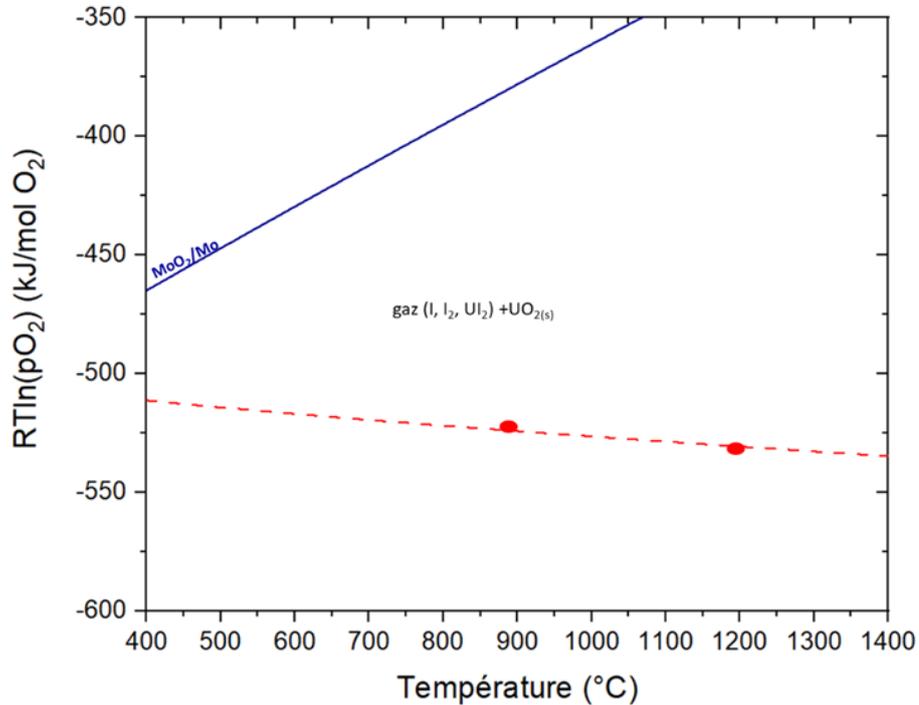


Figure 67 Diagramme prédominance calculé de U-I-O pour des concentrations HC avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données TAF-ID v11 - pO₂ en bar

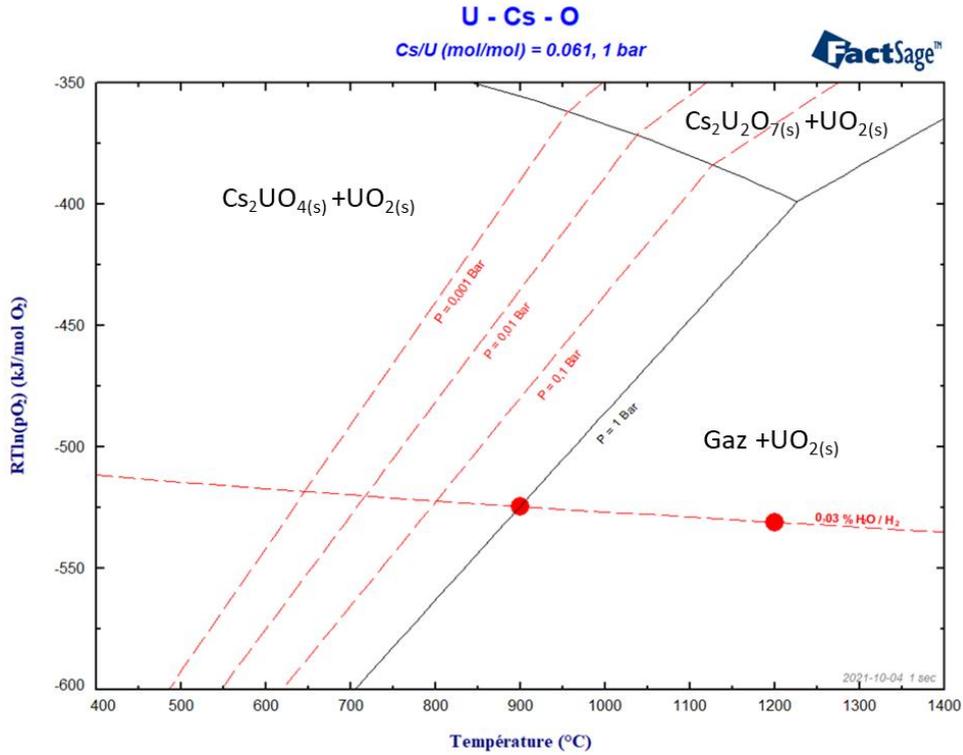


Figure 68 Diagramme de prédominance calculé de U-Cs-O pour des concentrations HC avec le logiciel FactSage associé à la base de données SGPS v13.1⁴. Les lignes en tirets rouges montre le déplacement des équilibres en fonction de la valeur de la pression totale - pO₂ en bar

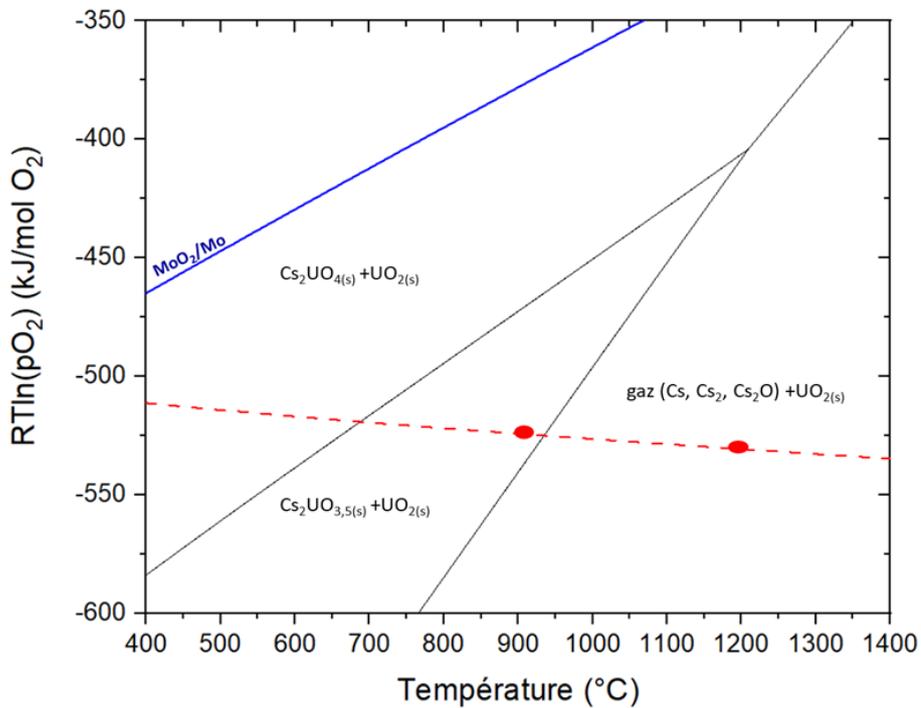


Figure 69 Diagramme de prédominance calculé de U-Cs-O pour des concentrations HC avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données TAF-ID v11³- pO₂ en bar

⁴ La limite affichée entre les domaines de stabilité du Cs en phase solide et en phase gazeuse correspond à P(Gaz) = 1 bar. Cette limite varie en fonction de P(Gaz) : décalage vers la droite pour P > 1 Bar, décalage vers la gauche pour P < 1 Bar.

2. Caractérisation microstructurale

Dans cette partie, l'évolution de la microstructure des échantillons mono-implantés avec la température de traitement thermique est étudiée. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la surface de nos échantillons avec l'analyse par MEB puis une analyse plus fine de la microstructure a été réalisée au MET sur des lames minces prélevées perpendiculairement à la surface afin de caractériser les évolutions microstructurales sous la surface implantée.

2.1. Caractérisation par MEB

2.1.1. Caractérisation des échantillons I-UO₂

La Figure 70 présente l'évolution de la surface des échantillons HC après-implantation en iode puis après traitement thermique. Comme pour l'échantillon d'UO₂ de référence (Cf. chap.2 § 3.1.3.), nous pouvons observer sur l'échantillon après implantation à la fois des grains striés et des joints de grains creusés. Par conséquent, il n'y a pas eu d'évolution microstructurale visible à cette échelle causée directement par l'implantation.

Après le traitement thermique à 900°C, la surface de l'échantillon est similaire à celle après implantation. Cependant, après le traitement thermique à 1200°C, des petites taches plus sombres (de l'ordre de la dizaine de nanomètre de diamètre ou plus petites) sont observées, ce qui semble signaler la présence d'objets sous la surface.

Une analyse identique a été réalisée sur les échantillons FC. Pour ces échantillons, même après un recuit de 1 heure à 1200°C, aucune évolution n'est visible au MEB par rapport à l'échantillon TQI. La concentration en iode n'est de toute évidence pas suffisante pour pouvoir observer une évolution microstructurale à cette échelle.

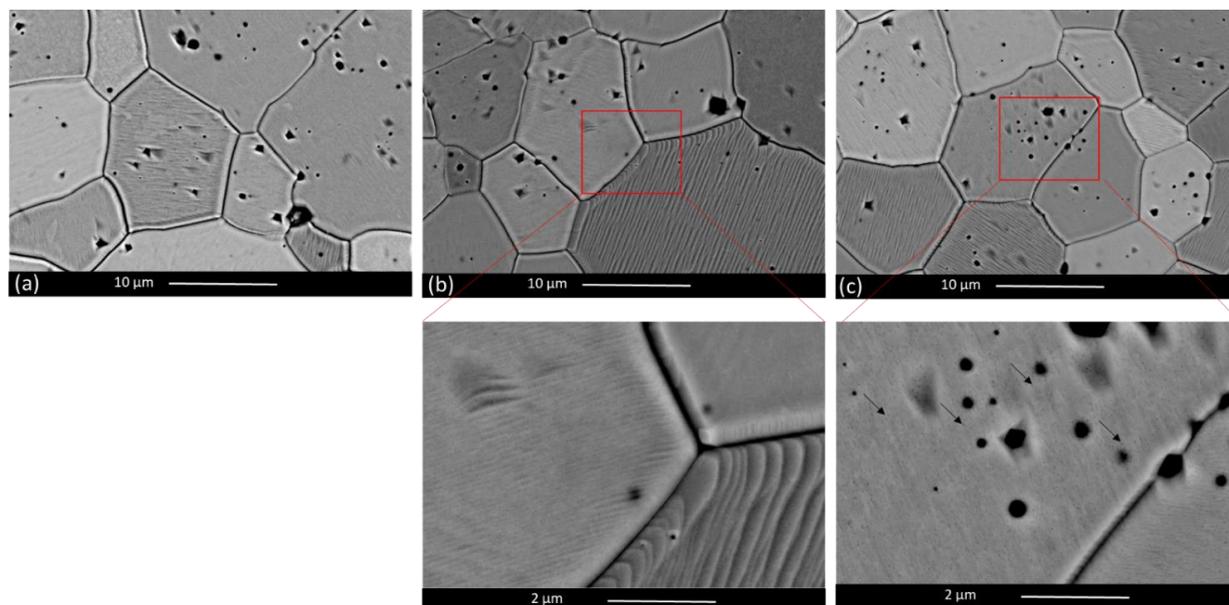


Figure 70 Images MEB de la surface des échantillons I-UO₂ HC TQI (a), après un recuit de 4 heures à 900°C (b) et après un recuit de 1 heure à 1200°C (c)

Afin de préciser la nature des taches sombres observées sur l'échantillon I-UO₂ HC recuit à 1200°C, une coupe transverse de cet échantillon a été réalisée. L'analyse de cette coupe transverse a montré

qu'il s'agit de bulles réparties de manière homogène suivant une épaisseur de 250 nm sous la surface et avec des diamètres compris entre 5 et 20 nm environ.

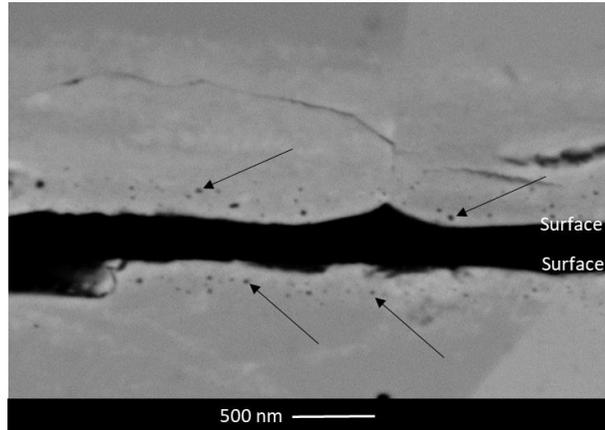


Figure 71 Images MEB d'une coupe transverse de l'échantillon I-UO₂ HC recuit pendant 1 heure à 1200°C (2 morceaux de cet échantillon sont en vis-à-vis)

2.1.2. Caractérisation des échantillons Cs-UO₂

La Figure 72 présente les images MEB des échantillons Cs-UO₂ HC avant et après traitements thermiques. La surface de l'échantillon TQI ne présente aucune différence avec l'échantillon d'UO₂ de référence (Cf. chap.2 § 3.1.3.). Cependant, après les deux types de traitement thermique, de nombreuses cavités sont visibles à la surface. Ces pores sont de tailles comprises entre 20 et 100 nm, et leurs densités semblent différentes suivant les grains.

Une analyse EBSD a été effectuée sur l'échantillon recuit à 1200°C. Aucune corrélation évidente n'a été observée entre la densité de cavités présentes en surface des grains et les orientations cristallographiques de ces grains.

Une étude identique a été menée sur les échantillons FC. Comme dans le cas des échantillons HC, des cavités sont observées à la surface après les deux types de traitements thermiques.

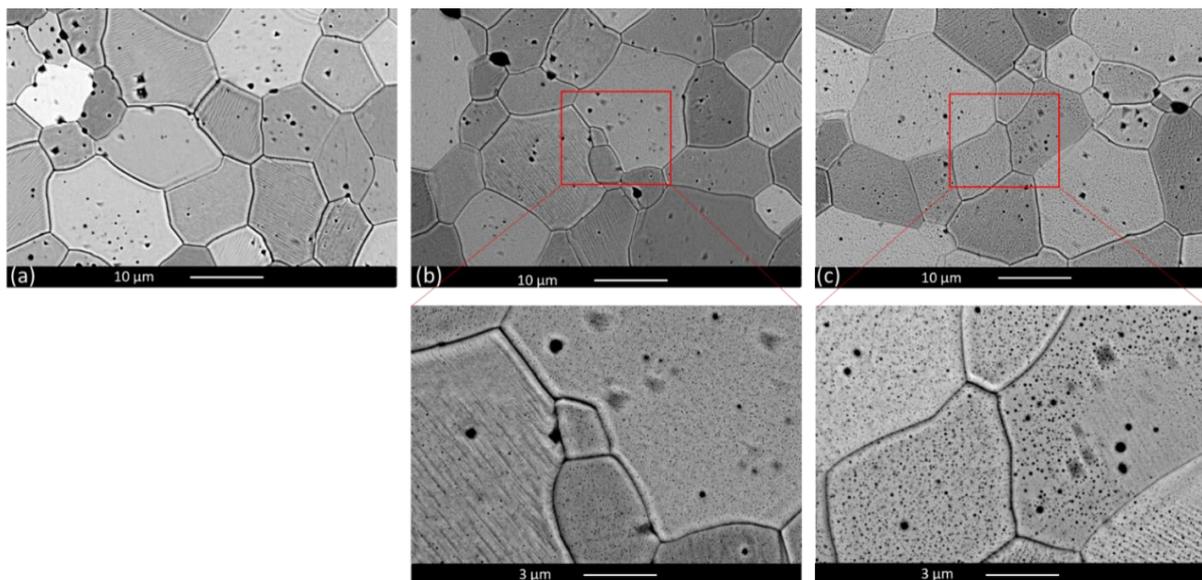


Figure 72 Images MEB de la surface des échantillons Cs-UO₂ HC TQI (a), après un recuit de 4 heures à 900°C (b) et après un recuit de 1 heure à 1200°C (c)

Une coupe transverse de l'échantillon Cs-UO₂ HC recuit 1 heure à 1200°C a été réalisée. Nous observons la présence de bulles sous la surface jusqu'à une profondeur d'environ 250 nm. Les tailles des bulles sont comprises entre environ 10 et 100 nm.

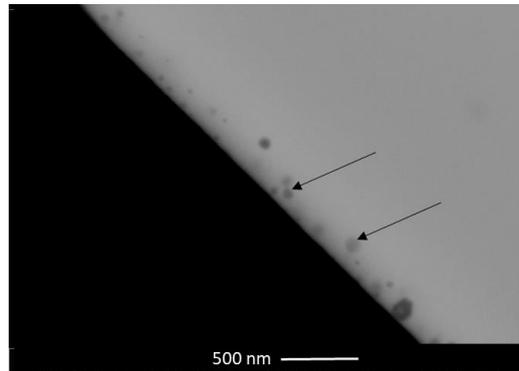


Figure 73 Images MEB d'une coupe transverse de l'échantillon Cs-UO₂ HC recuit pendant 1 heure à 1200°C

2.1.3. Bilan

L'implantation de l'UO₂ avec de l'iode ou du césium n'entraîne aucune modification microstructurale en surface qui soit observable au MEB. Toutefois, après recuits à haute température, des évolutions sont clairement observables. Des cavités à la surface, ainsi que de nombreuses bulles en profondeur, sont présentes dans le cas des échantillons Cs-UO₂: ceci semble refléter un fort relâchement gazeux lors des traitements thermiques. Dans le cas des échantillons I-UO₂, seules des bulles en profondeur sont observées.

2.2. Caractérisation par MET

L'analyse par MET a été réalisée sur les échantillons I-UO₂ ou Cs-UO₂ HC avant et après traitement thermique. Les lames minces étudiées ont été prélevées transversalement sur 2 grains dans les échantillons par FIB (Cf. chap.2 § 3.2.2.3.).

2.2.1. Caractérisation des échantillons I-UO₂

Les Figure 74, 75 et 76 montrent l'évolution de la microstructure des échantillons I-UO₂ HC en fonction des différentes conditions de traitement thermique.

- TQI

L'échantillon TQI présente une zone riche en défauts (enchevêtrement de lignes et de boucles de dislocations) entre 250 et 400 nm de profondeur (Figure 74). Plus proche de la surface, nous pouvons noter la présence de quelques lignes de dislocations. La préparation par FIB induit l'apparition de nombreuses petites boucles de dislocation (en mettant en œuvre le second protocole : densité égale à $0,91 \pm 0,1 \cdot 10^{22} / \text{m}^3$ et diamètre moyen de 2,3 nm selon le vecteur de diffraction $\langle 111 \rangle$), mais pas de boucle de dislocation d'une taille supérieure à 5 nm ni de ligne de dislocation. Les défauts observés dans cet échantillon sont donc majoritairement dus au processus d'implantation des ions iode dans l'UO₂. Dans la littérature, des observations similaires ont été faites avec d'autres ions implantés dans UO₂ ([Panetier, 2019], [Onofri, 2016], [He, 2013], [Verrall, 1986]). Des objets lacunaires sub-nanométriques (densité : $1,5 \pm 0,2 \cdot 10^{24}$ bulles/m³, diamètre moyen : $0,45 \pm 0,19$ nm) sont présents : leur taille et leur densité sont proches de celles des défauts induits par la préparation des lames par FIB.

- **Traitement thermique à 900°C**

Après un traitement thermique à 900°C pendant 4 heures (Figure 75), nous pouvons constater la présence de :

- précipités : entre 20 et 300 nm de profondeur avec une densité de $3 \pm 1 \cdot 10^{23}$ précipités/m³ et des diamètres inférieurs à 7 nm (diamètre moyenne : 4 ± 2 nm) ;
- bulles/cavités :
 - nanométriques (~ 1 nm) :
 - à proximité de la surface (entre 0 et 15 nm de profondeur) : cavités observées sur l'ensemble des échantillons implantés et recuits, qui sont probablement dues à un effet de surface ou à de la migration de l'iode vers la surface ;
 - fin de zone d'implantation (entre 350 et 400 nm de profondeur) (Figure 75 rectangle vert) : cavités observées sur l'ensemble des échantillons implantés et recuits, vraisemblablement dues au recuit d'une partie des défauts d'implantation.
 - de grandes tailles : entre 20 et 300 nm de profondeur avec une densité de $4 \pm 2 \cdot 10^{21}$ bulles/m³ et des diamètres compris entre 5 et 20 nm (diamètre moyen : 12 ± 8 nm). Il est à noter que certaines de ces bulles sont facettées ou encore ancrées sur des lignes de dislocations ;
- dislocations : entre 50 et 300 nm quelques lignes de dislocations et entre 300 et 400 nm quelques boucles. En comparant avec les boucles observées dans l'échantillon TQI (ayant une épaisseur similaire), nous pouvons remarquer que les boucles ont grossi et leur densité a diminué (non quantifiées dans cette étude). Ces dislocations correspondent aux défauts d'implantation restant après traitement thermique.

- **Traitement thermique à 1200°C**

Après le traitement thermique à 1200°C pendant 1 heure (Figure 76), nous pouvons observer la présence de :

- précipités : entre 20 et 320 nm de profondeur avec une densité moyenne de $2 \pm 1 \cdot 10^{22}$ précipités/m³ et des diamètres compris entre 5 et 15 nm (diamètre moyen de 7 ± 5 nm) ;
- bulles/cavités :
 - nanométriques (~ 1 nm) : à proximité de la surface (0 – 15 nm de profondeur) et en fin de zone d'implantation (350 – 400 nm de profondeur) (Figure 76, rectangle vert);
 - de grandes tailles : entre 15 et 350 nm de profondeur avec une densité moyenne de $1,0 \pm 0,3 \cdot 10^{22}$ bulles/m³ et des diamètres compris entre 5 et 50 nm (diamètre moyen de 18 ± 10 nm). Certaines de ces bulles sont facettées. Il est à noter que peu voire pas de bulles percées sont observées en surface ;
- dislocations : quelques lignes accrochées à des bulles (jusqu'à 350 nm de profondeur). Ces dislocations correspondent aux défauts d'implantation restant après traitement thermique.

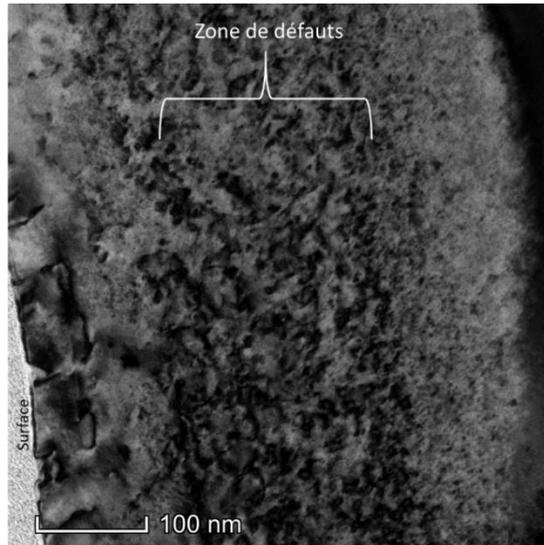
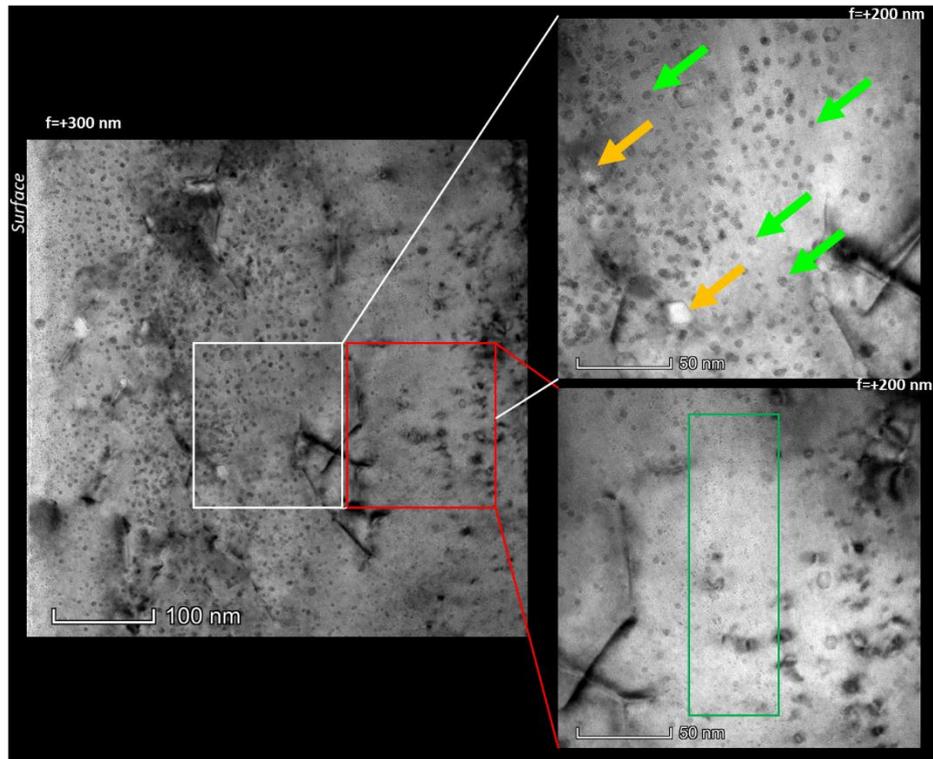


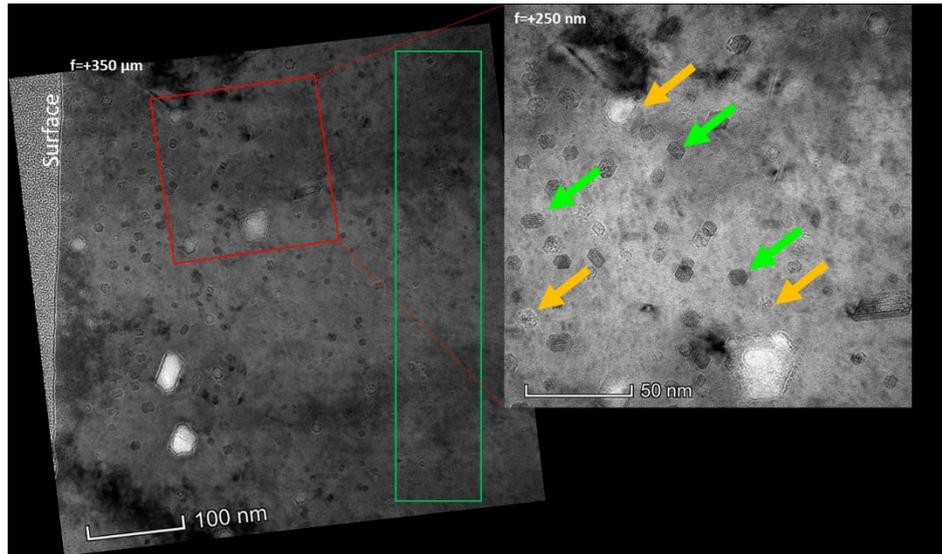
Figure 74 Image MET en champ clair de l'échantillon I-UO₂ HC TQI (vecteur de diffraction selon <111>)



Légende:

-  Bulles (5-20 nm)
-  Précipités (< 7 nm)
-  Bulles/cavités nanométriques

Figure 75 Images MET en champ clair de l'échantillon I-UO₂ HC recuit 4 heures à 900°C



Légende:

-  Bulles (15-50 nm)
-  Précipités (5-15 nm)
-  Bulles/cavités nanométriques

Figure 76 Images MET en champ clair de l'échantillon I-UO₂ HC recuit 1 heure à 1200°C

2.2.2. Caractérisation des échantillons Cs-UO₂

Les Figure 77 et 78 présentent les échantillons Cs-UO₂ HC après les traitements thermiques de 4 heures à 900°C et 1 heure à 1200°C. L'échantillon TQI n'a pas été étudié au MET. D'après les calculs SRIM, l'iode et le césium ont des profils de concentration et de défauts similaires (pour une même énergie et fluence), par conséquent, les microstructures des échantillons TQI devraient être très voisines.

• Traitement thermique à 900°C

Dans l'échantillon recuit à 900°C pendant 4 heures (Figure 77), nous pouvons constater la présence de :

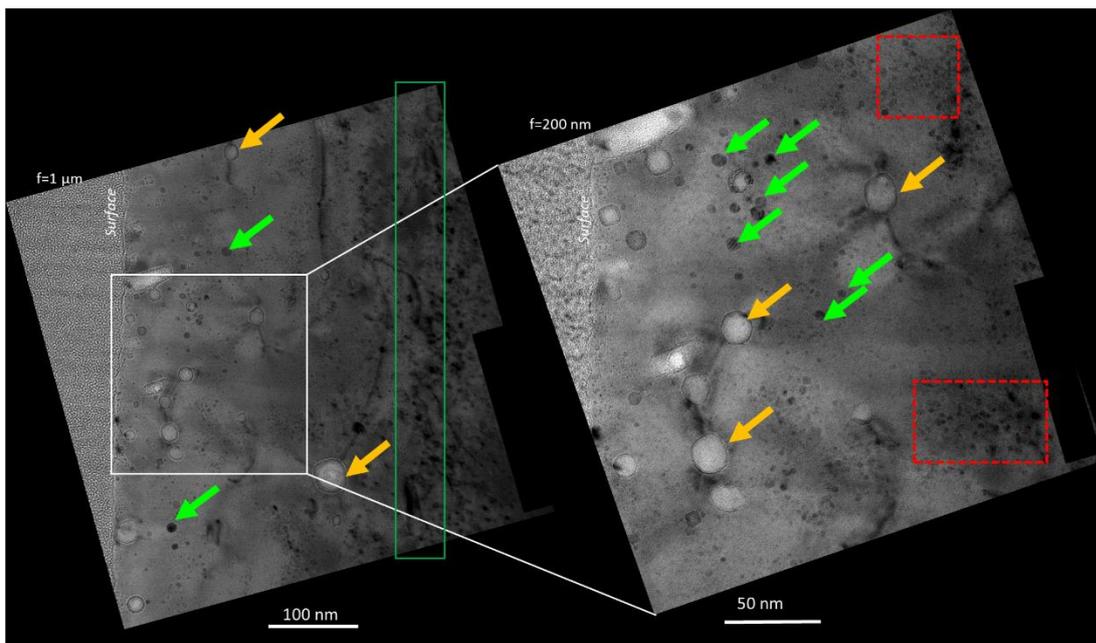
- précipités :
 - diamètre > 3 nm : dispersés entre 20 et 150 nm de profondeur avec une densité moyenne de $1,9 \pm 0,7 \cdot 10^{22}$ précipités/m³ et des diamètres compris entre 3 et 10 nm (diamètre moyen : 6 ± 3 nm) (Figure 77, rectangle vert) ;
 - diamètre < 3 nm : regroupé sous forme d'amas jusqu'à 350 nm avec une densité moyenne dans les amas de $8 \pm 2 \cdot 10^{22}$ précipités/m³ et un diamètre moyen de $1,6 \pm 0,6$ nm ;
- bulles/cavités :
 - nanométriques (~ 1 nm) : à proximité de la surface (0 – 15 nm de profondeur) et en fin de zone d'implantation (350 – 400 nm de profondeur) ;
 - de grandes tailles : majoritairement visibles entre 20 et 200 nm de profondeur avec une densité moyenne de $6 \pm 2 \cdot 10^{21}$ bulles/m³ et des diamètres compris 5 entre 25 nm (diamètre moyen : 14 ± 5 nm). Des bulles percées en surface sont visibles (confirmant les observations MEB) et des bulles ancrées sur des lignes de dislocation sont observables entre 200 et 300 nm ;

- dislocations : quelques lignes de dislocation jusqu'à 400 nm de profondeur (certaines ancrant des bulles) et des boucles de dislocations entre 300 et 400 nm. Ces dislocations correspondent aux défauts d'implantation restant après traitement thermique.

- **Traitement thermique à 1200°C**

Après le traitement thermique à 1200°C pendant 1 heure (Figure 78), nous pouvons observer la présence de :

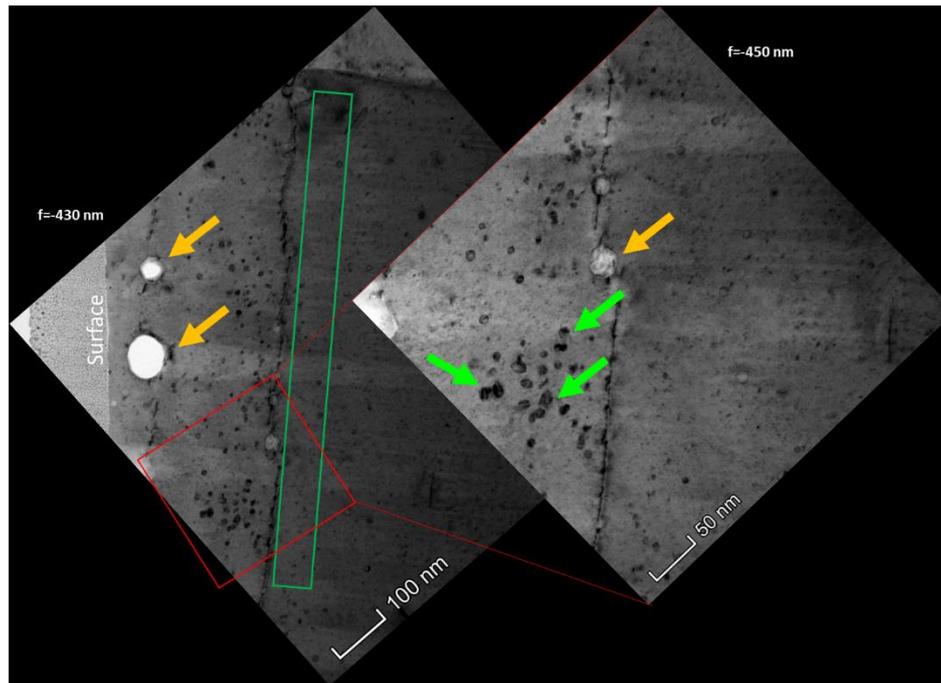
- précipités : majoritairement présents en amas entre 150 et 350 nm de profondeur avec une densité moyenne dans les amas de $1,5 \pm 0,5 \cdot 10^{22}$ bulles/m³ et des diamètres compris 5 entre 15 nm (diamètre moyen : 8 ± 2 nm) ;
- bulles/cavités :
 - nanométriques (~ 1 nm) : à proximité de la surface (0 – 15 nm de profondeur) et en fin de zone d'implantation (350 – 400 nm de profondeur) (Figure 78, rectangle vert) ;
 - de grandes tailles : entre 15 et 150 nm de profondeur avec une densité moyenne de $8 \pm 2 \cdot 10^{21}$ bulles/m³ et des diamètres compris 15 entre 50 nm (diamètre moyen : 25 ± 6 nm) ;
- dislocations : quelques lignes de dislocation ancrent des bulles jusqu'à 400 nm de profondeur. Ces dislocations correspondent aux défauts d'implantation restants après traitement thermique.



Légende:

- Amas de précipités (\sim nm)
- Bulles (5-25 nm)
- Précipités (3-10 nm)
- Cavités/bulles nanométriques

Figure 77 Images MET en champ clair de l'échantillon Cs-UO₂ HC recuit 4 heures à 900°C



Légende:

-  Bulles (15-50 nm)
-  Précipités (5-15 nm)
-  Bulles/cavités nanométriques

Figure 78 Images MET en champ clair de l'échantillon Cs-UO₂ HC recuit 1 heure à 1200°C. L'empilement de dislocations visible à 350 nm de profondeur n'a pas été observé sur le second grain

2.2.3. Bilan

Les observations au MET ont mis en évidence des différences d'évolutions microstructurales avec la température de recuit selon que l'on est en présence d'iode ou de césium.

Pour l'ensemble des échantillons traités thermiquement, nous constatons un recuit des défauts et la formation de cavités nanométriques en surface et en fin de zone d'implantation.

Au cours des traitements thermiques l'iode induit préférentiellement l'apparition de précipités (< 15 nm de diamètre, densité de l'ordre de 10^{22} - 10^{23} précipité/m³), ainsi que de quelques bulles (diamètre < 15 nm, densité de l'ordre de 10^{21} bulles/m³). Certaines de ces bulles sont facettées. Verrall et al. [Verrall, 1986] ont déjà observé de telles bulles dans un échantillon d'UO₂ implanté en iode (à 40 keV avec une fluence de 10^{16} at/cm²) et recuit à 900°C pendant 1 heure. Nous pouvons noter que les précipités sont de plus grosses tailles, mais de densité plus faible après le recuit à 1200°C qu'après celui à 900°C.

Au contraire, le césium forme préférentiellement des bulles de gros diamètres (5 - 25 nm de diamètre après le recuit à 900°C et de 15 - 50 nm de diamètre après le recuit à 1200°C avec une densité de l'ordre de 10^{21} bulles/m³). Par ailleurs dans les échantillons Cs-UO₂ des précipités sont visibles et majoritairement sous forme d'amas. Après le recuit à 1200°C, les précipités sont en majorité de diamètres plus importants que ceux observés après le recuit à 900°C.

Selon les prévisions thermodynamiques, l'iode n'est stabilisé que sous forme gazeuse dans nos conditions de recuits. Expérimentalement, nous observons la présence de précipités associés à des

bulles de gaz. Cet état pourrait être le signe de systèmes hors équilibre thermodynamique et/ou ayant subi une évolution au cours du refroidissement. Dans les deux cas, l'échantillon observé n'est probablement pas représentatif des conditions thermodynamiques visées lors de l'essai.

Les calculs thermodynamiques pour le système U-Cs-O prédisent la formation d'uranate de césium pouvant correspondre aux précipités observés, en particulier pour le recuit à 900°C. La phase condensée est en équilibre avec une phase gazeuse, effectivement observée sous forme de bulles. Les calculs prédisent la formation d'une phase gaz au cours du recuit à 1200°C en accord avec l'observation de bulles. La présence inattendue de précipités sur les échantillons recuits à 1200°C semble confirmer l'hypothèse d'une évolution probable du système au cours du refroidissement, conduisant à la précipitation d'uranate de césium.

3. Caractérisation chimique

Dans cette partie, nous étudions l'évolution des profils de concentrations de l'I et du Cs puis nous tentons de déterminer les formes chimiques du Cs et de l'I dans UO₂ en fonction du traitement thermique subi. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées : SIMS, XAS, EDX et EELS.

3.1. Caractérisation par SIMS

L'étude de l'évolution des profils de concentrations a été menée sur les échantillons mono-implantés IC. Ces échantillons ont été utilisés en raison du caractère destructif de l'analyse par SIMS et par conséquent, il était nécessaire d'utiliser des échantillons ayant la plus grande surface possible disponible. En effet, les échantillons IC n'ont pas subi de découpes notamment pour la préparation de lames minces.

3.1.1. Evolution des profils de concentration de l'iode

- **Comparaison du profil TQI avec les calculs SRIM**

Les profils de concentration de l'iode issus de l'échantillon TQI sont présentés en Figure 79. Ces profils, provenant de l'analyse SIMS de deux cratères différents, sont comparés au profil calculé par SRIM.

Nous pouvons constater que les profils de l'iode de l'échantillon TQI sont cohérents avec le profil calculé par SRIM. Les profils du TQI présentent une distribution semi-gaussienne. Un léger décalage de la Rp (122 nm contre 143 nm pour SRIM), une concentration plus faible à cette profondeur et un étalement du profil sont observés. Ces différences peuvent être dues au fait que le matériau étudié est polycristallin : les grains orientés dans une direction favorable par rapport au faisceau d'ions incident s'abrasent plus vite que les grains voisins possédant des orientations différentes. Le signal résultant est alors la somme de la contribution de chacun des grains, abrasés à différentes vitesses. Ce phénomène est clairement visible sur les cartographies obtenues par interférométrie optique sur les fonds de cratères (voir par exemple la Figure 55 du Chapitre 2). Il se traduit notamment par des incertitudes plus élevées sur les profondeurs.

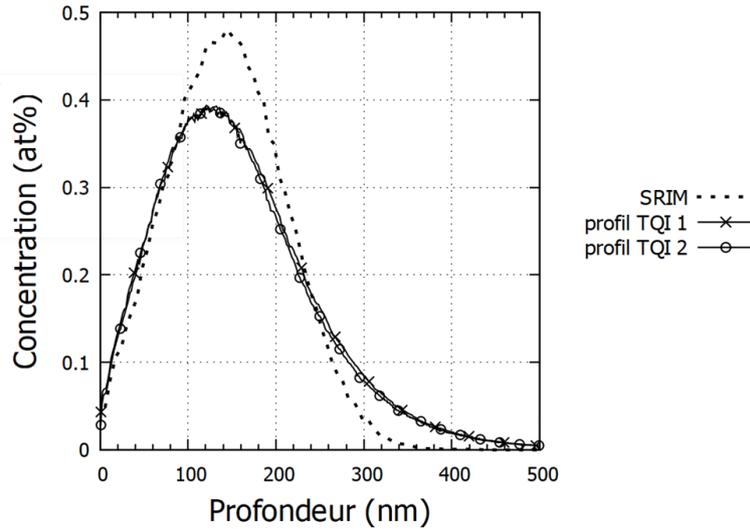


Figure 79 Comparaison des profils de concentration de l'iode sur un échantillon IC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM du I dans UO₂ (incertitude sur la profondeur : 15 %; incertitude relative sur la concentration : 18 %) - Concentration X(at.%) = $n_x/(n_u+n_o) = n_x/(3 \cdot n_u)$

- **Evolution des profils avec la température**

Afin d'étudier l'effet de la température, les échantillons traités thermiquement pendant 4 heures à 900°C et 1 heure à 1200°C ont été analysés. Les profils de concentration de l'iode sont présentés sur la Figure 80.

Après le traitement thermique à 900°C, les profils sont similaires à ceux des TQI. En effet, le maximum de concentration est toujours vers 100-120 nm. Une légère bosse vers 40 nm est visible en particulier pour le profil 2. Une évolution plus nette est constatée après le recuit à 1200°C. En effet, deux maxima de concentration sont visibles : l'un à 100 nm et l'autre à 20 nm. Ces résultats indiquent qu'il y a eu une migration de l'iode vers la surface lors des recuits. Nous pouvons également remarquer que les profils expérimentaux sont légèrement décalés entre eux. Comme expliqué précédemment, ce phénomène peut s'expliquer par une vitesse d'abrasion différente selon l'orientation des grains à la surface de l'échantillon. Les profils de concentration obtenus à partir de ces signaux peuvent alors présenter une dissymétrie ou être élargis. Par ailleurs, nous pouvons constater que pour les échantillons recuits, la concentration en iode est faible : entre 350 et 400 nm. Cette observation semble confirmer que les cavités nanométriques ne sont pas remplies d'iode et sont donc bien dues aux défauts créés par l'implantation.

La Figure 81 présente les profils d'intensité de l'échantillon recuit à 1200°C en échelle logarithmique. Nous pouvons constater que des traces d'iode sont toujours détectées à des profondeurs bien plus importantes que la profondeur maximale d'implantation. Ce phénomène est systématiquement présent pour cet échantillon. Par conséquent, un artefact dû à l'instrument semble peu probable. Ceci traduit probablement une faible diffusion de l'iode en profondeur par les joints de grain.

Afin de déterminer le taux de relâchement d'iode au cours des traitements thermiques, les aires des profils ont été calculées en intégrant les intensités brutes de l'iode (en c/s), normalisées par rapport au signal moyen de la matrice (O), sur un intervalle Δt (différence de temps entre deux cycles d'analyse SIMS, en s). Le taux de relâchement peut ainsi être déterminé selon la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100$$

où A_0 représente l'aire du TQI et A_i l'aire du profil après recuit.

Les intégrales des profils de l'iode montrent qu'après un recuit à 900°C il n'y a pas de relâchement significatif. Cependant, après le recuit à 1200°C, un taux de relâchement de 15% est calculé. Par conséquent, après les traitements thermiques, aucun relâchement important n'est observé [Panetier, 2019].

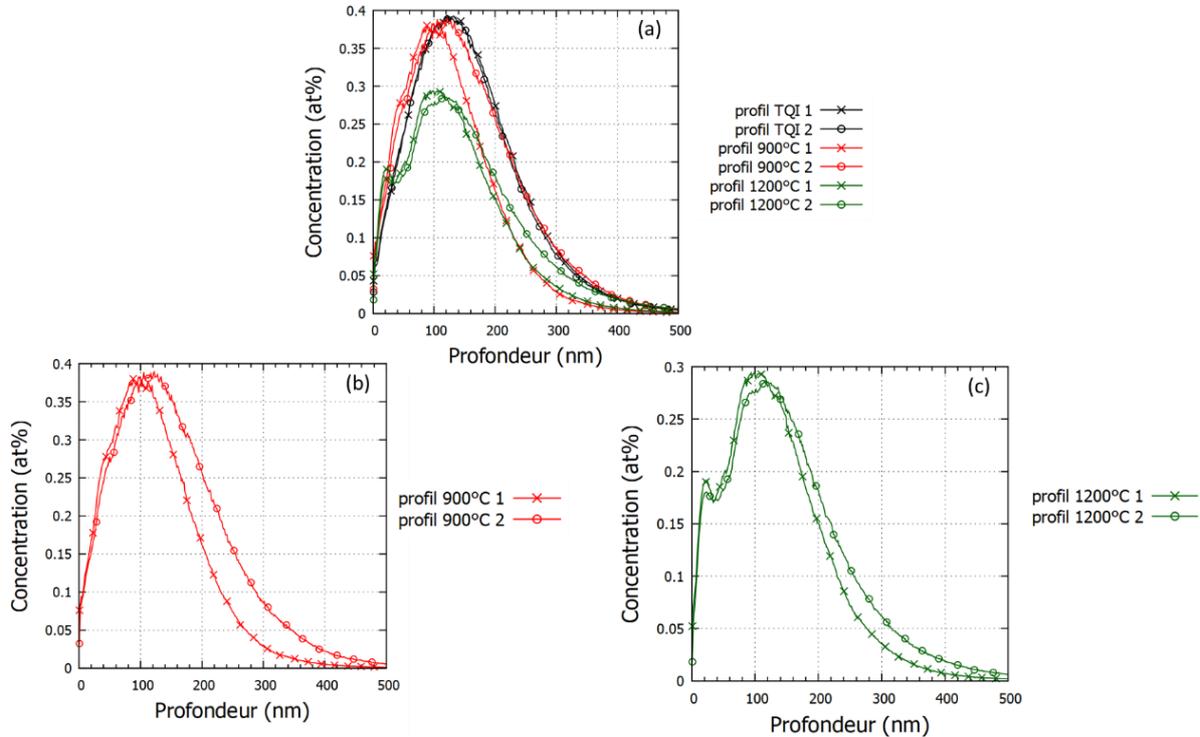


Figure 80 Comparaison des profils de concentration de l'iode (a) des échantillons IC TQI, recuit 4 heures à 900°C (b) et recuit 1 heure à 1200°C (c) (incertitude sur la profondeur : 15 % ; incertitude relative sur la concentration : 18 %) - $C \text{ (at.\%)} = n_x / (n_U + n_o) = n_x / (3 * n_U)$

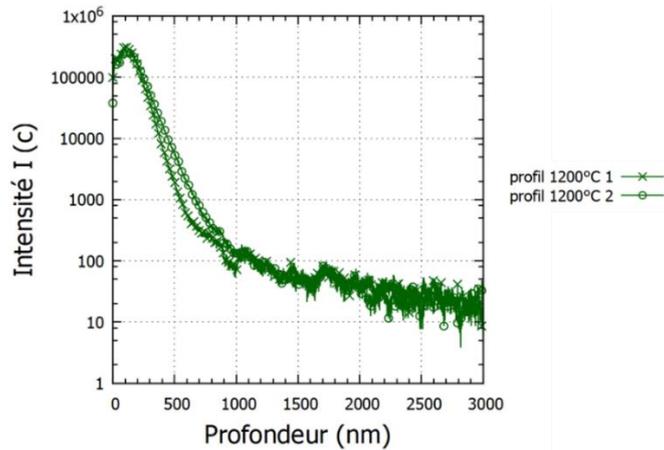


Figure 81 Profils d'intensité de l'iode des échantillon IC recuit 1 heure à 1200°C

3.1.2. Evolution des profils de concentration du césium

- Comparaison du profil TQI avec les calculs SRIM

Les profils de concentration du césium issus de l'échantillon TQI ont présentés sur la Figure 82. Ces profils, provenant de l'analyse SIMS de deux cratères différents, sont comparés au profil calculé par SRIM.

Nous pouvons constater que les profils du césium de l'échantillon TQI sont en bon accord global avec le profil calculé par SRIM. Les profils du TQI présentent une distribution semi-gaussienne. Comme pour l'iode, nous observons toutefois un léger décalage de la R_p entre 116 et 130 nm par rapport au R_p du profil SRIM qui est à 143 nm et une plus faible concentration en Cs à cette profondeur. Nous pouvons également constater que les profils sont plus dispersés que dans le cas de l'iode. Ces différences peuvent s'expliquer par l'utilisation de source primaire différente : source Cs^+ pour analyser l'I et source O_2^+ pour analyser le Cs. En effet, la source utilisée dans le cas de l'iode abrase plus vite et, par conséquent, se prête mieux à l'obtention de profils plus reproductibles.

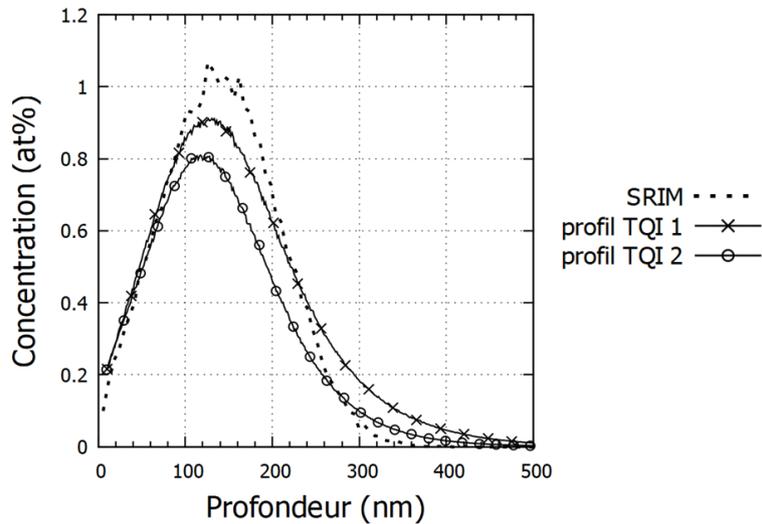


Figure 82 Comparaison des profils de concentration du césium sur un échantillon IC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM du Cs dans UO_2 (incertitude sur la profondeur : 25 % ; incertitude relative sur la concentration : 27 %) - $Concentration X(at.%) = nx/(nu+no) = nx/(3*nu)$

- Evolution des profils avec la température

Pour étudier l'effet de la température, les échantillons traités thermiquement pendant 4 heures à 900°C et 1 heure à 1200°C ont été analysés. Les profils de concentration du césium sont présentés sur la Figure 83.

Les profils du césium présentent un maximum de concentration vers 105 nm après le traitement thermique à 900°C, et deux maxima vers 50 nm et 100 - 105 nm après le traitement thermique à 1200°C. Comme pour l'iode, un second pic de concentration, moins intense, apparaît donc à proximité de la surface. Ces résultats montrent également un faible déplacement du pic de concentration, et donc une légère migration du Cs vers la surface, mais une absence de diffusion dans la profondeur.

Contrairement à l'iode, les intégrales des profils de concentration de césium ont fortement diminué avec le traitement thermique, donc les quantités totales de Cs restantes sont faibles. En effet, l'évolution des taux de relâchements du césium en fonction de la température montre une diminution de la concentration de près de 50 % après le recuit à 900°C et de près de 80 % après le recuit à 1200°C.

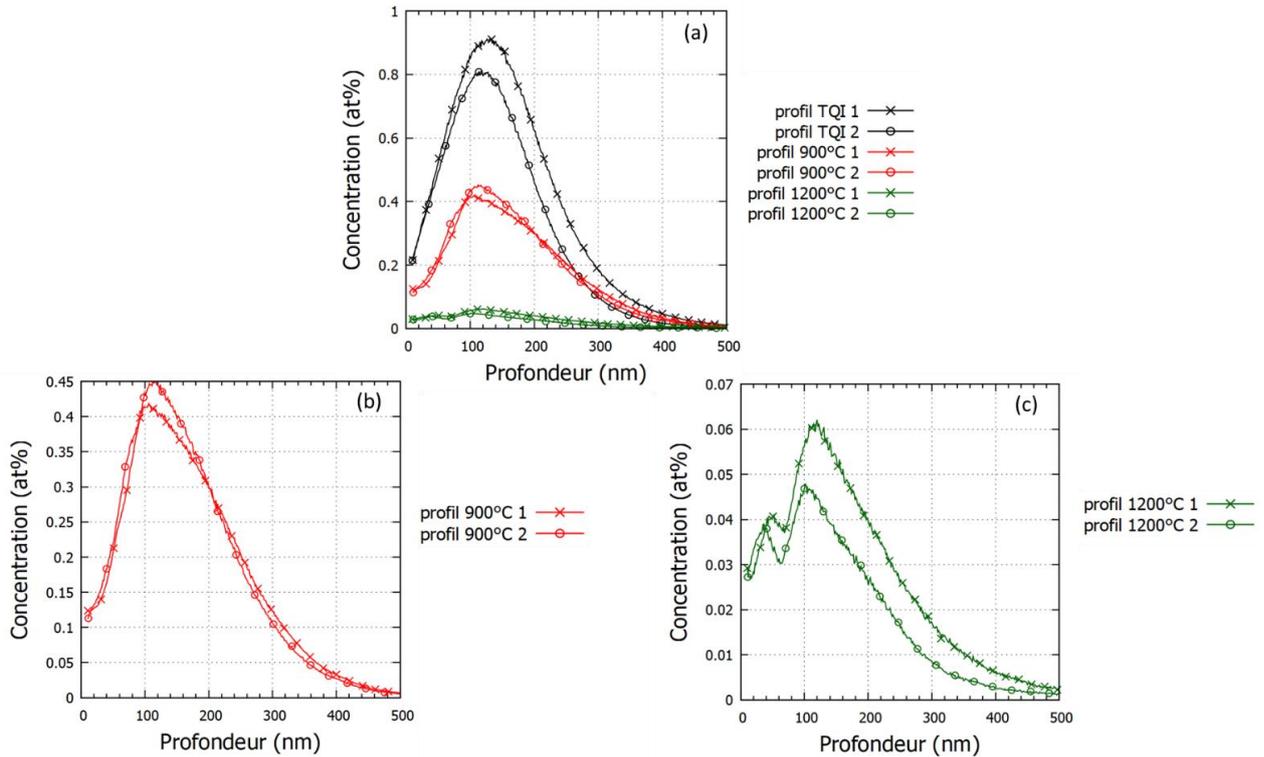


Figure 83 Comparaison des profils de concentration du césium (a) des échantillons IC TQI, recuit 4 heures à 900°C (b) et recuit 1 heure à 1200°C (c) (incertitude relative sur la profondeur : 25 % ; incertitude relative sur la concentration : 27 %) - Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_u+n_o) = n_x/(3^*n_u)$

3.1.3. Bilan

Cette étude montre à nouveau des comportements de l'iode et du césium dans UO_2 très différents. En effet, dès 900°C le césium est relâché dans de grandes proportions tandis que l'iode ne commence à être relâché qu'à partir de 1200°C et en faible proportion. Saïdy et *al.* [Saïdy, 2008] ont étudié de l' UO_2 implanté en iode (énergie : 800 keV ; fluence : 10^{15} at/cm²) et recuit pendant 8 heures à 1180°C et 24 heures à 1200°C sous atmosphère réductrice. Ils ont également constaté l'apparition d'un second pic de concentration vers la surface, un faible relâchement au cours des recuits et une faible diffusion de l'iode à des profondeurs élevées (i.e. au-delà de la zone d'implantation). Nos résultats sont donc en bon accord avec ceux de Saïdy. Les observations faites au MET (*Cf.* §. 2.2.), ont mis en évidence la présence de nombreux précipités pour ces échantillons I- UO_2 recuits, ce qui peut expliquer le faible relâchement de l'iode. À l'opposé, nous constatons une tendance plus marquée à migrer vers la surface pour le césium, celui-ci étant probablement en grande partie sous une forme gazeuse au sein de bulles. Pour les deux types d'échantillons, peu voire pas de diffusion vers les profondeurs de l'échantillon n'est observée.

3.2. Caractérisation par XAS

3.2.1. Spéciation de l'iode

L'analyse par XAS a été menée sur les échantillons I-UO₂ HC et également sur les I-UO₂ FC. Dans cette partie, uniquement les spectres XANES des échantillons HC et le spectre de l'échantillon FC recuit à 1200°C sont présentés. En effet, les spectres TQI et après recuit à 900°C pour les échantillons FC sont similaires à ceux des échantillons concentrés. Les spectres expérimentaux de ces échantillons, obtenus sur la ligne ID26 de l'ESRF, ont été comparés aux spectres de références acquis expérimentalement et à des spectres théoriques calculés à l'aide du code FDMNES. Très peu de composés iodés purs et stables sont disponibles dans le système I-U-O pour la mesure de spectres de référence. Les comparaisons donc ont porté pour les calculs FDMNES sur l'iode incorporé dans UO₂ (dans des défauts de Schottky, des lacunes d'uranium ou d'oxygène), sur I₂O₅, sur UI_x (avec x=3 ou 4), sur U(IO₄)₂ et pour les spectres expérimentaux seulement sur I₂ [Schlegel, 2006]. Les données structurales des composés simulés sont fournies en Annexe 2. Dans le cas de l'iode incorporé dans UO₂, des résultats préliminaires de calculs de structures électroniques *ab initio* ont été utilisés pour déduire les positions atomiques relaxées (à l'équilibre) autour de chaque type de défaut constitué par l'iode dans UO₂ [Dorado 2009].

La Figure 84 présente les spectres des échantillons implantés en iode avant et après traitement thermique. Le spectre de l'échantillon TQI est comparé aux spectres simulés de l'iode dans les défauts de Schottky de type BSD1 et BSD3 (Figure 84 (a)). De nombreuses similitudes sont observées : un épaulement du seuil d'absorption à 4560 eV, un pic à 4568 eV et une bosse vers 4580 eV. Cependant, des différences subsistent qui peuvent être dues à des problèmes de calcul ou de convolution, mais peuvent également traduire le fait que l'iode est présent dans d'autres sites ou sous forme d'autres composés non identifiés.

La Figure 84 (b) présente les spectres des échantillons HC après les traitements thermiques de 4 heures à 900°C et 1 heure à 1200°C et le spectre de l'échantillon FC recuit 1 heure à 1200°C. Tout d'abord, nous observons des différences importantes entre les spectres obtenus avant et après les traitements thermiques, traduisant ainsi une évolution de la spéciation de l'iode lors des recuits. Pour les spectres des échantillons FC traités thermiquement (Figure 84 (b)), un maximum élargi du coefficient d'absorption est désormais visible entre environ 4565 et 4575 eV avec toujours un léger épaulement au niveau du seuil vers 4562 eV. Certains points communs avec le spectre expérimental du diiode peuvent être constatés, mais la concordance est loin d'être parfaite. Par exemple, une bosse à 4585 eV, visible sur le spectre de I₂ n'est pas décelable sur le spectre de l'UO₂ implanté, ainsi qu'un épaulement plus marqué vers 4565 eV. Par ailleurs, une certaine similitude est visible avec les spectres simulés de UI₃ et UI₄. En effet, un épaulement vers 4565 eV et un maximum autour de 4570 et 4575 eV sont visibles. Cependant, des bosses après 4580 eV sont observables pour ces spectres simulés contrairement à nos spectres expérimentaux. Les observations faites au MET pour ces échantillons montrent clairement que l'iode, après traitements thermiques, se répartit entre des précipités et des bulles, et est donc présent sous au moins deux formes chimiques. Les spectres XANES doivent donc contenir les « signatures » de ces deux formes (au moins), dont l'une est peut-être I₂. À ce niveau il n'est donc pas possible de conclure sans ambiguïté sur les formes chimiques adoptées par l'iode dans ces échantillons mono-implantés recuits à partir de ces données XANES.

Le spectre de l'échantillon FC recuit à 1200°C présente des différences avec celui de l'échantillon HC. En effet, nous pouvons remarquer la présence d'un épaulement vers 4565 eV comparable au spectre de l'échantillon HC recuit à 900°C et un maximum moins étalé vers 4570 eV. Ces observations indiquent que l'iode dans l'échantillon FC se trouve sous une ou des formes chimiques différentes de celle(s) contenue(s) dans l'échantillon HC.

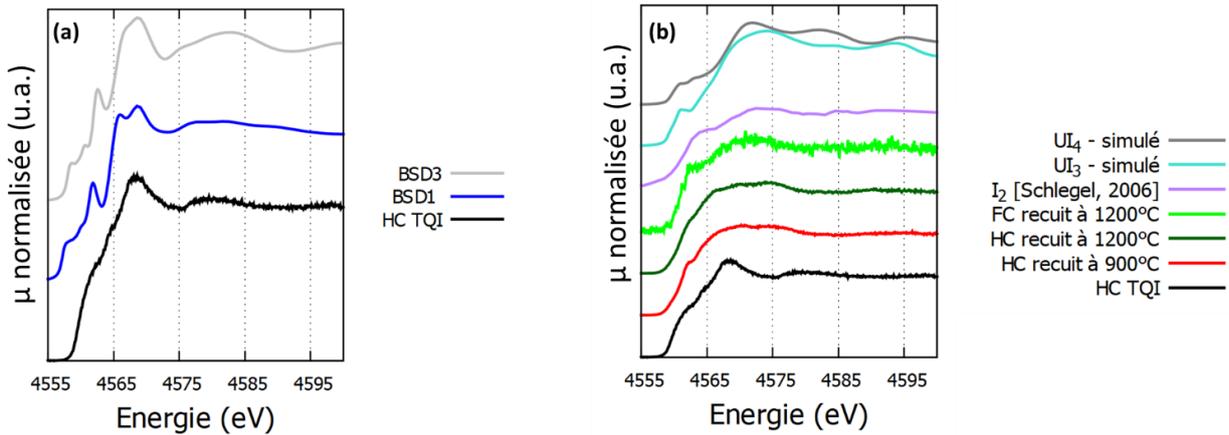


Figure 84 Superposition du spectre expérimental du seuil L_3 de l'iode de l'échantillon I-UO₂ HC TQI aux spectres théoriques de l'iode dans les défauts de Schottky de type BSD1 et BSD3 (a) / Superposition des spectres expérimentaux du seuil L_3 de l'iode des échantillons I-UO₂ HC TQI, recuit 4 heures à 900°C et 1 heure à 1200°C, FC recuit 1 heure à 1200°C, au spectre expérimental de I₂ [Schlegel, 2006] et les spectres simulés UI₃ et UI₄ (b)

3.2.2. Spéciation du Cs

L'analyse par XAS a été menée sur les échantillons Cs-UO₂ FC. Les spectres expérimentaux de ces échantillons obtenus sur la ligne ID26 de l'ESRF ont également été comparés aux spectres de références et des spectres théoriques calculés par le logiciel FDMNES. Les composés simulés dans le cas des échantillons implantés au césium sont le césium métal, les oxydes de césium (Cs₂O₂ et Cs₂O), mais également les uranates de césium (Cs₂UO₄, Cs₂U₂O₇ et Cs₄U₅O₁₇). Les données structurales sont fournies dans l'Annexe 2. Contrairement à l'iode, aucune donnée théorique n'est disponible relative à l'incorporation du césium dans des défauts de UO₂ : les spectres correspondants n'ont donc pas pu être simulés.

La Figure 85 présente le spectre expérimental de l'échantillon Cs-UO₂ FC avant et après recuit. Sur les trois spectres expérimentaux, une raie blanche relativement intense est observée, caractéristique, pour un seuil L_3 , d'états vacants 5d relativement localisés. Cette raie se décale légèrement vers les basses énergies avec l'augmentation de la température du traitement thermique (5017 eV pour l'échantillon brut, 5016 eV pour l'échantillon recuit à 900°C et 5015 eV pour l'échantillon recuit à 1200°C). De plus, une bosse vers 5031 eV est observée pour les échantillons brut et recuit à 900°C. Dans le cas de l'échantillon recuit à 1200°C cette bosse est légèrement décalée vers de plus hautes énergies. Par conséquent, une évolution de la spéciation du césium a bien eu lieu au cours des traitements thermiques. Les spectres des échantillons mono-implantés puis recuits à 900°C et 1200°C présentent certaines similitudes avec le spectre simulé de Cs₂UO₄. En particulier, un épaulement sur la raie blanche est observé vers 5020 eV, ainsi qu'un pic élargi, vers 5030 eV pour le spectre théorique et vers 5032 eV sur les spectres expérimentaux. Une légère bosse, présente vers 5024 eV sur le spectre simulé est également visible sur le spectre de l'échantillon recuit à 1200°C, mais légèrement décalée vers 5026 eV. Cette dernière bosse n'est pas observée avec l'échantillon recuit à 900°C, mais nous pouvons constater que l'épaulement vers 5020 eV commence nettement à se dessiner pour cet échantillon. Des paramètres de maille légèrement différents de ceux utilisés pour nos calculs pourraient expliquer partiellement les petits décalages en énergie observés expérimentalement par rapport au spectre théorique de Cs₂UO₄. La comparaison avec le spectre simulé du césium métal montre également une certaine similitude avec les spectres des échantillons recuits. En effet, une raie blanche vers 5015 eV est visible, bien que plus fine, mais ce spectre présente très peu d'autres éléments caractéristiques (bosses, épaulement...) pouvant confirmer la présence de cette forme chimique. Les observations faites au MET montrent clairement que le Cs qui n'a pas été relâché lors des traitements thermiques se répartit entre des précipités et des bulles, et est donc présent sous au

moins deux espèces chimiques différentes. D'après les résultats XANES, l'une d'elles (a priori les précipités) serait donc bien un uranate de césium, tel que prévu par les calculs thermodynamiques. Les mesures XANES ont été réalisées à température ambiante : le Cs contenu dans les bulles est donc probablement sous une forme condensée et, d'après ces résultats, et en accord avec les calculs thermodynamiques, il est vraisemblable que ce Cs soit en partie sous forme de Cs métal. La présence de cette deuxième forme chimique est susceptible d'expliquer certaines différences qui subsistent entre les spectres expérimentaux et le spectre de Cs_2UO_4 . Aucune donnée structurale du composé $\text{Cs}_2\text{UO}_{3,5}$, (prédit par les calculs utilisant la TAF-ID) n'est disponible dans la littérature, et les récentes études visant à le synthétiser et à le caractériser n'ont pas été fructueuses [Smith, 2019]. Son existence même en tant que composé défini semble remise en cause, et nous n'avons donc pas pu simuler son spectre XANES.

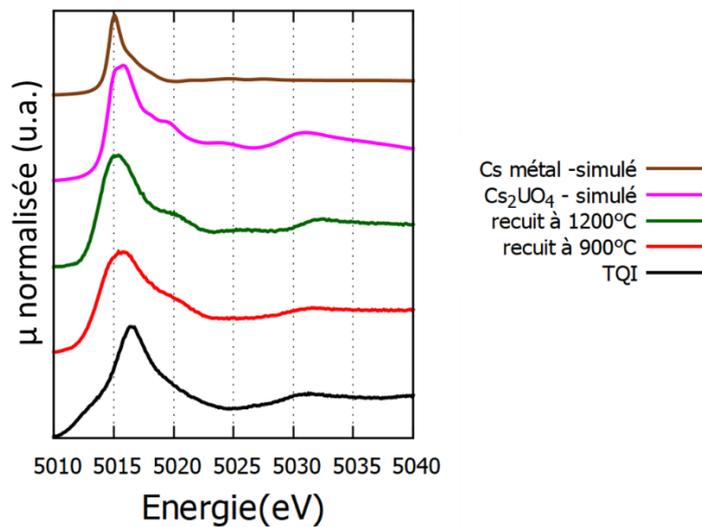


Figure 85 Superposition du spectre expérimental de l'échantillon Cs-UO₂ FC avant et après traitement thermique de 4 heures à 900°C et 1 heure à 1200°C et des spectres simulés de Cs métal et de Cs₂UO₄

3.2.3. Bilan

Avant traitement thermique, l'iode mono-implanté semble se trouver majoritairement dans des défauts de Schottky. Après recuit, l'analyse MET ayant mis en évidence la présence de précipités et de bulles, il se trouve donc sous la forme d'au moins deux espèces chimiques. L'iode est probablement en partie sous la forme I_2 , comme attendu thermodynamiquement, et également sous une autre forme non identifiée pour l'instant.

Dans le cas du césium, sa spéciation dans l'échantillon TQI n'a pas pu être déterminée. En effet, nous n'avons pas pu simuler des spectres du Cs incorporé dans UO_2 pour comparaison. Après les traitements thermiques, le césium est vraisemblablement en grande partie sous la forme d'un uranate.

3.3. Analyse par EDX

L'analyse EDX a été réalisée sur les mêmes lames minces que celles présentées dans la partie 2.2. Comme discuté dans le chapitre 2, des raies de l'U sont manquantes dans le logiciel Velox© dans la gamme d'énergie explorée (3 et 5 keV), ce qui ne permet pas un ajustement satisfaisant des spectres EDX. En conséquence, les concentrations en iode et en césium ne peuvent pas être obtenues de cette façon.

3.3.1. Caractérisation des échantillons I-UO₂

L'analyse EDX a été menée sur les échantillons I-UO₂ TQI et recuit. Pour l'échantillon TQI, la concentration en iode semble plus importante entre 100 et 200 nm. Ces résultats sont présentés en annexe 4. Les résultats SIMS corroborent cette répartition. Seuls les résultats des échantillons recuits sont présentés dans cette partie. Après le traitement thermique à 900°C et 1200°C, les observations au MET (Cf. § 2.2.) avaient mis en évidence de nombreux précipités ainsi que quelques bulles/cavités. Les cartographies élémentaires sont présentées en Figure 86 et Figure 88. Pour chaque échantillon, les spectres EDX de deux zones d'intérêts sont montrés (Figure 87 et Figure 89) : une zone de la matrice et une zone contenant un précipité. Les spectres obtenus autour d'une bulle sont très similaires à ceux des précipités. Nous considérons la raie L α comme signature de la présence l'iode et nous pouvons constater la présence d'un pic à 3,95 keV qui est plus intense au niveau des précipités que dans UO₂. Ce résultat semble bien confirmer la présence d'iode dans les précipités et dans les bulles des deux échantillons. De plus, ces observations semblent indiquer que l'iode se concentre principalement dans ces objets (ou a été relâché) et qu'il n'est pas possible de le détecter dans la matrice.

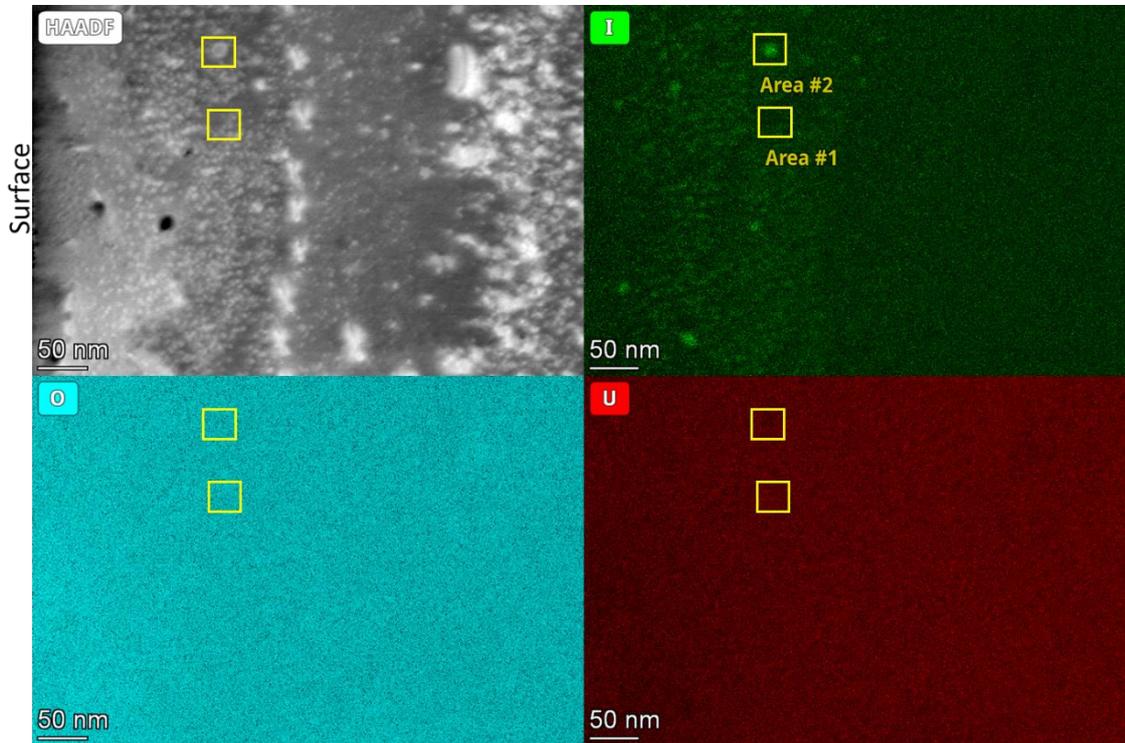


Figure 86 Image HAADF et cartographies élémentaires EDX de l'I, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon I-UO₂ HC recuit à 900°C

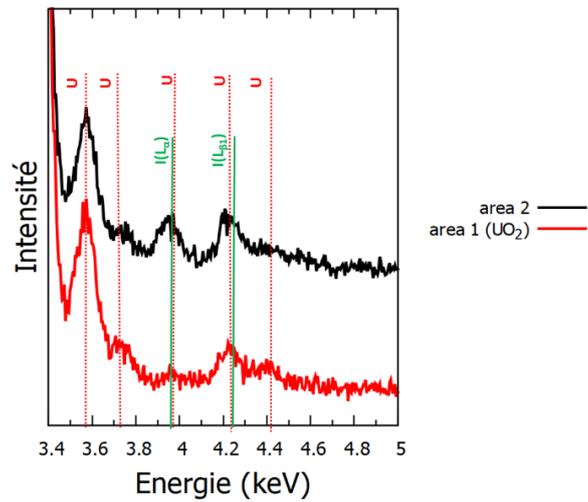


Figure 87 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 86 de l'échantillon I-UO₂ HC recuit à 900°C

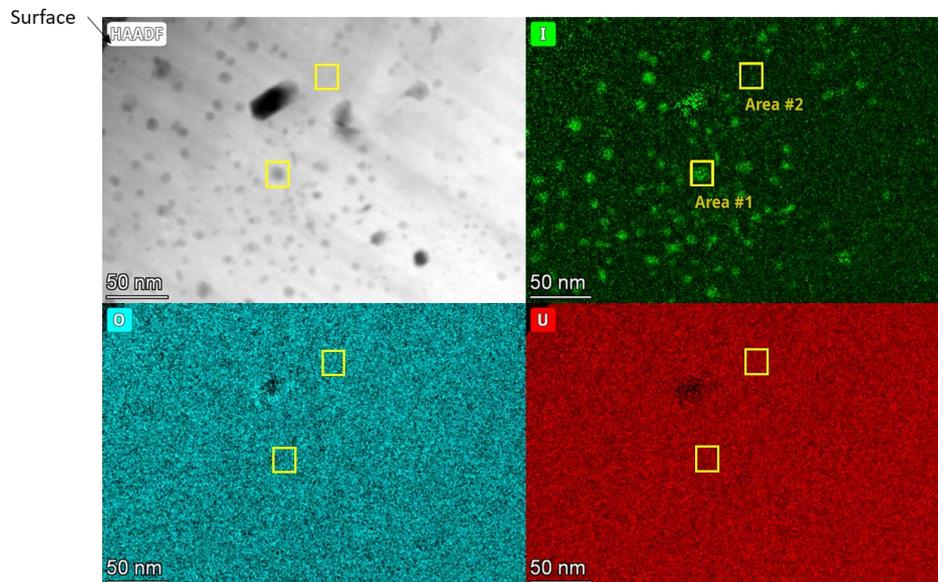


Figure 88 Image HAADF et cartographies élémentaires EDX de l'I, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon I-UO₂ HC recuit à 1200°C

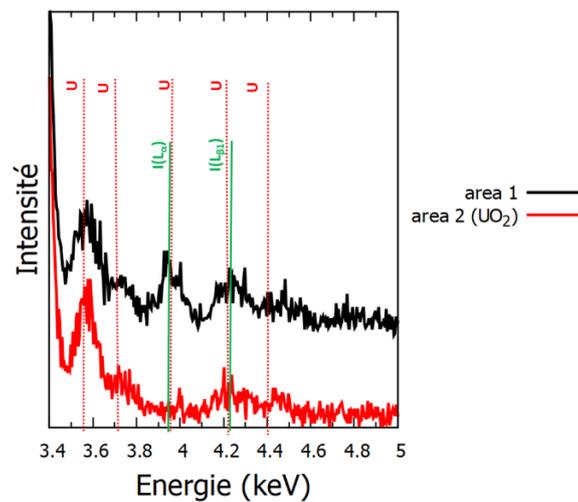


Figure 89 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 88 de l'échantillon I-UO₂ HC recuit à 1200°C

3.3.2. Caractérisation des échantillons Cs- UO_2

L'analyse EDX a été menée sur l'échantillon Cs- UO_2 recuit pendant 4 heures à 900°C et sur l'échantillon recuit pendant 1 heure à 1200°C.

Après les traitements thermiques à 900°C et à 1200°C, l'analyse MET (Cf. § 2.2.2.) avait mis en évidence des précipités ainsi que des bulles/cavités. Les cartographies élémentaires sont présentées en Figure 90 et Figure 92. Pour chaque échantillon, les spectres EDX de deux zones d'intérêts sont montrés (Figure 91 et Figure 93) : une zone de la matrice et une zone contenant une bulle.

Les cartographies mettent en évidence un artefact : la présence de Cs, d'O et d'U dans le platine. Cet artefact est appelé "Post-specimen scatter" et est expliqué en annexe 3.

Nous considérons les raies $L\beta_1$ et $L\beta_2$ comme signatures de la présence de césium. Nous pouvons constater la présence d'un épaulement sur les raies de l'uranium (M_3P_1 et M_1N_2) et d'un pic à 4,62 keV, qui sont plus intenses au niveau de la bulle que dans UO_2 . Ce résultat semble confirmer la présence de césium dans les bulles. Ce résultat a également été confirmé pour les précipités. L'absence de la raie $L\beta_1$ dans UO_2 semble indiquer qu'il n'est pas possible de détecter du Cs dissous dans la matrice.

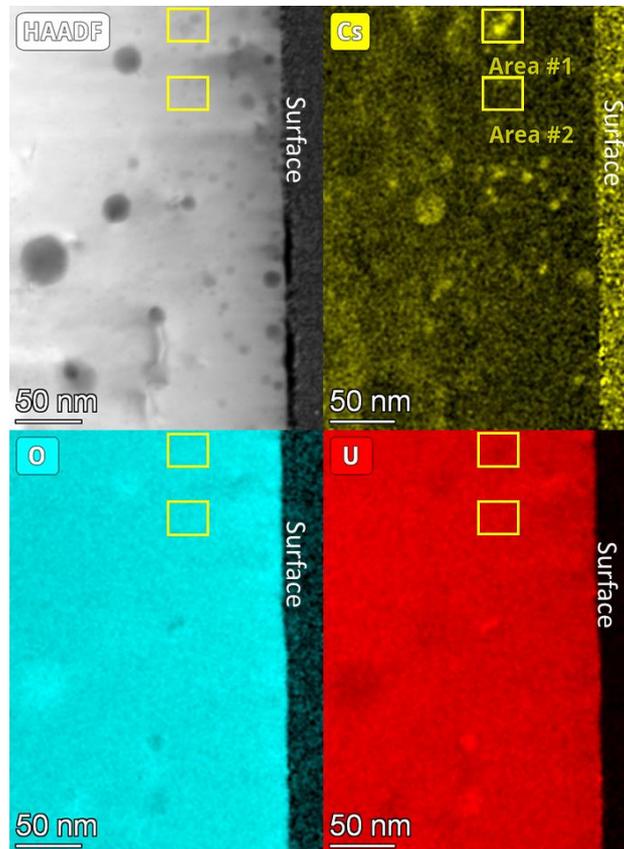


Figure 90 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon Cs- UO_2 HC recuit à 900°C

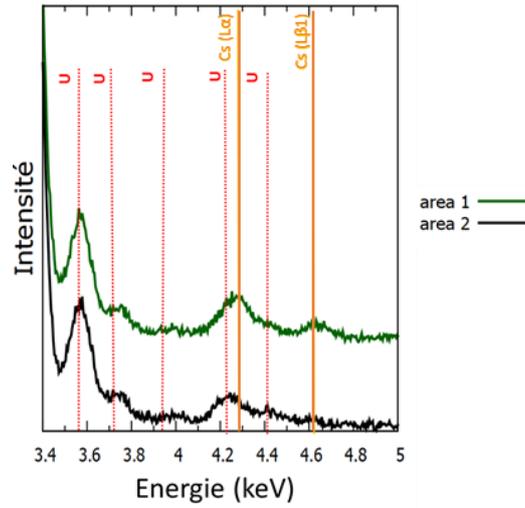


Figure 91 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 90 de l'échantillon Cs-UO₂ HC recuit à 900°C

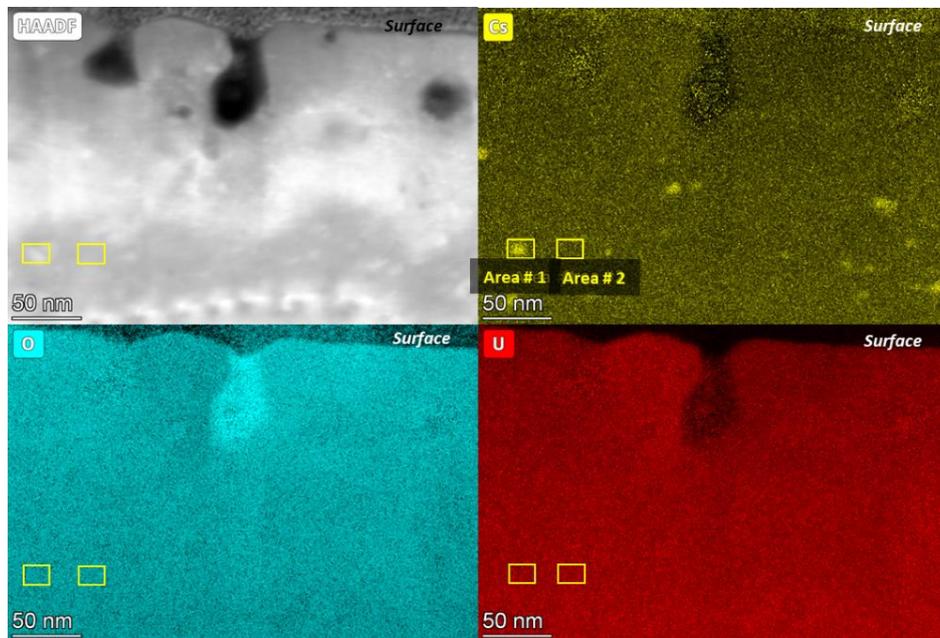


Figure 92 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon Cs-UO₂ HC recuit à 900°C

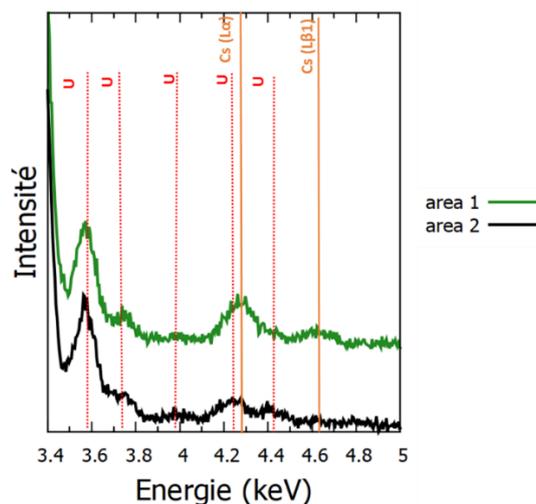


Figure 93 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 94 de l'échantillon Cs-UO₂ HC recuit à 1200°C

3.3.3. Bilan

L'analyse EDX a permis de mettre en évidence la présence d'iode dans les précipités et les bulles pour les échantillons I-UO₂ recuits. Le césium a également été détecté dans les bulles et précipités des échantillons Cs-UO₂. Dans la partie suivante, une tentative d'analyse plus fine de ces bulles et précipités par spectroscopie de perte d'énergie des électrons est présentée.

3.4. Analyse par EELS

3.4.1. Caractérisation des échantillons I-UO₂

L'analyse EELS a été réalisée sur l'échantillon I-UO₂ HC recuit à 1200°C en mode STEM afin d'avoir une taille de sonde *a minima* équivalente au rayon des objets d'intérêt. La Figure 94 présente les spectres EELS acquis à différentes positions dans cet échantillon. En raison de la faible différence de contraste entre une bulle et un précipité dans les images ADF, différents objets ont été sondés, puis une vérification de la nature de ces objets en mode conventionnel a été effectuée afin de les distinguer.

Sur la Figure 94, la position (a) correspond à l'analyse de la matrice tandis que la position (b) correspond à l'analyse d'un précipité. Quatre précipités, tous présentant des spectres similaires, ont été analysés. Nous constatons la présence de deux pics à 648 eV et à 656 eV correspondant aux seuils M_{4,5} de l'iode pour la position (b). L'analyse par EELS de la matrice montre l'absence des seuils M_{4,5} de l'I. Ces observations confirment la présence d'iode dans les précipités et l'absence de cet élément dans la matrice.

De plus, une légère différence du seuil de l'oxygène de la position (b) par rapport à celui de l'UO₂ est visible. En effet, le rapport d'intensité entre les pics à 532 eV et à 539 eV sont différents entre les deux positions. Cela pourrait être lié à un changement de la forme chimique de l'oxygène présent dans les précipités. Même si très peu de références sont disponibles dans la littérature sur UO₂ pour pouvoir comparer les rapports d'intensité des raies de l'O, Spurgeon et *al.* se sont intéressés à l'évolution du seuil K de l'oxygène en fonction de l'oxydation du dioxyde d'uranium [Spurgeon, 2019]. Dans le cadre de cette étude, ils ont montré que lorsque l'UO_{2+x} est oxydé le pic à 540 eV diminue et que l'intensité minimale entre les pics à 535 eV augmente. Cependant, il est important de noter que l'étude menée par Spurgeon et *al.* a été réalisée à une résolution atomique ce qui n'est pas le cas de notre étude. Par

ailleurs, il est possible que pour nos analyses il y ait la contribution à la fois de l'O composant potentiellement le précipité et celui de la matrice UO₂ entourant ce précipité.

Nous avons mesuré les seuils M₄ et M₅ de l'uranium dans les précipités et nous avons calculé un degré d'oxydation de l'uranium de +4 ; ce qui correspond au degré d'oxydation de l'U dans la matrice UO₂. Par conséquent, il n'est pas possible de savoir si l'uranium rentre dans la composition de ces précipités, car la matrice UO₂ entourant les précipités pourrait masquer une faible variation.

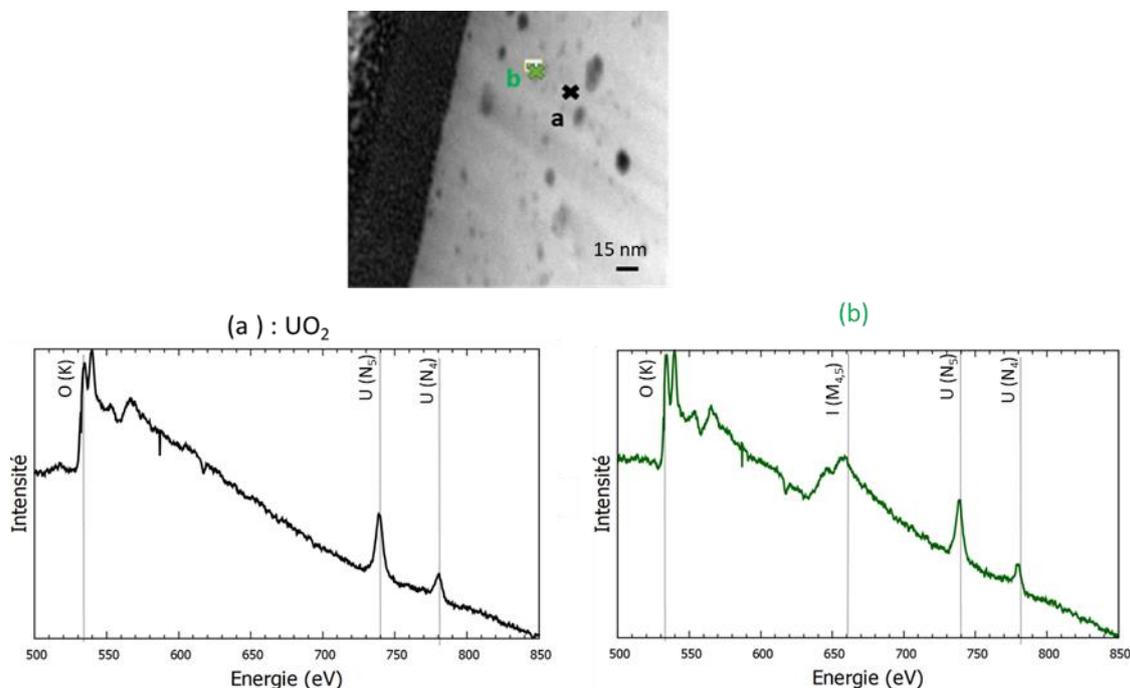


Figure 94 Image ADF montrant la zone où les spectres EELS ont été acquis dans l'échantillon I-UO₂ HC recuit 1 heure à 1200°C : (a) matrice UO₂ et (b) précipité.

3.4.2. Caractérisation des échantillons Cs-UO₂

L'analyse EELS a été réalisée sur l'échantillon Cs-UO₂ HC recuit à 900°C en mode STEM afin d'avoir une taille de sonde *a minima* équivalente au rayon des objets d'intérêt. La Figure 95 présente les spectres EELS à différentes positions dans cet échantillon. Le spectre rouge correspond à l'analyse d'une bulle, le spectre orange correspond à l'analyse d'un précipité et le spectre noir à la matrice. Trois précipités et 2 bulles ont été analysés et les spectres obtenus pour chaque type d'objet sont similaires. L'analyse des bulles est plus complexe dans cet échantillon, car soit ces bulles semblent vides (percées lors de l'usinage de la lame mince), soit elles sont très proches de précipités. Il a donc été nécessaire de regarder des bulles de petits diamètres qui, pour la plupart, sont encore remplies.

Les spectres rouge et orange montrent la présence de Cs. En effet, nous observons la présence du seuil M₄ du Cs à 750 eV. De plus, un décalage apparent du seuil N₅ de l'uranium à 738 eV est visible. Ce décalage est dû à la contribution du seuil M₅ du Cs. L'analyse par EELS de la matrice montre l'absence des seuils M_{4,5} du Cs. Ces observations confirment la présence de Cs dans les bulles et précipités et l'absence de cet élément dans la matrice.

Comme pour l'iode, une légère différence du seuil de l'oxygène entre le spectre du précipité et celui de l'UO₂ est visible. En effet, les pics à 532 eV et à 539 eV semblent avoir des intensités équivalentes. Comme expliqué précédemment, très peu de spectres de références sont disponibles pour comparaison. Par conséquent, nous ne pouvons pas conclure concernant la forme chimique de

l'oxygène. Dans notre étude, il est possible qu'il y ait la contribution à la fois de l'O du précipité et celui de UO₂ se trouvant au-dessous et/ou en dessous.

Nous avons mesuré les seuils M₄ et M₅ de l'uranium dans les précipités et nous avons calculé un degré d'oxydation de l'uranium de +4. Par conséquent, il n'est pas possible de savoir si l'uranium entre dans la composition de ces précipités ou si c'est l'UO₂ qui a été principalement mesuré. Nous ne pouvons donc pas conclure quant à la présence ou non d'uranate de césium dans ces précipités.

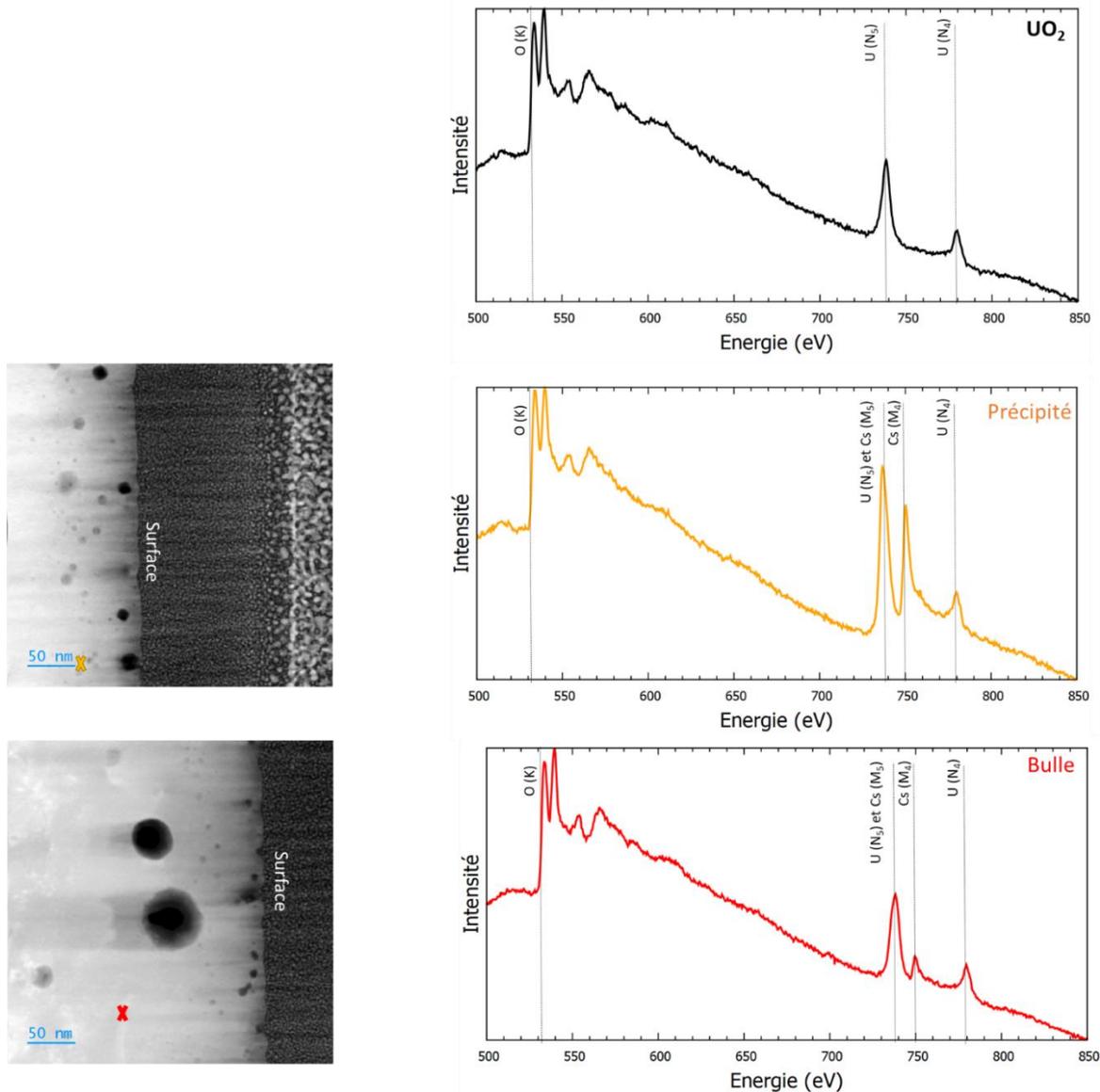


Figure 95 Images ADF montrant les zones où les spectres EELS ont été acquis dans l'échantillon Cs-UO₂ HC recuit 4 heures à 900°C

3.4.3. Bilan

Ces premières mesures EELS sur des échantillons UO₂ implantés ont permis d'observer les seuils de l'iode et du césium et de confirmer ainsi les résultats précédents. Les spectres obtenus restent toutefois difficiles à interpréter finement. Un aspect intéressant mis en évidence par cette analyse, et qui méritera d'être étudié plus systématiquement lors de travaux ultérieurs, est l'évolution du seuil K de l'oxygène en fonction de la position analysée.

4. Discussion

L'analyse par MET des échantillons implantés a mis en évidence une évolution de la microstructure après traitement thermique. Nous allons dresser un bilan de ces observations.

Dans le cas des échantillons I-UO₂, de nombreux précipités sont observés de manière homogène dans la zone d'implantation après traitement thermique (Figure 96). Leur densité est plus faible et leur diamètre est plus important après le traitement thermique à 1200°C. Il est probable que le grossissement de ces précipités se fasse suivant un mécanisme de mûrissement d'Ostwald : lorsque des particules solides sont dispersées, les plus petites particules se dissolvent et le soluté est déposé sur les particules les plus grosses. Ces dernières croissent donc au détriment des plus petites. Quelques bulles sont également visibles sur les échantillons recuits et certaines sont ancrées sur des dislocations. Ce phénomène a également été observé dans le cas d'UO₂ implanté en Kr à 250 keV à 7.10¹⁵ at/cm² et recuit 4 heures à 1400°C et 2 heures à 1500°C [Michel, 2011] et peut s'expliquer par le fait que les dislocations sont des sites préférentiels de nucléations. Par conséquent, les bulles peuvent germer et croître sur ces défauts suivant un mécanisme de « pipe diffusion » [Michel, 2011]. Par ailleurs, I-UO₂ présente de nombreuses bulles facettées. Galvin et al. ont étudié l'origine de la forme des bulles de Xe dans UO₂ par simulation [Galvin, 2021]. Ils ont montré que plus la concentration en Xe est importante, plus la forme facettée est favorisée au détriment de la forme sphérique pour des bulles de même volume. Par conséquent, nous pouvons supposer que les bulles facettées présentes dans nos échantillons ont des pressions en espèces gazeuses iodées relativement élevées à haute température, et sans doute plus élevées que dans les bulles sphériques. La forme facettée des bulles peut être également due à une anisotropie de la tension de surface. Cette anisotropie peut venir de la matrice elle-même ou du fait que certains éléments chimiques sont dissous dans la matrice modifiant ainsi les propriétés en la rendant en particulier plus anisotrope (mais cette hypothèse semble peu probable).

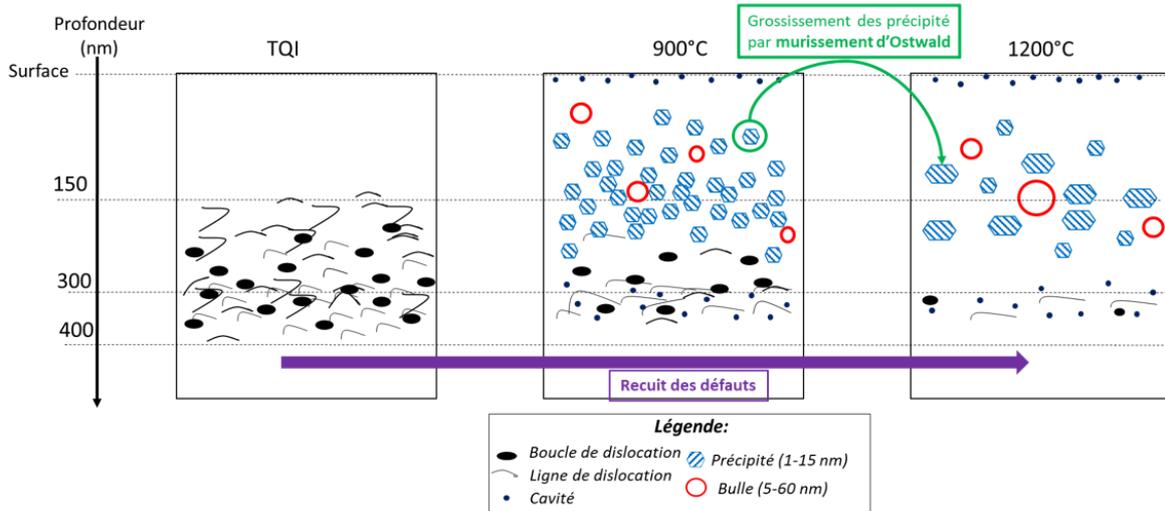


Figure 96 Représentation schématique de l'évolution de la microstructure des lames minces I-UO₂ HC observées avec la température de traitement thermique

Dans le cas des échantillons Cs-UO₂, des bulles sont majoritairement observées après recuit (diamètres compris entre 5 et 25 nm après recuit à 900°C et entre 50 et 100 nm après recuit à 1200°C). Des précipités sont observés après les deux conditions de recuits. Nous constatons que ces précipités sont regroupés en amas au sein desquels leurs diamètres sont inégaux. Ces observations semblent indiquer que le mécanisme mis en jeu pour le grossissement des précipités est un mécanisme de migration et coalescence. Dans la thèse de Panetier [Panetier, 2019], le système U-Cs-O a également été caractérisé dans des conditions similaires. Dans cette étude, un échantillon implanté en Cs à 10¹⁵ ions/cm² (contre 2,5.10¹⁶ at/cm² dans notre étude) recuit pendant 4 heures à 1000°C avec une

$pO_2=10^{-24}$ atm a été caractérisé. La présence de bulles nanométriques a été constatée entre 0 et 60 nm de profondeur, mais aucun précipité n'a été observé. Ces observations confirment un effet de la concentration en Cs sur les évolutions microstructurales. Dans ce cadre, il sera intéressant, par la suite, d'également étudier par MET les échantillons FC.

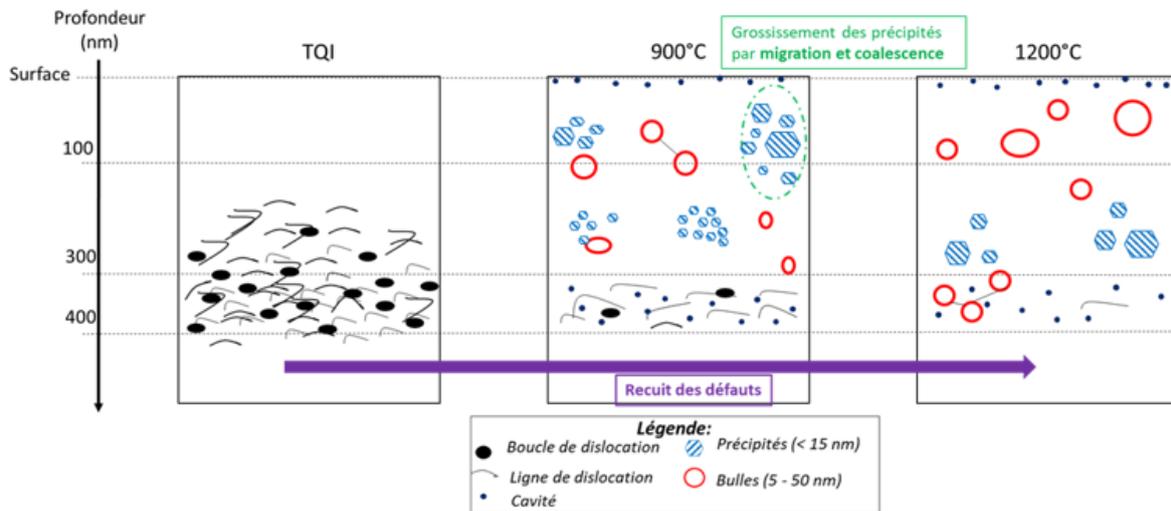


Figure 97 Représentation schématique de l'évolution de la microstructure des lames minces Cs-UO₂ HC observées avec la température de traitement thermique

Le grossissement des bulles observées sur les échantillons I-UO₂ et Cs-UO₂ peut être envisagé par un mécanisme de diffusion en volume. En effet, l'hypothèse d'un tel mécanisme dans le cas d'échantillons d'UO₂ implantés aux ions (énergie : 40 keV et fluences : $5 \cdot 10^{15}$, 10^{16} et $2 \cdot 10^{16}$ at/cm²) et recuits à des températures supérieures à 1100°C a été formulée par Chkuaseli [Chkuaseli, 1995]. Dans cette étude, la distribution des tailles des bulles observées dans des échantillons implantés en I ou Cs ou Te et recuits a été comparée avec des modèles prédisant le comportement de ces éléments afin de déterminer les mécanismes probables. Ils ont ainsi montré qu'un mécanisme de croissance des bulles par migration et coalescence est envisageable dans le cas d'UO₂ implanté aux ions lors de recuits à des températures supérieures à 1100°C. Par conséquent, un tel mécanisme de croissance de bulle est possible pour nos échantillons recuits.

En complément, il serait intéressant de réaliser des mesures de MET *in situ* sur ces systèmes afin d'aider à la compréhension des mécanismes de formation et de grossissement de ces bulles, mais également des précipités. De plus, ce type d'étude pourrait également permettre de comprendre quels types d'objets (bulles ou précipités) apparaissent en premier, et d'appréhender plus finement la cinétique des évolutions microstructurales à hautes températures.

Pour les échantillons implantés, après traitement thermique, un recuit des défauts est constaté. Après le recuit à 1200°C, quelques boucles ainsi que des lignes de dislocation (pour certaines associées à des bulles) sont visibles. He et *al.* [He, 2014] ont étudié des échantillons d'UO₂ irradiés aux ions Kr en température et ont observé une évolution des dislocations avec la température : les petites boucles deviennent de grandes boucles pour finalement devenir des lignes de dislocation. Des observations similaires sont faites dans notre étude. De plus, pour les deux systèmes, après traitement thermique, nous avons constaté la présence de cavités sous la surface et en fin de zone d'implantation. Ces cavités sont probablement dues aux recuits de certains défauts d'implantation.

Les résultats SIMS ont montré des évolutions des profils de concentration avec le traitement thermique. Dans le cas de I-UO₂ recuit, le maximum de concentration reste autour de 120 nm. Un second maximum de concentration vers 20 nm apparaît au cours du recuit à 1200°C. Des études similaires menées par Saidy et *al.* [Saidy, 2008], ont montré des résultats comparables. Dans le cas de Cs-UO₂, un déplacement du maximum de concentration vers la surface est visible. Comme dans le cas

de l'iode, un second maximum vers 40 nm est visible après le recuit à 1200°C. A partir des coefficients de diffusion déterminés dans la thèse de Panetier [Panetier, 2019], nous pouvons calculer qu'à 1200°C et au bout d'1 heure, le Cs devrait se déplacer d'environ 50 - 60 nm. Pour l'iode, les calculs à partir des coefficients de diffusion de [Prussin, 1988] montrent qu'au bout d'1 heure à 1200°C, l'I devrait se déplacer de l'ordre de la dizaine de nm. Ces valeurs pour les deux éléments sont cohérentes avec les déplacements globaux observés au SIMS⁵. Par ailleurs, peu de diffusion de l'iode et du césium vers les profondeurs des échantillons est constatée.

Nous avons constaté une forte diminution des profils de concentration du césium dès 900°C et, par conséquent, un fort taux de relâchement au cours des recuits. Les bulles percées en surface observées au MEB sont par conséquent, des bulles initialement remplies de Cs gazeux formé au cours des traitements thermiques. Matzke [Matzke, 1987 b] indique que le césium n'est pas piégé dans le réseau et, par conséquent, le relâchement du Cs n'est pas retardé. Cependant, aucune valeur seuil de concentration n'est mentionnée. Dans le cas de l'iode, au contraire, peu voire pas de relâchement est observé avec les recuits : l'iode est retenu sous forme de bulles et de précipités dans UO₂. Les images MEB ont montré des bulles sous la surface et aucune bulle percée à la surface, ce qui est en accord avec un faible taux de relâchement. Des temps de maintien plus longs à haute température auraient sans doute permis à ces bulles d'atteindre la surface pour relâcher leur gaz.

Les Figure 98 et Figure 99 présentent la superposition des profils de concentration des éléments obtenus au SIMS aux images obtenues au MET. L'analyse MET a été menée sur les échantillons HC tandis que les profils de concentration obtenus au SIMS ont été réalisés dans les échantillons IC. Pour les échantillons I-UO₂ recuits, les pics de concentration correspondent aux zones riches en précipités et bulles. Ce résultat confirme que l'iode est retenu dans UO₂ sous forme de précipités et de bulles et donc explique le faible relâchement. Dans le cas de l'échantillon Cs-UO₂ recuit à 900°C, le maximum de concentration correspond à la zone riche en bulles, mais également en précipités. Après le recuit à 1200°C, les pics de concentrations correspondent à la zone riche en bulles. Ces observations montrent la coïncidence du Cs avec les objets observés au MET.

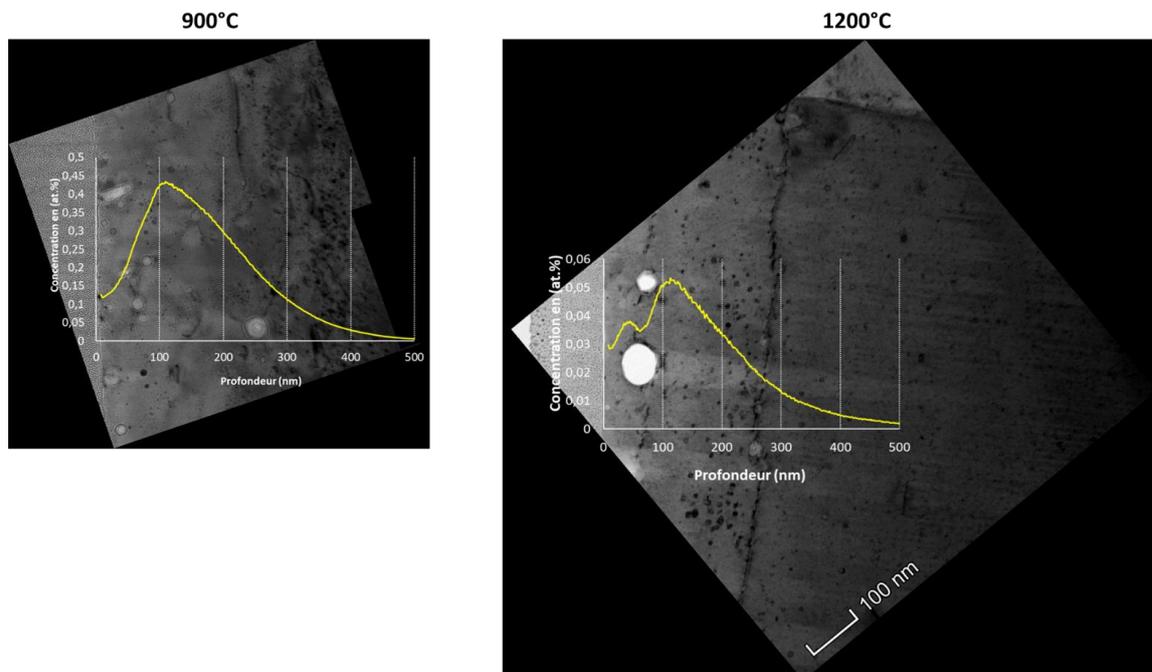


Figure 98 Superposition des profils de concentration moyens aux images MET des échantillons Cs-UO₂ recuit à 900°C et 1200°C

⁵ Il faut garder à l'esprit qu'une grande dispersion des valeurs des coefficients de diffusion de l'I et du Cs dans UO₂ existe dans la littérature (Cf. chap.1 §3.1.3.2)

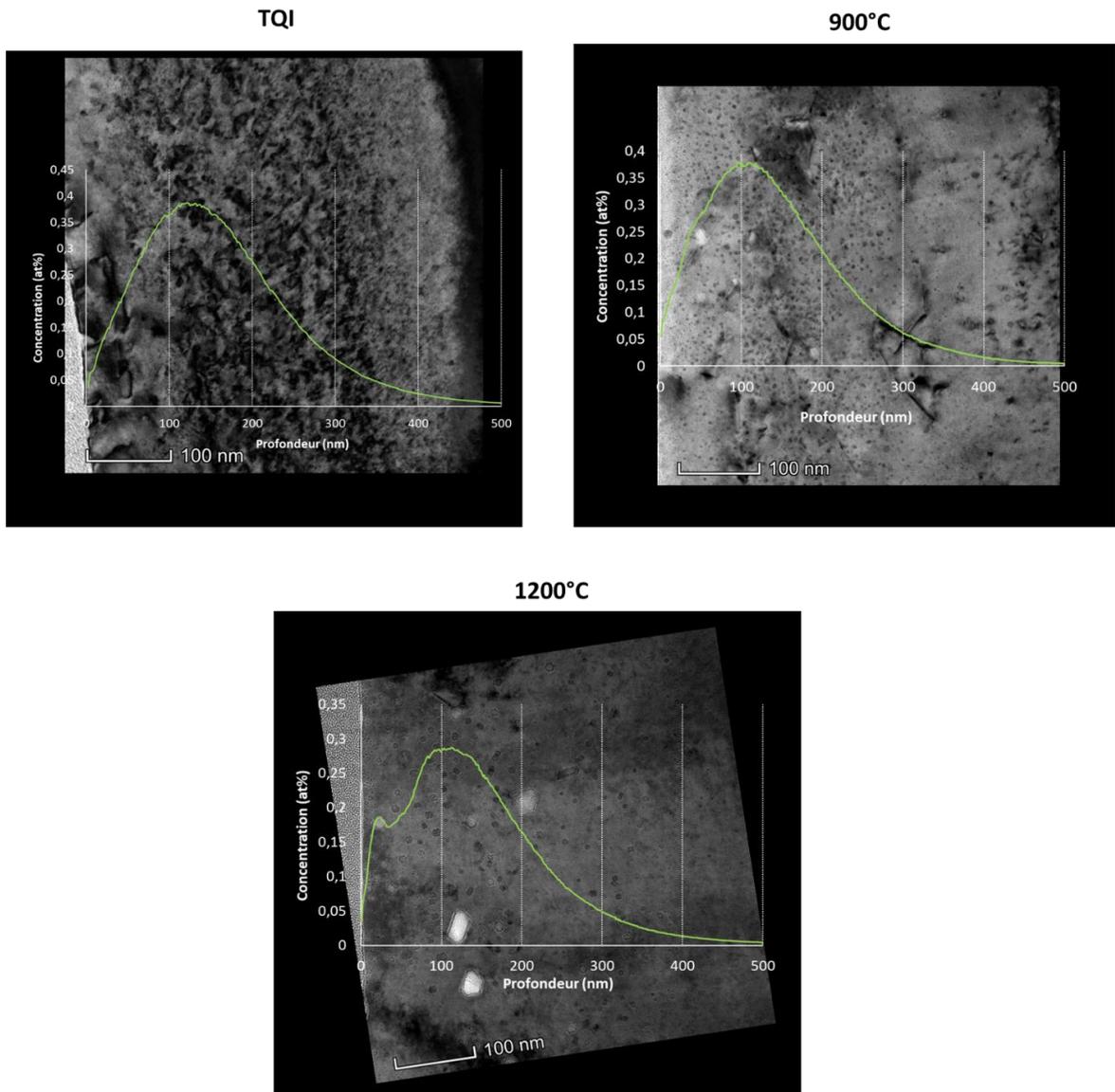
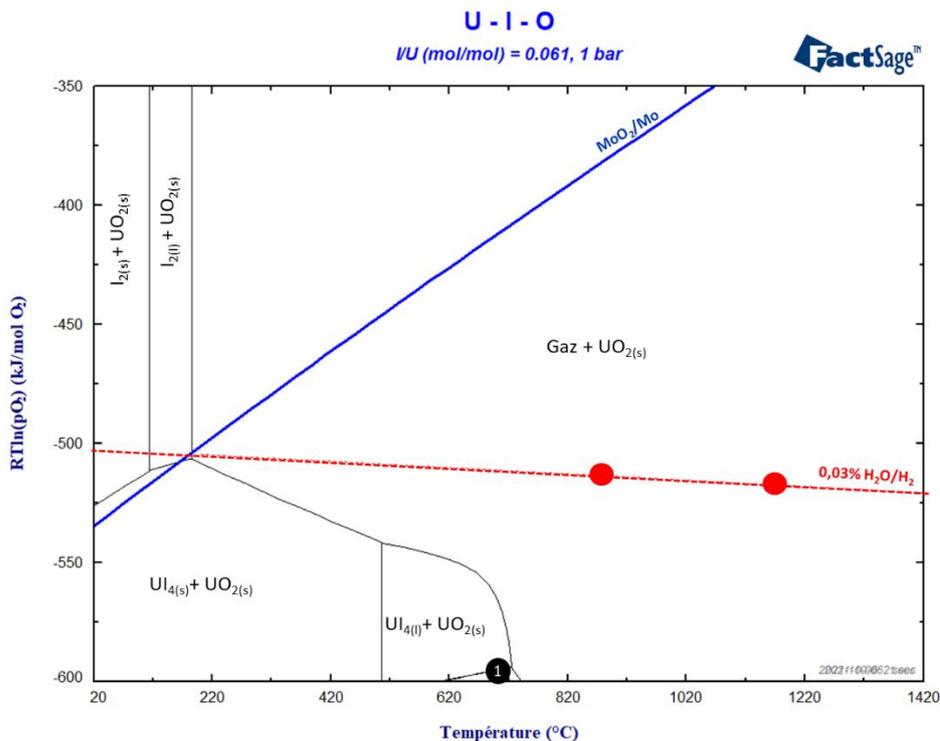


Figure 99 Superposition des profils de concentration moyennés aux images MET des échantillons I-UO₂ TQI et recuit

L'analyse XANES des échantillons I-UO₂ HC recuits semble montrer la présence de I₂. Par ailleurs, dans ces échantillons, la présence d'iode dans les précipités et les bulles a été confirmée par l'analyse EDX et EELS. Le gaz présent dans les bulles serait effectivement de l'iode I₂ selon les prévisions thermodynamiques. En revanche, nos résultats expérimentaux ne permettent pas de déterminer les formes chimiques de l'iode dans les précipités. La présence de ces nombreux précipités pourrait être liée à une évolution au cours du refroidissement et, dans ce cas, l'échantillon ne serait pas représentatif des conditions de recuit. Les Figure 100 et Figure 101 présentent les diagrammes de prédominance calculés avec FactSage (BDD : SGPS v13.1) et Thermo-Calc (BDD : TAF-ID v11) pour le système U-I-O sur une gamme de température étendue (de 20°C à 1420°C). Au cours du refroidissement, le système devrait remonter dans le diagramme de prédominance en suivant l'équilibre 0,03 % H₂O/H₂. D'après ces calculs, le di-iode devrait donc être sous forme solide après refroidissement. Or, l'analyse des spectres EELS des précipités a mis en évidence un seuil de l'oxygène différent de celui dans UO₂. Par conséquent, nous pouvons supposer que cette différence est due à une interaction chimique entre l'iode et l'oxygène. Ce résultat indique donc que les précipités ne sont probablement pas du I₂.

La Figure 102 présente le diagramme de prédominance calculé avec FactSage et notre BDD de travail. Nous pouvons constater que l'ajout de composés de type UOI_x (dont les grandeurs thermodynamiques proviennent de calculs dans la thèse de A. Wolf [Wolf, 2017]) modifie les phases formées dans nos conditions de traitements thermique. Nous pouvons ainsi remarquer la formation de UOI_4 à 900°C et de UOI_2 à 1200°C , tous deux sous forme solide : dans ce cas, les précipités se formeraient à haute température. Au cours du refroidissement, $UOI_{4(s)}$ peut également se former. La formation de ce type de composé pourrait donc expliquer la présence de précipités ainsi que les différences observées au niveau du seuil de l'oxygène en EELS. L'analyse des raies $M_{4,5}$ de l'uranium par EELS n'a pas permis de conclure quant à la formation éventuelle de ce type de composés. En analysant les précipités de l'échantillon recuit à 1200°C , un degré d'oxydation de +4 a été calculé ce qui ne permet pas de déterminer s'il y a présence éventuelle de $UOI_{2(s)}$ (comme prédit par les calculs avec notre BDD de travail à 1200°C), ou si seul $UO_{2(s)}$ est mesuré. De plus, les spectres obtenus sur les précipités sont moyennés avec la matrice se situant au-dessus et/ou en-dessous, par conséquent, un changement de degrés d'oxydation (par exemple pour UOI_4) peut être difficilement visible. De plus, comme l'on ne dispose que de peu, voire pas, d'informations sur la structure de ces composés, il n'est pas possible de simuler des spectres XANES pour les comparer avec nos spectres expérimentaux.



① $UI_{3(s)} + UO_{2(s)}$

Figure 100 Diagramme de prédominance calculé de U-I-O pour des concentrations HC avec le logiciel FACT-SAGE associées à la base SGPS v13.1 (pO_2 en bar). Nos conditions expérimentales de traitements thermiques sont désignées par des points rouges. Le système tampon (MoO_2/Mo) n'est représenté qu'à titre de repère dans l'échelle de potentiel de dioxygène.

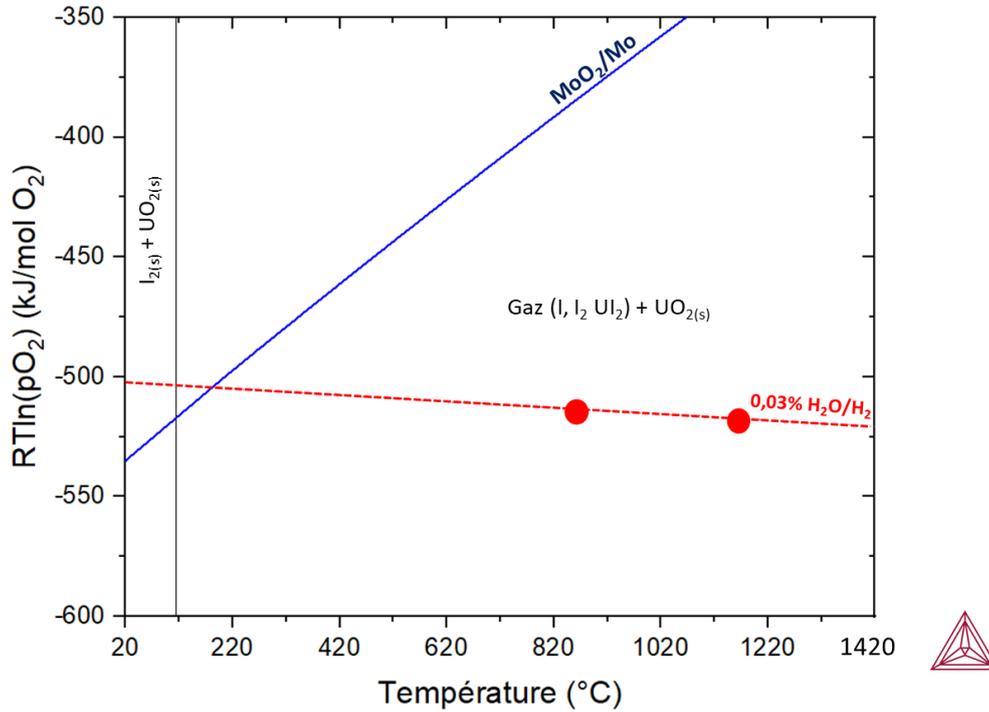


Figure 101 Diagramme de prédominance calculé de U-I-O pour des concentrations HC avec le logiciel Thermo-Calc associées à la base TAF-ID v11 (pO_2 en bar). Nos conditions expérimentales de traitements thermiques sont désignées par des points rouges. Le système tampon (MoO_2/Mo) n'est représenté qu'à titre de repère dans l'échelle de potentiel de dioxygène.

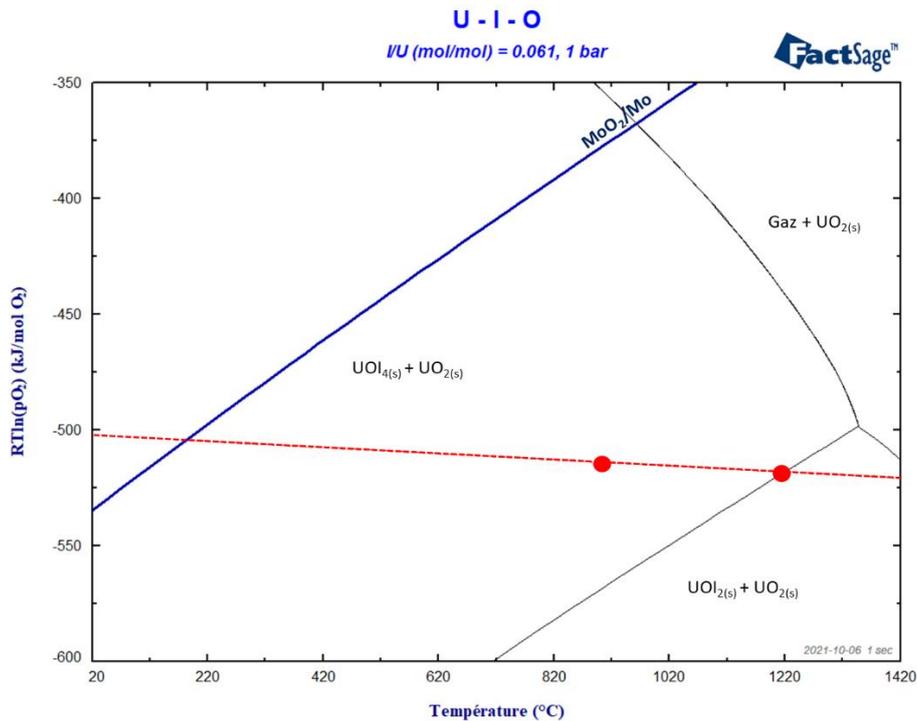


Figure 102 Diagramme de prédominance calculé de U-I-O₂ pour des concentrations HC avec le logiciel FACT-SAGE associées à notre base de données de travail (pO_2 en bar). Nos conditions expérimentales de traitements thermiques sont désignées par des points rouges. Le système tampon (MoO_2/Mo) n'est représenté qu'à titre de repère dans l'échelle de potentiel de dioxygène.

D'après les résultats XANES, le césium est en partie sous forme Cs_2UO_x après les traitements thermiques. L'analyse MET a montré la présence de bulles et de précipités après les traitements thermiques. Les analyses EDX et EELS ont confirmé la présence de Cs dans ces bulles et précipités. Par conséquent, le césium contenu dans ces échantillons doit être au moins sous la forme de deux espèces chimiques dont une forme uranate de césium. Par conséquent, les précipités observés dans les échantillons sont très probablement des précipités de Cs_2UO_x . Ces résultats sont en accord avec les calculs thermodynamiques pour le recuit à 900°C.

Les calculs thermodynamiques prédisent la formation de $CsUO_x$, éventuellement en équilibre avec une phase gazeuse composée essentiellement de Cs_x et CsO_x . Toutes ces espèces (solide et gaz) sont susceptibles de se former au cours de nos essais. La phase gazeuse est d'autant plus abondante que la température est élevée, donc on s'attend à avoir moins de gaz à 900°C qu'à 1200°C. L'observation de précipités à 1200°C est vraisemblablement le signe d'une évolution importante du système au cours du refroidissement. Les Figure 103 et Figure 104 présentent les diagrammes de prédominance calculés avec FactSage (BDD : SGPS) et Thermo-Calc (BDD : TAF-ID) pour le système U-Cs-O sur une gamme de température étendue. Comme pour les échantillons I- UO_2 , au cours du refroidissement, le système devrait remonter dans le diagramme de prédominance en suivant l'équilibre 0,03 % H_2O/H_2 . Ces calculs montrent que la diminution de température conduit à la précipitation de Cs_2UO_4 . Par conséquent, les précipités observés après le recuit à 1200°C sont probablement du Cs_2UO_4 .

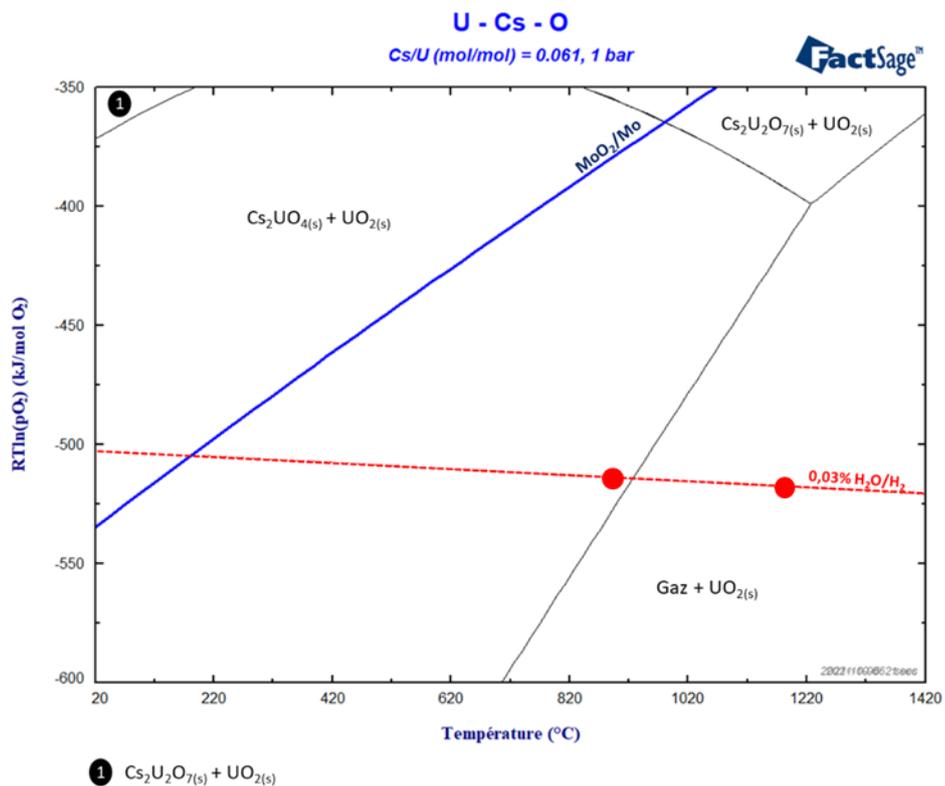


Figure 103 Diagramme de prédominance calculé de U-Cs-O pour des concentrations HC avec le logiciel FactSage associées à la base de données SGPS. Nos conditions expérimentales de traitements thermiques sont désignées par des points rouges.

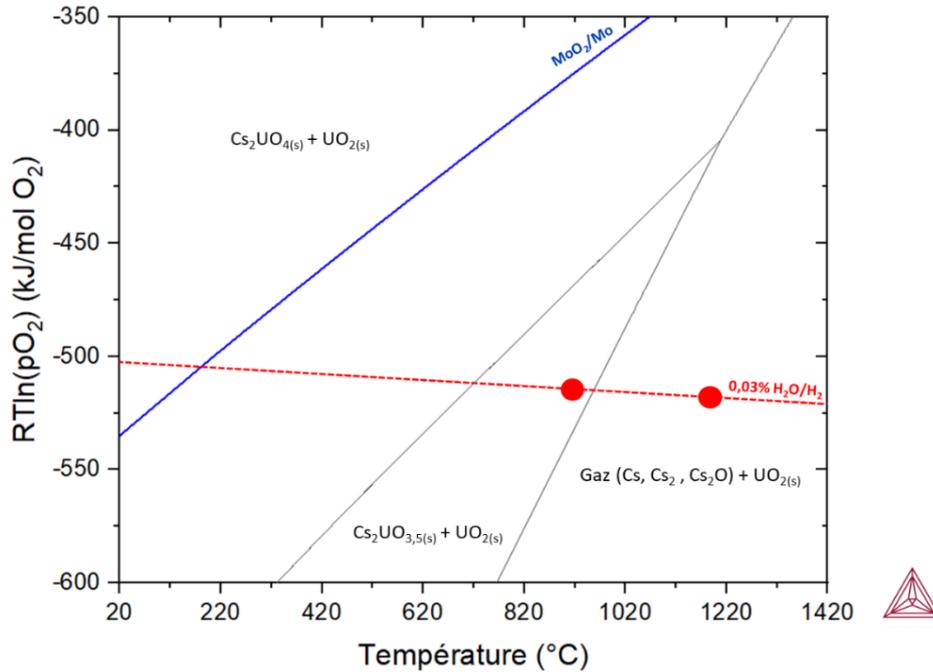


Figure 104 Diagramme de prédominance calculé de U-cs-O pour des concentrations HC avec le logiciel Thermo-Calc associées à la base de données TAF-ID. Nos conditions expérimentales de traitement thermique sont désignées par des points rouges.

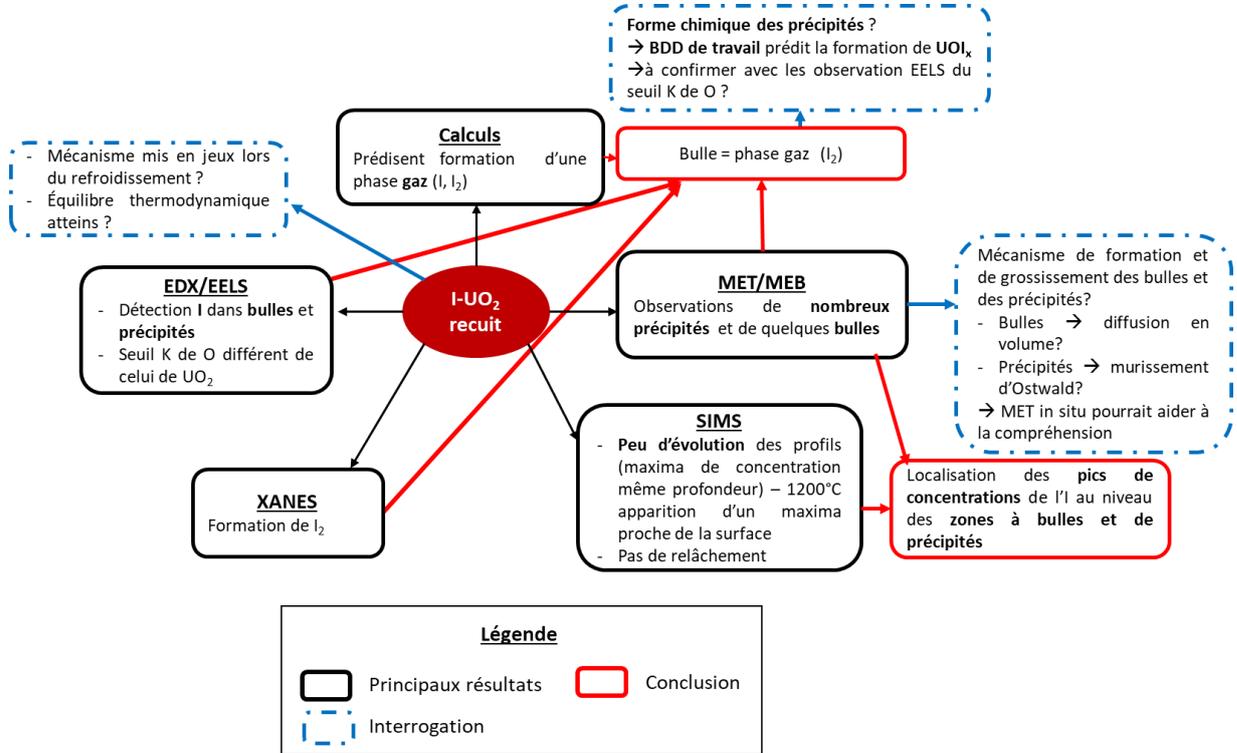
Ces résultats montrent la très grande sensibilité des systèmes étudiés aux conditions de traitements thermiques, à savoir T et pO_2 , ce qui se traduit par une évolution plus ou moins contrôlée des microstructures et de la spéciation des éléments implantés lors des essais. A l'avenir, un soin particulier devra donc être apporté aux conditions des traitements thermiques appliqués pour s'assurer :

- que l'équilibre thermodynamique est effectivement atteint lors du recuit (durées de recuits plus longues) ;
- de limiter l'évolution du système au cours du refroidissement (vitesse de refroidissement très rapide voire trempe).

5. Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Pour le système U-I-O :

➤ Dans point de vue général :



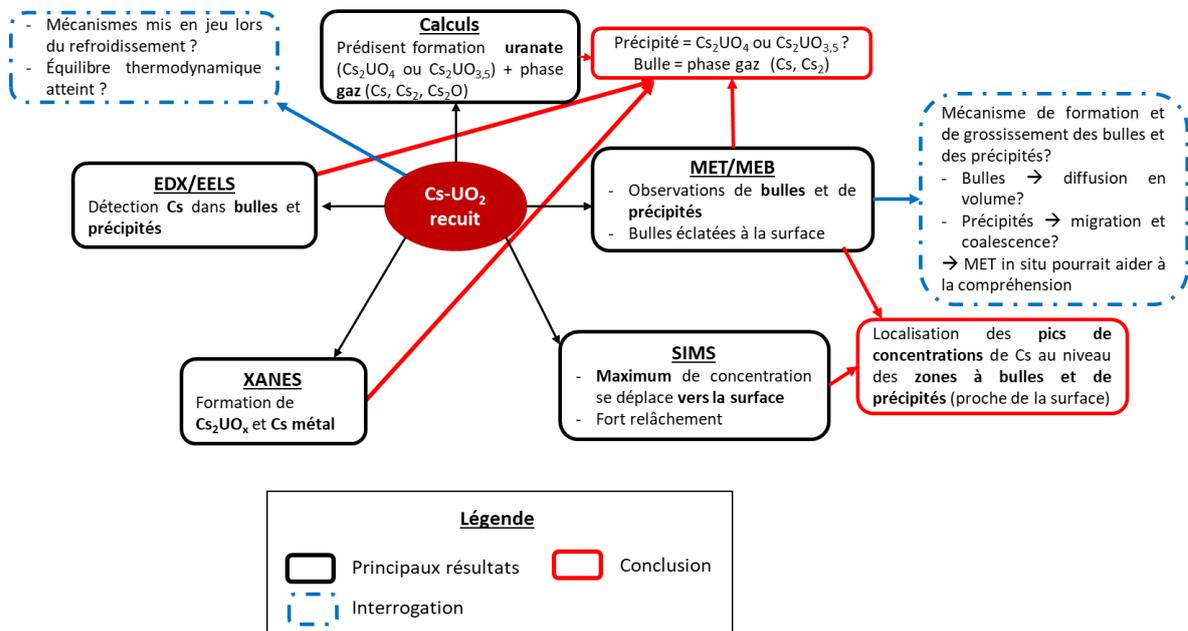
➤ Dans point de vue spécifique à la spéciation de l'I dans UO₂:

Espèce	Condition de traitement thermique	Certitude	Calculs thermodynamiques
I ₂	-4 heures à 900°C avec pO ₂ = 7.10 ⁻²⁴ atm -1 heure à 1200°C avec une pO ₂ = 2.10 ⁻¹⁹ atm	Probable : Similitude des spectres XANES avec le spectre de référence de I ₂ [Schlegel, 2006] En T → I _{2(g)} A T_{analyse}⁶ → I _{2(s)}	Prédit par les calculs avec les BDD SGP et TAF-ID
UOI _x (avec x=2 ou 4)	-4 heures à 900°C avec pO ₂ = 7.10 ⁻²⁴ atm -1 heure à 1200°C avec une pO ₂ = 2.10 ⁻¹⁹ atm	Possible : Mesure EELS dans les précipités : forme du seuil K de l'oxygène différent de celui de UO ₂ (modification de la forme du seuil peut indiquer que l'O rentre dans la composition d'autres phases) + présence des seuils de l'I et de l'U En T et à T_{analyse}⁶ → UOI _{x(s)}	Prédit par notre BDD de travail

⁶ T_{analyse} : température où a été réalisé les analyses c'est-à-dire à température ambiante

Pour le système U-Cs-O :

➤ Dans point de vue général :



➤ Dans point de vue spécifique à la spéciation du Cs dans UO_2 :

Espèce	Condition de traitement thermique	Certitude	Calculs thermodynamiques
Cs_2UO_x (avec $x=3,5$ ou 4)	-4 heures à 900°C avec $p\text{O}_2= 7.10^{-24}$ atm -1 heure à 1200°C avec une $p\text{O}_2= 2.10^{-19}$ atm	Probable : Similitude des spectres XANES avec le spectre simulé de Cs_2UO_4 En T → $\text{Cs}_2\text{UO}_{4(s)}$ A T_{analyse} ⁷ → $\text{Cs}_2\text{UO}_{4(s)}$	Prédit par les calculs avec les BDD SGP et TAF-ID
Cs et/ou Cs_2	-4 heures à 900°C avec $p\text{O}_2= 7.10^{-24}$ atm -1 heures à 1200°C avec une $p\text{O}_2= 2.10^{-19}$ atm	Probable : Similitude des spectres XANES avec le spectre simulé de Cs métal En T → $\text{Cs}_{(g)}$ ou/et $\text{Cs}_{2(g)}$ A T_{analyse} ⁷ → $\text{Cs}_2\text{UO}_{4(s)}$	Prédit par les calculs avec les BDD SGP et TAF-ID

⁷ T_{analyse} : température où a été réalisée les analyses c'est-à-dire à température ambiante

Chapitre 4 : Étude du système U-I-Cs-O

Après avoir étudié l'iode et le césium implantés séparément dans UO_2 (Cf. chap. 3), nous allons maintenant nous intéresser à leur interaction.

À cette fin, des disques d' UO_2 ont été implantés consécutivement en I et en Cs à différentes fluences. Nous les appellerons « échantillons I-Cs- UO_2 » et, comme dans le chapitre précédent, les échantillons non traités thermiquement seront nommés TQI (pour « tel qu'implanté ») par souci de simplification. Les notations suivantes seront utilisées pour les concentrations : HC (Haute Concentration) pour 1 at.% en I et 2 at.% en Cs, IC (Intermédiaire Concentration) pour 0,5 at.% en I et 1 at.% en Cs et FC (Faible Concentration) pour 0,02 at.% en I et 0,4 at.% en Cs. Ces échantillons sont ensuite traités thermiquement, dans les mêmes conditions de température et de pression partielle d'oxygène que les échantillons mono-implantés.

Nous avons ensuite mené une étude similaire à celle du chapitre 3. Dans un premier temps, nous sommes intéressés à l'évolution microstructurale des échantillons I-Cs- UO_2 avec la température, puis nous avons étudié le comportement chimique de l'I et du Cs dans UO_2 . Ces résultats sont enfin comparés aux prévisions thermodynamiques.

Sommaire du chapitre

1. Calculs thermodynamiques préliminaires	133
2. Caractérisation microstructurale	134
2.1. Caractérisation par MEB	134
2.2. Caractérisation par MET	136
2.2.1. Caractérisations ex situ des échantillons I-Cs-UO ₂ sur les échantillons TQI et traités thermiquement	136
2.2.2. Caractérisation des échantillons I-Cs-UO ₂ au MET in situ en température	140
3. Caractérisation chimique	143
3.1. Caractérisation par SIMS	143
3.1.1. Profils de l'iode	144
3.1.2. Profils du Cs	145
3.1.3. Comparaison des profils de l'I et du Cs.....	147
3.2. Caractérisation par XAS	148
3.3. Analyse par EDX	151
3.4. Analyse par EELS	154
4. Discussion.....	155
5. Ce qu'il faut retenir de ce chapitre.....	161

1. Calculs thermodynamiques préliminaires

Les calculs ont été menés avec les deux bases de données : SGPS v13.1 et TAF-ID v11. Les diagrammes de prédominance calculés pour des concentrations HC sont présentés en Figure 105 et Figure 106. Comme pour I-UO₂ et Cs-UO₂, les diagrammes de prédominance pour les concentrations FC sont très peu différents de ceux des HC pour des températures inférieures à 1200°C. Pour les échantillons I-Cs-UO₂, et comme pour les échantillons mono-implantés, un mélange de gaz a été utilisé pour fixer la pO₂ (Cf. chap.2 § 1.3.). La ligne en pointillé rouge représente l'évolution de la pO₂ de ce mélange de gaz (H₂ avec 300 ppm de H₂O) en fonction de la température : il correspond à une pO₂ de 7.10⁻²⁴ atm à 900°C et 2.10⁻¹⁹ atm à 1200°C. Nos conditions expérimentales de traitement thermique sont désignées par des points rouges.

D'après ces calculs, après un traitement thermique à 900°C, un uranate de césium Cs₂UO_x (avec x=4 d'après SGPS et x=3,5 d'après la TAF-ID) et une phase liquide principalement composée de CsI devraient se former tandis que, lors d'un recuit à 1200°C, les calculs prédisent la formation d'une phase gaz composée principalement de Cs, Cs₂ et CsI. Par conséquent, après retour à température ambiante, nous nous attendons à observer du Cs₂UO_x et du CsI après le recuit à 900°C, et du CsI et du Cs mono et/ou diatomique après le recuit à 1200°C.

Ces premiers calculs nous indiquent qu'après les différents traitements thermiques le composé CsI devrait être formé, quelles que soient les conditions (T, pO₂) du recuit.

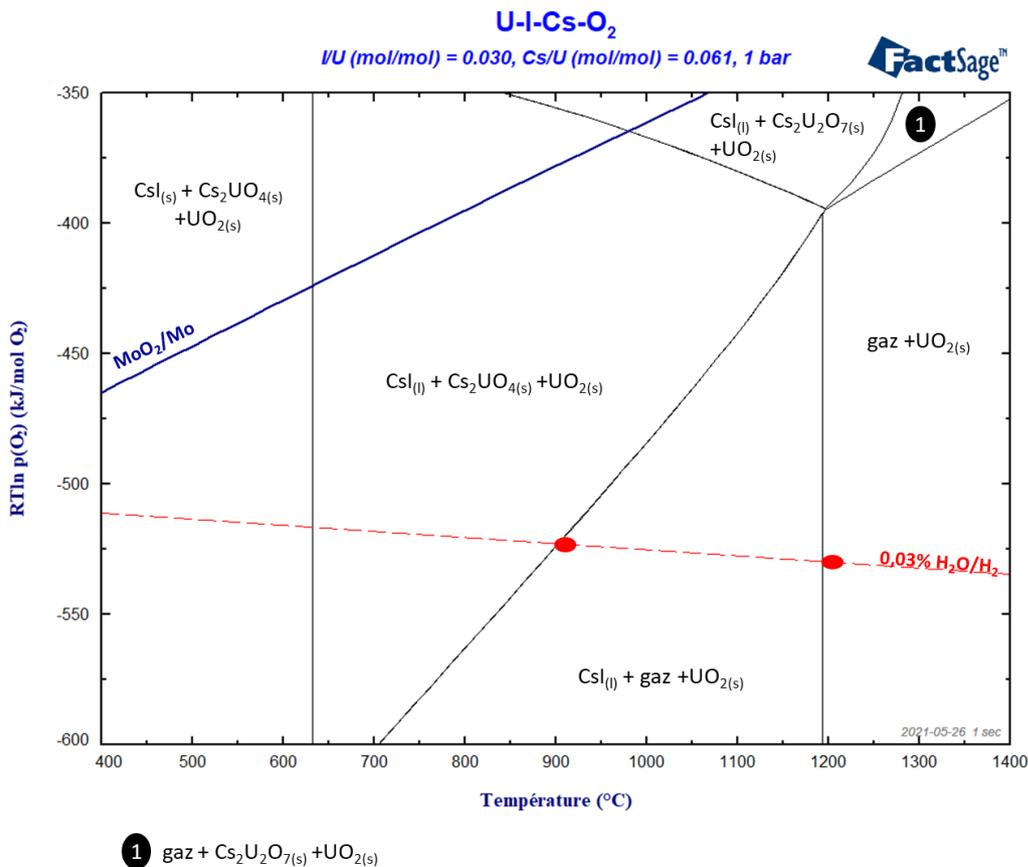


Figure 105 Diagrammes de prédominance calculé pour HC avec le logiciel FactSage associé à la base de données SGPS v13.1 - pO₂ en bar

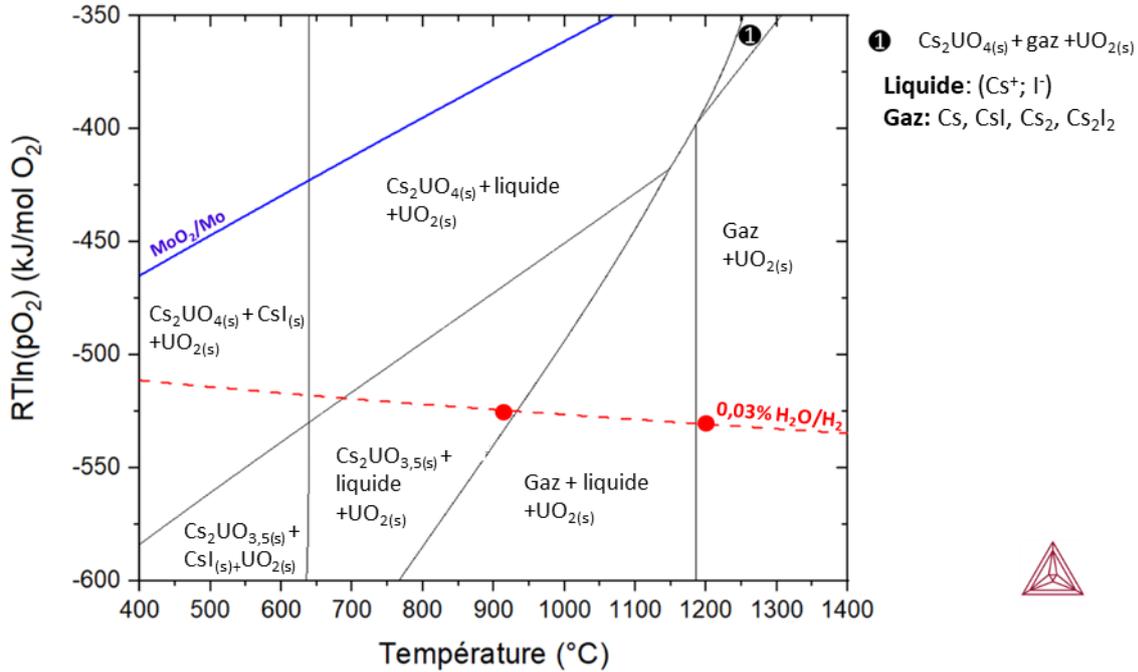


Figure 106 Diagramme de prédominance calculé pour HC avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données TAF-ID v11 - pO₂ en bar

2. Caractérisation microstructurale

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de la microstructure avec la température des échantillons I-Cs-UO₂. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la surface de nos échantillons avec l'analyse par MEB. Des observations au MET ont été ensuite réalisées afin d'avoir une analyse plus fine de la microstructure sur des lames minces prélevées perpendiculairement à la surface implantée. De plus, une étude au MET *in situ* à haute température a été réalisée sur l'échantillon I-Cs-UO₂ TQI pour tenter de suivre la cinétique des évolutions microstructurales (précipitations, croissance de bulles) selon la température.

2.1. Caractérisation par MEB

La Figure 107 présente l'évolution de la morphologie de la surface des échantillons HC après-implantation puis après traitement thermique. Comme pour l'échantillon d'UO₂ de référence (Cf. chap.2 § 3.1.3.), nous pouvons observer sur l'échantillon après implantation à la fois des grains striés et des joints de grains creusés. Par conséquent, il n'y a pas eu d'évolution microstructurale visible à cette échelle causée directement par l'implantation. La même observation avait pu être faite concernant les échantillons mono-implantés (Cf. chap.3 § 2.1.).

Après les traitements thermiques, des cavités de tailles comprises entre 30 et 100 nm (visibles sous la forme de petites taches noires) sont observées à la surface des échantillons. Ces observations sont similaires à celles de l'échantillon mono-implanté Cs. Ces cavités ressemblent à des bulles qui seraient venues éclater à la surface et, par conséquent, semblent indiquer que des relâchements gazeux ont eu lieu au cours des traitements thermiques. Les échantillons FC (représentatifs d'un taux de combustion de 60 GWj/tU) ont également été analysés. Des cavités à la surface ont également été observées, cependant avec une densité plus faible (les concentrations des éléments les plus volatils et susceptibles d'être relâchés sous forme gazeuse, c'est-à-dire le Cs et l'I, étant elles-mêmes plus faibles).

Une étude par EBSD a été menée sur l'échantillon I-Cs-UO₂ HC recuit à 1200°C afin de déterminer s'il y avait une corrélation entre la densité des cavités et l'orientation des grains. Cependant, cette étude n'a pas permis de mettre en évidence une corrélation significative.

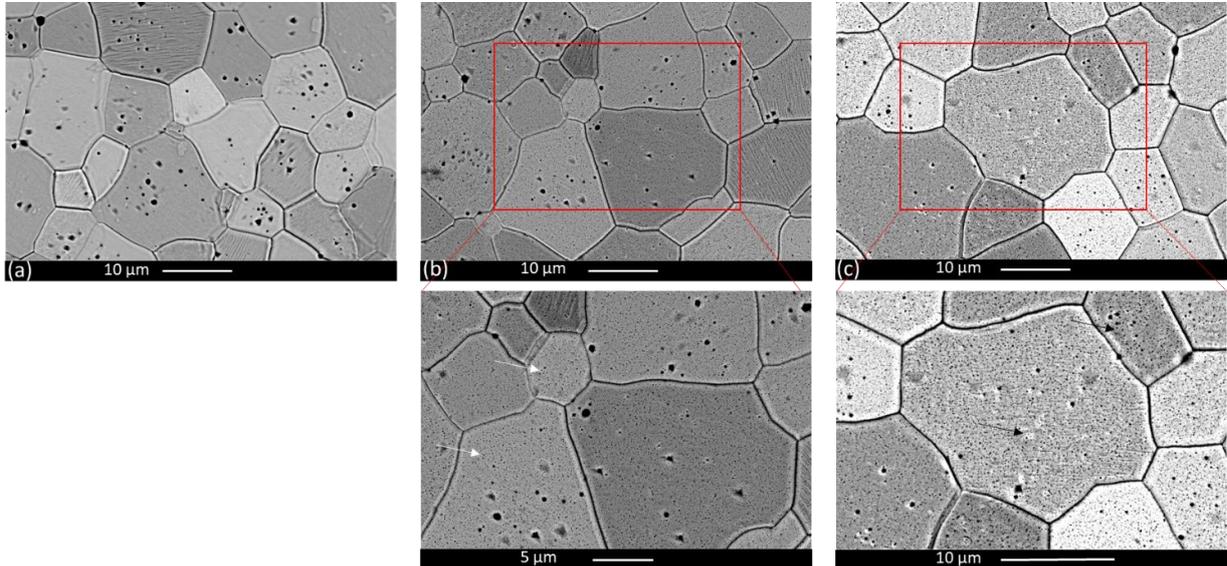


Figure 107 Images MEB de la surface des échantillons I-Cs-UO₂ HC tel qu'implanté (a), après un recuit de 4 heures à 900°C (b) et après un recuit de 1 heure à 1200°C (c)

Des coupes transverses des échantillons I-Cs-UO₂ HC et FC recuits pendant 1 heure à 1200°C ont été réalisées. La Figure 108 présente la coupe transverse de l'échantillon fortement concentré. Des bulles sont visibles sous la surface jusqu'à environ 250 nm de profondeur (rappelons que la profondeur maximale d'implantation prévue par SRIM est de l'ordre de 300 – 400 nm). Il est à noter que la densité de bulles est plus faible et elles se situent plus près de la surface dans le cas de l'échantillon FC.

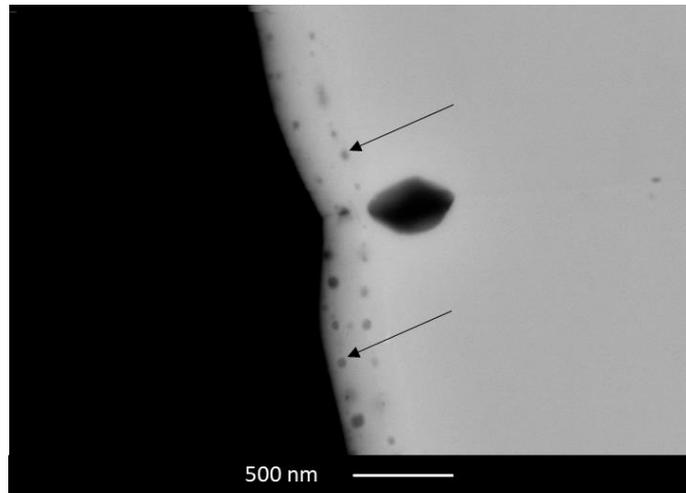


Figure 108 Image MEB d'une coupe transverse de l'échantillon I-Cs-UO₂ HC recuit pendant 1 heure à 1200°C

L'observation au MEB des échantillons I-Cs-UO₂ permet donc de montrer que, pendant les traitements thermiques et dès 900°C, des bulles se forment et certaines d'entre elles atteignent la surface et se percent. Ces dernières conduisent très certainement à des relâchements de Cs et/ou d'I et donc à une diminution de la concentration en ces éléments. Afin de confirmer ce phénomène et de mieux cerner les mécanismes mis en jeu, l'évolution des profils de concentration des éléments Cs et I en fonction du traitement thermique a été étudiée par SIMS (Cf. §3.1.).

2.2. Caractérisation par MET

Les observations au MET ont été réalisées sur les échantillons I-Cs-UO₂ HC avant et après traitement thermique. L'étude *in situ* en température a été menée sur l'échantillon I-Cs-UO₂ HC TQI. Les lames minces étudiées ont été prélevées transversalement dans les échantillons par FIB (Cf. chap.2 § 3.2.2.3.).

2.2.1. Caractérisations ex situ des échantillons I-Cs-UO₂ sur les échantillons TQI et traités thermiquement

Les Figure 109, Figure 110 et Figure 111 montrent l'évolution de la microstructure des échantillons I-Cs-UO₂ avec les différentes conditions de traitement thermique.

• TQI

L'échantillon TQI présente une zone riche en défauts (majoritairement des boucles de dislocations d'une taille proche de 10 nm de diamètre pour certains objets) entre 250 et 400 nm de profondeur (Figure 109). La préparation par FIB induit l'apparition de nombreuses petites boucles de dislocation (densité selon le vecteur de diffraction $\langle 111 \rangle$ égale à $5,3 \pm 0,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et diamètre moyen de 1,8 nm en ayant mis en œuvre le premier protocole), mais pas de ligne de dislocation ni de boucles d'une taille supérieure à 5 nm. Les défauts observés dans cet échantillon sont donc majoritairement dus au processus d'implantation des ions iode et césium dans l'UO₂. Des objets lacunaires sub-nanométriques (densité : $1,8 \pm 0,3 \cdot 10^{24} \text{ bulles/m}^3$, diamètre moyen : $0,45 \pm 0,19 \text{ nm}$) sont présents dans tout l'échantillon (parties vierge et implantée). Leur taille et leur densité sont proches de celles des défauts produits par FIB. Il n'est donc pas possible de discriminer les défauts lacunaires induits par le FIB de ceux générés par les ions I et Cs. Cependant, dans les études disponibles dans la littérature ([He, 2015], [He, 2017], [Onofri, 2020]), on peut voir l'apparition de cavités nanométriques ou d'objets lacunaires sub-nanométrique lors d'irradiations aux ions. Il est donc probable que des objets lacunaires sub-nanométriques (comme ceux du FIB) aient été induits par l'implantation I et Cs mais qu'ils soient en quantité insuffisante par rapport aux défauts FIB pour être clairement identifiés.

• Traitement thermique à 900°C

Après un traitement thermique à 900°C pendant 4 heures (Figure 110), nous pouvons constater la présence de :

- précipités : entre 20 et 250 nm de profondeur avec une densité de $4 \pm 1 \cdot 10^{21} \text{ précipités/m}^3$ et des diamètres compris entre 5 et 15 nm (diamètre moyen : 7 nm) ;
- bulles/cavités :
 - nanométriques ($\sim 1 \text{ nm}$) : à proximité de la surface (0 – 15 nm de profondeur) et en fin de zone d'implantation (350 – 400 nm de profondeur) ;
 - amas de bulles nanométriques (diamètre $< 2 \text{ nm}$) (rectangles bleus) : entre 20 et 200 nm de profondeur avec une densité moyenne dans les amas de $4 \pm 1 \cdot 10^{24} \text{ bulles/m}^3$ et un diamètre moyen de $0,5 \pm 0,1 \text{ nm}$.
 - bulles de « gros » diamètres : situées entre 5 et 200 nm sous la surface avec une densité de $5 \pm 1 \cdot 10^{21} \text{ bulles/m}^3$ et des diamètres compris 5 entre 50 nm (diamètre moyen : $12 \pm 9 \text{ nm}$). De nombreuses bulles présentent des contrastes « atypiques » : contraste avec différentes nuances de gris qui pourrait correspondre à un dépôt sur leurs parois internes ou à des empilements de plusieurs bulles. Certaines de ces bulles

sont percées à la surface de l'échantillon ce qui confirme les observations MEB et d'autres sont ancrées sur des lignes de dislocation ;

- dislocations : entre 50 et 300 nm quelques lignes de dislocations qui ancrent majoritairement des bulles et entre 250 et 400 nm quelques boucles de grands diamètres (de l'ordre de la dizaine de nm). En comparant avec les boucles observées dans l'échantillon TQI (lame ayant une épaisseur similaire), nous pouvons remarquer que les boucles ont grossi et leur densité a diminué (non quantifiées dans cette étude). Ces dislocations correspondent aux défauts d'implantation restant après traitement thermique.

- **Traitement thermique à 1200°C**

Après le traitement thermique à 1200°C pendant 1 heure (Figure 111), nous pouvons observer la présence de :

- précipités : entre 250 et 350 nm de profondeur quelques précipités sont accrochés à des lignes de dislocation ;
- bulles/cavités :
 - comme pour les autres échantillons recuits, des bulles/cavités nanométriques (~ 1 nm) : à proximité de la surface (0 – 15 nm de profondeur) et en fin de zone d'implantation (350 – 400 nm de profondeur) ;
 - grosses bulles : entre 20 et 100 nm de profondeur avec une densité moyenne de $8 \pm 2 \cdot 10^{21}$ bulles/m³ et des diamètres compris entre 15 et 50 nm (diamètre moyen : 24 ± 12 nm). Certaines de ces bulles sont percées à la surface de l'échantillon (confirme les bulles percées en surface observées au MEB). Des bulles avec un contraste « atypique », semblables à celles présentes dans l'échantillon recuit à 900°C, sont visibles. Quelques bulles et empilements de bulles de diamètres compris entre 5 et 30 nm sont observées entre 200 et 350 nm de profondeur, mais elles sont ancrées sur des lignes de dislocation ;
- dislocations : quelques lignes ancrent des bulles entre 250 et 350 nm de profondeur. Ces dislocations correspondent aux défauts d'implantation restant après traitement thermique.

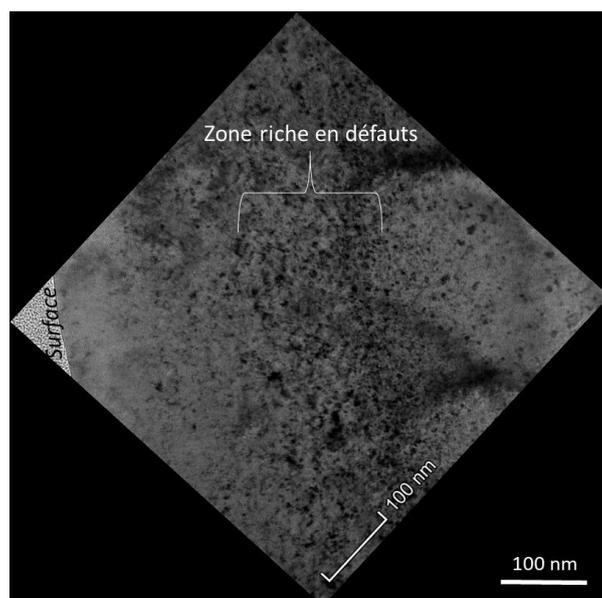


Figure 109 Image MET de l'échantillon I-Cs-UO₂ HC TQI (vecteur de diffraction selon $\langle 111 \rangle$)

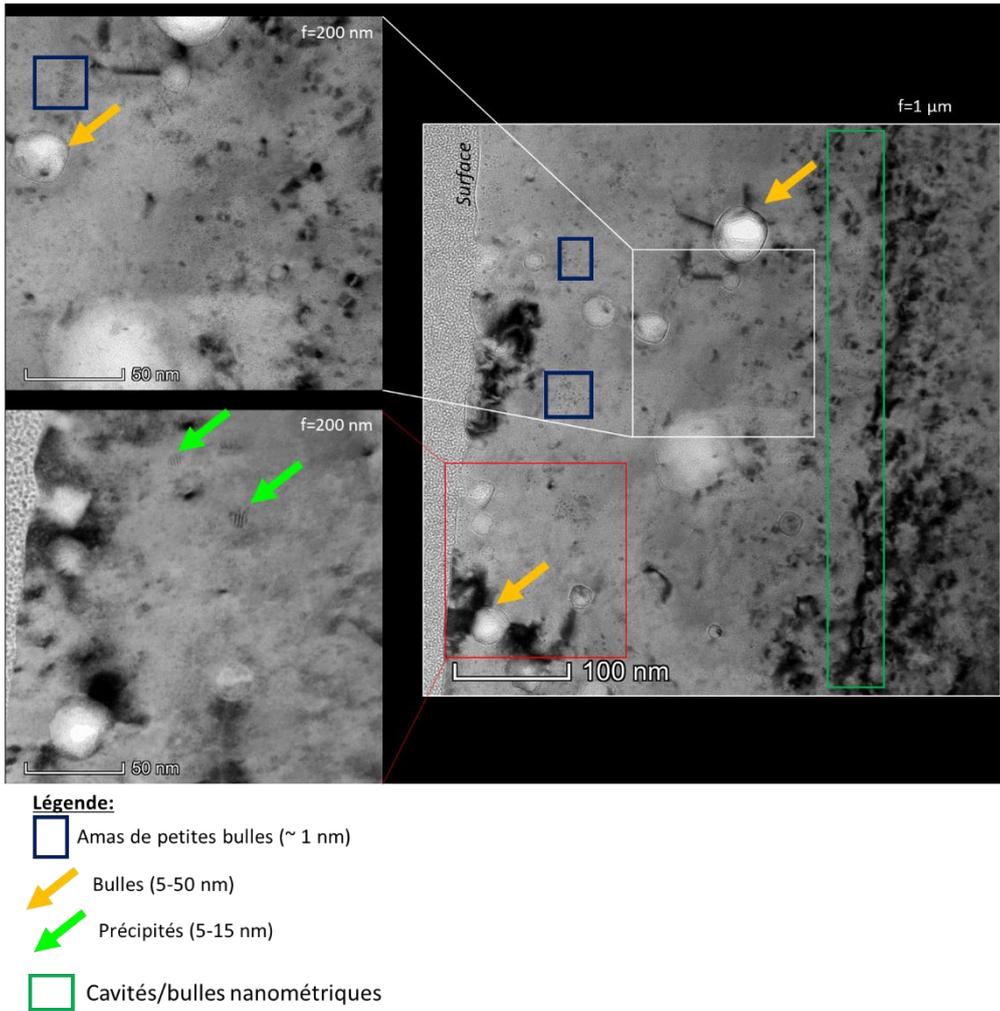
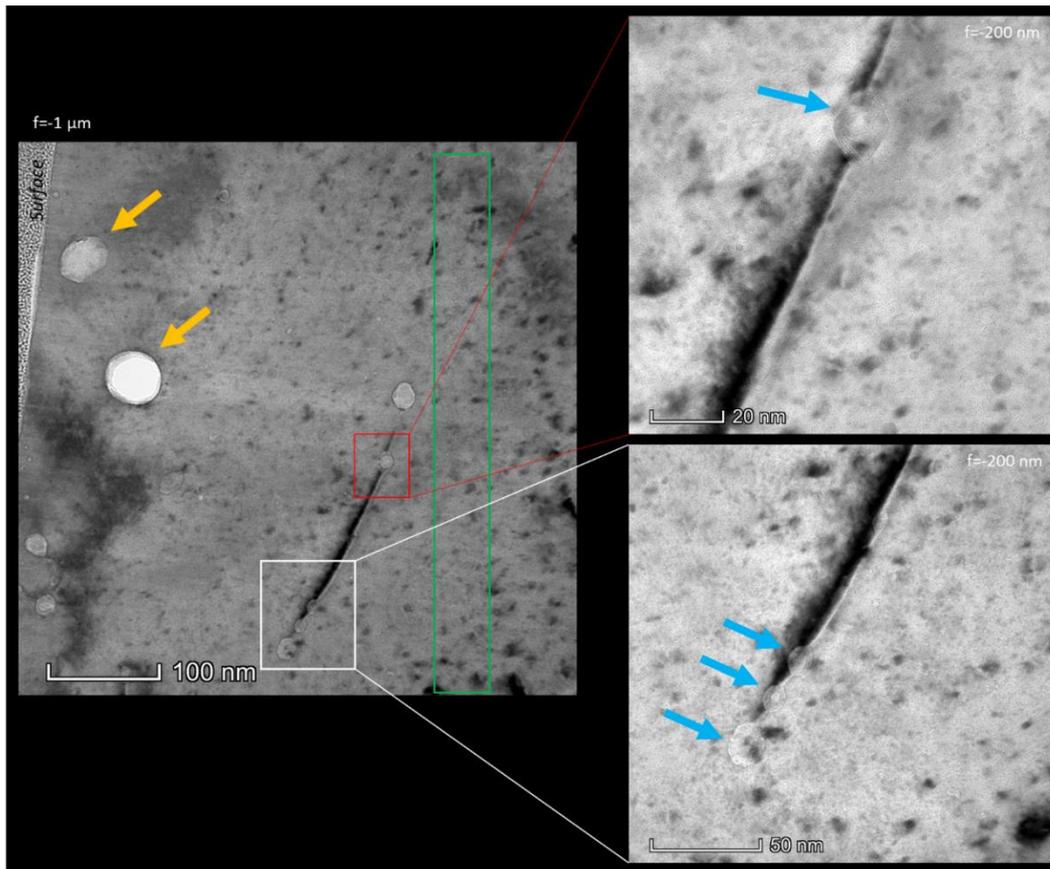


Figure 110 Images MET de l'échantillon I-Cs-UO₂ HC et recuit 4 heures à 900°C (f désigne la focalisation)



Légende:

-  Bulles (15-50 nm)
-  Bulles ancrées sur des lignes de dislocation
-  Cavités/bulles nanométriques

Figure 111 Images MET de l'échantillon I-Cs-UO₂ HC recuit 1 heure à 1200°C (f désigne la focalisation)

Cette étude a mis en évidence une évolution de la microstructure avec la température. En effet, nous observons :

- des cavités/bulles nanométriques en surface et en fin de zone d'implantation (300 – 400 nm) de profondeur pour l'ensemble des échantillons traités thermiquement ;
- un recuit des défauts de type dislocation ;
- une évolution de la taille et de la répartition des bulles : à 900°C des bulles nanométriques sont observées en plus des bulles de grosses tailles tandis qu'à 1200°C seulement des bulles de grosses tailles sont observées. Par ailleurs, après le recuit à 1200°C, les bulles se situent plus près de la surface contrairement à celles observées après le recuit à 900°C ;
- la formation de précipités en particulier au cours du recuit à 900°C. Très peu de précipités sont visibles après le recuit à 1200°C.

Les calculs thermodynamiques pour le système U-Cs-I-O prédisent la formation d'uranate de césium pouvant correspondre aux précipités observés, en particulier pour le recuit à 900°C. Cette phase condensée est en équilibre avec une phase gazeuse, qui pourrait correspondre aux bulles, composée majoritairement de Cs, Cs₂ et CsI. La phase gazeuse est d'autant plus abondante que la température est élevée. A 1200°C, césium et iode sont attendus entièrement sous forme gazeuse, ce qui est en accord avec nos observations.

2.2.2. Caractérisation des échantillons I-Cs-UO₂ au MET *in situ* en température

L'étude par MET *in situ* de l'échantillon I-Cs-UO₂ HC a été menée sur le MET TITAN du CP2M à Marseille. Il est à noter que les conditions expérimentales ne permettent pas de contrôler la pO₂ : l'expérience a été effectuée sous vide secondaire. Par conséquent, nous pouvons faire deux hypothèses concernant la valeur de la pO₂ lors de l'analyse :

- soit elle est imposée par l'atmosphère : la pO₂ sera de l'ordre de $2 \cdot 10^{-12}$ - $2 \cdot 10^{-13}$ bar ;
- soit elle est imposée par la phase solide : ici UO₂ (moins probable moins car dès 250°C O²⁻ diffuse dans UO₂ et donc la pO₂ s'équilibre rapidement avec l'atmosphère).

La vitesse de chauffe était de 1°C/min et 4 paliers de température ont été réalisés : à 400°C, 600°C, 700°C et 800°C (Figure 112). La Figure 113 présente l'évolution de la microstructure de l'échantillon I-Cs-UO₂ à différentes températures.

Initialement, la lame présente une zone riche en défauts (majoritairement des boucles de dislocations) entre 250 et 400 nm de profondeur et des objets lacunaires sub-nanométriques. Ces observations sont similaires à celles faites dans la partie 2.2.1. pour l'échantillon TQI. Pour les paliers à 400°C et 600°C, seule une relaxation des contraintes semble être observée. Nous ne constatons pas la formation d'objets plus grand que ceux observés après implantation. L'évolution thermique pour des défauts lacunaires induits par des implantations en iode a été investiguée au cours de la thèse de Belhabib [Belhabib, 2012]. Dans cette étude, des échantillons irradiés avec des ions iode de 8 MeV à deux fluences (10^{13} ions/cm² et $5 \cdot 10^{15}$ ions/cm²) et recuits à différentes températures (de 200°C jusqu'à 1500°C) ont été analysés par spectroscopie d'annihilation de positons. Les résultats montrent que pour ce type d'échantillon la proportion des défauts associés à la lacune d'uranium et d'oxygène évolue entre 600°C et 800°C, ce qui est cohérent avec l'absence d'évolution observée sur notre échantillon entre 400 et 600°C.

Au début du palier à 700°C, peu d'évolutions sont notables. Après 30 minutes de maintien à cette température, quelques bulles nanométriques et jusqu'à une dizaine de nanomètres commencent à être visibles. Ces bulles sont distribuées de manière aléatoire jusqu'à 200 nm de profondeur. Il est à noter que ces bulles sont facettées. La ligne de bulles nanométriques présentes initialement en fin de zone d'implantation (vers 400 nm) reste observable, comme pour les échantillons traités thermiquement.

Lors du palier à 800°C, nous pouvons constater la multiplication des bulles de tailles comprises entre 5 et 20 nm de diamètre, réparties entre 50 et 200 nm de profondeur sous la surface. Après 1h30 de maintien à cette température, des précipités commencent également à être visibles. Des bulles semblent également se former suivant des directions particulières et même « s'empiler ». Dans la majorité des cas, ces bulles sont facettées et ont des tailles comprises entre 5 et 20 nm. Il est à noter que nous n'avons pas observé de mouvement des bulles (de diamètres supérieurs à 1 nm).

Nous avons remarqué que toutes les bulles de l'échantillon sont facettées de la même manière. En projetant la trace des facettes sur la représentation stéréographique associée aux images, les plans des facettes formant les bulles ont pu être identifiés. Cette étude a montré que les facettes correspondent aux plans de type {111} et {100}. Il est à noter que les facettes correspondant au plan (100) sont plus petites et que pour certaines bulles, elles ne sont pas visibles. Dans la thèse d'Amélie Michel [Michel, 2011], des bulles similaires ont déjà été observées. En effet, dans cette thèse, des échantillons d'UO₂ implantés avec des ions Kr d'énergie 4 MeV à la fluence $6 \cdot 10^{16}$ at/cm² et recuits à 1400°C pendant 4 heures ont été analysés et ont présenté, suivant certaines directions d'observation, des bulles octogonales composées de facettes correspondant à des plans {111}. Skomurski et *al.* [Skomurski, 2006] ont calculé les énergies de surface des faces (111), (110) et (100) dans UO₂. Les

résultats obtenus par les calculs en DFT indiquent que les faces (111) sont les plus stables avec une énergie de surface de $0,461 \text{ J/m}^2$ alors que les faces (110) et (100) ont des énergies de surface de $0,846 \text{ J/m}^2$ et $1,194 \text{ J/m}^2$ respectivement. Ces résultats sont en accord avec nos observations. En effet, nous constatons que les facettes des bulles correspondant aux plans {111} sont plus favorables.

Afin de caractériser plus finement le grossissement des bulles constaté au cours du traitement thermique, nous nous sommes intéressés aux distributions des tailles des bulles pour une même position dans l'échantillon et à différent temps et températures de recuit (Figure 114). L'échantillon TQI présente uniquement des bulles sub-nanométriques. A 700°C , après 35 min, nous remarquons qu'il y a toujours essentiellement des bulles sub-nanométriques et nanométriques, même si des bulles autour de 5 nm et autour de 10 nm commencent à apparaître en quantité non négligeable (autour de 5 %). Après 60 min à 800°C , la proportion de bulles nanométriques et sub-nanométriques est toujours importante, mais la répartition de la taille des bulles s'étend davantage vers les grandes tailles (vers 15 - 20 nm). Après 90 minutes à 800°C , la proportion des bulles sub-nanométriques et nanométriques a significativement diminué (elle est presque divisée par deux) et des bulles autour de 5 - 6 nm de diamètre et de 16 - 17 nm de diamètre sont présentes autour de 10 % et 5 % respectivement. Au vu de ces résultats, nous pouvons supposer que les bulles de gros diamètre ($\gg 1 \text{ nm}$) sont alimentées par les bulles sub-nanométriques, ce qui leur permet de grossir. Cependant, nous n'avons pas pu observer de mouvement rapide d'objets au cours de cette analyse.

Nous n'avons pas pu atteindre des températures plus élevées pour cause de contraintes techniques. En effet, pour des températures supérieures à 900°C , l'échantillon, tel qu'il est fixé, est très susceptible de se détacher. Nous souhaitons également observer la lame après refroidissement afin de voir si une évolution était constatable, mais elle s'est cassée lors de la descente en température.

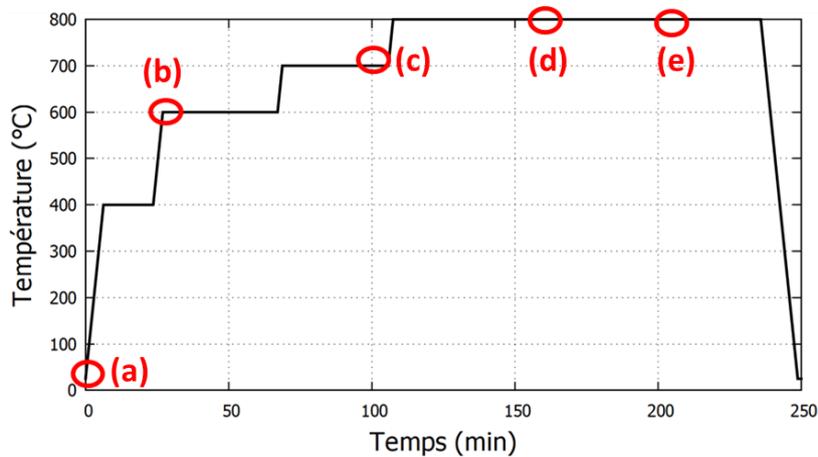


Figure 112 Cycle de température pour la lame mince I-Cs-UO₂ en MET *in-situ*. La rampe de température est de $1^\circ\text{C}/\text{min}$

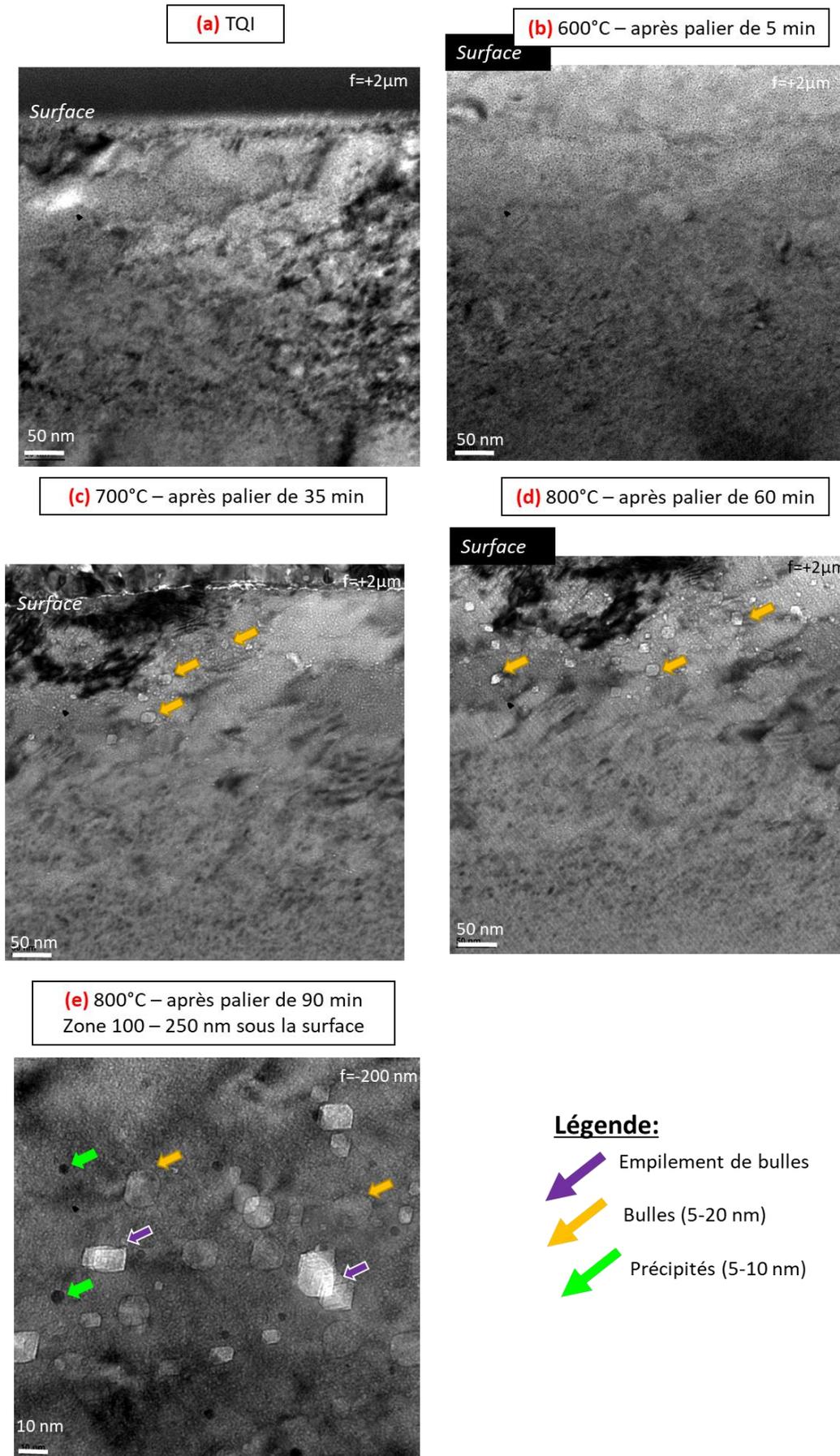


Figure 113 Images MET de la lame mince I-Cs-UO₂ HC en MET *in situ*. Les temps de recuit correspondants aux images sont reportés dans la Figure 112

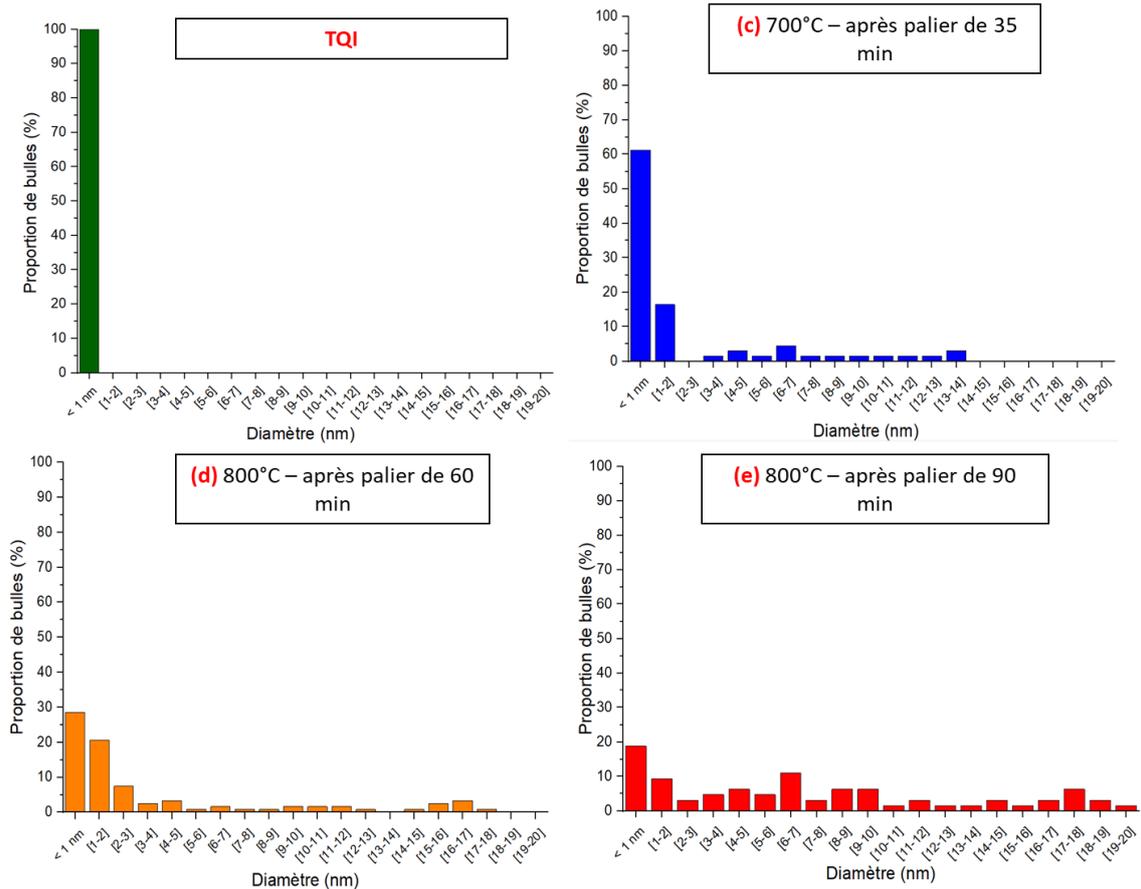


Figure 114 Distribution des diamètres des bulles à une même zone de l'échantillon, à différents instants du cycle thermique représentés sur la Figure 112 et pour une défocalisation de 300 nm

Cette étude a permis de mettre en évidence la cinétique des évolutions microstructurales à haute température, et notamment la formation des bulles. Nous constatons que les bulles majoritairement facettées se forment dès 700°C (dans les conditions du microscope) et les précipités à partir de 800°C. Par ailleurs, nous constatons la présence d'empilements de bulles de tailles comprises entre 10 et 20 nm facettées. Cette étude a également montré que les bulles de diamètres de l'ordre du nanomètre ou de plus gros diamètres grossissent par l'apport des bulles sub-nanométriques.

3. Caractérisation chimique

Dans cette partie, nous étudions l'évolution des profils de concentrations de l'I et du Cs puis nous tentons de déterminer les formes chimiques du Cs et de l'I dans UO₂ en fonction du traitement thermique subi. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées : SIMS, XAS, EDX et EELS.

3.1. Caractérisation par SIMS

L'étude de l'évolution des profils de concentrations a été menée sur les échantillons I-Cs-UO₂ IC. Ces échantillons ont été utilisés en raison du caractère destructif de l'analyse et par conséquent, il était nécessaire d'utiliser des échantillons ayant une grande surface disponible. En effet, comme pour les échantillons I-UO₂ et Cs-UO₂, les échantillons IC n'ont pas subi de découpe, par exemple pour la préparation de lames minces.

3.1.1. Profils de l'iode

- **Comparaison du profil brut avec les calculs SRIM**

Les profils de concentration de l'I issus d'un échantillon TQI sont présentés sur la Figure 115. Ces profils, provenant de l'analyse SIMS de deux cratères différents, sont comparés au profil calculé par SRIM.

Nous constatons que les profils de l'I de l'échantillon TQI sont cohérents, et en bon accord avec le profil calculé par SRIM, avec une distribution semi-gaussienne. Cependant, nous observons un très léger décalage de la Rp à 130 nm par rapport au Rp du profil SRIM qui est à 143 nm, une concentration plus faible à cette profondeur et un étalement du profil. Ces différences peuvent être dues au fait que le matériau étudié est polycristallin, comme expliqué dans le chapitre précédent.

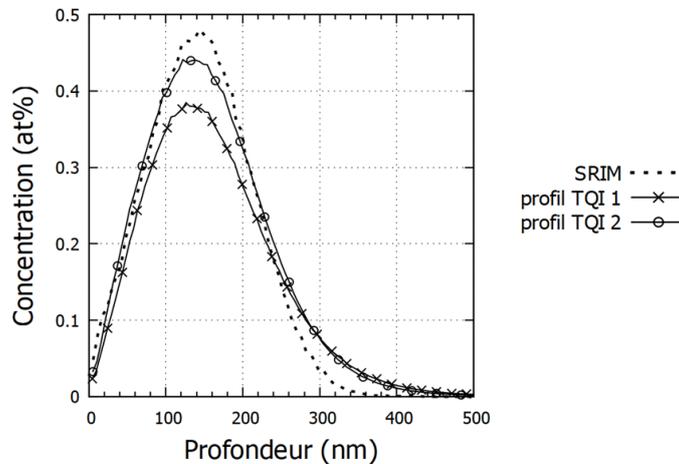


Figure 115 Comparaison des profils de concentration de l'I sur un échantillon IC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM de l'I dans UO₂ (incertitude relative sur la profondeur : 18 % ; incertitude relative sur la concentration : 20 %) $Concentration X(at.%) = n_x/(n_u+n_o) = n_x/(3*n_u)$

- **Évolution des profils avec la température**

Afin d'étudier l'effet de la température sur la migration et la co-localisation des espèces implantées, les échantillons traités thermiquement pendant 4 heures à 900°C et 1 heure à 1200°C ont été analysés. A des fins comparatives, les recuits ont été faits dans des conditions similaires à celles appliquées dans les pastilles mono-implantées en I. Les profils de concentration de l'I sont présentés sur la Figure 116.

Les profils de l'I présentent un maximum de concentration à 75 nm après le traitement thermique de 900°C et à 50 nm après le traitement thermique de 1200°C. Mais surtout, les profils obtenus après un recuit à 900°C présentent également un plateau de concentration entre 120 nm et 200 nm. L'iode est donc réparti de manière apparemment homogène dans cette zone. Sur le profil 2 du recuit 1200°C, un petit plateau de concentration est également visible entre 145 et 160 nm. Par ailleurs sur les deux profils de l'échantillon recuit à 1200°C des petites fluctuations sont décelables entre 50 et 160 nm. Celles-ci ne traduisent pas forcément des concentrations locales d'I plus élevées, mais peuvent être liées à une inhomogénéité de la pulvérisation des grains et comme la concentration d'iode est plus faible dans cet échantillon ce phénomène est plus visible que dans les autres échantillons. Ces résultats montrent donc un déplacement du maximum de concentration, et plus généralement de tout le profil de concentration en iode, vers la surface avec la température, ainsi qu'une absence de

diffusion dans la profondeur (au-delà de la zone implantée) : l'iode migre donc vers la surface sous l'effet de la température.

Les intégrales des profils de l'I ont fortement diminué avec les traitements thermiques. Les calculs des taux de relâchements de l'I montrent une diminution de la concentration de près de 35 % après le recuit à 900°C et de près de 74 % après le recuit à 1200°C. Par conséquent, lors des traitements thermiques, la concentration en iode diminue fortement.

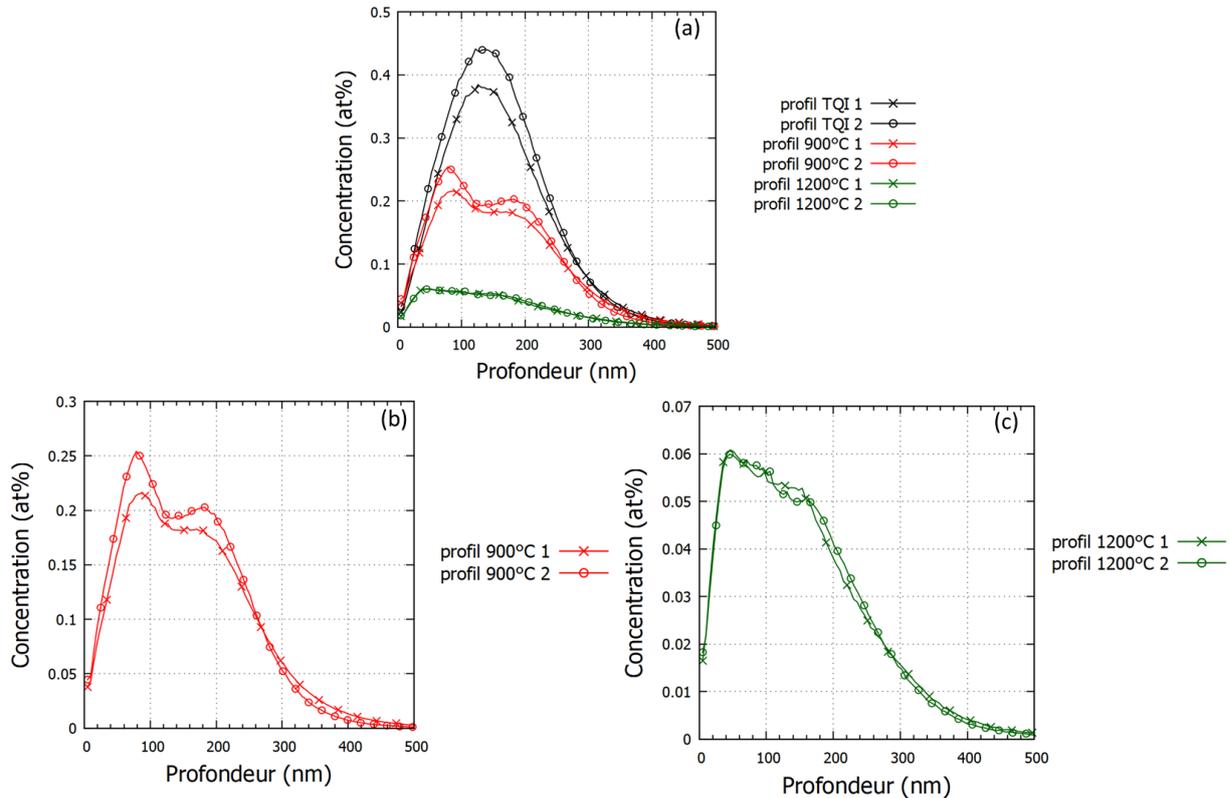


Figure 116 Comparaison des profils de concentration de l'iode (a) des échantillons IC TQI, recuit 4 heures à 900°C (b) et recuit 1 heure à 1200°C (c) (incertitude sur la profondeur : 18 % ; incertitude relative sur la concentration : 25 %) - $Concentration X(at.%) = n_X/(n_U+n_O) = n_X/(3 \cdot n_U)$

3.1.2. Profils du Cs

- Comparaison du profil brut avec les calculs SRIM

Les profils de concentration du Cs issus d'un échantillon TQI à température ambiante sont présentés sur la Figure 117. Ces profils, provenant de l'analyse SIMS de deux cratères différents, sont comparés aux profils calculés par SRIM.

Tout d'abord, nous pouvons constater que les profils du Cs de l'échantillon TQI sont relativement cohérents avec le profil calculé par SRIM. Les profils du TQI présentent une distribution semi-gaussienne, en bon accord avec les données calculées par SRIM, bien que nous observions un léger décalage de la R_p (entre 123 et 138 nm par rapport au R_p du profil SRIM qui est à 141 nm), une concentration plus faible à cette profondeur et un étalement du profil. Ces différences peuvent être dues au fait que le matériau étudié est polycristallin comme expliqué dans le chapitre précédent. Nous pouvons également remarquer que les profils expérimentaux sont décalés entre eux contrairement aux profils de l'iode. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que les sources d'ions primaires utilisées sont différentes : source Cs^+ pour analyser l'I et source O_2^+ pour analyser le Cs. La source Cs^+

permet d'avoir une vitesse d'abrasion plus importante, par conséquent, l'analyse est plus reproductible dans le cas de l'iode (Cf. chap.3 § 3.1.2.).

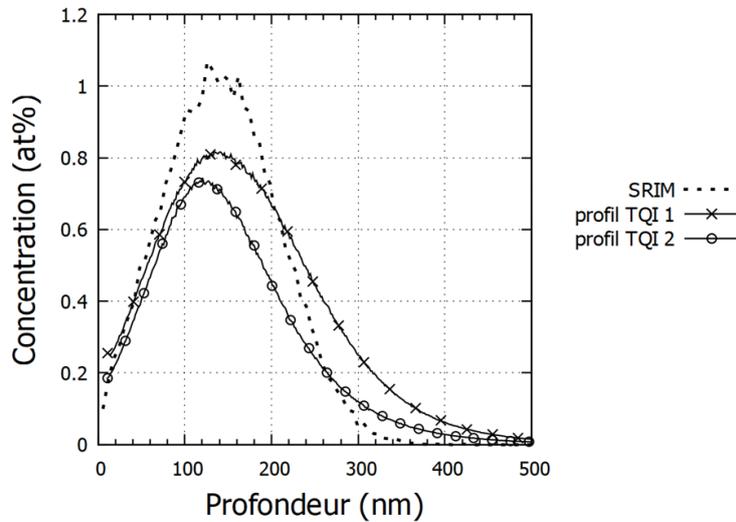


Figure 117 Comparaison des profils de concentration du Cs sur un échantillon IC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM du Cs dans UO_2 (incertitude relative sur la profondeur : 25 % ; incertitude relative sur la concentration : 27 %) $Concentration X(at.%) = n_x/(n_u+n_o) = n_x/(3*n_u)$

- **Évolution des profils avec la température**

Pour étudier l'effet de la température sur la migration et la co-localisation des espèces implantées, les échantillons traités thermiquement pendant 4 heures à 900°C et 1 heure à 1200°C ont été analysés. A des fins comparatives, les recuits ont été faits dans des conditions similaires à celles appliquées dans les pastilles mono-implantées en Cs. Les profils de concentration du Cs sont présentés sur la Figure 118.

Les profils du Cs présentent un maximum de concentration vers 75 nm après le traitement thermique de 900°C et vers 50 nm après le traitement thermique de 1200°C. Les profils du recuit 1200°C présentent un épaulement pour le profil 1 vers 140 nm et un maximum pour le profil 2 vers 180 nm. Comme pour l'I, ces résultats montrent un déplacement du maximum de concentration, et plus généralement de tout le profil de concentration en césium, vers la surface et une absence de diffusion en profondeur : tout comme l'iode, le césium migre donc vers la surface sous l'effet de la température.

Les intégrales des profils du Cs ont fortement diminué avec le traitement thermique. L'évolution des taux de relâchements du Cs en fonction de la température montre une diminution de la concentration de près de 50 % après le recuit à 900°C et de près de 80 % après le recuit à 1200°C. Il s'agit donc de relâchements très importants. Par conséquent, lors des traitements thermiques, la concentration en césium dans l'échantillon diminue très fortement.

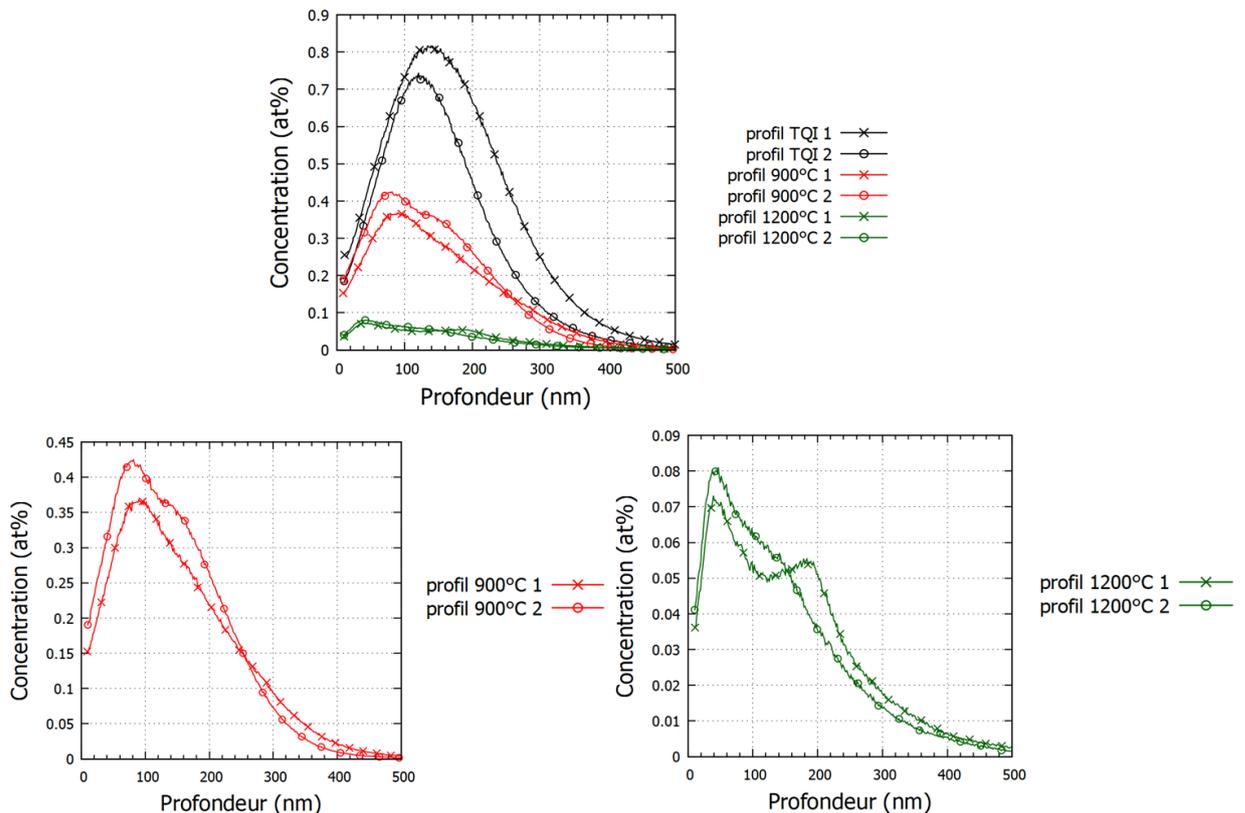


Figure 118 Comparaison des profils de concentration du césium (a) des échantillons IC TQI, recuit 4 heures à 900°C (b) et recuit 1 heure à 1200°C (c) (incertitude relative sur la profondeur : 25 % ; incertitude relative sur la concentration : 27 %) $Concentration X(at.%) = nx/(nu+no) = nx/(3*nu)$

3.1.3. Comparaison des profils de l'I et du Cs

La Figure 119 présente la comparaison des profils de l'I et du Cs en fonction des conditions de traitement thermique. Nous pouvons d'abord constater que les maxima de concentrations de l'I et du Cs se situent toujours aux mêmes profondeurs à une température donnée. Les profils de l'I et du Cs tendent à se superposer ce qui semble confirmer l'interaction des deux éléments. Par ailleurs, il est à noter, comme avec les échantillons mono-implantés, qu'il n'y a peu voire pas de diffusion de Cs ou d'I en profondeur : sous l'effet de la température, le césium et l'iode migrent globalement vers la surface des échantillons co-implantés.

Il est intéressant de constater que, lors du traitement thermique à 900°C, malgré les relâchements importants, la concentration en césium reste grosso modo le double de celle en iode, alors que, lors du traitement thermique à 1200°C, les concentrations en iode et en césium tendent vers des valeurs très proches : ces résultats iraient ainsi dans le sens de la formation de CsI au cours des recuits. Naturellement, d'autres traitements thermiques plus longs seraient nécessaires pour compléter et éventuellement consolider cette observation. Les faibles quantités d'échantillons disponibles pour ce travail ne nous ont pas permis d'envisager une telle étude systématique complémentaire.

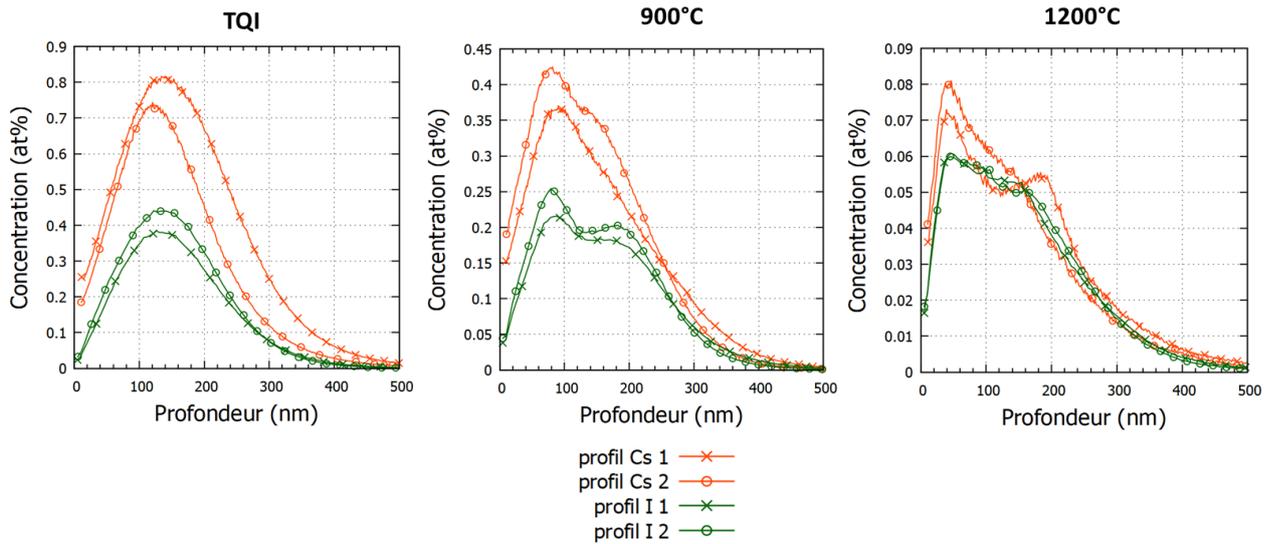


Figure 119 Comparaison des profils de concentration et de l'iode et du césium des échantillons IC TQI, recuit 4 heures à 900°C et recuit 1 heure à 1200°C (incertitude pour l'iode : profondeur=18 % ; concentration=20 %/ incertitude pour du césium : profondeur=25 % ; concentration=27 %) - Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_u+n_o) = n_x/(3*n_u)$

3.2. Caractérisation par XAS

L'analyse par XAS a été menée sur les échantillons I-Cs- UO_2 HC et également sur les I-Cs- UO_2 FC. Dans cette partie, seuls les spectres XANES des échantillons HC TQI et des échantillons HC et FC recuits sont présentés, ceux des échantillons TQI HC et FC étant très similaires. Ces derniers, obtenus sur la ligne ID26 de l'ESRF, ont été comparés :

- aux spectres de références : CsI pour les seuils du Cs et de l'I ;
- aux spectres théoriques calculés par FDMNES : I incorporé dans UO_2 (défauts de Schottky, lacune d'uranium ou d'oxygène) et Cs_2UO_4 . Les données structurales des composés simulés sont fournies en annexe 2.

Le spectre expérimental au seuil L_3 de l'iode de l'échantillon I-Cs- UO_2 avant traitement thermique est présenté en Figure 120 (a), et comparé au spectre obtenu sur l'échantillon I- UO_2 TQI. Ce spectre présente une raie blanche à 4567 eV et une bosse à 4575 eV. Cette bosse est légèrement décalée vers les plus hautes énergies (vers 480 eV) dans le cas de l'échantillon mono-implanté TQI. Dans le cas du I-Cs- UO_2 , un fort épaulement est également visible (vers 4562 eV). Par conséquent, la co-implantation avec le Cs a eu une incidence sur le comportement de l'I avant traitement thermique. Le spectre au seuil L_3 du Cs avant traitement thermique ne présente, lui, pas de grosse différence avec le spectre de l'échantillon mono-implanté Cs non recuit (raie blanche vers 5015 eV et une bosse vers 5032 eV (Figure 120 (b))).

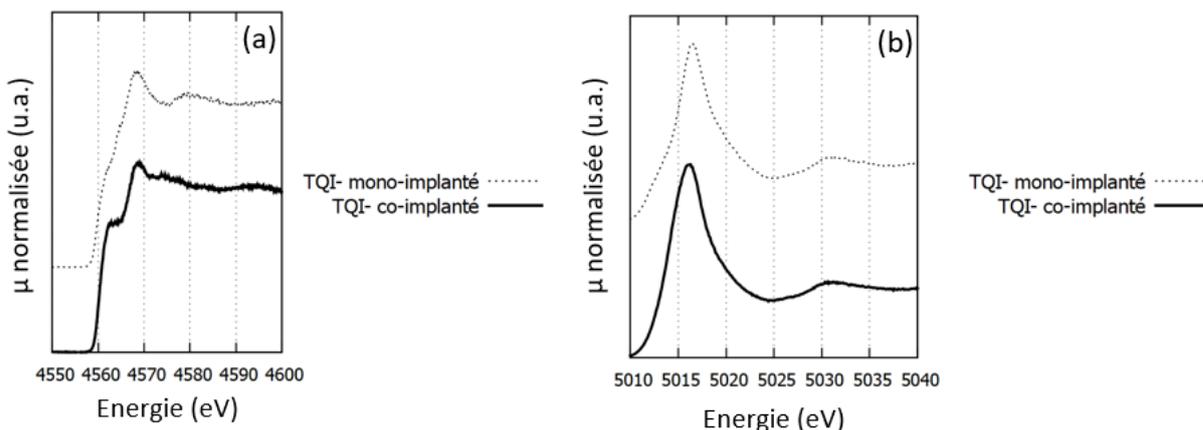


Figure 120 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L_3 de l'iode (a) et au seuil L_3 du Cs (b) des échantillons HC TQI et des mono-implantés I-UO₂ et Cs-UO₂ HC TQI

La Figure 121 (a) montre les spectres expérimentaux au seuil L_3 de l'I pour les échantillons I-Cs-UO₂ HC (TQI et traités thermiquement) et un spectre de référence CsI. Nous observons des différences importantes entre les spectres obtenus avant et après traitements thermiques. Par conséquent, il y a eu une évolution de la spéciation de l'I au cours des recuits. Par ailleurs, les spectres après un recuit à 900°C et 1200°C sont quasiment identiques et font clairement apparaître la signature de l'iode dans le composé CsI. La pseudo-raie blanche vers 4562 eV est toutefois légèrement plus intense (et très légèrement décalée, d'environ 1 eV, vers les basses énergies) dans les échantillons co-implantés, traduisant probablement la présence minoritaire d'iode sous une autre forme chimique.

La Figure 121 (b) présente les spectres des échantillons I-Cs-UO₂ FC recuits. Nous constatons que ces spectres sont différents du spectre TQI, ce qui confirme également une évolution de la spéciation avec les recuits. De plus, les spectres des échantillons recuits FC sont différents des spectres des échantillons recuits HC. Nous pouvons observer une tendance des spectres recuits à ressembler à celui de CsI, en particulier après le recuit à 1200°C : apparition d'un pic à 4561 eV, déplacement du maximum vers 4575 eV et apparition d'une bosse vers 4585 eV. Le spectre de l'échantillon recuit à 900°C possède plus de similitudes avec le spectre de l'échantillon TQI (bosses à 4563 eV et 4595 eV). Ces résultats montrent que, dans le cas des échantillons FC recuits, une partie de l'iode a réagi avec le Cs pour former du CsI et qu'une autre partie est restée sous la forme TQI. Nous pouvons donc supposer que des durées plus longues de traitement thermique pour ces échantillons auraient peut-être permis de convertir totalement l'iode en CsI.

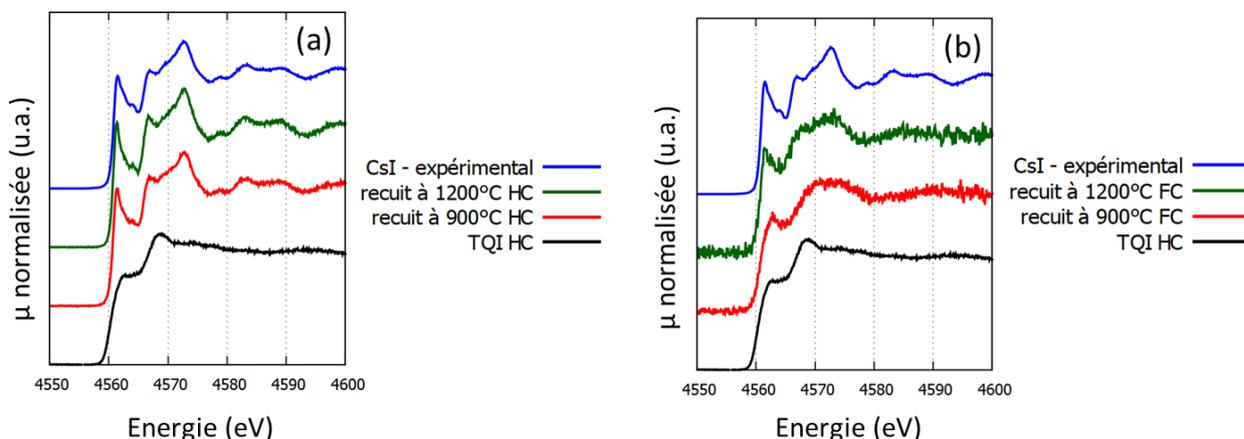


Figure 121 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L_3 de l'iode des échantillons I-Cs-UO₂ avant et après traitement thermique (4h à 900°C et 1h à 1200°C) et d'une référence de CsI : échantillon HC (a) échantillon FC(b)

La Figure 122 (a) montre les spectres expérimentaux au seuil L_3 du césium des échantillons I-Cs- UO_2 HC (TQI et traités thermiquement), et de CsI, ainsi que le spectre théorique de Cs_2UO_4 et du Cs métal. Tout comme pour l'I, une évolution des spectres après traitement thermique est observée. Des similitudes entre les spectres de l'échantillon recuit à $900^\circ C$ et celui recuit à $1200^\circ C$ sont visibles : une raie blanche à 5015 eV et des bosses à 5020 eV et 5032 eV. Néanmoins quelques différences sont observables. En effet, après le recuit à $900^\circ C$, la raie blanche à 5015 eV est moins intense et le creux à 5018 eV est moins marqué par rapport au spectre de l'échantillon recuit à $1200^\circ C$. Ces différences montrent qu'il y a eu une évolution de la spéciation avec la température du recuit. Nous pouvons observer que le spectre expérimental obtenu avec l'échantillon recuit à $1200^\circ C$ se superpose quasi-parfaitement avec le spectre du césium dans CsI. Pour l'échantillon recuit à $900^\circ C$, la correspondance est beaucoup moins parfaite, mais des éléments de signature indiquant la présence de CsI sont bien présents (une raie blanche à 5015 eV, une bosse à 5020 eV et une légère bosse à 5033 eV). Les différences observées indiquent la présence d'une autre phase contenant du césium, ce qui est corroboré par les calculs thermodynamiques qui prédisent la formation d'un uranate de césium. Nous ne sommes pas parvenus à réaliser des combinaisons linéaires entre le spectre de CsI et celui, calculé, de Cs_2UO_4 . La réalisation de combinaisons linéaires à partir de spectres calculés n'est en effet pas l'idéal. Tout d'abord, nous n'avons aucune certitude que le calcul de Cs_2UO_4 est correct, et même s'il l'est, de petites variations de paramètres de maille (provenant de la littérature) peuvent exister avec le Cs_2UO_4 présent dans l'échantillon (s'il y en a). De plus, la convolution du spectre calculé n'est pas forcément optimisée pour le spectromètre utilisé. Enfin, les spectres du Cs au seuil L_3 ne présentent pas de grosses différences entre les composés considérés (sans doute lié à la forte électropositivité du Cs), il est donc difficile d'effectuer des combinaisons linéaires fiables à partir de spectres de références assez similaires. Par ailleurs, comme expliqué dans le chapitre 3, aucun spectre n'a pu être calculé pour le composé $Cs_2UO_{3,5}$ (prédit par les calculs utilisant la TAF-ID) car aucune donnée structurale de ce composé n'est disponible dans la littérature. Notons que nous ne pouvons pas conclure non plus sur la présence ou non de Cs métal (correspondant à la forme condensée du Cs), car le spectre présente essentiellement une raie blanche très intense et quasiment aucune structure caractéristique à plus hautes énergies.

La Figure 122 (b) présente les spectres expérimentaux des échantillons FC recuits comparés aux spectres expérimentaux de l'échantillon HC TQI et de CsI et avec les spectres calculés de Cs_2UO_4 et du Cs métal. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que les spectres des échantillons recuits sont différents du spectre de l'échantillon TQI, par conséquent, une évolution de la spéciation a également eu lieu lors des recuits. Nous pouvons remarquer que les spectres des échantillons recuits FC ont une certaine similitude avec le spectre de l'échantillon HC recuit $900^\circ C$: déplacement de la raie blanche vers 5015 eV et apparitions d'une légère bosse à 5020 eV. Ces observations ainsi que celles faites au seuil de l'I confirment la présence de CsI dans les échantillons recuits. Cependant, comme pour les échantillons HC, le Cs se trouve de toute évidence sous une ou plusieurs autres formes chimiques. Il est possible que le Cs se trouve sous les mêmes formes chimiques que l'échantillon HC recuit à $900^\circ C$. Cependant, cette analyse ne permet pas de conclure. Une analyse plus complète des échantillons FC par d'autres techniques serait nécessaire.

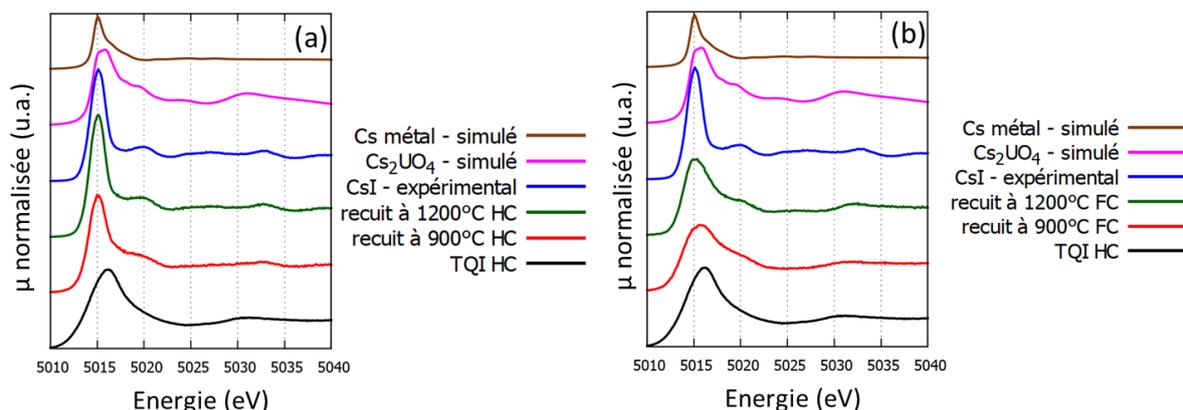


Figure 122 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L_3 du césium des échantillons avant et après traitement thermique, d'une référence de CsI et un spectre simulé par FDMNES de Cs_2UO_4 et du Cs métal : échantillons HC (a) échantillons FC (b)

Cette étude confirme la formation de CsI après traitement thermique (en particulier après le recuit à $1200^\circ C$). Le spectre de l'échantillon HC recuit à $900^\circ C$ montre que le Cs se trouve sous au moins une autre forme chimique. Une de ces formes peut être Cs_2UO_x , dont la formation pourrait expliquer la présence des précipités observés au MET.

L'analyse des spectres des échantillons FC recuits a également mis en évidence la présence de CsI avec au moins une autre phase. De plus, les spectres de ces échantillons montrent certaines similitudes avec les spectres des échantillons HC recuits à $900^\circ C$ et à $1200^\circ C$. Cependant, des caractérisations complémentaires avec d'autres techniques (par exemple l'EELS) sont nécessaires pour permettre de conclure quant à la nature des autres phases.

3.3. Analyse par EDX

L'analyse EDX a été menée sur les lames minces des échantillons I-Cs- UO_2 HC traités thermiquement 4 heures à $900^\circ C$ et 1 h à $1200^\circ C$ (mêmes lames que celles présentées dans le § 2.2.1.). Les cartographies élémentaires de ces échantillons sont présentées en Figure 123 et Figure 125. Les spectres EDX des zones étudiées sont présentés en Figure 124 et Figure 126. Les zones 1 et 3 pour l'échantillon recuit à $900^\circ C$ et la zone 1 pour l'échantillon recuit à $1200^\circ C$ correspondent à des bulles. En STEM-HAADF, il est difficile de distinguer les bulles des précipités dans nos échantillons, mais en nous aidant des images MET conventionnelles nous avons pu identifier les objets.

Après les différents recuits, les observations au MET ont mis en évidence des bulles et quelques précipités. Nous considérons la raie $L\alpha$ comme signature de la présence l'iode et les raies $L\beta_1$ et $L\beta_2$ comme celle du césium. Nous pouvons constater la présence, sur les spectres EDX de ces bulles, d'un pic à 3,95 keV et un autre à 4,62 keV correspondants aux raies $L\alpha$ de l'iode et $L\beta_2$ du césium et d'un épaulement du pic de l'uranium (raies M_3O_3 , M_3O_5 , M_3P_1 et M_1N_2) à 4,25 keV correspondant à la raie $L\beta_1$ du césium. Ce résultat confirme la co-localisation de l'I et du Cs dans les bulles et confirme les résultats précédents. Nous pouvons également constater la présence de Cs et d'I dans des bulles jusqu'à 300 nm de profondeur pour les deux traitements thermiques. Par ailleurs, ces observations montrent qu'il n'est pas possible de détecter d'I ni de Cs dans la matrice.

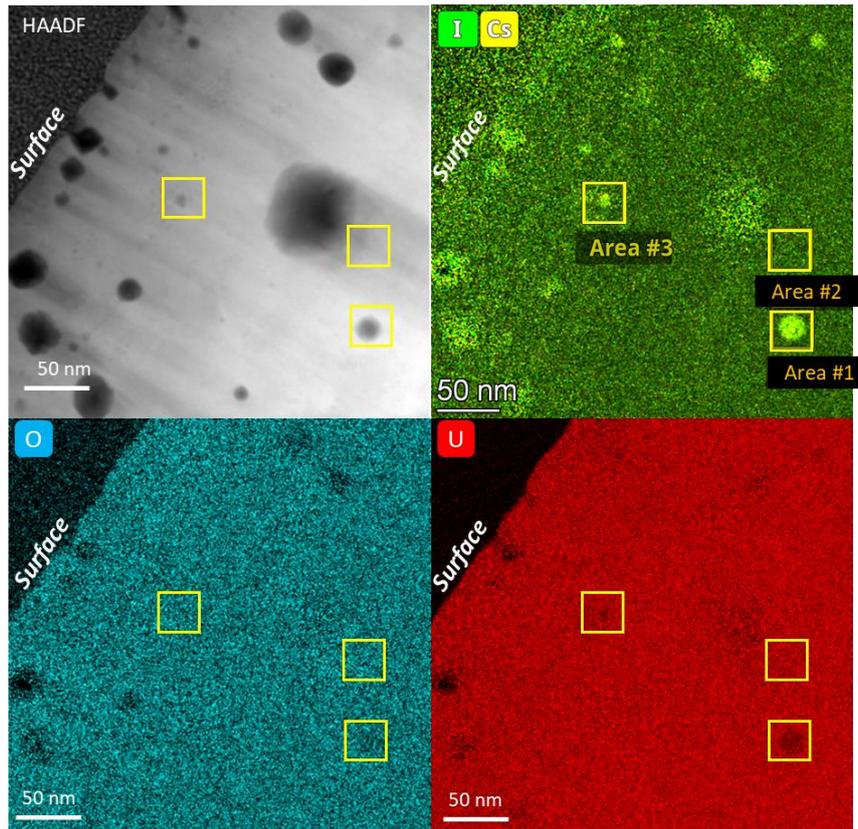


Figure 123 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs, de l'I, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon I-Cs-UO₂ HC recuit à 900°C

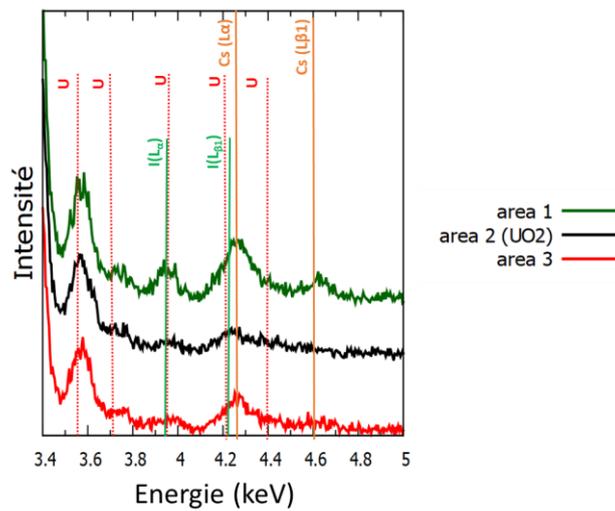


Figure 124 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 123 de l'échantillon I-Cs-UO₂ HC recuit à 900°C

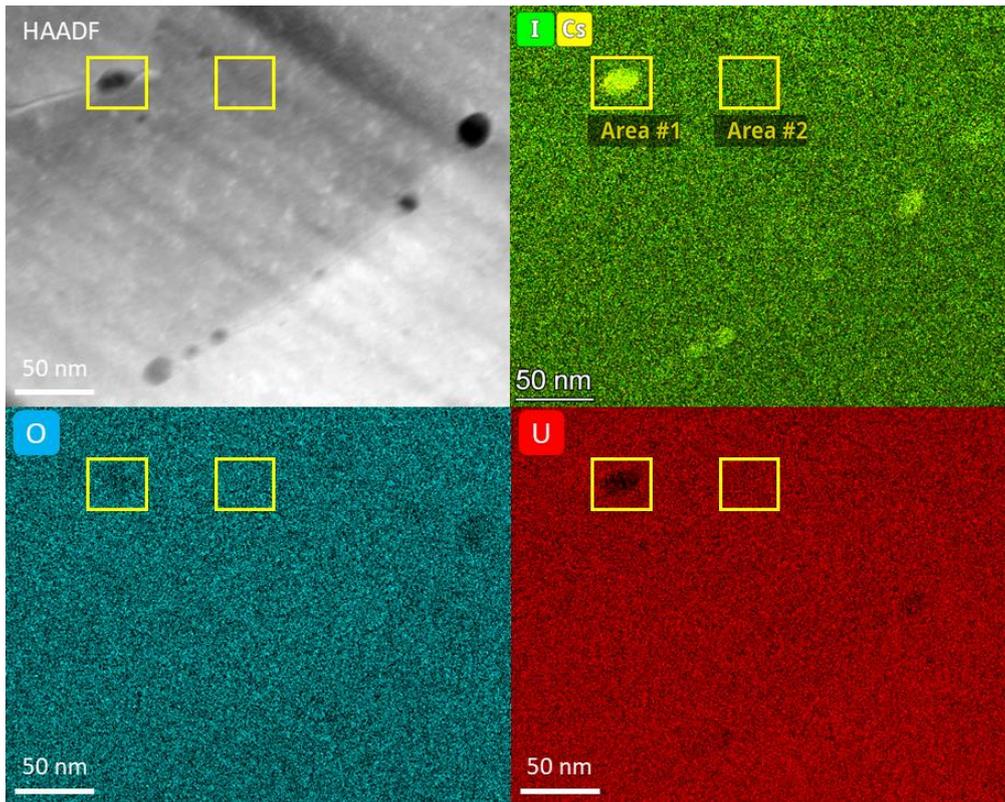


Figure 125 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs, de l'I, de l'O et de l'U (en at.%) entre 150 et 350 nm pour l'échantillon I-Cs-UO₂ HC recuit à 1200°C

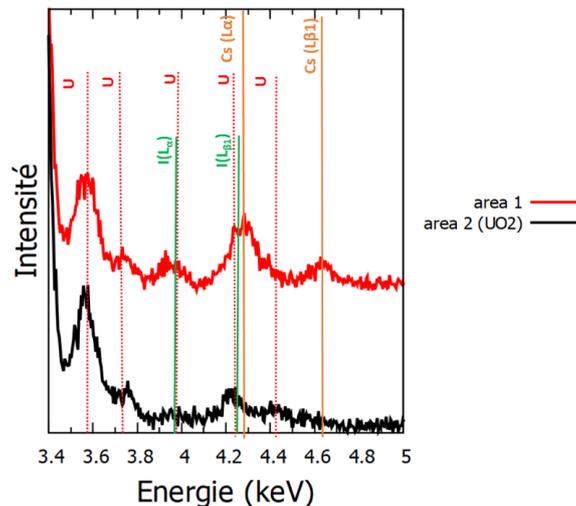


Figure 126 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 125 de l'échantillon I-Cs-UO₂ HC recuit à 1200°C

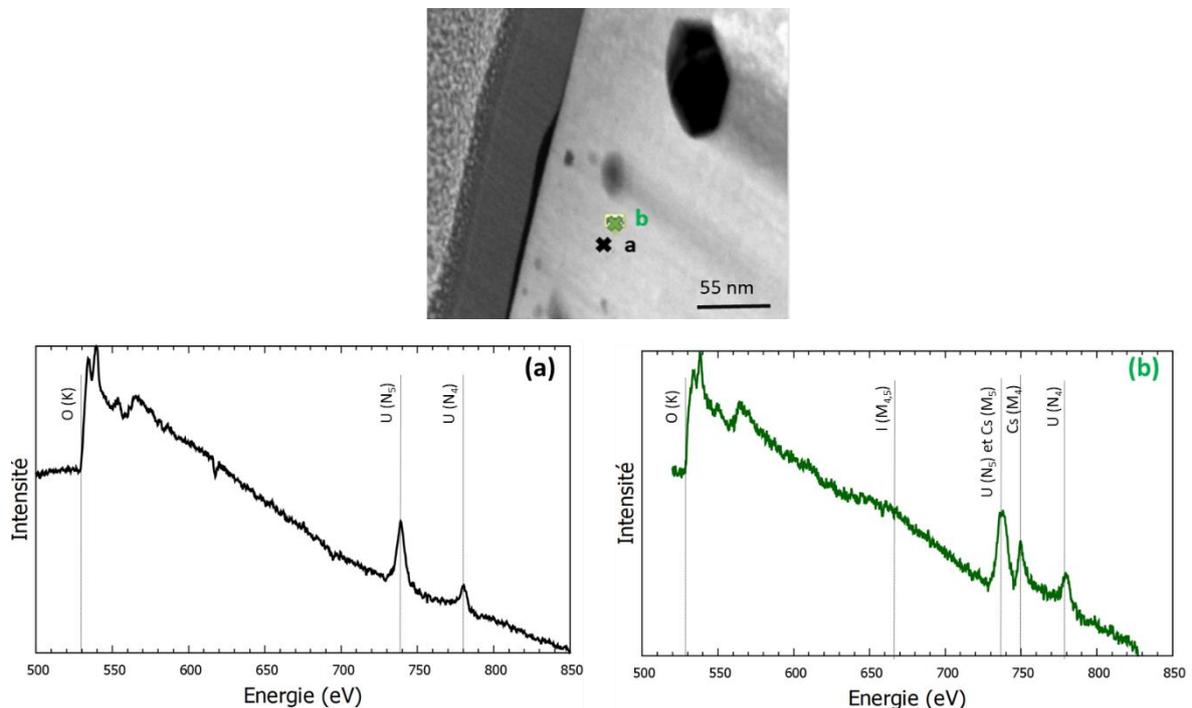
En conclusion, l'analyse EDX des échantillons I-Cs-UO₂ recuits a permis de confirmer la co-localisation de l'I et du Cs dans les bulles et par conséquent la formation de CsI dans ces mêmes bulles. Dans la partie suivante, une analyse plus fine de ces bulles et précipités par spectroscopie de perte d'énergie des électrons est présentée.

3.4. Analyse par EELS

L'analyse EELS a été réalisée sur les échantillons I-Cs-UO₂ HC recuits pendant 4 heures à 900°C et 1 heure à 1200°C en mode STEM afin d'avoir une taille de sonde *a minima* équivalente au rayon des objets d'intérêt. Seuls les spectres obtenus sur l'échantillon recuit à 1200°C sont présentés dans cette partie (ceux de l'échantillon recuit 900°C sont similaires). La Figure 127 présente les spectres EELS à différentes positions dans l'échantillon recuit 1200°C. En raison de la faible différence de contraste entre une bulle et un précipité dans les images ADF, différents objets ont été sondés, puis une vérification de la nature de ces objets en mode conventionnel a été effectuée afin de les distinguer. Nous avons analysé 4 bulles sur chaque échantillon et les spectres obtenus sont tous similaires. L'analyse des précipités est plus complexe dans ces échantillons, car la taille de la zone sondée est plus importante que la taille des précipités et la matrice entourant le précipité participe également au signal obtenu. Par conséquent, nous n'avons pas pu obtenir davantage d'informations afin de déterminer la ou les natures chimiques de ces précipités.

Le spectre (a) correspond à la matrice tandis que le spectre (b) correspond à une bulle. Nous constatons la présence du seuil de l'I et du Cs ce qui indique leur présence dans les bulles. De plus, le spectre de la matrice montre l'absence d'I et de Cs dissous. Ces résultats confirment les observations précédentes faites en EDX.

Par ailleurs, une analyse EELS à 800°C a été réalisée sur une bulle facettée et une bulle sphérique lors de l'analyse par MET in-situ (présenté en §2.2.2.). Les spectres EELS obtenus sont similaires aux spectres des bulles des échantillons recuits observés *ex situ*. Ces résultats confirment la formation de CsI au cours du traitement thermique.



4. Discussion

Les observations par MET ont montré une évolution de la microstructure avec la température du recuit. Ces observations ont été schématisées en Figure 128. Comme dans le cas des échantillons mono-implantés, nous avons observé un recuit des défauts d'implantation avec l'augmentation de la température du traitement thermique. En effet, après un recuit à 1200°C, seules quelques lignes de dislocations sont observées, et elles sont pour la plupart fixées par des bulles et/ou des précipités. L'ancrage de bulles ou de précipités sur des lignes de dislocation avait également été observé dans les échantillons mono-implantés présentés dans le chapitre précédent. Par ailleurs, des bulles de grosses tailles apparaissent au cours des traitements thermiques. Certaines de ces bulles ont des contrastes atypiques avec des nuances de gris différentes. Ces contrastes peuvent laisser penser à un empilement de plusieurs bulles comme observé en MET *in situ* ou à un dépôt d'une phase sur la face interne des bulles. Des bulles percées en surface sont également visibles. Ces bulles ont été observées au MEB. En outre, une évolution de la taille des bulles avec la température des traitements thermiques a été mise en évidence. Après un recuit à 900°C, des amas de petites bulles (nanométriques) sont observés tandis qu'après un recuit à 1200°C, nous observons principalement des bulles de plus grosses tailles (50-100 nm de diamètre). Par conséquent, ces amas de petites bulles semblent être le stade intermédiaire entre les bulles isolées de petite taille et les bulles de plus grosses tailles. En effet, comme le montre la Figure 129, une grosse bulle est plus stable énergétiquement que deux petites bulles de même volume total.

Nous pouvons constater de nombreuses différences entre ces observations et celles faites dans le chapitre précédent pour l'I. En effet, dans le cas des échantillons mono-implantés I recuits, de nombreux précipités et quelques bulles de diamètres compris entre 15 et 50 nm étaient observés. Par contre, des similitudes sont constatables avec les échantillons mono-implantés Cs : présence de précipités et de bulles de grosses tailles (20 - 50 nm) proches de la surface dont certaines ont des contrastes avec des nuances de gris différentes.

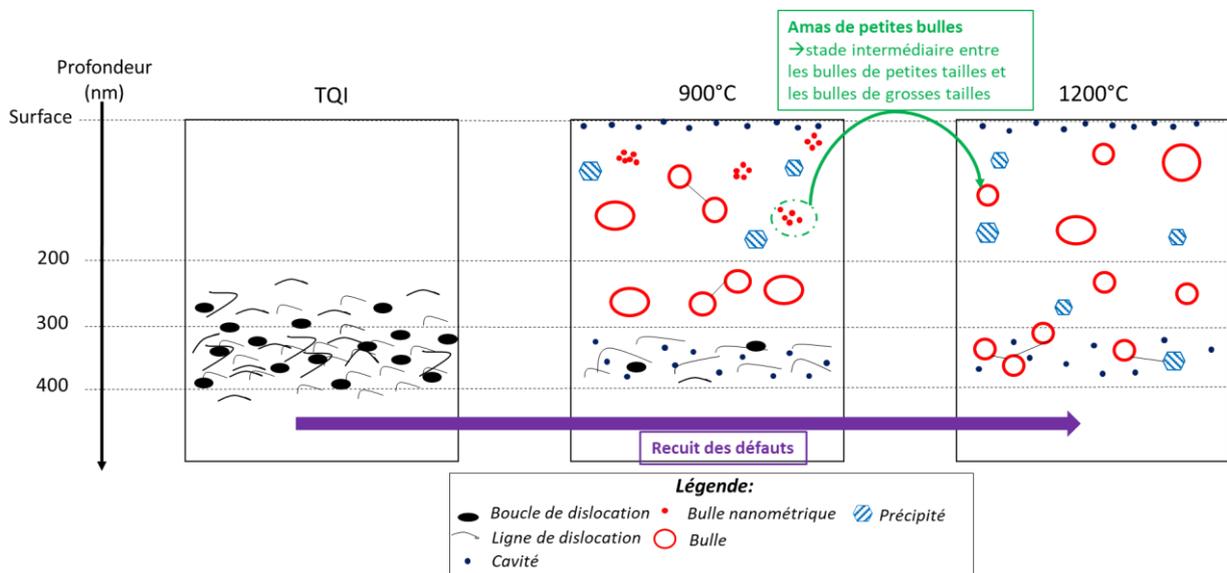


Figure 128 Représentation schématique de l'évolution de la microstructure des lames minces observées avec la température de traitement thermique

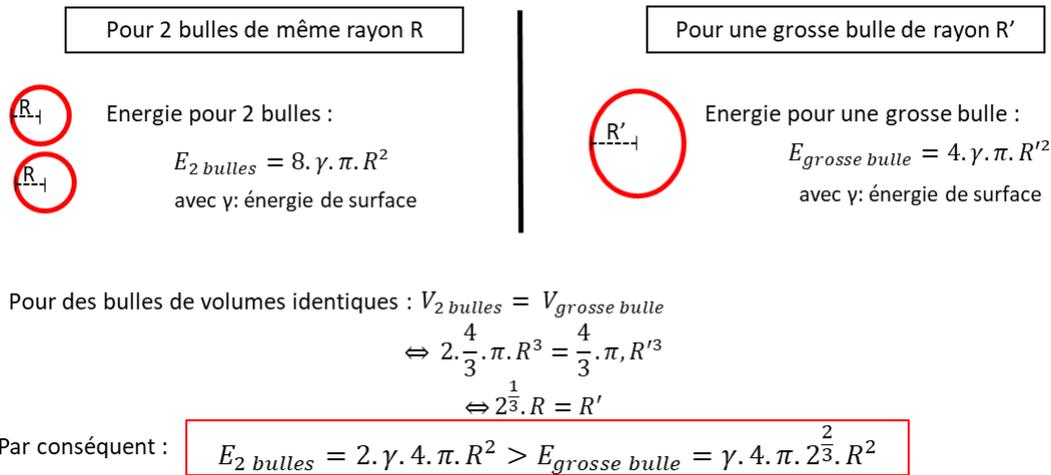


Figure 129 Calculs des énergies interfaciales pour deux bulles et une grosse bulle de même volume total

L'analyse par MET *in situ* a permis de suivre en direct l'évolution de la microstructure avec la température. Nous avons ainsi pu observer l'évolution des bulles. Des bulles nanométriques sont visibles dès 700°C puis des bulles de plus gros diamètres (entre 10 et 20 nm) apparaissent à 800°C. A cette température, nous constatons des empilements de bulles et ces bulles sont majoritairement facettées. Par conséquent, les bulles ayant des contrastes avec différentes nuances de gris, observées *ex situ*, peuvent être un empilement de plusieurs bulles dans l'épaisseur. Nous avons pu déterminer les plans des facettes des bulles qui sont {111} et {100}. Nous avons également constaté que les facettes {100} disparaissent au profit des autres facettes. Ces observations sont en accord avec des calculs menés par Skomurski et al. [Skomurski, 2006], qui concluent à une plus grande stabilité des facettes {111}. Par ailleurs, nous avons remarqué que ces bulles facettées sont apparues avant les bulles sphériques. Comme pour les échantillons mono-implantés, cette forme facettée peut être due à une pression plus importante à l'intérieur de ces bulles [Galvin, 2021] ou à une forte anisotropie de la tension de surface. Une analyse de l'évolution de la distribution des tailles des bulles a été menée et a montré que la densité des bulles sub-nanométriques diminue tandis que la densité des bulles de tailles comprises entre 5 et 20 nm augmente. Ce résultat peut indiquer que les bulles sub-nanométriques alimentent les bulles de plus gros diamètres permettant leur grossissement. Il est également important de noter que des précipités commencent à apparaître après 1h30 à 800°C.

Une analyse EELS a été réalisée à une température de 800°C sur une bulle sphérique et une bulle facettée de cet échantillon. Elle montre la présence de Cs et d'I dans les deux cas. Par conséquent, la différence de forme des bulles ne semble pas être due à des différences de nature du gaz qu'elles contiennent. De plus, ces résultats montrent donc la formation très probable de CsI en phase gaz à 800°C. Nous pouvons ainsi constater que CsI_(g) se forme à basse température (alors que la température d'ébullition de CsI est de 1280°C à la pression ambiante). Sekiguchi et al. ont également détecté du CsI_(g) dès 630°C lors de leurs essais visant à mesurer les pressions partielles (de Cs ,d'I...) dans des combustibles pour les réacteurs à sels fondus [Sekiguchi, 2019]. Or, dans nos échantillons, il y a deux fois plus de Cs que d'I et, de plus, le CsI est moins volatil que le Cs seul (T_{ébullition} = 671°C, à pression ambiante). Par conséquent, nous pouvons faire l'hypothèse que les premières bulles observées à 700°C sont composées de manière majoritaire de Cs ou Cs₂ gazeux, puis que l'iode vient ensuite progressivement alimenter ces bulles pour former CsI_(g). Pour le confirmer, des analyses EELS de ces bulles à différents instants aurait été nécessaire, mais n'a pas pu être effectuée au cours du cycle en température par faute de temps. Il pourrait être également intéressant de réaliser cette analyse sur un plus grand nombre de bulles afin d'avoir une meilleure statistique.

Les résultats SIMS ont montré des fortes évolutions des profils de concentration avec le traitement thermique. Nous constatons que les maxima de concentration de l'I et du Cs migrent vers la surface et se situent toujours simultanément aux mêmes profondeurs à une température donnée.

De plus, les profils de l'I et du Cs tendent à se superposer lorsque la température du recuit augmente, en accord avec la formation d'un composé de stœchiométrie $(\text{CsI})_x$.

La comparaison de ces profils avec ceux des mono-implantés a mis en évidence des différences notables (Figure 130). Dans le cas de l'I, nous pouvons constater des maxima de concentrations proches de la surface et de fort taux de relâchement pour les co-implantés, ce qui n'est pas le cas avec le mono-implanté. Pour le Cs, les profils présentent des maxima de concentrations proches de la surface. Cependant, le taux de relâchement du Cs est similaire pour les deux types d'échantillons, mais les maxima ne se situent pas aux mêmes profondeurs. Par ailleurs, comme dans le cas des mono-implantés, peu voire pas de diffusion vers les profondeurs est observée.

Les profils de concentration ont donc mis en évidence des relâchements (près de 50 % après un recuit à 900°C et 80 % après un recuit à 1200°C). Ces résultats sont en accord avec l'observation de bulles percées en surface au MEB et au MET. Il est à noter que le taux de relâchement est plus important pour le césium. Nous pouvons nous questionner sur l'influence de la durée du recuit sur le taux de relâchement. En effet, est-ce qu'une durée plus importante aurait permis de relâcher totalement l'I et le Cs ? Nous aurions tendance à penser que plus le temps de recuit sera important, plus le taux de relâchement sera grand, en particulier si $\text{CsI}_{(g)}$ est l'ultime composé présent. Cependant, il faudrait réaliser des recuits avec des temps de maintien plus importants afin de déterminer si un relâchement total est possible. Dans le cas du mono-implanté I, très peu de relâchement a été observé au cours des recuits contrairement au mono-implanté Cs qui, lui, a des taux de relâchement similaires au Cs co-implanté. Cette comparaison confirme l'influence des interactions chimiques entre le Cs et l'I sur les mécanismes de relâchements de l'I.

Ces résultats indiquent que les interactions entre le Cs et l'I existent et affectent les mobilités de ces deux éléments dans UO_2 . En particulier, la présence de Cs, en permettant la formation de $\text{CsI}_{(g)}$, favorise la mobilité et le relâchement de l'iode avec la température.

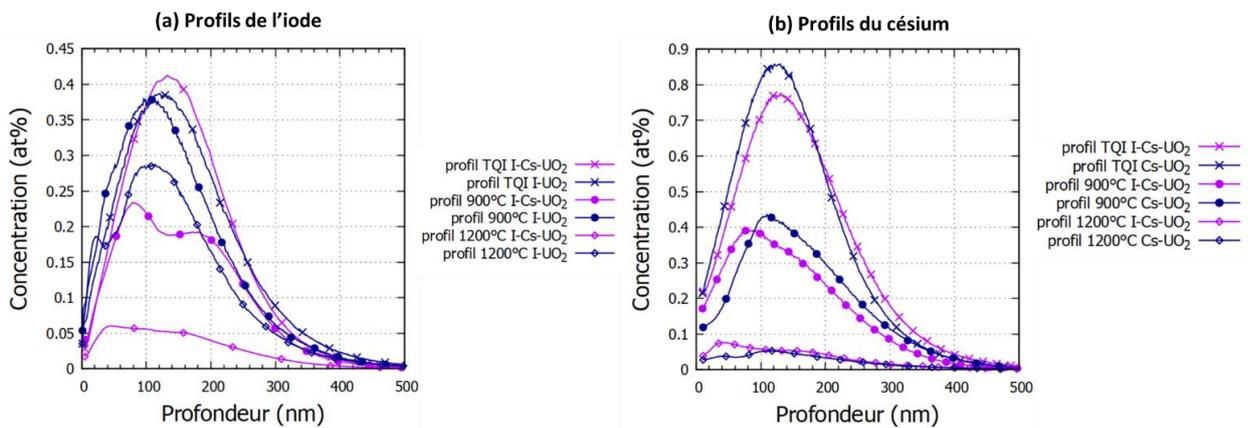


Figure 130 Comparaison des profils de concentration moyennés de l'iode des échantillons I-UO₂ et I-Cs-UO₂ TQI et recuits (incertitude relative sur la profondeur : 18 % ; incertitude relative sur la concentration : 20 %) (a) et comparaison de ceux du césium des échantillons Cs-UO₂ et I-Cs-UO₂ TQI et recuits (incertitude relative sur la profondeur : 25 % ; incertitude relative sur la concentration : 27 %) (b) -
 $\text{Concentration } X(\text{at.}\%) = n_x/(n_u+n_o) = n_x/(3 \cdot n_u)$

La Figure 131 présente la superposition des profils de concentration des éléments obtenus au SIMS avec les images MET. Rappelons que l'analyse MET a été menée sur les échantillons HC tandis que les profils de concentration obtenus au SIMS ont été réalisés dans les échantillons IC. Comme vu précédemment, le pic de concentration de l'I et du Cs se décale vers la surface avec l'augmentation de la température du recuit : ces pics de concentration correspondent à la zone riche en bulles.

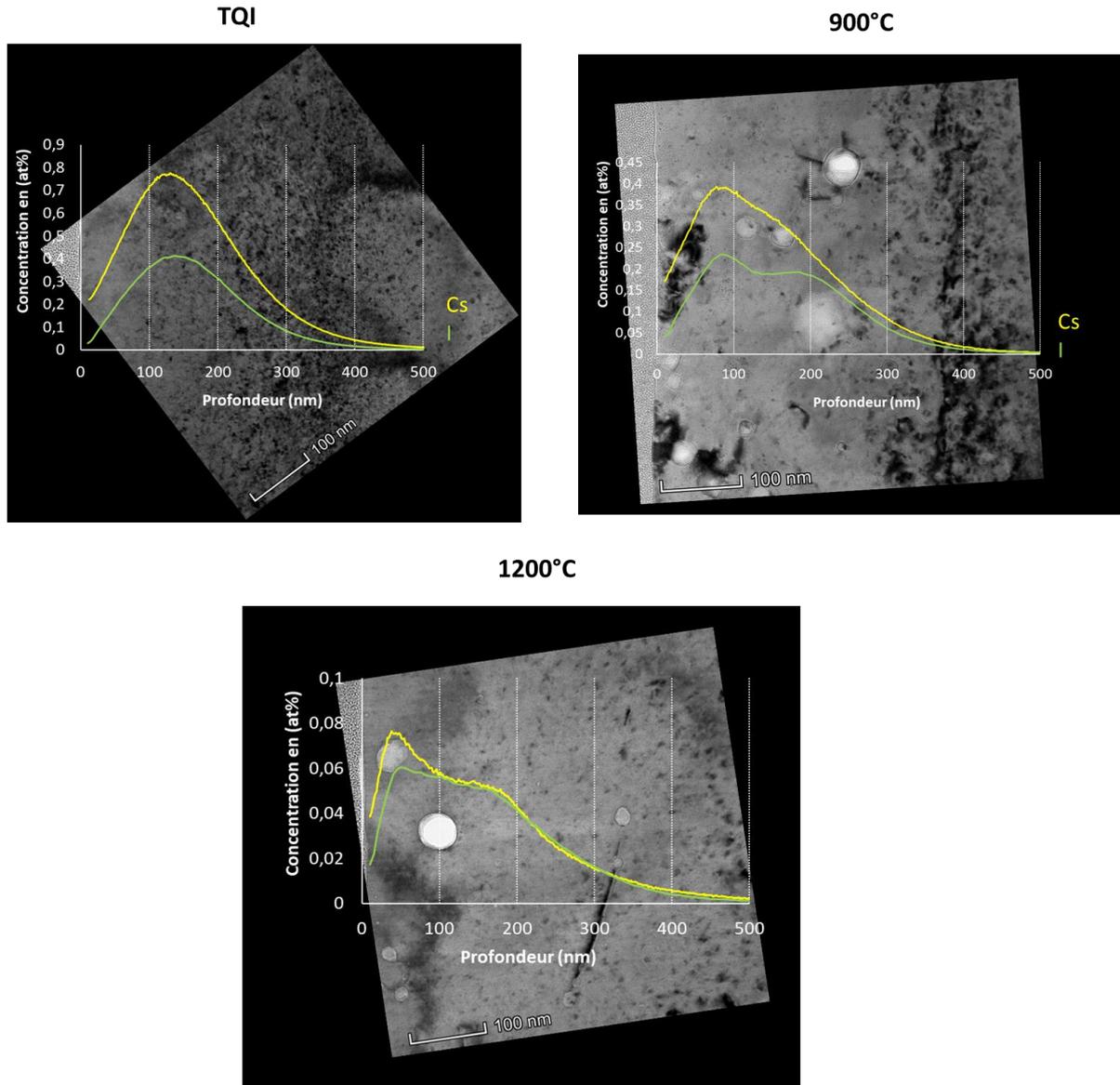


Figure 131 Comparaison des profils de concentration avec les images MET des échantillons I-Cs-UO₂ TQI et recuit

L'analyse XANES nous montre que l'iode est très majoritairement (voire uniquement) sous forme de CsI. Par ailleurs, l'analyse EDX et EELS nous confirme la présence d'iode et de césium dans les bulles (ce qui est en accord avec les profils obtenus aux SIMS). Par conséquent, ces résultats confirment encore une fois, et sans ambiguïté, la présence de CsI dans les bulles. Cependant, lors des implantations, le césium est introduit en large excès par rapport à l'iode. Le XANES montre qu'après recuit il est, naturellement, sous forme de CsI, mais également sous une ou plusieurs autres formes très minoritaires que nous ne sommes pas parvenus à identifier, et dont la ou les proportion(s) diminue(nt) avec la température du traitement thermique. Or les profils du Cs obtenus au SIMS tendent à se superposer avec ceux de l'iode lorsque la température du traitement thermique augmente. Ceci confirme que, à l'équilibre, le Cs est fixé dans l'échantillon par l'I sous forme CsI. Cependant, une question persiste : sous quelle forme se volatilise le Cs ? Les observations semblent montrer qu'une partie des relâchements est sous forme CsI, mais les taux de relâchement du Cs sont nettement supérieurs par rapport à l'I. Nous pouvons donc supposer que le Cs est également en partie relâché sous forme de Cs_(g) ou de Cs_{2(g)}, ces formes du Cs étant plus volatiles que CsI.

Les calculs thermodynamiques prédisent la formation de CsI que ce soit sous forme liquide ou gazeuse après les traitements thermiques, ce qui est en excellent accord avec les observations expérimentales. Par ailleurs, après un recuit à 900°C, la formation d'un uranate de césium est prévue par les calculs, ce qui peut expliquer la présence des quelques précipités observés au MET. Des incertitudes persistent toutefois sur les phénomènes mis en jeu lors du refroidissement notamment pour le recuit à 1200°C. En effet, deux cas de figure sont possibles :

- soit le refroidissement est assez rapide et fige les phases « haute température » par trempe et, par conséquent, après le recuit à 1200°C, nous devrions observer du CsI et du Cs métallique ;
- soit le refroidissement est lent, de nouvelles phases peuvent alors se former à plus basses températures et, par conséquent, une phase de type uranate de césium devrait être observable (Figure 132 et Figure 133).

Dans le premier cas, les précipités seraient donc constitués de Cs métallique, dans le second de Cs₂UO₄. Or, comme mentionné précédemment, à haute température le Cs est attendu sous forme gazeuse, et donc localisé dans des bulles : après refroidissement, ce Cs devrait donc se condenser au sein de ces bulles, et les précipités de Cs devraient être systématiquement associés à des bulles. Mais les précipités observés après retour à la température ambiante sont dispersés dans la matrice d'UO₂, sans relation apparente avec les bulles présentes. Par conséquent, le second cas de figure est à privilégier, et les précipités observés sont très probablement des précipités de Cs₂UO₄ qui se sont formés lors du refroidissement.

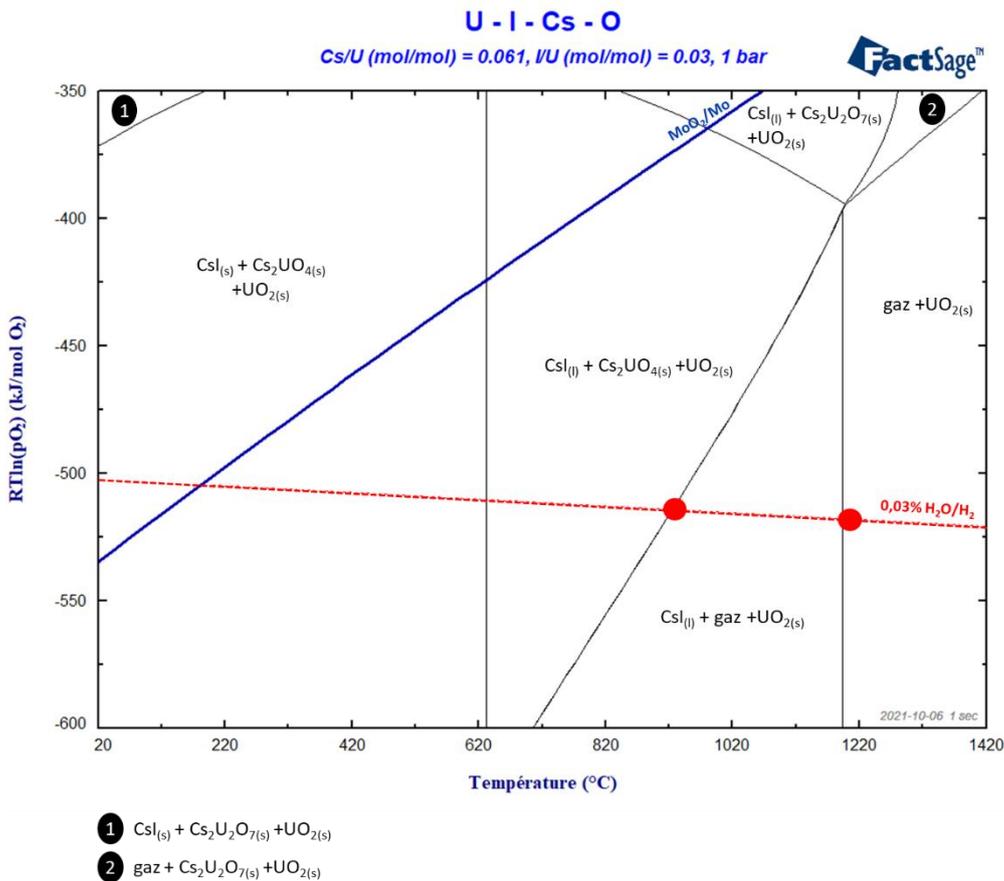


Figure 132 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-O pour des concentrations HC avec le logiciel FactSage associées à la SGPS. Nos conditions expérimentales de traitement thermique sont désignées par des points rouges.

Enfin, il est à noter que, cette fois, l'ajout de composés iodés du type UOI_x dans notre base de données de travail (Cf. chap.2 § 2.3.) n'apporte pas de modification dans la spéciation du Cs et de l'I dans les conditions de température et de $p\text{O}_2$ étudiées.

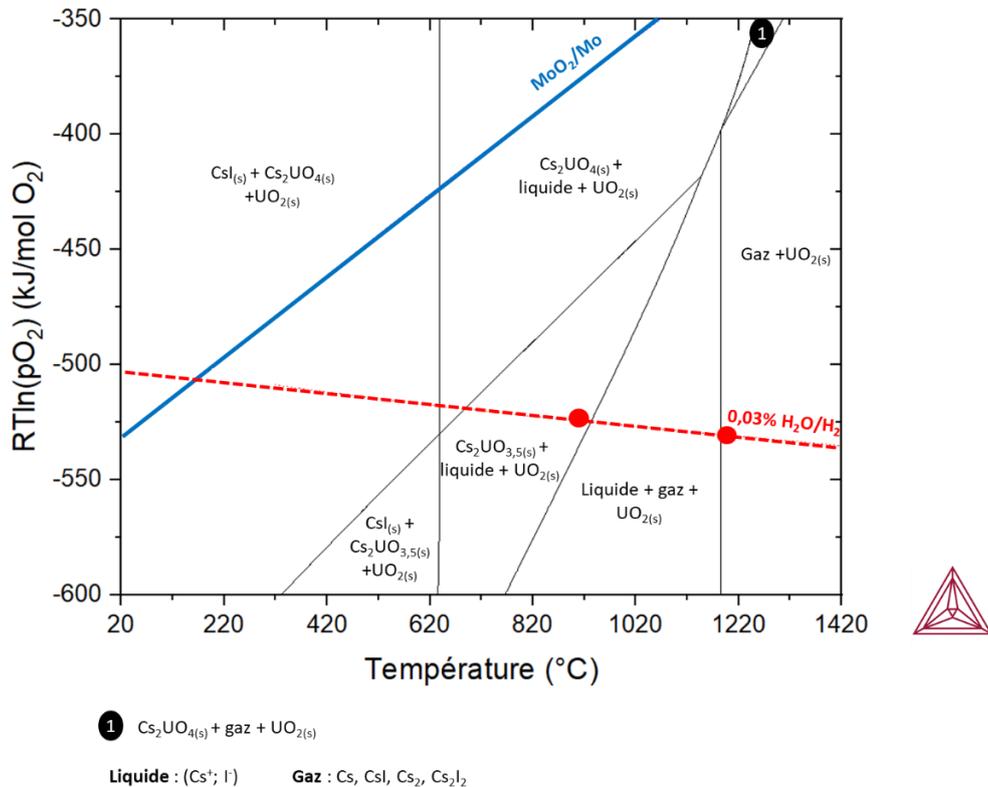


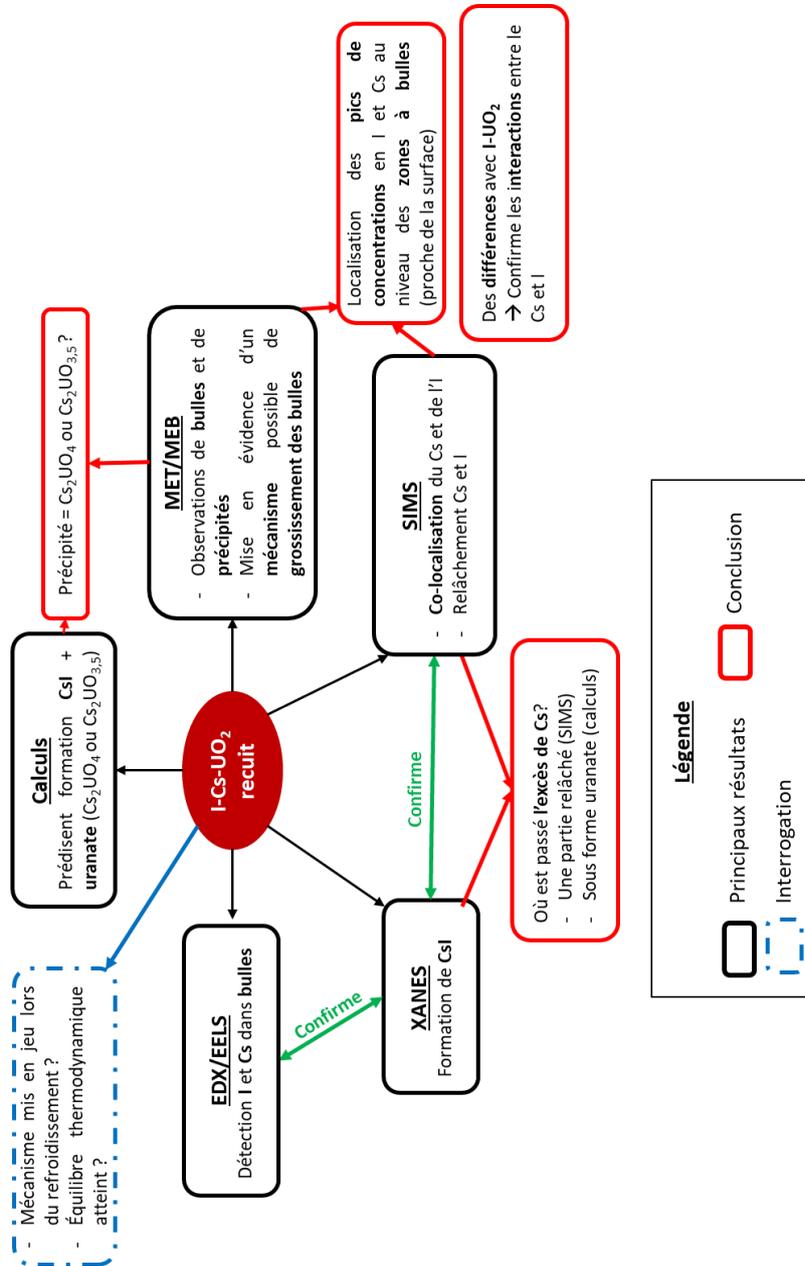
Figure 133 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-O pour des concentrations HC avec le logiciel Thermo-Calc associées à la TAF-ID. Nos conditions expérimentales de traitement thermique sont désignées par des points rouges.

Comme dans le chapitre 3, ces résultats montrent la très grande sensibilité des systèmes étudiés aux conditions de traitements thermiques, à savoir T et $p\text{O}_2$, ce qui se traduit par une évolution plus ou moins contrôlée des microstructures et de la spéciation des éléments implantés lors des essais. Un soin particulier devra donc être apporté aux conditions de traitement thermique appliqué pour s'assurer :

- que l'équilibre thermodynamique est effectivement atteint lors du recuit (durée de recuit plus long) ;
- de limiter l'évolution du système au refroidissement (vitesse de refroidissement très rapide ou trempe).

5. Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

➤ Dans point de vue général :



➤ Dans point de vue spécifique à la spéciation des éléments I, Cs et Te :

Espèce	Condition de traitement thermique	Certitude	Calculs thermodynamiques
CsI	-4 heures à 900°C avec $pO_2 = 7.10^{-24}$ atm -1 heures à 1200°C avec une $pO_2 = 2.10^{-19}$ atm	Confirmé par les spectres XANES du seuil L_3 de l'I et ceux du seuil L_3 du Cs En T → $CsI_{(g)}$ A $T_{analyse}^8$ → $CsI_{(s)}$	Prédit par les calculs avec les BDD SGP et TAF-ID
Cs₂UOx (avec x=3,5 ou 4)	-4 heures à 900°C avec $pO_2 = 7.10^{-24}$ atm -1 heures à 1200°C avec une $pO_2 = 2.10^{-19}$ atm	Probable : Certaines ressemblances des spectres XANES au seuil L_3 du Cs avec celui simulé de Cs_2UO_4 (à confirmer) En T et à $T_{analyse}^8$ → $Cs_2UO_{4(s)}$	Prédit par les calculs avec les BDD SGP et TAF-ID
Cs et/ou Cs₂	-4 heures à 900°C avec $pO_2 = 7.10^{-24}$ atm -1 heures à 1200°C avec une $pO_2 = 2.10^{-19}$ atm	Probable : Certaines ressemblances des spectres XANES au seuil L_3 du Cs à celui simulé de Cs métal (à confirmer) En T → $Cs_{(g)}$ et/ou $Cs_{2(g)}$ A $T_{analyse}^8$ → $Cs_{(s)}$	Prédit par les calculs avec les BDD SGP et TAF-ID

⁸ $T_{analyse}$: température à laquelle les analyse ont été réalisée c'est-à-dire à température ambiante

Chapitre 5 : Etude du système U-I-Cs-Te-O

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à un système plus complexe : le système U-I-Cs-Te-O. Des pastilles d'UO₂ ont été implantées consécutivement en I, Cs et Te à différentes fluences, puis soumises (ou non) à différents traitements thermiques à différentes températures et pressions partielles d'oxygène. Nous qualifierons de « tri-implantés » ces échantillons I-Cs-Te-UO₂. Les échantillons non traités thermiquement seront nommés TQI (tel qu'implantés) par souci de simplification. Deux types d'échantillons ont été étudiés : ceux avec de « fortes » concentrations ([Cs]=2,5 at.%, [I]=0,5 at.%, [Te]=0,5 at.%) notés HC et ceux de concentrations représentatives d'un taux de combustion de 65 GWj/tU ([Cs]=0,26 at.%, [I]=0,02 at.%, [Te]=0,046 at.%) notés FC.

Différents traitements thermiques ont été réalisés sur les échantillons avec des paliers :

- de 3 heures à 500°C avec $p_{O_2}=2.10^{-29}$ atm (pour les deux types de concentrations) ;
- de 7 heures à 700°C avec $p_{O_2}= 2.10^{-23}$ atm (pour les deux types de concentrations) ;
- de 1 heure à 1000°C avec $p_{O_2}= 4.10^{-19}$ atm (seulement pour FC) ;
- de 2 heures à 1100°C avec $p_{O_2}= 2.10^{-17}$ atm (seulement pour HC).

Les p_{O_2} utilisées pour ces traitements thermiques sont plus oxydantes que celles utilisées pour les échantillons mono et co-implantés. En effet, l'utilisation d'un Gen'Air et d'un Jok'Air permet un meilleur contrôle de la p_{O_2} mais ne permet pas de maintenir des atmosphères aussi réductrices que le mélange gazeux (H₂/H₂O) utilisé dans le cas des échantillons mono- et co-implantés.

Nous avons mené une étude selon une méthodologie similaire à celle des chapitres 3 et 4. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution microstructurale des échantillons avec la température puis nous avons étudié le comportement chimique de l'I, du Cs et du Te dans UO₂. Ces résultats ont par la suite été comparés aux prévisions thermodynamiques.

Les conditions de traitements thermiques (T, p_{O_2}) mises en œuvre ont été déterminées au préalable à l'aide de calculs thermodynamiques de dimensionnement, présentés dans la partie 1

Sommaire du chapitre

1. Calculs thermodynamiques préliminaires	165
2. Caractérisation microstructurale.....	167
2.1. Caractérisation par MEB	167
2.2. Caractérisation par MET	168
3. Caractérisation chimique	172
3.1. Caractérisation par SIMS	172
3.1.1. Evolution des profils de concentration de l'iode	172
3.1.2. Evolution des profils de concentration du césium.....	173
3.1.3. Evolution des profils de concentration du tellure	175
3.1.4. Comparaison des profils de concentration de l'iode, du césium et du tellure	177
3.2. Caractérisation par XAS	178
3.2.1. Seuil L ₃ de l'iode.....	179
3.2.2. Seuil L ₃ du césium	179
3.2.3. Bilan	180
3.3. Analyse par EDX	180
3.4. Analyse par EELS	182
4. Discussion.....	185
5. Ce qu'il faut retenir de ce chapitre.....	192

1. Calculs thermodynamiques préliminaires

Les calculs ont été menés avec les deux bases de données : SGPS v13.1 et TAF-ID v11. Les diagrammes de prédominance calculés pour les échantillons HC en Cs, I et Te sont présentés en Figure 134 et Figure 135 (a). Pour les calculs menés avec la base SGPS, les diagrammes de prédominance calculés pour les concentrations HC et FC sont quasiment identiques. Cependant, dans le cas des calculs menés avec la TAF-ID, le diagramme de prédominance FC est sensiblement différent pour des températures comprises entre 600°C et 700°C (Figure 135 (b)), avec l'absence de formation de β -Cs₂Te dans ces conditions de température (alors que cette phase est présente pour l'échantillon HC).

L'élément Mo n'est pas inclus dans ces calculs. Le système tampon (MoO₂/Mo) n'est représenté qu'à titre de repère dans l'échelle de potentiel (le potentiel d'équilibre d'un combustible UO₂ en fonctionnement normal se situe au voisinage du tampon MoO₂/Mo).

Nos conditions expérimentales de traitements thermiques sont désignées par des points rouges. Le traitement thermique à 700°C ayant été réalisé dans le four d'essais mécaniques du laboratoire UO₂, la pO₂ n'a pas pu être suffisamment stabilisée lors du maintien à haute température : la barre d'erreur affichée représente la gamme de pO₂ lors de ce palier⁹. Nous pouvons cependant constater que, malgré une évolution de la pO₂ au cours du traitement thermique, aucun changement de phase n'est prédit par les calculs thermodynamiques.

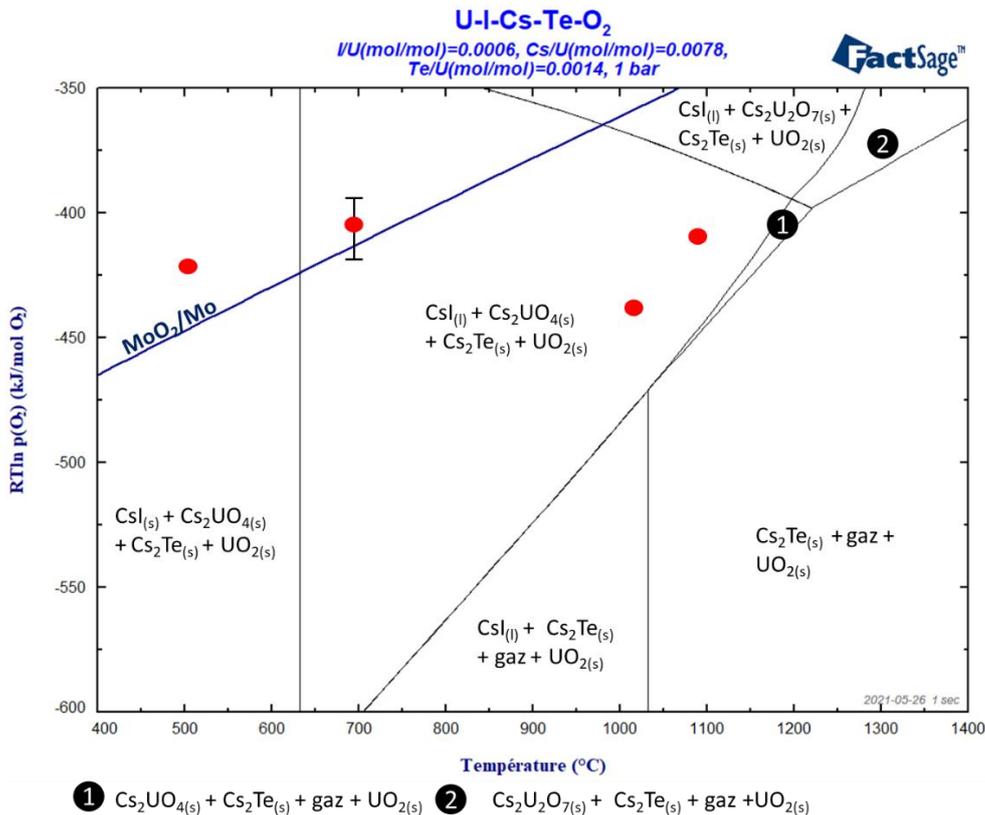


Figure 134 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O₂ pour FC avec le logiciel FACT-SAGE associé à la base de données SGPS¹⁰ - pO₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO₂) de ± 5 kJ/mol O₂

⁹ Les barres d'erreur correspondent à la plage de pO₂ mesurée en entrée par le Gen'Air et en sortie par le Jok'Air. Elles prennent également en compte les incertitudes de mesures.

¹⁰ La limite affichée entre les domaines de stabilité de phases solide et gazeuse correspond à P(Gaz) = 1 bar. Cette limite varie en fonction de P(Gaz) : décalage vers la droite pour P > 1 Bar, décalage à gauche pour P < 1 Bar.

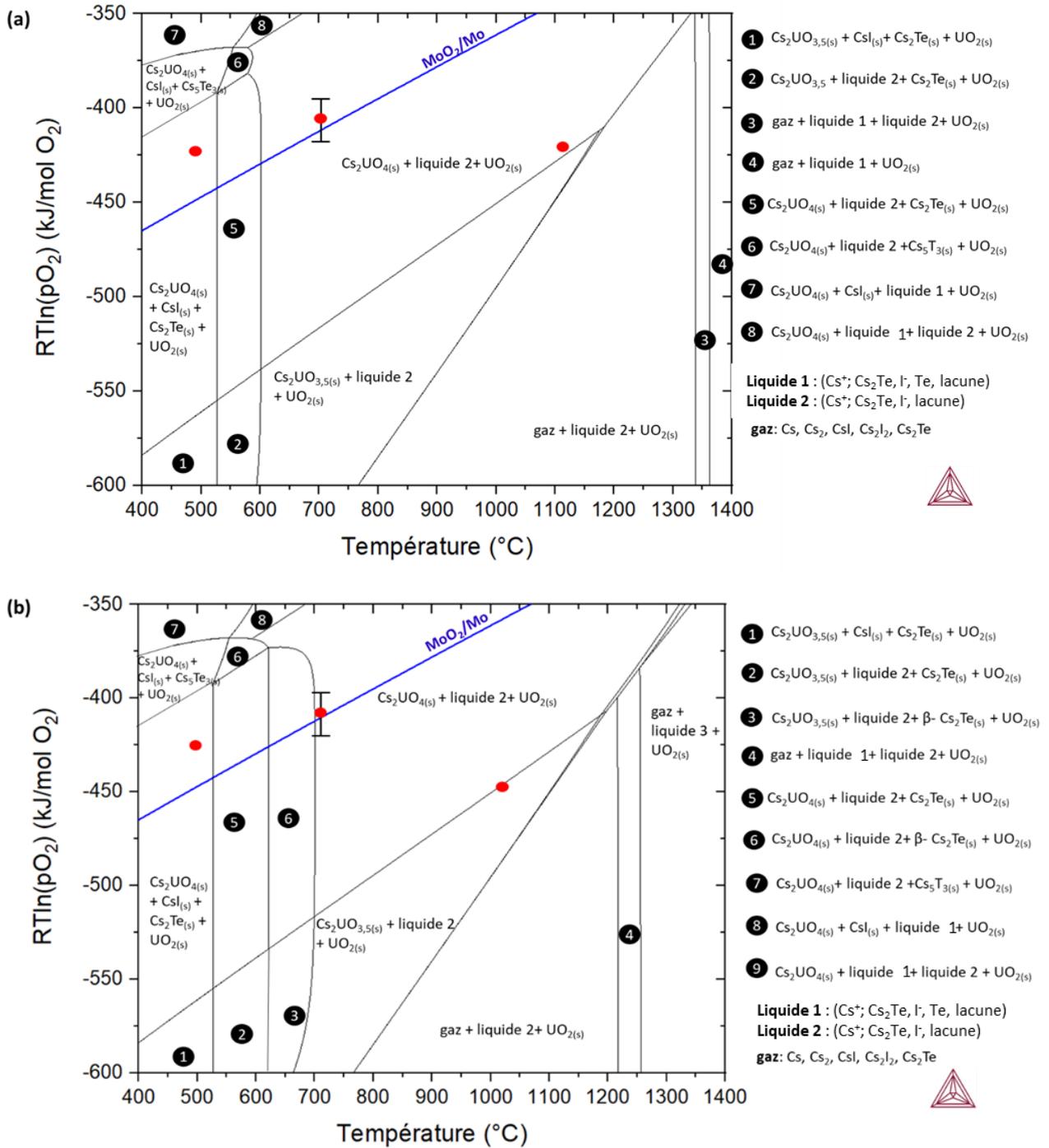


Figure 135 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O₂ pour HC (a) et pour FC (b) avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données TAF-ID v11¹¹ - pO₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO₂) de ± 5 kJ/mol O₂

Les différents composés pouvant se former d'après les calculs en fonction des conditions de traitement thermique sont reportés dans le Tableau 18.

¹¹ La limite affichée entre les domaines de stabilité de phases solide et gazeuse correspond à P(Gaz) = 1 bar. Cette limite varie en fonction de P(Gaz) : décalage vers la droite pour P > 1 Bar, décalage à gauche pour P < 1 Bar.

	3 h à 500°C avec $pO_2=2.10^{-29}$ atm	7 h à 700°C avec $pO_2=2.10^{-23}$ atm	1 h à 1000°C avec $pO_2=4.10^{-19}$ atm	2 h à 1100°C avec $pO_2=2.10^{-17}$ atm
TAF-ID	$Cs_2UO_4 + \beta-Cs_2Te + CsI$	Liquide (Cs^+ ; Cs_2Te , I^- , Te) + Cs_2UO_4	$Cs_2UO_{3,5}$ + liquide (Cs^+ ; Cs_2Te , I^- , lacune)	Cs_2UO_4 + liquide (Cs^+ ; Cs_2Te , I^- , lacune)
SGPS	$CsI_{(s)} + Cs_2UO_{4(s)} + Cs_2Te_{(s)}$	$CsI_{(l)} + Cs_2UO_{4(s)} + Cs_2Te_{(s)}$	$CsI_{(l)} + Cs_2UO_{4(s)} + Cs_2Te_{(s)}$	$CsI_{(l)} + Cs_2UO_{4(s)} + Cs_2Te_{(s)}$

Tableau 18 Tableau récapitulatif des différents composés et solutions pouvant se former d'après les calculs FactSage menés avec la base de données SGPS et d'après les calculs Thermo-Calc menés avec la base de données TAF-ID en fonction des conditions de traitement thermique

En conclusion, d'après ces calculs thermochimiques, nous pouvons constater que, quel que soit le traitement thermique considéré, la formation d'un uranate de césium (soit Cs_2UO_4 ou $Cs_2UO_{3,5}$), de Cs_2Te et de CsI est attendue.

2. Caractérisation microstructurale

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de la microstructure avec la température de traitement thermique des échantillons tri-implantés. Dans un premier temps, une analyse de surface par MEB des échantillons a été conduite. Des observations au MET ont été ensuite réalisées sur des lames minces prélevées perpendiculairement à la surface implantée afin d'obtenir une analyse plus fine des évolutions microstructurales dans la zone d'implantation.

2.1. Caractérisation par MEB

L'ensemble des échantillons tri-implantés HC et FC a été étudié par MEB. La Figure 136 présente les images des surfaces des échantillons HC TQI (a) après un recuit de 7 heures à 700°C (b) et après un recuit de 2 heures à 1100°C (c).

Comme dans le cas des échantillons mono et co-implantés, aucune différence avec l'échantillon d' UO_2 de référence (Cf. chap. 2 § 3.1.3.) n'est observée après implantation. Après les traitements thermiques de 3 heures à 500°C et de 7 heures à 700°C, aucune évolution microstructurale n'est mise en évidence aux échelles considérées, que ce soit pour les échantillons faiblement ou fortement concentrés. De même, après le traitement thermique de 1 heure à 1000°C des échantillons représentatifs d'un taux de combustion, aucune différence n'est visible avec la surface de l'échantillon TQI. Cependant, dans le cas de l'échantillon tri-implanté concentré et recuit 2 heures à 1100°C, de petites « taches » plus sombres sont observées. Comme dans le cas de l'échantillon I- UO_2 recuit (Cf. chap.3 §2.1.1.), ces « taches » sont très probablement des bulles visibles sous la surface. L'absence de cavités ouvertes visibles en surface indique l'absence d'un relâchement gazeux important au cours du traitement thermique.

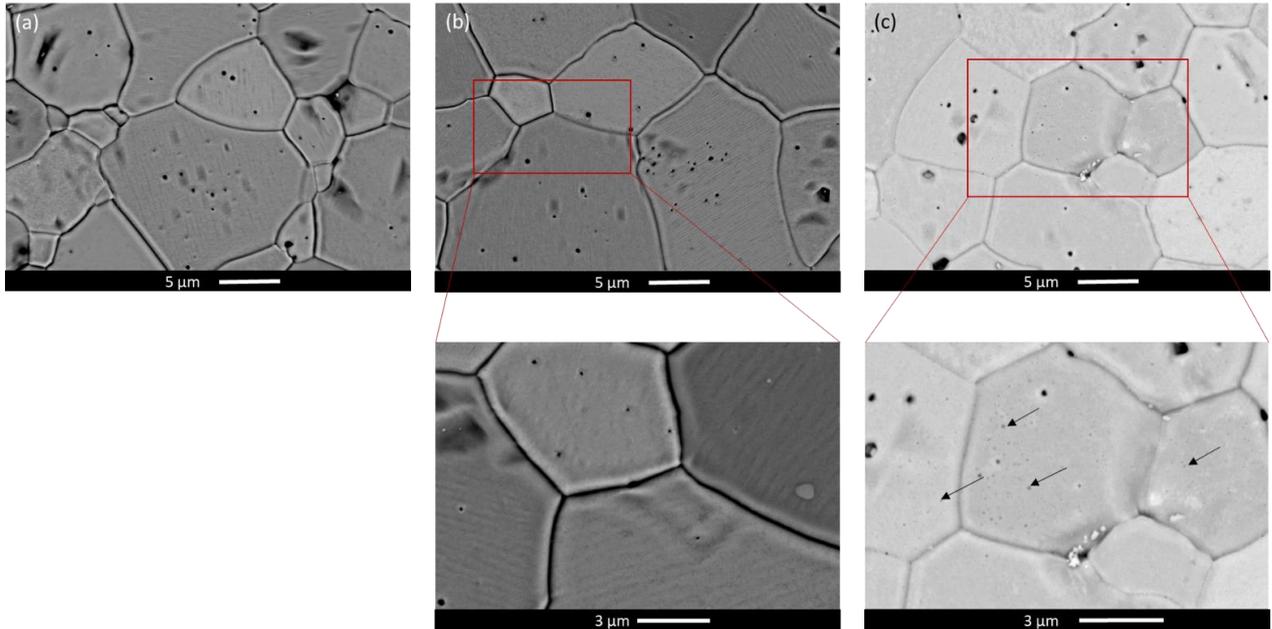


Figure 136 Images MEB de la surface des échantillons I-Cs-Te-UO₂ HC TQI (a), après un recuit de 7 heures à 700°C (b) et après un recuit de 2 heures à 1100°C (c). Les flèches noires indiquent les bulles.

En conclusion, les observations effectuées au MEB indiquent l'absence d'évolution significative de la microstructure jusqu'à 700°C. Pour une température de recuit de 1100°C, des bulles sont détectées sous la surface.

2.2. Caractérisation par MET

L'analyse par MET a été effectuée sur les échantillons I-Cs-Te-UO₂ HC TQI, et après recuits de 3 heures à 500°C, de 7 heures à 700°C et de 2 heures à 1100°C. Les lames minces étudiées ont été prélevées transversalement dans les échantillons par FIB (Cf. chap.2 § 3.2.2.3.). Les Figure 137, Figure 138 et Figure 139 montrent l'évolution de la microstructure de ces échantillons en fonction des conditions de traitements thermiques.

• TQI

L'échantillon TQI présente une zone riche en défauts (enchevêtrement de lignes et de boucles de dislocations) entre 150 et 400 nm de profondeur (Figure 137). Nous n'observons pas de ligne de dislocations. La préparation par FIB induit l'apparition de nombreuses petites boucles de dislocation (densité selon le vecteur de diffraction $\langle 111 \rangle$ égale à $0,91 \pm 0,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et diamètre moyen de 2,3 nm pour le second protocole), mais pas de ligne de dislocation ni de boucles d'une taille supérieure à 5 nm. Les défauts observés dans cet échantillon sont donc majoritairement dus au processus d'implantation des ions iode, césium et tellure dans l'UO₂. Des objets lacunaires sub-nanométriques (densité : $3,5 \pm 0,3 \cdot 10^{23} \text{ bulles/m}^3$, diamètre moyen : $0,41 \pm 0,20 \text{ nm}$) sont présents : leurs tailles et leur densité sont proches de celles des défauts produits par FIB.

• Traitement thermique à 500°C

Après le traitement thermique de 3 heures à 500°C (Figure 138 (a)), nous pouvons remarquer peu de différences avec l'échantillon tri-implanté TQI. En effet, une zone de défauts entre 150 et 400 nm est toujours visible. Nous constatons la présence de quelques lignes de dislocation entre 10 et 150 nm de profondeur. Des objets lacunaires sub-nanométriques (densité : $9 \pm 2 \cdot 10^{23} \text{ bulles/m}^3$, diamètre

moyen : $0,34 \pm 0,12$ nm) sont présents, leur taille et leur densité sont proches de celles des défauts produits par FIB. Nous pouvons également noter la présence de bulles/cavités nanométriques à la surface (entre 0 et 15 nm de profondeur) et en fin de zone d'implantation (entre 350 et 400 nm de profondeur).

- **Traitement thermique à 700°C**

Après le traitement thermique de 7 heures à 700°C (Figure 138 (b)), nous pouvons constater quelques différences avec l'échantillon tri-implanté TQI et l'échantillon recuit à 500°C. En effet, en comparant avec les dislocations observées dans les échantillons TQI et recuit à 500°C (ayant des épaisseurs similaires), nous pouvons remarquer que la densité de ligne de dislocation a augmenté. Des objets lacunaires sub-nanométriques (densité : $9,7 \pm 1,6 \cdot 10^{23}$ bulles/m³, diamètre moyen : $0,36 \pm 0,12$ nm) sont présents : leurs tailles et leur densité sont proches de celles des défauts produits par FIB. Nous pouvons également noter la présence de bulles/cavités nanométriques à la surface (entre 0 et 15 nm de profondeur) et en fin de zone d'implantation (entre 350 et 400 nm de profondeur).

- **Traitement thermique à 1100°C**

Après un traitement thermique à 1100°C pendant 2 heures (Figure 139), nous pouvons constater la présence de :

- précipités : entre 20 et 350 nm de profondeur avec une densité de $6 \pm 3 \cdot 10^{21}$ précipités/m³ et des diamètres compris entre 5 et 10 nm (diamètre moyen : 7 ± 2 nm) ;
- bulles/cavités :
 - nanométriques (~ 1 nm) : à proximité de la surface (0 – 15 nm de profondeur) et en fin de zone d'implantation (350 – 400 nm de profondeur) (Cf. chap.3 § 2.2.1.) ;
 - de grandes tailles : entre 15 et 350 nm de profondeur avec une densité de $1,3 \pm 0,3 \cdot 10^{22}$ bulles/m³ et des diamètres compris entre 5 et 60 nm (diamètre moyen : 20 ± 8 nm). Il est à noter que certaines sont ancrées sur des lignes de dislocations. Par ailleurs, des bulles ayant des contrastes « atypiques » avec différentes nuances de gris sont observables et peuvent s'expliquer par la superposition de plusieurs bulles dans l'épaisseur, comme observé lors de l'analyse MET *in situ* de l'échantillon I-Cs-UO₂ (Cf. chap.4 § 2.2.2.) ou par la présence d'un dépôt sur leurs parois internes ;
- dislocations : entre 50 et 300 nm quelques lignes de dislocations et entre 300 et 400 nm quelques boucles. En comparant avec les boucles observées dans l'échantillon TQI (ayant une épaisseur similaire), nous pouvons remarquer que les boucles ont grossi et leur densité a diminué (non quantifiée dans cette étude). Ces dislocations correspondent aux défauts d'implantation restants après traitement thermique.

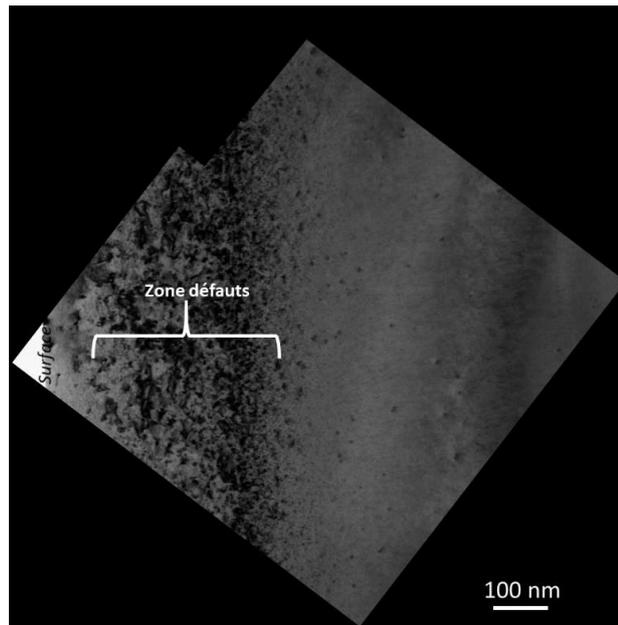


Figure 137 Image MET de l'échantillon I-Cs-Te-UO₂ HC TQI (vecteur de diffraction selon $\langle 111 \rangle$)

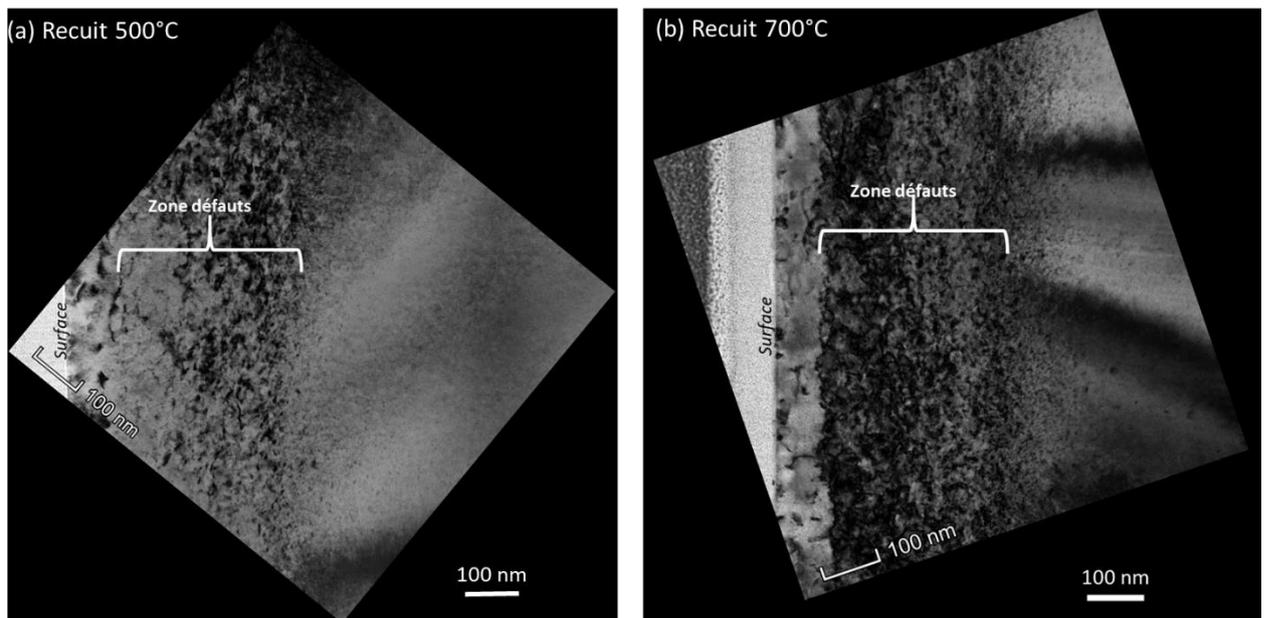
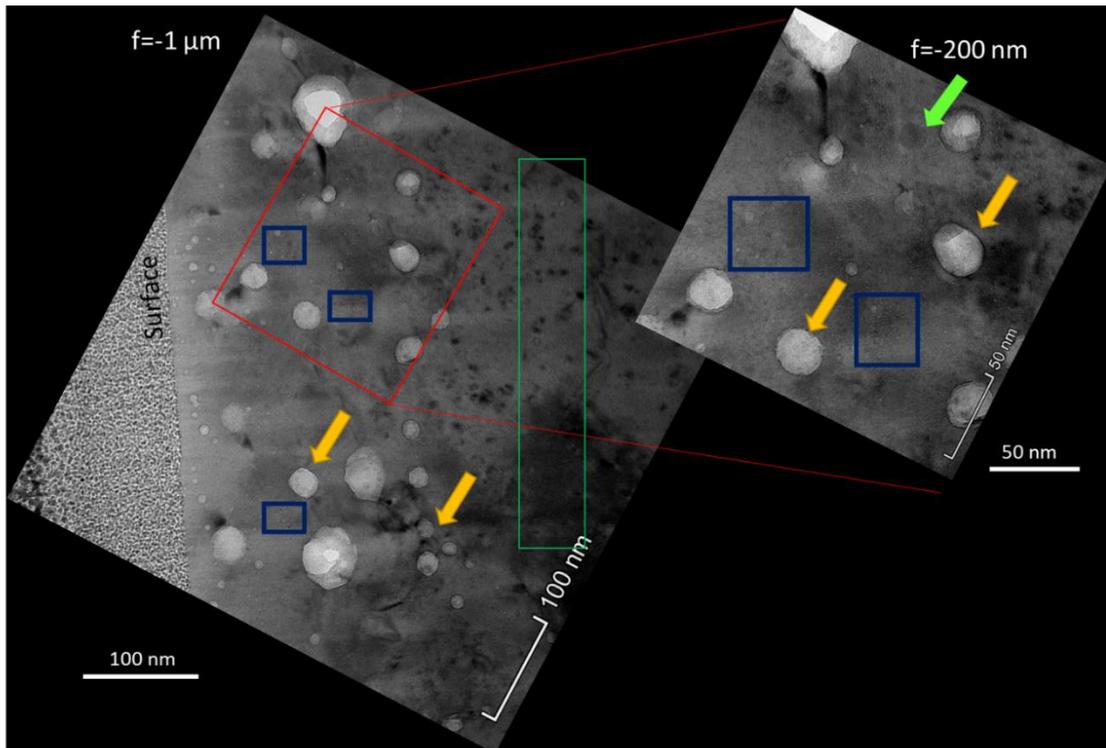


Figure 138 Images MET de l'échantillon I-Cs-Te-UO₂ HC recuit 3 heures à 500°C (a) et recuit 7 heures à 700°C (b) (vecteur de diffraction selon $\langle 111 \rangle$)



Légende:

-  Amas de petites bulles (~ 1 nm)
-  Bulles (10-60 nm)
-  Précipités (5-10 nm)
-  Bulles/cavités nanométrique (~ 1 nm)

Figure 139 Images MET de l'échantillon I-Cs-Te-UO₂ HC recuit 2 heures à 1100°C (f désigne la focalisation)

En résumé, cette étude a permis de caractériser l'évolution de la microstructure des échantillons tri-implantés avec la température :

- pour toutes les températures de recuit, des bulles/cavités nanométriques sont visibles en surface et entre 350 et 400 nm de profondeur ;
- pour des températures de recuit jusqu'à 700°C, il y a peu d'évolution de la microstructure. Les températures et/ou la durée des recuits ne sont a priori pas suffisantes pour permettre aux éléments de diffuser et interagir chimiquement entre eux, ou la thermodynamique du système est telle que rien ne se produit ;
- pour le recuit à 1100°C, des similitudes sont visibles avec les échantillons I-Cs-UO₂ recuits (en particulier celui à 900°C) : des précipités, des amas de bulles nanométriques, des bulles de grosses tailles sont visibles. Cependant, dans le cas de l'échantillon tri-implanté, la zone contenant des bulles est plus étendue.

3. Caractérisation chimique

Dans cette partie, nous étudions l'évolution des profils de concentrations de l'I, du Cs et du Te par SIMS puis nous tentons de déterminer les formes chimiques de ces éléments dans UO₂ en fonction du traitement thermique subi. Comme pour les systèmes précédents, plusieurs techniques expérimentales ont été mises en œuvre : XAS, EDX et EELS.

3.1. Caractérisation par SIMS

3.1.1. Evolution des profils de concentration de l'iode

- **Comparaison du profil TQI avec les calculs SRIM**

Les profils de concentration de l'I issus d'un échantillon TQI sont présentés sur la Figure 140. Ces profils, provenant de l'analyse SIMS de trois cratères différents, sont comparés à celui calculé par SRIM.

Nous constatons plusieurs différences significatives entre les profils de concentration de l'iode dans l'échantillon TQI et le profil calculé par SRIM. En effet, les profils expérimentaux montrent la présence d'un épaulement vers 20 nm, suivi d'un maximum de concentration vers 110 nm (contre 141 nm pour SRIM). Le décalage de la Rp observé pour cet échantillon est donc plus important que pour les échantillons I-UO₂ et I-Cs-UO₂. De plus, une concentration plus faible à la Rp et un étalement du profil sont observés. Ces différences peuvent être dues au fait que le matériau étudié est polycristallin et, par conséquent, les vitesses d'abrasions des grains sont différentes (comme expliqué dans le chapitre 3).

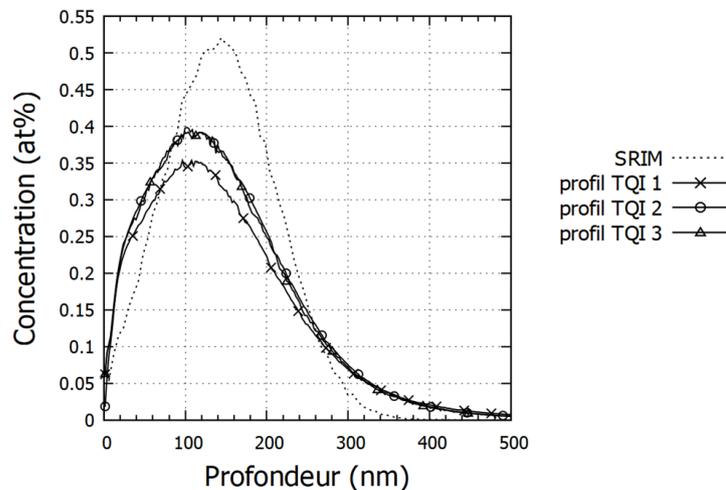


Figure 140 Comparaison des profils de concentration de l'I sur un échantillon HC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM de l'I dans UO₂ (incertitude relative sur la profondeur : 15 % ; incertitude relative sur la concentration : 18 %) - $Concentration\ X(at.\%) = \frac{nx}{(nu+no)} = \frac{nx}{(3*nu)}$

- **Evolution des profils avec la température**

Les échantillons traités thermiquement pendant 3 heures à 500°C et 2 heures à 1100°C ont été analysés. Les profils de concentration de l'I sont présentés sur la Figure 141.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que, pour chaque condition, les profils de concentration ont des intensités différentes entre eux. Ce phénomène peut être dû au fait que le matériau étudié est polycristallin. Comme expliqué dans le chapitre 3 pour les échantillon mono-implantés, les grains orientés ayant une direction favorable par rapport au faisceau d'ions incident s'abrasent plus vite que

les grains voisins possédant des orientations différentes. Le signal résultant est alors la somme de la contribution de chacun des grains, abrasés à différentes vitesses. Nous le constatons également pour les profils du césium et du tellure pour ces échantillons.

Les profils de l'I de l'échantillon recuit à 500°C sont semblables à ceux de l'échantillon TQI, avec un épaulement vers 20 nm et une Rp vers 110 nm. La différence d'intensité entre les profils de l'échantillon TQI et de l'échantillon recuit à 500°C n'est pas significative (dans le domaine d'incertitude). Cette observation montre qu'il n'y a pas eu de migration de l'iode à cette température. Après le recuit à 1100°C, nous constatons une évolution du profil de concentration. En effet, un deuxième maximum de concentration, plus faible que le premier, apparaît à proximité de la surface, vers 20 - 30 nm de profondeur. Le maximum global de concentration reste, lui, à la même profondeur que dans l'échantillon TQI et celui recuit à 500°C. Ces résultats montrent une légère migration vers la surface après le recuit à 1100°C et une absence de diffusion dans la profondeur, au-delà de la zone implantée.

Contrairement aux échantillons mono et co-implantés, les profils TQI et recuits ont des aires similaires, par conséquent, il n'y a pas de relâchement significatif d'iode au cours des traitements thermiques.

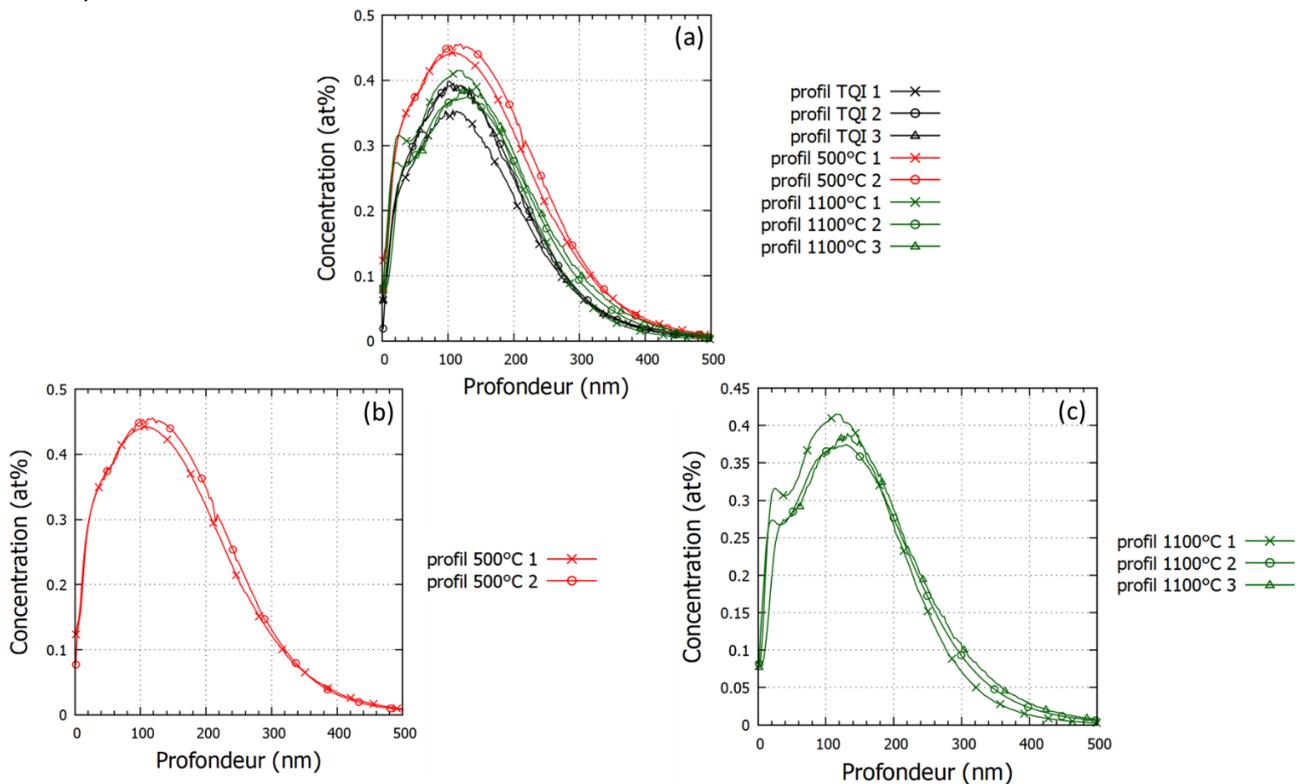


Figure 141 Comparaison des profils de concentration de l'iode (a) des échantillons IC : TQI (a), recuit 3 heures à 500°C (b) et recuit 2 heures à 1100°C (c) (incertitude relative sur la profondeur : 15 % ; incertitude relative sur la concentration : 18 %) - $Concentration X(at.%) = n_x / (n_u + n_o) = n_x / (3 * n_u)$

3.1.2. Evolution des profils de concentration du césium

- Comparaison du profil TQI avec les calculs SRIM

Les profils de concentration du césium issus d'un échantillon TQI sont présentés en Figure 142. Ces profils, provenant de l'analyse SIMS de trois cratères différents, sont comparés au profil calculé par SRIM.

Tout d'abord, nous pouvons constater que les profils du Cs de l'échantillon TQI sont globalement cohérents et en bon accord avec le profil calculé par SRIM, avec une distribution semi-gaussienne. Nous observons toutefois un léger décalage de la R_p expérimentale entre 110 et 120 nm par rapport à la R_p du profil SRIM qui est à 143 nm. Nous pouvons constater que ces valeurs de R_p sont similaires à celles du mono et co-implantés TQI. Un léger étalement des profils est visible. Encore une fois, cet étalement est certainement dû à des vitesses de pulvérisation de grains différentes.

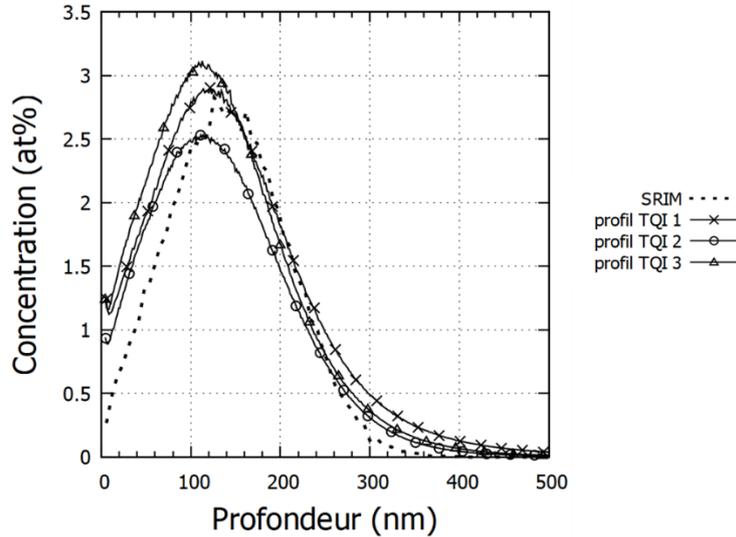


Figure 142 Comparaison des profils de concentration du Cs sur un échantillon HC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM du Cs dans UO_2 (incertitude relative sur la profondeur : 22 % ; incertitude relative sur la concentration : 24 %) - Concentration $X(at.%) = n_x/(n_u+n_o) = n_x/(3 \cdot n_u)$

- Evolution des profils avec la température

Pour étudier l'effet de la température, les échantillons traités thermiquement pendant 3 heures à 500°C et 2 heures à 1100°C ont été analysés. Les profils de concentration du Cs sont présentés sur la Figure 143.

Tout d'abord, en remarque préliminaire, il est à noter que la méthode des RSF (Cf. chap2. § 3.3.4.) est adaptée lorsque les espèces suivies sont présentes à des concentrations inférieures à 1 at.% [Williams, 1985]. Au-dessus de cette valeur, la relation linéaire entre intensité et concentration n'est plus assurée. Dans le cas du Cs, les concentrations étudiées ici sont très au-dessus de cette limite. Par conséquent, les valeurs absolues de concentrations doivent être considérées avec prudence, mais cette méthode nous permet tout de même d'avoir une première approche des phénomènes en jeu.

Comme pour les profils de l'iode, nous remarquons que, les profils de l'échantillon recuit à 500°C sont similaires aux profils de l'échantillon TQI. Les différences d'intensités ne sont pas significatives. Ce résultat montre qu'il n'y a pas eu de migration du césium à cette température. Après le recuit à 1100°C, une évolution des profils de concentration est observable, avec notamment l'apparition d'un léger épaulement à proximité de la surface, vers 20 - 30 nm de profondeur. Sur les profils 1 et 2, un autre épaulement est également visible entre 160 et 180 nm. Ces profils mettent donc en évidence une légère mobilité du césium au cours du recuit à 1100°C, mais une absence de diffusion dans la profondeur de l'échantillon.

Les aires sous les profils de concentration des échantillons TQI et recuits sont globalement égales (aux incertitudes près). Ces observations indiquent qu'il n'y a pas eu de relâchement significatif de césium au cours des traitements thermiques.

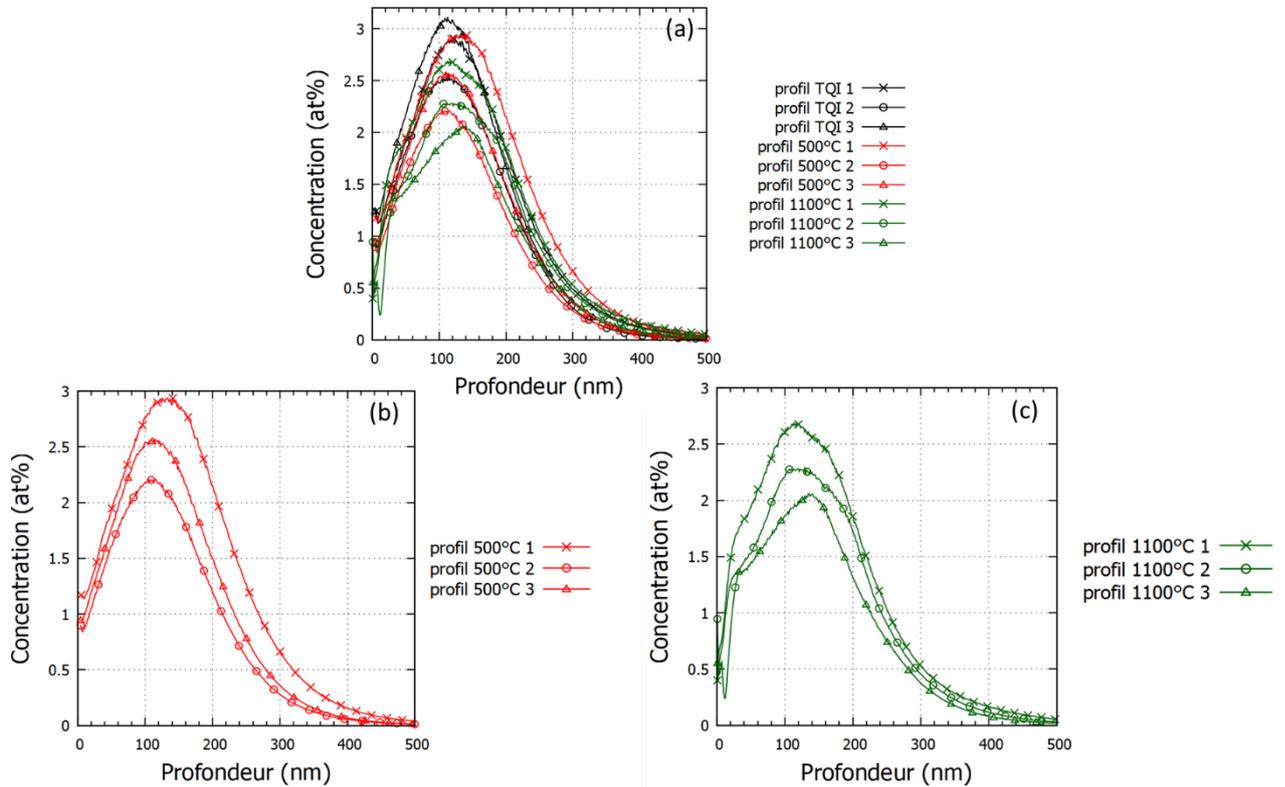


Figure 143 Comparaison des profils de concentration du Cs des échantillons HC : TQI (a), recuit 3 heures à 500°C (b) et recuit 2 heures à 1100°C (c) (incertitude relative sur la profondeur : 22 % ; incertitude relative sur la concentration : 24 %) - $Concentration X(at.%) = n_x/(n_u+n_o) = n_x/(3 \cdot n_u)$

3.1.3. Evolution des profils de concentration du tellure

- Comparaison du profil TQI avec les calculs SRIM

Les profils de concentration du tellure issus d'un échantillon TQI sont présentés en Figure 144. Ces profils, provenant de l'analyse SIMS de trois cratères différents, sont comparés au profil calculé par SRIM.

Tout d'abord, nous pouvons constater que les profils du tellure de l'échantillon TQI sont globalement cohérents et en bon accord avec celui calculé par SRIM, avec une distribution semi-gaussienne. La R_p mesurée des profils expérimentaux est à 130 nm. Cette valeur est cohérente avec la valeur de 150 nm déterminée par SRIM (elle se situe dans les barres d'erreur). Toutefois, nous observons une concentration plus faible à cette profondeur et un léger étalement des profils. Ces différences sont, encore une fois, certainement dues à des différences de vitesses de pulvérisation des grains selon leur orientation cristallographique (comme expliqué précédemment).

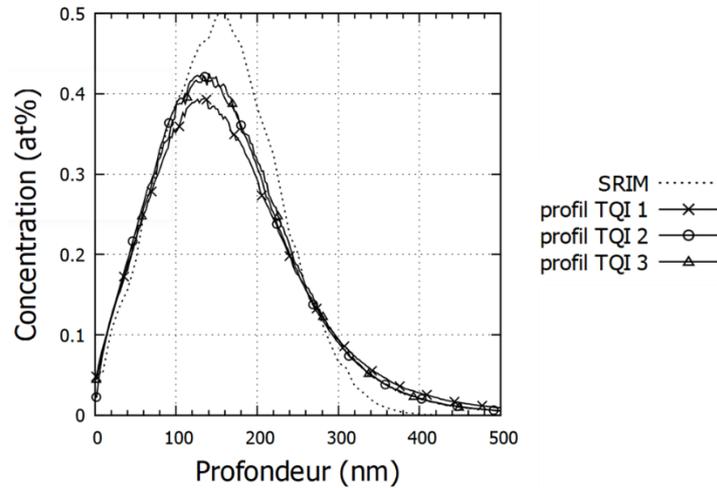


Figure 144 Comparaison des profils de concentration du Te sur un échantillon HC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM du Te dans UO_2 (incertitude relative sur la profondeur : 16 % ; incertitude relative sur la concentration : 19 %) - Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_u+n_o) = n_x/(3 \cdot n_u)$

- Evolution des profils avec la température

Les échantillons traités thermiquement pendant 3 heures à 500°C et 2 heures à 1100°C ont ensuite été analysés. Les profils de concentration du tellure sont présentés sur la Figure 145.

Comme pour les profils de l'iode et du césium, les profils de concentration de l'échantillon recuit à 500°C sont similaires aux profils obtenus sur l'échantillon TQI. Ce résultat montre qu'il n'y a pas eu de migration du tellure à cette température. Les différences d'intensité ne sont pas significatives (dans le domaine d'incertitude, Cf. Figure 145). Cependant, après le recuit à 1100°C, une légère évolution des profils de concentration est mise en évidence, avec l'apparition d'un léger épaulement à proximité de la surface, vers 20-30 nm. Le maximum de concentration reste à la même profondeur que dans l'échantillon TQI et celui recuit à 500°C. Ces profils montrent donc une légère mobilité du Te au cours du recuit à 1100°C, mais une absence de diffusion dans la profondeur.

D'après les calculs d'intégrale, il n'y a pas eu de relâchement significatif de tellure au cours des traitements thermiques, comme pour l'iode et le césium.

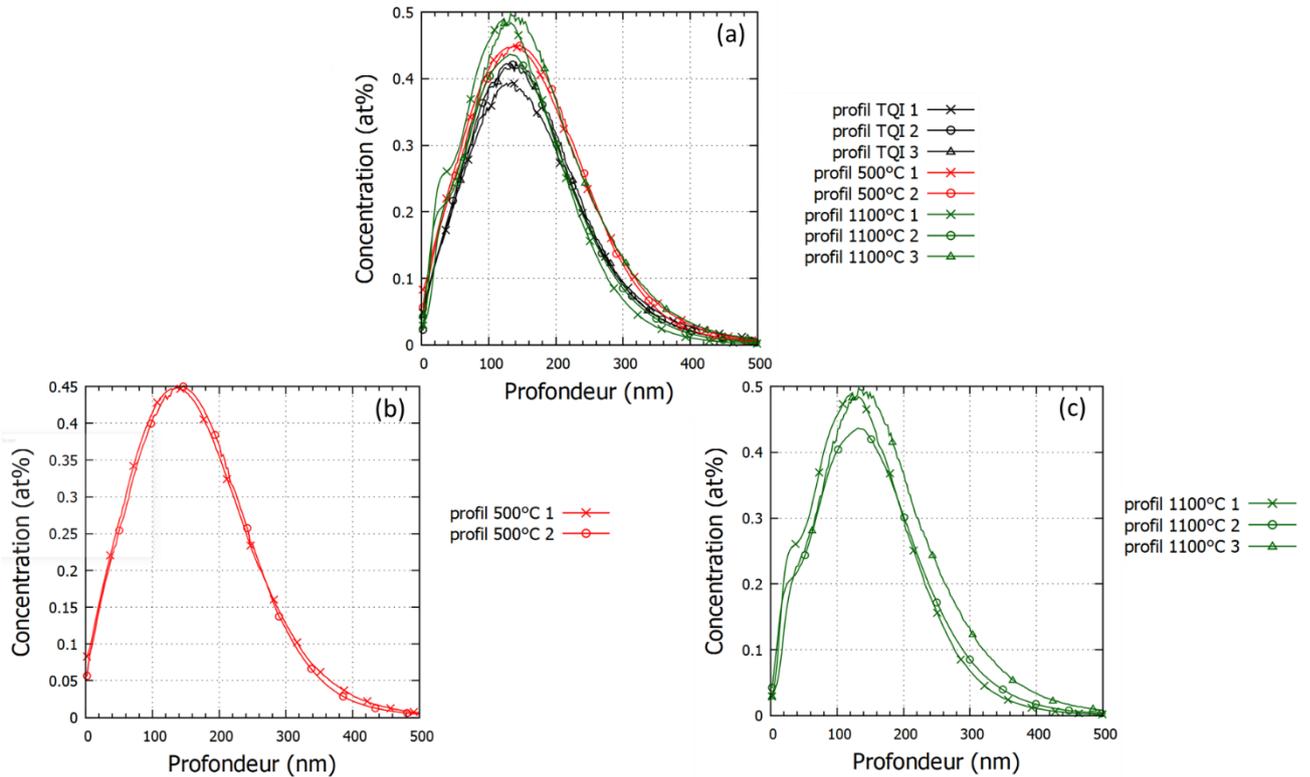


Figure 145 Comparaison des profils de concentration du Te des échantillons HC ; TQI (a), recuit 3 heures à 500°C (b) et recuit 2 heures à 1100°C (c) (incertitude relative sur la profondeur : 16 % ; incertitude relative sur la concentration : 19 %) - Concentration X(at.%) = $n_x/(n_u+n_o) = n_x/(3 \cdot n_u)$

3.1.4. Comparaison des profils de concentration de l'iode, du césium et du tellure

La Figure 146 présente la comparaison des profils de l'iode, du césium et du tellure en fonction des conditions de traitement thermique.

Après le recuit à 500°C, les profils de concentration de l'iode, du césium et du tellure sont semblables aux profils dans l'échantillon TQI. Dans ces conditions, ces éléments n'ont pas diffusé. Après le traitement thermique à 1100°C, nous constatons la présence d'un second maximum de concentration proche de la surface (entre 20 et 30 nm) pour l'I et le Cs et un épaulement pour le Te. Ces observations indiquent que de l'I, du Cs et du Te ont diffusé pour se localiser à la même profondeur : ils ont donc très certainement interagi chimiquement entre eux. Toutefois, les maxima de concentration restent à la même profondeur que dans l'échantillon TQI et celui recuit à 500°C, et ce pour tous les éléments implantés ce qui indique que la diffusion est restée de faible amplitude. En outre, aucun relâchement significatif n'a été mis en évidence au cours des traitements thermiques, que ce soit pour l'I, le Cs ou le Te.

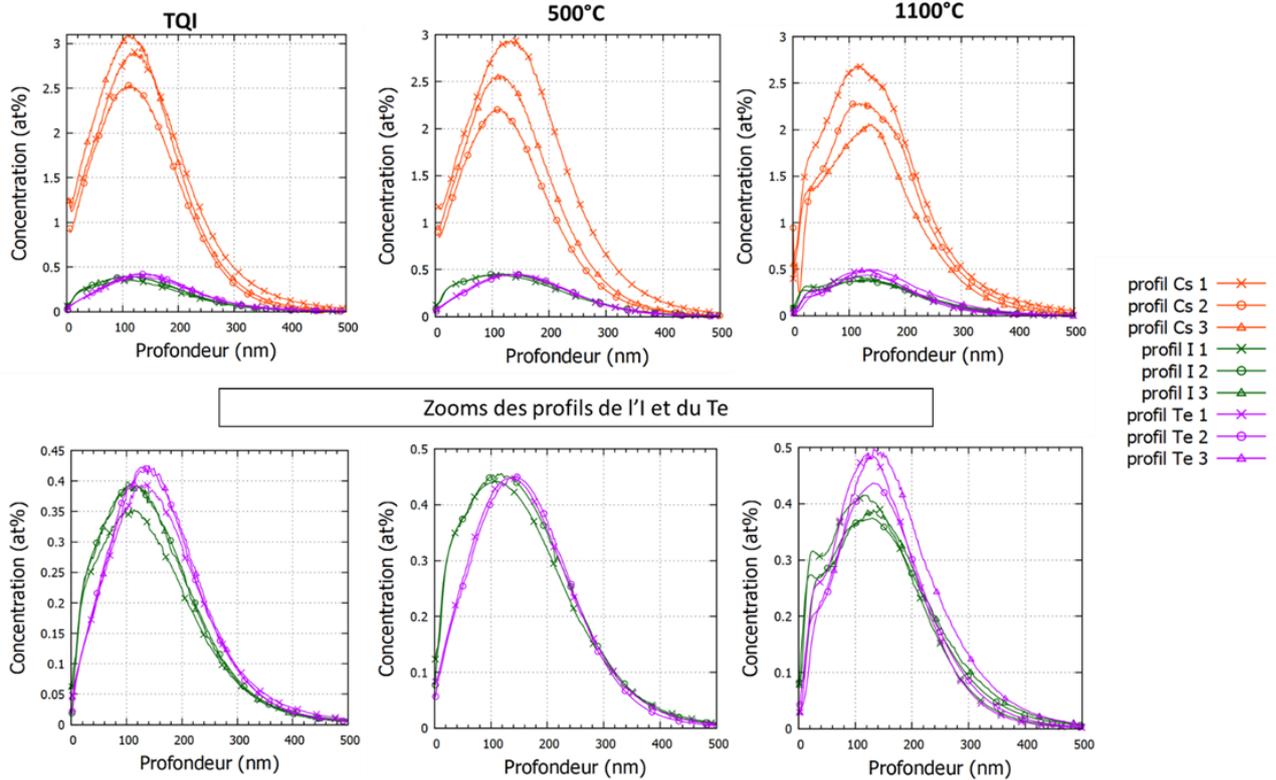


Figure 146 Comparaison des profils de concentration et de l'I, du Cs et du Te des échantillons HC TQI, recuit 3 heures à 500°C et recuit 1 heure à 1100°C - Concentration $X(\text{at.}\%) = \frac{n_x}{(n_u+n_o)} = \frac{n_x}{(3 \cdot n_u)}$

En résumé, l'évolution des profils de concentration de l'iode, du césium et du tellure montre que ces éléments interagissent au cours du traitement thermique à 1100°C. En effet, nous observons à la fois une migration vers la surface de l'iode, du césium et du tellure, ainsi qu'une forte rétention de ces éléments dans la matrice après le recuit à 1100°C, ce qui n'a pas été observé dans le cas des échantillons I-Cs-UO₂ recuits 1 heure à 1200°C. Par contre, après le traitement thermique à 500°C, aucune différence avec l'échantillon TQI n'a été constatée. Il est très probable que cette température et/ou la durée de maintien sont trop faibles pour avoir des évolutions significatives.

3.2. Caractérisation par XAS

L'étude XANES a été menée sur les échantillons I-Cs-Te-UO₂ recuits. Le Tableau 19 récapitule les différentes mesures réalisées par XANES. Seul le spectre au seuil L₃ de l'iode de l'échantillon FC recuit à 1000°C n'a pas été acquis par manque de temps de faisceau sur synchrotron. Les spectres expérimentaux de ces échantillons obtenus aux seuils L₃ du césium et de l'iode sur la ligne MARS de SOLEIL sont comparés à des spectres de composés de références et à des spectres théoriques calculés par le code FDMNES. Très peu de composés iodés purs et stables sont disponibles dans le système I-Cs-Te-U-O pour la mesure de spectres de référence. Comme pour les échantillons mono- et co-implantés, les spectres obtenus ont donc été comparés avec les spectres simulés de l'I incorporé dans UO₂ (défauts de Schottky, lacune d'uranium ou d'oxygène ...), les spectres simulés de TeI, TeI₂, TeI₄, Cs₂UO₄ et Cs₂Te, ainsi qu'avec les spectres expérimentaux de CsI. Les données structurales des composés simulés sont fournies en annexe 2.

Echantillon	Seuil L ₃ de l'iode	Seuil L ₃ du césium
HC recuit 3 h à 500°C	X	X
HC recuit 7 h à 700°C	X	X
HC recuit 2 h à 1100°C	X	X
FC recuit 1 h à 1000°C	Non mesuré	X

Tableau 19 Tableau récapitulatif des seuils mesurés en fonction des échantillons I-Cs-Te-UO₂

3.2.1. Seuil L₃ de l'iode

Les spectres au seuil L₃ de l'I des échantillons tri-implantés et recuits sont présentés en Figure 147. Tout d'abord, nous pouvons constater qu'après le recuit à 500°C, le spectre est similaire au spectre de l'échantillon mono-implanté I TQI. Par conséquent, les conditions de ce traitement thermique (temps trop court et/ou température trop basse) n'ont apparemment pas permis à l'iode de diffuser et de réagir avec les autres espèces présentes. Après les traitements thermiques à 700°C et 1100°C, une évolution des spectres, et par conséquent de la spéciation, est observée. En effet, des pics vers 4560 eV, 4568 eV et 4574 eV apparaissent. Si on les compare aux spectres des références, ces spectres font clairement apparaître la signature de l'iode dans le composé CsI. Cette tendance est plus marquée pour le recuit à 1100°C, ce qui indique que l'iode est en partie sous forme de CsI. Rappelons que les calculs thermodynamiques ne prédisent que la formation de CsI comme composé iodé.

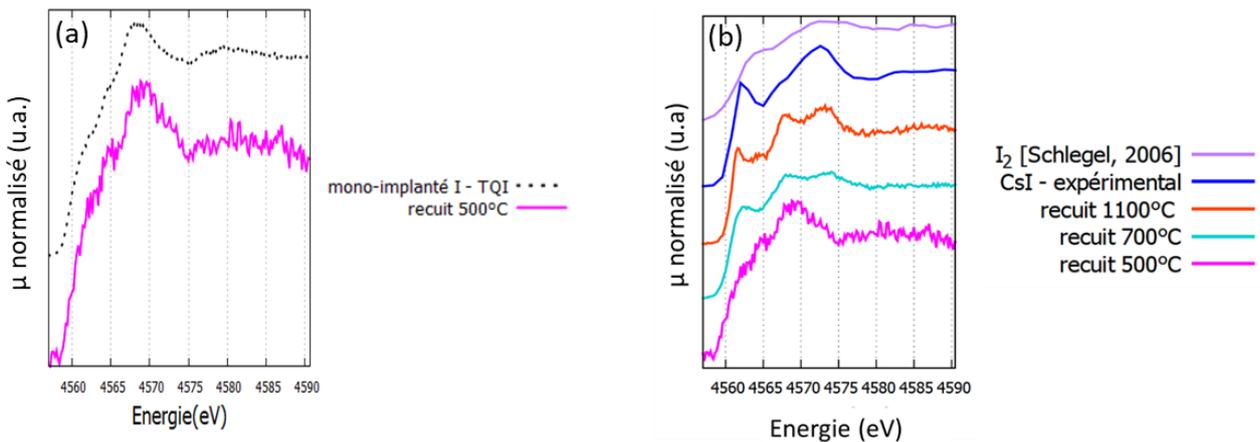


Figure 147 Superposition des spectres au seuil L₃ de l'iode de l'échantillon HC I-Cs-Te-UO₂ recuit 3 heures à 500°C et de l'échantillon HC I-UO₂ TQI (a) / Superposition des spectres au seuil L₃ de l'iode des échantillons I-Cs-Te-UO₂ après traitement thermique, du spectre expérimental de CsI et du spectre expérimental de I₂ [Schlegel, 2006] (b)

3.2.2. Seuil L₃ du césium

Les spectres au seuil L₃ du Cs des échantillons tri-implantés et recuits sont présentés en Figure 148. Un premier constat est que les spectres des échantillons recuits à 500°C, 700°C et 1000°C sont globalement très similaires, mais quelques différences sont toutefois notables. En effet, la raie blanche tend à se décaler vers les basses énergies avec la température du recuit (500°C : 5017 eV ; 700°C : 5016,5 eV ; 1000°C : 5016,3 eV ; 1100°C : 5014,7 eV). Des différences sont également observées vers 5025 eV, 5045 eV et vers 5060 eV. Ces changements traduisent une légère modification dans l'environnement local du Cs. Nous pouvons remarquer que le spectre de l'échantillon recuit à 500°C est très similaire à celui de l'échantillon mono-implanté Cs TQI ce qui est en accord avec les observations faites au seuil de l'I : à 500°C, le césium ne diffuse pas non plus (ou très lentement) et n'évolue pas chimiquement. De manière surprenante, les spectres obtenus après le recuit à 700°C ou 1000°C n'indiquent pas clairement la formation de CsI ni de Cs₂UO₄. Cependant, l'analyse du seuil de l'iode montre la présence de CsI, par conséquent, le Cs est bien en partie sous forme de CsI. D'après

les calculs thermodynamiques, Cs_2UO_4 peut être présent mais en quantités très faibles. Le spectre de l'échantillon recuit à 1100°C présente des différences plus marquées par rapport aux autres spectres. En effet, sa raie blanche est encore plus décalée vers les basses énergies ($5014,7\text{ eV}$) et les bosses vers 5031 eV et 5045 eV sont moins marquées. Ce spectre est très semblable à celui de Cs_2Te simulé. Les combinaisons linéaires de différents spectres tendent à confirmer la présence Cs_2Te (majoritaire) et de CsI . Cette analyse reste cependant qualitative. Il faudrait disposer de références fiables pour aller plus loin dans l'interprétation. Au vu de ces résultats et de ceux du seuil de l'I, nous pouvons conclure qu'un mélange de phases dont Cs_2Te et CsI (en faible quantité) s'est formé au cours de ce traitement thermique. Une autre phase peut également être présente (par exemple Cs_2UO_x).

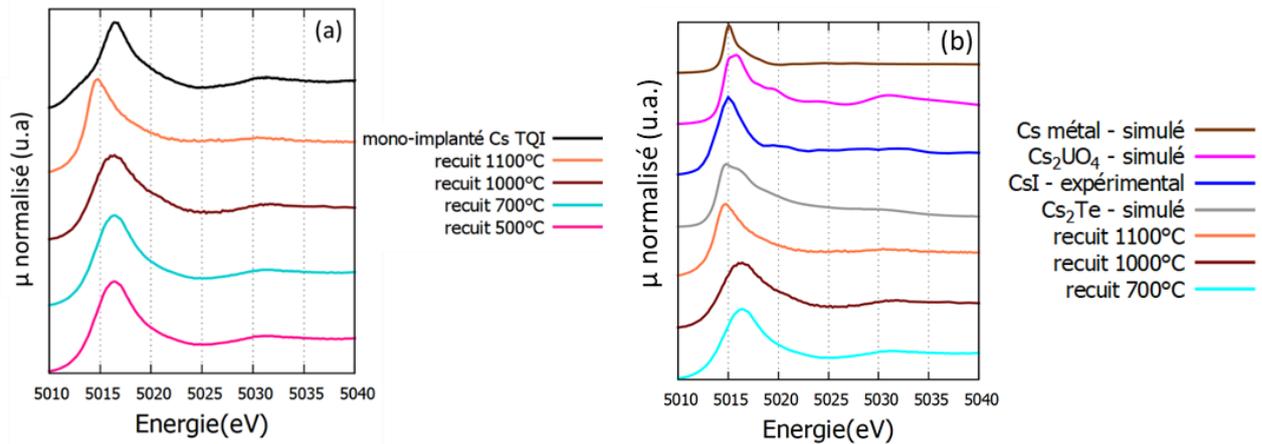


Figure 148 Superposition des spectres au seuil L_3 du césium des échantillons HC I-Cs-Te- UO_2 recuits et de l'échantillon FC recuit 1100°C avec le spectre de l'échantillon HC I- UO_2 TQI (a) et avec le spectre expérimental de CsI et les spectres simulés de Cs_2UO_4 , Cs_2Te et de Cs métal (b).

3.2.3. Bilan

En résumé, d'après ces résultats, le recuit de 3 heures à 500°C n'a pas permis à l'I ni au Cs d'interagir en raison d'une température trop basse et/ou d'une durée de maintien trop faible. Des évolutions notables des spéciations de l'iode et du césium sont mises en évidence à partir de 700°C . Il y a alors formation de CsI (en faible quantité). De plus, le spectre de l'échantillon recuit à 1100°C montre la présence très probable de Cs_2Te . Des mesures au seuil L_3 du Te en haute résolution seront nécessaires pour pouvoir conclure sans ambiguïté sur la formation de Cs_2Te . Ces expériences n'ont pu être mises en œuvre par faute de temps de faisceau disponible.

3.3. Analyse par EDX

L'analyse EDX a été menée au MET sur les échantillons tri-implantés HC TQI recuits à 500°C (3 heures), à 700°C (7 heures) et à 1100°C (2 heures). Comme discuté dans le chapitre 2, des raies de l'U sont manquantes dans le logiciel Velox®, ce qui ne permet pas un ajustement quantitatif correct des concentrations en Cs, I et Te. Dans cette partie, les cartographies de l'iode ne sont pas montrées. En effet, les raies $L\alpha$ et $L\beta_1$ de l'I sont très proches à la fois de raies de l'U, de la raie $L\beta_1$ du Te et de la raie $L\alpha$ du Cs, ce qui ne permet pas une identification claire de l'I. Pour l'échantillon TQI, la concentration en iode semble plus importante entre 100 et 200 nm. Ces résultats sont présentés en annexe 4. Les résultats SIMS corroborent cette répartition. Les cartographies élémentaires de ces échantillons recuits sont présentées en Figure 149 et en Figure 150.

La Figure 149 montre une zone intense en Cs entre 50 et 200 nm de profondeur pour les échantillons recuits à 500°C et 700°C . Cette zone correspond à la zone d'implantation en Cs. La

diffusion du Cs n'est pas visible à cette échelle pour les recuits à 500°C et 700°C. Ces premiers résultats confirment les résultats du SIMS qui indiquaient un maximum de concentration en Cs entre 100 et 130 nm.

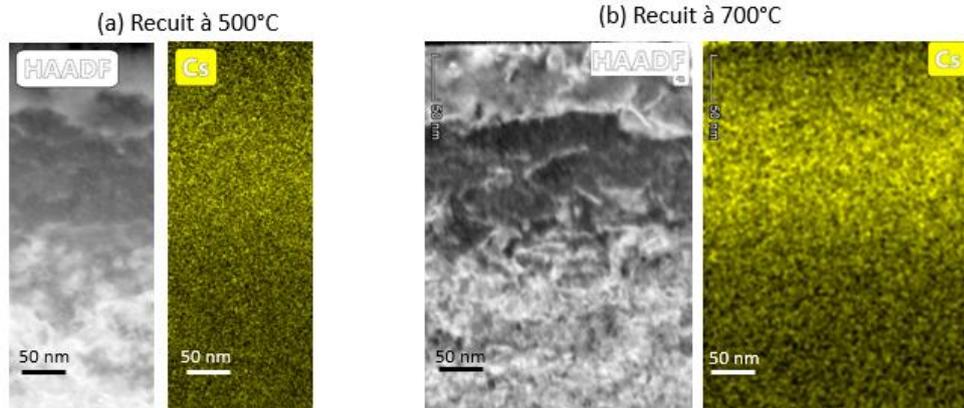


Figure 149 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs (en at.%) pour les échantillons I-Cs-Te-UO₂ HC : recuit à 500°C pendant 3 heures (a) et recuit à 700°C pendant 7 heures (b)

Après le traitement thermique à 1100°C, l'analyse MET a mis en évidence des bulles et des précipités. L'analyse EDX de ces objets est présentée en Figure 150 (cartographies élémentaires) et en Figure 151 (spectres EDX des zones d'intérêt). Les cartographies EDX montrent la présence de Cs dans des bulles et des précipités (Figure 151 zone 3 correspondant à une bulle). Par ailleurs, du Te est détecté dans certaines bulles et en particulier sur les parois des bulles percées lors de la préparation de la lame mince au FIB. Les spectres EDX des zones 2 et 4 confirment ces observations (Figure 151). En effet, un pic intense correspondant à la raie L_α du Te est observé dans ces zones. De plus, les spectres obtenus sur les zones 2 et 4 montrent clairement la présence de Cs dans les bulles. Ces observations indiquent donc la co-localisation du Cs et du Te dans certaines bulles.

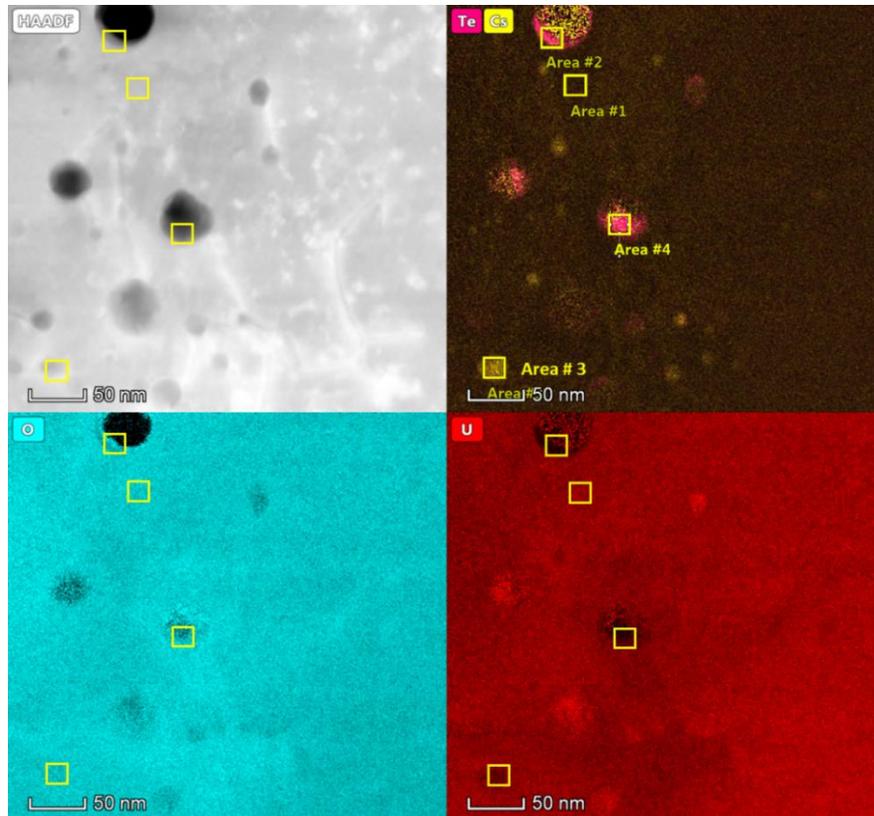


Figure 150 Image HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs, du Te, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon I-Cs-Te-UO₂ HC recuit à 1100°C pendant 2 heures

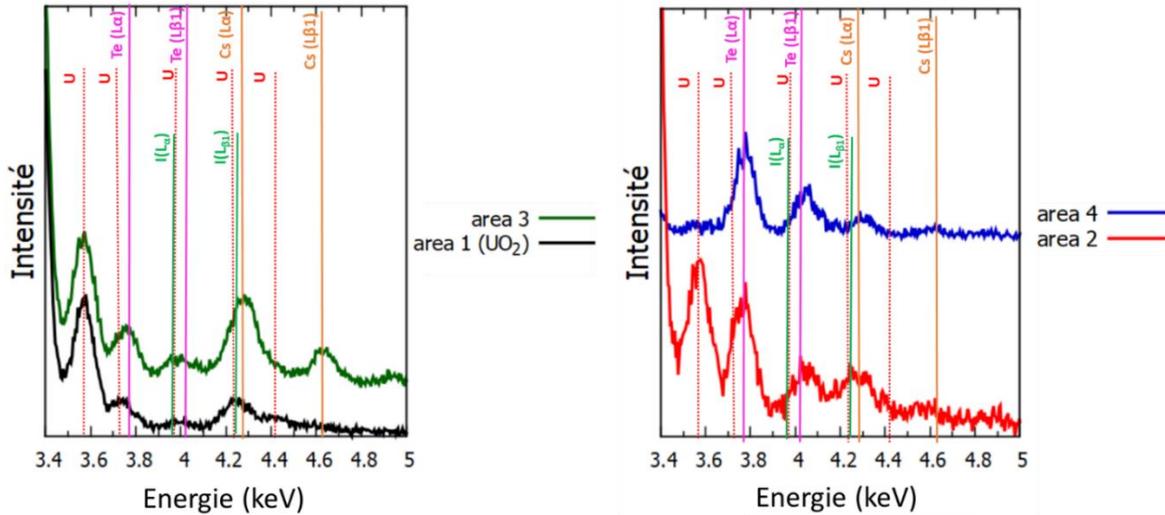


Figure 151 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 150 de l'échantillon tri-implanté I-Cs-Te-UO₂ HC recuit 2 heures à 1100°C

En conclusion, l'analyse EDX des échantillons tri-implantés a permis de confirmer les précédents résultats sur les recuits 500°C et 700°C. En effet, ces observations montrent que le maximum de concentration de cet élément se situe entre de 50 et 200 nm de profondeur et que par conséquent, le Cs a peu, voire pas diffusé à ces températures. L'analyse des bulles et des précipités visibles au MET dans l'échantillon recuit à 1100°C montre la présence de Cs dans certaines bulles et dans des précipités et, également, la co-localisation du Cs et du Te dans certaines bulles. Il est à noter que le Te semble se concentrer sur les parois de certaines bulles et en particulier celles qui sont percées. Dans la partie suivante, une analyse plus fine de ces bulles et précipités est présentée.

3.4. Analyse par EELS

L'analyse EELS a été réalisée sur l'échantillon tri-implanté HC Cs (2,5 at.%), I (0,5 at.%) et Te (0,5 at.%) recuit pendant 2 heures à 1100°C en mode STEM afin d'avoir une taille de sonde *a minima* équivalente au rayon des objets d'intérêt. En raison de la faible différence de contraste entre une bulle et un précipité dans les images ADF, différents objets ont été sondés, puis une vérification de la nature de ces objets en mode conventionnel a été effectuée afin de les distinguer. La Figure 152 montre les différentes positions d'acquisitions des spectres EELS et la Figure 153 présente les spectres obtenus. Le Tableau 20 récapitule les principaux résultats.

Les spectres obtenus aux positions (a), (b) et (c) montrent sans ambiguïté la présence de Cs dans des bulles et des précipités. En effet, nous pouvons constater clairement la présence d'une raie à 750 eV correspondant au seuil M₄ du césium. De plus, un épaulement est visible sur la raie N₅ de l'U, à 740 eV : cet épaulement correspond au seuil M₅ du Cs qui est à plus basse énergie (vers 735 eV). Dans le cas de la position (b), une bosse à 652 eV est observable : elle correspond aux seuils M_{4,5} de l'I. Par conséquent, de l'I et du Cs sont présents ensemble dans certaines bulles et de toute évidence (en accord avec les observations faites en XANES) sous la forme de CsI. Pour la position (c), un pic intense à 612 eV correspondant au seuil M_{4,5} du Te est visible. Ce résultat indique donc également la co-localisation du Cs et du Te dans certaines bulles. Nous pouvons constater que le seuil du Te est plus intense. Une quantification relative donne 90 % de Te et 10 % de Cs. Ces valeurs sont à prendre avec précaution car les seuils de l'uranium (N₅ et N₄) empêchent une quantification précise du césium. Cependant, ces valeurs estimées montrent bien qu'il y a plus de Te que de Cs dans cette bulle, ce qui est donc incompatible avec la seule présence d'un composé Cs₂Te. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que la forme du seuil K de l'oxygène est différente à cette position : le rapport d'intensité

entre les pics à 531 eV et 540 eV a changé, le pic à 550 eV est moins intense et la bosse à 570 eV semble présenter 2 pics. Cela pourrait être lié à un changement de la forme chimique de l'oxygène présent dans la bulle : par exemple, la formation éventuelle de composés du type Te_xO_y , Cs_xO_y , $U_xO_yTe_z$ ou $Cs_xTe_yO_z$ (avec x, y et z des nombres entiers) peut être envisagée. Très peu de références dans UO_2 sont disponibles pour pouvoir comparer les seuils. De plus, ici, il est possible que le seuil observé contienne à la fois la contribution de l'O composant potentiellement le précipité et celle de l'O de la matrice UO_2 entourant ce précipité. Nous ne pouvons donc pas conclure à ce stade sur la forme chimique de du Te, Cs et de l'O dans cette bulle.

Les spectres obtenus sur les bulles observées dans la partie précédente et présentant des couches de Te sur leurs parois sont présentés sur la Figure 153 (d) et (e). Ces spectres confirment la présence de Te seul, sans I et sans Cs. La position (e) correspond à la mesure de la couche de Te dans la même bulle que pour la position (d), mais plus vers l'intérieur de la bulle. A cette position, nous pouvons constater la présence uniquement de Te, sans O, U, Cs, ou I. Le spectre (d) correspond à l'analyse de la périphérie (côté matrice UO_2) de la couche de Te observée dans une bulle. Ce spectre montre la présence de Te avec de l'O et de l'U. Par ailleurs, sur le spectre (d), les pics correspondants au seuil K de l'oxygène sont différents. En effet, nous constatons que le pic à 531 eV est plus intense que le pic à 540 eV, contrairement à ce qui est observé dans UO_2 et aux positions (a) et (b). Des changements au niveau des bosses à 550 eV et 570 eV sont également visibles (les maxima sont moins intenses). Nous pouvons noter également que ce seuil est différent de celui de la position (c), qui correspond à une bulle contenant du Te et du Cs. Comme discuté dans les chapitres précédents, ces modifications pourraient être liées à un changement de la forme chimique de l'oxygène présent dans les bulles. Mais, comme précédemment, très peu de références dans UO_2 sont disponibles pour pouvoir comparer les seuils, et ici encore, il est possible que le seuil observé contienne à la fois la contribution de l'O composant potentiellement le précipité et celle de l'O de la matrice UO_2 entourant ce précipité.

Position	Objet	Observation	Formes chimiques possibles	Forme chimique confirmée
(a)	précipité	Détection de Cs	Cs_2UO_x	
(b)	bulle	Détection de Cs et d'I		CsI
(c)	bulle	Détection de Cs et de Te (avec $[Cs] < [Te]$) + forme du seuil K de l'O différent de celui dans UO_2 (modification de la forme du seuil pouvant indiquer que l'O rentre dans la composition d'autres phases)	Cs_xTe_y (avec $x < y$), $Cs_xTe_yO_z$, Cs_xO_y , Te_xO_y , $U_xO_yTe_z$, (avec x, y et z des nombres entiers)	
(d)	bulle	Détection de Te + forme du seuil K de l'O différent de celui dans UO_2	$U_xO_yTe_z$, Te_xO_y ou Te (avec x, y et z des nombres entiers)	
(e)	bulle	Détection de Te seul		Te

Tableau 20 Tableau récapitulatif des résultats EELS

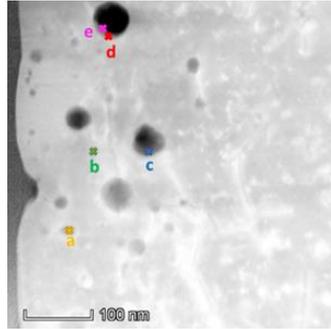


Figure 152 Image HAADF indiquant les différentes positions d'acquisitions des spectres présentés en Figure 153

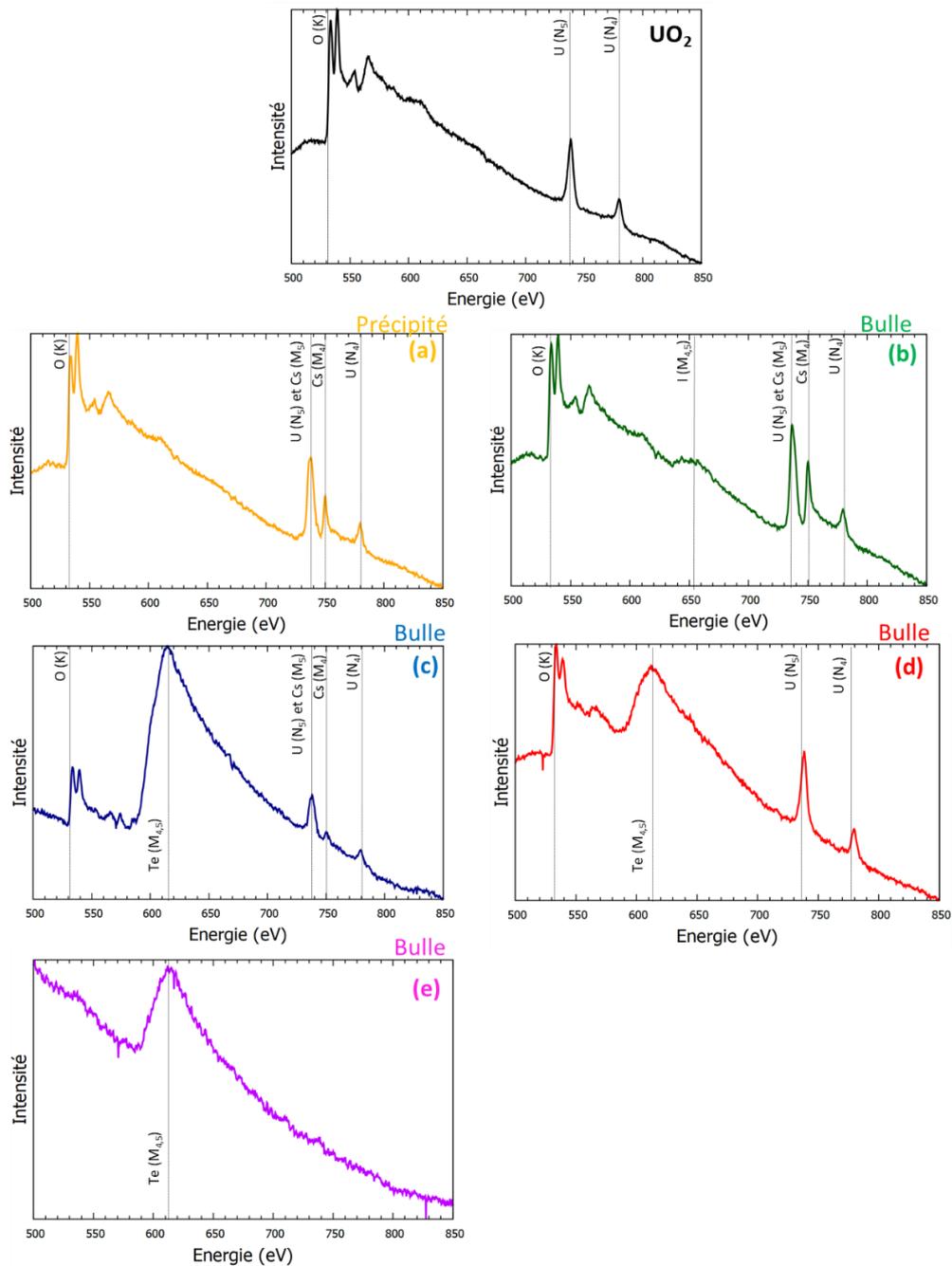


Figure 153 Spectres EELS à différentes positions (indiquées en Figure 152) dans l'échantillon tri-implanté HC recuit pendant 2 heures à 1100°C

L'analyse des échantillons par EELS a permis de mettre en évidence :

- la présence de Cs dans des précipités ;
- la co-localisation de Cs et I dans des bulles (avec formation de CsI d'après les mesures XANES);
- la co-localisation de Cs et de Te dans d'autres bulles (avec un large excès de Te sur les parois des bulles) ;
- la présence de Te seul sur les parois de certaines bulles.

4. Discussion

Les analyses par MEB et par MET des échantillons I-Cs-Te- UO_2 recuits à 500°C et 700°C ne mettent en évidence aucune évolution microstructurale (ni de bulles ni précipités visibles) (Figure 154). Il est possible que la durée ou/et la température des recuits soient trop faibles ou encore que les évolutions ne soient pas visibles à cette échelle (ce qui est peu probable). Une évolution microstructurale comparable à celle du système U-I-Cs-O est observée pour le recuit à 1100°C. En effet, des précipités, des bulles de grosses tailles, des amas de bulles nanométriques et quelques défauts sont visibles (Figure 154). Cependant, il est à noter que les bulles de grosses tailles sont réparties sous la surface jusqu'à environ 350 nm alors que pour l'échantillon I-Cs- UO_2 recuit 1 heure à 1200°C très peu de bulles sont visibles à ces profondeurs. Ces différences peuvent être liées à des conditions de traitement thermique différentes (durée, température, $p\text{O}_2$). Comme pour l'échantillon I-Cs- UO_2 recuit à 900°C, les amas de bulles nanométriques semblent être le stade intermédiaire entre les bulles de petite taille isolées et les bulles de plus grosses tailles. Le recuit des défauts d'implantation est observable avec la température comme pour les échantillons précédents. En effet, après le recuit à 1100°C, seules quelques lignes et boucles de dislocations sont visibles.

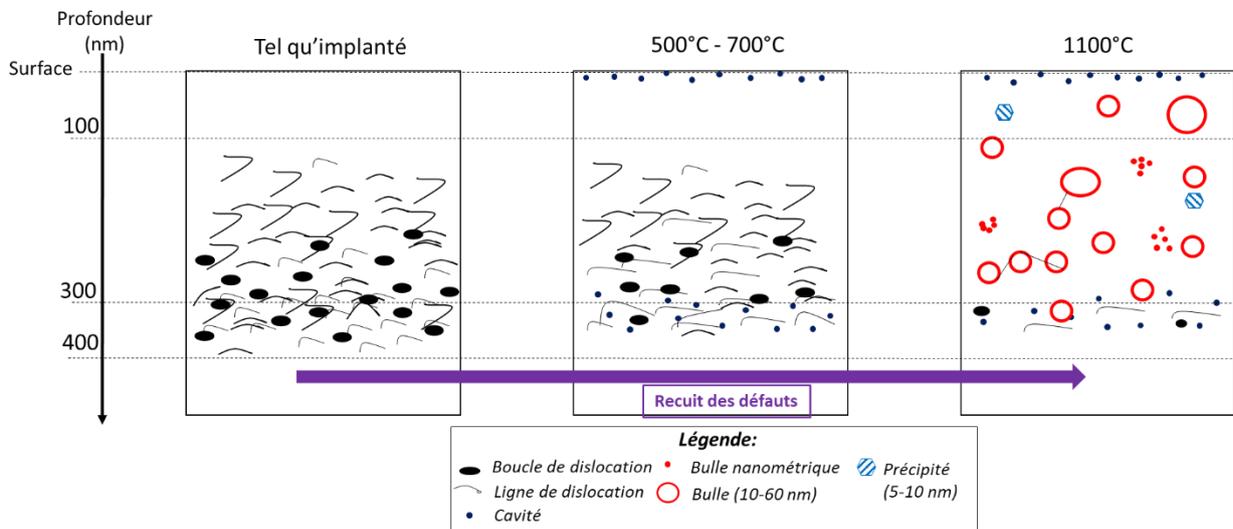


Figure 154 Représentation schématique de l'évolution de la microstructure des lames minces I-Cs-Te- UO_2 observées avec la température de traitement thermique

Les résultats SIMS ont montré des évolutions des profils de concentration avec le traitement thermique. Dans un premier temps, nous avons constaté que les profils de l'iode de l'échantillon TQI présentent une forte différence avec ceux des échantillons mono- et co-implantés, et avec celui calculé par SRIM : un épaulement est observé vers 20 nm. Cet épaulement en surface n'est visible ni sur le profil du césium, ni sur celui du tellure. Il est à noter que, dans le cas de cet échantillon tri-implanté, l'iode a été implanté en premier. Ces résultats montrent donc que la tri-implantation a eu une influence sur les profils d'implantation. Très peu d'études se sont portées sur l'influence de l'ordre d'une multi-implantation sur les profils de concentrations résultants. Posselt et *al.* se sont intéressés à l'implantation de As et B dans Si [Posselt, 2005]. Ils ont montré que l'implantation par un premier

élément peut conduire à une implantation plus profonde du second élément. Cependant, dans le cas de notre échantillon tri-implanté, nous ne constatons pas une implantation plus en profondeur mais, au contraire, une accumulation de l'iode en surface. Il est difficile (voire impossible) d'utiliser SRIM pour simuler des multi-implantations (et les synergies possibles entre les implantations successives). Il faudrait donc envisager de réaliser une étude spécifique sur l'influence de l'ordre d'implantation sur les profils d'implantation afin de déterminer les mécanismes mis en jeu.

Les profils de concentration de l'I, du Cs et du Te obtenus pour l'échantillon recuit à 500°C ne montrent pas de changement significatif par rapport à l'échantillon TQI. Après le traitement thermique à 1100°C, nous constatons que les profils de concentration de l'I, du Cs et du Te évoluent légèrement : le maximum de concentration reste à la même profondeur mais un maximum pour le Cs et l'I et un épaulement est visible proche de la surface (20 nm).

La comparaison des profils de l'I et du Cs de l'échantillon tri-implanté recuit à 1100°C avec ceux des mono et co-implantés recuits a mis en évidence des différences :

- Dans le cas de l'I, des similitudes avec les échantillons I-UO₂ recuit 1200°C sont observables. En effet, un maximum de concentration peu modifié après traitement thermique et un maximum de concentration proche de la surface sont observés. De plus, comme pour les échantillons mono-implantés recuits, le profil a peu voire pas diminué. Cependant, en comparant avec les profils de l'I des échantillons I-Cs-UO₂, des différences sont visibles. En effet, nous constatons que l'I est moins mobile en présence de Cs et de Te que lorsqu'il est juste en présence de Cs (le maximum de concentration se rapproche alors de la surface dès 900°C).
- Dans le cas du Cs, nous constatons également de nombreuses différences. En effet, lorsque le Cs est seul ou avec de l'I, il est très mobile : les maxima de concentrations se rapprochent de la surface dès 900°C. Cette observation atteste que la présence du Te modifie le comportement du Cs et de l'I en retardant ou inhibant leur relâchement.

Les profils de concentration n'ont pas mis en évidence de relâchements pour l'I, le Cs et le Te après traitement thermiques contrairement aux échantillons I-Cs-UO₂ recuits. Ces résultats confirment l'immobilisation des éléments implantés dans la matrice et démontrent qu'il y a eu interactions chimiques entre les éléments, donnant lieu à la formation d'espèces peu mobiles au cours des traitements thermiques.

La Figure 155 présente la superposition des profils de concentration des éléments obtenus au SIMS avec les images MET. Comme vu précédemment, après le recuit à 500°C, aucune évolution n'est observée que ce soit au niveau de la microstructure ou de la localisation de l'I, du Cs et du Te. Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que la température ou/et la durée de maintien étaient trop faible. Après le recuit à 1100°C, les profils ont très peu changé (le maximum de concentration reste vers 120 nm) et sont en bon accord avec la présence des bulles et précipités observés au MET jusqu'à 350 nm de profondeur.

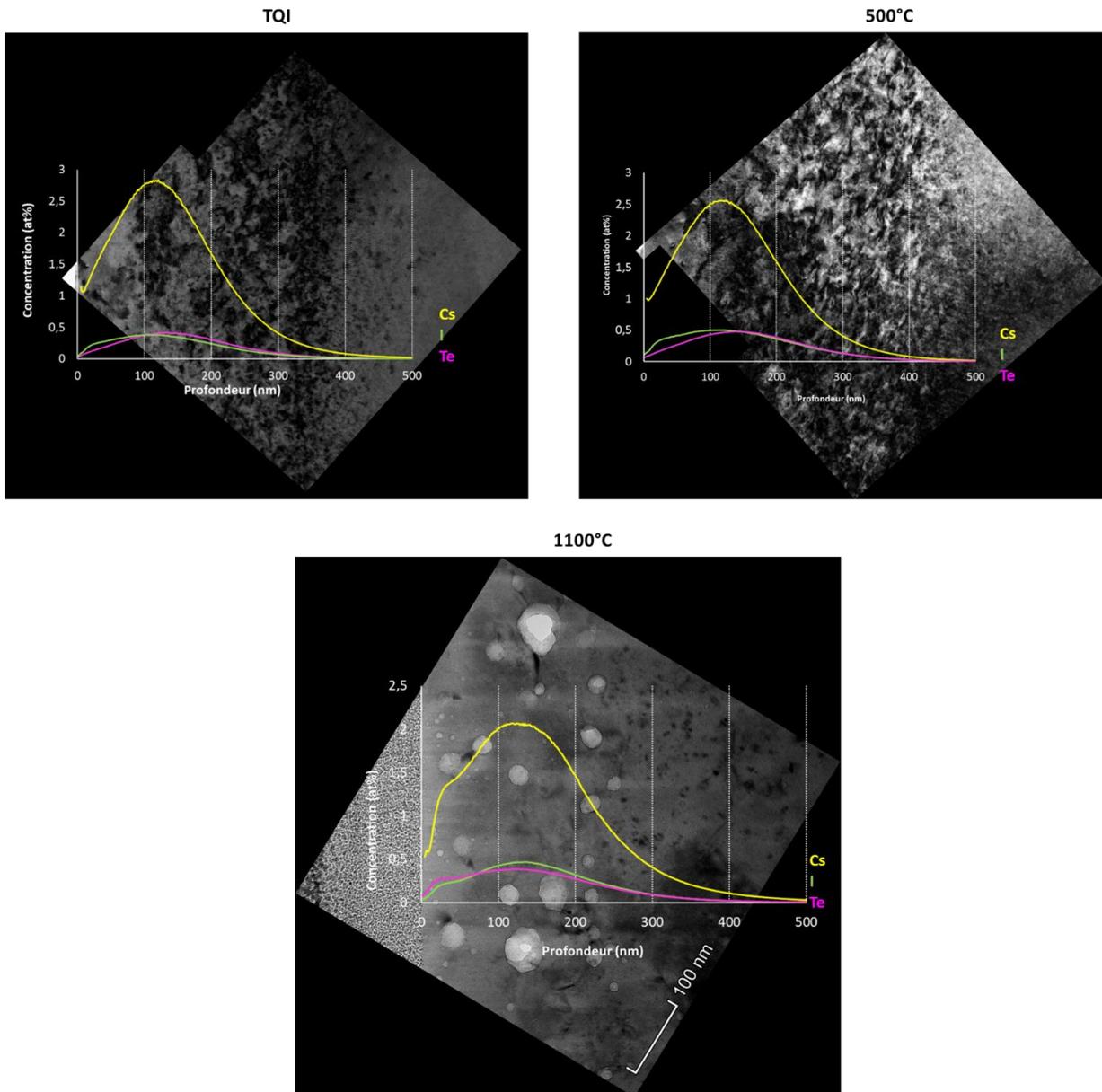


Figure 155 Comparaison des profils de concentration moyennés sur 3 profils avec les images MET des échantillons I-Cs-Te-UO₂ TQI et recuits

Les spectres XANES de l'échantillon recuit à 500°C sont très similaires avec ceux des échantillons mono-implantés TQI. Par conséquent, il n'y a pas eu d'évolution de la spéciation à cette température. Ce résultat est en accord avec les observations MET et SIMS. Nous avons constaté de légères différences entre les spectres de l'échantillon recuit à 700°C avec ceux de l'échantillon recuit à 500°C. Ces modifications traduisent une évolution des interactions entre I et Cs, bien qu'à ce stade la microstructure observée au MET ne présente encore ni bulles, ni précipités. Les analyses des spectres XANES montrent que, après le traitement thermique à 1100°C, le Cs est très probablement majoritairement sous la forme de Cs₂Te, et confirment nettement que l'I est en grande partie sous la forme CsI. Cependant, il faut garder à l'esprit que certains des spectres de composés de référence (tels que Cs₂Te ou TeI_x) utilisés pour les interprétations des spectres XANES sont des spectres théoriques calculés, et non obtenus expérimentalement. En effet, les composés purs correspondants ne sont pas disponibles dans le commerce, leurs synthèses sont complexes, et leur manipulation peuvent être délicates, nécessitant des équipements dont nous ne disposons pas. Malgré tout le soin apporté aux simulations des spectres XANES, il est donc possible que les spectres simulés ne reproduisent pas parfaitement les spectres réels des composés considérés, dont aucun n'est rapporté dans la littérature.

Par conséquent, il convient de rester prudent sur la présence du composé Cs_2Te . Une étude XAS haute résolution au seuil L_3 du Te sera nécessaire pour compléter cette première approche et déterminer ou non la présence de Cs_2Te dans les échantillons.

L'analyse plus fine des objets observés dans l'échantillon HC recuit 1100°C au MET par EDX et EELS, permet de mettre en évidence la présence de :

- Cs (sans I ni Te) dans certaines bulles et précipités ;
- Cs et I dans certaines bulles, confirmant la présence de CsI déduite des analyses XANES ;
- Cs et de Te dans certaines bulles avec un large excès de Te (surtout sur les parois des bulles) ;
- Te seul sur les parois de certaines bulles.

En EELS, nous avons constaté des modifications du seuil K de l'oxygène en fonction de la position étudiée dans l'échantillon. Cependant, nous ne pouvons pas déterminer à ce stade sous quelle forme chimique est l'oxygène ni s'il interagit avec le Cs, l'I et/ou le Te.

Les résultats XANES confirment, après un traitement thermique de 2 heures à 1100°C , la formation de CsI et d'un composé associant Cs et Te, pouvant être Cs_2Te d'après les prévisions thermodynamiques. De plus, nous avons observé la présence inattendue de Te seul (associé à aucun autre élément présent dans le système) sur la paroi de certaines bulles percées lors de la préparation FIB. Et nous avons également remarqué, sur les bords de certaines bulles non percées, la co-existence de Te et Cs, avec un fort excès de Te.

La Figure 156 montre le diagramme de prédominance du système U-Cs-Te-I-O sur une gamme étendue de température allant de 20°C à 1420°C calculé avec FactSage et la BDD SGPS. Sur cette figure, sont affichées également des courbes d'iso-stœchiométrie de l' UO_2 ainsi que la position du point de recuit à 1100°C . On observe que la zone de coexistence des formes $\text{Cs}_2\text{Te}_{(s)}$ et $\text{Te}_{(s, l)}$ se situe, entre 20°C et 1420°C , dans une gamme de potentiels un peu plus oxydants que le potentiel de recuit (zone surlignée en orange sur la Figure 156). Il est donc probable que la formation (inattendue) de Te métal dans nos échantillons, en coexistence ou non avec Cs_2Te , soit en réalité le résultat d'une oxydation incontrôlée du système lors du refroidissement (en effet, aucun contrôle externe de la pO_2 n'a été appliqué lors de cette étape). En l'absence d'apport significatif de O_2 au cours de cette étape (milieu clos), et en supposant un refroidissement lent (pas de trempe), l'évolution naturelle du système doit s'effectuer approximativement selon la ligne d'iso-stœchiométrie de l' UO_2 de valeur 2,001 (atteinte lors du recuit) jusqu'à aboutir au point de coexistence des phases Cs_2Te , Te, Cs_2UO_4 et $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (cercle orange sur la Figure 156). En ce point, l'équilibre atteint : $2\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7 + \text{Cs}_2\text{Te} = 3\text{Cs}_2\text{UO}_4 + \text{Te} + \text{UO}_2$ impose une température de l'ordre de 500°C , à laquelle le système peut cesser d'évoluer du fait de limitations cinétiques. Selon cette interprétation, on s'attend donc en fin de refroidissement à deux formes distinctes du Te (Cs_2Te et Te) en coexistence avec des uranates de césium (Cs_2UO_4 et $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$). Si nos observations sont bien cohérentes avec la double spéciation du Te, elles ne permettent pas cependant de statuer clairement quant à la formation d'uranates de césium.

Les calculs avec Thermo-Calc (BDD : TAF-ID) du diagramme de prédominance du système U-Cs-Te-I-O sur une gamme étendue de température allant de 20°C à 1420°C sont également présentés en Figure 157. Les courbes d'iso-stœchiométrie de l' UO_2 ainsi que la position du point de recuit à 1100°C sont indiquées sur la figure. Nous pouvons supposer, comme précédemment, que l'évolution naturelle du système va s'effectuer approximativement selon la ligne d'iso-stœchiométrie de l' UO_2 de valeur 2,001. Ce diagramme confirme les calculs FactSage (BDD : SGPS) : au cours du refroidissement du Te seul et un uranate (pour la TAF-ID : $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$) peuvent se former.

Cependant, les diagrammes obtenus avec les deux BDD ont des différences :

- apparition d'une phase Te(s) à plus basse température avec la BDD TAF-ID (vers 200°C contre 400°C pour la BDD SGPS) ;
- formation de $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12(s)}$ pour la BDD TAF-ID contre $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_{7(s)}$ ou $\text{Cs}_2\text{UO}_{4(s)}$ pour la BDD SGPS.

Ces différences peuvent s'expliquer par :

- une absence de certains composés dans la BDD SGPS tels que Cs_2Te_5 et CsTe_4 ;
- une différence au niveau de la définition des G_m^0 de $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_{7(s)}$ entre les deux BDD. La BDD SGPS donne une plus grande stabilité à ce composé contrairement à la TAF-ID ;
- une définition de la phase liquide dans la BDD TAF-ID différente de celle de la BDD SGPS.

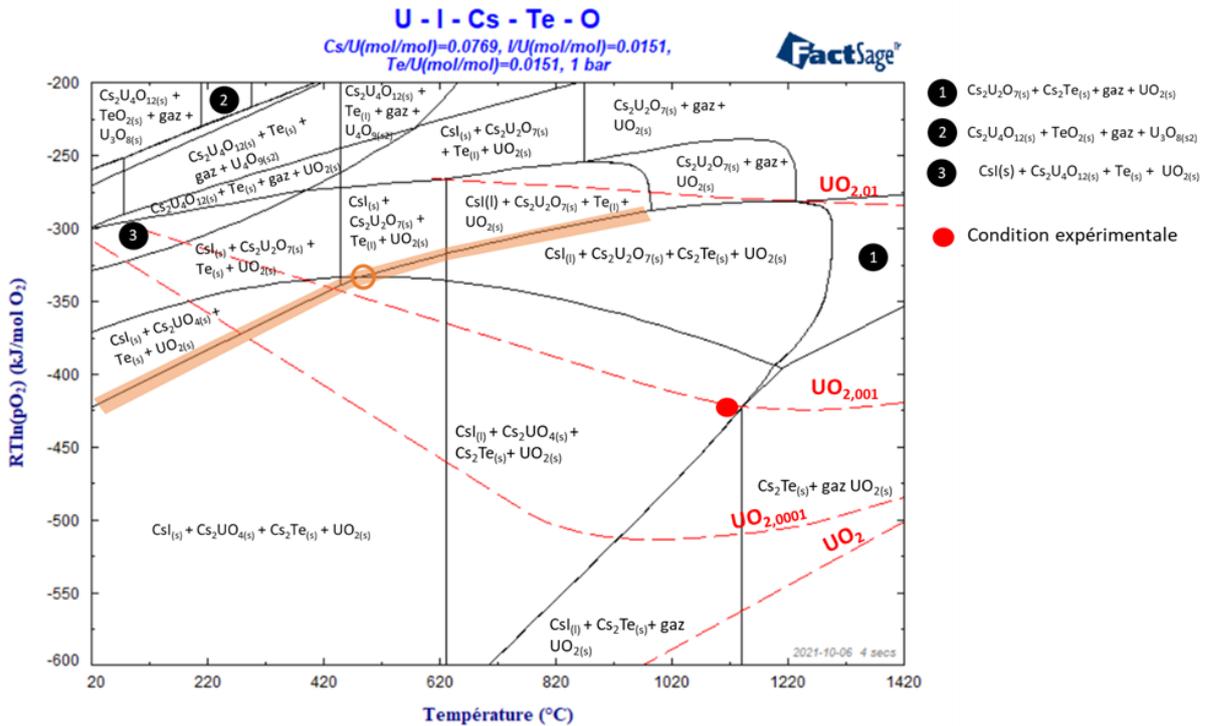


Figure 156 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O₂ pour HC avec le logiciel FACT-SAGE associé à SGPS. En tirets de couleur rouge sont représentées des courbes d'iso-stoechiométrie de l'UO₂ - pO₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO₂) de ± 5 kJ/mol O₂

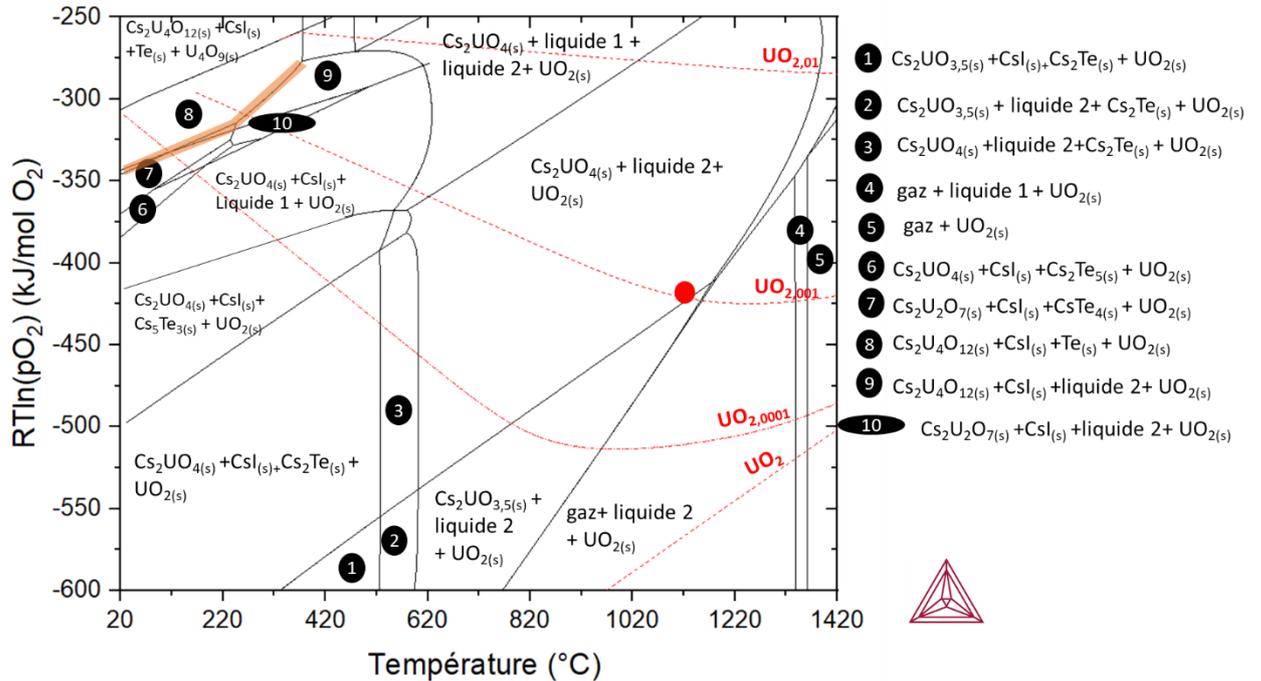


Figure 157 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O₂ pour HC avec le logiciel Thermo-Calc associé à TAF-ID. En tirets de couleur rouge sont représentées des courbes d'iso-stoechiométrie de l'UO₂ - pO₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO₂) de ± 5 kJ/mol O₂

La Figure 158 montre le diagramme de prédominance du système Cs-Te-I-UO₂ obtenu avec la base de données SGPS/SGTE complétée des formes oxytellurures d'uranium consignées dans la thèse de Wolf. A noter que les fonctions thermodynamiques de ces composés sont des fonctions estimées (et non mesurées). En incluant ces nouveaux composés dans la base de données, la forme la plus stable du Te dans toutes nos conditions d'essais serait U₂O₂Te, au détriment de la phase Cs₂Te. Nous avons bien observé la présence des raies de l'U et de l'O à la périphérie des bulles contenant un dépôt de Te. Cependant, ces résultats restent insuffisants pour conclure quant à la formation effective de ce type de composé. Une étude plus approfondie du seuil K de l'oxygène en EELS pourrait s'avérer pertinente pour statuer sur la formation d'oxytellurure d'uranium dans notre échantillon recuit à 1100°C.

Par ailleurs, aucune forme de Te métal ou associant Cs et Te (tel Cs₂Te) n'est prédite dans nos conditions d'essais avec la base de données complétée, ce qui est en contradiction avec nos observations. Ainsi, si on ne peut exclure totalement la présence d'oxytellurures d'uranium d'après nos observations, il est fort probable que la stabilité de ces composés soit cependant très largement surévaluée avec les fonctions thermodynamiques estimées de Wolf.

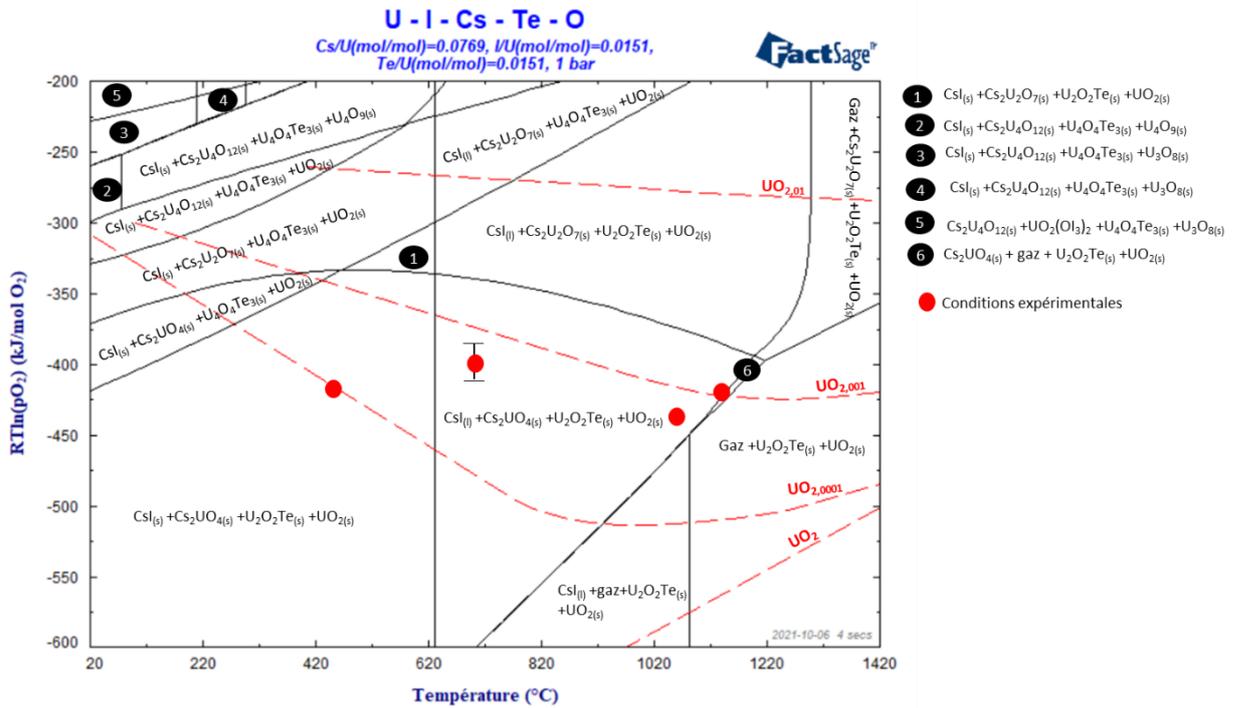
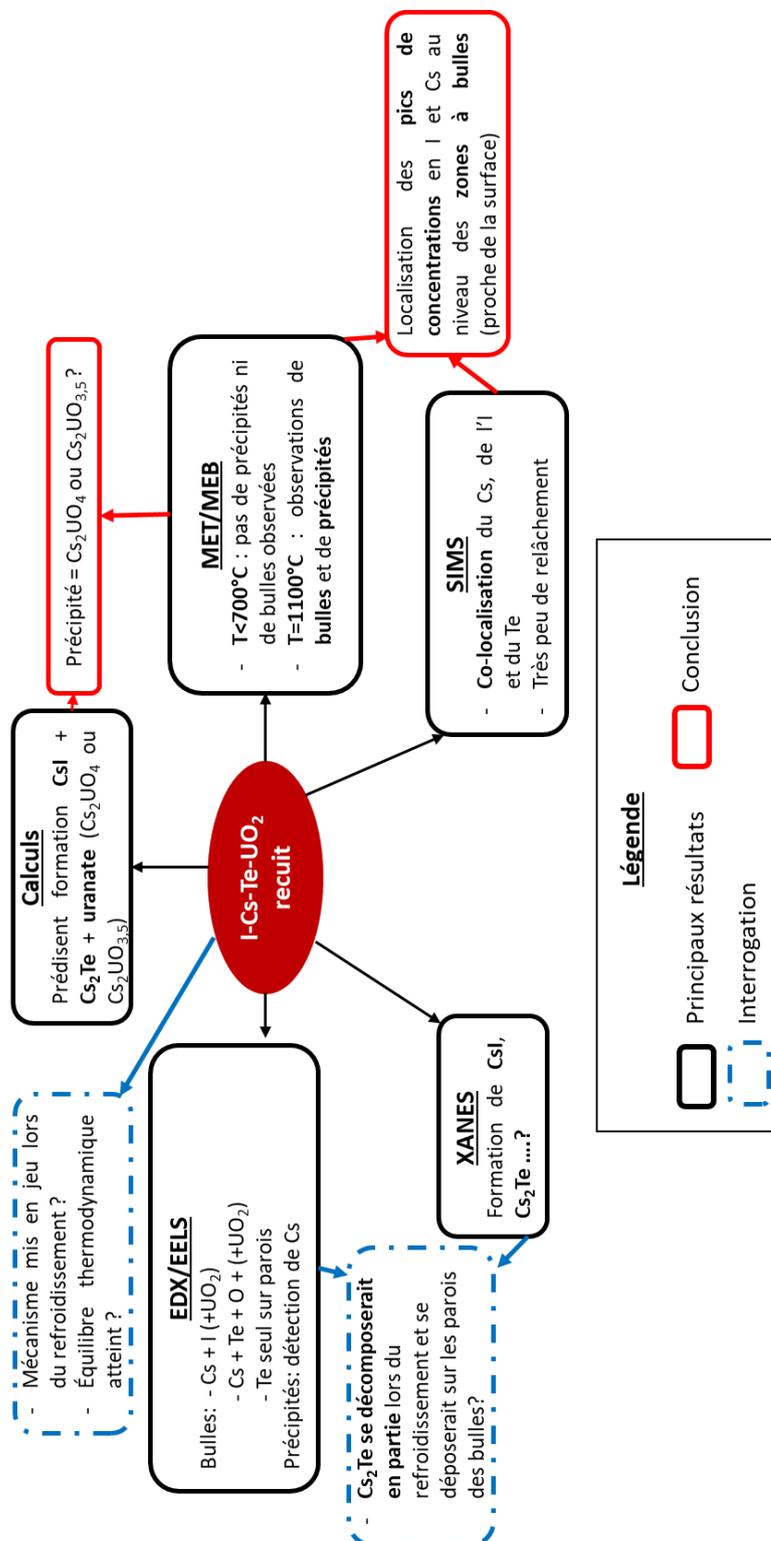


Figure 158 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O₂ pour HC avec le logiciel FactSage associé à notre base de données de travail. En tirets de couleur rouge sont représentées des courbes d'iso-stœchiométrie de l'UO₂ - pO₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO₂) de ± 5 kJ/mol O₂

5. Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

➤ Dans point de vue général :



➤ Dans point de vue spécifique à la spéciation des éléments I, Cs et Te :

Espèce	Condition de traitement thermique	Certitude	Calculs thermodynamiques
CsI	-7 heures à 700°C avec $pO_2=2.10^{-23}$ atm -2 heures à 1100°C avec une $pO_2=2.10^{-17}$ atm	Confirmé par les spectres XANES du seuil L_3 de l'I En T → CsI_(g) A T_{analyse}¹² → CsI_(s)	Prédit par les calculs avec les BDD SGP et TAF-ID
Cs₂Te	-2 heures à 1100°C avec une $pO_2=2.10^{-17}$ atm	Probable : tendance du spectre XANES au seuil L_3 du Cs à ressembler à celui simulé de Cs ₂ Te En T → Cs₂Te_(s,l) A T_{analyse}¹² → Cs₂Te_(s)	Prédit par les calculs avec les BDD SGP et TAF-ID
Cs₂UO_x (avec x=3,5 ou 4)	-1 heure à 1000°C avec une $pO_2=4.10^{-19}$ atm -2 heures à 1100°C avec une $pO_2=2.10^{-17}$ atm	Probable : tendance du spectre XANES du seuil L_3 du Cs à ressembler à celui simulé de Cs ₂ UO ₄ En T → Cs₂UO_{4(s)} A T_{analyse}¹² → Cs₂UO_{4(s)}	Prédit par les calculs avec les BDD SGP et TAF-ID Au cours du refroidissement, formation de Cs ₂ U ₂ O ₇ possible
Te	2 heures à 1100°C avec une $pO_2=2.10^{-17}$ atm	Confirmé par EELS Observé sur les parois de certaines bulles En T → Cs₂Te_(s,l) ? A T_{analyse}¹² → Te_(s)	Au cours du refroidissement, les calculs prédisent la formation de Te _(s)
U₂O₂Te	2 heures à 1100°C avec une $pO_2=2.10^{-17}$ atm	Possible Mesure EELS dans une bulle : forme du seuil K de l'oxygène différent de celui de UO ₂ (modification de la forme du seuil peut indiquer que l'O rentre dans la composition d'autres phases) + présence des seuils du Te et U En T → U₂O₂Te_(s) A T_{analyse}¹² → U₂O₂Te_(s)	Prédit par les calculs avec notre BDD de travail
Cs_xO_y Te_xO_y Cs_xTe_yO_z (avec x, y et z des nombres entiers)	2 heures à 1100°C avec une $pO_2=2.10^{-17}$ atm	Mesure EELS : forme du seuil K de l'oxygène différent de celui de UO ₂ + présence des seuils : Te+U ou Te+Cs+U → formation possible de composés du type Cs _x O _y (tel que Cs ₂ O), Te _x O _y (tel que TeO ₂), Cs _x Te _y O _z (tel que Cs ₂ TeO ₄) mais non vérifiée	Non prédit par les calculs

¹² T_{analyse} : température à laquelle l'analyse a été réalisée c'est-à-dire à température ambiante

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'étudier le comportement de l'iode, du césium, du tellure et du molybdène dans UO_2 dans des conditions de température et de pression partielle en oxygène représentatives d'un fonctionnement nominal et dans des conditions s'approchant de celles de transitoires de puissance d'un REP.

L'analyse de la littérature montre le rôle prépondérant de la spéciation de l'iode dans les mécanismes de corrosion sous contraintes assistée par l'iode (CSC-I) des alliages de Zr : la forme gazeuse CsI est peu corrosive vis-à-vis du zirconium alors que les formes I_x et Te_x sont très agressives. Par ailleurs, des études thermodynamiques antérieures ont mis en évidence que le système thermochimique représentatif de la CSC-I des gaines en zircaloy du combustible en REP était le système I-Cs-Te-Mo- UO_2 . Cependant, les données expérimentales relatives à la spéciation des PF dans le combustible irradié restent encore très lacunaires à ce jour. Suite à ce constat, le cœur de cette thèse consistait à explorer certaines zones représentatives des diagrammes de prédominance (T , $p\text{O}_2$) des différents systèmes chimiques d'intérêt, composés d'iode, de césium, de tellure, de molybdène et de dioxyde d'uranium.

Pour explorer cette question, nous avons proposé dans ce travail une démarche originale couplant approche expérimentale et simulation thermodynamique. La démarche expérimentale consiste à utiliser des pastilles d' UO_2 appauvries implantées aux ions (I, Cs et Te) et traitées thermiquement dans des conditions contrôlées de température et de pression partielle en oxygène. Ces conditions, représentatives de celles d'un combustible en fonctionnement nominal et s'approchant de celles en transitoire de puissance, sont préalablement sélectionnées sur la base de calculs thermodynamiques. Les concentrations implantées sont de l'ordre de grandeur de celles produites en réacteur. Dans un premier temps, nous sommes intéressés aux systèmes « simples » : U-I-O et U-Cs-O (chapitre 3). Puis, dans un deuxième temps, nous avons étudié les interactions entre l'iode et le césium dans UO_2 avec le système U-I-Cs-O (chapitre 4). Enfin, dans un troisième temps, nous avons complexifié le système en ajoutant le Te (système U-I-Cs-Te-O, chapitre 5). Contrairement aux autres éléments étudiés, le Mo n'a pas pu être implanté et par défaut nous avons choisi d'utiliser des échantillons d' UO_2 préalablement dopés en Mo par frittage de poudres, puis implantés aux ions I, Cs et Te. Cependant, ces échantillons présentent une microstructure hétérogène et sont plus ou moins représentatifs du système « complet » U-I-Cs-Te-Mo-O. Du fait de leur hétérogénéité et qu'ils ont été préparés en fin de thèse, l'étude de ces échantillons n'a été qu'abordée (Cf. Annexe 6).

Le point fort de l'étude expérimentale est de coupler différentes techniques de caractérisation :

- MEB et MET pour étudier l'évolution de la microstructure en fonction des traitements thermiques ;
- SIMS pour suivre la variation des profils de concentration en fonction de la profondeur ;
- XAS, EDX et EELS pour analyser la spéciation des éléments.

Ces techniques analytiques permettent d'obtenir des informations complémentaires sur le comportement des éléments étudiés. En effet, nous avons pu corréliser les observations sur la microstructure avec l'évolution des profils de concentration et également avec l'analyse de la spéciation des éléments.

La partie simulation thermodynamique a été menée avec les deux BDD : SGPS v13.1 et TAF-ID v11. Selon les besoins, la base SGPS v13.1 a été complétée avec des données pertinentes (du système U-I-O notamment) issues de la littérature. Les calculs visent à dimensionner les conditions de

traitements thermiques en amont de l'expérience, et à aider à l'interprétation des résultats de caractérisation en aval de l'expérience. Des insuffisances et lacunes dans les BDD disponibles pour ces systèmes chimiques-clé du comportement du combustible irradié ont été identifiées.

Cette première étude a permis d'obtenir de nombreux résultats sur les différents systèmes étudiés, malgré un certain nombre de difficultés rencontrées, liées notamment au caractère très exploratoire de ce travail. Ces difficultés se rapportent notamment :

- concernant la préparation des échantillons : *i)* à l'impossibilité de réaliser l'implantation du Mo à l'énergie et la fluence souhaitées ; *ii)* à l'indisponibilité au laboratoire UO₂ (CEA Cadarache) de fours permettant un contrôle rigoureux de la pO₂, et disposant d'une vitesse de refroidissement suffisante pour réaliser une réelle « trempe » des échantillons, après traitement thermique ; *iii)* à la quantité limitée d'échantillons disponibles, nous imposant de faire des choix difficiles sur le type d'échantillons à utiliser pour certaines caractérisations, très consommatrices de matière ;
- concernant la caractérisation des formes chimiques : *i)* au temps de faisceau limité sur synchrotron, insuffisant pour réaliser toutes les acquisitions souhaitées en XAS, *ii)* au manque de spectres expérimentaux XANES et EELS de référence pour comparaison avec nos spectres expérimentaux.

❖ **Système U-I-O**

L'analyse de la microstructure de ce système après traitement thermique (4 heures à 900°C pO₂=7.10⁻²⁴ atm et 1 heure à 1200°C pO₂=2.10⁻¹⁹ atm) a mis en évidence la présence de nombreux précipités et de quelques bulles dans la zone d'implantation. Les bulles sont vraisemblablement remplies de I₂ (en accord avec les prévisions thermodynamiques). En revanche, la présence de précipités n'est pas prédite par les calculs thermodynamiques, ni avec la BDD SGPS v13.1 ni avec la TAF-ID v11. Avec la base SGPS complétée des composés oxo-iodures d'uranium, de type UOI_x, les calculs prédisent la stabilisation du solide UOI₄. Dans nos conditions d'essai, la formation d'un tel composé pourrait expliquer la présence de précipités dans nos échantillons. Leur analyse par EELS révèle en outre une légère évolution de la forme du seuil de l'O, ce qui suggère que l'O entrerait bien dans la composition de ces précipités. Cependant, ces résultats restent à confirmer. Par ailleurs, la répartition des précipités ainsi que leur densité plus faible et leur taille plus élevée à 1200°C laisse penser que le mécanisme de grossissement des précipités est un mécanisme par mûrissement d'Ostwald.

Les profils de concentration mesurés au SIMS ont montré une faible mobilité de l'iode, avec peu voire pas de diffusion vers les profondeurs et un très faible taux de relâchement. Ces observations sont certainement liées à la formation, au cours des recuits, des précipités immobilisant l'iode.

❖ **Système U-Cs-O**

L'étude des échantillons Cs-UO₂ recuits (4 heures à 900°C pO₂=7.10⁻²⁴ atm et 1 heure à 1200°C pO₂=2.10⁻¹⁹ atm) a mis en évidence la présence de bulles et d'amas de précipités (en particulier après le recuit à 900°C). Ces amas contiennent des précipités de différents diamètres (de 1 à 15 nm de diamètre). Contrairement à l'iode, cette répartition laisse penser que le mécanisme de grossissement de ces précipités est un mécanisme par migration et coalescence. Les bulles observées ont des diamètres compris entre 5 et 50 nm.

Par ailleurs, les spectres XANES des échantillons recuits indiquent la présence de Cs₂UO_x (pouvant expliquer la présence des précipités) et d'une autre phase, probablement du Cs métallique. Les calculs thermodynamiques prédisent la formation de Cs₂UO_x (ce qui est en accord avec nos observations expérimentales) et d'une phase gaz composé de Cs et Cs₂. Cette phase gaz a pu se condenser au cours

du refroidissement et donc se trouver sous la forme de Cs métal (ce qui serait un bon accord avec les observations XANES).

Contrairement à l'iode, le césium est très mobile dans nos conditions de traitement thermique. En effet, la concentration en Cs a fortement diminué et les maxima de concentration sont à proximité de la surface. Ces observations traduisent un fort taux de relâchement (50 % pour le recuit à 900°C et 80 % pour le recuit à 1200°C). Nous pouvons noter que ces forts taux de relâchement de Cs ont lieu en peu de temps (4 heures pour le recuit à 900°C et 1 heure pour le recuit à 1200°C). A partir des coefficients de diffusion déterminés dans la littérature, nous avons en effet calculé qu'à 1200°C et après 1 heure, un atome de Cs devrait pouvoir parcourir dans UO₂ une distance d'environ 50 - 60 nm.

❖ Système U-I-Cs-O

L'analyse de la microstructure des échantillons I-Cs-UO₂ recuits (4 heures à 900°C pO₂=7.10⁻²⁴ atm et 1 heure à 1200°C pO₂=2.10⁻¹⁹ atm) montre la présence à la fois d'amas de bulles nanométriques (à 900°C), de quelques précipités et de bulles de plus grosses tailles (diamètres compris entre 5 et 50 nm). Une étude au MET *in situ* (en température) a mis en évidence un mécanisme possible de grossissement des bulles : les bulles sub-nanométriques viendraient alimenter les bulles de gros diamètre (supérieur à 5 nm).

De plus, l'étude par XANES montre sans ambiguïté qu'il y a formation de CsI, et d'une autre phase contenant du Cs (très probablement un uranate) ce qui est cohérent avec les calculs thermodynamiques.

Par ailleurs, nous avons pu constater à l'aide des analyses SIMS que la mobilité de l'I est plus importante en présence de Cs. En effet, nous avons notamment observé une forte diminution de la concentration d'iode après traitement thermique, et des maxima de concentration à proximité de la surface. L'interaction chimique entre ces deux éléments au cours des recuits favorise donc la mobilité de l'iode, et son relâchement. Nous pouvons noter que ces forts taux de relâchement de l'I (74 % pour le recuit à 1200°C) et du Cs (80 % pour le recuit à 1200°C) ont lieu en peu de temps (4 heures pour le recuit à 900°C et 1 heure pour le recuit à 1200°C).

❖ Système U-I-Cs-Te-O

Après les traitements thermiques à 500°C (3 heures avec une pO₂=2.10⁻²⁹ atm) et 700°C (7 heures avec une pO₂=2.10⁻²³ atm), les échantillons I-Cs-Te-UO₂ ne présentent pas de différences avec les échantillons TQI. Cette absence d'évolution en température résulte vraisemblablement de températures trop faibles (limitations cinétiques) et/ou de durées des recuits insuffisantes. Après le recuit à 1100°C (2 heures avec une pO₂=2.10⁻¹⁷ atm), de nombreuses bulles, quelques précipités et des amas de petites bulles sont visibles. Ces observations laissent penser que le mécanisme de grossissement des bulles est similaire à celui mis en jeu pour I-Cs-UO₂.

L'analyse par XANES montre clairement la formation de CsI et vraisemblablement de Cs₂Te après le recuit à 1100°C. Les analyses EDX et EELS ont montré que du Te élémentaire recouvre les parois de certaines bulles. D'après les calculs thermodynamiques, Cs₂Te est susceptible de se décomposer au refroidissement pour former du Te_(s), ce qui pourrait expliquer la présence de ce dernier sur les parois de certaines bulles.

Après le traitement thermique à 1100°C, nous constatons que les profils de concentration de l'I, du Cs et du Te évoluent légèrement : le maximum de concentration reste à la même profondeur, mais un maxima pour le Cs et l'I et un épaulement pour le Te sont visibles à proximité de la surface (20 nm). Les profils de concentration n'ont pas mis en évidence de relâchements pour l'I, le Cs et le Te après traitement thermiques. Ces résultats confirment l'immobilisation des éléments implantés dans la matrice et démontrent qu'il y a eu interactions chimiques entre les éléments, donnant lieu à la formation d'espèces peu mobiles au cours des traitements thermiques.

Le Tableau 21 récapitule les différents composés formés au cours des traitements thermiques en fonction des éléments implantés dans UO_2 . Nous pouvons remarquer que seul le CsI (pour les échantillons co-implantés I et Cs recuits) et le Te (pour les échantillons tri-implantés I, Cs et Te recuits) ont pu être identifiés avec certitude. De plus, ces composés sont prédits par les calculs avec les BDD SGPS v13.1 et TAF-ID v11. Pour les autres composés, l'absence de spectres XANES et/ou EELS de références ne permet pas leur identification dans les échantillons recuits. Cependant, les spectres simulés de composés permettent d'avoir une première interprétation. Ces calculs tendent à montrer la présence de Cs_2UO_4 , notamment pour les échantillons mono-implantés Cs recuits et co-implantés Cs et I recuits, et de Cs_2Te pour l'échantillon tri-implanté Cs, I et Te recuit à 1100°C . La formation de ces deux composés est prédite par les calculs thermodynamiques avec les deux BDD. Pour l'échantillon mono-implanté I recuit, nous avons constaté une modification de la forme du seuil K de l'oxygène dans les précipités par rapport à celui dans UO_2 en présence d'I et U. Cette modification peut être le signe que l'oxygène rentre dans la composition d'une phase différente tel que UOI_x (prédit par les calculs thermodynamiques avec la base SGPS complétée). Dans le cas de l'échantillon tri-implanté I, Cs et Te recuit à 1100°C , une modification de la forme du seuil K de l'oxygène dans les précipités par rapport à celui dans UO_2 a également été observée. Les seuils du Cs, du Te et de l'U sont visibles sur le spectre présentant cette modification, ce qui suggère la présence éventuelle de composés du type $\text{U}_2\text{O}_2\text{Te}$, Cs_xO_y , Te_xO_y ou $\text{Cs}_x\text{Te}_y\text{O}_z$ (non prédits par les BDD SGPS et TAF-ID).

En outre, ces résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence certaines lacunes dans les BDD thermodynamiques (SGPS et TAF-ID), avec notamment des insuffisances dans des systèmes tels que U-I-O ou Cs-Te-U-O, qui, dans le cadre de cette étude, nous sont apparus comme des systèmes chimiques clés pour la compréhension des équilibres thermochimiques dans le combustible irradié. Ce travail va donc permettre d'alimenter ces bases de données, d'initier des études spécifiques d'exploration et de caractérisations de composés définis au sein de ces systèmes, et ainsi à terme d'améliorer significativement la modélisation thermochimique du comportement du combustible notamment en transitoire de puissance.

		Élément(s) implanté(s) dans UO ₂			
		I	Cs	I et Cs	I, Cs et Te*
Conditions de recuit			4h à 900°C pO ₂ = 7.10 ⁻²⁵ atm 1h à 1200°C pO ₂ = 2.10 ⁻¹⁹ atm		7 h à 700°C pO ₂ = 10 ⁻²⁵ atm 2h à 1100°C pO ₂ = 10 ⁻¹⁶ atm
I ₂	Très probable				
UOI _x (x=2 ou 4)	Probable à confirmer en XAS				
Cs ou Cs ₂			Probable à confirmer en XAS	Probable à confirmer en XAS	
Cs ₂ UO _x (x=3,5 ou 4)			Très probable à confirmer en XAS	Très probable à confirmer en XAS	Très probable à confirmer en XAS
CsI				Confirmer par l'analyse XANES	Confirmer par l'analyse XANES
Te					Confirmer par l'analyse EELS (peut se former au cours du refroidissement)
Cs ₂ Te					Très probable à confirmer en XAS
U ₂ O ₂ Te					Indices d'après le seuil K de l'O en d'après EELS
Cs _x O _y Te _x O _y Cs _x Te _y O _z					Indices d'après le seuil K de l'O en d'après EELS

* Résultats pour les échantillons tri-implantés Cs (2,5 at.%), I (0,5 at.%) et Te (0,5 at.%)

Tableau 21 Tableau récapitulatif des différents composés formés au cours des traitements thermiques en fonction des éléments implantés dans UO₂. Le texte correspond aux observations expérimentales. En vert les composés prédits par les calculs thermodynamiques avec BDD SGPS v13.1 et TAF-ID v11, en orange les composés prédits par les calculs avec notre base SGPS complétée des oxo-iodure et oxo-tellures d'uranium de travail et en gris les composés non prédits par les calculs thermodynamiques

Perspectives

Cette première étude dégage de nombreuses perspectives à la fois méthodologiques et scientifiques concernant l'étude de tels systèmes impliquant des produits de fission volatils ou semi-volatils dans UO_2 .

D'un point de vue méthodologique, il serait notamment intéressant :

- d'étudier l'influence de l'ordre d'implantation sur les profils de concentration des éléments et/ou de pouvoir simuler l'évolution des profils lors d'implantation de plusieurs ions. En effet, nous avons constaté que les profils de l'I de l'échantillon tri-implanté TQI étaient différents de celui calculé par SRIM (ce qui n'est pas le cas pour les profils du Cs et du Te) et nous savons que l'iode a été implanté en premier;
- de déterminer la vitesse de refroidissement optimale pour figer les phases formées à haute température (et, par conséquent, limiter l'évolution de la spéciation lors du refroidissement) et d'établir quel(s) four(s) permet(tent) d'atteindre cette vitesse ;
- de réaliser des recuits, avec des durées différentes pour une même température et une même pression partielle d'oxygène, afin i) d'étudier la cinétique des relâchements et la diffusion des éléments implantés, en lien avec les évolutions microstructurales et chimiques ii) de s'assurer qu'un état d'équilibre thermodynamique, comparable aux calculs prédictifs, est bien atteint ;
- d'utiliser un porte-objet tournant au SIMS afin que les grains soient abrasés de manière homogène [Panetier, 2019] afin de s'affranchir des dispersions observées sur les profils SIMS ;
- de réaliser des simulations des profils de concentration obtenus au SIMS pour déterminer les coefficients de diffusion dans la partie du matériau implanté ;
- d'obtenir ou de synthétiser des composés de références dans le but de pouvoir acquérir des spectres XANES de références afin d'aider à l'interprétation des spectres expérimentaux ;
- d'optimiser la simulation des spectres par FDMNES (voire par un autre code) si les composés de références souhaités sont difficiles à synthétiser. Ce travail permettrait d'accroître la confiance dans les spectres calculés ;
- de réaliser des calculs *ab initio* sur le Cs et le Te dissous dans UO_2 afin de pouvoir simuler les spectres par FDMNES et les comparer avec nos spectres expérimentaux (en particulier avec ceux des échantillons tels qu'implantés). Un travail de modélisation atomistique est en cours sur cette problématique au DEC / SESC ;
- de travailler sur l'amélioration du dépouillement des spectres EDX et EELS afin de pouvoir mieux quantifier les éléments I, Cs et Te ;
- d'acquérir des données thermodynamiques de base sur les composés chimiques d'intérêt des PF dans les conditions de fonctionnement du combustible irradié afin d'améliorer la description de son comportement thermo-chimique en réacteur.

En outre, la poursuite de ces travaux devra concerner en priorité l'étude du système « complet » U-I-Cs-Te-Mo-O. Pour ce faire, il sera nécessaire de préparer des échantillons en implantant l'ensemble des éléments (I, Cs, Te et Mo) dans UO_2 et de les traiter thermiquement suivant différentes conditions déterminées au préalable par des calculs thermodynamiques. Une étude similaire à celles présentées dans ce travail de thèse devra être réalisée. Les résultats obtenus permettront ainsi de caractériser l'évolution microstructurale en lien avec les interactions entre les éléments.

Les analyses des microstructures des échantillons par MET ont apporté des résultats significatifs et originaux, en particulier sur la formation de bulles et de précipités. Une analyse systématique par MET *in situ* (en température) des systèmes étudiés s'avère donc incontournable pour mettre en

évidence les mécanismes de formation des précipités et des bulles. Par ailleurs, une modélisation des mécanismes de formation et de migration de ces objets avec la prise en compte des interactions chimiques entre les éléments pourraient également aider à la compréhension de ces évolutions microstructurales. Pour l'instant, des études sont en cours au DEC / SESC sur la formation, la croissance et la mobilité des bulles de gaz de fission (Xe et Kr) : ces travaux pourraient utilement être étendus aux produits de fission volatils.

D'autre part, nous avons pu constater de forts taux de relâchements pour certains systèmes. Afin d'étudier sous quelles formes s'effectuent les relâchements, des analyses par spectrométrie de masse associée à une cellule de Knusden (KMS) sont en cours au LM2T (Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie, CEA Saclay). Cette technique permet de chauffer l'échantillon et d'analyser la composition des relâchements gazeux en fonction de la température. Le dispositif du LM2T ne permet pas de contrôler la pO_2 par tampons gazeux ou par un Gen'Air et un Jok'Air. Les essais sont donc réalisés sous contrôle de pO_2 par des tampons solides. Les premiers résultats sur les systèmes U-I-O et U-Cs-O sont présentés en Annexe 5. Ils sont encore difficiles à interpréter, en particulier l'influence du tampon solide sur la spéciation des éléments relâchés doit encore être précisée. Des analyses complémentaires sont en cours afin d'aider à leur compréhension. Ce type d'étude mérite clairement d'être poursuivi et étendu à d'autres systèmes (U-I-Cs-O, U-I-Cs-Te-O, U-I-Cs-Te-Mo-O...).

Enfin, ce travail de thèse soulève la question de la qualité encore insuffisante des BDD à disposition (SGPS, TAFID) pour certains systèmes chimiques clés (tel U-I-Te-O) dans le comportement du combustible irradié. Une étude approfondie de ces systèmes chimiques est indispensable pour parfaire la description du comportement thermochimique du combustible en réacteur et mieux appréhender le rôle de la thermochimie dans les ruptures de gaine par CSC-I.

Annexes

Annexe 1 : Détermination des densités et tailles des objets observés au MET	203
Annexe 2 : Structures cristallographiques des composés considérés pour les calculs FDMNES et résultats convolués.....	205
Annexe 3 : Artéfact EDX : "Post-specimen scatter"	208
Annexe 4 : Résultats EDX pour l'échantillon UO ₂ implanté I (2 at.%) tel qu'implanté et l'échantillon UO ₂ tri-implanté Cs (2,5 at.%), I (0,5 at.%) et Te (0,5 at.%) tel qu'implanté	209
Annexe 5 : Etude des relâchements par couplage cellule de Knudsen et spectrométrie de masse	210
Annexe 6 : Etude du système U-I-Cs-Te-Mo-O	215

Annexe 1 : Détermination des densités et tailles des objets observés au MET

- **Diamètre des objets**

Les tailles des bulles et des précipités sont déterminées à l'aide du logiciel ImageJ®. Dans le cas des bulles nanométriques, les diamètres sont mesurés sur les images avec un grandissement de 310 000 et en condition de sous-focalisation (-250 nm), après leur identification en superposant les images sur et sous-focalisées. La réalisation des mesures sur les images sous-focalisées a été choisie car les différences de niveaux d'intensité entre la matrice et les bulles (blancs) sont plus importantes que pour les images en condition de sur-focalisation. Comme le montre la Figure 159, la mesure du diamètre des bulles Φ est effectuée entre les deux premières franges de noires (correspondant à la zone blanche).

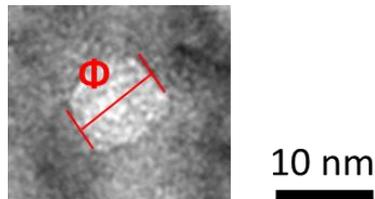


Figure 159 Image MET en champ clair de l'échantillon UO₂ implanté en I (2 at.%) recuit 1 heure à 1200°C (f= -250 nm avec f la focalisation) montrant la mesure du diamètre (Φ) d'une bulle

Calculs d'incertitude :

De nombreux paramètres influencent les mesures et par conséquent les incertitudes associées. Seules les sources d'erreur les plus importantes ont été prises en compte dans le calcul des incertitudes. La formule de l'incertitude sur le diamètre utilisée est la suivante :

$$\Delta\Phi = \Phi \sqrt{\left(\frac{\Delta px}{d_{moy}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2} = \Phi \sqrt{\left(\frac{\Delta px}{d_{moy}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2}$$

Avec $\Delta\Phi$: incertitude sur le diamètre moyen des objets Φ ;
 Δpx : incertitude liée à la résolution de l'image (évaluée à 4 pixels).;
 d_{moy} : diamètre moyen des objets en pixels ;
 ΔN : incertitude sur le nombre d'objets comptés N.

- **Densités des objets**

La densité en nombre notée D est calculée pour chaque type d'objet. Il est nécessaire de connaître la surface totale analysée et l'épaisseur de la lame FIB déterminée par EELS. La formule de la densité utilisée est la suivante :

$$D = N \times \frac{1}{S \times e_{lame}}$$

Avec D : la densité en objet/m³ ;
N : le nombre d'objets ;
S : la surface analysée en m² ;
 e_{lame} : épaisseur de la lame en m.

Calculs des incertitudes

L'incertitude associée à la densité des objets est déterminée à partir des sources d'erreur les plus importantes. La formule de l'incertitude sur la densité utilisée est la suivante :

$$\Delta D = D \sqrt{\left(\frac{\Delta e_{\text{lame}}}{e_{\text{lame}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2} = D \sqrt{\left(\frac{\Delta e_{\text{lame}}}{e_{\text{lame}}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2}$$

Avec ΔD : incertitude sur la densité D ;
 Δe_{lame} : incertitude sur l'épaisseur de lame e_{lame} . Elle a été prise égale à la moyenne des écarts-types obtenus pour l'ensemble des analyses par EELS réalisées lors de cette thèse, soit 12 % ;
 ΔN : incertitude sur le nombre d'objets comptés N .

Annexe 2 : Structures cristallographiques des composés considérés pour les calculs FDMNES et résultats convolués

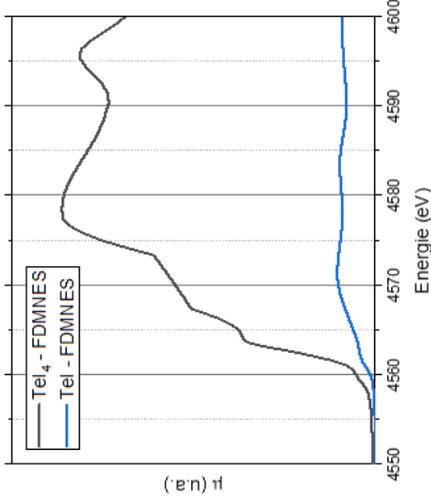
Pour l'ensemble des simulations de ce travail, le rayon de l'agrégat est de 6 Å.

- **Seuil L₃ du césium**

Composé simulé	Référence des données cristallographiques	Groupe d'espace	Type de calcul FDMNES	Spectres convolués
Cs métal	[Takemura, 2000]	I43m	Différences finies	
Cs ₂ UO ₄	[Van Egmond, 1976]	I4/mmm	Différences finies	
Cs ₂ Te	[Prins, 1984]	Pnma	Différences finies	
Cs ₂ O	[Tsai, 1956]	R3m	Différences finies	

• Seuil L_3 de l'iode

Composé simulé	Référence des données cristallographiques	Groupe d'espace	Paramètres des calculs FDMNES	Spectres
U_3	[Levy, 1975]	Cmcm	Diffusion multiple	
U_4	[Levy, 1980]	C2/d	Diffusion multiple	
I dans BSD2	Communication interne		Diffusion multiple	
I dans BSD3	Communication interne		Diffusion multiple	

Composé simulé	Référence des données cristallographiques	Groupe d'espace	Paramètres des calculs FDMNES	Spectres
Tel	[Kniep, 1976]	C2/m	Différences finies	
Tel ₄	[Kniep, 1988]	Pnma	Différences finies	

Annexe 3 : Artéfact EDX : "Post-specimen scatter"

La Figure 160 présente un exemple d'une cartographie élémentaire EDX d'un échantillon co-implanté I (1 at.%) et Cs (2 at.%). Cette cartographie met en évidence un artefact : la présence de Cs et d'I dans le platine. Cet artefact est appelé "Post-specimen scatter". Ce phénomène peut provenir de deux sources :

- les électrons diffusés en sortie d'échantillon à des angles suffisamment grands peuvent venir exciter des zones de l'échantillon éloignées de la zone sondée. Ceci peut se traduire par la mesure de Cs ou autre alors que le point sondé se situe sur le platine ;
- le rayonnement Bremsstrahlung qui peut induire la fluorescence d'éléments présents dans d'autres zones de l'échantillon.

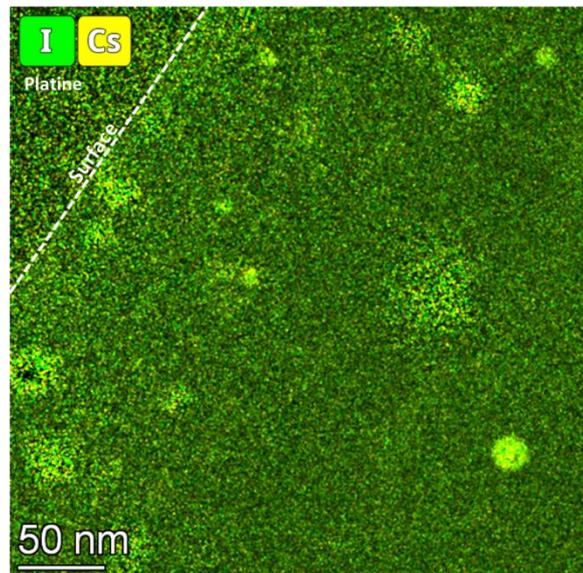


Figure 160 Cartographie élémentaire EDX (en at%) d'un échantillon co-implanté I (1 at.%) et Cs (2 at.%) recuit 1 heure à 1200°C

Annexe 4 : Résultats EDX pour l'échantillon UO_2 implanté I (2 at.%) tel qu'implanté et l'échantillon UO_2 tri-implanté Cs (2,5 at.%), I (0,5 at.%) et Te (0,5 at.%) tel qu'implanté

- **Échantillon UO_2 implanté I (2 at.%) tel qu'implanté (TQI)**

L'analyse EDX a été menée sur l'échantillon I- UO_2 HC TQI. La cartographie élémentaire de l'I est présentée en Figure 161. Cette dernière semble indiquer une concentration plus importante en iode entre 50 et 200 nm de profondeur. Les résultats SIMS corroborent cette répartition.

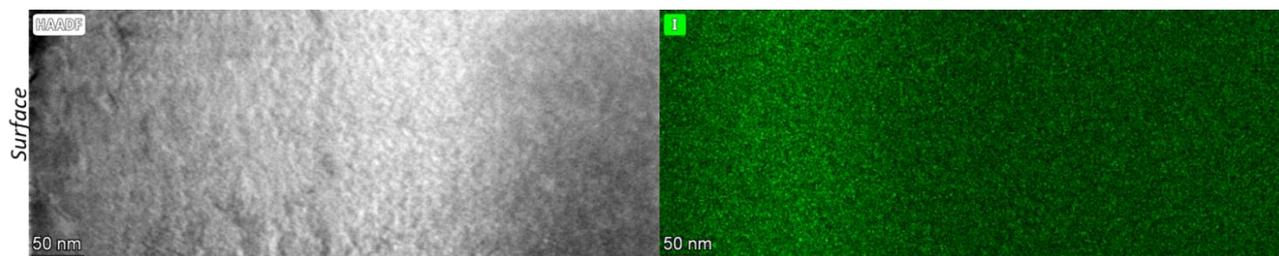


Figure 161 Image HAADF et cartographie élémentaire EDX de l'I (en at.%) pour l'échantillon I- UO_2 HC TQI

- **Échantillon UO_2 tri-implanté Cs (2,5 at.%), I (0,5 at.%) et Te (0,5 at.%) tel qu'implanté (TQI)**

L'analyse EDX a été menée sur l'échantillon I-Cs-Te- UO_2 HC TQI. Les cartographies de l'iode et du Te ne sont pas exploitables. En effet, les raies $\text{L}\alpha$ et $\text{L}\beta_1$ de l'I sont très proches à la fois de raies de l'U, de la raie $\text{L}\beta_1$ du Te et de la raie $\text{L}\alpha$ du Cs et les raies $\text{L}\alpha$ et $\text{L}\beta_1$ du Te sont très proches de raies de l'U ce qui ne permet pas une identification claire de l'I et du Te. De plus, les quantités en I et Te sont faibles. La cartographie élémentaire du Cs est présentée en Figure 162. Cette dernière montre une zone plus intense en Cs entre 50 et 200 nm de profondeur. Les résultats SIMS corroborent cette répartition.

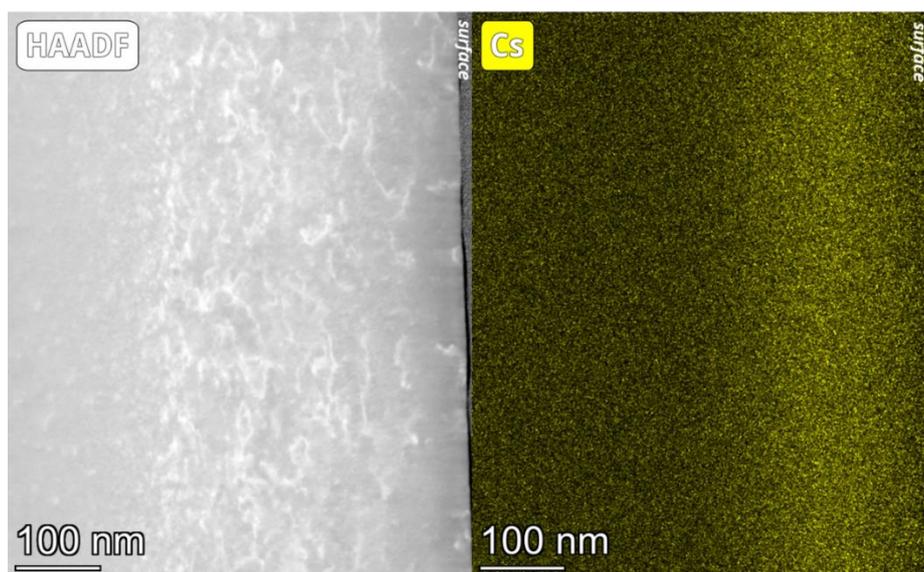


Figure 162 Image HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs (en at.%) pour l'échantillon I-Cs-Te- UO_2 HC TQI

Annexe 5 : Etude des relâchements par couplage cellule de Knudsen et spectrométrie de masse

Les analyses SIMS ont mis en évidence de forts taux de relâchement en particulier pour les échantillons mono-implantés Cs et les échantillons co-implantés I et Cs. Afin d'avoir une meilleure compréhension de ces relâchements en fonction de la température et de caractériser la nature des composés relâchés, une étude par spectrométrie de masse couplée à une cellule d'effusion de Knudsen a été réalisée au Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie (LM2T) du CEA de Saclay. Cette technique permet de chauffer l'échantillon et d'analyser la composition de la phase gazeuse.

1. Présentation du dispositif

Le dispositif expérimental est constitué de 4 parties (Figure 163) :

- **Une enceinte ultra-vide mobile ;**
- **Une enceinte ultra-vide fixe :** contient le four et la cellule multiple ;
- **Le four et cellule multiple :** le four permet d'atteindre 2150°C sous 10^{-7} - 10^{-8} mbar. Un bloc en tantale qui peut contenir 4 cellules et qui garantit l'homogénéité de la température est placé dans le four ;
- **Spectromètre de masse quadripolaire :** utilise un quadripôle constitué par quatre électrodes métalliques parallèles et raccordées électriquement deux à deux. Le quadripôle fonctionne comme un filtre à ions. En effet, à un instant t ne sortent de l'analyseur que les ions ayant un rapport masse/charge donné.

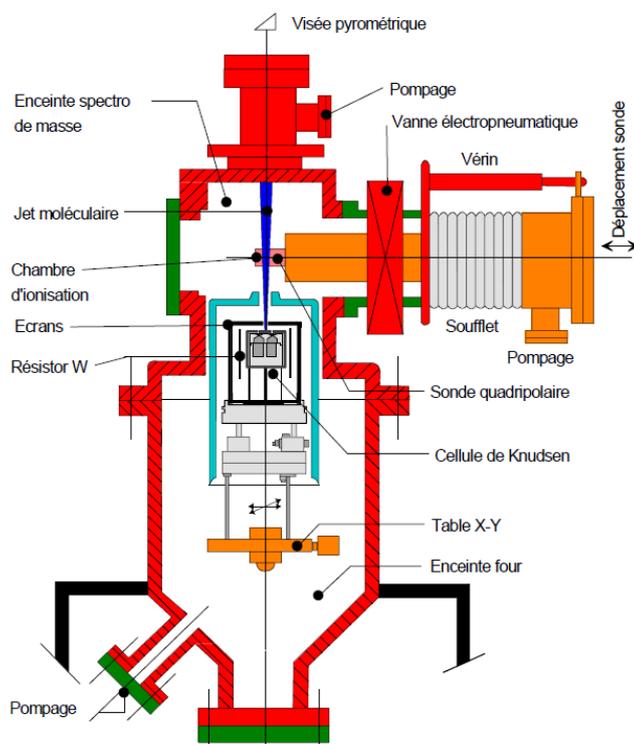


Figure 163 Schéma du dispositif expérimental

Les échantillons sont placés dans un creuset en molybdène ou tungstène, selon la nature du tampon de O_2 . Le volume de la cellule est d'environ 3 cm^3 .

Pour cette étude, il est nécessaire d'utiliser des demi-disques ou des disques entiers implantés. Par conséquent, le nombre d'essais réalisables est fortement limité.

2. Choix du couple tampon

La pression partielle en oxygène est un paramètre important dans l'étude de la spéciation des produits de fission (comme montré dans le manuscrit). Cependant, le dispositif expérimental du LM2T ne permet pas de fixer la pO_2 à l'aide d'un tampon gazeux de type (H_2 , H_2O) ou par un système Gen'Air - Jok'Air (comme utilisé pour les échantillons recuits). Par conséquent, l'utilisation d'un système tampon solide placé à l'intérieur de la cellule est nécessaire.

Pour cette étude, les couples tampons MoO_2/Mo et Nb_2O_5/NbO_2 ont été choisis (Figure 164). Ces couples tampons permettent d'obtenir une pO_2 représentative d'un combustible en réacteur.

Un couple tampon se présente sous forme d'un mélange équimolaire d'un oxydant (MoO_2 ou Nb_2O_5) et d'un réducteur (Mo ou NbO_2) sous forme pulvérulente. Il est placé au fond du creuset comme montré en Figure 165. Il est à noter que la poudre tampon est renouvelée à chaque essai.

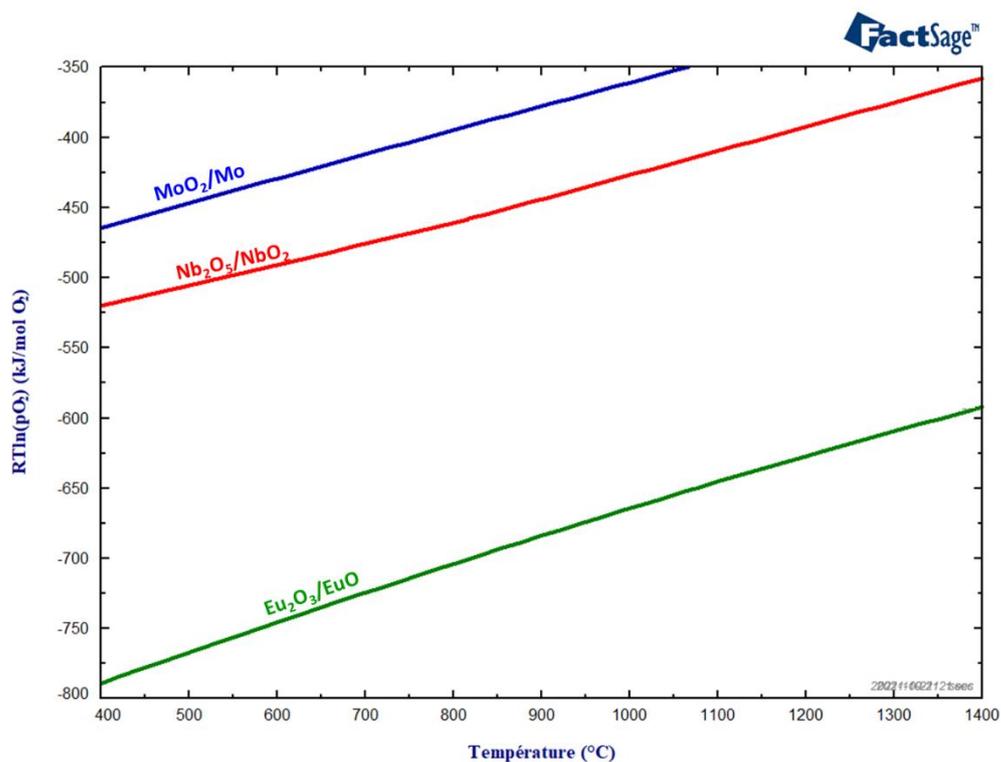


Figure 164 Diagramme des équilibres Mo/MoO_2 , NbO_2/Nb_2O_5 et Eu_2O_3/EuO

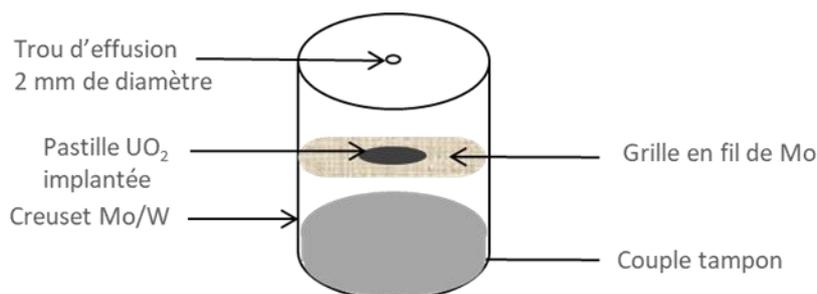


Figure 165 Schéma du creuset

3. Paramètres d'analyse

- Courant d'émission du filament : 300 μ A ;
- Energie des électrons : 25 eV ;
- Vitesse de chauffe : 2,5°C/min (de T_{ambiante} à 1400°C) ;
- Molécules analysées :
 - Système tampon MoO₂/Mo:
 - pour mono-implanté I : I, I₂, MoO₂, MoO₂I₂, MoO₃, Mo₂O₆ ;
 - pour mono-implanté Cs : Cs, Cs₂, CsO, Cs₂O, Cs₂MoO₄, MoO₂, MoO₃, Mo₂O₆ ;
 - Système tampon Nb₂O₅/Nb₂O:
 - pour mono-implanté I : I, I₂, NbO, NbO₂ ;
 - pour mono-implanté Cs : Cs, Cs₂, CsO, Cs₂O, CsNbO₃, NbO, NbO₂ ;

4. Premiers résultats

- Système tampon MoO₂/Mo

Les analyses ont été menées sur les échantillons mono-implantés I (0,5 at.%) ou Cs (1 at.%). Les Figure 166 et Figure 167 présentent les courbes de relâchement de ces échantillons.

Nous pouvons constater dans le cas de l'échantillon implanté en I :

- un premier relâchement d'I monoatomique entre 280 et 400°C ;
- un second relâchement d'I monoatomique plus intense à 700°C accompagné d'un relâchement d'I₂ ;

Le relâchement observé à 700°C coïncide avec les relâchements d'oxydes de molybdène.

Pour l'échantillon mono-implanté Cs, seul un relâchement de Cs₂ et Cs₂O à 700°C est observé. La masse du composé Cs₂O se superpose avec celle d'un isotope de Mo₂O₆. Après analyse des résultats et en tenant compte de l'incertitude expérimentale, il est difficile de conclure sur la présence de Cs₂O en phase gazeuse. Ce relâchement coïncide avec les relâchements des oxydes de molybdène. De plus, nous pouvons remarquer que du Cs₂MoO₄ est détecté à 700°C : sa formation montre qu'il y a eu réaction entre le Cs gazeux et les oxydes de molybdène. Les calculs thermodynamiques montrent que le césium peut réagir aussi bien avec les oxydes de molybdène en phase gazeuse pour former Cs₂MoO₄ gazeux qu'avec MoO₂ solide pour former le molybdate solide qui s'évapore ensuite.

Il est à noter que les relâchements observés après 1300°C pour l'iode et le césium sont liés à la vaporisation de l'uranium.

Pour l'instant, nous ne pouvons pas expliquer précisément les phénomènes entraînant le relâchement important à 700°C. Nous avons constaté que les surfaces des échantillons ayant subi les cycles thermiques en cellule de Knudsen présentait une surface ternie à la fin des essais qui pourrait signifier la présence d'un dépôt de Mo (Figure 168). Cet effet sur la surface a été constaté sur tous les échantillons ayant subi un cycle thermique avec le système tampon Mo/MoO₂. Cependant, après plusieurs semaines, le dépôt à la surface n'est plus visible et les échantillons ont retrouvé un aspect brillant en surface. Des analyses complémentaires au MEB devront être réalisées sur les échantillons mais également sur la poudre tampon.

Du fait des interactions en phase gaz (non souhaitées) du Mo avec le Cs, l'utilisation du système tampon MoO₂/Mo est à exclure pour ce type d'étude.

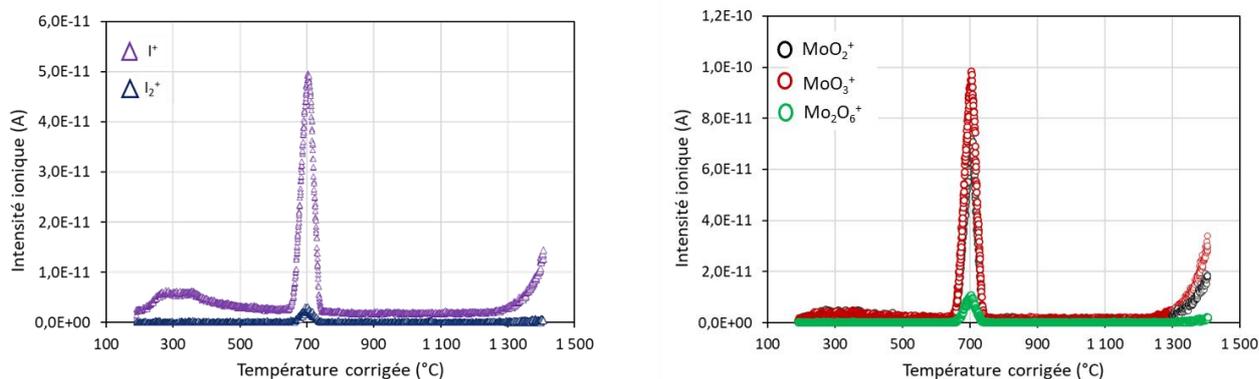


Figure 166 Courbes de relâchements d'un échantillon d'UO₂ mono-implanté I obtenues lors du cycle de température réalisé en cellule de Knudsen avec le système tampon MoO₂/Mo

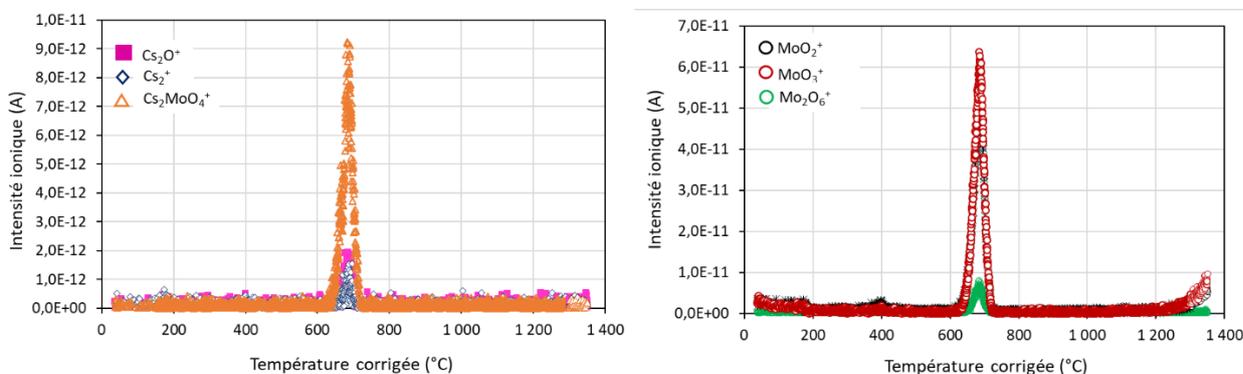


Figure 167 Courbes de relâchements d'un échantillon d'UO₂ mono-implanté Cs obtenues lors du cycle de température réalisé en cellule de Knudsen avec le système tampon MoO₂/Mo

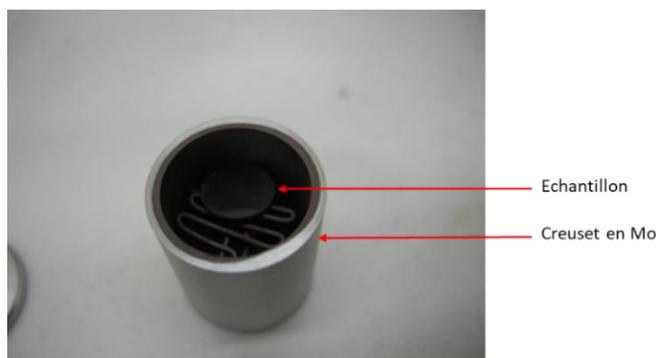


Figure 168 photo d'un échantillon d'UO₂ mono-implanté Cs ayant subi un cycle thermique en cellule de Knudsen avec un tampon MoO₂/Mo

- **Système tampon Nb₂O/Nb₂O₅**

Les premières analyses ont été menées sur un demi-disque d'UO₂ implanté I (2 at.%) et sur un demi-disque d'UO₂ implanté Cs (2 at.%). De manière surprenante, aucun relâchement d'I ni de Cs n'a été observé jusqu'à 1400°C. Des analyses complémentaires sont en cours afin d'essayer de comprendre ces résultats : analyse de la poudre tampon (interaction possible entre les éléments relâchés et les oxydes de niobium ?), et analyse de la surface des échantillons par MEB.

- **Bilan et perspectives**

Les premières analyses avec le système MoO₂/Mo montrent un relâchement important à 700°C pour l'I et le Cs qui coïncide avec les relâchements d'oxydes de molybdène. De plus, nous constatons une réaction du Cs avec les oxydes de molybdène. Au vu de ces premiers résultats, le système MoO₂/Mo n'est pas adapté pour notre étude. Pour le système Nb₂O₅/Nb₂O, aucun relâchement n'est observé au cours du cycle thermique pour les échantillon mono-implanté I ou Cs. Des analyses complémentaires sont en cours afin d'essayer de comprendre ces résultats avant d'envisager de nouveaux essais sur des échantillons co-implantés.

Il pourrait être intéressant d'essayer d'autres systèmes tampons, tel que Eu₂O₃/EuO qui ne devrait pas réagir avec l'I ou le Cs. Cependant, ce système tamponne la pO₂ dans un domaine bien plus réducteur et par conséquent, ce domaine est non représentatif des conditions de fonctionnement en réacteur. Par ailleurs, des études de relâchements sur des pastilles dopées avec un système tampon et implantées pourraient également être envisagées par la suite afin de comparer avec l'utilisation d'un tampon externe.

Annexe 6 : Etude du système U-I-Cs-Te-Mo-O

Le molybdène n'a pas pu être implanté comme les autres éléments étudiés au cours de cette étude. En effet, l'implanteur IRMA ne permettait pas d'implanter la fluence souhaitée ($1,85 \cdot 10^{16}$ at/cm²) en Mo à une énergie de 400 keV permettant sa localisation à la même profondeur que l'iode, le césium et le tellure.

Cette étape de l'étude ayant eu lieu en fin de thèse, nous avons donc choisi d'utiliser des pastilles d'UO₂ dopé en Mo à 2,7 at.% fabriquées au cours de la thèse de Mira Khair [Khair, 2019]. Ces échantillons présentent une microstructure très hétérogène (Figure 169), avec des amas micrométriques de Mo dispersés dans une matrice UO₂. De plus, le Mo est présent uniquement dans des précipités et non sous forme dissoute dans la matrice UO₂ [Khair, 2019]. L'implantation en Cs, puis Te et enfin I a été réalisée de manière uniforme sur les échantillons : ceci nous a permis d'étudier à la fois l'implantation dans les précipités de Mo (et ainsi d'avoir une première approche expérimentale du système I-Cs-Te-Mo-O), et dans la matrice UO₂ (sans Mo, donc), système comparable à celui étudié dans le Chapitre 5.

Ces échantillons dopés Mo nous questionnent sur leur représentativité du combustible irradié. En effet, aucun précipité de Mo pur bcc ni de MoO₂ n'a été observé dans du combustible irradié suite à un fonctionnement nominal (Cf. chap.1 §3.4.). En revanche, une précipitation massive de Mo_(s) est constatée en centre de pastille suite à une rampe de puissance (c'est-à-dire en conditions réductrices pour des T>1500°C). Par ailleurs, les expériences en laboratoire montrent que le Mo est insoluble dans UO₂. Une hypothèse serait que le Mo dans le combustible irradié est sous forme de nano-précipités de Mo qui peuvent coalescer à haute température. Ainsi, aussi bien dans l'irradié que dans nos échantillons, Mo serait sous forme de précipités ; seule leur taille diffère. En conclusion, les échantillons dopés Mo pourraient tout de même être relativement représentatifs d'un combustible irradié. Cependant, l'hétérogénéité de ce type d'échantillons rend plus difficile leur caractérisation expérimentale.

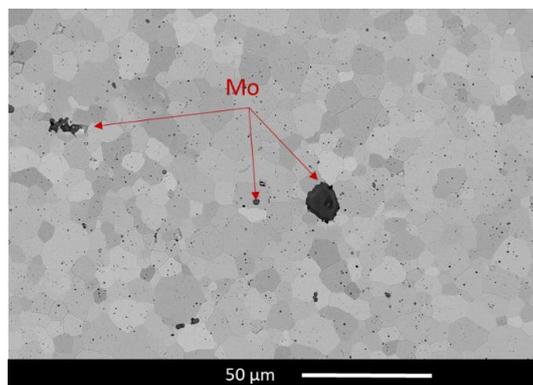


Figure 169 Image MEB d'une surface d'un échantillon d'UO₂ dopés en Mo

Les échantillons dopés Mo ont été implantés en I (0,06 at.%), Cs (0,78 at.%), et Te (0,13 at.%). Pour une question de meilleure faisabilité des analyses, les concentrations utilisées sont deux fois plus élevées que celles pouvant être observées dans un combustible irradié à 50 GWj/tU, mais le rapport entre les éléments reste représentatif d'un taux de combustion. Les échantillons obtenus ont été traités thermiquement suivant trois conditions : 5 heures à 700°C avec $pO_2=4 \cdot 10^{-21}$ atm, 2 heures à 1100°C avec $pO_2=4 \cdot 10^{-15}$ atm et 2 heures à 1100°C avec $pO_2=3 \cdot 10^{-16}$ atm.

1. Préparation des échantillons

1.1. Préparation des disques UO_2 dopés Mo

Les disques d' UO_2 dopés en Mo ont été fabriqués au cours de la thèse de Mira Khair au Laboratoire UO_2 à Cadarache [Khair, 2019]. Ils ont été préparés selon un procédé de métallurgie des poudres conventionnel : mélange de poudres, compactage et frittage. Ces échantillons ont été frittés à partir de poudres d' UO_2 appauvri (0,3 % d' ^{235}U) avec de la poudre métallique de Mo (Aldrich 99,9 %) à 1700 °C pendant 4 heures sous Ar/5 % H_2 afin obtenir une densité de l'ordre de 98 % de la densité théorique et un diamètre moyen de 8,3 mm.

Comme pour les échantillons d' UO_2 (Cf. chap.2 § 1.1.), les pastilles dopées en Mo sont ensuite découpées en disques d'épaisseur environ 1,5 - 2 mm qui sont ensuite polis avec des disques carbure de silicium (différentes granulométries décroissantes) puis avec un drap de granulométrie de 1 μm et une solution de pâte diamantée. Pour terminer, un polissage spécifique à l'aide d'un drap de granulométrie de 0,02 μm avec une solution de silice colloïdale en suspension est réalisé. Après polissage, les disques ont une épaisseur proche de 1 mm. Ils sont ensuite recuits pendant 4 heures à 1400°C sous atmosphère Ar/5 % H_2 pour atteindre la stœchiométrie 2,000. Ce traitement thermique de préparation d'échantillon permet également d'éliminer les défauts induits par le polissage.

1.2. Implantation ionique

Les disques obtenus dans la partie 1.1 ont ensuite été implantés aux ions Cs, I, et Te afin d'étudier le U-I-Cs-Te-Mo-O. Les implantations pour ce système ont été réalisées sur l'implanteur IRMA du Laboratoire de Physique des 2 Infinis Irène Joliot-Curie (IJCLab).

Comme pour les échantillons UO_2 (Cf. chap.2 § 1.1.3.), les implantations ont été réalisées à température ambiante. Les isotopes implantés sont ^{133}Cs , ^{127}I et ^{130}Te (isotopes stables). Le Tableau 22 présente les conditions d'implantation (énergie et fluence) pour les échantillons d' UO_2 dopés en Mo étudiés. D'après ces calculs SRIM, la profondeur maximale d'implantation pour le Cs, I et Te est de 200 - 250 nm à 500 keV.

Suite à des problèmes techniques, les concentrations souhaitées pour le système U-I-Cs-Te-Mo-O n'ont pas pu être implantées : les fluences de l'ensemble des éléments ont été réduites. Contrairement aux échantillons U-I-Cs-Te-O forte concentration, les rapports entre les éléments restent représentatifs d'un combustible irradié (BU~65GWj/tU).

Système étudié	Type de pastille implantée	Éléments implantés	Énergie (keV)	Fluence (10^{15} at/cm ²)	Concentration à la distance Rp (at.%)
I-Cs-Te-Mo- UO_2	UO_2 dopé Mo (1 m.%)	I	500	0,50	0,06
		Cs		6,00	0,78
		Te		1,10	0,13

Tableau 22 Tableau récapitulatif des fluences des échantillons

1.3. Traitement thermique

Les traitements thermiques de ces échantillons ont été effectués dans la thermobalance du LaboUO2 (Cf. chap.2 § 1.3.2.). Les conditions de recuit résultent d'un dimensionnement préalable, basé

sur des calculs thermodynamiques. Les durées de traitement thermique sont choisies de manière à se rapprocher de l'équilibre thermodynamique.

Le Tableau 23 présente les conditions de traitements thermiques.

Système	Conditions de traitement thermique			
	Four	Température (°C)	pO ₂ (atm)	Durée (h)
I-Cs-Te-Mo- UO ₂	Thermobalance	700	4.10 ⁻²¹	6
		1100	4.10 ⁻¹⁵	2
		1100	3.10 ⁻¹⁶	2

Tableau 23 Tableau récapitulatif des conditions de traitement thermique

2. Calculs thermodynamiques préliminaires

Les calculs ont été menés avec les deux bases de données : SGPS et TAF-ID. Au vu de l'hétérogénéité des échantillons, nous avons calculé les diagrammes de prédominance pour i) le système U-I-Cs-Te-O (représentant ce qui devrait se passer dans la matrice UO₂ au cours des traitements thermiques), et ii) le système I-Cs-Te-Mo-O (représentant ce qui devrait se passer dans les précipités de Mo au cours des traitements thermiques).

4.1. Système U-I-Cs-Te-O

Nos conditions expérimentales de traitements thermiques sont désignées par des points rouges sur les diagrammes de prédominance calculés. Sans surprise, les calculs des diagrammes dans la zone UO₂ (sans Mo) ne montrent pas de différence par rapport aux diagrammes des échantillons tri-implantés (Figure 170 et Figure 171). Par conséquent, dans cette zone, nous nous attendons à un comportement de l'I, Cs et Te similaire à celui des échantillons du chapitre 5, sans Mo.

Sur ces diagrammes de prédominance, l'élément Mo n'est pas inclus dans le système chimique considéré. Le système tampon (MoO₂/Mo) n'est représenté qu'à titre de repère dans l'échelle de potentiel (le potentiel d'équilibre d'un combustible UO₂ en fonctionnement normal se situe au voisinage du tampon MoO₂/Mo).

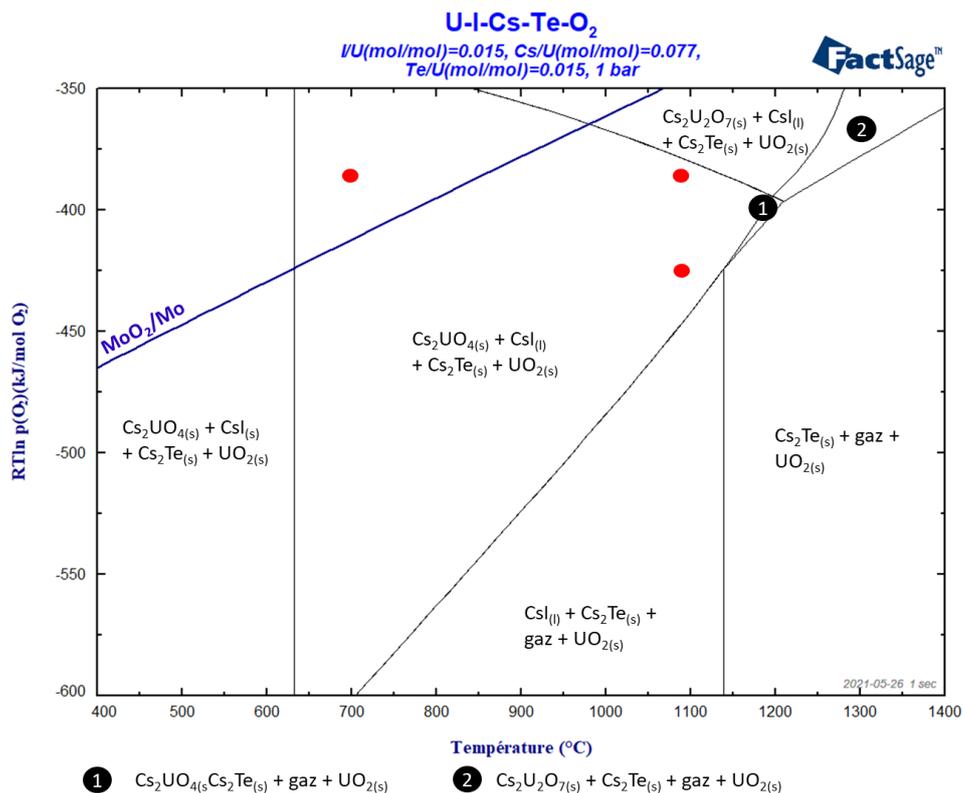


Figure 170 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O₂ avec le logiciel FACT-SAGE associé à la base de données SGPS - pO₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO₂) de ± 5 kJ/mol O₂

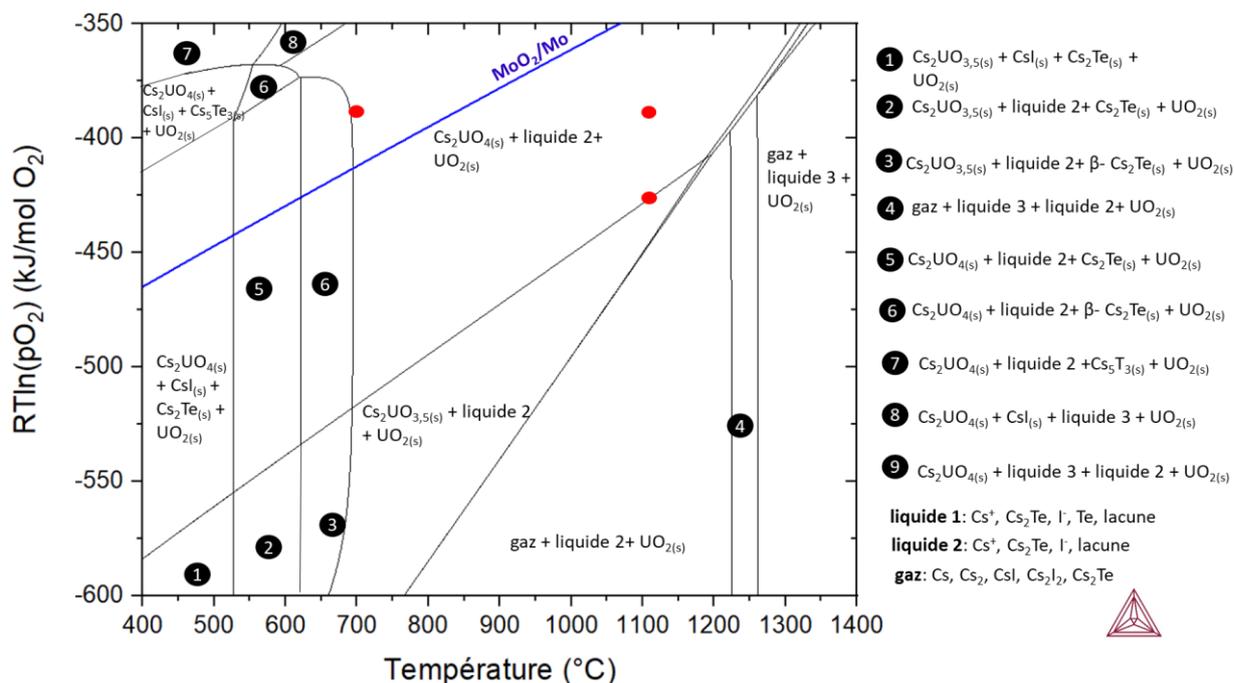


Figure 171 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O₂ avec le logiciel THERMO-CALC associé à la base de données TAF-ID - pO₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO₂) de ± 5 kJ/mol O₂

Les différents composés pouvant se former d'après les calculs FactSage et Thermo-Calc en fonction des conditions de traitement thermique sont résumés dans le Tableau 24.

	7 h à 700°C avec $p_{O_2}=4.10^{-21}$ atm	2 h à 1100°C avec $p_{O_2}=4.10^{-15}$ atm	2 h à 1100°C avec $p_{O_2}=3.10^{-16}$ atm
SGPS	$Cs_2UO_4(s) + CsI(l) + Cs_2Te(s) + UO_2(s)$	$Cs_2UO_4(s) + CsI(l) + Cs_2Te(s) + UO_2(s)$	$Cs_2UO_4(s) + CsI(l) + Cs_2Te(s) + UO_2(s)$
TAF-ID	Liquide (Cs^+ , Cs_2Te , I^- , Te) + Cs_2UO_4 +	$Cs_2UO_{3,5}$ + liquide (Cs^+ , Cs_2Te , I^- , lacune)	Cs_2UO_4 + liquide (Cs^+ , Cs_2Te , I^- , lacune)

Tableau 24 Tableau récapitulatif des différents composés pouvant se former d'après les calculs FactSage menés avec la base de données SGPS et d'après les calculs Thermo-Calc menés avec la base de données TAF-ID en fonction des conditions de traitement thermique

En conclusion, nous nous attendons selon les calculs thermodynamiques, pour tous les traitements thermiques, à la formation d'un uranate de césium (Cs_2UO_4 ou $Cs_2UO_{3,5}$), de Cs_2Te et de CsI au sein de la matrice UO_2 .

4.2. Système I-Cs-Te-Mo-O

Nos conditions expérimentales de traitements thermiques sont désignées par des points rouges sur les diagrammes de prédominance calculés. Les calculs des diagrammes dans les précipités de Mo sont présentés en Figure 172 et Figure 173. La différence majeure entre les points expérimentaux concerne la spéciation du Te. Par conséquent, les caractérisations devraient montrer des différences de comportement du Te selon les traitements thermiques effectués. Par ailleurs, le recuit à 700°C étant réalisé dans des conditions plus oxydantes, une oxydation en MoO_2 des précipités de Mo devrait donc être observée.

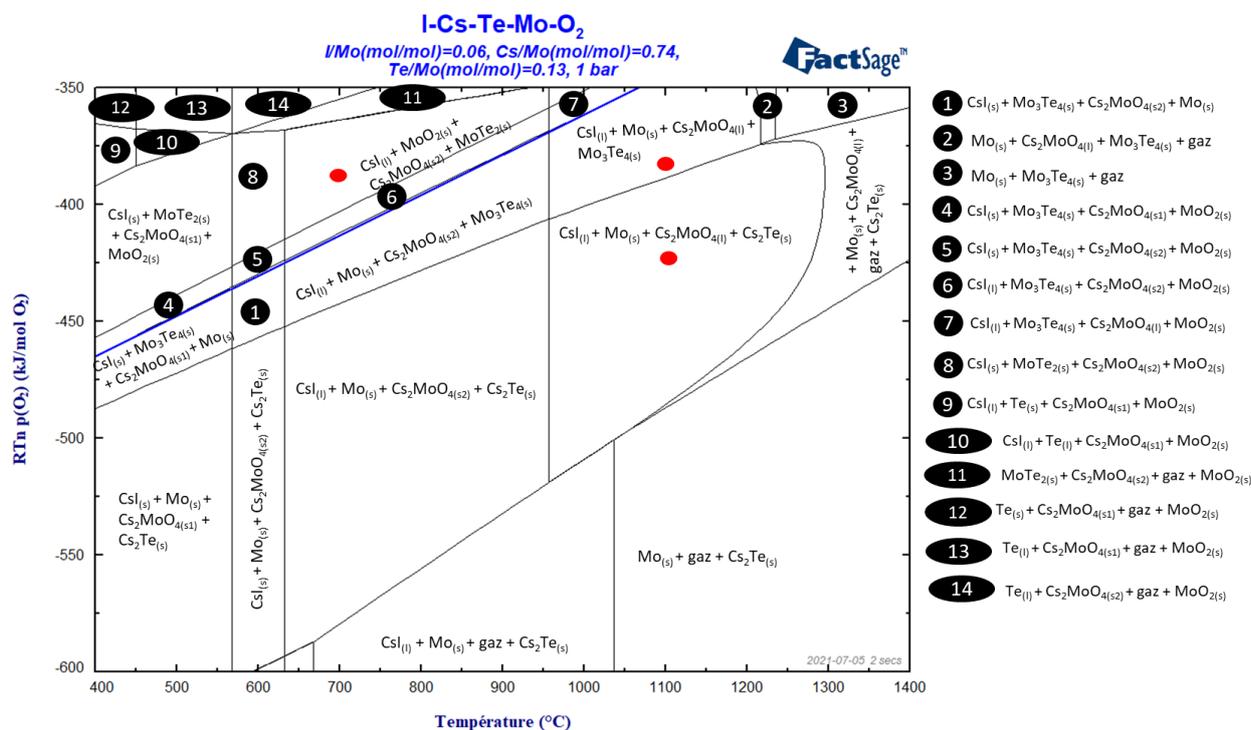


Figure 172 Diagramme de prédominance calculé de Mo-I-Cs-Te-O₂ avec le logiciel FACT-SAGE associé à la base de données SGPS - p_{O_2} en bar et incertitude sur la $RTln(p_{O_2})$ de ± 5 kJ/mol O₂

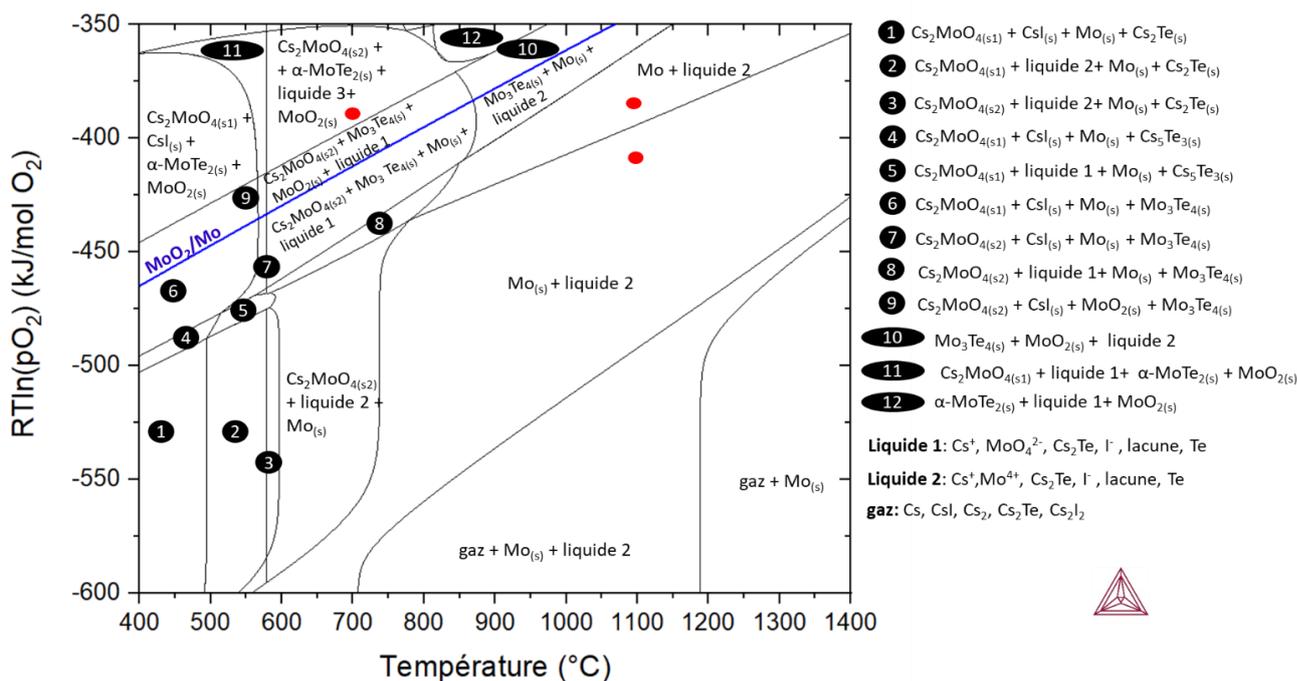


Figure 173 Diagramme de prédominance calculé de Mo-I-Cs-Te-O₂ avec le logiciel THERMO-CALC associé à la base de données TAF-ID - pO₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO₂) de ± 5 kJ/mol O₂

Les différents composés pouvant se former d'après les calculs FactSage et Thermo-Calc en fonction des conditions de traitement thermique sont résumés dans le Tableau 25.

	7 h à 700°C avec pO ₂ =4.10 ⁻²¹ atm	2 h à 1100°C avec pO ₂ =4.10 ⁻¹⁵ atm	2 h à 1100°C avec pO ₂ =3.10 ⁻¹⁶ atm
SGPS	CsI _(l) + MoO _{2(s)} + Cs ₂ MoO _{4(s)} + MoTe _{2(s)}	CsI _(l) + Mo _(s) + Cs ₂ MoO _{4(l)} + Mo ₃ Te _{4(s)}	CsI _(l) + Mo _(s) + Cs ₂ MoO _{4(l)} + Cs ₂ Te _(s)
TAF-ID	Cs ₂ MoO _{4(s)} + α-MoTe _{2(s)} + MoO _{2(s)} + liquide (Cs ⁺ ; I ⁻ ; MoO ₄ ²⁻ , MoO ₃ , Te)	Mo ₃ Te _{4(s)} + Mo _(s) + liquide (Cs ⁺ ; I ⁻ ; MoO ₄ ²⁻ , Cs ₂ Te, Te)	Mo _(s) + liquide (Cs ⁺ ; I ⁻ ; MoO ₄ ²⁻ , Cs ₂ Te, Te)

Tableau 25 Tableau récapitulatif des différents composés pouvant se former d'après les calculs FactSage menés avec la base de données SGPS et d'après les calculs Thermo-Calc menés avec la base de données TAF-ID en fonction des conditions de traitement thermique

En conclusion, lors du traitement thermique à 700°C, nous nous attendons, selon les prévisions thermodynamiques, à la formation de Cs₂MoO₄, MoTe₂ et d'une phase liquide contenant CsI ainsi qu'à une oxydation du Mo en MoO₂. Pour les traitements thermiques à 1100°C, comme les conditions sont plus réductrices, Mo devrait rester sous forme métallique. De plus, nous nous attendons principalement à du CsI et du Cs₂Te pour l'échantillon recuit avec une pO₂=4.10⁻¹⁶ atm et avec également du Mo₃Te₄ pour l'échantillon recuit avec une pO₂=3.10⁻¹⁵ atm.

3. Caractérisation structurale

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de la microstructure avec la température de traitement thermique des échantillons tri-implantés. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la surface de nos échantillons avec l'analyse par MEB. Des observations au MET ont été ensuite réalisées sur une lame mince prélevée perpendiculairement à la surface implantée dans un précipité de Mo afin d'avoir une analyse plus fine des évolutions microstructurales dans la zone d'implantation.

3.1. Caractérisation par MEB

3.1.1. Analyse de la matrice UO_2

La Figure 174 présente les images MEB de la matrice UO_2 des échantillons dopés Mo tri-implantés I (0,06 at.%), Cs (0,74 at.%) et Te (0,13 at.%) avant et après traitements thermiques. Comme pour les échantillons mono, co et tri-implantés étudiés précédemment, aucune différence de l'état de surface n'est observée avant et après implantation (Cf. chap. 2 3.1.3. et Figure 174 (a)). Après un traitement thermique de 5 heures à 700°C , la surface ne présente pas de différence avec l'échantillon après implantation (Figure 174 (b)). Cependant, après les traitements thermiques de 2 heures à 1100°C (l'un avec une $p\text{O}_2$ de 4.10^{-15} atm et l'autre avec une $p\text{O}_2$ de 3.10^{-16} atm), des petites « taches » plus sombres (pour certaines indiquées par des flèches sur la Figure 174 (d)), similaires à celles visibles dans l'échantillon tri-implanté et recuit 1100°C , sont observées. Ces « taches » ont été à nouveau interprétées comme étant des bulles visibles sous la surface. Les images MEB de la surface de l'échantillon recuit 1100°C avec une $p\text{O}_2$ de 4.10^{-15} atm sont montrées en Figure 174 (c).

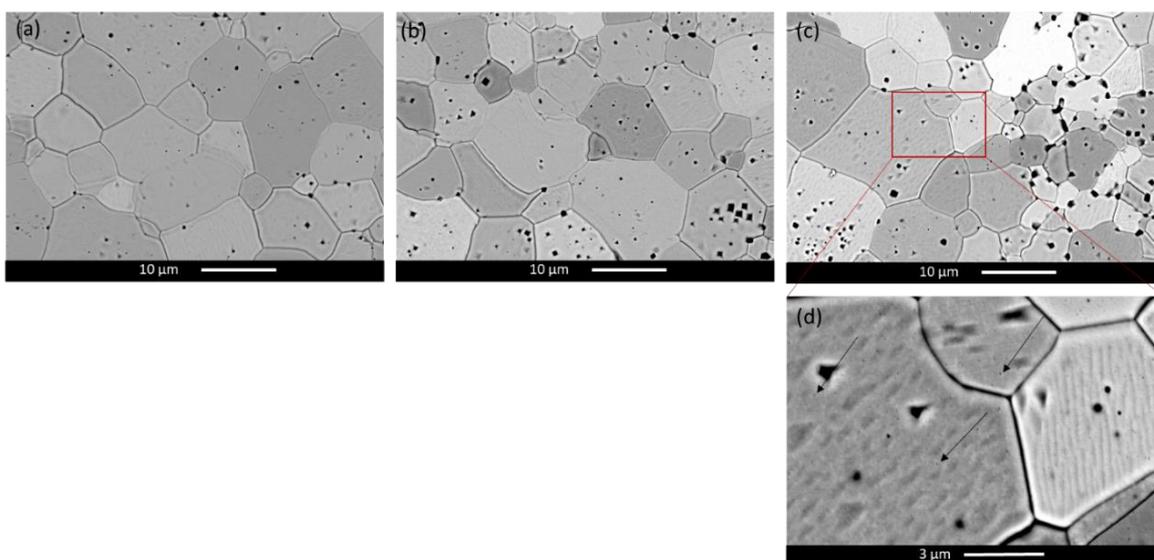


Figure 174 Images MEB de la surface des échantillons I-Cs-Te-Mo- UO_2 TQI (a), après un recuit de 5 heures à 700°C avec une $p\text{O}_2 = 4.10^{-21}$ atm (b) et après un recuit de 2 heures à 1100°C avec une $p\text{O}_2 = 4.10^{-15}$ atm (c) et (d). Les flèches noires indiquent les bulles.

3.1.2. Analyse des précipités de Mo

La Figure 175 montre les images MEB des précipités de Mo des échantillons dopés Mo tri-implantés TQI et après traitement thermique. Les précipités de Mo ne présentent pas de différence avant et après implantation en Cs, I et Te. De plus, une analyse EDX des précipités avant et après implantation n'a pas montré une différence de composition de précipités, comme le montre le Tableau 26. Cependant après le recuit à 700°C avec une $p\text{O}_2$ de 4.10^{-21} atm, nous observons des zones plus

sombres à la surface des précipités. En réalisant des pointés EDX sur ces précipités, nous avons mis en évidence une oxydation partielle du Mo (Tableau 26). Les calculs thermochimiques indiquant que la forme stable du molybdène dans ces conditions de température et de pO_2 devait être MoO_2 , la durée du maintien en température n'a de toute évidence pas été assez longue pour consommer tout le Mo et former du MoO_2 . Après les deux traitements thermiques à $1100^\circ C$, les précipités ne présentent pas de différence avec les précipités après implantation. L'analyse EDX de ces précipités confirme qu'il n'y a pas eu d'oxydation du Mo (Tableau 26), en bon accord avec les calculs thermodynamiques. Seules les images MEB de la surface de l'échantillon recuit à $1100^\circ C$ une pO_2 de 4.10^{-15} atm sont montrées en Figure 175 (c).

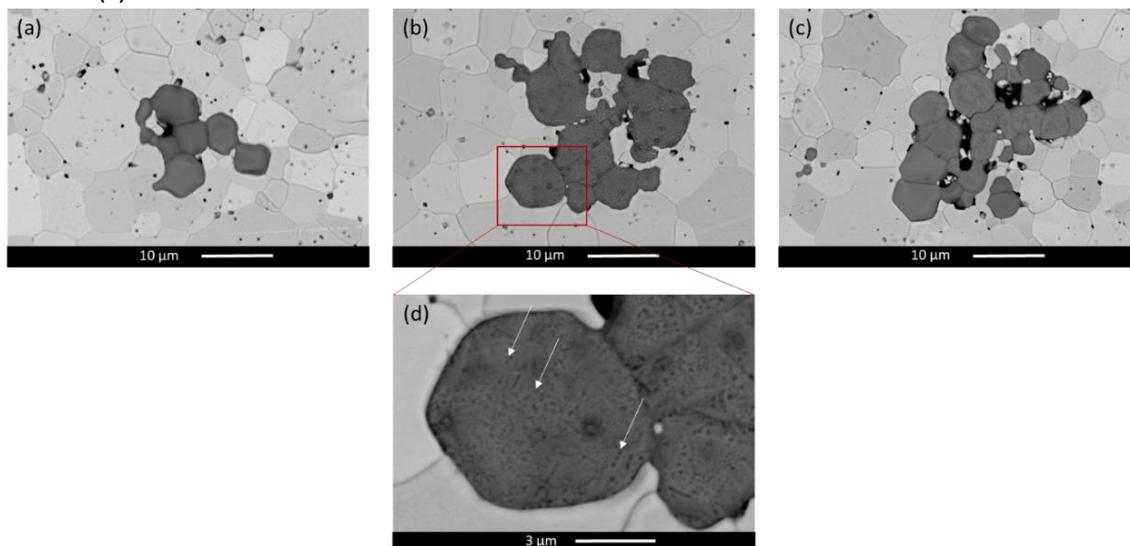


Figure 175 Images MEB de la surface des échantillons I-Cs-Te-Mo-UO₂ TQI (a), après un recuit de 5 heures à $700^\circ C$ avec une $pO_2 = 4.10^{-21}$ atm (b) (d) et après un recuit de 2 heures à $1100^\circ C$ avec une $pO_2 = 4.10^{-15}$ atm (c). Les flèches indiquent les zones oxydées.

	Mo (at.%)	O (at.%)
UO ₂ dopé Mo (non implanté)	$90,0 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,2$
I-Cs-Te-Mo-UO ₂ TQI	95 ± 1	5 ± 1
I-Cs-Te-Mo-UO ₂ recuit à $700^\circ C$ $pO_2 = 4.10^{-21}$ atm	43 ± 3	57 ± 3
I-Cs-Te-Mo-UO ₂ recuit à $1100^\circ C$ $pO_2 = 4.10^{-15}$ atm	95 ± 1	5 ± 1
I-Cs-Te-Mo-UO ₂ recuit à $1100^\circ C$ $pO_2 = 3.10^{-16}$ atm	95 ± 1	5 ± 1

Tableau 26 Tableau récapitulatif des concentrations moyennes (en at.%) obtenues par des pointés EDX des précipités de Mo des différents échantillons étudiés

3.1.3. Bilan analyse MEB

La zone UO₂ des échantillons I-Cs-Te-Mo-UO₂ TQI et recuits présente des similitudes avec les échantillons I-Cs-Te-UO₂ HC TQI et recuits. Nous observons notamment une évolution de l'état de surface, avec présence de bulles sous la surface, pour les recuits à $1100^\circ C$. Concernant les précipités de Mo, les observations faites en fonction des conditions de traitements thermiques sont en accord avec les calculs thermochimiques. En effet, une oxydation des précipités de Mo est bien observée après le recuit à $700^\circ C$ en condition oxydante. Cependant, l'oxydation n'est que partielle due notamment à une durée de recuit courte ne permettant pas de convertir totalement le Mo en MoO_2 .

3.2. Caractérisation par MET

Une lame mince a été réalisée au FIB sur un précipité de Mo implanté en I, Cs et Te. Cette lame mince a été préparée à partir de l'échantillon recuit pendant 6 heures à 700°C en condition oxydante ($pO_2=4.10^{-21}$ atm). La Figure 176 montre les images obtenues au MET de cet échantillon.

Une couche d'oxyde (probablement de l'oxyde de molybdène) au niveau de la surface de l'échantillon est visible (confirmée par analyse EDX). Cette observation corrobore celle faite au MEB. Nous pouvons observer que cette couche pénètre plus en profondeur à certains endroits de l'échantillon (Figure 177). De plus, la morphologie irrégulière et arrondie de cette couche indique qu'elle était probablement sous forme liquide pendant le traitement thermique. Dans cette couche d'oxyde et à l'interface de cette couche avec le Mo, nous constatons la présence de bulles nanométriques. Cependant, dans la partie Mo (sous la couche d'oxyde), ni bulles ni précipités ne sont observés. Il semblerait donc que la température ne soit pas assez élevée ou le temps de recuit trop court pour qu'il y ait interaction entre les éléments.

Les profils d'implantation de l'I, du Cs et du Te dans le Mo ont été calculés par SRIM (profil du Cs montré en Figure 178). Ces profils montrent une implantation jusqu'à 150 nm. Cependant, les calculs ont été réalisés avec une énergie de déplacement de 25 eV (donné de la BDD de SRIM) et très peu d'informations sont disponibles sur les énergies de déplacement de Mo dans la littérature. Cette énergie peut être différente dans nos conditions expérimentales.

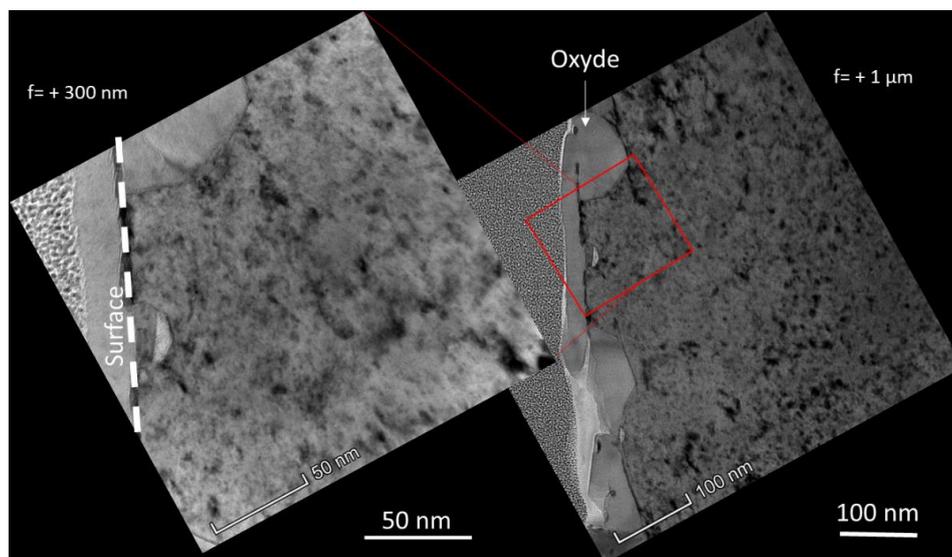


Figure 176 Images MET de l'échantillon I-Cs-Te-Mo-UO₂ recuit 6 heures à 700°C avec $pO_2=4.10^{-21}$ atm (f désigne la focalisation)

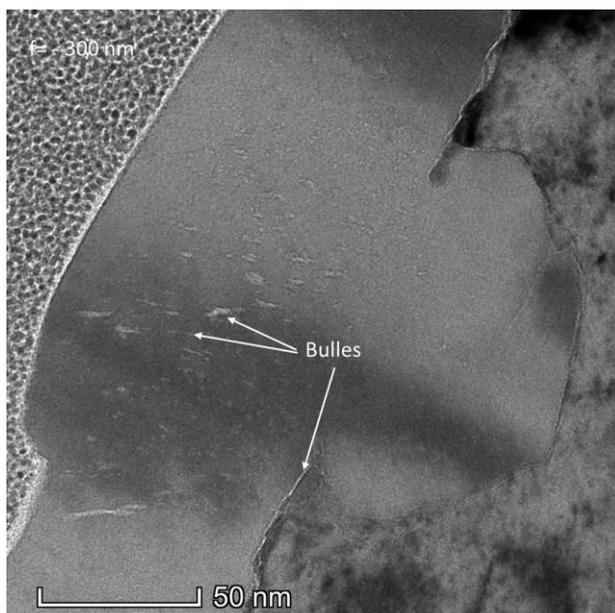


Figure 177 Images MET de l'échantillon I-Cs-Te-Mo-UO₂ recuit 6 heures à 700°C avec $pO_2=4.10^{-21}$ atm (f désigne la focalisation)

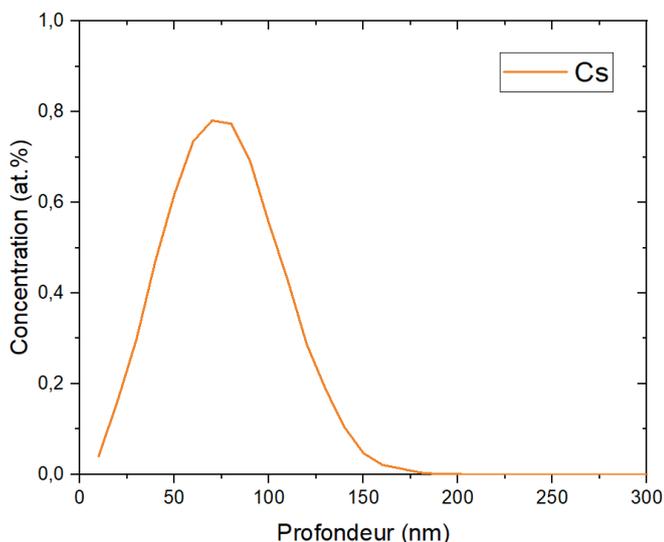


Figure 178 Profil calculé par SRIM pour une énergie d'implantation de 500 keV et une fluence de 6.10^{15} at/cm²

4. Caractérisation chimique

Dans cette partie, nous tentons de déterminer les formes chimiques de l'I, et du Cs dans les échantillons UO₂ dopés Mo en fonction du traitement thermique subi. Comme pour les systèmes précédents, plusieurs techniques expérimentales ont été mises en œuvre : XAS et EDX.

4.1. Analyse par XAS

Les caractérisations par XANES ont été effectuées sur les échantillons dopés Mo et tri-implantés avant et après recuit de 5 heures à 700°C avec $pO_2=4.10^{-21}$ atm, 2 heures à 1100°C avec $pO_2= 4.10^{-15}$ atm et 2 heures à 1100°C avec $pO_2=3.10^{-16}$ atm. Les spectres expérimentaux de ces échantillons obtenus sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL sont comparés à des spectres de références et à des spectres théoriques calculés par FDMNES. Comme pour les échantillons mono, co

et tri-implantés, les spectres obtenus sont comparés avec les spectres simulés de l'I incorporé dans UO_2 (défauts de Schottky, lacune d'uranium ou d'oxygène (Cf. chap. 3), les spectres simulés de Cs_2UO_4 et de Cs_2Te et les spectres expérimentaux de CsI pour les seuils du Cs et de l'I. Les données structurales des composés simulés sont fournies en annexe 3.

Le faisceau de rayons X sonde à la fois les précipités de Mo et la matrice UO_2 . Au vu des images MEB des échantillons qui montrent des précipités de Mo de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$, la proportion des éléments implantés dans Mo est très faible par rapport aux éléments implantés dans UO_2 . Par ailleurs, la surface analysée par le faisceau est de $300 \times 250\ \mu\text{m}^2$, donc beaucoup plus large qu'un précipité de Mo. Par conséquent, les spectres obtenus proviennent majoritairement des éléments implantés dans UO_2 .

Le spectre expérimental au seuil L_3 de l'iode de l'échantillon I-Cs-Te-Mo- UO_2 TQI est présenté en Figure 179 (a). Ce spectre présente une faible raie blanche vers 4568 eV et un épaulement sur la montée du seuil vers 4560 eV, tout comme le spectre obtenu avec l'échantillon implanté à l'iode TQI. Les spectres sont donc très similaires, bien que la résolution et la statistique soient moins bonnes sur la ligne MARS que sur la ligne ID26. Le spectre au seuil L_3 du Cs avant traitement thermique est également très similaire au spectre du mono-implanté Cs, mais un léger décalage vers les faibles énergies est visible (E_0 vers 5016 eV et bosse vers 5030 eV, Figure 179 (b)). Ce léger décalage peut provenir du fait que les spectres ont été acquis sur deux instruments différents dont les calibrations en énergies sont légèrement différentes.

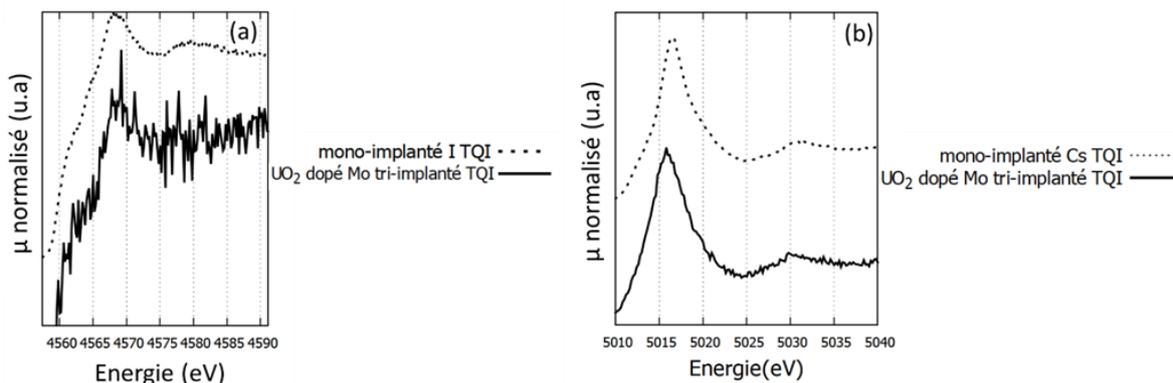


Figure 179 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L_3 de l'iode (a) et au seuil L_3 du Cs (b) des échantillons I-Cs-Te-Mo- UO_2 TQI, I- UO_2 HC TQI et Cs- UO_2 FC TQI

Les spectres du seuil L_3 de l'I des échantillons I-Cs-Te-Mo- UO_2 recuits sont présentés en Figure 180. Nous pouvons constater qu'après le recuit à 700°C , le spectre reste très similaire au spectre du TQI. Cependant un léger étalement de la raie blanche à 4567 eV est visible. Après les deux traitements thermiques à 1100°C , une évolution plus marquée des spectres est constatée, traduisant une évolution plus nette de la spéciation de l'iode. En particulier, des pics à 4561 eV et 4572 eV apparaissent. Si nous comparons ces spectres aux spectres des références, ils font clairement apparaître la signature de l'iode dans le composé CsI. Cette observation indique que l'iode est en partie sous forme de CsI après les recuits à 1100°C .

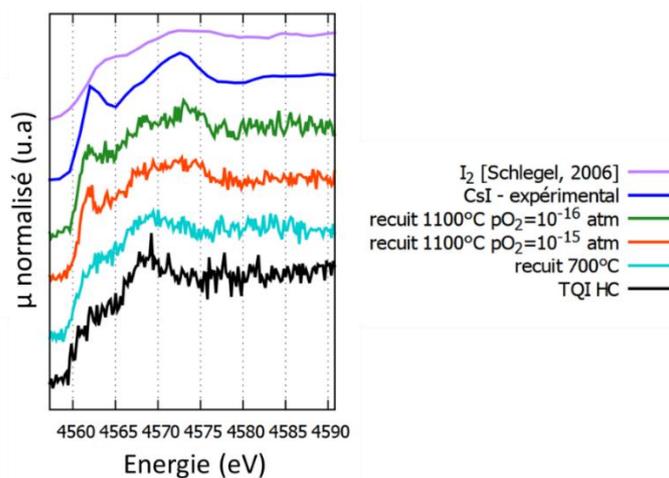


Figure 180 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L_3 de l'iode des échantillons I-Cs-Te-Mo- UO_2 TQI, recuit à 700°C pendant 5 heures, à 1100°C pendant 2 heures et du spectre expérimental de CsI

Les spectres du seuil L_3 du Cs des échantillons dopés Mo tri-implantés et recuits sont présentés en Figure 181. Nous pouvons constater dans un premier temps que le spectre de l'échantillon recuit à 700°C est identique à celui du TQI. Par conséquent, il n'y a pas ou peu eu d'évolution de l'environnement local du Cs. Cependant, après les deux traitements thermiques à 1100°C , la raie blanche est décalée vers les basses énergies ($E_0 = 5014,7 \text{ eV}$ contre $5015,8 \text{ eV}$ pour le TQI). Il est à noter que, à part ce décalage de la raie blanche, les deux spectres restent globalement très similaires. Par conséquent, l'environnement du Cs évolue peu selon les deux conditions de traitements thermiques. De plus, si l'on compare ces spectres à celui de l'échantillon tri-implanté recuit à 1100°C , nous pouvons remarquer qu'ils sont tous les trois identiques. Par conséquent, le Cs se trouve sous les mêmes formes chimiques, c'est-à-dire, sous forme d'un mélange de phases contenant probablement du Cs_2Te . Au vu de ces résultats et de ceux du seuil de l'I, nous pouvons supposer qu'après les recuits à 1100°C un mélange de phases s'est formé comprenant Cs_2Te et CsI (en faible quantité).

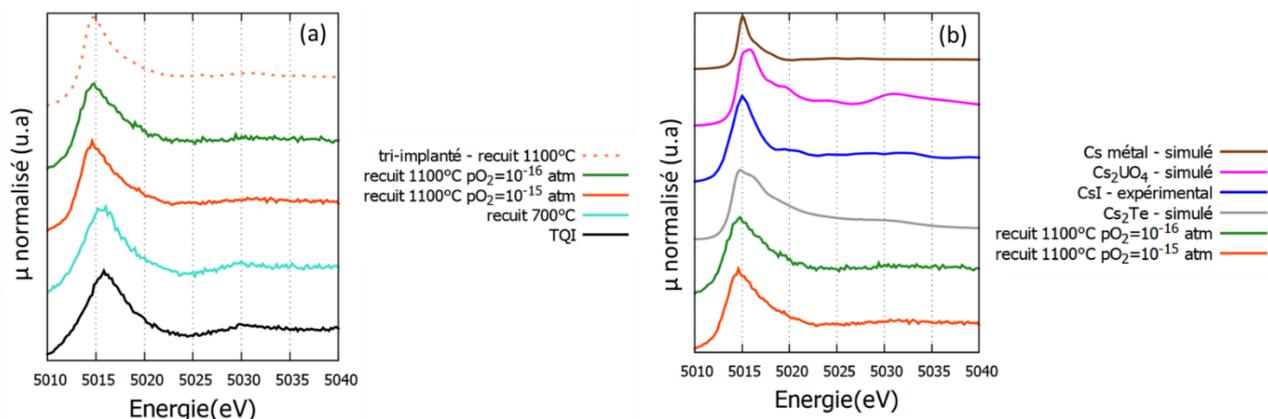


Figure 181 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L_3 du césium des échantillons I-Cs-Te-Mo- UO_2 TQI, recuit à 700°C pendant 5 heures, à 1100°C pendant 2 heures et 1100°C pendant 2 heures et de l'échantillon I-Cs-Te- UO_2 HC recuit pendant 2 heures à 1100°C , le spectre expérimental de CsI et les spectres simulés de Cs_2UO_4 et Cs_2Te

En résumé, d'après ces résultats, le recuit de 5 heures à 700°C n'a pas permis une évolution significative de la spéciation du Cs et de l'I. Des évolutions plus notables sont mises en évidence pour les recuits à 1100°C. Les spectres XANES obtenus après ces traitements thermiques sont identiques aux spectres des échantillons tri-implantés et recuits à 1100°C : il y aurait donc formation de CsI (en faible quantité) et de Cs₂Te, avec probablement d'autres phases non identifiées pour l'instant. Néanmoins, la proportion de molybdène étant faible, il est vraisemblable que les spectres proviennent essentiellement des éléments présents dans la matrice UO₂, ce qui est cohérent avec les fortes similitudes constatées avec les spectres des échantillons I-Cs-Te-UO₂.

4.2. Analyse EDX

L'analyse EDX a été menée au MET sur la lame mince d'un précipité de Mo tri-implanté recuit à 700°C. La cartographie élémentaire du Cs de cet échantillon est présentée en Figure 182. Dans cette partie, les cartographies de l'iode et du tellure ne sont pas exploitables. En effet, comme leurs concentrations sont très faibles, leurs raies sont peu visibles sur les spectres, et sont masquées par les raies de l'U, plus intenses.

La Figure 182 montre une zone intense en Cs entre 50 et 200 nm de profondeur. En effectuant une analyse EDX d'une bande transverse de l'échantillon, nous constatons que la distribution de la concentration est quasi-gaussienne avec un maximum de concentration de Cs à 100 nm et un retour à une concentration faible vers 300 nm. Ce profil de concentration est différent de celui calculé par SRIM : soit il y a eu diffusion du Cs, soit les énergies de déplacement du Mo ne sont pas correctement évaluées (Cf. § 2.2.).

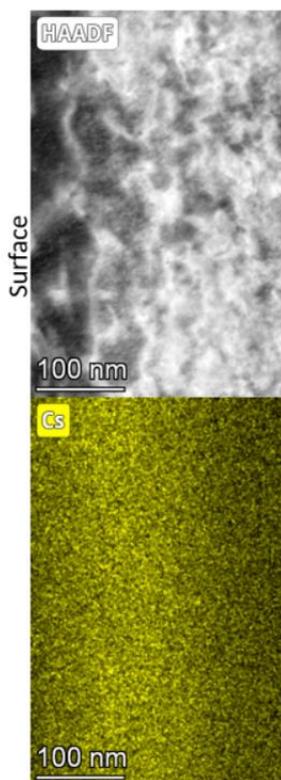


Figure 182 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs (en at.%) pour l'échantillon I-Cs-Te-Mo-UO₂ recuit pendant 6 heures à 700°C avec $pO_2=4.10^{-21}$ atm

4. Bilan

Nous avons abordé dans cette annexe l'étude du système complet U-Cs-I-Te-Mo-O. Comme nous n'avons pas pu procéder à une implantation du Mo similaire à celles de l'I, du Cs et du Te, nous avons choisi en première approche d'utiliser des échantillons d' UO_2 dopés en Mo par frittage de poudres. Cependant, ces échantillons sont très hétérogènes, avec des amas de molybdène non dissous dans la matrice UO_2 . Par conséquent, ces échantillons ne sont pas représentatifs du système thermodynamique U-I-Cs-Te-Mo-O que nous souhaitions étudier. Nous avons tout de même décidé de les mettre à profit pour tenter d'étudier l'implantation de I, Cs et Te dans le Mo.

Les premiers résultats MEB sur la partie UO_2 confirment les observations des échantillons tri-implantés (évolution de la microstructure à partir de 1100°C). De plus, l'analyse par cette technique sur les zones Mo montre l'oxydation (partielle) de Mo pour le recuit à 700°C ce qui est en accord avec les calculs thermodynamiques. Une première lame mince des précipités de Mo recuit à 700°C montre également l'oxydation de leur surface. Par ailleurs, ce premier échantillon ne montre pas la présence de bulles ni de précipités. L'analyse XAS étant globale et la proportion de Mo étant faible, la spéciation de l'I et du Cs dans le Mo n'est pas mesurable par cette technique. Par conséquent, il faudra réaliser des analyses EELS ou de micro-XAS afin d'étudier plus spécifiquement les amas de Mo.

Références

- [Andersson, 2002] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, "Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science", *Calphad*, 26 (2002).
- [Anisimov, 1991] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I", *Phys. Rev.B*, 44(1991), 943.
- [Anghel, 2010] C. Anghel, A.-M. Alvarez Holston, G. Lysell, S. Karlsson, R. Jakobsson, J. Flygare, S.-T. Mahmood, D. Le Boulch, I. Arimescu, "Experimental and finite element modeling parametric study for iodine-induced stress corrosion cracking of irradiated cladding", *Proc. Top Fuel*, 2010 (2010) 218–228.
- [Bale, 2016] B.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Deckerov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, ... & M.A. Van Ende, "Reprint of: FactSage thermochemical software and databases 2010–2016", *Calphad*, 55, (2016) 1-19.
- [Bailly, 1996] H. Bailly, D. Menessier, C. Prunier, "Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides", *Eyrolles*, (1996).
- [Baurens, 2014 a] B. Baurens, "Couplage thermo-chimie-mécanique dans l'UO₂- Application à l'interaction pastille-gaine", Thèse, Université d'Aix-Marseille, (2014).
- [Baurens, 2014 b] B. Baurens, J. Sercombe, C. Riglet-Martial, L. Desgranges, L. Trotignon, P. Maugis, "3D thermo-chemical-mechanical simulation of power ramps with ALCYONE fuel code", *J. Nucl. Mater.*, 452 (2014) 578-594.
- [Belhabib, 2012] T. Belhabib "Comportement thermique des défauts lacunaires induits par l'hélium et les gaz de fission dans le dioxyde d'uranium", Thèse, Université d'Orléans (2012).
- [Besmann, 1977] T. M. Besmann, "SOLGASMIX-PV, a computer program to calculate equilibrium relationships in complex chemical systems", Oak Ridge National Lab. (1977).
- [Besmann, 2016] T. M. Besmann, J. W. McMurray, S. Simunovic, "Application of thermochemical modeling to assessment/evaluation of nuclear fuel behaviour", *Calphad*, 55 (2016) 47-51.
- [Binnewies, 1999] M. Binnewies, E. Milke, "Thermochemical Data of Elements and Compounds", Wiley VCH, (1999).
- [Boer, 1995] R. de Boer, E. H. P. Cordfunke, "On the caesium-rich part of the Cs-Te phase diagram", *J. Alloys Compd.*, 228 (1995) 75–78.
- [Brochard, 2001] J. Brochard et al., "Modelling of Pellet Cladding Interaction in PWR fuel", SMiRT 16, Washington (2001).
- [Brunau, 2009] O. Brunau and Y. Joly, "Self-consistent aspects of x-ray absorption calculation", *J. Phys. Condens. Matter.*, (2009).
- [Busker, 2000] G. Busker, R. W. Grimes, M. R. Bradford, "The diffusion of iodine and caesium in the UO_{2+x} lattice", *J. Nucl. Mater.*, 279 (2000) 46-50.
- [Cabies, 2021] M. Cabies, communication privée
- [Cavellier, 2012] M. Cavellier, "Etude des effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés du magnésium pur, du cuivre pur et des alliages cuivreux", Thèse, INSA de Rennes, (2012).
- [Cheynet, 2007] B. Cheynet, E. Fischer, "MEPHISTA : A thermodynamic database for new generation nuclear fuels"(2007).
- [Chkuaseli, 1995] V. F. Chkuaseli, Hj. Matzke, "Volatile fission product bubble behaviour in uranium dioxide", *J. Nucl. Mater.*, 223 (1995) 61–66.
- [Collella, 2005] M. Colella, G.R. Lumpkin, Z. Zhang, E.C. Buck, K.L. Smith, "Determination of the uranium valence state in the brannerite structure using EELS, XPS, and EDX", *Phys. Chem. Miner.*, 32 (2005), 52-64.
- [Cordfunke, 1975] E. H. P. Cordfunke, A. B. Van Egmond, G. Van Voorst, "Investigations on cesium uranates—I: Characterization of the phases in the Cs-U-O system", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 1433–1436.
- [Cordfunke, 1988] E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings, "Chemical interactions in water-cooled nuclear fuel: A thermochemical approach", *J. Nucl. Mater.*, 152 (1988) 301–309.
- [Cordfunke, 1993] E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings, "The release of fission products from degraded UO₂ fuel: Thermochemical aspects", *J. Nucl. Mater.*, 201 (1993) 57–69.
- [Cox, 1981] B. Cox, B. A. Surette, J. C. Wood, "Pellet-Clad Interaction Failures: Stress Corrosion Cracking by Iodine or Metal Vapour Embrittlement by Cesium/Cadmium Vapours",

Références

- Environmental Degradation of Engineering Materials in Aggressive Environments, Proceedings*, Virginia Polytechnical Institute and State University Blacksburg (1981).
- [Cox, 1986] B. Cox, R. Haddad, "Methyl iodide as a promoter of the SCC of zirconium alloys in iodine vapour", *J. Nucl. Mater.*, 137 (1986) 115–123.
- [Cox, 1990 a] B. Cox, "Pellet-clad interaction (PCI) failures of zirconium alloy fuel cladding — A review", *J. Nucl. Mater.*, 172 (1990) 249–292.
- [Cox, 1990 b] B. Cox, "The chemistry of PCI cracking and the effect of CANLUB graphite", CANLUB Review Meeting, CNEUT, (1990) 990-07.
- [Cubicciotti, 1978 a] D. Cubicciotti, J. E. Sanecki, "Characterization of deposits on inside surfaces of lwr cladding", *J. Nucl. Mater.*, 78 (1978) 96–111.
- [Cubicciotti, 1978 b] D. Cubicciotti, S. M. Howard, R. L. Jones, "The formation of iodine-induced stress corrosion cracks in zircalloys", *J. Nucl. Mater.*, 78 (1978) 2–16.
- [Cubicciotti, 1980] D. Cubicciotti, R. L. Jones, B. C. Syrett, "Stress corrosion cracking of Zircalloys" *Electric Power Research Institute*, (1980).
- [Davies, 1977] J. H. Davies, H.S. Rosenbaum, J. S. Armijo, R.A. Proebstle, T.C. Rowland, J.R. Thompson, E.L. Esch, G. Romeo, D.R. Rutkin, "Irradiation tests to characterize the PCI failure mechanism", Water reactor fuel performance, ans topical meeting, San Jose (1977).
- [Davies, 1999] J. H. Davies, E. V. Hoshi, and D. L. Zimmerman, "Ramp test behavior of high O/U fuel," *J. Nucl. Mater.*, 270 (1999) 87–95.
- [Dellith, 2011] J. dellith, A. Scheffel, R. Terborg, M. Wendt, "Reinvestigation of the M Emission Spectrum of Uranium-92", *Microscopy and Microanalysis* 17 (2011) 296.
- [Di Lemma, 2015] F. G. Di Lemma, J. Y. Colle, O. Beneš, R. J. M. Konings, "A separate effect study of the influence of metallic fission products on CsI radioactive release from nuclear fuel", *J. Nucl. Mater.*, 465 (2015) 499–508.
- [Desgranges, 2013] L. Desgranges et al., "Evidence of tellurium iodide compounds in a power-ramped irradiated UO₂ fuel rod", *J. Nucl. Mater.*, 437 (2013) 409-414.
- [Dorado, 2009] B. Dorado, M. Freyss, G. Martin, "GGA+ U study of the incorporation of iodine in uranium dioxide", *Eur. Phys. J. B*, 69 (2009) 203–209.
- [Edsinger, 2001] K. Edsinger, K. L. Murty, "LWR pellet-cladding interactions: Materials solutions to SCC", *JOM*, 53 (2001) 9–13.
- [Egerton, 2011] R. F. Egerton, "Electron Energy-Loss Spectroscopy", *Third edition. Springer*, (2011).
- [Epifano, 2020] E. Epifano, A. Volfi, M. Abbink, H. Nieuwland, L. van Eijck, G. Wallez, D. Banerjee, P.M. Martin, A.L. Smith, "Investigation of the Cs₂(Mo,Te)O₄ Solid Solution and Implications on the Joint Oxyde-Gaine System in Fast Neutron Reactors", *Inorganic chemistry*, 59 (2020), 10172-10184.
- [Fee, 1981 a] D. C. Fee, C. E. Johnson, "Cesium-uranium-oxygen chemistry in uranium-plutonium oxide fast reactor fuel pins", *J. Nucl. Mater.*, 99 (1981) 107–116.
- [Fee, 1981 b] D. C. Fee, C. E. Johnson, "Cesium thermomigration and reaction in nuclear fuels", *J. Nucl. Mater.*, 96 (1981) 71–79.
- [Frégonèse, 1999] M. Frégonèse, T. Magnin, L. Rouillon, F. Lefebvre, "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", *Ann. Chim. Sci. Matér.*, 24 (1999) 337–350.
- [Galvin, 2021] C.O. Galvin, M.J.D. Rushton, M.W.D. Cooper, D.A. Andersson, P.A. Burr, R.W. Grimes, "The predicted shapes of voids and Xe bubbles in UO₂", *J. Nucl. Mater.*, 543 (2021).
- [Garisto, 1982] F. Garisto, "Thermodynamics of iodine, cesium and tellurium in the primary heat-transport system under accident conditions", Atomic Energy of Canada Ltd., (AECL--7782), (1982).
- [Glatzel, 2009] P. Glatzel, M. sikora, G. Smolentsev, M. Fernández-García, "Hard X-ray photon-in photon-out spectroscopy", *Catal. Today*, 145 (2009) 294-299.
- [Guéneau, 2021] C. Guéneau, N. Dupin, L. Kjellqvist, E. Geiger, M. Kurata, S. Gossé, ... & D. Costa, "TAF-ID: An international thermodynamic database for nuclear fuels applications", *Calphad*, 72, (2021).
- [Guérin, 2008] Y. Guérin, J. Henckes, "Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium", *Génie nucléaire*, (2008)

Références

- [Gittus, 1989] J. H. Gittus, J. R. Matthews, P. E. Potter, "Safety aspects of fuel behaviour during faults and accidents in pressurised water reactors and in liquid sodium cooled fast breeder reactors", *J. Nucl. Mater.*, 166 (1989) 132–159.
- [Götzmann, 1974] O. Götzmann, P. Hofmann, F. Thümmeler, "Attack upon the cladding of oxide fuel pins by fuel and fission products", *J. Nucl. Mater.*, 52 (1974) 33–50.
- [Grimes, 1991] R. W. Grimes, C. R. A. Catlow, "The stability of fission products in uranium dioxide", *Philos. Transaction R. Soc.*, 335 (1991) 609–634.
- [Grimes, 1992] R. W. Grimes, R. G. J. Ball, C. R. A. Catlow, "Site preference and binding of iodine and cesium in uranium dioxide", *J. Phys. Chem. Solids*, 53 (1992) 475–484.
- [Grønvold, 1955] F. Grønvold, "High-temperature X-ray study of uranium oxides in the UO₂-U₃O₈ region", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 357–370.
- [Guillet, 2008] J.-L. Guillet, Y. Guerin, B. Bonin, Les combustibles nucléaires. CEA, (2008).
- [Guillaumont, 2004] R. Guillaumont, F.J. Monpean, OECD Nuclear Energy Agency "Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium", (2003).
- [Gulden, 1967] M. E. Gulden, "Migration of gas bubbles in irradiated uranium dioxide", *J. Nucl. Mater.*, 23 (1967) 30–36.
- [Hakmeh, 2014] N. Hakmeh, "Élaboration et caractérisation de luminophores et céramiques optiques IR à base d'(oxy) sulfures", Thèse, Université Rennes (2014).
- [Harrison, 2006] S. Harrison, "Comparison of Fission Product Yields and Their Impact", Knolls Atomic Power Laboratory (KAPL), Niskayuna, (2006).
- [He, 2013] L.F. He, M. Gupta, C.A. Yablinsky, J. Gan, M.A. Kirk, X.M. Bai, J. Pakarinen, T.R. Allen, "In situ TEM observation of dislocation evolution in Kr-irradiated UO₂ single crystal", *J. Nucl. Mater.*, 443(2013), 71-77.
- [He, 2014] L.F. He, M. Gupta, M.A. Kirk, J. Pakarinen, J. Gan, T.R. Allen, "In Situ TEM Observation of Dislocation Evolution in Polycrystalline UO₂", *JOM*, 66 (2014).
- [He, 2015] L.F. He, B. Valderrama, A.R. Hassan, J. Yu, M. Gupta, J. Pakarinen, H.B. Henderson, J. Gan, M.A. Kirk, A.T. Nelson, M.V. Manuel, A. El-Azab, T.R. Allen, "Bubble formation and Kr distribution in Kr-irradiated UO₂", *J. Nucl. Mater.*, 456 (2015) 125–132.
- [He, 2017] L.F. He, X.M. Bai, J. Pakarinen, B.J. Jaques, J. Gan, A.T. Nelson, A. El-Azab, T.R. Allen, "Bubble evolution in Kr-irradiated UO₂ during annealing", *J. Nucl. Mater.*, 496 (2017) 242–250.
- [Hiernaut, 2008] J.-P. Hiernaut, T. Wiss, J.Y. Colle, H. Thiele, C.T. Walker, W. Goll, R.J.M. Konings, "Fission product release and microstructure changes during laboratory annealing of a very high burn-up fuel specimen", *J. Nucl. Mater.*, 377 (2008) 313–324.
- [Hirsch, 1967] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, "Electron microscopy of thin crystals", New York Plenum Press, London Butterworths, (1967).
- [Hocking, 1993] W. H. Hocking, R. A. Verrall, P. G. Lucuta, H. Matzke, "Depth-profiling studies of ion-implanted cesium and rubidium in SIMFUEL and uranium dioxide", *Radiat. Eff. Defects Solids*, 125 (1993) 299–321
- [Hocking, 2001] W. H. Hocking, R. A. Verrall, I. J. Muir, "Migration behaviour of iodine in nuclear fuel", *J. Nucl. Mater.*, 294 (2001) 45–52.
- [Hofmann, 1981] P. Hofmann, J. Spino, "Chemical interactions between simulated fission products and zircaloy-4 at elevated temperatures, including influence on ductility and time-to-failure", *J. Nucl. Mater.*, 102 (1981) 117–134.
- [Hofmann, 1983] P. Hofmann, J. Spino, "Stress corrosion cracking failures behavior of Zircaloy-4 tubing at elevated temperatures", Kernforschungszentrum Karlsr., Allemagne (1983).
- [Hutchins, 2006] M.A. Hutchins, H. Wiedemeier, "The Equilibrium Partial Pressure of HgI₂ over and Thermodynamic Properties of Hg₃Te₂l₂", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632 (2006) 211–227.
- [IAEA, 2000] IAEA, "Iodine induced stress corrosion cracking of Zircaloy fuel cladding materials", IAEA (2000).
- [Itkin, 1996] V. P. Itkin, C. B. Alcock: "The O-Te (Oxygen-Tellurium) System", : *J.Phase Equilib.* 17 (1996), 533-538.
- [Johnson, 1988] I. Johnson, C. E. Johnson, "Mass spectrometry studies of fission product behavior: I. Fission products released from irradiated LWR fuel", *J. Nucl. Mater.*, 154 (1988) 67–73.

Références

- [Khair, 2019] M. Khair, "Oxydo-réduction et spéciation des produits de fission corrosifs dans les combustibles oxydes. Évaluation des bénéfices d'un combustible tamponné en pO_2 ", Thèse, Université de Bordeaux (2019)
- [Kleykamp, 1985] H. Kleykamp, "The chemical state of the fission products in oxide fuels", *J. Nucl. Mater.*, 131 (1985) 221-246.
- [Kleykamp, 1993] H. Kleykamp, "The solubility of selected fission products in UO_2 and $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ ", *J. Nucl. Mater.*, 206 (1993) 82–86.
- [Knierp, 1976] R. Knierp, D. Mootz, A. Rabenau, "Zur Kenntnis der Subhalogenide des Tellurs", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 422(1976), 17-38.
- [Knierp, 1988] R. Knierp, H.J. Beister, D. Wald, "Polymorphie von Tellur (IV)-iodid/Polymorphism of Tellurium (IV) Iodide", *Zeitschrift für Naturforschung B*, 43(1988), 966-980.
- [Kohli, 1981] R. Kohli, "Chemical thermodynamics of complex systems: fission product behavior in LWR fuel elements", Lawrence Berkeley National Laboratory, (1981).
- [Konashi, 1996] K. Konashi, Y. Shiokawa, H. Kayano, "Simulation of CsI decomposition in fuel cladding gap", *J. Nucl. Mater.*, 232 (1996) 181–185.
- [Konashi, 1997] K. Konashi, Y. Siokawa, H. Kayano, M. Yamawaki, "Radiation effect on the chemical state of fission product iodine", *J. Nucl. Mater.*, 248 (1997) 220–225.
- [Konarski, 2019] P. Konarski, J. Sercombe, C. Riglet-Martial, L. Noiro, I. Zacharie-Aubrun, K. Hanifi, M. Frégonèse, P. Chantrenne, P., "3D simulation of a power ramp including fuel thermochemistry and oxygen thermodiffusion", *J. Nucl. Mater.*, 519 (2019) 104–120.
- [Kudo, 2007] T. Kudo, M. Kida, T. Nakamura, F. Nagase, and T. Fuketa, "Effects of Fuel Oxidation and Dissolution on Volatile Fission Product Release under Severe Accident Conditions", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 44 (2007) 1428–1435.
- [Lemaignan, 2004] C. Lemaignan, "Science des matériaux pour le nucléaire", *Génie Atomique*, (2004).
- [Levy, 1974] S. Levy, J. P. D. Wilkinson, "A three-dimensional study of nuclear fuel rod behavior during startup", *Nucl. Eng. Des.*, 29 (1974) 157–166.
- [Levy, 1975] J.H. Levy, J. C. Taylor, P.W. Wilson, "The structure of uranium (III) triiodide by neutron diffraction", *Acta Crystallogr. Sect. B*, 31(1975), 880-882.
- [Levy, 1979] J.H. Levy, J.C. Taylor, A.B. Waugh (1980), "Crystal structure of uranium (IV) tetraiodide by X-ray and neutron diffraction", *Inorg. Chem.*, 19 (1980), 672-674.
- [Levy, 1980] J.H. Levy, J.C. Taylor, A.B. Waugh, "Crystal structure of uranium (IV) tetraiodide by X-ray and neutron diffraction", *Inorg. Chem.*, 19(1980), 672-674.
- [Lewis, 1995] B. J. Lewis et al., "Modelling the release behaviour of cesium during severe fuel degradation", *J. Nucl. Mater.*, 227 (1995) 83–109.
- [Lewis, 2012] B. J. Lewis, W. T. Thompson, F. C. Iglesias, "Fission product chemistry in oxide fuels", *Comprehensive Nucl. Mater.*, 2 (2012).
- [Lindemer, 1981] T. B. Lindemer, T. M. Besmann, C. E. Johnson, "Thermodynamic review and calculations—alkali-metal oxide systems with nuclear fuels, fission products, and structural materials", *J. Nucl. Mater.*, 100 (1981) 178–226.
- [Loopstra, 1986] B.O. Loopstra, K. Goubitz, "The structures of four caesium tellurates". *Acta Crystallogr. Sect. C*, 42(1986), 520-523.
- [Lovera, 2003] P. Lovera, C. Ferry, C. Poinssot, L. Johnson, "Synthesis report on the relevant diffusion coefficients of fission products and helium in spent nuclear fuels", CEA Saclay, CEA-R-6039, (2003).
- [Maniguet, 2013] L. Maniguet, F. Roussel, F. Charlot, F. Robot, "Principe de base et évolution de la microscopie électronique à balayage", Grenoble INP (2013).
- [Mansouri, 1998] M. A. Mansouri and D. R. Olander, "Fission product release from trace irradiated UO_2+x ", *J. Nucl. Mater.*, 254 (1998) 22–33.
- [Martin] P. Martin, "Caractérisation par spectroscopie d'absorption des rayons X - Applications aux matériaux du nucléaire", CEA.
- [Matzke, 1980] H. J. Matzke, "Gas release mechanisms in UO_2 —a critical review", *Radiat. Eff.*, 53 (1980) 3–4.
- [Matzke, 1987 a] H. Matzke, "Atomic transport properties in UO_2 and mixed oxides $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ ", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, 83 (1987) 1121–1142.
- [Matzke, 1987 b] H. Matzke, I. L. Ray, R. A. Verrall, R. A., "Diffusion and behaviour of iodine and rubidium in UO_2 and ThO_2 ", IAEA Vienna (1987).

Références

- [Miao, 2016] Y. Miao, K. Mo, T. Yao, J. Lian, J. Fortner, L. Jamison, R. Xu, A. M. Yacout, "Correlation between crystallographic orientation and surface faceting in UO₂", *J. Nucl. Mater.*, 478 (2016) 176-184.
- [Michel, 2011] A. Michel, "Étude du comportement des gaz de fissions dans le dioxyde d'uranium: mécanisme de diffusion, nucleation et grossissement des bulles", Thèse, Université de Caen (2011).
- [Michel, 2019] A. Michel, "Etude de la précipitation de l'hélium dans les combustibles nucléaires UO₂ et (U, Pu)O₂ en condition de stockage", Thèse, Université Aix-Marseille (2019).
- [Mishra, 1998] R. Mishra, P.N. Nambodiri, S.N. Tripathi, S.R. Bharadwaj, S.R. Dharwadkar, "Vaporization behaviour and Gibbs' energy of formation of UTeO₅ and UTe₃O₉ by transpiration", *J. Nucl. Mater.*, 256 (1998) 139-144.
- [Mott, 1938] N. F. Mott, M. J. Littleton, "Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts", *Trans. Faraday Soc.*, 34 (1938) 485-499.
- [Noirot, 2006] L. Noirot, "MARGARET: An advanced mechanistic model of fission gas behavior in nuclear fuel", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 43 (2006) 1149-1160.
- [Nogita, 1993] K. Nogita, K. Une, "Thermal Recovery of Radiation Defects and Microstructural Change in Irradiated UO₂ Fuels", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 30 (1993) 900-910.
- [NRG, 1998] NRG Petten, TBase v7.0, Netherland, (1998).
- [Oguma, 1983] M. Oguma, "Cracking and relocation behavior of nuclear fuel pellets during rise to power", *Nucl. Eng. Des.*, 76 (1983) 35-45.
- [Onofri, 2016] C. Onofri, C. Sabathier, H. Palancher, G. Carlot, S. Miro, Y. Serruys, L. Desgrages, M. Legros, "Evolution of extended defects in polycrystalline UO₂ under heavy ion irradiation: combined TEM, XRD and Raman study", *Nucl. Instrum. Methods Phys.B*, 374 (2016).
- [Onofri, 2020] C. Onofri, C. Sabathier, G. Carlot, D. Drouan, C. Bachelet, C., Baumier, M. Gérardin, M. Bricout, (2020). "Changes in voids induced by ion irradiations in UO₂: In situ TEM studies", *Nucl. Instrum. Methods Phys.B*, 463, 76-85.
- [Oppermann, 1980] H. Oppermann, G. Kunze, E. Wolf, G.A. Kokovin, I.M. Sitschova, G.E. Osipova, "Untersuchungen zum System Te/O/I", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 461 (1980) 165-172.
- [Osborne, 1992] M. F. Osborne and R. A. Lorenz, "ORNL studies of fission product release under LWR severe accident conditions", *Nucl. Saf.*, 33 (1992) 344-365.
- [Panetier, 2019] C. Panetier, "Etude des mécanismes de migrations dans le dioxyde d'uranium stoechiométrique et sur-stoechiométrique: influence du molybdène", Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1, (2019).
- [Peehs, 1979] M. Peehs, H. Stehle, and E. Steinberg, "Out-of-Pile Testing of Iodine Stress Corrosion Cracking in Zircaloy Tubing in Relation to the Pellet-Cladding Interaction Phenomenon", *Zircon. Nucl. Ind.*, (1979).
- [Peehs, 1981] M. Peehs, R. Manzel, W. Schweighofer, W. Haas, E. Haas, R. Würtz, "On the behaviour of cesium and iodine in light water reactor fuel rods", *J. Nucl. Mater.*, 97 (1981) 157-164.
- [Piro, 2017] M. H. Piro et al., "A review of pellet-clad interaction behavior in zirconium alloy fuel cladding", (2017).
- [Posselt, 2005] M. Posselt, M. Mäder, A. Lebedev, R. Grötzschel, "Multiple implantations into Si: Influence of the implantation sequence on ion range profiles", *Appl. Phys. Lett.*, 87(2005).
- [Prins, 1984] G. Prins, E.H.P. Cordfunke, "Compounds in the system Cs-Te at room temperature", *J. Less Common Met.*, 104 (1984).
- [Prussin, 1988] S. G. Prussin, D. R. Olander, W. K. Lau, L. Hansson, "Release of fission products (Xe, I, Te, Cs, Mo and Tc) from polycrystalline UO₂", *J. Nucl. Mater.*, 154 (1988) 25-37.
- [Riglet-Martial, 2012] C. Riglet-Martial, Note Technique CEA DEN/DEC/SESC/LLCC 12-003 (2012).
- [Riglet-Martial, 2014] C. Riglet-Martial, M. Brothier, P. Matheron, V. Pennisi, and V. Basini, "Combustible nucléaire oxyde régulateur des produits de fissions corrosifs additive par au moins un système oxydo-réducteur", WO2014072463A1 (2014).
- [Riglet-Martial, 2016] C. Riglet-Martial, J. ercombe, J. Lamontagne, J. Noirot, I. Roure, T. Blay, L. Desgranges, "Experimental evidence of oxygen thermo-migration in PWR UO₂ fuels during power ramps using in-situ oxido-reduction indicators", *J. Nucl. Mater.*, 480 (2016) 32-39.

Références

- [Roberts, 1981] J. T. A. Roberts, "Structural Materials in Nuclear Power Systems", *Springer Science and Business Media*, (1981).
- [Rosenbaum, 1966] H. S. Rosenbaum, "The interaction of iodine with Zircaloy-2", *Electrochem. Technol. US Absorbed J Electrochem Soc*, 4 (1966).
- [Saidy, 2008] M. Saidy, W. H. Hocking, J. F. Mouris, P. Garcia, G. Carlot, B. Pasquet, "Thermal diffusion of iodine in UO₂ and UO_{2+x}", *J. Nucl. Mater.*, 372 (2008) 405-4015.
- [Saikouk, 2018] H. Saikouk, D. Laux, E. Le Clézio, B. Lacroix, K. Audic, R. Largenton, E. Federici, G. Despau, "Acoustique Haute Résolution de l'Interface Pastille-Gaine dans un Crayon Combustible", *Congrès Français d'Acoustique*, (2018).
- [Sarrasin, 2017] L. Sarrasin, "Mécanismes d'incorporation et de migration du molybdène dans le dioxyde d'uranium stoechiométrique et sur-stoechiométrique", Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1, (2017).
- [Schlegel, 2006] M.L. Schlegel, P. Reiller, F. Mercier-Bion, N. Barré, V. Moulin, "Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(2006), 5536-5551.
- [Sekiguchi, 2019] Y. Sekiguchi, K. Uozumi, T. Koyama, T. Terai, « Fundamental study on the vaporization of cesium and iodine dissolved in LiF-NaF-KF molten salt", *J. Nucl. Mater.*, 522 (2019) 136-143.
- [Sercombe, 2017] J. Sercombe et al., "Simulations of power ramps with ALCYONE including fission products chemistry and oxygen thermo-diffusion", *Conférence MMSNF*, Gatineau, QC (2017).
- [Shann, 1983] S. H. Shann, D. R. Olander, "Stress corrosion cracking of zircaloy by cadmium, iodine, and metal iodides", *J. Nucl. Mater.*, 113 (1983) 234–248.
- [Shiba, 1975] K. Shiba, "Fission iodine and xenon release from the UO₂-U₃O₈ system with emphasis on radiation damage", *J. Nucl. Mater.*, 57 (1975) 271–279.
- [Sidky, 1998] P. S. Sidky, "Iodine stress corrosion cracking of Zircaloy reactor cladding: iodine chemistry (a review)", *J. Nucl. Mater.*, 256 (1998) 1–17.
- [Singh, 1999] Z. Singh, S. Dash, K. Krishnan, R. Prasad, V. Venugopal, "Standard molar Gibbs energy of formation of UTeO_{5(s)} by electrochemical method", *J. Chem. Thermodyn.*, 31 (1999) 197-204.
- [Skomutski, 2006] F.N.Skomutski, R.C.Ewing, A.L.Rohl, J.D.Gale, U.Becker, *American Mineralogist* 91, 1761, 2006.
- [Smith, 2019] A. L. Smith, "Communication privée".
- [Smith, 2021] A.L. Smith, J. Vlieland, M.C. Pignié, M. Abbink, G. Mikaelian, P. Benigni, "New insights into the Cs-Mo-O system: Experimental studies of the Cs₂MoO₄-MoO₃ pseudo-binary system", *Thermochim. Acta*, 696 (2021) 178825.
- [Soullard, 1985] J. Soullard, "High-voltage electron-microscope observations of UO₂", *J. Nucl. Mater.* 135 (1985) 190–196.
- [Spino, 2008] J. Spino, P. Peerani, "Oxygen stoichiometry shift of irradiated LWR-fuels at high burn-ups: review of data and alternative interpretation of recently published results", *J. Nucl. Mater.*, 375 (2008) 8–25.
- [Spurgeon, 2019] S.R. Spurgeon, M. Sassi, J.E. Stubbs, E.S. Ilton, E. C. Buck, "Nanoscale oxygen defect gradients in the actinide oxide", Université de Californie (2019)
- [Sunder, 2003] S. Sunder, "The relationship between molybdenum oxidation state and iodine volatility in nuclear fuel", *Nucl. Technol.*, 144 (2003) 259–273.
- [Takemura, 2000] K. Takemura, N.E. Christensen, D.L. Novikov, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland, "Phase stability of highly compressed cesium", *Phys. Rev. B*, 61(2000).
- [Tsai, 1956] K.R. Tsai, P.M. Harris, E.N. Lassetre, "The crystal structure of cesium monoxide", *The J. Phys. Chem.*, 60 (1956), 338-344.
- [Taylor, 2002] P. Taylor, "Thermochemistry of uranium compounds VI. Standard enthalpy of formation of cesium diuranate (Cs₂U₂O₇). Thermodynamics of formation of cesium and rubidium uranates at elevated temperatures", *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (2002) 831–838.
- [Tucker, 1976] R. P. Tucker, P. H. Kreyens, J. J. Kearns, "Effects of internal surface flaws, iodine concentration and temperature on the stress corrosion cracking behavior of Zircaloy-4 tubing (LWBR Development Program)", Bettis Atomic Power Lab., (1976).

Références

- [Turnbull, 1978] J. A. Turnbull, C. A. Friskney, "The relation between microstructure and the release of unstable fission products during high temperature irradiation of uranium dioxide", *J. Nucl. Mater.*, 71 (1978) 238–248
- [Turnbull, 1982] J. A. Turnbull, C. A. Friskney, J. R. Findlay, F. A. Johnson, A. J. Walter, "The diffusion coefficients of gaseous and volatile species during the irradiation of uranium dioxide", *J. Nucl. Mater.*, 107 (1982) 168–184.
- [Ugajin, 1996] M. Ugajin, T. Nagasaki, A. Itoh, "Contribution to the study of the U-Cs-Mo-I-O system", *J. Nucl. Mater.*, 230 (1996) 195–207.
- [Valin, 1999] S. Valin, "Etude des mécanismes microstructuraux liés au relâchement des gaz de fission du dioxyde d'uranium irradié", Thèse, Grenoble INPG, (1999).
- [Van den Berghe, 2000] S. Van den Berghe, J.-P. Laval, B. Gaudreau, H. Terry, M. Verwerft, "XPS investigations on cesium uranates: mixed valency behaviour of uranium", *J. Nucl. Mater.*, 277 (2000) 28–36.
- [Van den Berghe, 2001] S. Van den Berghe, "The uranium valence in the Cs-U-O system : crystal structures and thin layers", Thèse, Université de Limoge, (2001).
- [Van Egmond, 1976] A.B. Van Egmond "Investigations on cesium uranates—V: The crystal structures of Cs₂UO₄, Cs₄U₅O₁₇, Cs₂U₇O₂₂ and Cs₂U₁₅O₄₆" *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976).
- [Verrall, 1986] R.A. Verrall, B.J.F. Palmer, H. Matzke, T. Ogawa, "Iodine, rubidium, and krypton release and bubble formation in oxide fuels", IAEA, (1986).
- [Veshchunov, 2008] M. Veshchunov, "Models for fission products release from irradiated UO₂ fuels", *Mockba Hayka* 2008, (2008).
- [Walle, 2005] E. Walle, P. Perrot, J. Foct, M. Parise, "Evaluation of the Cs–Mo–I–O and Cs–U–I–O diagrams and determination of iodine and oxygen partial pressure in spent nuclear fuel rods", *J. Phys. Chem. Solids*, 66 (2005) 655–664.
- [Walker, 1996] C. T. Walker, C. Bagger, M. Mogensen, "Observations on the release of cesium from UO₂ fuel", *J. Nucl. Mater.*, 240 (1996) 32–42.
- [Walker, 2005] C. T. Walker, V. V. Rondinella, D. Papaioannou, S. Van Winkel, W. Goll, R. Manzel, "On the oxidation state of UO₂ nuclear fuel at a burn-up of around 100 MWd/kgHM", *J. Nucl. Mater.*, 345 (2005) 192–205.
- [Weller, 1999] M.T. Weller, M. J. Pack, N. Binsted, S.E. Dann, "The structure of cesium tellurate (VI) by combined EXAFS and powder X-ray diffraction", *J. Alloys Compd.*, 282(1999), 76–78.
- [Williams, 1985] P. Williams, "Secondary ion mass spectrometry", *Annu. Rev. Mat. Sci.*, 15(1985), 517–548.
- [Williams, 1996] D. B. Williams, C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy", Springer, (1996).
- [Wolf, 2017] A. Wolf, "Modellierungen zur Kristallzüchtung von CrSb₂ und UPTe", Thèse (2017).
- [Wood, 1972] J. C. Wood, "Factors affecting stress corrosion cracking of zircaloy in iodine vapour", *J. Nucl. Mater.*, 45 (1972) 105–122.
- [Ziegler, 2010] J. F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, "SRIM-The stopping and range of ions in matter", *Nucl. Instrum. Methods Phys. B*, 268 (2010) 1818–1823.
- [Zinkevich, 2003] M.M. Zinkevich, "Computational Thermodynamics: Learning Doing and Using", Max Planck-Institut für Metallforschung, (2003).

Table des figures

Figure 1 Structure de l'UO ₂ (avec les atomes d'uranium en blanc et les atomes d'oxygène en vert)	17
Figure 2 (a) Pastilles combustibles destinées au REP (diamètre : 8,2 mm ; hauteur : 13,5 mm) (© CEA) ; (b) Schéma d'un crayon combustible (longueur : 4 m ; diamètre : 1 cm) [Guérin, 2008]..	18
Figure 3 Schéma d'une réaction de fission de l' ²³⁵ U et capture de l' ²³⁸ U (© CEA)	19
Figure 4 Fracturations et mise en diablo de la pastille (CEA ©)	19
Figure 5 Représentations schématiques de différents types de défauts ponctuels.....	20
Figure 6 Représentations schématiques des défauts de Schottky liés, avec en turquoise les atomes absents formant le défaut de Schottky (a : BSD1, b : BSD2 et c : BSD3) [Dorado, 2009].....	20
Figure 7 Distribution statistique des produits de fission pour une fission de l'uranium 235 par des neutrons thermiques (0,025 eV) [Lemaignan, 2004]	21
Figure 8 Réduction du jeu entre pastille et gaine pendant l'irradiation en régime nominal [Saikouk, 2018].....	24
Figure 9 Représentation schématique d'une rampe de puissance [Davies, 1999] en boucle d'irradiation.....	25
Figure 10 Représentation schématique du flux de gaz et de lacunes dans un grain [Noirot, 2006]	27
Figure 11 Distribution radiale des produits de fission Xe, Cs et Nd d'une pastille combustible REP ayant subi une rampe de puissance (r/R ₀ : rayon relatif de la pastille avec R ₀ le rayon de la pastille) [Van den Berghe, 2001].....	28
Figure 12 Profils radiaux des rapports ¹³⁷ Cs/ ¹⁸ O, ¹²⁹ I/ ¹⁸ O et ¹³⁰ Te/ ¹⁸ O mesurés au SIMS sur une rampe à temps de maintien court (SHT : Short Holding Time) à forte puissance linéique (520 W/cm). La ligne correspond à l'estimation de la création du Cs, de l'I et du Te avant la rampe de puissance et les losanges aux mesures [Desgranges, 2013].....	29
Figure 13 Mesures de relâchement des produits de fission volatils (Cs, I, Te et Rb) et des produits de fission moins volatils (Ba et Sr) d'un combustible ayant un taux de combustion de 102 GWj/tU [Hiernaut, 2008]	29
Figure 14 Courbes de relâchements de l'I et du Xe dans un échantillon d'UO ₂ chauffé avec une vitesse de chauffe de 5°C/min jusqu'à 1000°C sous atmosphère d'He [Shiba, 1975]	30
Figure 15 Evolution de la fraction relâchée de différents produits de fission lors de traitements thermiques de 10 heures sur des échantillons d'UO ₂ faiblement irradiés [Mansouri, 1998]	31
Figure 16 Coefficients de diffusion apparents des produits de fission volatils dans un combustible UO ₂ irradié. Les barres d'erreurs sont très faibles (inférieures aux symboles) (à gauche). Coefficients de diffusion apparents de Tc et Mo dans un combustible UO ₂ irradié (à droite) [Prussin, 1988]	31
Figure 17 Evolution calculée en 3D de la fraction d'I relâchée pendant la rampe de puissance TMC (rampe de puissance à forte puissance linéique et à temps de maintien court). Pour des raisons de symétrie, seule une partie de la pastille est simulée (IP = Inter Pastille, MP = Médian Pastille) [Baurens, 2014 a].....	32
Figure 18 Illustration représentant une fissure dans la gaine causée par CSC-I [Brochard, 2001]..	32
Figure 19 Représentation schématique des mécanismes entrant en jeu dans la CSC-I [Roberts, 1981]	33
Figure 20 Représentation schématique du mécanisme de Van Arkel et Boer appliqué à la CSC-I [Piro, 2017]	35
Figure 21 Images SIMS montrant la localisation d' ¹²⁹ I, ¹³⁰ Te et ¹³⁷ Cs en périphérie d'un combustible stœchiométrique ayant subi une irradiation en base puis un transitoire de puissance avec un temps de maintien cours (1min30) [Desgranges, 2013]	36

Figure 22 Influence sur la déformation circonférentielle à rupture de tubes en Zircaloy-4 causée par l'iode relâché par CsI dans UO_{2+x} , $UO_{2+x} + Mo$ et $UO_{2+x} + Mo/MoO_2$ à 700°C [Hofmann, 1983]	37
Figure 23 Pression partielle et spéciation des gaz majeurs (hors He et Xe) dans un combustible UO_2 standard, irradié à 30 GWj.t ⁻¹ U à 1500°C, en fonction du potentiel d'oxygène de fonctionnement [Riglet-Martial, 2014]	38
Figure 24 Fissuration du Zircaloy par CSC-I en fonction du temps d'exposition à l'iode sous forme I_2 [IAEA, 2000]	39
Figure 25 Probabilité de décomposition de CsI en fonction de la distance à la surface de la pastille (calcul Monte-Carlo) [Konashi, 1996]	42
Figure 26 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion du Cs dans UO_2 (symboles pleins) et dans UO_{2+x} (symboles ouverts) après irradiation, extrait de la thèse de C. Panetier [Panetier, 2019] (TdC : taux de combustion)	43
Figure 27 Diagramme d'Ellingham du système Cs-U-O et UO_{2+x} [Van den Berghe, 2000]	44
Figure 28 Diagrammes de distribution des espèces du tellure pour un système contenant de la vapeur d'eau (4 mol), du tellure ((a) [Te]=0,02 mol ; (b) [Te]=2.10 ⁻⁴ mol) et pour une pression de 1,2 MPa [Garisto, 1982]	46
Figure 29 Diagramme de phase du système Cs-Te [Boer, 1995]	47
Figure 30 Calculs de la concentration en $Cs_2MoO_4(s+l)$ et $Cs_{(g)}+Cs_{2(g)}$ durant une rampe de puissance (puissance linéique de 470 W/cm et temps de maintien de 12 heures) [Konarski, 2019]	50
Figure 31 Schéma récapitulatif des interactions possibles dans UO_2 de l'iode, césium, tellure et molybdène (en vert : les formes chimiques des éléments seuls dans UO_2 , en rouge : les composés corrosifs pour la gaine contenant de l'iode et en bleu : les interactions entre les différents éléments)	50
Figure 32 Représentation schématique de la démarche de l'étude	53
Figure 33 Profils d'implantation calculé par SRIM de l'iode pour une fluence de 6.10 ¹⁵ at/cm ² et pour une énergie de 800 keV (bleu) et de 500 keV (violet)	57
Figure 34 Probabilité de présence d'un ion I implanté à 800 keV dans de l' UO_2	57
Figure 35 Diagramme représentant les équilibres MoO_2/Mo , UO_2 , $UO_{2,0001}$, $UO_{1,9999}$ et 0,03 % H_2O/H_2 . Les ronds rouges représentent nos conditions de traitement thermique pour les échantillons mono et co-implantés I et/ou Cs	60
Figure 36 Photographie d'un Gen'Air et d'un Jock'Air du Labo UO_2	60
Figure 37 Four de frittage (à tube en tungstène) du laboratoire UO_2 – T maximale du four=1700°C, pO_2 limitée par l'équilibre WO_2/W	61
Figure 38 Cycle de température type pour les traitements thermiques réalisés dans le four de frittage	61
Figure 39 Photographie du four d'essais mécaniques (à tube en tungstène) du Laboratoire UO_2 - T maximale du four=1800°C, pO_2 limitée par l'équilibre WO_2/W	62
Figure 40 Photographie de la thermo-balance (tube en alumine) du Laboratoire UO_2 associée à un Gen'Air et à un Jock'Air - T maximale du four=2000°C, pO_2 limitée par l'équilibre $Al_2O_3(s)/Al(s)$ pour $T < 660^\circ C$, pO_2 limitée par l'équilibre $Al(l)/Al_2O_3(s)$ pour $T > 660^\circ C$	62
Figure 41 Cycle de température type pour les traitements thermiques réalisés dans la thermobalance	62
Figure 42 Représentation graphique de l'approche CALPHAD (traduit de [Zinkevich, 2003])	65
Figure 43 Poire d'interaction issue d'un faisceau d'électrons focalisé à la surface d'un échantillon [Hakmeh, 2014]	68
Figure 44 Représentation schématique du principe d'un MEB [Maniguet, 2013]	69
Figure 45 Image MEB d'un échantillon de référence d' UO_2 (préparation par frittage à 1700°C, polissage et recuit 4 heures à 1400°C)	70

Figure 46 Schéma représentant la préparation de l'échantillon pour l'étude en coupe transverse	70
Figure 47 Images MEB de la préparation par FIB d'une lame mince : (a) décaissement des tranchées, et (b) la lame mince extraite après amincissement final	71
Figure 48 Représentation schématique de la colonne d'un microscope électronique en transmission	73
Figure 49 Représentation schématique de la condition de Bragg	74
Figure 50 Contraste de Fresnel des bulles d'He dans Au. (A) Image sur-focalisée (B) Image sous-focalisée [William, 1996]	75
Figure 51 Domaine de diamètres et de densités accessibles par MET	76
Figure 52 Spectre EDX de référence d'UO ₂	77
Figure 53 Spectre EELS illustrant les zones « zero-loss peak » et « low-loss region » d'un échantillon d'UO ₂ acquis avec le logiciel Gatan Digital Micrograph	79
Figure 54 Représentation schématique de la méthodologie mise en œuvre pour la détermination du degré d'oxydation de l'U	81
Figure 55 Schéma d'un équipement SIMS dynamique de type IMS 6f de la société CAMECA	82
Figure 56 Image optique de 3 cratères (a) et cartographie obtenue par interférométrie optique sur un cratère d'un échantillon d'UO ₂ mono-implanté I (0,5 at.%) et recuit à 1200°C	83
Figure 57 Représentation schématique de la loi de Beer-Lambert	86
Figure 58 Schéma représentant la transition électronique d'un état de cœur vers un état du continuum pour $E \gg E_0$	87
Figure 59 Représentation schématique de la nomenclature des seuils d'absorption	87
Figure 60 Exemple du spectre d'absorption des rayons X du nickel pour le seuil K avec les différentes régions représentées [Martin]	88
Figure 61 Représentation d'une transition d'un état de cœur vers un état lié inoccupé	88
Figure 62 Schéma simplifié du principe d'une ligne XAS	89
Figure 63 Vue aérienne de l'ESRF (a). Photographie de la ligne ID26 (b)	90
Figure 64 Vue aérienne de SOLEIL (a). Photographie de la ligne MARS (b)	90
Figure 65 Principe de la détection par fluorescence associée à un spectromètre d'émission [Glatzel, 2009]	90
Figure 66 Diagramme de prédominance calculé de U-I-O pour des concentrations HC avec le logiciel FactSage associé à la base de données SGPS v13.1 – pO ₂ en bar	96
Figure 67 Diagramme prédominance calculé de U-I-O pour des concentrations HC avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données TAF-ID v11 - pO ₂ en bar	96
Figure 68 Diagramme de prédominance calculé de U-Cs-O pour des concentrations HC avec le logiciel FactSage associé à la base de données SGPS v13.1 . Les lignes en tirets rouges montre le déplacement des équilibres en fonction de la valeur de la pression totale - pO ₂ en bar	97
Figure 69 Diagramme de prédominance calculé de U-Cs-O pour des concentrations HC avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données TAF-ID v11 ³ - pO ₂ en bar	97
Figure 70 Images MEB de la surface des échantillons I-UO ₂ HC TQI (a), après un recuit de 4 heures à 900°C (b) et après un recuit de 1 heure à 1200°C (c)	98
Figure 71 Images MEB d'une coupe transverse de l'échantillon I-UO ₂ HC recuit pendant 1 heure à 1200°C (2 morceaux de cet échantillon sont en vis-à-vis)	99
Figure 72 Images MEB de la surface des échantillons Cs-UO ₂ HC TQI (a), après un recuit de 4 heures à 900°C (b) et après un recuit de 1 heure à 1200°C (c)	99
Figure 73 Images MEB d'une coupe transverse de l'échantillon Cs-UO ₂ HC recuit pendant 1 heure à 1200°C	100
Figure 74 Image MET en champ clair de l'échantillon I-UO ₂ HC TQI (vecteur de diffraction selon $\langle 111 \rangle$)	102

Figure 75 Images MET en champ clair de l'échantillon I-UO ₂ HC recuit 4 heures à 900°C	102
Figure 76 Images MET en champ clair de l'échantillon I-UO ₂ HC recuit 1 heure à 1200°C.....	103
Figure 77 Images MET en champ clair de l'échantillon Cs-UO ₂ HC recuit 4 heures à 900°C	104
Figure 78 Images MET en champ clair de l'échantillon Cs-UO ₂ HC recuit 1 heure à 1200°C. L'empilement de dislocations visible à 350 nm de profondeur n'a pas été observé sur le second grain	105
Figure 79 Comparaison des profils de concentration de l'iode sur un échantillon IC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM du I dans UO ₂ (incertitude sur la profondeur : 15 %; incertitude relative sur la concentration : 18 %) - Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_U+n_O) = n_x/(3*n_U)$	107
Figure 80 Comparaison des profils de concentration de l'iode (a) des échantillons IC TQI, recuit 4 heures à 900°C (b) et recuit 1 heure à 1200°C (c) (incertitude sur la profondeur : 15 % ; incertitude relative sur la concentration : 18 %) - Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_U+n_O) = n_x/(3*n_U)$	108
Figure 81 Profils d'intensité de l'iode des échantillon IC recuit 1 heure à 1200°C	108
Figure 82 Comparaison des profils de concentration du césium sur un échantillon IC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM du Cs dans UO ₂ (incertitude sur la profondeur : 25 % ; incertitude relative sur la concentration : 27 %) - Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_U+n_O) = n_x/(3*n_U)$...	109
Figure 83 Comparaison des profils de concentration du césium (a) des échantillons IC TQI, recuit 4 heures à 900°C (b) et recuit 1 heure à 1200°C (c) (incertitude relative sur la profondeur : 25 % ; incertitude relative sur la concentration : 27 %) - Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_U+n_O) = n_x/(3*n_U)$...	110
Figure 84 Superposition du spectre expérimental du seuil L ₃ de l'iode de l'échantillon I-UO ₂ HC TQI aux spectres théoriques de l'iode dans les défauts de Schottky de type BSD1 et BSD3 (a) / Superposition des spectres expérimentaux du seuil L ₃ de l'iode des échantillons I-UO ₂ HC TQI, recuit 4 heures à 900°C et 1 heure à 1200°C, FC recuit 1 heure à 1200°C, au spectre expérimental de I ₂ [Schlegel, 2006] et les spectres simulés UI ₃ et UI ₄ (b)	112
Figure 85 Superposition du spectre expérimental de l'échantillon Cs-UO ₂ FC avant et après traitement thermique de 4 heures à 900°C et 1 heure à 1200°C et des spectres simulés de Cs métal et de Cs ₂ UO ₄	113
Figure 86 Image HAADF et cartographies élémentaires EDX de l'I, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon I-UO ₂ HC recuit à 900°C	114
Figure 87 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 86 de l'échantillon I-UO ₂ HC recuit à 900°C	115
Figure 88 Image HAADF et cartographies élémentaires EDX de l'I, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon I-UO ₂ HC recuit à 1200°C	115
Figure 89 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 88 de l'échantillon I-UO ₂ HC recuit à 1200°C	115
Figure 90 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon Cs-UO ₂ HC recuit à 900°C.....	116
Figure 91 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 90 de l'échantillon Cs-UO ₂ HC recuit à 900°C	117
Figure 92 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon Cs-UO ₂ HC recuit à 900°C.....	117
Figure 93 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 94 de l'échantillon Cs-UO ₂ HC recuit à 1200°C	118
Figure 94 Image ADF montrant la zone où les spectres EELS ont été acquis dans l'échantillon I-UO ₂ HC recuit 1 heure à 1200°C : (a) matrice UO ₂ et (b) précipité	119
Figure 95 Images ADF montrant les zones où les spectres EELS ont été acquis dans l'échantillon Cs- UO ₂ HC recuit 4 heures à 900°C	120

Figure 96 Représentation schématique de l'évolution de la microstructure des lames minces I-UO ₂ HC observées avec la température de traitement thermique	121
Figure 97 Représentation schématique de l'évolution de la microstructure des lames minces Cs-UO ₂ HC observées avec la température de traitement thermique	122
Figure 98 Superposition des profils de concentration moyennés aux images MET des échantillons Cs-UO ₂ recuit à 900°C et 1200°C	123
Figure 99 Superposition des profils de concentration moyennés aux images MET des échantillons I-UO ₂ TQI et recuit	124
Figure 100 Diagramme de prédominance calculé de U-I-O pour des concentrations HC avec le logiciel FACT-SAGE associées à la base SGPS v13.1 (pO ₂ en bar). Nos conditions expérimentales de traitements thermiques sont désignées par des points rouges. Le système tampon (MoO ₂ /Mo) n'est représenté qu'à titre de repère dans l'échelle de potentiel de dioxygène.	125
Figure 101 Diagramme de prédominance calculé de U-I-O pour des concentrations HC avec le logiciel Thermo-Calc associées à la base TAF-ID v11 (pO ₂ en bar). Nos conditions expérimentales de traitements thermiques sont désignées par des points rouges. Le système tampon (MoO ₂ /Mo) n'est représenté qu'à titre de repère dans l'échelle de potentiel de dioxygène.	126
Figure 102 Diagramme de prédominance calculé de U-I-O ₂ pour des concentrations HC avec le logiciel FACT-SAGE associées à notre base de données de travail (pO ₂ en bar). Nos conditions expérimentales de traitements thermiques sont désignées par des points rouges. Le système tampon (MoO ₂ /Mo) n'est représenté qu'à titre de repère dans l'échelle de potentiel de dioxygène.....	126
Figure 103 Diagramme de prédominance calculé de U-Cs-O pour des concentrations HC avec le logiciel FactSage associées à la base de données SGPS. Nos conditions expérimentales de traitements thermiques sont désignées par des points rouges.....	127
Figure 104 Diagramme de prédominance calculé de U-cS-O pour des concentrations HC avec le logiciel Thermo-Calc associées à la base de données TAF-ID. Nos conditions expérimentales de traitement thermique sont désignées par des points rouges.....	128
Figure 105 Diagrammes de prédominance calculé pour HC avec le logiciel FactSage associé à la base de données SGPS v13.1 - pO ₂ en bar.....	133
Figure 106 Diagramme de prédominance calculé pour HC avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données TAF-ID v11 - pO ₂ en bar.....	134
Figure 107 Images MEB de la surface des échantillons I-Cs-UO ₂ HC tel qu'implanté (a), après un recuit de 4 heures à 900°C (b) et après un recuit de 1 heure à 1200°C (c).....	135
Figure 108 Image MEB d'une coupe transverse de l'échantillon I-Cs-UO ₂ HC recuit pendant 1 heure à 1200°C.....	135
Figure 109 Image MET de l'échantillon I-Cs-UO ₂ HC TQI (vecteur de diffraction selon <111>)	137
Figure 110 Images MET de l'échantillon I-Cs-UO ₂ HC et recuit 4 heures à 900°C (f désigne la focalisation)	138
Figure 111 Images MET de l'échantillon I-Cs-UO ₂ HC recuit 1 heure à 1200°C (f désigne la focalisation)	139
Figure 112 Cycle de température pour la lame mince I-Cs-UO ₂ en MET <i>in-situ</i> . La rampe de température est de 1°C/min	141
Figure 113 Images MET de la lame mince I-Cs-UO ₂ HC en MET <i>in situ</i> . Les temps de recuit correspondants aux images sont reportés dans la Figure 112.....	142
Figure 114 Distribution des diamètres des bulles à une même zone de l'échantillon, à différents instants du cycle thermique représentés sur la Figure 112 et pour une défocalisation de 300 nm... ..	143
Figure 115 Comparaison des profils de concentration de l'I sur un échantillon IC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM de l'I dans UO ₂ (incertitude relative sur la profondeur : 18 % ; incertitude relative sur la concentration : 20 %) Concentration X(at.%) = $n_X/(n_U+n_O) = n_X/(3*n_U)$	144

Figure 116 Comparaison des profils de concentration de l'iode (a) des échantillons IC TQI, recuit 4 heures à 900°C (b) et recuit 1 heure à 1200°C (c) (incertitude sur la profondeur : 18 % ; incertitude relative sur la concentration : 25 %) - Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_U+n_O) = n_x/(3*n_U)$	145
Figure 117 Comparaison des profils de concentration du Cs sur un échantillon IC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM du Cs dans UO ₂ (incertitude relative sur la profondeur : 25 % ; incertitude relative sur la concentration : 27 %) Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_U+n_O) = n_x/(3*n_U)$	146
Figure 118 Comparaison des profils de concentration du césium (a) des échantillons IC TQI, recuit 4 heures à 900°C (b) et recuit 1 heure à 1200°C (c) (incertitude relative sur la profondeur : 25 % ; incertitude relative sur la concentration : 27 %) Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_U+n_O) = n_x/(3*n_U)$	147
Figure 119 Comparaison des profils de concentration et de l'iode et du césium des échantillons IC TQI, recuit 4 heures à 900°C et recuit 1 heure à 1200°C (incertitude pour l'iode : profondeur=18 % ; concentration=20 %/ incertitude pour du césium : profondeur=25 % ; concentration=27 %) - Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_U+n_O) = n_x/(3*n_U)$	148
Figure 120 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L ₃ de l'iode (a) et au seuil L ₃ du Cs (b) des échantillons HC TQI et des mono-implantés I-UO ₂ et Cs-UO ₂ HC TQI	149
Figure 121 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L ₃ de l'iode des échantillons I-Cs-UO ₂ avant et après traitement thermique (4h à 900°C et 1h à 1200°C) et d'une référence de Csl : échantillon HC (a) échantillon FC(b).....	149
Figure 122 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L ₃ du césium des échantillons avant et après traitement thermique, d'une référence de Csl et un spectre simulé par FDMNES de Cs ₂ UO ₄ et du Cs métal : échantillons HC (a) échantillons FC (b).....	151
Figure 123 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs, de l'I, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon I-Cs-UO ₂ HC recuit à 900°C.....	152
Figure 124 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 123 de l'échantillon I-Cs-UO ₂ HC recuit à 900°C.....	152
Figure 125 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs, de l'I, de l'O et de l'U (en at.%) entre 150 et 350 nm pour l'échantillon I-Cs-UO ₂ HC recuit à 1200°C.....	153
Figure 126 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 125 de l'échantillon I-Cs-UO ₂ HC recuit à 1200°C.....	153
Figure 127 Image ADF montrant la zone où les spectres EELS ont été acquis dans l'échantillon I-Cs-UO ₂ HC recuit 1 heure à 1200°C : (a) matrice UO ₂ et (b) bulle.....	154
Figure 128 Représentation schématique de l'évolution de la microstructure des lames minces observées avec la température de traitement thermique.....	155
Figure 129 Calculs des énergies interfaciales pour deux bulles et une grosse bulle de même volume total	156
Figure 130 Comparaison des profils de concentration moyennés de l'iode des échantillons I-UO ₂ et I-Cs-UO ₂ TQI et recuits (incertitude relative sur la profondeur : 18 % ; incertitude relative sur la concentration : 20 %) (a) et comparaison de ceux du césium des échantillons Cs-UO ₂ et I-Cs-UO ₂ TQI et recuits (incertitude relative sur la profondeur :25 % ; incertitude relative sur la concentration : 27 %) (b) - Concentration $X(\text{at.}\%) = n_x/(n_U+n_O) = n_x/(3*n_U)$	157
Figure 131 Comparaison des profils de concentration avec les images MET des échantillons I-Cs-UO ₂ TQI et recuit.....	158
Figure 132 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-O pour des concentrations HC avec le logiciel FactSage associées à la SGPS. Nos conditions expérimentales de traitement thermique sont désignées par des points rouges.	159
Figure 133 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-O pour des concentrations HC avec le logiciel Thermo-Calc associées à la TAF-ID. Nos conditions expérimentales de traitement thermique sont désignées par des points rouges.	160

Figure 134 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O ₂ pour FC avec le logiciel FACT-SAGE associé à la base de données SGPS - pO ₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO ₂) de ± 5 kJ/mol O ₂	165
Figure 135 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O ₂ pour HC (a) et pour FC (b) avec le logiciel Thermo-Calc associé à la base de données TAF-ID v11 - pO ₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO ₂) de ± 5 kJ/mol O ₂	166
Figure 136 Images MEB de la surface des échantillons I-Cs-Te-UO ₂ HC TQI (a), après un recuit de 7 heures à 700°C (b) et après un recuit de 2 heures à 1100°C (c). Les flèches noires indiquent les bulles.	168
Figure 137 Image MET de l'échantillon I-Cs-Te-UO ₂ HC TQI (vecteur de diffraction selon < 111 >)	170
Figure 138 Images MET de l'échantillon I-Cs-Te-UO ₂ HC recuit 3 heures à 500°C (a) et recuit 7 heures à 700°C (b) (vecteur de diffraction selon <111>)	170
Figure 139 Images MET de l'échantillon I-Cs-Te-UO ₂ HC recuit 2 heures à 1100°C (f désigne la focalisation)	171
Figure 140 Comparaison des profils de concentration de l'I sur un échantillon HC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM de l'I dans UO ₂ (incertitude relative sur la profondeur : 15 % ; incertitude relative sur la concentration : 18 %) - Concentration X(at.%) = $n_x/(n_U+n_O)=n_x/(3*n_U)$...	172
Figure 141 Comparaison des profils de concentration de l'iode (a) des échantillons IC : TQI (a), recuit 3 heures à 500°C (b) et recuit 2 heures à 1100°C (c) (incertitude relative sur la profondeur : 15 % ; incertitude relative sur la concentration : 18 %) - Concentration X(at.%) = $n_x/(n_U+n_O)=n_x/(3*n_U)$...	173
Figure 142 Comparaison des profils de concentration du Cs sur un échantillon HC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM du Cs dans UO ₂ (incertitude relative sur la profondeur : 22 % ; incertitude relative sur la concentration : 24 %) - Concentration X(at.%) = $n_x/(n_U+n_O)=n_x/(3*n_U)$...	174
Figure 143 Comparaison des profils de concentration du Cs des échantillons HC : TQI (a), recuit 3 heures à 500°C (b) et recuit 2 heures à 1100°C (c) (incertitude relative sur la profondeur : 22 % ; incertitude relative sur la concentration : 24 %) - Concentration X(at.%) = $n_x/(n_U+n_O)=n_x/(3*n_U)$...	175
Figure 144 Comparaison des profils de concentration du Te sur un échantillon HC TQI avec le profil de concentration calculé par SRIM du Te dans UO ₂ (incertitude relative sur la profondeur : 16 % ; incertitude relative sur la concentration : 19 %) - Concentration X(at.%) = $n_x/(n_U+n_O)=n_x/(3*n_U)$...	176
Figure 145 Comparaison des profils de concentration du Te des échantillons HC ; TQI (a), recuit 3 heures à 500°C (b) et recuit 2 heures à 1100°C (c) (incertitude relative sur la profondeur : 16 % ; incertitude relative sur la concentration : 19 %) - Concentration X(at.%) = $n_x/(n_U+n_O)=n_x/(3*n_U)$...	177
Figure 146 Comparaison des profils de concentration et de l'I, du Cs et du Te des échantillons HC TQI, recuit 3 heures à 500°C et recuit 1 heure à 1100°C - Concentration X(at.%) = $n_x/(n_U+n_O)=n_x/(3*n_U)$	178
Figure 147 Superposition des spectres au seuil L ₃ de l'iode de l'échantillon HC I-Cs-Te-UO ₂ recuit 3 heures à 500°C et de l'échantillon HC I-UO ₂ TQI (a) / Superposition des spectres au seuil L ₃ de l'iode des échantillons I-Cs-Te-UO ₂ après traitement thermique, du spectre expérimental de CsI et du spectre expérimental de I ₂ [Schlegel, 2006] (b)	179
Figure 148 Superposition des spectres au seuil L ₃ du césium des échantillons HC I-Cs-Te-UO ₂ recuits et de l'échantillon FC recuit 1100°C avec le spectre de l'échantillon HC I-UO ₂ TQI (a) et avec le spectre expérimental de CsI et les spectres simulés de Cs ₂ UO ₄ , Cs ₂ Te et de Cs métal (b).	180
Figure 149 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs (en at.%) pour les échantillons I-Cs-Te-UO ₂ HC : recuit à 500°C pendant 3 heures (a) et recuit à 700°C pendant 7 heures (b).....	181
Figure 150 Image HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs, du Te, de l'O et de l'U (en at.%) pour l'échantillon I-Cs-Te-UO ₂ HC recuit à 1100°C pendant 2 heures	181
Figure 151 Spectres EDX des différentes zones présentées en Figure 150 de l'échantillon tri-implanté I-Cs-Te-UO ₂ HC recuit 2 heures à 1100°C.....	182

Figure 152 Image HAADF indiquant les différentes positions d'acquisitions des spectres présentés en Figure 153.....	184
Figure 153 Spectres EELS à différentes positions (indiquées en Figure 152) dans l'échantillon tri-implanté HC recuit pendant 2 heures à 1100°C.....	184
Figure 154 Représentation schématique de l'évolution de la microstructure des lames minces I-Cs-Te-UO ₂ observées avec la température de traitement thermique.....	185
Figure 155 Comparaison des profils de concentration moyennés sur 3 profils avec les images MET des échantillons I-Cs-Te-UO ₂ TQI et recuits.....	187
Figure 156 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O ₂ pour HC avec le logiciel FACT-SAGE associé à SGPS. En tirets de couleur rouge sont représentées des courbes d'iso-stoechiométrie de l'UO ₂ - pO ₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO ₂) de ± 5 kJ/mol O ₂	189
Figure 157 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O ₂ pour HC avec le logiciel Thermo-Calc associé à TAF-ID. En tirets de couleur rouge sont représentées des courbes d'iso-stoechiométrie de l'UO ₂ - pO ₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO ₂) de ± 5 kJ/mol O ₂	190
Figure 158 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O ₂ pour HC avec le logiciel FactSage associé à notre base de données de travail. En tirets de couleur rouge sont représentées des courbes d'iso-stoechiométrie de l'UO ₂ - pO ₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO ₂) de ± 5 kJ/mol O ₂	191
Figure 159 Image MET en champ clair de l'échantillon UO ₂ implanté en I (2 at.%) recuit 1 heure à 1200°C (f= -250 nm avec f la focalisation) montrant la mesures du diamètre (Φ) d'une bulle.....	203
Figure 160 Cartographie élémentaire EDX (en at%) d'un échantillon co-implanté I (1 at.) et Cs (2 at.%) recuit 1 heure à 1200°C.....	208
Figure 161 Image HAADF et cartographie élémentaire EDX de l'I (en at.%) pour l'échantillons I-UO ₂ HC TQI.....	209
Figure 162 Image HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs (en at.%) pour l'échantillons I-Cs-Te-UO ₂ HC TQI.....	209
Figure 163 Schéma du dispositif expérimental.....	210
Figure 164 Diagramme des équilibres Mo/MoO ₂ , NbO ₂ /Nb ₂ O ₅ et Eu ₂ O ₃ /EuO.....	211
Figure 165 Schéma du creuset.....	212
Figure 166 Courbes de relâchements d'un échantillon d'UO ₂ mono-implanté I obtenues lors du cycle de température réalisé en cellule de Knuden avec le système tampon MoO ₂ /Mo.....	213
Figure 167 Courbes de relâchements d'un échantillon d'UO ₂ mono-implanté Cs obtenues lors du cycle de température réalisé en cellule de Knuden avec le système tampon MoO ₂ /Mo.....	213
Figure 168 photo d'un échantillon d'UO ₂ mono-implanté Cs ayant subi un cycle thermique en cellule de Knudsen avec un tampon MoO ₂ /Mo.....	213
Figure 169 Image MEB d'une surface d'un échantillon d'UO ₂ dopés en Mo.....	215
Figure 170 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O ₂ avec le logiciel FACT-SAGE associé à la base de données SGPS - pO ₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO ₂) de ± 5 kJ/mol O ₂	218
Figure 171 Diagramme de prédominance calculé de U-I-Cs-Te-O ₂ avec le logiciel THERMO-CALC associé à la base de données TAF-ID - pO ₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO ₂) de ± 5 kJ/mol O ₂ ..	218
Figure 172 Diagramme de prédominance calculé de Mo-I-Cs-Te-O ₂ avec le logiciel FACT-SAGE associé à la base de données SGPS - pO ₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO ₂) de ± 5 kJ/mol O ₂	219
Figure 173 Diagramme de prédominance calculé de Mo-I-Cs-Te-O ₂ avec le logiciel THERMO-CALC associé à la base de données TAF-ID - pO ₂ en bar et incertitude sur la RTln(pO ₂) de ± 5 kJ/mol O ₂ ..	220
Figure 174 Images MEB de la surface des échantillons I-Cs-Te-Mo-UO ₂ TQI (a), après un recuit de 5 heures à 700°C avec une pO ₂ = 4.10 ⁻²¹ atm (b) et après un recuit de 2 heure à 1100°C avec une pO ₂ = 4.10 ⁻¹⁵ atm (c) et (d). Les flèches noires indiquent les bulles.....	221

Listes des figures

Figure 175 Images MEB de la surface des échantillons I-Cs-Te-Mo-UO₂ TQI (a), après un recuit de 5 heures à 700°C avec une pO₂= 4.10⁻²¹ atm (b) (d) et après un recuit de 2 heures à 1100°C avec une pO₂= 4.10⁻¹⁵ atm (c). Les flèches indiquent les zones oxydées..... 222

Figure 176 Images MET de l'échantillon I-Cs-Te-Mo-UO₂ recuit 6 heures à 700°C avec pO₂=4.10⁻²¹ atm (f désigne la focalisation) 223

Figure 177 Images MET de l'échantillon I-Cs-Te-Mo-UO₂ recuit 6 heures à 700°C avec pO₂=4.10⁻²¹ atm (f désigne la focalisation) 224

Figure 178 Profil calculé par SRIM pour une énergie d'implantation de 500 keV et une fluence de 6.10¹⁵ at/cm² 224

Figure 179 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L₃ de l'iode (a) et au seuil L₃ du Cs (b) des échantillons I-Cs-Te-Mo-UO₂ TQI, I-UO₂ HC TQI et Cs-UO₂ FC TQI 225

Figure 180 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L₃ de l'iode des échantillons I-Cs-Te-Mo-UO₂TQI, recuit à 700°C pendant 5 heures, à 1100°C pendant 2 heures et du spectre expérimental de CsI 226

Figure 181 Superposition des spectres expérimentaux au seuil L₃ du césium des échantillons I-Cs-Te-Mo-UO₂ TQI, recuit à 700°C pendant 5 heures, à 1100°C pendant 2 heures et 1100°C pendant 2 heures et de l'échantillon I-Cs-Te-UO₂ HC recuit pendant 2 heures à 1100°C, le spectre expérimental de CsI et les spectres simulés de Cs₂UO₄ et Cs₂Te..... 226

Figure 182 Images HAADF et cartographies élémentaires EDX du Cs (en at.%) pour l'échantillon I-Cs-Te-Mo-UO₂ recuit pendant 6 heures à 700°C avec pO₂=4.10⁻²¹ atm..... 227

Liste des tableaux

Tableau 1 Principaux isotopes de l'iode présent en réacteur.....	40
Tableau 2 Tableau récapitulatif des sites préférentiels susceptibles d'accueillir l'iode dans $UO_{2\pm x}$, selon [Grimes,1992]	41
Tableau 3 Tableau récapitulatif des sites préférentiels susceptibles d'accueillir l'iode dans $UO_{2\pm x}$, selon [Busker, 2000]	41
Tableau 4 Principaux isotopes du césium présents en réacteur.....	42
Tableau 5 Tableau récapitulatif des résultats d'incorporation du césium dans le dioxyde d'uranium (méthode de Mott-Littleton) selon [Grimes, 1992] et [Busker, 2000].....	42
Tableau 6 Cristallochimie du Te dans UO_{2+x} [Grimes, 1991]	45
Tableau 7 Pressions de vapeurs des composés volatils du système Cs-Te pour une température de 1000 K et pour $\Delta G_{O2} = -500 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G_{O2} = -300 \text{ kJ/mol}$ [Cordfunke, 1993]	47
Tableau 8 Principaux isotopes du Mo présent en réacteur	48
Tableau 9 Tableau récapitulatif des fluences des échantillons.....	59
Tableau 10 Tableau récapitulatif des conditions de traitement thermique	63
Tableau 11 Tableau récapitulatif des énergies de Gibbs pour les composés ajoutés	67
Tableau 12 Tableau récapitulatif des raies X de l'I, du Cs, du Te et de l'U dans le domaine d'énergie 3 keV à 5 keV. En rouge les raies manquantes de l'U dans le logiciel Velox ©. Ces raies manquantes sont extraites de [Dellith, 2011]	78
Tableau 13 Tableau récapitulatif des seuils étudiés en EELS de l'I, du Cs, du Te, de l'O et de l'U dans le domaine d'énergie 500 eV et 850 eV et dans le domaine 3500 eV et 3800 eV	80
Tableau 14 Paramètres d'analyse des éléments I, Te et Cs	83
Tableau 15 Valeurs des RSF calculés pour l'I, le Te et le Cs	85
Tableau 16 Tableau récapitulatif des incertitudes sur la profondeur.....	85
Tableau 17 Tableau récapitulatif des incertitudes sur le RSF	86
Tableau 18 Tableau récapitulatif des différents composés et solutions pouvant se former d'après les calculs FactSage menés avec la base de données SGPS et d'après les calculs Thermo-Calc menés avec la base de données TAF-ID en fonction des conditions de traitement thermique.....	167
Tableau 19 Tableau récapitulatif des seuils mesurés en fonction des échantillons I-Cs-Te- UO_2 ..	179
Tableau 20 Tableau récapitulatif des résultats EELS.....	183
Tableau 21 Tableau récapitulatif des différents composés formés au cours des traitements thermiques en fonction des éléments implantés dans UO_2 . Le texte correspond aux observations expérimentales. En vert les composés prédits par les calculs thermodynamiques avec BDD SGPS v13.1 et TAF-ID v11, en orange les composés prédits par les calculs avec notre base SGPS complétée des oxo-iodure et oxo-tellures d'uranium de travail et en gris les composés non prédits par les calculs thermodynamiques	199
Tableau 22 Tableau récapitulatif des fluences des échantillons.....	216
Tableau 23 Tableau récapitulatif des conditions de traitement thermique	217
Tableau 24 Tableau récapitulatif des différents composés pouvant se former d'après les calculs FactSage menés avec la base de données SGPS et d'après les calculs Thermo-Calc menés avec la base de données TAF-ID en fonction des conditions de traitement thermique	219
Tableau 25 Tableau récapitulatif des différents composés pouvant se former d'après les calculs FactSage menés avec la base de données SGPS et d'après les calculs Thermo-Calc menés avec la base de données TAF-ID en fonction des conditions de traitement thermique	220
Tableau 26 Tableau récapitulatif des concentrations moyennes (en at.%) obtenues par des pointés EDX des précipités de Mo des différents échantillons étudiés	222

Titre : Caractérisation expérimentale des produits de fission corrosifs dans UO_2 : étude du système (I-Cs-Te)- UO_2

Mots clés : Combustible nucléaire, corrosion sous contrainte assistée par l'iode, système (Cs-Mo-Te-I)- UO_2

Résumé : En transitoire de puissance, le combustible nucléaire des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) est soumis à de forts gradients de température donnant lieu à des Interactions, à la fois mécaniques et chimiques, entre les Pastilles d' UO_2 et la Gaine en zircaloy (IPG) : le gonflement du combustible provoque de fortes contraintes mécaniques sur la gaine alors même que des espèces chimiques corrosives, dont l'iode, sont relâchées. La combinaison de ces deux facteurs peut entraîner une rupture de gaine par Corrosion Sous Contrainte assistée par l'iode (CSC-I). La corrosivité de l'iode vis-à-vis du zirconium varie selon sa forme chimique, les composés Tel_x ou ZrI_4 étant plus agressifs que l'espèce CsI . Dans un combustible UO_2 irradié incluant divers Produits de Fission (PF) chimiquement réactifs, le système (Cs-Mo-Te-I)- UO_2 régit la spéciation, et donc la corrosivité, de l'iode sur Zr.

Ce travail de thèse vise à clarifier la spéciation de l'I, du Cs et du Te dans l' UO_2 en conditions représentatives d'un REP, selon une méthodologie couplant approche expérimentale et simulation thermodynamique.

Des pastilles d' UO_2 vierge et appauvri sont implantées avec les éléments I, Cs et Te, puis traitées thermiquement dans des conditions (T, pO_2) représentatives d'un combustible en fonctionnement nominal ou transitoire. Les échantillons sont analysés par des techniques de caractérisation

complémentaires révélant leur micro-structure (MEB, MET) ainsi que les profils de concentrations (SIMS) et la spéciation (XAS, EDX, EELS) des éléments implantés.

Les simulations thermodynamiques sont conduites avec les Bases De Données (BDD) thermodynamiques TAF-ID et SGPS-SGTE, complétées selon le besoin de données pertinentes issues de la littérature. Les calculs visent à dimensionner les conditions de traitements thermiques en amont de l'expérience, et à aider à l'interprétation des résultats de caractérisation en aval. Des insuffisances et lacunes dans ces BDD pour des systèmes chimiques-clé du combustible irradié sont identifiées méritant de futures acquisitions expérimentales.

Différents systèmes chimiques de complexité croissante sont étudiés i.e. I- UO_2 , Cs- UO_2 , I-Cs- UO_2 , I-Cs-Te- UO_2 , jusqu'à aborder le système (Cs-Mo-Te-I)- UO_2 représentatif de la CSC-I. L'interprétation croisée des résultats confirmer l'existence de fortes interactions entre les PF et la matrice UO_2 , en fonction des paramètres (T, pO_2), donnant lieu à des composés solides sous forme précipitée et/ou gazeux sous forme de bulles. Si les espèces $Te(s)$ et $CsI(g)$ sont clairement identifiées, d'éventuelles formes plus complexes combinant U-I-O, Cs-U-O ou Cs-Te restent à confirmer, à défaut de spectres de référence à disposition.

Title: Experimental Characterization of Corrosive Fission Products in UO_2 : Study of the (I-Cs-Te)- UO_2 System

Keywords: Nuclear fuel, iodine-induced stress corrosion cracking, (Cs-Mo-Te-I)- UO_2 system

Abstract: During a power transient, the nuclear fuel of Pressurized Water Reactors (PWR) undergoes major temperature gradients giving rise to strong Interactions, both mechanical and chemical, between the UO_2 Pellets and the Zircaloy Cladding (PCI): the swelling of the fuel causes strong mechanical stresses on the cladding while corrosive chemical species, including iodine, are released. The combination of the two factors may lead to the cladding failure by Iodine induced Stress Corrosion Cracking (I-SCC). The corrosivity of iodine towards zirconium varies according to its chemical form, the Tel_x or ZrI_4 compounds being more aggressive than the CsI species. In an irradiated UO_2 fuel including various chemically reactive Fission Products (FPs), the (Cs-Mo-Te-I)- UO_2 system controls the speciation, and thus the corrosivity, of Iodine towards Zr.

This thesis aims at clarifying the speciation of I, Cs and Te in UO_2 in conditions representative of a PWR, using a methodology combining experimental approach and thermodynamic simulation.

Depleted UO_2 pellets are implanted with the elements I, Cs and Te and then thermally treated in conditions of (T, pO_2) representative of a fuel in nominal or transient operation. The

samples are analyzed using complementary characterization techniques that reveal their microstructure (SEM, MET) as well as the concentration profiles (SIMS) and speciation (XAS, DX, EELS) of the implanted elements.

Thermodynamic simulations are made using the TAF-ID and SGPS-SGTE Thermodynamic DataBases (TDBs), supplemented when necessary with relevant literature data. The calculations aim at both dimensioning the heat treatment conditions before the tests, and helping in the interpretation of the results afterwards. Lacks and gaps in the BDDs for key chemical systems of the irradiated fuel are identified shedding light on necessary future thermodynamic data acquisition.

Various chemical systems of increasing complexity are studied i.e. I- UO_2 , Cs- UO_2 , I-Cs- UO_2 , I-Cs-Te- UO_2 , until addressing the (Cs-Mo-Te-I)- UO_2 system representative of the I-SCC. The cross-interpretation of the results confirms the existence of strong interactions between the FPs and the UO_2 matrix, depending on (T, pO_2) parameters, giving rise to solid precipitates and/or gaseous compounds in the form of bubbles. If the species $Te(s)$ and $CsI(g)$ are clearly identified, possible more complex forms combining U-I-O, Cs-U-O or Cs-Te remain to be confirmed, in the absence of available reference spectra.