



**HAL**  
open science

# Etude des phases solides métastable et stable de corium issus de trempe par approche multiechelle, étude d'un chemin réactionnel

Mohamed Jizzini

► **To cite this version:**

Mohamed Jizzini. Etude des phases solides métastable et stable de corium issus de trempe par approche multiechelle, étude d'un chemin réactionnel. Matériaux. Université de Limoges, 2022. Français. NNT : 2022LIMO0060 . tel-03771731

**HAL Id: tel-03771731**

**<https://theses.hal.science/tel-03771731v1>**

Submitted on 24 Oct 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.

**Université de Limoges**  
**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,  
Énergétique (SIMME)**

Thèse pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Limoges**  
Physique

Préparée au sein du  
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives « CEA » de  
Marcoule, au Laboratoire d'analyse chimiques et de caractérisation des MATériaux  
(LMAT)

Présentée et soutenue par  
**Mohamed JIZZINI**

Le 30 mai 2022

---

**Etude structurale et microstructurale des phases solides  
de corium formé en condition d'accident grave**

---

Thèse dirigée par René GUINEBRETIERE, encadrée par Emmanuelle BRACKX et  
co-encadrée par Pascal PILUSO

Composition du jury :

Rapporteurs

M. Pierre BORDET	Directeur de recherche, CNRS, Institut Néel, Grenoble
M. Jean-Luc BECHADE	Directeur de recherche, CEA-Saclay

Examineurs

M. Emmanuel DE BILBAO	Professeur des universités, Université d'Orléans
M. Denis MENUT	Scientifique de ligne, Synchrotron SOLEIL, Gif sur Yvette
M. René GUINEBRETIERE	Professeur des universités, Université de Limoges
Mme. Emmanuelle BRACKX	Ingénieur, LMAT, CEA-Marcoule
M. Pascal PILUSO	Directeur de recherche, LEAG, CEA-Cadarache

Dédicace

*Épigraphe (citation d'un auteur que vous souhaitez mettre en exergue de votre thèse)*

**Nom de l'auteur**

## Remerciements

---

*Me voilà, un chapitre de ma vie arrive à sa fin... Trois années pleines de bons moments, de moments amusants, de moments difficiles et parfois stressants, mais malgré tous ces moments, j'ai l'impression que cette aventure était terriblement courte. Sûrement, je suis content d'atteindre mon but et avoir obtenu mon doctorat, mais je n'étais pas seule pendant ce parcours. C'est grâce à de nombreuses personnes qui m'ont accompagnés dans mon aventure que je suis là aujourd'hui. J'essayerai de leur exprimer ma gratitude dans les lignes qui suivent.*

*Je commence tout d'abord par mes encadrants, sans qui cette thèse n'aurait jamais été une expérience assez enrichissante sur le plan scientifique, mais aussi sur le plan personnel.*

*Je tiens à remercier le **Pr. René GUINEBRETIERE**, mon directeur de thèse pour sa grande culture scientifique, sa passion pour la recherche et sa bienveillance qui m'ont permis d'évoluer dans une atmosphère idéale et d'être plus autonome.*

*Je voudrais exprimer ma profonde gratitude au **Madame Emmanuelle BRACKX**, mon encadrante de thèse, pour tout le temps qu'elle m'a consacré, les conseils qu'il m'a prodigués et la confiance qu'il m'a accordée. Sa disponibilité et ses grandes qualités scientifiques et humaines qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Je tiens à remercier **Monsieur Pascal PULISO**, mon co-encadrant de thèse pour tous vos conseils et toutes les discussions enrichissantes qui ont alimenté mon travail.*

*Merci pour la confiance que vous m'avez accordé au cours de ces trois années.*

*Je tiens à remercier tous les membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, et pour les discussions enrichissantes lors de la soutenance. Ces discussions m'ont permis d'élargir ma vision. Je remercie **Monsieur Pierre BORDET** et **Monsieur Jean-Luc BECHADE** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également **Monsieur Emmanuel DE BILBAO**, président du jury, et **Monsieur Denis MENUT** pour avoir accepté d'évaluer mon travail.*

*Durant ces trois dernières années, j'ai eu la chance de réaliser mes travaux de thèse au sein de Laboratoire d'analyse Chimiques et de caractérisation des MATériaux (LMAT). Je m'adresse tout d'abord au Monsieur Emmanuel EXCOFIER, le directeur du laboratoire LMAT pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire pendant cette durée. Je m'adresse à tout le personnel du LMAT, Joel, Véro, Célia, Cédric, Renaud, Julien.R, Romain, Julien.M, Pia, Mouad, Rémi, Thomas, Mélanie, Chloé, Anthony, Charline, Alice et Plamen. Je vous remercie pour votre accueil chaleureux et pour la bonne humeur et l'enthousiasme qui m'ont permis de mener à bien mon travail de recherche dans une ambiance toujours familiale et amicale.*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de différentes façons à la réussite de cette thèse et plus particulièrement mes amis qui étaient toujours là pour moi. Hassan.K et Noura, Mira, Khaled, Wael et Sara, Youssef et Jazia, Farhat et Jana, Abdoul et Sara, Hamze et Nancy, Mohamad Hamze, Sara.Y, Hassan.H, Momo, Omar, Hadi, Ahmed.D et*

*Ranim, Abbas, Wassim, Nourhan, Ziad, Claudine, Bouchra, Zeinab, Banin, Issam, Pierre, Alissar, Racha, Majd.N, Majd.K, Nour, Hassan.S, Karim, Nariman, Elio, Abdallah. A toute cette famille, vous avez occupé une très grande place dans mon cœur*

*Mes plus profonds remerciements vont à ma famille, Aya, Abdallah, Alaa, Ahmed, mon père et ma mère. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude.*

*À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.*

## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



## Table des matières

Introduction.....	18
Chapitre I. Etat de l'art.....	21
I.1. Les centrales nucléaires.....	21
I.2. Sûreté et accidents graves dans les centrales nucléaires.....	22
I.2.1. Les accidents graves.....	23
I.2.2. Scénario d'accident grave et formation de corium.....	23
I.3. Solution solide $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ formée dans le corium.....	28
I.3.1. Système ternaire U-Zr-O.....	28
I.3.2. Système pseudo-binaire $UO_2$ - $ZrO_2$ .....	28
I.3.3. Structures cristallographiques des solutions solides $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ .....	30
I.4. Description des processus d'interaction Corium-Eau (ICE).....	34
I.5. Coriums prototypes étudiés issus de procédés ICE « KROTOS ».....	35
I.5.1. Expériences KROTOS.....	36
I.5.1.1. Installation expérimentale.....	37
I.5.2. Essai KA2-RSNR ICE.....	38
I.5.3. Essai KS4-OCDE-SERENA.....	40
I.5.4. Essai KA4-RSNR-ICE.....	43
I.6. Objectifs de l'étude.....	45
Référence.....	46
Chapitre II. Méthodologie de caractérisation.....	52
II.1. Interaction rayonnement matière.....	53
II.1.1. Nature des rayonnements.....	53
II.1.2. Production d'onde électromagnétique.....	55
II.1.3. Transition électronique dans les couches internes atomiques.....	55
II.1.4. Diffusion atomique d'onde électromagnétique.....	57
II.1.5. Diffusion cohérente par des électrons libres (formule de Thomson).....	57
II.2. Analyse structurale par la diffraction des rayons X et des neutrons.....	59
II.2.1. Diffraction des rayons X.....	59
II.2.1.1. Loi de Bragg.....	59
II.2.1.2. Intensité diffractée.....	60
II.2.1.3. Diffraction par un échantillon polycristallin.....	61
II.2.1.4. Instrumentation de laboratoire en diffraction des rayons X.....	62
II.2.1.4.1. Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano pour l'étude d'échantillons polycristallins.....	62
II.2.1.4.1.1. Source de rayons X.....	62
II.2.1.4.1.2. Détecteurs solides à semi-conducteur.....	63
II.2.1.4.1.3. Description du diffractomètre.....	63
II.2.2. Diffraction des rayons X sur source synchrotron.....	66
II.2.2.1. Le rayonnement synchrotron.....	66
II.2.2.2. Synchrotron SOLEIL et diffraction des rayons X à haute résolution angulaire sur la ligne de lumière MARS.....	69
II.2.3. Diffraction des neutrons.....	71
II.2.3.1. Diffractomètre à haute résolution pour échantillons polycristallins D2B à l'ILL.....	72
II.2.3.2. L'instrument D2B.....	73

II.2.4. Traitement des données, extraction de l'information des diagrammes de diffraction .....	74
II.2.4.1. Paramètres caractéristiques d'une raie de diffraction .....	74
II.2.4.2. Méthodes d'analyse des diagrammes de diffraction.....	77
II.2.4.2.1. Méthode de Rietveld .....	77
II.2.4.2.2. Méthode de décomposition des diagrammes de diffraction.....	78
II.2.4.2.3. Facteur de mérite.....	80
II.3. Analyse microstructurale par la microdiffraction de Laue et imagerie par diffraction des électrons .....	81
II.3.1. Microdiffraction de Laue.....	82
II.3.1.1. Microdiffraction de Laue sur la ligne de lumière CRG-IF BM32 à l'ESRF .....	83
II.3.1.2. Méthode de mesure.....	84
II.3.1.3. Traitement des données, extraction de l'information de l'orientation cristalline et des déformations élastiques.....	85
II.3.2. Microscopie électronique à balayage et diffraction des électrons.....	86
II.3.2.1. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) .....	86
II.3.2.1.1. Principe .....	87
II.3.2.1.2. Indexation des lignes de Kikuchi.....	88
II.3.2.1.3. Traitement des données, extraction de l'information .....	89
II.3.3. Analyse de concentration élémentaire par microsonde électronique de Casting .	92
Chapitre III. Etude structurale et microstructurale des solutions solides $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ formées dans le corium-KA2 .....	99
III.1. Étude structurale préliminaire par diffraction des rayons X sur un diffractomètre de laboratoire.....	99
III.2. Etude microstructurale par microscopie électronique.....	103
III.2.1. KA2-creuset .....	104
III.2.2. KA2-200 : échantillon à refroidissement rapide avec fragmentation sans explosion.....	105
III.2.3. KA2-50 : échantillon à refroidissement très rapide avec explosion.....	109
III.3. Étude microstructurale par diffraction des rayons X en haute résolution angulaire des solutions solides $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ du corium-KA2 .....	115
III.3.1. Diffraction de rayons X en haute résolution angulaire sur les échantillons du corium KA2.....	116
III.3.2. Etude quantitative du profil des raies de diffraction du corium KA2.....	118
III.3.2.1. Quantification de la fluctuation locale de composition cationique au sein des cristaux de corium-KA2 .....	118
III.3.2.2. Décomposition des diagrammes de diffraction des rayons X du corium-KA2 .....	119
III.3.2.3. Fluctuation locale de la composition cationique dans le corium-KA2.....	120
III.4. Impact de la non-stœchiométrie en oxygène sur la distribution de composition cationique. Etude par diffraction des neutrons. ....	126
III.5. Étude par microdiffraction de Laue du taux de déformations locales au sein des cristaux de corium-KA2.....	134
III.5.1. Méthodologie de choix des régions d'intérêts (ROI) des échantillons du corium-KA2 .....	135
III.5.2. Distribution des microdéformations élastiques au sein des cristaux du corium-KA2 .....	138
III.6. Conclusion .....	149

Références .....	151
Chapitre IV. Etude de l'influence de la composition initiale de corium .....	153
IV.1. Premières analyses de l'impact de la composition du corium sur la distribution cationique $U_{1-x}Zr_xO_{2+y}$ .....	153
IV.2. Etude microstructurale du corium-KS4 par microscopie électronique.....	156
IV.2.1. Refroidissement lent-creuset .....	157
IV.2.2. Refroidissement rapide (fragmentation) et très rapide (explosion) .....	159
IV.2.2.1. Microstructure relativement homogène, quelle que soit la morphologie de la particule .....	159
IV.2.2.2. Microstructures dépendantes de la morphologie de la particule refroidie ...	160
IV.2.2.2.1. Particules quasi-sphériques plus ou moins pleines formées de cristaux équiaxes.....	162
IV.2.2.2.2. Particules quasi-sphériques creuses formées de cristaux allongés .....	165
IV.2.2.2.3. Particules de forme variable avec une forte hétérogénéité de la taille des cristaux.....	166
IV.2.2.2.4. Particules anguleuses .....	168
IV.2.2.2.5. Particules allongées .....	169
IV.3. Influence de la taille des particules sur les solutions solides formées au sein du corium-KS4 .....	171
IV.3.1. Etude qualitative du profil des raies de diffraction du corium-KS4 en fonction de la taille des particules.....	171
IV.3.2. Quantification de la fluctuation locale de composition cationique au sein des cristaux des coriums-KS4 .....	172
IV.3.2.1. Distribution asymétrique très large.....	173
IV.3.2.2. Distribution peu asymétrique.....	175
IV.3.2.3. Distribution symétrique.....	177
IV.4. Discussion .....	180
IV.4.1. Influence de la composition sur la distribution de fluctuation cationique : corium KA2 et corium KS4.....	180
IV.4.2. Influence de la taille des particules sur la distribution cationique au sein de la solution solide $U_{1-x}Zr_xO_2$ dans le corium-KS4 .....	182
Conclusion.....	185
Annexes .....	189

## Table des illustrations

Figure I. 1 : échelle internationale des évènements nucléaires (INES).....	22
Figure I. 2 : schéma représentatif d'un scénario d'accident grave survenu dans une centrale nucléaire, ainsi que les principaux composants d'un REP .....	24
Figure I. 3 : schéma représentatif de la cuve et des phénomènes possibles durant un accident grave de réacteur nucléaire de type REP, ainsi que la progression d'accident. ....	25
Figure I. 4 : représentation de la températures de fusion et d'interaction chimique conduisant à la formation du corium lors d'un accident grave dans un REP [8].....	27
Figure I. 5 : le diagramme de phase d'équilibre pseudo-binaire $UO_2-ZrO_2$ , calculé et réévalué par Quaini <i>et al.</i> [25]. Sur cette figure ont été également reportés divers points expérimentaux obtenus dans des travaux précédemment cités : Lambertson <i>et al.</i> [27], Voronov <i>et al.</i> [29], Cohen et Shäner [32], Romberger <i>et al.</i> [34], Une et Oguma [37], Paschoal <i>et al.</i> [35], Baichi <i>et al.</i> [36], Manara <i>et al.</i> [40], Ronchi et Sheindlin [39], et Mastromarino <i>et al.</i> [41].....	30
Figure I. 6 : diagramme de diffraction d'un échantillon VULVANO VE-U8,avec l'indexation des phases [43,44].....	32
Figure I. 7 : exemple de diagramme de diffraction des rayons X sur un échantillon du corium contenant 5 solutions solides $U_{1-x}Zr_xO_2$ différentes [44]. ....	33
Figure I. 8 : configurations possibles du ICE lors d'un accident grave de réacteur nucléaire (à droite) et les quatre étapes de progression du ICE (à gauche).....	35
Figure I. 9 : dessin détaillé du four KROTOS (a), et de l'instrumentation associée. ....	38
Figure I. 10 : représentation schématique des quatre étapes ICE dans l'installation KROTOS (à gauche). Visualisation en MEB-BSE (à droite) de la taille et des différents contrastes chimiques sur les trois échantillons différents de corium, représentatifs de trois processus de refroidissement : KA2-creuset, KA2-200, et KA2-50. ....	40
Figure II. 1 : transitions des séries K dans un atome de cuivre.....	56
Figure II. 2 : diffusion cohérente par un électron libre .....	57
Figure II. 3 : démonstration de la loi de Bragg. Interférence des ondes diffusées par des atomes au sein d'un cristal [24,25].....	59
Figure II. 4 : cônes de diffraction d'un échantillon polycristallin contenant des cristaux orientés aléatoirement et irradiés par un faisceau monochromatique.....	61
Figure II. 5 : interprétation à l'aide de la construction d'Ewald des cônes de diffraction. ....	61
Figure II. 6 : diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano utilisé au laboratoire LMAT .....	62
Figure II. 7 : schéma de principe d'un tube de Coolidge [26].....	63
Figure II. 8 : principe de montage Bragg-Brentano .....	64
Figure II. 9 : montage Bragg-Brentano $\theta/\theta$ . ....	64
Figure II. 10 : trajet des faisceaux X dans un montage Bragg-Brentano.....	65

Figure II. 11 : rôle des fentes $F_1$ , $F_2$ et $F_3$ .....	65
Figure II. 12 : schéma général du synchrotron SOLEIL [30] .....	66
Figure II. 13 : production de rayonnement synchrotron dans a) un dipôle [31] et b) un onduleur [32] .....	67
Figure II. 14 : forme du faisceau X émis par une particule en mouvement en fonction de la vitesse de cette particule .....	68
Figure II. 15 : station CX2 permettant l'étude d'échantillons polycristallins par diffraction des rayons X en haute résolution.....	69
Figure II. 16 : schémas représentatifs du capillaire en crypton rempli de poudres de corium utilisée lors de l'acquisition des diagrammes de diffraction de rayons X en haute résolution sur la station CX2 de la ligne MARS, et photo de la tête goniométrie tournante qui porte le capillaire. ....	70
Figure II. 17 : illustration de production de neutrons par fission (a) ou par spallation (b).....	72
Figure II. 18 : principe de diffractomètre D2B [38].....	73
Figure II. 19 : diagramme de diffraction d'un échantillon de $LaB_6$ obtenu à l'aide d'un diffractomètre Bragg-Brentano .....	74
Figure II. 20 : paramètres caractéristiques d'une raie de diffraction.....	75
Figure II. 21 : représentation de l'approche de Houska pour un système multicouche avec le profil de raie de diffraction associé [2,4,7].....	78
Figure II. 22 : représentation schématique de la méthode de décomposition des diagrammes de diffraction du corium. Relation entre le profil de raie et la distribution locale de la composition cationique .....	80
Figure II. 23 : configuration expérimentale de (a) $\mu$ Laue, et (b) EBSD [52] .....	81
Figure II. 24 : principe général d'une expérience de microdiffraction [54].....	82
Figure II. 25 : principe de microdiffraction de Laue en (a) transmission et en (b) réflexion....	83
Figure II. 26 : montage de microdiffraction Laue [53].....	84
Figure II. 27 : cliché de microdiffraction Laue obtenu pour un monocristal de germanium ...	85
Figure II. 28 : formation de lignes de Kikuchi à partir du plan de diffraction d'un cristal cubique lors de l'analyse EBSD .....	87
Figure II. 29 : a) montage expérimental d'une analyse EBSD, b) observation typique des lignes de Kikuchi sur un écran fluorescent.....	88
Figure II. 30 : différentes étapes de l'analyse EBSD d'un échantillon .....	89
Figure II. 31 : construction de la projection stéréographique .....	90
Figure II. 32 : construction de figure de pôle inverse .....	90
Figure II. 33 : représentation d'orientation cristallographique du réseau cubique sur la figure de pôle inverse colorée .....	91
Figure II. 34 : exemple de cartographies obtenues lors de l'analyse EBSD avec la cartographie des lignes de Kikuchi correspondant.....	91

Figure II. 35 : schéma de principe du spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS)	92
.....	
Figure III. 1 : influence du processus de refroidissement sur les solutions solides formées $U_{1-x}Zr_xO_{2+y}$ .	101
Figure III. 2 : comparaison entre d'une part les diagrammes de diffraction mesurés sur les échantillons de corium et d'autre part ceux obtenus pour un échantillon d'oxyde d'uranium standard et la poudre de LaB <sub>6</sub> du NIST. (a) Observation globale des 5 diagrammes mesurés ; (b) zoom autour de la raie (111) ; c), d) et e) Comparaison avec la fonction d'appareil illustrée par une raie de la poudre de LaB <sub>6</sub> du NIST.	102
Figure III. 3 : micrographie électronique de l'échantillon KA2-Creuset, trois régions étudiées par MEB-EBSD	104
Figure III. 4 : analyses microstructurales par MEB-EBSD des trois ROIs de l'échantillon KA2-Creuset: a), b) et c) observations MEB sur les trois régions montrant la microstructure dendritique. d), e) et f) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation (désorientation de l'ordre de 0,5°) et la taille typique des cristaux des trois régions	105
Figure III. 5 : micrographie électronique des débris du corium KA2-200, ayant des tailles de particule moyenne d'environ 200 μm. Les particules choisies pour l'analyse MEB-EBSD : les particules quasi-sphériques sont entourées par des cercles rouges et les particules anguleuses sont entourées par des rectangles jaunes	105
Figure III. 6 : analyses microstructurales des particules anguleuses polycristallines, choisies du lot KA2-200 refroidis rapidement après interaction avec l'eau sans explosion : a), b) et c) observation MEB des particules. d), e) et f) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation (désorientation de l'ordre de 0,5°) et la taille typique des cristaux correspondantes.	106
Figure III. 7 : analyses microstructurales des particules quasi-sphériques polycristallines, choisies du lot KA2-200 : a), b), c) et d) observation MEB des particules. e), f), g) et h) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation (désorientation de l'ordre de 0,5°) et la taille typique des cristaux correspondantes.	107
Figure III. 8 : variation de contraste de gris au sein d'un cristal du corium KA2-200	108
Figure III. 9 : micrographie électronique des débris du corium KA2-50, ayant des tailles de particule moyenne d'environ 50 μm. Des particules de deux morphologies différentes (quasi-sphériques ou anguleuses) ont été étudiées par MEB-EBSD. Les particules quasi-sphériques sont entourées par des cercles rouges et les particules anguleuses sont entourées par des rectangles jaunes	109
Figure III. 10 : analyses microstructurales des particules anguleuses polycristallines, du lot KA2-50 : a) et b) observation MEB des particules. c) et d) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation (désorientation de l'ordre de 0,5°) et la taille typique des cristaux correspondantes.	110
Figure III. 11 : analyses microstructurales des particules quasi-sphériques polycristallines creuses, du lot KA2-50 : a), b) et c) observation MEB des particules. d), e) et f) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation et les tailles typiques des cristaux.	111

Figure III. 12 : analyses microstructurales des particules quasi-sphérique, polycristallines pleines et plus ou moins poreuses, choisies du lot KA2-50 : a) observation MEB de la particule. b) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation et la taille typique des cristaux correspondantes.....	111
Figure III. 13 : analyses microstructurales des particules quasi-sphérique monocristallines, choisies du lot KA2-50 refroidis très rapidement après interaction avec l'eau et avec explosion : a) et b) observation MEB des particules quasi-sphériques monocristallines choisies du lot KA2-50. c) et d) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation et la taille typique des cristaux.....	112
Figure III. 14 : micrographie électronique en électrons secondaires des particules quasi-sphériques et d'autres anguleuses au sein de l'échantillon KA2-50 [5] .....	113
Figure III. 15 : micrographie électronique en électrons secondaire de trois particules sphériques creuses illustrant la présence de cavités internes à des particules sphériques. ....	114
Figure III. 16 : diagramme de diffraction de rayons X collecté sur la poudre LaB <sub>6</sub> NIST, avec deux zooms aux faibles et aux grandes valeurs de Q. Evolution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction en fonction de Q, mesurée avec un diffractomètre de laboratoire et au synchrotron.....	116
Figure III. 17 : diagrammes de diffraction de rayons X en haute résolution angulaire. Profils des raies de diffraction des échantillons du corium-KA2 par rapport à la fonction instrumentale mesurée à l'aide de la poudre de LaB <sub>6</sub> du NIST.....	117
Figure III. 18 : méthodologie pour le choix du nombre des pics élémentaires ainsi que la détermination des compositions et des paramètres de maille correspondants.....	119
Figure III. 19 : méthodologie de décomposition des diagrammes de diffraction des rayons X du corium par 30 compositions significatives avec une approche d'affinement global des diagrammes en utilisant le logiciel MAUD .....	120
Figure III. 20 : affinement global du diagramme de diffraction des rayons X des cristaux du corium-KA2_creuset.....	122
Figure III. 21 : affinement global du diagramme de diffraction des rayons X des cristaux du corium-KA2_200.....	123
Figure III. 22 : affinement global du diagramme de diffraction des rayons X des cristaux du corium-KA2_50.....	124
Figure III. 23 : distribution des compositions cationiques locales dans les cristaux de corium-KA2 en fonction du processus de refroidissement .....	125
Figure III. 24 : a) diagrammes de diffraction des neutrons collectés sur les trois échantillons de corium-KA2 et sur une poudre standard de NaC. b), c), d) et e) Profils des raies de diffraction des échantillons du corium-KA2 par rapport à la fonction instrumentale mesurée à l'aide de la poudre de NAC. ....	127
Figure III. 25 : affinement global combiné des diagrammes de diffraction de rayons X et de diffraction des neutrons des cristaux du corium-creuset, refroidi lentement sans interaction avec l'eau. ....	129

Figure III. 26 : affinement global combiné des diagrammes de diffraction de rayons X et de diffraction des neutrons des cristaux du corium-200, refroidi rapidement sans explosion (par fragmentation) après l'interaction avec l'eau.....	130
Figure III. 27 : affinement global combiné des diagrammes de diffraction de rayons X et de diffraction des neutrons des cristaux du corium-50, refroidi très rapidement avec explosion après l'interaction avec l'eau .....	131
Figure III. 28 : a) Compositions moyennes anioniques (a) et cationique (b) des solutions solides des trois échantillons du corium-KA2 obtenues par microsonde Castaing et par diffraction des rayons X et des neutrons, ainsi que leurs évolutions selon le processus de refroidissement, et la stœchiométrie calculée à partir du mélange initial brut.....	133
Figure III. 29 : Influence de la teneur en oxygène sur la distribution des compositions locales dans les cristaux de corium-KA2, en fonction du processus de refroidissement. a) distribution des compositions locales obtenus par affinement de diagramme de diffraction des rayons X, b) distribution des compositions locales obtenus par affinement combinés des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons.....	134
Figure III. 30 : illustration de la méthodologie de mesure des clichés de microdiffraction Laue. a) des échantillons du corium enrobés dans de la résine sont positionnés dans l'appareillage avec un cristal de Ge (111). b) Un cliché de Laue contenant plusieurs taches de diffraction des rayons X d'un cristal de Ge (111) utilisé pour la calibration des mesures.....	135
Figure III. 31 : schémas représentatifs de la méthodologie de la mesure par microdiffraction de Laue : a), b), c) observations MEB des trois échantillons de corium analysés, et représentatifs des trois processus de refroidissement différentes (en haut), ainsi que le maillage correspondant choisi lors de l'acquisition (en bas). Cliché de diffraction de Laue correspondants contenant les taches de microdiffraction de rayons X, d) un cristal de corium-KA2-Creuset, e) un cristal de corium-KA2-200 et f) un cristal de corium-KA2-50.....	136
Figure III. 32 : comparaison entre le cliché de diffraction de Laue contenant les taches de diffraction de rayons X, diffractées par : a) un cristal de Ge, b) un cristal de corium-KA2-Creuset, c) un cristal de corium-KA2-200 et d) un cristal de corium-KA2-50.....	137
Figure III. 33 : quatre clichés de Laue obtenus sur les cristaux du corium KA2-50 ; a) taches de diffraction de Laue obtenues sur un cristal, b) taches de diffraction de Laue (double) obtenues sur deux cristaux et c) taches de diffraction de Laue (triplés) obtenues sur au moins trois cristaux, et d) taches de diffraction de Laue obtenues sur plusieurs cristaux....	138
Figure III. 34 : a), b) et c) micrographie MEB des échantillons et des ROI choisies pour l'analyse, d), e) et f) cartographies MEB-EBSD correspondantes .....	139
Figure III. 35 : observation MEB de la zone sondée dans l'échantillon KA2-creuset (encadré par un rectangle vert), avec les cartographies de fluorescence de l'uranium (b) et du zirconium (c) correspondantes.....	140
Figure III. 36 : illustration de la méthodologie de délimitation de la région ROI-creuset à explorer et de la recherche des clichés correspondants. Le tracé de la mosaïque du spot [001] indexé par le logiciel LaueTools, pour la zone entière sondée par le microfaisceau X (a), et pour la région ROI-creuset choisi, contenant 5000 spots [001] provenant des 5000 clichés de Laue constituant cette région (b) .....	141

Figure III. 37 : la mosaïque de la région ROI-creuset , avec les quatre régions analysées qui contiennent les 152 taches provenant des 152 clichés de Laue analysés pour l'échantillon KA2-creuset.....	142
Figure III. 38 : distributions des composantes de <i>dilatation</i> du tenseur de la déformation élastique déviatorique pour les quatre régions analysées .....	143
Figure III. 39 : distributions des composantes de <i>cisaillement</i> du tenseur de la déformation élastique déviatorique pour les quatre régions analysées .....	144
Figure III. 40 : illustration de la méthodologie de délimitation de la région ROI-200 à explorer et de la recherche des clichés correspondants : le tracé de la mosaïque du spot [001] indexé par le logiciel LaueTools, pour la particule entière (c), et pour la région ROI-200 choisi (d)	145
Figure III. 41 : distributions des composantes du tenseur de la déformation élastique déviatorique dans un cristal du corium-KA2_200, a) composantes de dilatation et b) composantes de cisaillement, exprimées dans le cadre de référence du cristal .....	146
Figure III. 42 : illustration de la méthodologie de délimitation de la région ROI-50 à explorer et de la recherche des clichés correspondants : le tracé de la mosaïque du spot [001] indexé par le logiciel LaueTools, pour la particule entière (a), et pour la région ROI-50 choisi (b) .	147
Figure III. 43 : le tracé de la mosaïque du spot [001] indexé par le logiciel LaueTools, pour la région ROI-50 choisis, avec quelques clichés de Laue correspondants, contenant la contribution de plusieurs cristaux. ....	148
Figure III. 44 : distributions des composantes du tenseur de la déformation élastique déviatorique dans un cristal du corium-KA2_50, a) composantes de dilatation et b) composantes de cisaillement, exprimées dans le cadre de référence du cristal .....	149
Figure IV. 1 : a) Diagrammes de diffraction des rayons X à haute résolution angulaire collectés sur des ensembles de 3 échantillons refroidis différemment, et chaque ensemble provenant d'un lot de corium avec un mélange initial différent. Zoom sur la raie de diffraction (111) des 3 échantillons de : b) corium-KA2, c) corium-KS4, et d) corium-KA4.....	154
Figure IV. 2 : Comparaison de l'influence des compositions initiales du corium sur les processus de refroidissement : a) les corium-KA/KA4/KS4-creuset, b) les corium-KA/KA4/KS4-200, et c) les corium-KA/KA4/KS4-50. L'élargissement des raies de diffraction du corium est clairement illustré par la comparaison avec une raie poudre de LaB <sub>6</sub> NIST. .	155
Figure IV. 3 : micrographie électronique de l'échantillon KS4-creuset : a) section centrale de l'échantillon avec trois régions étudiées par MEB-EBSD, et b) section de la périphérie de l'échantillon avec la région étudiée par MEB-EBSD, correspondante a deux globules anisotropes.....	157
Figure IV. 4 : a), b), c) et j) observations MEB sur les quatre régions du corium-KS4 creuset analysées par MEB-EBSD. d), e), f) et K) cartographies MEB-EBSD illustrant l'orientation des cristaux. g), h), i) et l) cartographie illustrant les variations de taille des cristaux.....	158
Figure IV. 5 : distribution de la taille des cristaux au sein de quatre régions analysées .....	159
Figure IV. 6 : micrographie électronique des trois échantillons du lot KS4_6-4 : a) et b) particules globuleuses polycristallines, creuses et poreuses, et c) particule anguleuse allongée polycristallines et poreuse .....	159

Figure IV. 7 : a), b) et c) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation des cristaux au sein des trois particules. d), e), i) f) cartographie de la variation de taille des cristaux correspondantes (désorientation de l'ordre de $0,5^\circ$ ). .....	160
Figure IV. 8 : particules quasi-sphériques plus ou moins pleines, formées avec de cristaux équiaxes .....	162
Figure IV. 9 : évolution de la taille moyenne des cristaux par rapport à la taille de la particule quasi-sphériques plus ou moins pleines .....	164
Figure IV. 10 : particules quasi-sphériques creuses, formées de cristaux allongés.....	165
Figure IV. 11 : évolution de la taille moyenne des cristaux par rapport à la taille de la particule quasi-sphériques creuses.....	166
Figure IV. 12 : particules présentant une forte hétérogénéité de la taille de cristaux.....	166
Figure IV. 13 : particules anguleuses .....	168
Figure IV. 14 : particules allongées .....	169
Figure IV. 15 : illustration de l'influence de la taille des particules sur le corium-KS4 : a) profils des raies de diffraction des échantillons du corium-KS4 par rapport à la fonction instrumentale ( $LaB_6$ ), b) raies de diffraction (111) qui ont un fort élargissement asymétrique, collectées sur les échantillons de particules de taille supérieure à 2 mm, c) raies de diffraction (111) qui ont un élargissement plus ou moins symétrique, collectées sur les échantillons de particules de taille inférieure à 2 mm.....	171
Figure IV. 16 : décomposition des diagrammes de diffraction des rayons X. a) du corium-KS4-creuset, refroidi lentement sans interaction avec l'eau, b) du corium-KS4_6-4, refroidi rapidement après ICE (fragmentation) et c) du corium-KS4_4-2, refroidi rapidement après ICE (fragmentation) .....	174
Figure IV. 17 : distribution des compositions cationiques locales avec 50 compositions différentes dans les cristaux : a) du corium-KS4-creuset, b) du corium-KS4_6-4, et c) du corium-KS4_4-2 .....	175
Figure IV. 18 : décomposition du diagramme de diffraction des rayons X des cristaux : b) du corium-KS4_2-1, et c) du corium-KS4_1-0,5 .....	176
Figure IV. 19 : distribution des compositions cationiques locales avec 17 compositions différentes dans les cristaux : a) du corium-KS4_2-1, b) du corium-KS4_1-0,5 .....	177
Figure IV. 20 : décomposition du diagramme de diffraction des rayons X des cristaux. a) du corium-KS4_0,5-0,2, b) du corium-KS4_0,2-0,1, c) du corium-KS4_0,1-0,05, d) du corium-KS4_0,05-0,036 et e) du corium-KS4_moins-0,036.....	178
Figure IV. 21 : distribution des compositions cationiques locales avec 9 compositions différentes. a) du corium-KS4_0,5-0,2, b) du corium-KS4_0,2-0,1, c) du corium-KS4_0,1-0,05, d) du corium-KS4_0,05-0,036, et e) du corium-KS4_moins-0,036. ....	179
Figure IV. 22 : comparaison des distributions de composition cationique locale dans les cristaux de des échantillons de corium KA2 et KS4 (corium-creuset, corium-200 et corium-50). .....	180
Figure IV. 23 : comparaison des distributions de compositions cationiques locales dans les cristaux de l'ensemble des échantillons de corium-KS4. ....	183

## Table des tableaux

---

Tableau I. 1 : lois de variation des paramètres de mailles des solutions solides présentes dans le corium VULCANO VE-U8 et TMI-2, [43,44]. La valeur x est donnée avec une incertitude de $10^{-1}$ .....	31
Tableau I. 2 : conditions expérimentales de l'essai KA2.....	39
Tableau I. 3 : conditions expérimentales de l'essai KS4.....	41
Tableau I. 4 : classement des échantillons collectés et tamisés après l'essai KS4.....	42
Tableau I. 5 : conditions expérimentales de l'essai KA4.....	43
Tableau I. 6 : classement des échantillons collectés et tamisés après l'essai KA4.....	44
Tableau II. 1 : niveaux d'énergie possibles des couches atomiques K, L et M.....	55
Tableau II. 2 : caractéristiques des raies $K_{\alpha 1}$ , $K_{\alpha 2}$ et $K_{\beta}$ d'émission du cuivre.....	56
Tableau II. 3 : principaux paramètres de l'ESRF et de SOLEIL.....	83
Tableau III. 1 : résultats des affinements globaux combinés des diagrammes de diffraction des neutrons et des rayons X.....	132
Tableau IV. 1 : caractéristiques des trois essais KA2, KS4 et KA4.....	153
Tableau IV. 2 : classement des échantillons collectés et tamisés après l'essai KS4.....	156
Tableau IV. 3 : caractéristiques des particules analysées.....	163
Tableau IV. 4 : caractéristiques des distributions de compositions cationiques des coriums KS4.....	182

## Introduction

---

Dans un réacteur nucléaire modéré et refroidi par l'eau, une perte des systèmes de refroidissement peut entraîner la fusion thermique partielle ou totale du cœur, comme cela s'est passé pour les réacteurs de Fukushima Daiichi en 2011. Lors d'un tel événement, nommé accident grave, un mélange complexe, appelé "corium", se forme à très haute température ( $T > 2800$  K) sous diverses conditions de potentiel d'oxygène, puis se solidifie en fonction des conditions de refroidissement. Dans le cadre de la sûreté nucléaire, les études liées aux mécanismes de formation, de propagation et de solidification du corium représentent un volet important pour la maîtrise et la mitigation des accidents graves afin de limiter au plus le possible relâchement de radionucléides à l'extérieur de l'enceinte de confinement.

La formation des phases liquides à haute température résulte initialement de l'interaction entre le combustible nucléaire  $UO_2$  et la première barrière de confinement, un alliage métallique à base de zirconium, le zircaloy. Ce matériau liquide pourra par la suite, en fonction de la durée, de la localisation et des scénarios d'accident grave, interagir avec les éléments constitutifs de la cuve (Fe, Cr, Ni) et de l'enceinte en béton du réacteur ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , CaO,  $Fe_2O_3$ ). En conséquence, les mécanismes de solidification de ce matériau à partir de l'état liquide sont fortement liés à la composition chimique et aux conditions locales de refroidissement.

Il est possible de classer les coriums suivant leur chemin de solidification et donc en fonction des principaux phénomènes mis en jeu : l'interaction entre le corium et l'eau (ICE) se produit à une échelle de temps de quelques secondes (refroidissement rapide) et aboutit à la formation du premier type de corium à l'état solide. Dans le cas de l'interaction du corium avec le béton (ICB), plusieurs heures à dizaines d'heures peuvent s'écouler avant sa solidification (refroidissement lent) et les compositions chimiques et les caractéristiques structurales et microstructurales sont significativement différentes.

A partir des coriums prototypes, i.e. avec du dioxyde d'uranium appauvri, il a été possible de simuler différentes configurations représentatives de l'Interaction Corium Eau dans l'installation expérimentale KROTOS de la plate-forme PLINIUS /accidents graves du CEA-Cadarache. L'étude fine de l'état solide des débris représente un enjeu majeur tant du point de vue de la compréhension des mécanismes de l'ICE que du point de vue du démantèlement de réacteurs accidentés, comme ceux de Fukushima Daiichi.

La compréhension approfondie de l'influence des conditions de refroidissement sur la structure et la microstructure de corium prototype, fait appel à l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales permettant de déterminer la composition chimique, l'organisation structurale de la matière, et les propriétés mécaniques du matériau. L'obtention de l'ensemble de ces données expérimentales permet de documenter, en fonction de la nature chimique d'un matériau, des conditions de température, de pression ou d'atmosphère, la formation de phases stables ou métastables au sein d'un système à l'équilibre ou hors équilibre.

Dans cette étude, nous nous intéressons au matériau corium prototype formé et refroidi par le processus ICE, qui contient donc essentiellement des oxydes mixtes d'uranium et de zirconium de type  $U_{1-x}Zr_xO_{2+y}$ . Dans le corium réel, la quantité relative d'uranium et de zirconium dépend de nombreux paramètres, il est donc important de tester l'influence de cet effet de composition chimique. Pendant le refroidissement, l'interaction entre le corium liquide et l'eau se produit très loin de l'équilibre thermodynamique. Si cette interaction dure plusieurs secondes, elle peut être considérée comme une trempe conventionnelle. Au contraire, une interaction très rapide se produisant en quelques millisecondes provoque une explosion

« vapeur » et la formation de poudres fines. Selon la vitesse et les processus de refroidissement, la taille et la forme, ainsi que la structure et la microstructure des débris de corium obtenus seront fortement différentes.

Dans les travaux antérieurs, les analyses structurales par diffraction des rayons X sur ce type de matériau ont montré que les raies de diffraction correspondantes présentent un élargissement important bien au-delà de celui induit par les différentes parties du diffractomètre. Dans ce travail, nous allons montrer que des solutions solides particulièrement complexes peuvent être monophasés et cristallisés sous une phase cubique de groupe spatial  $Fm\bar{3}m$  et de composition générique  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ . Ces matériaux hors équilibre peuvent présenter des fluctuations locales de compositions cationiques certainement associées à des champs de déformations, ainsi qu'à une variation de la stœchiométrie en oxygène.

Pour étudier ces aspects de façon quantitative, nous avons décidé de combiner deux approches : la première est basée sur des analyses structurales concernant la fluctuation de composition cationique et la non-stœchiométrie anionique, en utilisant respectivement la diffraction des rayons X au synchrotron SOLEIL à Saclay et la diffraction des neutrons à l'ILL à Grenoble. La deuxième, est basée sur l'observation approfondie de la microstructure et des champs de déformation, en utilisant respectivement, la microscopie électronique associée à des mesures de diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron BackScatter Diffraction ou EBSD) au laboratoire LMAT du CEA-Marcoule et la microdiffraction Laue sur la ligne BM32 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble.

Le manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier est dédié à l'analyse bibliographique. Tout d'abord une brève description du fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) est donnée. Les paragraphes suivants sont consacrés à la sûreté des centrales nucléaires aux phénomènes pouvant se développer en cas d'accidents graves au sein des réacteurs nucléaires à eau légère (REL). Ensuite, l'attention est portée sur les phénomènes d'ICE et la formation du corium solide de composition globale  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ . Des travaux portant sur l'étude structurale du corium sont présentés. Nous présentons également l'installation KROTOS dans laquelle les expériences d'ICE sont effectuées. Enfin, l'énoncé des principaux objectifs de ces travaux de cette thèse clôt ce premier chapitre.

Le deuxième chapitre détaille la démarche expérimentale adoptée pendant ce travail et les différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques et structurales utilisées. Ce chapitre est articulé en trois parties. La première est dédiée à la théorie cinématique de la diffraction des rayons X (DRX), nous y rassemblons les considérations essentielles à la bonne compréhension du principe de la diffusion et de la diffraction. La deuxième partie porte sur l'analyse structurale par diffraction des rayons X ou des neutrons, nous y présentons les méthodes de DRX que nous avons utilisées en laboratoire, ainsi qu'au Synchrotron SOLEIL. Ensuite, l'exploitation des diagrammes de diffraction par analyse pic par pic ou globale est décrite. Puis nous aborderons la diffraction des neutrons sur la ligne D2B à l'ILL. Nous nous intéressons ensuite dans la troisième partie à l'analyse des champs de déformation et de la microstructure du corium respectivement par microdiffraction de Laue et diffraction des électrons rétrodiffusés. Le principe de ces méthodes, l'instrumentation et l'exploitation des résultats sont discutés.

Le troisième chapitre porte sur les analyses multi-échelles réalisées en combinant plusieurs méthodes expérimentales utilisant des équipements de laboratoire (DRX, MEB-EBSD et microanalyse X par microsonde), et des instruments situés autour de sources de rayonnement synchrotron (SOLEIL ou l'ESRF) ou de la source de neutrons ILL. Tout d'abord, à l'aide d'un

diffractomètre à rayons X de laboratoire, nous avons réalisé une étude préliminaire qualitative sur l'influence du processus de refroidissement sur les solutions solides du corium formées, suivie par une étude microstructurale qualitative par MEB-EBSD. Ensuite, une étude structurale quantitative a été menée en utilisant des diagrammes obtenus avec un diffractomètre à haute résolution angulaire (ligne Mars à SOLEIL). La stœchiométrie anionique des cristaux a été étudiée par une simulation conjointe des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude qualitative des variations de déformations au sein des cristaux de corium en fonction de processus de refroidissement.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la composition initiale de corium sur la distribution de composition au sein de la solution solide d' $U_{1-x}Zr_xO_{2+y}$ . Cette étude a été menée selon deux approches concernant les relations entre la vitesse de refroidissement et d'une part la composition initiale du mélange corium et d'autre part la taille des particules de poudre obtenues après refroidissement.

En conclusion, le document fait le point sur les résultats obtenus et propose quelques perspectives pour des travaux futurs.

## Chapitre I. Etat de l'art

---

Ce premier chapitre présente le contexte général de la thèse. Tout d'abord une brève description du parc électronucléaire mondial est donnée. Les paragraphes suivants sont consacrés à la sûreté des centrales nucléaires et aux phénomènes pouvant se développer en cas d'accidents graves au sein des réacteurs nucléaires à eau légère, les plus répandus en France et dans le monde. L'attention est ensuite portée sur les phénomènes de l'ICE et la formation du corium solide de composition globale  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ . La présentation des principaux objectifs de cette thèse clôt le premier chapitre.

### I.1. Les centrales nucléaires

C'est en 1951, et en utilisant quatre ampoules de 100 W couplées au réacteur expérimental EBR-I (Experimental Breeder Reactor I) que le laboratoire national de l'Idaho aux États-Unis, a validé la technologie de production d'électricité à partir de la fission nucléaire (concept du réacteur nucléaire). Trois ans plus tard, la centrale nucléaire d'Obninsk 1 (APS-1) en Russie, a été la première centrale à produire de l'électricité d'origine nucléaire pour l'utilisation commerciale avec une capacité de 5 MW. Aujourd'hui, le parc nucléaire mondial compte 442 réacteurs nucléaires répartis dans 32 pays. Selon l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), les États-Unis (93 réacteurs), La France (56 réacteurs) et la Chine (51 réacteurs) sont les trois pays qui produisent le plus d'électricité avec cette technologie.

Le principe de production d'électricité à partir de l'énergie nucléaire consiste à fissionner des isotopes dits fissiles comme l'uranium 235 ou le plutonium 239 par des neutrons. Ces réactions nucléaires sont exothermiques et produisent de la chaleur dans des pastilles de combustible comme  $UO_2$ . L'échauffement dans un réacteur pressurisé est contrôlée puisque l'eau pénètre dans la cuve à environ 280 °C pour ressortir à environ 320 °C sous 155 bars. Cette eau est ensuite transportée jusqu'à un générateur de vapeur, permettant la production de vapeur. Cette vapeur fait ensuite tourner une turbine à grande vitesse, entraînant l'alternateur pour produire de l'électricité. Aujourd'hui, les origines de la production d'électricité sont multiples. Le pourcentage d'utilisation de l'électronucléaire pour produire de l'électricité en France en représentait en 2020 67%, contre 7,5% pour les centrales thermiques à combustible carboné (gaz, fioul, charbon) et 25,5% pour l'électricité d'origine renouvelable (hydraulique, éolienne, solaire ...) [1].

Il existe plusieurs types de réacteurs qui reposent sur le même principe de fonctionnement mais diffèrent par la nature du combustible, du fluide caloporteur ou du modérateur utilisé. Le premier peut être de l'oxyde d'uranium, ou un mélange d'oxydes mixtes de plutonium et d'uranium, le deuxième refroidit le cœur du réacteur et transfère la chaleur produite par les réactions de fission, et le troisième absorbe partiellement les neutrons produits lors des réactions en chaîne pour optimiser l'interaction neutrons-isotopes fissiles pour les réacteurs à eau légère. Selon ces considérations, les réacteurs nucléaires les plus courants sont classés selon 5 types :

- Les réacteurs à eau pressurisée (REP)
- Les réacteurs à eau lourde pressurisée
- Les réacteurs à eau bouillante (REB)
- Les réacteurs à eau légère et modérés au gaz
- Les réacteur refroidis à l'eau légère et modérés au graphite

La France, comme d'autres pays (Finlande, Royaume-Uni) construit un réacteur de puissance de 3<sup>ème</sup> génération (EPR), d'une puissance de près de 1660 MW et intégrant dans le design la mitigation de possibles accidents graves.

Les accidents nucléaires graves survenus au cours des quarante dernières années, notamment à la centrale de Fukushima en mars 2011 au Japon, ont conduit au renforcement des normes de sûreté au niveau international et à la remise en cause de l'électronucléaire dans certains pays, comme l'Allemagne, qui a annoncé sa sortie du nucléaire en 2022.

## I.2. Sûreté et accidents graves dans les centrales nucléaires

La protection et la préservation de la santé des individus, de la société et de l'environnement est l'un des objectifs les plus fondamentaux de la sûreté des installations nucléaires. Les risques résident dans l'exposition aux matières radioactives (uranium, plutonium, ...) utilisées dans de telles installations. L'exposition aux rayonnements émis par ces matières doit être maîtrisée lors de l'intervention ou de la manipulation avant le démarrage du réacteur ainsi qu'en fin du cycle. Cependant, en cas d'accidents graves (niveau 4 à 7 sur l'échelle INES, Figure I. 1), il peut y avoir un rejet significatif de radioactivité sur le site de la centrale ou en dehors du site de la centrale.

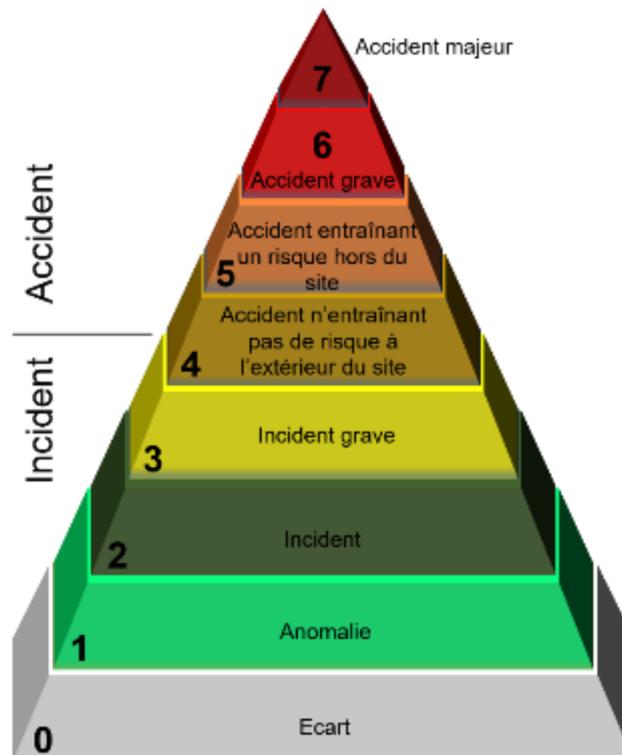


Figure I. 1 : échelle internationale des évènements nucléaires (INES)

En tant qu'autorité mondiale, l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA), fondée en 1957 sous l'impulsion des Nations Unies, a établi en 1990 l'Echelle Internationale des Evénements Nucléaires (INES) (Figure I. 1). Classant avec précision et par ordre de gravité les événements qui s'écartent de l'exploitation normale des centrales nucléaires. Cette échelle INES divise les événements et les accidents en huit niveaux, qualifiant les trois premiers d'incident et les autres d'accident. Cette classification est effectuée en considérant plusieurs domaines importants : les personnes et l'environnement, les barrières radiologiques et le contrôle de la centrale.

### **I.2.1. Les accidents graves**

L'histoire du nucléaire civil a connu plusieurs évènements conduisant à des conditions accidents graves : Windscale Pile en 1957, Royaume-Uni (niveau 5) ; Three Miles Island en 1978, États-Unis (niveau 5) ; Saint Laurent des Eaux en 1980, France (niveau 4), et plus dramatique, Tchernobyl (niveau 7) et Fukushima (niveau 7) en 1986 et 2011 respectivement. Ces accidents, plus que toute autre chose, ont amené à une prise de conscience des pouvoirs publics et des autorités de sûreté nucléaire, renforçant la nécessité d'étudier les principaux phénomènes « accidents graves » afin d'en atténuer leurs possibles conséquences : on parle de *mitigation*. Désormais, des scénarios sont étudiés pour lesquels la défaillance de tous les systèmes et procédures de sûreté conduit à la fusion du cœur du réacteur contenant les gaines et le combustible, et potentiellement à une catastrophe environnementale et humaine. L'accident de fusion de réacteur nucléaire est à son origine lié à un cumul de dysfonctionnements ou à la perte de système de refroidissement, qu'ils soient d'origine humaine (mauvaise gestion et intervention en situation de crise) ou naturelle (un séisme, un tsunami ...).

Le 11 mars 2011, dans la province de Fukushima plus précisément à la centrale nucléaire de Fukushima-Daiichi contenant six unités de REB. Un séisme (magnitude 9,0) suivi une heure plus tard d'un tsunami (hauteur 14 à 15 m), a entraîné des conditions extrêmes conduisant à des conditions accidents graves pour les trois premières unités en opération, alors que les trois autres unités étaient déjà arrêtées en raison de travaux de maintenance. Les inondations dues au tsunami ont neutralisé les groupes diesel d'urgence, ainsi que d'autres équipements. Du fait de l'impossibilité de refroidir les cœurs des réacteurs 1, 2 et 3, les accidents graves ont progressé dans les trois réacteurs dans les jours qui ont suivi. Un générateur diesel a redémarré rapidement pour le refroidissement des unités 5 et 6. Il faut retenir que pour les unités 1, 2 et 3, les systèmes de refroidissement ultimes ont cessé de fonctionner en l'absence de source froide et d'électricité pour les pompes. L'eau a été portée rapidement à l'ébullition dans l'unité 1, le zircaloy a été oxydé par la vapeur et a produit une quantité importante d'hydrogène, par la suite la température a suffisamment augmenté pour que le cœur fonde. Les analyses tendent à montrer que la progression du corium a conduit le 12 mars à la rupture de la cuve. D'autres scénarios pour les unités 2 et 3 ont conduit également à la fusion des cœurs. Des dommages ont été causés sur la partie supérieure des tranches 1 et 3 dus à des explosions d'hydrogène. L'explosion d'hydrogène s'est produite le 12 mars pour l'unité 1, le 14 mars pour l'unité 3, les piscines de combustible usé ont subi également de graves dégradations.

Les influences du degré d'oxydation du zirconium, du taux de génération d'hydrogène en fonction de temps, et du comportement à la fusion et re-fusion du combustible nucléaire ont été étudiées par F. Tanabe [2]. Les mesures lors de l'accident de l'unité 3 ont montré une augmentation significative de la pression (~12 MPa). Un tel comportement pourrait être dû à une explosion vapeur.

### **I.2.2. Scénario d'accident grave et formation de corium**

Un REP (Figure I. 2) comprend deux circuits principaux, le circuit primaire et le circuit secondaire, dans lesquels l'énergie libérée par les réactions nucléaires de fission du combustible, sous forme de chaleur, est transformée en énergie mécanique, puis électrique.

Le cœur du réacteur, contenu dans la cuve, est composé d'assemblages de combustibles nucléaires. Le fluide primaire (eau) circule dans les boucles constituant le circuit primaire à

l'aide d'une pompe primaire. Lors de son passage dans le cœur du réacteur, l'eau en contact avec les assemblages combustibles se réchauffe et joue ainsi le rôle de caloporteur. L'eau du circuit primaire est pressurisée à 155 bars afin d'être maintenue en phase liquide à la température de fonctionnement. Le rôle des barres de contrôle est de contrôler le régime neutronique du réacteur (donc la réaction de fission) régulé à l'aide de barres de contrôle et par un chargement en acide borique de l'eau du circuit primaire. Au niveau des générateurs de vapeur, l'eau primaire transmet son énergie thermique en créant de la vapeur au niveau du circuit secondaire. La vapeur ainsi produite est envoyée dans une turbine qui entraîne l'alternateur qui produit l'électricité. La vapeur est ensuite refroidie, condensée jusqu'à l'état liquide, puis renvoyée dans la partie secondaire du générateur de vapeur.

Afin d'assurer la sécurité des installations, la prise en compte du concept de défense en profondeur, implique l'existence de trois barrières de confinement séparant les produits radioactifs composant le cœur de l'environnement extérieur (Figure I. 2) :

i) La première barrière est constituée des gaines en alliage à base de zirconium qui contiennent les pastilles de combustibles de dioxyde d'uranium enrichies en uranium 235. Dans des conditions normales et incidentelles, ces gaines sont censées retenir les produits radioactifs produit lors des réactions de fission de l'uranium. En fin de cycle et à l'arrêt du réacteur, les barres de contrôle sont insérées pour absorber les neutrons et arrêter la réaction en chaîne. Cependant, les produits de fission de l'uranium vont continuer à se désintégrer spontanément, produisant de la chaleur.

ii) La deuxième barrière est constituée par le circuit primaire de refroidissement en acier inoxydable, et a pour fonction de transporter la chaleur produite et d'assurer en continu le refroidissement du cœur du réacteur.

iii) La troisième barrière est constituée par l'enceinte de confinement en béton armé du bâtiment du réacteur, et a pour fonction d'assurer le confinement des substances radioactives en cas d'accident, et la protection du réacteur d'éventuelles endommagements ou agressions externes.

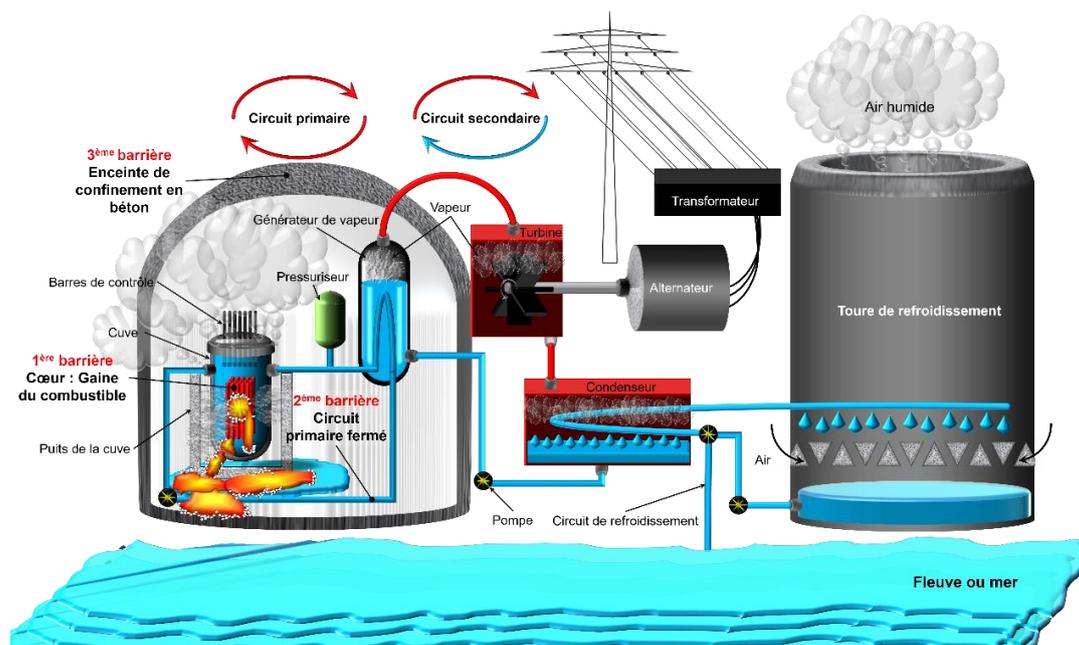


Figure I. 2 : schéma représentatif d'un scénario d'accident grave survenu dans une centrale nucléaire, ainsi que les principaux composants d'un REP

Un accident grave de réacteur nucléaire repose sur deux grandes familles de scénario [3] :

1. La perte du système de refroidissement et l'échec des tentatives d'injection d'eau.
2. Un accident de réactivité.

Dans tous les cas, il existe une « puissance thermique résiduelle » due aux désintégrations spontanées des radioéléments instables.

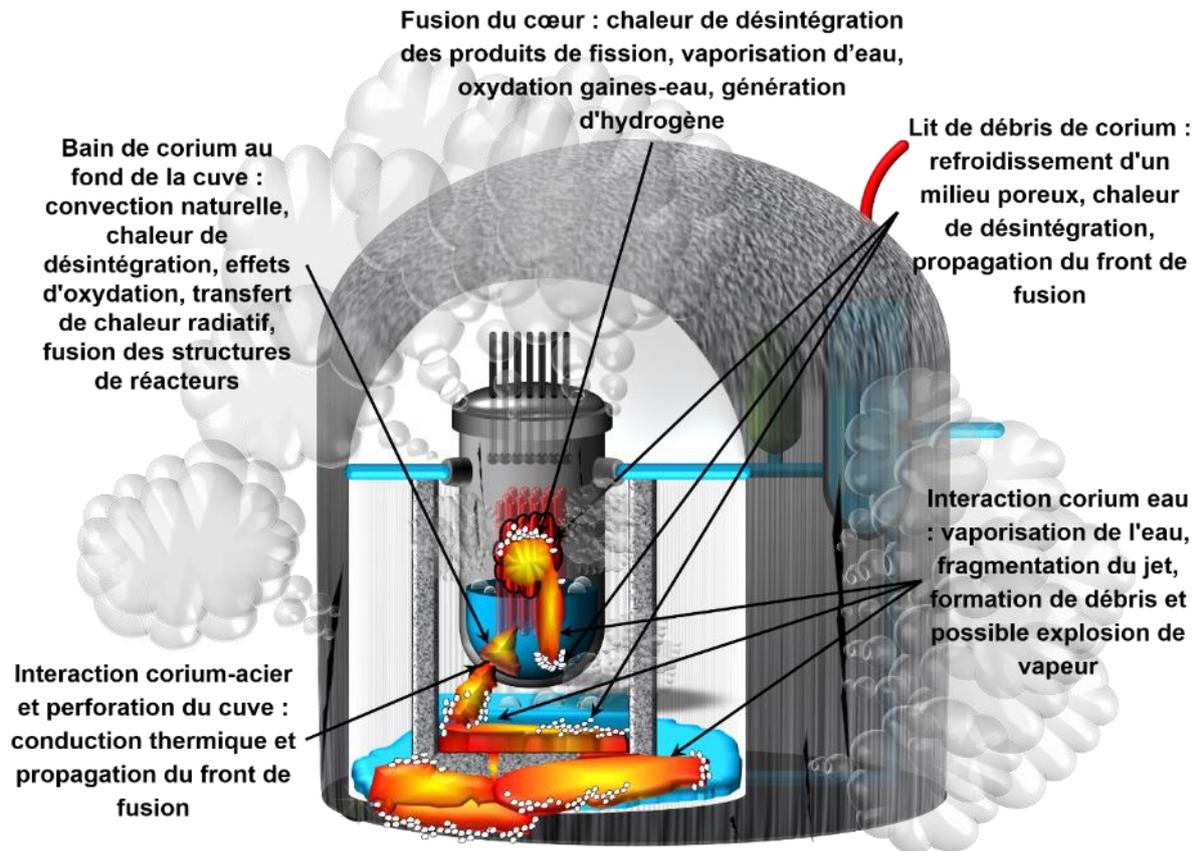


Figure I. 3 : schéma représentatif de la cuve et des phénomènes possibles durant un accident grave de réacteur nucléaire de type REP, ainsi que la progression d'accident.

Le maintien de la température des crayons de combustible en fonctionnement normal, *i.e.* à 573 K environ, est le facteur critique le plus important lors d'une anomalie ou d'un dysfonctionnement survenu dans une centrale nucléaire. Selon, le niveau de la température atteint localement dans les crayons de combustibles, différents phénomènes de dégradations chimiques et mécaniques peuvent affecter le cœur du réacteur et conduire dans des cas extrêmes à la destruction du réacteur. Ces phénomènes ont été étudiés dans le cadre de nombreux programmes de recherche nationaux et internationaux [4–7]. Les principaux mécanismes de dégradation qui apparaissent au fur et à mesure que la température du cœur s'élève, et leurs conséquences, sont les suivants :

- En l'absence de moyens de refroidissement, le cœur du réacteur va se dénoyer. Ce phénomène de dénoyage va s'accompagner d'un échauffement du combustible conduisant à une oxydation accélérée par la vapeur d'eau de la gaine côté extérieur et à une interaction entre pastille de combustible et alliage de zirconium côté intérieur de la gaine. Des eutectiques à bas points de fusion vont se former et promouvoir une délocalisation accélérée du combustible (voir Figure I. 4)

- Une fois que la température est d'environ 1770 K, la vitesse d'oxydation du zirconium augmente par diffusion de l'oxygène au sein du dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) cubique formé. De plus, la réaction d'oxydation est très fortement exothermique et produit de l'hydrogène. Au fur et à mesure de l'augmentation de la température des pastilles de combustible, les produits de fission vont être relâchés en plus grande quantité. Pendant ce temps, et jusqu'à la température de 2073 K, les barres de contrôle, les structures en acier, le zirconium non oxydé des gaines et tous les autres composants métalliques du cœur peuvent passer tout ou partie en phase liquide. Le reste des composants du cœur, notamment les oxydes, entrent en fusion lorsque la température dépasse 2073 K et atteint plus de 3073 K, qui est la température de fusion du dioxyde d'uranium ( $UO_2$ ). A ce dernier stade, un mélange complexe, appelé « corium » et constitué initialement principalement de combustible nucléaire fondu va se former puis se délocaliser vers le fond de cuve.
- Un premier phénomène d'interaction du corium avec l'eau éventuellement présente peut se produire à ce stade. Cette interaction induit la fragmentation du jet du corium, pouvant conduire à une explosion vapeur. Lors de la progression de l'accident grave en cuve, des interactions peuvent se produire entre le corium et l'acier. Suivant les scénarios et les modes de refroidissement, il peut y avoir rupture de la deuxième barrière de confinement, notamment par « focusing effect » sur la cuve en acier.
- Après la défaillance de la deuxième barrière de confinement, quel que soit le mode de rupture de la cuve, il peut y avoir une interaction corium avec l'eau présente dans le puits de cuve, notamment en cas d'aspersion de l'enceinte. Des phénomènes d'interaction entre le corium et le béton peuvent également se produire. Dans ce cas, le corium peut poursuivre sa progression en interagissant avec les matériaux qu'il rencontrera, sa composition étant modifiée et enrichie en composant du béton. L'ensemble de ces phénomènes peuvent conduire à la perte de confinement du réacteur comme cela a été le cas à Tchernobyl ou à Fukushima et au relâchement de produits radioactifs dans l'atmosphère.

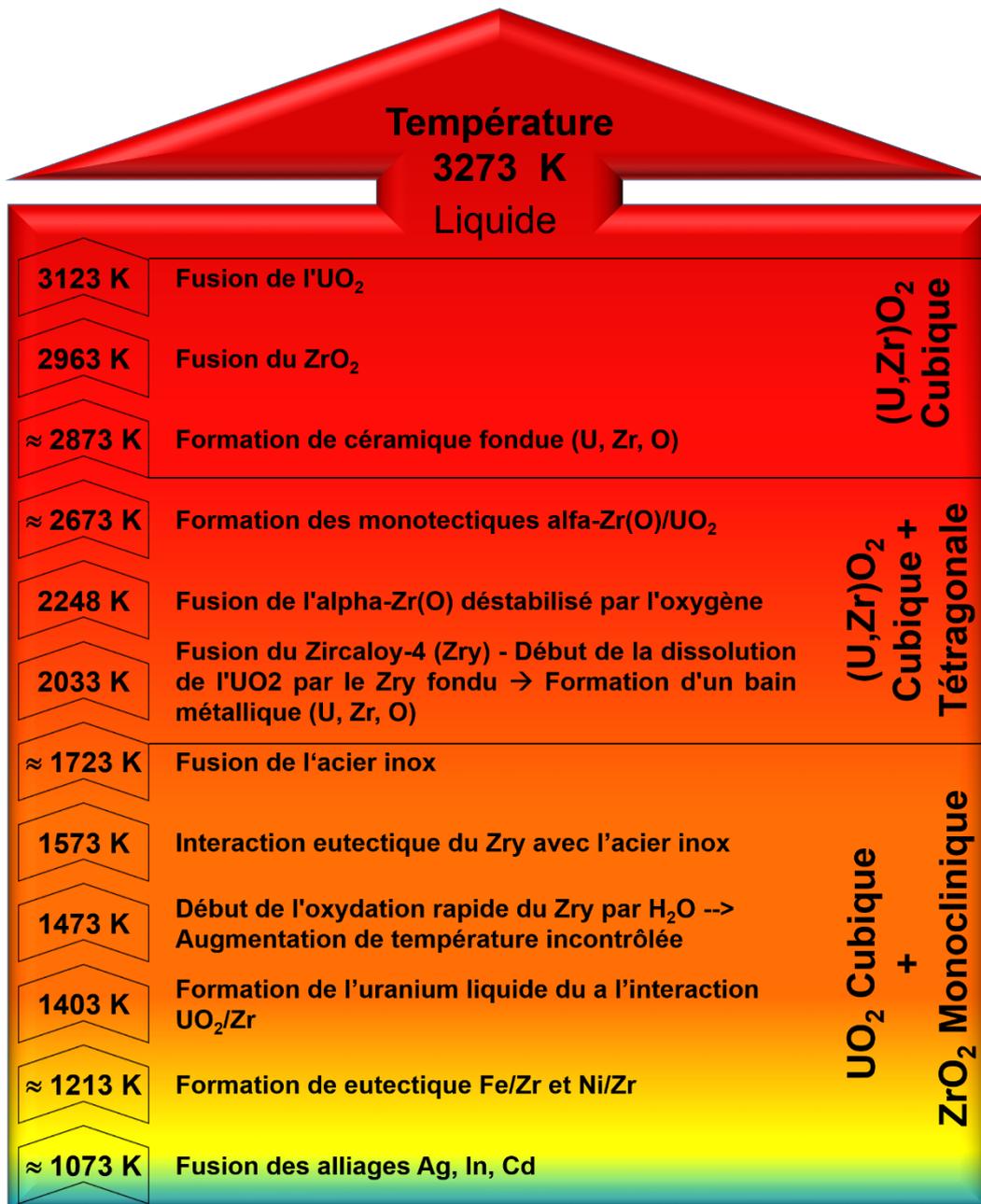


Figure I. 4 : représentation de la températures de fusion et d'interaction chimique conduisant à la formation du corium lors d'un accident grave dans un REP [8].

En résumé, le corium est un mélange fondu pouvant atteindre une température supérieure à 3000 K constitué de plusieurs éléments provenant des principaux composants du cœur d'un réacteur (voir la Figure I. 4), que sont les combustibles nucléaires ( $UO_2$ ), les gaines à base d'un alliage de zirconium, les éléments de fission de l'uranium, l'acier des structures et le béton. Les mécanismes de refroidissement de ce matériau à l'état liquide peuvent être variés : rapide en cas de contact avec l'eau s'approchant d'un refroidissement type trempe ou lent en cas d'interaction avec le béton de l'enceinte de confinement. Les phénomènes ICE et d'explosion de vapeur ont une grande importance dans l'évolution d'un accident grave et ses possibles conséquences [9]. Le réseau européen d'experts pour la réduction des incertitudes de sécurité des accidents graves (EURSAFE) a considéré l'ICE comme un élément nécessitant des recherches pour avoir une prédiction fiable, notamment pour le dégagement d'énergie en cas d'explosion de vapeur [10].

### I.3. Solution solide $U_{1-x}Zr_xO_{2+y}$ formée dans le corium

Le corium est principalement composé de combustible nucléaire ( $UO_2$ ) et de zirconium provenant de la gaine à base de zircaloy avec un taux d'oxydation variable suivant le scénario. Suivant la localisation dans le réacteur, différents types de corium peuvent être obtenus. Dans le cas d'un scénario hors cuve, les constituants du béton forment des alliages complexes avec ceux du corium en cuve. Les processus de solidification du corium sont fortement liés à la composition chimique et aux conditions locales de refroidissement et par conséquent, différents chemins de solidification [6,7,11,12] sont possibles. A température ambiante, le corium à l'état solide reste un matériau extrêmement complexe. Une meilleure connaissance des solutions solides  $U_{1-x}Zr_xO_{2+y}$  formées suite à ces processus d'interaction et leur chemin de solidification est fondamentale pour d'une part comprendre le comportement du corium et d'autre part maîtriser les processus post-accidentels, notamment le démantèlement, à l'intérieur et à l'extérieur de la cuve du réacteur endommagé.

#### I.3.1. Système ternaire U-Zr-O

Le système U-Zr-O peut être considéré comme la base sur laquelle on peut construire une description du comportement du corium dans les REL. Depuis la fin des années 1950, un effort important a été réalisé pour décrire la phénoménologie de l'interaction chimique  $UO_2$ -Zircaloy [5,13–17]. Des études expérimentales ont été menées à différentes températures et dans différentes zones du diagramme de phase ternaire U-Zr-O [4,18–26]. Bien que le système ternaire U-Zr-O a été souvent étudié, les informations qui en résultent montrent que l'étendue de la lacune de miscibilité à l'état liquide dans le système U-Zr-O n'est pas encore bien établie.

#### I.3.2. Système pseudo-binaire $UO_2$ - $ZrO_2$

Le système  $UO_2$ - $ZrO_2$  peut être considéré comme un bon simulant pour un corium oxydé, ainsi qu'une base sur laquelle on peut construire une description du comportement du corium. Plusieurs données de diagramme de phases pseudo-binaire  $UO_2$ - $ZrO_2$  ont été obtenues depuis les années 1950. Lambertson et Müller [27] ont étudié le système à haute température (entre 1673 K et 2823 K), où existe le domaine de solution solide en phases cubique et quadratique dans le système  $UO_2$ - $ZrO_2$ . Leur diagramme de phases indique que jusqu'à 20 %molaire d' $UO_2$  peuvent être en solution solide dans  $ZrO_2$  et environ 40 %molaire de  $ZrO_2$  dans l' $UO_2$  à environ 1673 K. Cependant, leurs limites supérieures de la zone biphasée (cubique + quadratique) sont incohérentes et également incompatibles avec le fait que la phase de la zircone à très haute température est cubique et non quadratique [28]. De plus, ils ont trouvé que l'équilibre biphasé liquide  $\leftrightarrow$  (U,Zr) $O_2$  CFC est situé à 2823 K. Voronov *et al.* [29] ont déterminé par analyse de diffraction des rayons X que la décomposition de la solution solide initiale commence à 1943 K, et ils ont déterminé la limite entre les deux domaines cubique et cubique + quadratique à partir d'études des paramètres de maille. Selon Wolten [30], à 2573 K, une phase homogène s'étend de 0 à 100 % de  $ZrO_2$ , et la structure cristalline de cette phase change de la forme cubique pour l' $UO_2$  pur à la forme quadratique pour les mélanges riches en  $ZrO_2$ . Au-dessus de 2573 K, la structure est cubique pour les échantillons à teneur croissante en  $ZrO_2$  jusqu'à ce que 53 à 54 %molaire de  $ZrO_2$ . Au-delà, la structure quadratique a été détecté. La température de transition de phase monoclinique  $\leftrightarrow$  quadratique de la zircone pure est considérablement abaissée par les ajouts d'uranium (environ 100 K / %molaire d' $UO_2$ ). En 1960, Evans [31] a proposé un diagramme de phases sur la base de travaux antérieurs et des résultats de nouvelles études sur les oxydes mixtes

analysés par diffraction des rayons X après chauffage à 1623 K dans l'hélium. Le système présente une région biphasée étroite à des températures élevées dont l'étendue augmente à des températures plus basses.

En 1963, Cohen et Schärer [32] ont produit à partir d'études métallographiques et de diffraction des rayons X, un nouveau diagramme de phase. Leurs résultats indiquent la présence d'une solution cubique fluorine continue d' $\text{UO}_2$  pure à  $\text{ZrO}_2$  pure dans la plage de température 2573-2823 K. De plus, une région biphasée non signalée auparavant, a été mentionnée entre 1933-2573 K dans la partie riche en  $\text{ZrO}_2$  du diagramme de phase. Des auteurs ont utilisé des points de liquidus obtenus à partir des travaux de Wisnyi et Pijanowski [33] pour construire le diagramme de phases du système  $\text{UO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ . Romberger *et al.* [34] ont étudié la section de 873 à 1403 K. Il a été conclu qu'à une température eutectoïde de  $1383 \pm 5$  K, les trois solutions solides à l'équilibre étaient la zirconite quadratique contenant 2,8 %molaire d'uranium, la zirconite monoclinique contenant 0,2 %molaire d'uranium et de l' $\text{UO}_2$  cubique contenant 0,38 %molaire de zirconium. Ces résultats ont conduit à un diagramme révisé. Paschoal *et al.* [35], ont rapporté que le domaine  $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$  cubique et  $(\text{Zr}, \text{U})\text{O}_2$  quadratique sont séparés par un grand domaine biphasé, avec une solubilité maximale de 51 %molaire de  $\text{ZrO}_2$  dans l' $\text{UO}_2$  et de 21 %molaire d' $\text{UO}_2$  dans la zirconite, en bon accord avec les travaux présentés antérieurement [32]. En 1998, Chevalier et Fischer [28], ont recalculé un diagramme de phases, en optimisant l'énergie de Gibbs. En 2001, Baïchi [36] à son tour a proposé un diagramme basé sur des données antérieures ([37],[38]). Finalement, Quaini *et al.* [25], ont réévalué ce diagramme de phase  $\text{UO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , partant du modèle thermodynamique développé par Baïchi [36], et en prenant en considération les données de liquidus et de solidus obtenues par d'autres auteurs [39–41].

En général, les différences entre la plupart des travaux cités précédemment portent sur les limites de solubilité en phase solide, les températures de transition de phase, et la présence ou l'absence à haute température d'une phase quadratique dans des compositions intermédiaires en  $\text{UO}_2$ . Ces incertitudes sont en partie liées aux méthodes de caractérisation employées et aux caractéristiques structurales complexes du matériau. La dernière version du diagramme de phases du système  $\text{UO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  publiée par Quaini *et al.* [25] est reportée sur la Figure I. 5.

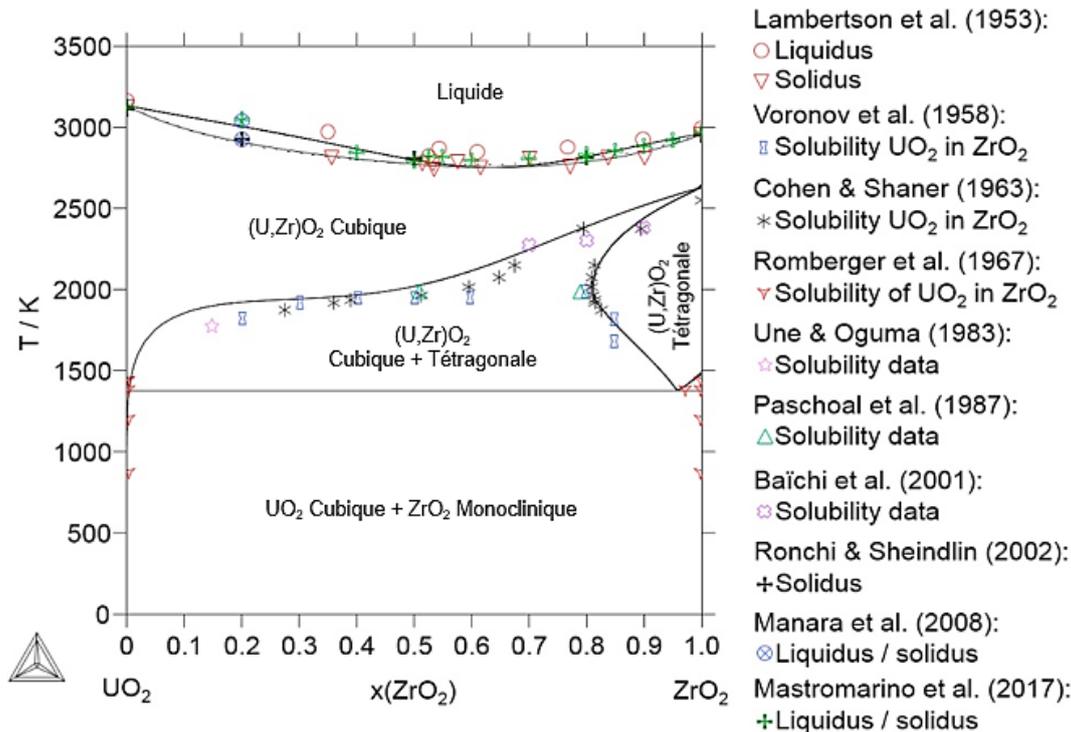


Figure I. 5 : le diagramme de phase d'équilibre pseudo-binaire  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ , calculé et réévalué par Quaini *et al.* [25]. Sur cette figure ont été également reportés divers points expérimentaux obtenus dans des travaux précédemment cités : Lambertson *et al.* [27], Voronov *et al.* [29], Cohen et Shāner [32], Romberger *et al.* [34], Une et Oguma [37], Paschoal *et al.* [35], Baïchi *et al.* [36], Manara *et al.* [40], Ronchi et Sheindlin [39], et Mastromarino *et al.* [41].

Le système  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  présente à l'équilibre en dessous de 1400 K un domaine biphasé, l' $\text{UO}_2$  cubique est en équilibre avec la zirconite monoclinique. La solubilité réciproque d' $\text{UO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  monoclinique est négligeable. Entre 1400 K et 2500 K, la zirconite quadratique peut dissoudre une quantité importante d' $\text{UO}_2$  (solubilité maximale de 20 % molaire d' $\text{UO}_2$  à 2000 K [32]). Les domaines monophasés des solutions solides cubique fluorine et des solutions solides quadratique sont séparées par une région biphasée. Entre 2500 K et 2850 K, la solution solide cubique  $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  est la seule phase stable. Au-dessus de 2850 K, une transition solide – liquide a lieu.

Les diagrammes de phases des systèmes chimiques observés dans le corium sont des informations de base sur lesquelles les codes des accidents graves peuvent s'appuyer tant du point de vue de l'identification des phases prédominantes qui pourraient être présentes pendant un intervalle de temps spécifique après l'accident, que du point de vue du démantèlement des réacteurs nucléaires endommagés.

### I.3.3. Structures cristallographiques des solutions solides $\text{U}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2\pm y}$

Le dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) cristallise sous la structure cubique fluorine dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  et quelle que soit la température, aucune transition de phase n'est observée dans le domaine solide. Au contraire, au moins deux transitions de phases sont observées pour la zirconite [42] qui présente un polymorphisme plus complexe. Après solidification à haute température (2973 K) la zirconite est cubique avec le même groupe spatial que l' $\text{UO}_2$ . A pression ambiante, une transition cubique-quadratique se produit à 2573 K. Enfin, la phase quadratique ( $P4_2/nmc$ ) se transforme en une phase monoclinique ( $P2_1/c$ ) à 1443 K.

Comme nous l'avons vu plus haut, selon sa composition et fonction de la cinétique de refroidissement, l'oxyde mixte  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$  cristallise sous le groupe spatial  $Fm\bar{3}m$  ou  $P4_2/nmc$  ou même  $P2_1/c$ . Cependant, les phases solides des coriums issus des phénomènes accidents graves sont le plus souvent éloignées de l'équilibre thermodynamique.

En 2004 et 2005, des travaux de diffraction des rayons X [43,44], ont été menés sur des échantillons du corium provenant de l'expérience VULCANO VE-U8 [45] (un mélange de 80 %massique d' $UO_2$  et 20 %massique de  $ZrO_2$  chauffé à environ 2973 K) et comparés aux analyses du corium du réacteur TMI-2. Deux solutions solides cubiques fluorine, et une solution solide quadratique métastable ont été observées, ainsi qu'une solution solide monoclinique. Cette dernière a été observé par Brown [46] comme une phase métastable pour des teneurs en zirconium de 80 % molaire et plus.

Les auteurs de ces travaux ([43,44]), ont développé une approche spécifique basée sur la méthode de Rietveld [47,48] pour réaliser des analyses quantitatives. Partant de travaux Cohen et Schärer [32], Wolten [30] et en utilisant les équations de Dae-Jon Kim [49], les auteurs ont pu décrire l'évolution des paramètres de maille des différentes solutions solides en fonction de la quantité de zirconium (x) à partir d'équations linéaires correspondant à des lois de Végard. Ces relations, données en angströms, sont reportées dans le Tableau I. 1.

$$Fm\bar{3}m : a = 5,468 - 0,3296x \quad (I-I)$$

$$P4_2/nmc : a = 3,9065 - 0,3095x ; c = 5,5125 - 0,3095x \quad (I-II)$$

Tableau I. 1 : lois de variation des paramètres de mailles des solutions solides présentes dans le corium VULCANO VE-U8 et TMI-2, [43,44]. La valeur x est donnée avec une incertitude de  $10^{-1}$ .

Echantillons	VULCANO		TIM-2	
	x	Paramètre de maille : a / c (Å)	x	Paramètre de maille : a (Å)
$U_{1-x}Zr_xO_2$ cubique 1	0,3	$5,3850 \pm 10^{-3}$	0,03-0,06	5,4596-5,4475
$U_{1-x}Zr_xO_2$ cubique 2	0,8	$5,2100 \pm 10^{-2}$	0,08 et 0,19	5,4420 et 5,4040
$U_{1-x}Zr_xO_2$ quadratique	0,6	$3,7250/5,2980 \pm 10^{-3}$	0,8	3,6600

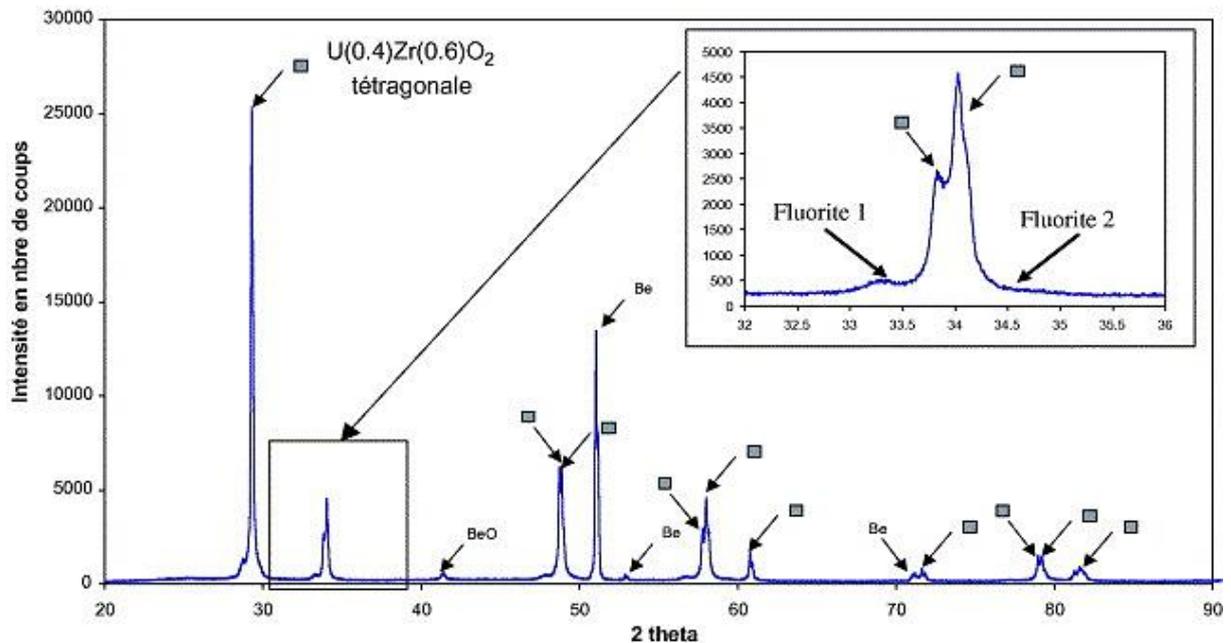


Figure I. 6 : diagramme de diffraction d'un échantillon VULVANO VE-U8, avec l'indexation des phases [43,44].

Dans le cadre de l'étude du comportement à l'oxydation ou la réduction de solutions solides  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$  obtenues après chauffage à 1673 K, Sali *et al.* [50] ont observé une nouvelle phase orthorhombique dans la solution solide sur-stœchiométrique de composition  $Zr_{0,33}U_{0,67}O_{2,33}$  ( $ZrU_2O_7$ ). Les études thermogravimétriques dans différentes atmosphères indiquent une stabilité limitée de cette phase. En atmosphère oxydante, elle se décompose en une phase de type  $U_3O_8$  contenant du zirconium et de la zircone.

Tyrpekl *et al.* [51–53] ont analysé par diffraction de rayon X les débris du corium dans le cadre d'étude des mécanismes de solidification lors de l'interaction corium-eau et de l'effet matériaux. Les auteurs se sont concentrés sur trois types de corium prototypique provenant de l'installation KROTOS du CEA-Cadarache :

- i) KS2 : corium initial de stœchiométrie «  $U_{0,52}Zr_{0,48}O_{2,00}$  », un mélange de 70 %massique  $UO_2$  et 30 %massique  $ZrO_2$  chauffé à 3049 K.
- ii) KS4 : corium initial de stœchiométrie «  $U_{0,65}Zr_{0,35}O_{2,00}$  », un mélange de 80 %massique d' $UO_2$  et 20 %massique de  $ZrO_2$  chauffé à 2962 K.
- iii) KS5 : corium initial sous-stœchiométrique «  $U_{0,62}Zr_{0,38}O_{1,63}$  », un mélange de 80,1 %massique d' $UO_2$ , 11,4 %massique de  $ZrO_2$  et 8,5 %massique de Zr chauffé à 2860 K.

Après ICE, seules des solutions solides de phase cubique fluorine ont été observées avec une légère sur-stœchiométrie en oxygène. Les diagrammes de diffraction collectés sur les échantillons ont été analysés en utilisant une loi linéaire [54] de variation de paramètre de maille de la phase cubique en fonction du rapport U/Zr et du taux d'oxygène (voir Equation I-III).

$$a_{U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}} = 5,4704 - 0,21y - 0,30x \quad (I-III)$$

Un diagramme de diffraction des rayons X du corium prototypique obtenu à l'aide d'un diffractomètre de laboratoire est reporté Figure I. 7. Dans cet échantillon, 5 phases différentes,

cubique, quadratique ou monoclinique ont été identifiées. La superposition de nombreuses raies de diffraction correspondant aux différentes solutions solides ayant des compositions chimiques très proches, est clairement mise en évidence. Ceci illustre bien la principale difficulté à laquelle nous devons faire face pour extraire des informations quantitatives (composition chimique des phases et quantité relative des différentes phases).

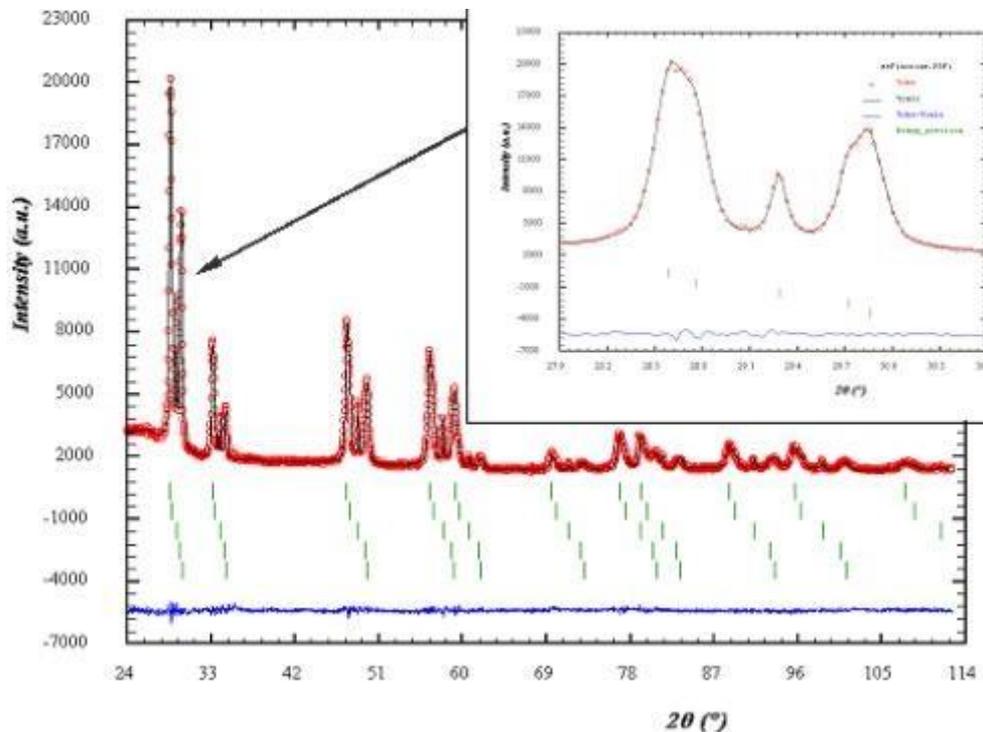


Figure I. 7 : exemple de diagramme de diffraction des rayons X sur un échantillon du corium indexé avec 5 solutions solides  $U_{1-x}Zr_xO_2$  différentes [44].

En fait, les difficultés de caractérisation du corium sont liées aux propriétés structurales de ce matériau qui varient selon les différents processus de refroidissement. La plupart des travaux cités précédemment sont relativement anciens et les auteurs ont utilisé la diffraction des rayons X de laboratoire pour identifier les phases cristallines présentes. Il a été difficile de distinguer une solution solide cubique d'une autre solution solide de composition voisine, seules les potentielles différences avec les autres mailles cristallines envisageables dans ce système (quadratique ou monoclinique) ont été recherchées.

Les phénomènes de germination et croissance des cristaux à partir de l'état liquide qui apparaissent à très haute température dans le corium lors des différents processus de refroidissement sont à ce jour peu connues. De plus, à plus basse température ces phases sont soumises à des processus de transitions de phase à l'état solide complexes, liés à la composition chimique et à l'état de contraintes résiduelles. Nous avons étudié ces solutions solides par diffraction des rayons X en haute résolution angulaire sur la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL (voir Chapitre III et Chapitre IV). Outre le fait de permettre l'enregistrement de diagrammes de diffraction en haute résolution (extraction d'informations microstructurales quantitatives), cette ligne de lumière a l'avantage d'être parfaitement adaptée à l'étude des matières radioactives et donc à l'étude de nos d'échantillons.

#### I.4. Description des processus d'interaction Corium-Eau (ICE)

Les études menées par Board *et al.* [55,56] ont montré que le phénomène d'interaction corium-eau se divise en quatre étapes principales (Figure I. 8 à gauche), qui sont brièvement expliquées ci-dessous :

- **Pré-mélange** [57,58,12,59–64] : après la pénétration du jet de corium à des températures de l'ordre de 3000 K dans le liquide de refroidissement, la masse fondue est fragmentée en gouttelettes grossières principalement par les forces hydrodynamiques. Ces gouttelettes sont recouvertes d'un film de vapeur qui limite le transfert de chaleur de la masse fondue au liquide de refroidissement. L'échelle de temps est de l'ordre de la seconde et l'échelle de longueur est de l'ordre du millimètre (c'est-à-dire que la masse fondue est progressivement fragmentée en particules de taille millimétrique).
- **2) Déclenchement** [65,66] : le film protecteur de vapeur peut être déstabilisé par un événement intérieur ou extérieur aux gouttes de corium (on parle d'un « trigger »). La disparition du film de vapeur permet un contact direct entre le liquide de refroidissement et la masse fondue, et donc un échange de chaleur instantané conduisant localement à une fragmentation fine des gouttes et à la création d'une onde de pression.
- **3) Propagation** [66,67] : pendant la phase de propagation, il y a un processus d'escalade résultant du couplage entre la propagation des ondes de pression qui peut atteindre des vitesses supersoniques, la fragmentation fine et le transfert de chaleur après le déclenchement. La pressurisation induite par le déclenchement déstabilise les films de vapeur environnants, les processus de fragmentation thermique ou hydrodynamique s'intensifient, conduisant à une fine fragmentation des gouttelettes de corium.
- **4) Explosion** [65,68,69] : avec la vaporisation dans un très court laps de temps (quelques millisecondes), l'énergie thermique initiale du corium est finalement transformée en travail mécanique avec pour conséquence le développement de pressions dynamiques pouvant atteindre plusieurs centaines de bars pendant quelques ms (dynamique rapide).

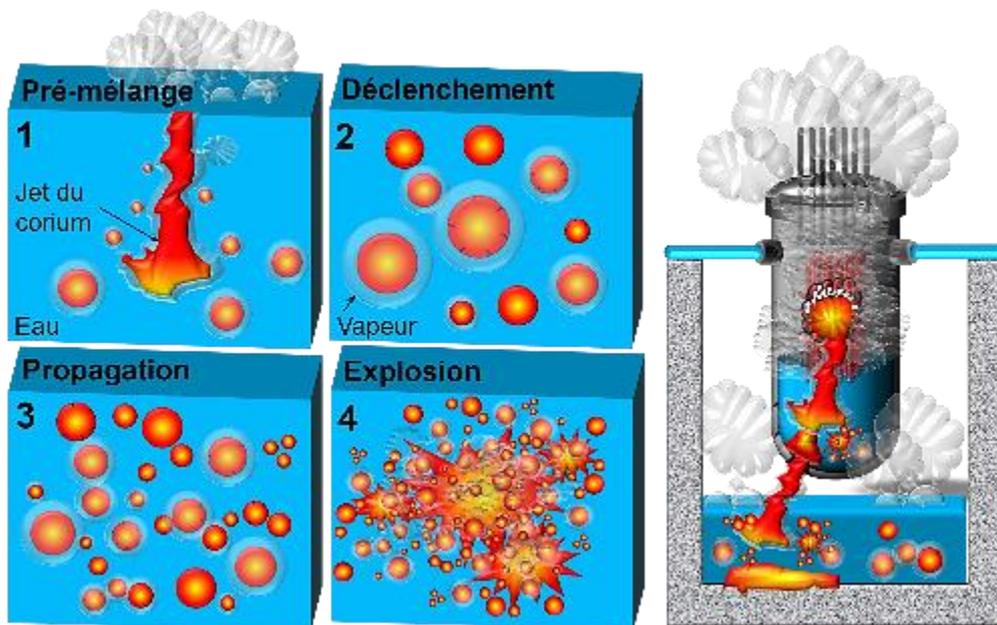


Figure I. 8 : configurations possibles du ICE lors d'un accident grave de réacteur nucléaire (à droite) et les quatre étapes de progression du ICE (à gauche)

Le phénomène ICE peut être considéré comme une détonation chimique [63,70]. L'ensemble des processus ne conduit pas systématiquement à une explosion de vapeur car les processus de déclenchement de l'explosion restent stochastiques. Ils peuvent passer simplement par un refroidissement rapide du corium. Une description plus détaillée de la physique des mécanismes de l'ICE et d'explosion de vapeur est rassemblée dans les références suivantes [6,51,52,58,64,65,71,72].

### I.5. Coriums prototypes étudiés issus de procédés ICE « KROTOS »

Un large ensemble de tests ICE a été lancé dès 1980 dans les laboratoires SANDIA (USA) [73]. Il fournit l'une des premières études systématiques consacrées aux phénomènes ICE utilisant des masses fondues d'alumine, de fer, d'oxyde de fer et du corium prototypique (uranium appauvri).

Des programmes expérimentaux dédiés à l'étude de l'ICE ont été ensuite mis en œuvre. L'approche expérimentale utilise généralement deux types de matériaux pour simuler l'ICE à haute température :

- i) Installations à grande échelle utilisant du corium prototypique (mélanges  $UO_2-ZrO_2$ ), comme FARO, TROI et KROTOS ; Programme CEA OCDE-SERENA (2008-2012)
- ii) Installation à grande ou petite échelle utilisant des matériaux non radioactifs (Sn,  $Al_2O_3-Fe$ ,  $WO_3-CaO$ ), comme MISTEE et PREMIX (ECO).

Plus récemment, dans le cadre du PIA post-Fukushima démarré en 2014, le programme RSNR-ICE s'intéresse aux phénomènes d'interaction corium eau et d'explosion vapeur. Le projet ICE associe 5 partenaires : IRSN, CEA, LEMTA, EDF, Framatome. Le CEA s'est focalisé sur les phénomènes-clés pouvant survenir en cas d'ICE, à savoir, la fragmentation, la dispersion des jets de corium, la formation de lits de débris, les mécanismes d'oxydation des coriums, les mécanismes de solidification des coriums, l'explosion vapeur. L'étude de ces phénomènes s'est effectuée sur l'installation KROTOS de la plateforme accidents graves

PLINIUS du CEA-Cadarache. Quatre tests intégraux ont été réalisés avec succès en corium prototypique, simulant différents scénarios accidents graves pouvant survenir dans un réacteur nucléaire. Ils ont permis de produire des données expérimentales nouvelles sur l'interaction corium-eau, de proposer des lois paramétriques et d'identifier des mécanismes-clés. Nos travaux concernent l'étude des matériaux issus de ces tests expérimentaux en corium prototypique. Dans les paragraphes suivants, l'installation KROTOS est décrite brièvement ainsi que les principales caractéristiques des essais qui concernent notre étude [67].

### I.5.1. Expériences KROTOS

Située à l'origine au JRC Ispra (Italie), l'installation KROTOS dédiée aux études d'ICE a été transférée au CEA Cadarache (France). Le programme KROTOS couvrait initialement deux volets d'expériences, des expériences en matériau simulant avec de l'oxyde d'aluminium et des expériences en matériau prototypique avec à la base un mélange d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2$  [67]. L'installation KROTOS a été améliorée, notamment du point de vue de l'instrumentation et comprend maintenant des mesures dynamiques en température, pression, hauteur d'eau et l'imagerie X à grande vitesse pour suivre le milieu tri-phasique (eau-vapeur-corium).

Dans le cadre de ce travail de thèse, trois types d'expériences réalisées sur cette installation ont été sélectionnés pour étudier l'état solide final suite à une explosion vapeur déclenchée artificiellement par un trigger :

- Le premier essai KA2 (RSNR-ICE) a été réalisé avec un jet gravitaire de corium prototypique sous-stœchiométrique en oxygène ( $O/(U+Zr) < 2,00$ ), ce dernier est un mélange de 80,1 %massique  $\text{UO}_2$  + 11,4 %massique  $\text{ZrO}_2$  + 8,5 %massique Zr. L'objectif principal de cet essai était de mettre en œuvre du corium sous-stœchiométrique en oxygène, et de s'intéresser à l'impact de la production d'hydrogène liée aux processus d'oxydation sur les mécanismes mis en jeu lors de l'explosion de vapeur.
- Le deuxième essai KS4 (OCDE-SERENA), a été réalisé avec un jet gravitaire de corium prototypique stœchiométrique en oxygène ( $O/(U+Zr) = 2,00$ ), ce dernier est un mélange de 80 %massique  $\text{UO}_2$  + 20 %massique  $\text{ZrO}_2$ . L'objectif principal de cet essai était d'acquérir des données sur la fragmentation et la dispersion du jet et des gouttes du corium dans l'eau pendant ICE, d'analyser la formation et le comportement thermique du lit de débris, ainsi que de déterminer la relation entre le processus de refroidissement, la taille des débris de corium et la variation de composition dans les solutions solides d'uranium-zirconium.
- Le troisième essai KA4 (RSNR-ICE) a été réalisé de même avec un jet gravitaire de corium prototypique stœchiométrique en oxygène. Ce corium est le plus proche d'un corium réellement produit lors d'un accident grave de réacteur nucléaire et donc le plus complexe, il est constitué d'un mélange de 73 %massique d' $\text{UO}_2$  + 20,4 %massique de  $\text{ZrO}_2$  + 4,1 %massique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + 1,2 %massique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 1,3 %massique d'éléments de fission = 0,3 % BaO, 0,8% $\text{La}_2\text{O}_3$ , 0,2% SrO. L'objectif principal de cet essai était d'évaluer l'impact de la composition de corium présentant un large intervalle de solidification sur les mécanismes mis en jeu lors de l'explosion de vapeur.

### I.5.1.1. Installation expérimentale

Le déroulement d'un essai se décompose en trois phases principales, le chauffage permettant d'amener le corium jusqu'à sa température de liquidus et au-delà (surchauffe de 100-150°C°), le largage permettant de transférer le corium liquide dans une colonne d'eau, et l'acquisition permettant de récupérer tous les diagnostics mis en place pour étudier l'ICE.

L'installation KROTOS se compose de quatre composants principaux (Figure I. 9) : un four, un tube de transfert du corium, une section d'essai et un système de radioscopie à rayons X. Le four permettant d'atteindre la température de liquidus du corium et au-delà (2973 K pour un corium stœchiométrique en oxygène), est constitué de résistances chauffantes cylindriques en tungstène qui par rayonnement chauffent le creuset, l'ensemble étant à l'intérieur d'une cuve en acier inoxydable refroidi par une circulation l'eau. Le creuset en tungstène d'un volume de 1 litre, permet de fondre jusqu'à 6 kg du corium et est suspendu à l'intérieur de l'élément chauffant. Le tube de transfert du corium est un tube vertical, reliant le four à la section d'essai. Il est utilisé pour délivrer la masse fondue à l'intérieur du creuset vers la section d'essai. En haut du tube de transfert, une vanne est placée et en bas, un poinçonneur permet d'ouvrir le creuset après son largage afin de former un jet de corium cohérent et continu. La section d'essai comprend un tube entouré d'une chambre de pression. Le tube et la chambre de pression sont tous deux en alliage d'aluminium, caractérisé par une faible atténuation du rayonnement X. Le tube est un cylindre rempli d'eau d'un diamètre intérieur de 0,2 m et d'une hauteur de 1,6 m, le niveau d'eau pouvant atteindre 1,145 m. Au fond du tube un trigger est installé, c'est une capsule de gaz sous pression (150 bars) placée pour déclencher l'explosion de vapeur générant une onde de pression destinée à déstabiliser le film de vapeur. La chambre et le tube sont équipés d'instruments pour enregistrer les caractéristiques des phases de pré-mélange, de propagation et d'explosion.

Un système de radioscopie à rayons X a été spécifiquement développé afin de suivre la fragmentation du jet de corium dans le liquide, permettant de distinguer les trois phases (eau, vide et corium). La source de rayons X de 6 MeV produit un faisceau qui traverse la section d'essai et le tube à essai avant d'arriver sur le scintillateur en Ta/Gadox (convertisseur rayons X / lumière visible). Une caméra vidéo numérique à haute sensibilité enregistre les images. Pour obtenir des informations complètes sur le processus de fragmentation, la position verticale du système de radioscopie à rayons X peut être ajustée au niveau souhaité selon différentes conditions expérimentales.

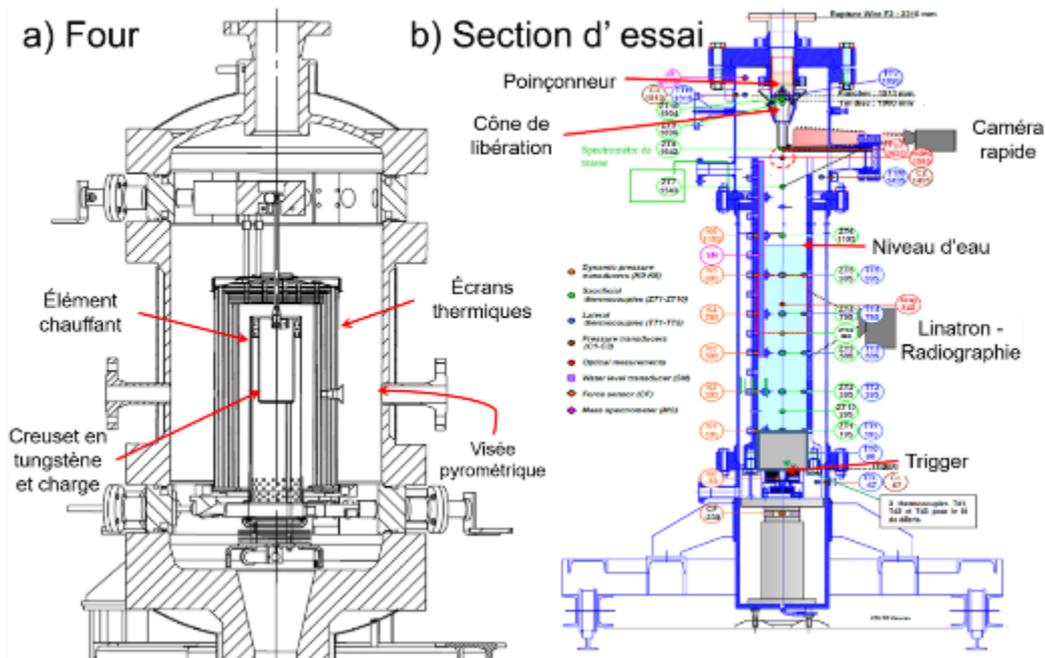


Figure I. 9 : dessin détaillé du four KROTOS (a), et de l'instrumentation associée.

### I.5.2. Essai KA2-RSNR ICE

L'essai KA2 a commencé par la mise en condition du four et le chargement du creuset en matière première sous forme de poudre. Cette charge (5069 g) placée à l'intérieur est composée d'un mélange de composition suivante : 80 %massique  $UO_2$  + 11.4 %massique  $ZrO_2$  + 8.5 %massique Zr, correspondant à la solution solide sous-stœchiométrique initiale  $U_{0.73}Zr_{0.27}O_{1.68}$ . Lorsque le palier de la température de liquidus du corium (2800 K) est détecté, le chauffage continu jusqu'à ce que la température atteigne 3020 K, soit une surchauffe d'environ 220 K par rapport à la température théorique de liquidus, afin de garantir l'état liquide surchauffé à l'arrivée dans l'eau (durée totale de la phase de chauffage : environ 2h30). Quelques minutes avant le largage, le four et la cuve sont mis en équi-pression à 2 bars absolus. Le trigger est gonflé à 150 bars, prêt à fonctionner. La séquence de largage est ensuite déclenchée, le creuset est décroché et chute dans le tube de transfert pour finir sur le poinçon de la section d'essai. Le fond du creuset est alors perforé, un jet de corium est formé et vient interagir avec l'eau du tube d'essai, préalablement chauffée à 333 K et sous une pression de 2 bars. Les conditions de l'essai KA2 sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau I. 2).

Tableau I. 2 : conditions expérimentales de l'essai KA2

Essai KA2	Propriétés		Valeurs de l'essai	
Mélange	Composition en % massique	UO <sub>2</sub>	80,1% UO <sub>2</sub>	
		ZrO <sub>2</sub>	11,4% ZrO <sub>2</sub>	
		Zr	8,5% Zr	
	Masse estimée (g)		Brute	ICE
			5069	1332
	Température de liquidus (K), à 1 bar relatif		2800	
	Température de largage (K)		3020	
	Diamètre du jet (mm)		30	
Vitesse du jet		gravitaire		
Gaz	Chute libre dans le gaz (mm)		492	
	Volume (mm)		0,203	
	Pression (Bar)		2,1	
	Composition		He	
Eau	Hauteur (mm)		1145	
	Diamètre section (mm)		200	
	Volume (L)		35,9	
	Température (K)		333	
	Sous-refroidissement (K)		340	
Trigger	Déclenchement sur le front de jet (ms)		1110	

Les fragments de corium obtenus après l'essai ont été collectés et classés selon leur taille par tamisage mécanique après avoir été séchés :

- i) Fragments de corium de diamètre supérieur à deux millimètres (35 % de la masse totale);
- ii) Débris de corium de diamètre compris entre un et deux millimètres (39 % de la masse totale);
- iii) Débris de corium d'un diamètre inférieur à un millimètre (26 % de la masse totale).

Les analyses post-mortem de l'essai KA2 ont été réalisées sur trois familles d'échantillons de débris du corium solidifiés (Figure I. 10). Les échantillons représentatifs de trois régimes différents de refroidissement spécifiques sont les suivants :

1. **KA2-creuset** – représentatif d'un « refroidissement relativement lent » et obtenu sous forme de corium massif résiduel localisé dans le creuset. Refroidi naturellement sous argon en quelques minutes, cet échantillon n'a pas interagi avec l'eau et présente une solidification à partir d'un liquide surchauffé en atmosphère inerte ;
2. **KA2-200** – représentatif d'un « refroidissement rapide », et constitué de débris de corium ayant une taille moyenne de particules proche de 200 µm, formés après l'interaction corium-eau-vapeur et refroidis principalement sans explosion en quelques secondes ;

3. **KA2-50** – représentatif d'un « refroidissement très rapide », est constitué de débris de corium ayant une taille moyenne de particules d'environ 50  $\mu\text{m}$ , formés après l'interaction corium-eau-vapeur et refroidis majoritairement après l'explosion (vapeur-eau) pendant une durée bien inférieure à la seconde.

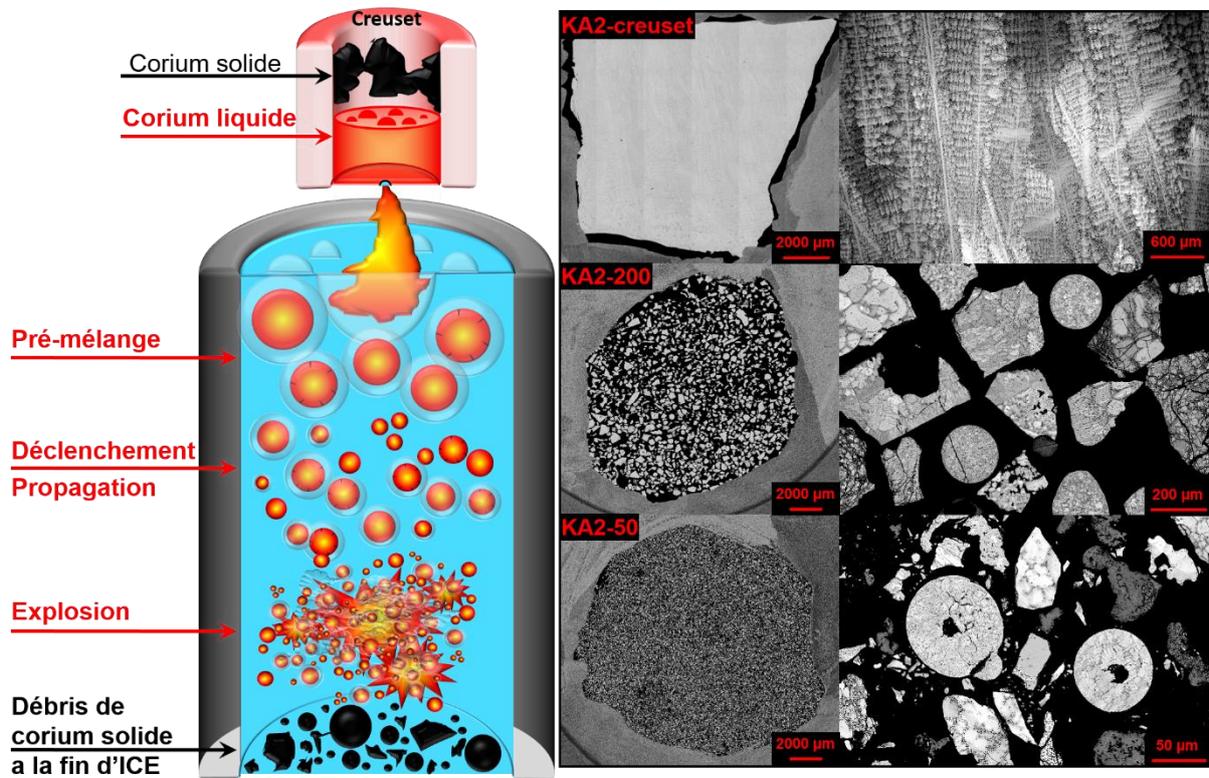


Figure I. 10 : représentation schématique des quatre étapes ICE dans l'installation KROTOS (à gauche). Visualisation en MEB-BSE (à droite) de la taille et des différents contrastes chimiques sur les trois échantillons différents de corium, représentatifs de trois processus de refroidissement : KA2-creuset, KA2-200, et KA2-50.

### I.5.3. Essai KS4-OCDE-SERENA

L'essai KS4 [74,75], comme pour l'essai KROTOS KA2, a commencé par la mise en condition du four et la recharge du creuset. Cette charge placée à l'intérieur est composée d'un corium densifié dont la composition est la suivante : 80 %massique  $\text{UO}_2$  / 20 %massique  $\text{ZrO}_2$ , correspondant à la solution solide stœchiométrique initiale  $\text{U}_{0,65}\text{Zr}_{0,35}\text{O}_2$ . Lorsque le palier de la température de liquidus de ce corium (2926 K) est détecté, le chauffage continu jusqu'à atteindre 2980 K environs, soit une surchauffe de 330 K par rapport à la température théorique de liquidus, afin de garantir l'état liquide surchauffé à l'arrivée dans l'eau (durée de chauffage environ 1h35). Quelques minutes avant le largage, le four et la cuve sont mis en équi-pression à 2 bars. Un jet de corium (2892,4 g) est formé et vient interagir avec l'eau du tube d'essai, préalablement chauffée à 331 K et sous une pression de 2 bars. Les conditions de l'essai KS4 sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau I. 3).

Tableau I. 3 : conditions expérimentales de l'essai KS4

Essai KS4	Propriétés		Valeurs de l'essai	
Mélange	Composition en % massique	UO <sub>2</sub>	80% UO <sub>2</sub>	
		ZrO <sub>2</sub>	20% ZrO <sub>2</sub>	
	Masse estimée (g)		Brute	ICE
			3200	2892,4
	Température de liquidus (K), à 1 bar relatif		2926	
	Température de largage (K)		2980	
	Diamètre du jet (mm)		30	
Vitesse du jet		gravitaire		
Gaz	Chute libre dans le gaz (mm)		492	
	Volume (mm)		0,203	
	Pression (Bar)		2	
	Composition		He	
Eau	Hauteur (mm)		1145	
	Diamètre section (mm)		200	
	Volume (L)		35,9	
	Température (°C)		333	
	Sous-refroidissement (°C)		338	
Trigger	Déclenchement sur le front de jet (ms)		1110	

Les fragments de corium obtenus après l'essai ont été collectés et classés selon leur taille par tamisage mécanique après avoir été séchés :

- i) Fragments de corium de diamètre supérieur à deux millimètres (23 % de la masse totale);
- ii) Débris de corium de diamètre compris entre un et deux millimètres (42,35 % de la masse totale);
- iii) Débris de corium d'un diamètre inférieur à un millimètre (34,65 % de la masse totale).

Les analyses post-mortem de l'essai KS4 ont été réalisées sur une large gamme granulométrie du lit des débris du corium solidifié. La stœchiométrie finale de ces solutions solides est inconnue. Les échantillons représentatifs ont été classés par taille des débris suivant trois catégories (Tableau I. 4) :

- 1. KS4-creuset** – représentatif d'un « refroidissement relativement lent » et obtenu sous forme du corium massif résiduel localisé dans le creuset. Refroidi naturellement sous argon en quelques minutes, cet échantillon n'a pas interagi avec l'eau et présente une solidification en atmosphère inerte ;
- 2. KS4-sans explosion** – représentatif d'un « refroidissement rapide », qui contient cinq sous-groupes des débris du corium, ayant une taille comprise entre 6 et 0,2 mm, formés après l'interaction corium-eau-vapeur et refroidis principalement sans explosion en quelques secondes ;

**3. KS4-explosion** – représentatif d'un « refroidissement très rapide », qui contient quatre sous-groupes et constitué de débris du corium en poudre ayant une taille comprise entre 0,2 et moins de 0,036 mm, formés après l'interaction corium-eau-vapeur et refroidis majoritairement après l'explosion vapeur dans un temps bien inférieur à la seconde.

Tableau I. 4 : classement des échantillons collectés et tamisés après l'essai KS4

Echantillons	Régime de refroidissement	Taille (mm)
KS4-Creuset	Sans interaction	--
A-KS4	Interaction sans explosion	6 → 4
B-KS4		4 → 2
C-KS4		2 → 1
D-KS4		1 → 0,5
E-KS4		0,5 → 0,2
F-KS4	Interaction avec explosion	0,2 → 0,1
G-KS4		0,1 → 0,05
H-KS4		0,05 → 0,036
I-KS4		Moins de 0,036

#### I.5.4. Essai KA4-RSNR-ICE

Les matières premières (73 %massique d'UO<sub>2</sub> + 20,4 %massique de ZrO<sub>2</sub> + 4,1 %massique Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1,2 %massique Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1,2 %massique d'éléments de fission) ont été mélangées et chauffées à 2810 K au-dessus de la transition solide-liquide (2700 K). Le corium liquide a été ensuite transféré dans la section d'essai KROTOS, remplie d'eau liquide maintenue à 333 K sous une pression de 2 bars. Les conditions expérimentales de cet essai sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau I. 5).

Tableau I. 5 : conditions expérimentales de l'essai KA4

Essai KS4	Propriétés		Valeurs de l'essai		
Mélange	Composition en % massique	UO <sub>2</sub>	73 %		
		ZrO <sub>2</sub>	20,4 %		
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,1 %		
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2 %		
		Éléments de fissions	1,2 %		
	Masse estimée (g)		Brute	ICE	
			4516	3794	
	Température de liquidus (K), à 1 bar relatif		2700		
	Température de largage (K)		2810		
	Diamètre du jet (mm)		30		
Vitesse du jet		gravitaire			
Gaz	Chute libre dans le gaz (mm)		433		
	Pression (Bar)		2		
	Composition		He		
Eau	Hauteur (mm)		1209		
	Diamètre section (mm)		200		
	Volume (L)		38		
	Température (°C)		333		
Trigger	Déclenchement sur le front de jet (ms)		760		

Après l'essai, les échantillons de corium obtenus ont été collectés et classés selon leur taille par tamisage mécanique après avoir été séchés et donc, selon les trois processus de refroidissement identifiés précédemment (voir Tableau I. 6).

Tableau I. 6 : classement des échantillons collectés et tamisés après l'essai KA4

Tamis (mm)	Régime de refroidissement	Masse %
Creuset	Sans interaction	722
> 6	Interaction sans explosion	182
6 --> 4		220
4 --> 2		292
2 --> 1		698
1 --> 0,5		1169
0,5 --> 0,2		854
0,2 --> 0,1		Interaction avec explosion
0,1 --> 0,05	110	
0,05 --> 0,036	38	
Moins de 0,036	8	

Les analyses post-mortem de l'essai KA4 ont été réalisées sur les trois familles d'échantillons de débris du corium solidifiés identiques à celles de corium-KA2.

## I.6. Objectifs de l'étude

L'étude du matériau corium fait appel à de nombreuses méthodes de caractérisation de l'état solide cristallin, dont certaines permettent de déterminer la composition chimique et l'organisation structurale de la matière. L'ensemble de ces données expérimentales permet d'étudier la phénoménologie d'interaction et l'évolution du corium en fonction de sa nature chimique, des conditions de température et de pression ou d'atmosphère.

L'étude structurale et microstructurale des matériaux nécessite l'utilisation de nombreuses méthodes dont certaines sont basées sur la diffraction des rayonnements. Comme mentionné précédemment, le corium est constitué des solutions solides stables ou métastables issues du refroidissement plus ou moins rapide de mélanges liquides d'oxydes riches en uranium et en zirconium, particulièrement complexes et à ce jour peu ou mal connues. La diffraction des rayons X sur les échantillons polycristallins, en mode conventionnel ou par microdiffraction de Laue, la diffraction des neutrons et la diffraction des électrons rétrodiffusés sont adaptées à l'analyse structurale et microstructurale du corium. L'utilisation de sources de rayonnement synchrotron permet de plus d'atteindre de hautes résolutions angulaires qui rendent possibles des études approfondies du signal de diffraction et l'extraction d'informations microstructurales quantitatives.

Dans ces travaux de thèse, nous nous intéressons à l'étude des solutions solides  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$  formées au sein des coriums présentés précédemment, en fonction des différents processus de refroidissement de l'ICE, et de même, en fonction des compositions du mélange initial. Les méthodes de détermination de l'organisation structurale de la matière par diffraction seront au cœur de cette étude. Ces solutions solides sont particulièrement complexes : il s'agit de matériaux hors équilibre qui présentent des fluctuations locales de compositions cationiques certainement associées à des champs de déformation, ainsi qu'une variation de la stœchiométrie en oxygène. Pour étudier ces aspects de façon quantitative, nous avons décidé de combiner deux approches. La première est basée sur des analyses structurales concernant la fluctuation de composition cationique et la non-stœchiométrie anionique, en utilisant respectivement la diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons. Des mesures de diffraction des rayons X en laboratoire au CEA-Marcoule, ainsi que des analyses locales d'oxygène réalisées par microanalyse EPMA, nous ont permis respectivement de bien définir les cas intéressants et de comparer les résultats obtenus en stœchiométrie d'oxygène. La deuxième approche est basée sur l'observation approfondie de la microstructure et des champs de déformation, en utilisant respectivement, la microscopie électronique associée à des mesures de diffraction des électrons rétrodiffusés et la ligne BM32 de microdiffraction Laue.

Finalement, la mise en œuvre de ces différentes méthodes nous permettra d'établir une corrélation claire entre le processus de refroidissement du corium et les fluctuations de compositions locales en solution solide d'oxyde mixte d'uranium-zirconium présentes dans le matériau corium. Il est important de noter que la connaissance de ces propriétés est considérée comme une donnée de base pouvant servir à la fois à la modélisation pour les codes accidents graves, à l'évaluation de moyens de mitigation et bien évidemment au démantèlement à venir des trois réacteurs accidentés de Fukushima-Daiichi.

## Référence

- [1] La production d'électricité française par filière en temps réel grâce aux données issues de télémesures et d'estimations. <https://www.rte-france.com/eco2mix/la-production-delectricite-par-filiere>.
- [2] F. Tanabe, Analyses of core melt and re-melt in the Fukushima Daiichi nuclear reactors, *J. Nucl. Sci. Technol.* 49 (2012) 18–36. <https://doi.org/10.1080/18811248.2011.636537>.
- [3] A.K. Nayak, P. Kulkarni, Severe accidents in nuclear reactors: corium retention technologies and insights, Woodhead Publishing, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/book/9780128223048>.
- [4] E.F. Juenke, J.F. White, Physico-Chemical Studies of the Clad UO<sub>2</sub> Interaction Under Reactor Accident Conditions, General Electric Co., Cincinnati, Ohio. Nuclear Systems Programs, 1970. <https://www.osti.gov/biblio/4161281>.
- [5] P. Hofmann, S.J.L. Hagen, G. Schanz, A. Skokan, Reactor Core Materials Interactions at Very High Temperatures, *Nucl. Technol.* 87 (1989) 327–333. <https://doi.org/10.13182/NT-TMI2-146>.
- [6] A. Bentaïb, H. Bonneville, G. Cénérino, D. Jacquemain, J. Repussard, Les accidents de fusion du cœur des réacteurs nucléaires de puissance: état des connaissances, Les Ulis : EDP Sciences, 2013.
- [7] D. Jacquemain, G. Cenerino, F. Corenwinder, E.I. Raimond, A. Bentaib, H. Bonneville, B. Clement, M. Cranga, F. Fichot, V. Koundy, R. Meignen, F. Corenwinder, D. Leteinturier, F. Monroig, G. Nahas, F. Pichereau, J.-P. Van-Dorsselaere, J. Couturier, C. Debaudringhien, A. Duprat, P. Dupuy, J.-M. Evrard, G. Nicaise, G. Berthoud, E. Studer, D. Boulaud, B. Chaumont, B. Clement, R. Gonzalez, D. Queniart, J. Peltier, G. Goue, O. Lefevre, S. Marano, J.-D. Gobin, M. Schwarz, J. Repussard, T. Haste, G. Ducros, C. Journeau, D. Magallon, J.-M. Seiler, B. Tourniaire, M. Durin, F. Andreo, K. Atkhen, T. Daguse, A. Dubreuil-Chambardel, F. Kappler, G. Labadie, A. Schumm, R.O. Gauntt, J. Birchley, Nuclear power reactor core melt accidents Current State of Knowledge, EDP Sciences, France, 2015.
- [8] P. Hofmann, Current knowledge on core degradation phenomena, a review, *J. Nucl. Mater.* 270 (1999) 194–211. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00899-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00899-X).
- [9] B.R. Sehgal, Accomplishments and challenges of the severe accident research, *Nucl. Eng. Des.* 210 (2001) 79–94. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(01\)00433-2](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(01)00433-2).
- [10] D. Magallon, A. Mailliat, J.-M. Seiler, K. Atkhen, H. Sjövall, S. Dickinson, J. Jakab, L. Meyer, M. Buerger, K. Trambauer, L. Fickert, B.R. Sehgal, Z. Hozer, J. Bagues, F. Martin-Fuentes, R. Zeyen, A. Annunziato, M. El-Shanawany, S. Guentay, C. Tinkler, B. Turland, L.E.H. Puebla, European expert network for the reduction of uncertainties in severe accident safety issues (EURSAFE), *Nucl. Eng. Des.* 235 (2005) 309–346. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2004.08.042>.
- [11] P. Piluso, B.R. Sehgal, K. Trambauer, B. Adroguer, F. Fichot, C. Muller, L. Meyer, W. Breitung, D. Magallon, C. Journeau, H. Alsmeyer, C. Housiadas, B. Clement, M.L. Ang, B. Chaumont, I. Ivanov, S. Marguet, J.P. Van Dorsselaere, J. Fleurot, P. Giordano, M. Cranga, Sarnet lecture notes on nuclear reactor severe accident phenomenology, CEA Cadarache, 2008. [http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:41021806](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:41021806).

- [12] G. Berthoud, C. Oulmann, M. Valette, CORIUM-WATER INTERACTION STUDIES IN FRANCE, in: Proc. Int. Symp., Begellhouse, Kusadasi, Turkey, 1995. <https://doi.org/10.1615/ICHMT.1995.RadTransfProcHeatMassTransfSevNuclReactAcc.200>.
- [13] P. Hofmann, C. Politis, The kinetics of the uranium dioxide-Zircaloy reactions at high temperatures, *J. Nucl. Mater.* 87 (1979) 375–397. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90575-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90575-0).
- [14] D.R. Olander, The UO<sub>2</sub>-Zircaloy chemical interaction, *J. Nucl. Mater.* 115 (1983) 271–285. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(83\)90318-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(83)90318-5).
- [15] P. Hofmann, D. Kerwin-Peck, UO<sub>2</sub>/Zircaloy-4 chemical interactions from 1000 to 1700°C under isothermal and transient temperature conditions, *J. Nucl. Mater.* 124 (1984) 80–105. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(84\)90013-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(84)90013-8).
- [16] P. Nikolopoulos, P. Hofmann, D. Kerwin-Peck, Determination of the interfacial energy and work of adhesion in the UO<sub>2</sub>/Zircaloy-4 diffusion couple, *J. Nucl. Mater.* 124 (1984) 106–113. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(84\)90014-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(84)90014-X).
- [17] W. Dienst, P. Hofmann, D.K. Kerwin-Peck, Chemical Interactions Between UO<sub>2</sub> and Zircaloy-4 from 1000 to 2000°C, *Nucl. Technol.* 65 (1984) 109–124. <https://doi.org/10.13182/NT84-A33378>.
- [18] H.A. Saller, A.F. Rough, J.M. Fackelmann, A.A. Bauer, J.R. Doig, Phase relations in the uranium-zirconium-oxygen systems involving zirconium and uranium dioxide, 1955.
- [19] C. Politis, Untersuchungen im Dreistoffsystem Uran-Zirkon-Sauerstoff, Karlsruhe, 1975. <https://doi.org/10.5445/IR/270008694>.
- [20] A. Skokan, High temperature phase relations in the U-Zr-O system, Germany, (1984) 1035–1041.
- [21] S. Yamanaka, M. Katsura, M. Miyake, S. Imoto, S. Kawasaki, On the reaction between UO<sub>2</sub> and Zr, *J. Nucl. Mater.* 130 (1985) 524–533. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90339-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90339-3).
- [22] S. Yamanaka, M. Katsura, S. Imoto, M. Miyake, Study of the UZrO ternary system, *Inorganica Chim. Acta.* 140 (1987) 127–131. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)81067-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81067-1).
- [23] C. Guéneau, V. Dauvois, P. Pérodeaud, C. Gonella, O. Dugne, Liquid immiscibility in a (O,U,Zr) model corium, *J. Nucl. Mater.* 254 (1998) 158–174. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00002-6).
- [24] M.T. Farmer, B.W. Spencer, R.W. Aeschlimann, OECD workshop on ex-vessel debris coolability, Karlsruhe-Germany, 1999.
- [25] A. Quaini, C. Guéneau, S. Gossé, N. Dupin, B. Sundman, E. Brackx, R. Domenger, M. Kurata, F. Hodaj, Contribution to the thermodynamic description of the corium – The U-Zr-O system, *J. Nucl. Mater.* 501 (2018) 104–131. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.023>.
- [26] P.-Y. Chevalier, E. Fischer, B. Cheynet, Progress in the thermodynamic modelling of the O-U-Zr ternary system, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* 28 (2004) 15–40. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.03.005>.

- [27] W.A. Lambertson, M.H. Mueller, Uranium Oxide Phase Equilibrium Systems: III,  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ , J. Am. Ceram. Soc. 36 (1953) 365–368. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1953.tb12819.x>.
- [28] P.Y. Chevalier, E. Fischer, Thermodynamic modelling of the O–U–Zr system, J. Nucl. Mater. 257 (1998) 213–255. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00450-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00450-4).
- [29] N.M. Voronov, E.A. Voitekhova, A.S. Danilin, PHASE EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF SYSTEMS  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  AND  $\text{ThO}_2\text{-ZrO}_2$ , U.S.S.R., 1959. <https://www.osti.gov/biblio/4290613-phase-equilibrium-diagrams-systems-uo-sub-zro-sub-tho-sub-zro-sub>.
- [30] G.M. Wolten, Solid Phase Transitions in the  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  System, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 4772–4775. <https://doi.org/10.1021/ja01551a005>.
- [31] P.E. Evans, The System  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ , J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 443–446. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1960.tb13695.x>.
- [32] I. Cohen, B.E. Schäner, A metallographic and X-ray study of the  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  system, J. Nucl. Mater. 9 (1963) 18–52. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(63\)90166-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(63)90166-1).
- [33] L.G. Wisnyi, S.W. Pijanowski, The thermal stability of uranium, Knolls Atomic Power Lab., Schenectady, N.Y., 1957. <https://www.osti.gov/biblio/4342808>.
- [34] K.A. Romberger, C.F. Baes, H.H. Stone, Phase equilibrium studies in the  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  system, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 1619–1630. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80205-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80205-7).
- [35] J.O.A. Paschol, H. Kleykamp, F. Thümmeler, Phase equilibria in the pseudoquaternary  $\text{BaO-UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2$  system, J. Nucl. Mater. 151 (1987) 10–21. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(87\)90050-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90050-X).
- [36] M. Baichi, Contribution à l'étude du corium d'un réacteur nucléaire accidenté : aspects puissance résiduelle et thermodynamique des systèmes U- $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ , These de doctorat, Grenoble INPG, 2001. <https://www.theses.fr/2001INPG0066>.
- [37] K. Une, M. Oguma, Oxygen Potential of  $\text{U}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_{2+x}$  Solid Solutions at 15000oC, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) c179–c180. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10544.x>.
- [38] V. Stolyarova, A. Shilov, M. Shultz, Thermodynamic properties of the  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  system studied by the isothermal mass spectrometric vaporization method, J. Nucl. Mater. 247 (1997) 41–45. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00029-9).
- [39] C. Ronchi, M. Sheindlin, Laser-Pulse Melting of Nuclear Refractory Ceramics, Int. J. Thermophys. 23 (2002) 293–305. <https://doi.org/10.1023/A:1013929816337>.
- [40] D. Manara, M. Sheindlin, W. Heinz, C. Ronchi, New techniques for high-temperature melting measurements in volatile refractory materials via laser surface heating, Rev. Sci. Instrum. 79 (2008) 113901. <https://doi.org/10.1063/1.3005994>.
- [41] S. Mastromarino, A. Seibert, E. Hashem, A. Ciccioli, D. Prieur, A. Scheinost, S. Stohr, P. Lajarge, J. Boshoven, D. Robba, M. Ernstberger, D. Bottomley, D. Manara, Assessment of solid/liquid equilibria in the (U, Zr) $\text{O}_{2+y}$  system, J. Nucl. Mater. 494 (2017) 368–379. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.045>.

- [42] M. Smirnov, A. Mirgorodsky, R. Guinebretière, Phenomenological theory of lattice dynamics and polymorphism of  $ZrO_2$ , *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 104–106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.104106>.
- [43] P. Piluso, G. Trillon, C. Journeau, The  $UO_2$ – $ZrO_2$  system at high temperature ( $T > 2000K$ ): importance of the meta-stable phases under severe accident conditions, *J. Nucl. Mater.* 344 (2005) 259–264. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.052>.
- [44] G. Trillon, *Analyses des phases du corium par diffraction des rayons X*, CEA-R-6045, France, 2004.
- [45] C. Journeau, E. Boccaccio, C. Brayer, G. Cognet, J.-F. Haquet, C. Jégou, P. Piluso, J. Moneris, Ex-vessel corium spreading: Results from the VULCANO spreading tests, *Nucl. Eng. Des.* 223 (2003) 75–102. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(02\)00397-7](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(02)00397-7).
- [46] A. Brown, G.J. McIntyre, C. Gräslund, Analysis of crystalline phases in core bore materials from Three Mile Island Unit 2, *Nucl. Technol.* 87 (1989) 137–145.
- [47] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [48] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, New York, 1995.
- [49] D.-J. Kim, Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-Structure  $MO_2$  Oxide [ $M = Hf^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}$ ] Solid Solutions, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1415–1421. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb07663.x>.
- [50] S.K. Sali, N.K. Kulkarni, K. Krishnan, S.N. Achary, A.K. Tyagi, Oxidation/reduction studies on  $Zr_yU_{1-y}O_{2+x}$  and delineation of a new orthorhombic phase in U–Zr–O system, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1859–1866. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.03.039>.
- [51] V. Tyrpekl, Effet matériaux lors de l'interaction corium-eau : analyse structurale des débris d'une explosion vapeur et mécanismes de solidification, Thèse de doctorat, Strasbourg, 2012. <http://www.theses.fr/2012STRAE007>.
- [52] V. Tyrpekl, P. Piluso, Analysis of material effect in molten fuel–coolant interaction, comparison of thermodynamic calculations and experimental observations, *Ann. Nucl. Energy.* 46 (2012) 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2012.03.035>.
- [53] V. Tyrpekl, P. Piluso, S. Bakardjieva, D. Nižňanský, J.-L. Rehspringer, P. Bezdička, O. Dugne, Prototypic corium oxidation and hydrogen release during the Fuel–Coolant Interaction, *Ann. Nucl. Energy.* 75 (2015) 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2014.08.013>.
- [54] N.K. Kulkarni, K. Krishnan, U.M. Kasar, S.K. Rakshit, S.K. Sali, S.K. Aggarwal, Thermal studies on fluorite type  $Zr_yU_{1-y}O_2$  solid solutions, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.10.015>.
- [55] S.J. Board, C.L. Farmer, D.H. Poole, Fragmentation in thermal explosions, *Int. J. Heat Mass Transf.* 17 (1974) 331–339. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(74\)90094-5](https://doi.org/10.1016/0017-9310(74)90094-5).
- [56] S.J. Board, R.E. Hall, *Sodium-Fuel Interact, Fast Reactor*, Tokyo, (1975) 249–293.
- [57] S.J. Board, R.W. Hall, *Recent Advances in Understanding Large Scale Vapour Explosions*, Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA), 1976.

- [58] M. Bürger, S.H. Cho, E. v. Berg, A. Schatz, Breakup of melt jets as pre-condition for premixing: Modeling and experimental verification, *Nucl. Eng. Des.* 155 (1995) 215–251. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(94\)00875-Y](https://doi.org/10.1016/0029-5493(94)00875-Y).
- [59] R. Meignen, Modélisation de la fragmentation d'un jet liquide à très haute température dans un liquide froid volatil, These de doctorat, Grenoble INPG, 1995. <http://www.theses.fr/1995INPG0181>.
- [60] S. Angelini, T.G. Theofanous, W.W. Yuen, The mixing of particle clouds plunging into water, *Nucl. Eng. Des.* 177 (1997) 285–301. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(97\)00200-8](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(97)00200-8).
- [61] L. Meyer, QUEOS, an experimental investigation of the premixing phase with hot spheres, *Nucl. Eng. Des.* 189 (1999) 191–204. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(98\)00266-0](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(98)00266-0).
- [62] S. Angelini, T.G. Theofanous, W.W. Yuen, On the regimes of premixing, *Nucl. Eng. Des.* 189 (1999) 139–161. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(99\)00031-X](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(99)00031-X).
- [63] G. Berthoud, Vapor explosions, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 32 (2000) 573–611. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.32.1.573>.
- [64] J. Eggers, E. Villermaux, Physics of liquid jets, *Rep. Prog. Phys.* 71 (2008) 036601. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/71/3/036601>.
- [65] M.L. Corradini, B.J. Kim, M.D. Oh, Vapor explosions in light water reactors: A review of theory and modeling, *Prog. Nucl. Energy.* 22 (1988) 1–117. [https://doi.org/10.1016/0149-1970\(88\)90004-2](https://doi.org/10.1016/0149-1970(88)90004-2).
- [66] D. Magallon, Status and prospects of resolution of the vapour explosion issue in light water reactors, *Nucl. Eng. Technol.* 41 (2009) 603–616. <https://doi.org/10.5516/NET.2009.41.5.603>.
- [67] I. Huhtiniemi, D. Magallon, H. Hohmann, Results of recent KROTOS FCI tests: alumina versus corium melts, *Nucl. Eng. Des.* 189 (1999) 379–389. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(98\)00269-6](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(98)00269-6).
- [68] J.H. Song, S.B. Kim, H.D. Kim, On some salient unresolved issues in severe accidents for advanced light water reactors, *Nucl. Eng. Des.* 235 (2005) 2055–2069. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2005.05.018>.
- [69] R. Meignen, B. Raverdy, M. Buck, G. Pohlner, P. Kudinov, W. Ma, C. Brayer, P. Piluso, S.-W. Hong, M. Leskovar, M. Uršič, G. Albrecht, I. Lindholm, I. Ivanov, Status of steam explosion understanding and modelling, *Ann. Nucl. Energy.* 74 (2014) 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2014.07.008>.
- [70] I.A.B. Zeldovich, A.S. Kompaneets, Theory of detonation, Academic Press, New York, 1960.
- [71] R.H. Chen, M.L. Corradini, Fuel-coolant interaction analysis for corium molten materials: International Meeting on Severe Accident Assessment and Management 2012: Lessons Learned from Fukushima Dai-ichi, *Int. Meet. Sev. Accid. Assess. Manag. 2012 Lessons Learn. Fukushima Dai-Ichi.* (2012) 121–129.
- [72] R. Sun, L. Wu, W. Ding, R. Chen, W. Tian, S. Qiu, G.H. Su, From melt jet break-up to debris bed formation: A review of melt evolution model during fuel-coolant interaction, *Ann. Nucl. Energy.* 165 (2022) 108642. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108642>.

[73] G. Berthoud, L'interaction CORIUM-EAU : synthèse et analyse des résultats expérimentaux, 1987.

[74] P. Piluso, S.W. Hong, OECD SERENA: A Fuel Coolant Interaction Program (FCI) Devoted to Reactor Case, Proc Implement. Sev. Accid. Manag. Meas. ISAMM 2009 Vilingen Switz. (2009).

[75] S.W. Hong, P. Piluso, M. Leskovaar, Status of the OECD-SERENA project for the resolution of ex-vessel steam explosion risks, J Energy Power Eng. 7 (2013) 423–431.

## Chapitre II. Méthodologie de caractérisation

---

Le processus de refroidissement et de solidification lors de l'interaction corium-eau est reproduit à partir de l'installation expérimentale KROTOS de la plate-forme PLINIUS /accidents graves du CEA-Cadarache. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, une solidification est dite rapide lorsqu'elle se produit pendant une durée de l'ordre de quelques secondes, elle est dite très rapide si cette durée est de quelques millisecondes et elle induit alors une explosion et la formation de poudres très fines. Enfin, lorsque le refroidissement se passe dans le creuset, on parle de refroidissement lent. La structure et la microstructure du matériau sont très significativement différentes selon que l'on a affaire à l'un ou à l'autre de ces trois processus. Dans les deux premiers cas, le refroidissement et la solidification du corium liquide se produit très loin de l'équilibre thermodynamique. La quantification et la connaissance de la composition chimique des phases formées sont des paramètres clés pour la compréhension de la formation de corium. C'est, en particulier, grâce à la diffraction des rayons X que ces informations peuvent être obtenues. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les raies de diffraction des rayons X mesurées sur les échantillons de corium sont très fortement élargies et asymétriques et les échantillons peuvent éventuellement contenir plusieurs phases. L'analyse quantitative de tels profils de raies nécessite une très bonne connaissance de l'influence du diffractomètre sur le profil de ces raies. De plus, cette fonction d'appareil doit être la plus étroite possible. C'est ce pourquoi nous avons mené l'analyse du profil des raies de diffraction sur des diagrammes enregistrés sur le diffractomètre haute résolution implanté sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE). Le corium se forme à très haute température dans diverses conditions de potentiel d'oxygène [1]. L'étude de la stœchiométrie en oxygène a quant à elle été menée par diffraction des neutrons sur le diffractomètre à haute résolution D2B à l'institut Laue-Langevin (ILL). Enfin, des mesures complémentaires ont été réalisées par microdiffraction de Laue sur la ligne BM32 à l'ESRF Grenoble afin d'étudier la présence de déformations locales internes aux cristaux.

Parallèlement à ces mesures de diffraction des rayons X ou des neutrons, nous avons étudié la microstructure de nos échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) associé à des cartographies par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Nous avons ainsi montré que les microstructures obtenues lors des différents processus de refroidissement sont constituées de cristaux dont la taille se situe dans tous les cas dans la gamme micrométrique. Ce point est important car il démontre que l'élargissement des raies de diffraction des rayons X ne peut pas être imputé à la taille des cristaux diffractants. En accord avec des travaux antérieurs [2–6], nous avons interprété l'élargissement des pics comme étant dû aux fluctuations de composition dans la solution solide cubique  $U_{1-x}Zr_xO_{2+y}$  qui cristallise dans le groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ . La forme des raies de diffraction est une conséquence directe des fluctuations de composition qui correspondent à une distribution du paramètre de maille. En conséquence, la quantification de ces fluctuations de compositions a été faite grâce à la méthode de décomposition de diagramme de diffraction initialement introduite par Houska [7–11] et en utilisant l'affinement de Rietveld [12–15] implanté dans le logiciel MAUD [16]. Nous avons ainsi déterminé, par cette méthode pour chaque échantillon une distribution de composition cationique U/Zr où nous avons considéré que la solution solide était stœchiométrique en oxygène. Ensuite, une troisième campagne de mesures a été menée sur la ligne MARS afin de déterminer les relations entre les variations de la composition au sein

de la solution solide et la vitesse de refroidissement et leurs effets sur la distribution de composition cationique.

Une des sources potentielles d'élargissement des raies de diffraction, est la présence de microdéformations dans le réseau cristallin qui entraîne une variation locale des distances interréticulaires  $d_{hkl}$ . Ces variations sont des déformations cristallines non uniformes. Elles peuvent avoir de nombreuses origines mais l'une d'elles peut être des fluctuations locales de composition [17,18]. En accord avec des études antérieures [19,20] menées sur des cristaux d'oxyde d'uranium, nous avons évalué ces déformations locales au sein des cristaux de corium à l'aide de mesures de microdiffraction de Laue.

Finalement, la mise en relation des résultats obtenus à l'aide de ces différentes approches expérimentales de diffraction (rayons X haute résolution, EBSD, microdiffraction Laue, neutrons) nous a permis, d'établir une corrélation claire entre le processus de refroidissement du corium et les fluctuations de compositions locales au sein des solutions solides d'oxyde mixte d'uranium-zirconium présentes dans le matériau corium.

Nous décrivons donc dans ce chapitre les considérations théoriques et les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail de thèse pour étudier des matériaux massifs ou pulvérulents selon le type de mesures réalisées.

Le présent chapitre est composé de trois parties :

- La première partie est dédiée à la présentation de la théorie cinématique de la diffraction des rayons X (DRX), nous y rassemblons les données essentielles à la bonne compréhension du principe de la diffusion et de diffraction.
- La deuxième partie porte sur l'analyse structurale par diffraction. Dans un premier temps, nous présentons les méthodes de diffraction de rayons X que nous avons utilisées en laboratoire, ainsi qu'au synchrotron SOLEIL. Puis nous aborderons la diffraction des neutrons sur la ligne D2B à l'ILL. Ensuite, nous décrivons l'exploitation des diagrammes de DRX au travers d'une approche qui combine la modélisation globale des diagrammes selon l'approche de Rietveld et la décomposition des diagrammes de diffraction en un ensemble de contribution additionnées les unes aux autres.
- Nous nous intéressons ensuite dans la troisième partie à l'analyse microstructurale par microdiffraction de Laue et diffraction des électrons rétrodiffusés. Le principe de ces méthodes, l'instrumentation et l'exploitation des résultats seront discutés.

## **II.1. Interaction rayonnement matière**

### **II.1.1. Nature des rayonnements**

D'une manière générale, l'étude de la structure et la microstructure des matériaux est largement basée sur l'interaction entre des rayonnements de différentes natures et la matière condensée. Ces rayonnements peuvent être électromagnétiques ou neutronique. D'après Maurice et Louis de Broglie [21], on peut associer une onde à toute particule en mouvement qu'elle soit un photon, un électron ou un neutron. La longueur d'onde de cette onde est donnée par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mV} \quad (\text{II-1})$$

avec :

$\lambda$  : longueur d'onde

$h$  : constante de Planck

$p$  : la quantité de mouvement

$m$  : masse de particule au repos

$V$  : vitesse de particule

Ce qui est important, c'est l'énergie portée par l'onde considérée et c'est en cela que la situation diffère fortement entre les rayons X, les électrons et les neutrons. La longueur d'onde ( $\lambda$  mesurée en angström « Å ») est une caractéristique essentielle du rayonnement considéré. Elle a une influence majeure sur l'interaction de l'onde concernée avec la matière. Il existe plusieurs façons d'exprimer  $\lambda$  en fonction de l'énergie selon le type de particule considérée :

- Rayonnement électromagnétique :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \rightarrow \lambda (\text{Å}) = \frac{hc}{E} \approx \frac{12400}{E (eV)} \quad (\text{II-2})$$

avec :

$c = 299792458 \text{ m.s}^{-1}$  ( $\approx 3.10^8$ )

$h = 4,13356692.10^{-15} \text{ eV.s}$

- Rayonnement électronique :

$$\lambda (\text{Å}) = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 V} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_c}} \approx \frac{12,264}{\sqrt{E_c (eV)}} \quad (\text{II-3})$$

avec :

$m_0$  : la masse de l'électron  $\approx 9,1093897.10^{-31} \text{ Kg}$

$p$  : la quantité de mouvement électronique

$V$  : la vitesse de l'électron

$E_c$  : énergie cinétique de l'électron

- Rayonnement neutronique :

L'énergie cinétique moyenne des neutrons utilisés pour la diffraction est :

$$E_c = \frac{1}{2} m_n V^2 = \frac{3}{2} k.T \quad (\text{II-4})$$

avec :

$m_n$  : la masse du neutron =  $1,6749286.10^{-27}$

$k$  : la constante de Boltzmann =  $8,617385.10^{-5}$

$T$  : la température absolue

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_n v} = \frac{h}{\sqrt{2m_n E_c}} = \frac{h}{\sqrt{3m_n kT}} = \frac{0,286}{\sqrt{E_c(\text{eV})}} = \frac{25,16}{\sqrt{T(\text{K})}} \quad (\text{II-5})$$

### II.1.2. Production d'onde électromagnétique

Les rayons X correspondent à des longueurs d'onde qui se situent dans la plage de 0,1 Å (limite des rayons  $\gamma$ ) à 100 Å (limite de l'U.V. lointain). L'énergie correspond à la gamme 0,1 - 100 keV. La production des rayons X peut être obtenue de deux manières : l'accélération ou la décélération d'une particule chargée ou l'émission associée à des transitions électroniques dans les couches atomiques internes. Il existe deux types de sources associées à ces deux procédés de production de rayons X. Les sources de rayonnement synchrotron associé au phénomène d'accélération de particules chargées [22]. A l'inverse, la production de rayons X par toutes les sources traditionnelles (tube à rayons X de laboratoire), se fait par le bombardement d'une cible métallique par des électrons, donc d'une part au travers de l'émission associée à des transitions électroniques et d'autre part suite à la décélération très brutale des électrons. Les principes d'émission utilisés pour ces deux types de sources sont présentés ci-dessous de façon détaillée.

### II.1.3. Transition électronique dans les couches internes atomiques

Tout atome de numéro atomique  $Z$  est constitué par un noyau de charge positive ( $+Ze$ ) formé par  $Z$  protons chargés positivement ( $e^+$ ) et un certain nombre de neutrons neutres, et par un nuage électronique formé de  $Z$  électrons de charge négative ( $e^-$ ) répartis sur des orbitales, ces orbitales étant caractérisées par plusieurs nombres quantiques  $n, l, m, s$  et  $j$  qui définissent l'état d'un électron.

- $n$  définit les couches électroniques (K, L, M, N, ...), tel que  $n = 1, 2, 3, \dots$
- $l$  définit les sous-couches (s, p, d, f, ...) et est lié au moment angulaire de l'électron, tel que  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$
- $m$  est lié au moment magnétique de l'électron dans un champ magnétique, tel que  $-l \leq m \leq +l$
- $s$  est lié au moment angulaire propre « spin » de l'électron, tel que  $s = \pm \frac{1}{2}$
- $j$  correspond au moment angulaire total, tel que  $j = l + s$

Les niveaux d'énergie d'un état sont caractérisés par les trois nombres quantiques  $n, l$  et  $j$  qui sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II. 1 : niveaux d'énergie possibles des couches atomiques K, L et M.

Couche	N	Sous-couche	L	j	Niveaux d'énergie
K (2e <sup>-</sup> )	1	s	0	1/2	K
					L <sub>1</sub>
L (8e <sup>-</sup> )	2	p	1	1/2	L <sub>2</sub>
					L <sub>3</sub>
					M <sub>1</sub>
M (18e <sup>-</sup> )	3	d	2	1/2	M <sub>2</sub>
					M <sub>3</sub>
					M <sub>4</sub>
					M <sub>5</sub>

Une partie de l'énergie des rayons X ou des électrons incidents peut servir à augmenter l'énergie potentielle de l'atome de la matière irradiée. L'atome passe alors de l'état fondamental à l'état excité. Pour éjecter un électron à l'extérieur de l'atome (ionisation), il faut fournir l'énergie caractéristique du niveau sur lequel se trouve l'électron. Plus l'atome est lourd et plus l'électron est proche du noyau, plus l'énergie nécessaire sera grande. Dans le cas où la matière est irradiée par un rayonnement électromagnétique X, l'électron éjecté est appelé photoélectron (cas utilisé notamment pour réaliser des expériences de spectroscopie d'émission), tandis que pour un rayonnement électronique l'électron éjecté est appelé électron secondaire (cas utilisé notamment pour la formation des images dans un microscope électronique §II.3.2). L'atome à l'état excité (instable, durée de vie  $10^{-16}$  s), tend à revenir à l'état fondamental par des transitions électroniques. Un électron passe d'un niveau énergétique externe  $W_{i+1}$  vers un niveau interne  $W_i$  en libérant une quantité d'énergie  $\Delta W = W_i - W_{i+1}$  sous forme de rayonnement X.

Les transitions électroniques respectent les règles de sélection énoncées par la mécanique quantique. Ces transitions sont les seules qui peuvent avoir lieu et elles font varier les nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $j$  tel que  $\Delta n \geq 1$ ;  $\Delta l = \pm 1$ ;  $\Delta j = 0$  ou  $\pm 1$ . La Figure II. 1 illustre les différentes transitions et raies des séries K et L dans un atome de cuivre.

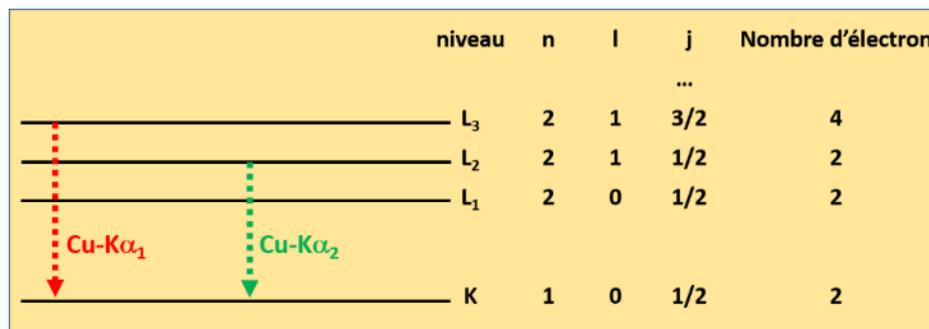


Figure II. 1 : transitions des séries K dans un atome de cuivre

Les deux raies (doublet de spin)  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  correspondant à la transition de niveau  $L_3 \rightarrow K$  et  $L_2 \rightarrow K$  respectivement, sont les raies les plus intenses. Ce sont celles qui sont le plus souvent utilisées comme sources de rayons X pour la réalisation d'expériences de diffraction des rayons X. En revanche, la raie  $K_{\beta}$  a une longueur d'onde plus courte d'environ 10% et une intensité de l'ordre de  $1/7$  de celle de  $K_{\alpha}$ . L'intensité d'une raie émise dépend de la probabilité d'émission d'un rayonnement électromagnétique par rapport à la probabilité d'émission d'un électron, de la probabilité relative des différentes transitions possibles et des effets d'absorption du rayonnement dans la masse de matière irradiée. Le Tableau II. 2 indique les caractéristiques du doublet  $K_{\alpha 1-2}$  et de la raie d'émission  $K_{\beta}$  de désexcitation du cuivre.

Tableau II. 2 : caractéristiques des raies  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  et  $K_{\beta}$  d'émission du cuivre

Matériau	Z	Raies	Longueur d'onde (Å)	Energie de d'excitation	Intensités relatives
Cuivre	29	$K_{\alpha 1}$	1,540598	8980 (eV)	100
		$K_{\alpha 2}$	1,54439		50
		$K_{\beta}$	1,39222		15

Le rayonnement issu d'un tube à rayons X est composé principalement d'un doublet de radiations  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ . Dans l'exploitation des diagrammes de diffraction des rayons X, la contribution de la radiation  $K_{\alpha 2}$  est gênante car les raies associées viennent se superposer partiellement à celles dues à la radiation  $K_{\alpha 1}$ , perturbant ainsi l'exploitation rigoureuse du signal. Plusieurs approches permettent de traiter cette difficulté. La plus efficace est de supprimer physiquement la contribution  $K_{\alpha 2}$  en utilisant un monochromateur. Les autres approches consistent à éliminer cette contribution lors du traitement des données, par exemple en fixant le rapport d'intensité entre les raies dues à cette contribution et celles dues à l'émission  $K_{\alpha 1}$ . Il est généralement admis que ce rapport R vaut  $R_{\alpha 2/\alpha 1} \approx 0,514$ .

#### II.1.4. Diffusion atomique d'onde électromagnétique

Toute matière irradiée par un rayonnement X émet un rayonnement secondaire appelé rayonnement diffusé. Dans le cas de diffusion sans changement de longueur d'onde, tous les atomes sont considérés comme des sources cohérentes émettant des rayonnements de même longueur d'onde. Dans un cristal, les distances interatomiques et la longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur, des phénomènes d'interférence peuvent être observés. La diffraction des rayons X est l'interférence d'ondes produites par diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons. Les faisceaux diffractés par un cristal se propagent dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Par la mesure des angles et des intensités diffractées, il est possible d'obtenir notamment les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille.

#### II.1.5. Diffusion cohérente par des électrons libres (formule de Thomson)

Considérons un électron libre dans une position O, irradié par un faisceau de rayons X parallèles et d'intensité  $I_0$ . Ce faisceau est considéré comme une onde plane polarisée qui se propage suivant  $\overrightarrow{OY}$  (Figure II. 2). L'électron, soumis au champ électrique  $\overrightarrow{E_0}$  porté par l'onde incidente, vibre sur sa position de référence et émet une radiation électromagnétique.

L'accélération de l'électron est donnée par  $\vec{\gamma} = \frac{\overrightarrow{E_0}e}{m}$ .

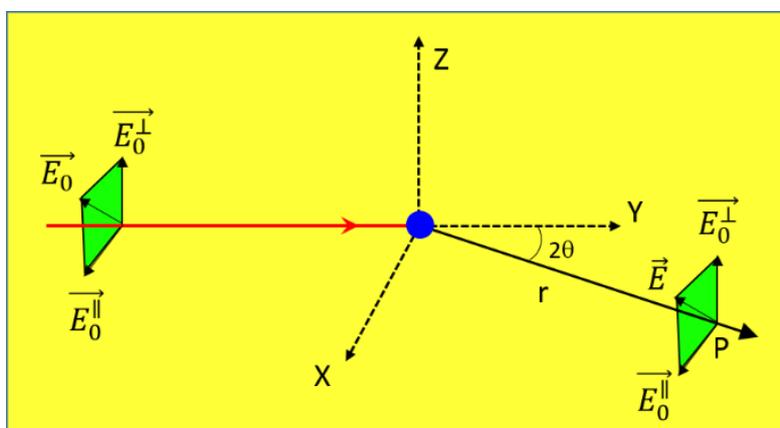


Figure II. 2 : diffusion cohérente par un électron libre

Le vecteur de champ électrique de l'onde diffusée en un point P de l'espace est :

$$\vec{E} = \vec{\gamma} \cdot \frac{mr_e}{e} \cdot \frac{\sin \varphi}{r} \quad (\text{II-6})$$

avec :

$e$  : charge d'électron

$m$  : masse de l'électron

$r_e$  : rayon électrocinétique de l'électron

$\varphi$  : angle entre  $\vec{OP}$  et  $\vec{\gamma}$

$r$  : distance entre O et P

L'onde résultante en P est une onde électromagnétique de même fréquence que l'onde incidente, son amplitude est donnée par :

$$E = E_0 r_e \frac{\sin \varphi}{r} \quad (\text{II-7})$$

Chaque vecteur champ électrique peut être décomposé en deux vecteurs indépendants. L'amplitude de la composante perpendiculaire  $E^\perp$  s'écrit :

$$E^\perp = E_0 \frac{r_e}{r} \quad (\text{II-8})$$

L'intensité d'un faisceau de rayons X incident  $I_0$  est le flux d'énergie transporté par seconde à travers une section de  $1 \text{ cm}^2$ . Au point P, le rapport des intensités des ondes incidentes et diffusées est égal au rapport du carré des amplitudes des champs électriques, on écrit donc :

$$I^\perp = I_0 \frac{r_e^2}{r^2} \quad (\text{II-9})$$

L'angle solide sous lequel on voit la surface unitaire placée en P est  $1/r^2$ , et l'énergie de rayonnement diffusée dans la direction OP rapportée à l'unité d'angle solide est  $I_\perp = I_0 r_e^2$ . Pour la direction OX :

$$I^\parallel = I_0 r_e^2 \cos^2 2\theta \quad (\text{II-10})$$

Chaque faisceau incident quelconque sera diffusé selon les directions OX et OZ avec les proportions  $i$  et  $(1-i)$ , afin d'avoir une intensité totale diffusée en P de forme :

$$I = I_0 r_e^2 [i + (1-i) \cos^2 2\theta] \quad (\text{II-11})$$

Dans le cas d'un faisceau non polarisée ( $i=0,5$ ), l'intensité  $I_e$  qui est l'énergie diffusée par unité d'angle solide s'écrira donc :

$$I_e = I_0 r_e^2 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{II-12})$$

Cette équation est la formule de Thomson [23], qui joue un rôle fondamental en radiocristallographie.

## II.2. Analyse structurale par la diffraction des rayons X et des neutrons

### II.2.1. Diffraction des rayons X

L'état cristallin est caractérisé par la répartition périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles entre eux et équidistants. Les distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) entre deux plans consécutifs appartenant à une même famille de plans sont caractéristiques du cristal, et varient en fonction de la composition, de la température, de la pression, et peuvent être déterminées grâce à la diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X permet de caractériser des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs ou sous forme de poudre. Le signal détecté au cours d'une expérience de diffraction est représenté dans un diagramme dans lequel est tracée l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction ou de la norme du vecteur de diffusion. La relation liant les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques, au sein d'une même famille de plans, est la loi de Bragg. Elle a été démontrée, par W.L. Bragg en novembre 1912 [24].

#### II.2.1.1. Loi de Bragg

La Loi de Bragg [24], est une relation entre la distance ( $d_{hkl}$ ) entre les plans d'une même famille de plans ( $hkl$ ) au sein d'un cristal, l'angle entre ces plans, la direction d'un faisceau incident de rayons X et la longueur d'onde de ces rayons X. Si toutes ces ondes diffusées sont en phase en un même point de l'espace, elles interfèrent et donnent lieu à une onde diffractée de forte intensité.

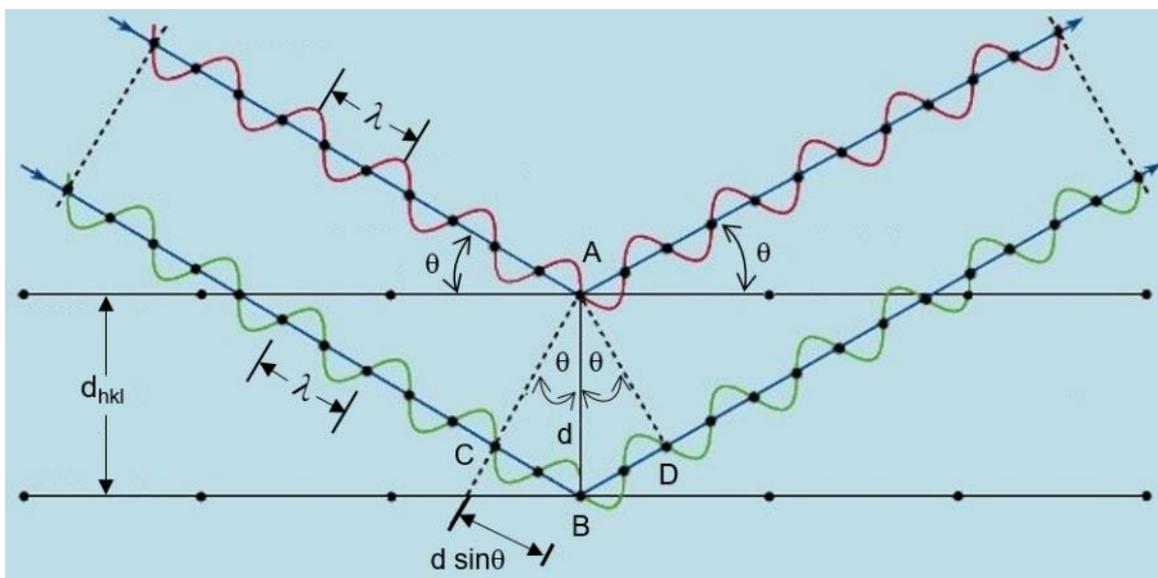


Figure II. 3 : démonstration de la loi de Bragg. Interférence des ondes diffusées par des atomes au sein d'un cristal [24,25].

La Figure II. 3 montre deux ondes en phase l'une avec l'autre. Les deux points A et B représentent deux atomes d'un cristal avec une distance interréticulaire  $d_{hkl}$  entre ses plans atomiques. L'angle de diffraction est égal à l'angle d'incidence  $\theta$ . La condition pour que les deux ondes diffusées soit en phase est que la longueur du trajet  $CBD$  soit égale à un nombre entier  $n$  fois la longueur d'onde  $\lambda$ .  $CB$  et  $BD$  sont égaux entre eux et égaux à  $d \sin \theta$ , donc :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II-13})$$

Cette relation (loi de Bragg) montre comment, à partir de la mesure des angles de diffraction, on peut déterminer les distances interréticulaires caractéristiques d'un cristal donné. Pour qu'il puisse y avoir diffraction d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  donnée, il faut que la loi de Bragg puisse être vérifiée et il faut donc que :

$$\frac{n\lambda}{2d} \leq 1 \Rightarrow d \geq \frac{\lambda}{2} \quad (\text{II-14})$$

Pour une longueur d'onde donnée, les distances inter réticulaires qui peuvent être mesurées sont supérieures à la moitié de cette longueur d'onde.

### II.2.1.2. Intensité diffractée

Définissons d'abord le facteur de diffusion atomique «  $f_n$  » qui est l'amplitude de l'onde diffusée par un atome  $n$ .  $f_n$  est un nombre complexe avec une partie imaginaire qui correspond à la différence de phase entre l'onde incidente et l'onde diffusée.

Le facteur de structure «  $F$  » est l'amplitude de l'onde diffractée par la maille élémentaire du cristal. Il est égal à la somme des amplitudes diffusées par tous les atomes situés dans la maille cristalline :

$$F = \sum_1^N f_n e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_n} \quad (\text{II-15})$$

avec :

$N$  est le nombre total d'atomes dans la maille élémentaire

$f_n$  est le facteur de diffusion atomique du nième atome

$\vec{r}_n$  est le vecteur position du nième atome dans la maille cristalline

$\vec{q}$  est le vecteur de diffraction

D'une manière générale, l'intensité est le flux d'énergie qui traverse en une seconde une surface unitaire. Expérimentalement l'intensité intégrée correspond à l'aire de la raie après soustraction du fond continu. En diffraction des rayons X, dans l'approche cinématique, cette intensité est donnée par l'équation suivante :

$$I_{(hkl)} = \left( \frac{I_0 \lambda^3}{64\pi R} \right) \frac{1}{\mu} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right) \frac{m_{hkl}}{V_c^2} L_p |F_{hkl}|^2 \quad (\text{II-16})$$

$F_{hkl}$  : facteur de structure pour la réflexion  $(hkl)$        $L_p$  : facteur de Lorentz-Polarisation

$m_{hkl}$  : multiplicité de la réflexion  $(hkl)$

Termes constants :

$I_0$  : intensité de faisceau incident

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé

$e$  : charge d'un électron

$\mu$  : coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon

$V_c$  : volume de la maille élémentaire

$R$  : distance échantillon-détecteur

$m_e$  : masse d'un électron

$c$  : célérité de la lumière

### II.2.1.3. Diffraction par un échantillon polycristallin

Si nous considérons un échantillon polycristallin irradié par un faisceau monochromatique de rayons X, et que l'on suppose *a priori* que les cristaux qui le composent sont nombreux et d'orientation aléatoire, il existe toujours parmi ces cristaux un certain nombre d'entre eux qui pour une famille de plans donnée présentent une incidence par rapport au faisceau de rayons X compatible avec la relation de Bragg, et donc diffractent. Le lieu des rayons diffractés est un cône, d'axe colinéaire au vecteur  $\vec{K}_0$  et de demi-angle au sommet  $2\theta_{hkl}$ . On obtient donc, si l'on considère la diffraction par plusieurs familles de plans, un ensemble de cônes de diffraction ayant leur sommet commun (Figure II. 4).

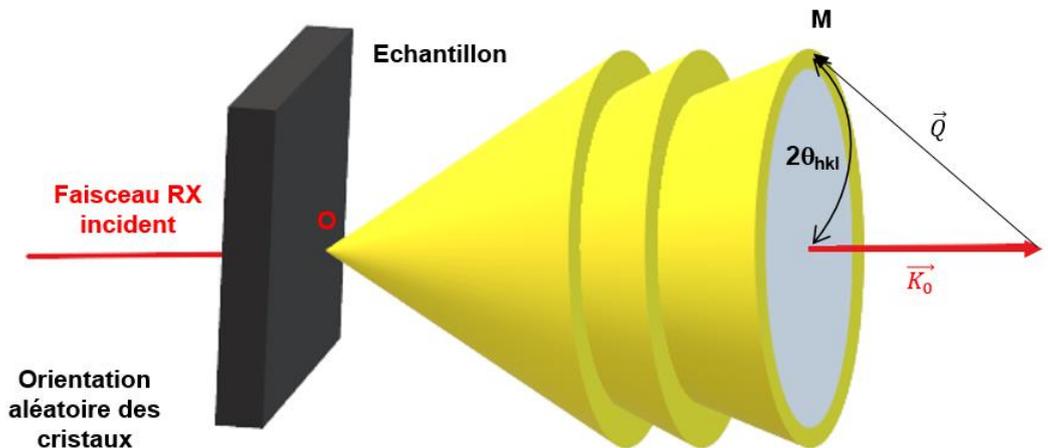


Figure II. 4 : cônes de diffraction d'un échantillon polycristallin contenant des cristaux orientés aléatoirement et irradiés par un faisceau monochromatique.

Compte tenu de l'orientation aléatoire des cristaux, l'interprétation à l'aide de la construction d'Ewald est la suivante : le lieu géométrique du nœud du réseau réciproque à l'extrémité  $M$  du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  est la sphère  $(I, IM)$ . L'intersection de cette sphère avec la sphère d'Ewald est un cercle. Les rayons diffractés sont les génératrices des surfaces coniques de sommet  $O$  qui s'appuient sur ces différents cercles d'intersection.

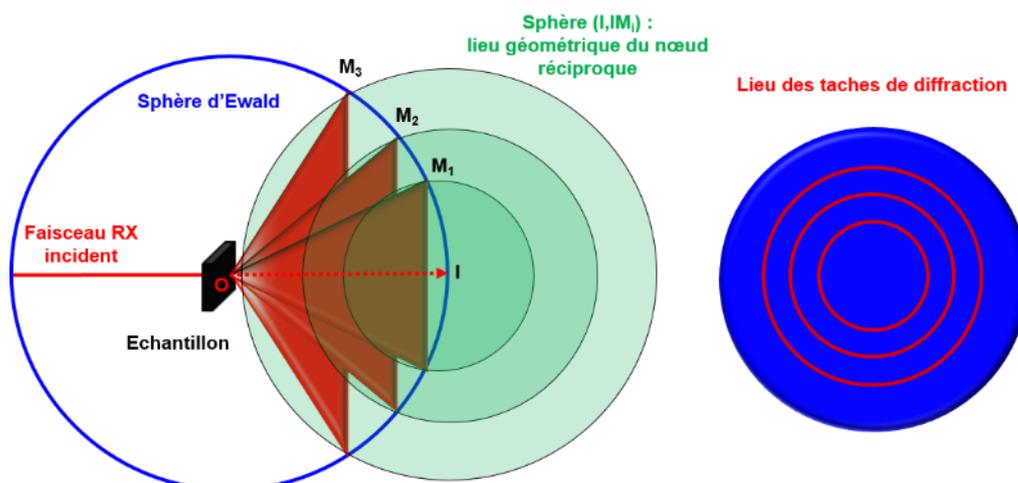


Figure II. 5 : interprétation à l'aide de la construction d'Ewald des cônes de diffraction.

Deux phénomènes contribuent à réduire les intensités diffractées mesurées. D'une part, l'absorption partielle du faisceau incident et celle des faisceaux diffractés et d'autre part l'agitation thermique des atomes sur les sites atomiques au sein du cristal qui est d'autant plus importante que la température est élevée.

#### II.2.1.4. Instrumentation de laboratoire en diffraction des rayons X

##### II.2.1.4.1. Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano pour l'étude d'échantillons polycristallins

Il existe plusieurs types de diffractomètres pour l'étude d'échantillons polycristallins. Chacun est utilisé selon ses propres domaines d'application. Les différences essentielles entre les diffractomètres sont les positions relatives de la source, du porte-échantillon et du détecteur. Une des conséquences du choix de telle ou telle configuration géométrique est la résolution angulaire de l'appareil concerné.

Cette partie est dédiée à la présentation des différents éléments d'un diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano (Figure II. 6) tel que celui utilisé au laboratoire LMAT.

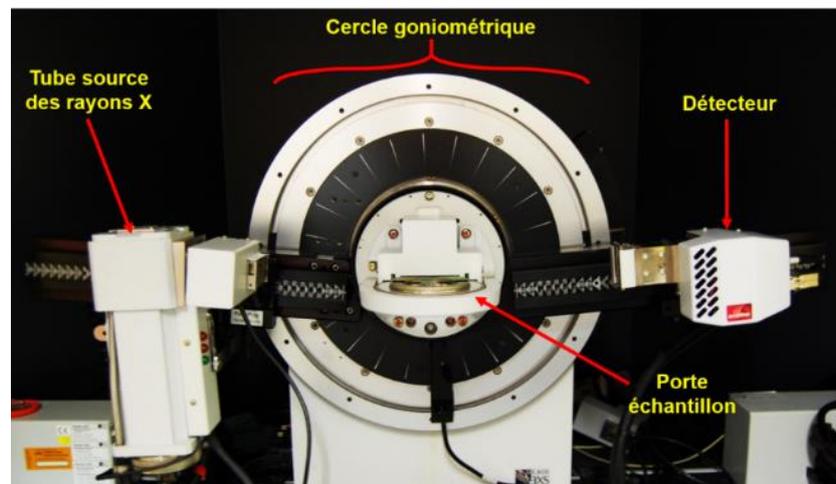


Figure II. 6 : diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano utilisé au laboratoire LMAT

##### II.2.1.4.1.1. Source de rayons X

La source de rayons X utilisée dans ce montage est un tube de Coolidge [26]. La cathode est constituée d'un filament de tungstène chauffé par effet Joule. Ce filament émet, selon l'effet Edison, des électrons qui sont accélérés par un champ électrique et viennent bombarder l'anticathode de cuivre, où ils perdent une partie de leur énergie sous forme de rayonnement (rayonnement de freinage). Ces rayons X émis n'ont pas de longueur d'onde spécifique, le spectre d'émission est continu et d'autant plus intense que la tension d'accélération des électrons est élevée.

Les rayonnements induits lors du bombardement, sont dus au retour à l'état énergétique stable des atomes de cible. Ces atomes sont à l'état excité du fait de la transmission d'une partie de l'énergie des électrons émis. Ces rayonnements comportent donc plusieurs longueurs d'onde, mais le spectre d'émission est discontinu. Seulement 2% de l'énergie fournie est transmise aux rayons X, le reste est consommé par effet Joule et chauffe l'anticathode, d'où la présence

d'un refroidisseur par circulation d'eau. Le principe d'un tube de Coolidge est présenté Figure II. 7.

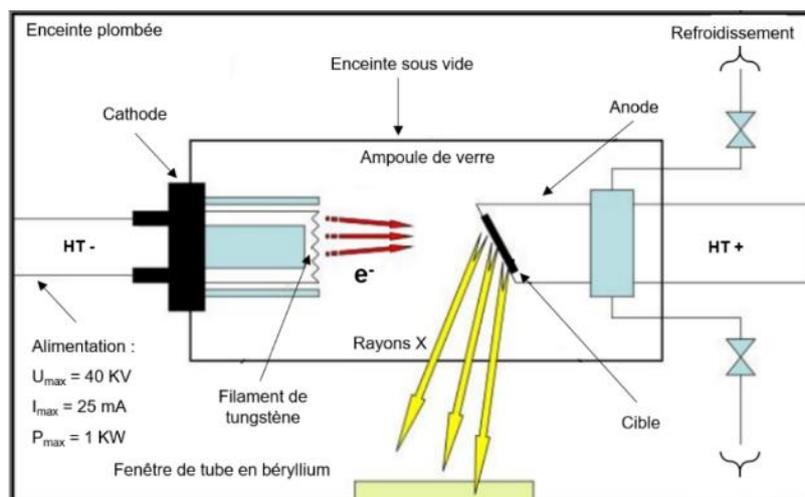


Figure II. 7 : schéma de principe d'un tube de Coolidge [26]

Afin de pouvoir caractériser le matériau à étudier, il est important d'avoir un faisceau monochromatique qui permette d'associer à chacune des familles de plans cristallins un et un seul pic de diffraction. Entre les trois raies de cuivre le choix se porte naturellement sur la raie la plus intense qui est  $K_{\alpha 1}$ . Les faisceaux de rayons X issus d'un tube étant polychromatiques, il est nécessaire d'utiliser une méthode permettant de sélectionner la longueur d'onde choisie. Au laboratoire nous ne disposons pas d'un monochromateur, nous utilisons donc un filtre constitué d'une mince lame de nickel qui absorbe toutes les radiations émises avec des longueurs d'onde inférieures à celles que l'on veut sélectionner. Cette méthode ne permet toutefois pas d'enlever la contribution de la raie  $K_{\alpha 2}$  qui devra donc être prise en compte lors du traitement des diagrammes de diffraction.

#### II.2.1.4.1.2. Détecteurs solides à semi-conducteur

La détection des rayons diffractés peut se faire en utilisant plusieurs types de détecteurs, le plus souvent ce sont des détecteurs solides. Dans cette partie, nous parlerons du détecteur solide linéaire type « LynxEye » chez Bruker, utilisés au laboratoire. Protégés par des brevets, il s'agit de détecteur solide à localisation composé de bandes de silicium semi-conducteur. Ces détecteurs linéaires de plusieurs millimètres sont équivalents à plusieurs dizaines de détecteurs ponctuels, ils fonctionnent avec les longueurs d'onde émises par des anodes de chrome, de cobalt, de cuivre, de molybdène ou d'argent. Par rapport à d'autres types de détecteur de rayons X de laboratoire, l'utilisation de ce type de détecteur à location monodimensionnel permet une acquisition très rapide de données, avec une résolution angulaire qui reste tout à fait correcte dès lors que les conditions expérimentales sont convenablement définies. Leur sélectivité en énergie permet par ailleurs de s'affranchir du signal de fluorescence et du rayonnement  $K_{\beta}$ , fournissant ainsi des diagrammes de diffraction avec un fond continu relativement faible.

#### II.2.1.4.1.3. Description du diffractomètre

Dans les diffractomètres à géométrie Bragg-Brentano, le faisceau des rayons X incidents issus du point  $S$  diverge vers l'échantillon plan positionné en  $O$ , centre du cercle goniométrique. Le détecteur est placé en point  $F$  de focalisation symétrique de la source  $S$  par rapport à la

normale à la surface plane de l'échantillon. Dans cette géométrie  $SO = OF = R = \text{constante}$ . Le détecteur collecte donc l'intensité diffractée par des familles de plans parallèles à la surface de l'échantillon. Pour respecter la condition de convergence, le détecteur se trouve toujours en position  $2\theta$  par rapport à la direction incidente (Figure II. 8.a). Le rayon du cercle de focalisation est différent pour chaque valeur d'angle d'incidence  $\theta$ :  $r = R/2 \sin \theta$ . La Figure II. 8.b illustre cette variation du cercle de focalisation pour trois angles différents ( $\theta_1, \theta_2$  et  $\theta_3$ ). Les cercles de focalisation sont par définition tangents à l'échantillon. L'avantage principal des diffractomètres Bragg-Brentano est d'avoir une résolution angulaire élevée car les faisceaux diffractés sont détectés là où ils convergent.

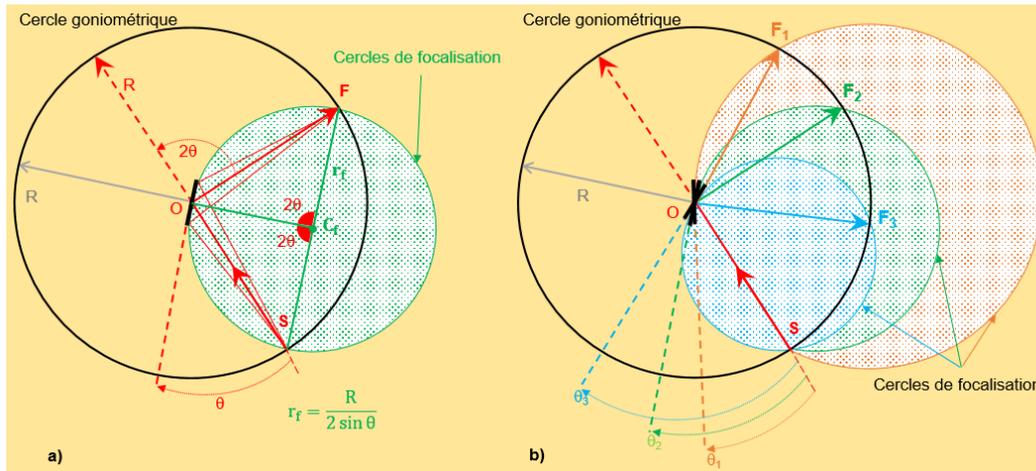


Figure II. 8 : principe de montage Bragg-Brentano

Le diffractomètre  $\theta/\theta$  (Figure II. 9) est un des deux appareils permettant de satisfaire au principe de montage Bragg-Brentano. Dans ce type de diffractomètre, la source et le détecteur se déplacent simultanément en sens inverse sur le cercle goniométrique à une vitesse choisie selon  $\omega$ . Les mouvements des deux éléments peuvent être continus ou pas-à-pas. L'échantillon peut être fixe ou tournant autour de la normale à sa surface (rotation selon  $\varphi$ ).

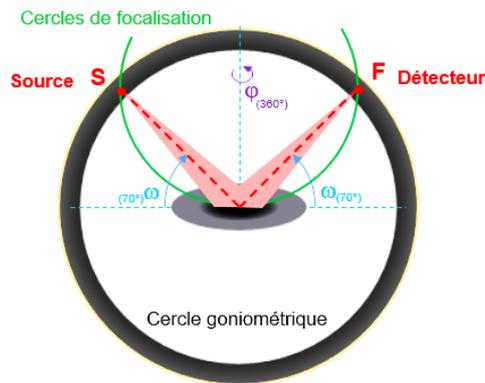


Figure II. 9 : montage Bragg-Brentano  $\theta/\theta$ .

Un schéma du trajet du faisceau de rayons X et des différents éléments du montage Bragg-Brentano est présenté en Figure II. 10.

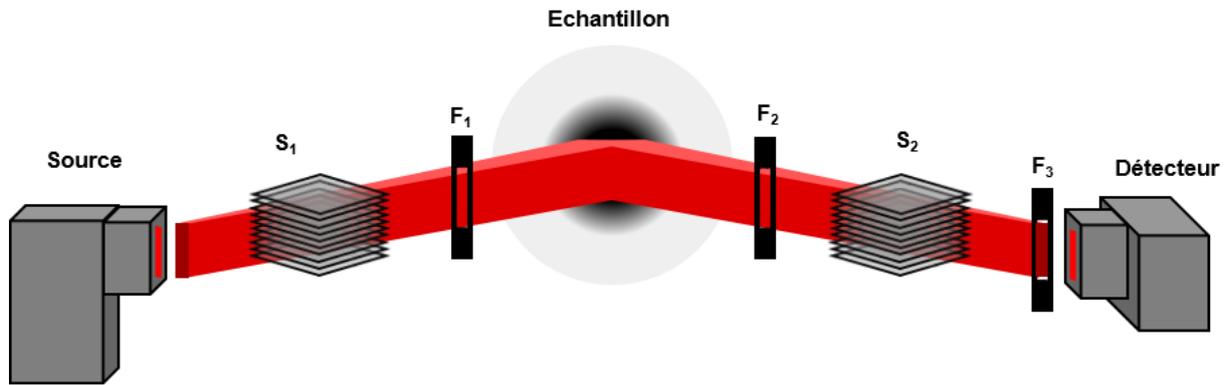


Figure II. 10 : trajet des faisceaux X dans un montage Bragg-Brentano

La description des rôles de chaque élément est la suivante :

- Fentes de Soller  $S_1$  et  $S_2$  : ces fentes sont constituées de plaques parallèles espacées et conduisent à la division du faisceau en plusieurs faisceaux très peu divergents, ce qui permet de diminuer la divergence axiale des faisceaux incidents et détectés.
- Fente de divergence  $F_1$  : cette fente permet de limiter l'ouverture du faisceau incident de sorte que la surface irradiée par le faisceau ne dépasse pas les limites de l'échantillon, quel que soit l'angle d'incidence.
- Fente  $F_2$  et  $F_3$  : ces fentes permettent de sélectionner ce que le détecteur reçoit. L'angle de vue du détecteur est déterminé entièrement par la fente  $F_1$  et les fentes  $F_2$  et  $F_3$  sont nécessaires pour définir la largeur du faisceau vu par le détecteur et elles permettent de limiter la dispersion spectrale des faisceaux enregistrés par le détecteur (Figure II. 11). L'introduction d'un filtre ou d'un cristal monochromateur associé aux fentes  $F_2$  et  $F_3$  permet que seuls les faisceaux ayant la longueur d'onde choisie soient vus par le détecteur.

Généralement, toutes ces fentes doivent être réalisées à partir de matériaux très absorbants et donc constitués d'éléments chimiques lourds (tantale, molybdène ...).

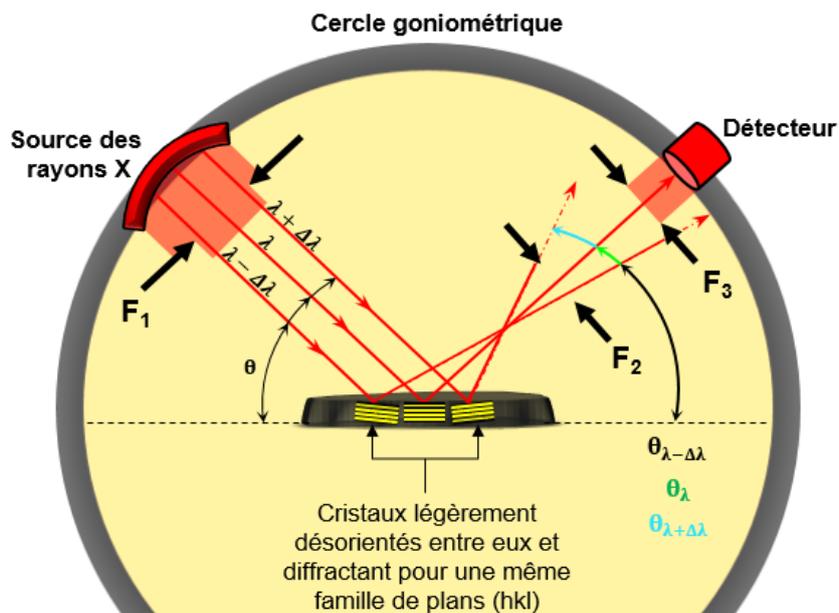


Figure II. 11 : rôle des fentes  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$

## II.2.2. Diffraction des rayons X sur source synchrotron

### II.2.2.1. Le rayonnement synchrotron

Des sources de rayons X extrêmement brillantes (haut flux de photons) peuvent être créées à partir d'accélérateur de particules de type synchrotron. La brillance d'une source est définie comme le nombre de photons émis par seconde, par unité de surface et par unité d'angle solide. Lorsqu'une particule chargée est accélérée le long d'une trajectoire circulaire, elle émet des ondes électromagnétiques appelées rayonnement synchrotron [22,23,27]. En 1897, Joseph Larmor et Alfred Lienard ont montré que la puissance totale de ce rayonnement émis par un électron accéléré est proportionnelle à  $(E/m_0c^2)^4/R^2$ , où  $E$  est l'énergie cinétique des électrons,  $m_0$  sa masse au repos et  $R$  le rayon de la trajectoire circulaire. Cinquante ans plus tard, des rayonnements résultant de la circulation d'électrons ont été accidentellement observés dans un bêtatron (un type d'accélérateur de particules) du General Electric Research Laboratory de Schenectady [28]. Ce rayonnement synchrotron initialement perçu comme effet indésirable a rapidement été reconnu comme présentant un grand potentiel pour l'étude de la matière condensée [29].

La première installation synchrotron pour les utilisateurs extérieurs a été ouverte en 1961 à Washington. Aujourd'hui, il existe 47 installations dans le monde fournissant un rayonnement à haute brillance pour un large éventail de domaines de recherche et d'activités scientifiques. Le synchrotron SOLEIL (Figure II. 12) situé au sud de Paris sur le plateau de Saclay, comporte une source d'électrons et un accélérateur linéaire (LINAC) qui alimente un accélérateur de forme circulaire (booster). Le rôle d'un booster est d'augmenter la vitesse des électrons à une énergie nominale jusqu'à ce qu'ils atteignent une énergie de fonctionnement et de l'injecter dans un anneau de stockage qui est une gigantesque chambre à vide de forme pseudo-circulaire. Cet anneau de stockage, contient plusieurs dispositifs magnétiques (Figure II. 13) : les aimants de courbure, les « dipôles », ou une succession d'aimants alternés, les « onduleurs » ou « wiggler ». Les électrons accélérés génèrent un rayonnement synchrotron en traversant des aimants situés dans les sections de l'anneau. Ce rayonnement dirigé vers des lignes de lumière qui comporte des stations de mesure particulières, permet de sonder la matière selon diverses techniques expérimentales.

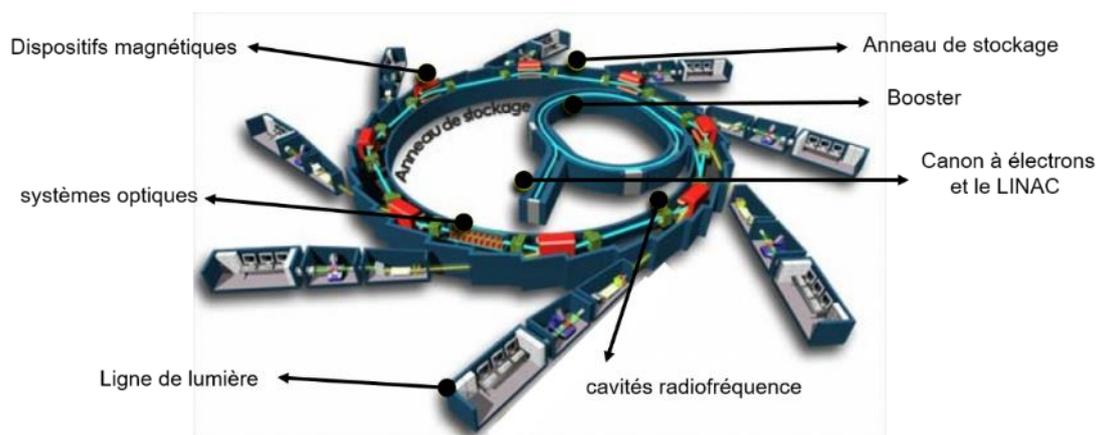


Figure II. 12 : schéma général du synchrotron SOLEIL [30]

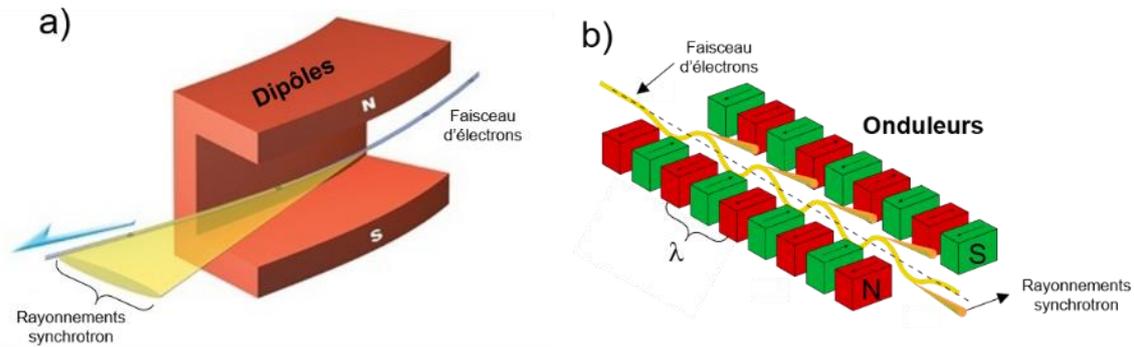


Figure II. 13 : production de rayonnement synchrotron dans a) un dipôle [31] et b) un onduleur [32]

Un aimant de courbure est constitué de deux pôles qui créent un champ magnétique homogène. Un électron qui circule dans ce champ magnétique est dévié. A l'inverse de ce qui se passe pour les autres sources de rayonnement électromagnétique basés sur la décélération d'une particule (rayonnement de freinage), le rayonnement synchrotron est émis lors de l'accélération de particules chargées. La puissance rayonnée par une particule accélérée suivant une trajectoire circulaire de rayon  $R$  est la suivante :

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 c \beta^4 \gamma^4}{R^2} \quad \gamma = \frac{E}{mc^2} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad R = \frac{m\gamma c}{eB} \quad (\text{II-17})$$

avec :

$e$  : charge électrique de la particule

$c$  : vitesse de la lumière

$\beta$  :  $v/c$ ,  $v$  étant la vitesse de la particule

$\gamma$  : accélération

$E$  : énergie de la particule (Gev)

$m$  : masse de la particule

$B$  : induction magnétique (T)

Les relations ci-dessus, mettent en évidence deux caractéristiques essentielles du rayonnement synchrotron :

- Une particule de masse légère, émet plus de rayonnement qu'une particule plus lourde. On utilisera donc en général des électrons ou des positrons plutôt que des protons ;
- Le déplacement des particules chargées à des vitesses relativistes ( $\beta \approx 1$  ;  $\gamma \gg 1$ ) est une condition nécessaire pour avoir un rayonnement directionnel et intense.

Lorsque la particule se déplace à une vitesse faible (approximation de la mécanique classique), le rayonnement est émis dans tout l'espace (Figure II. 14.a) de manière isotrope et il est presque monochromatique. Au contraire, si la particule se déplace à une vitesse proche de celle de la lumière (approximation de mécanique relativiste), le rayonnement est émis exclusivement tangentiellement à la trajectoire des particules (Figure II. 14.b), et est situé dans un cône caractérisé par une ouverture verticale  $\Psi = 1/\gamma$ , avec une très faible divergence.

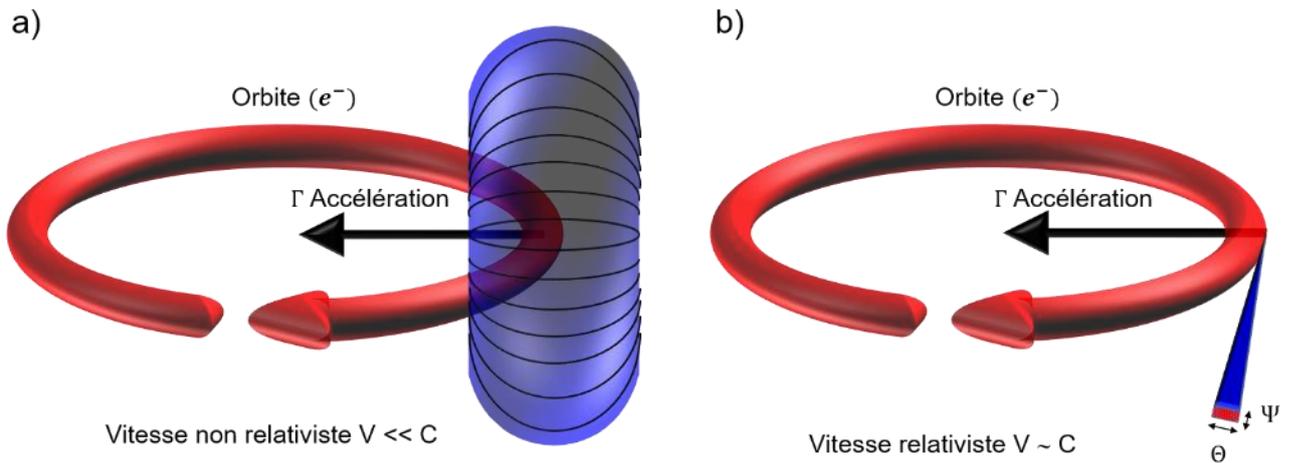


Figure II. 14 : forme du faisceau X émis par une particule en mouvement en fonction de la vitesse de cette particule

Supposons maintenant, un faisceau d'électrons se déplaçant avec une vitesse proche de la vitesse de la lumière à travers un onduleur constitué d'un réseau d'aimants permanents régulièrement espacés avec une orientation d'aimantation alternée (Figure II. 13.b). La force de Lorentz exercée sur les électrons par le champ magnétique dévie leur trajectoire en modifiant donc le vecteur d'accélération des électrons. Ceci conduit à l'émission du rayonnement synchrotron avec une longueur d'onde proportionnelle à la période de l'onduleur  $\lambda_u$ . Dans le référentiel associé aux électrons relativistes,  $\lambda_u$  est soumis à la contraction de Lorentz telle que  $\lambda'_u = \lambda_u/\gamma(v)$ , avec  $\gamma(v)$  comme facteur de Lorentz. De plus, l'effet doppler relativiste décale la longueur d'onde de la lumière émise  $\lambda' \sim \lambda/2\gamma(v)$ . Finalement, les deux effets conduisent à la dépendance de la longueur d'onde émise à la période de l'onduleur  $\lambda \sim \lambda_u/2\gamma(v)^2$ . Le facteur de Lorentz  $\gamma_v = E/E_{r0}$ , où  $E$  est l'énergie de l'anneau de stockage et  $E_{r0}$  l'énergie de repos des électrons, a une valeur de quelques milliers pour les synchrotrons modernes ( $\gamma \approx 5380$  pour le synchrotron SOLEIL). Les synchrotrons de troisième génération sont caractérisés par une brillance de  $10^{15}$  à  $10^{21}$  photons / (s.mrad<sup>2</sup>.mm<sup>2</sup>.0,1% BW). De plus, un contrôle de l'intensité du champ magnétique et de la géométrie du réseau d'aimants dans le dispositif d'insertion permet un réglage précis de l'énergie de rayonnement émise, allant de l'infrarouge (0,01 eV) aux rayons X (500 keV), ainsi que le contrôle de l'état de polarisation des photons.

Chaque ligne de lumière est généralement composée de trois cabines :

- 1) La cabine optique située à côté de l'anneau de stockage contenant le système optique nécessaire à la mise en forme du faisceau, comme des monochromateurs pour sélectionner une longueur d'onde, des miroirs pour focaliser le faisceau ...,
- 2) La cabine expérimentale hébergeant l'échantillon et l'instrument de mesure (environnement de l'échantillon, détecteurs, moteurs, caméras, ...),
- 3) La cabine de travail est une salle supplémentaire permettant aux chercheurs de contrôler leur expérience et de collecter les données.

Le rayonnement synchrotron offre plusieurs avantages pour la mise en œuvre de mesures de diffusion, de diffraction, de spectroscopie d'absorption ou d'émission, d'imagerie ou encore de tomographie :

- 1) Haute brillance : un flux élevé et une faible divergence angulaire (résulte de la forte collimation du faisceau synchrotron) se traduisent par une brillance très élevée qui est particulièrement importante pour effectuer des expériences *in situ*.
- 2) Le flux très élevé permet de sélectionner un faisceau monochromatique en utilisant des monochromateurs monocristallins.
- 3) Taille de faisceau : en raison de la collimation élevée du faisceau et des progrès de l'optique de rayons X, des faisceaux micro et nano focalisés (sections droites comprises entre quelques centaines de microns et quelques dizaines de nanomètres) peuvent être obtenus.
- 4) Énergies élevées : l'utilisation de rayons X de plusieurs dizaines, ou même centaines de keV, permet de sonder des échantillons sur des épaisseurs qui peuvent être millimétriques.

### II.2.2.2. Synchrotron SOLEIL et diffraction des rayons X à haute résolution angulaire sur la ligne de lumière MARS

La ligne de lumière MARS (Multi-Analyses on Radioactive Samples) [33] a été conçue et construite pour l'étude des matières radioactives en utilisant le rayonnement synchrotron sur une grande variété d'échantillons radioactifs avec des activités allant jusqu'à 185 GBq (18,5 GBq par échantillon) et tous les types d'émetteurs (émetteurs  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et neutrons) peuvent y être étudiés. Ainsi, la ligne de lumière MARS est devenue la quatrième ligne de lumière dédiée en Europe pour l'étude des matériaux radioactifs, après la ligne de lumière ROBL à l'ESRF (Grenoble, France), la ligne de lumière INE à KIT-ANKA « Karlsruhe Institute of Technology- Angströmquelle Karlsruhe » (Karlsruhe, Allemagne) et la ligne de lumière microXAS à SLS « Source de Lumière Suisse » (Villingen, Suisse). Avec deux stations d'analyse alternées, la ligne de lumière MARS se distingue principalement de ces lignes de lumière existantes par la multiplicité des expériences possibles sur des échantillons de radioactivité relativement élevée. Elles permettent des mesures de diffraction des rayons X en transmission et à haute résolution, de diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS et WAXS) et de spectroscopie d'absorption des rayons X standard et à haute résolution (XANES, EXAFS, HERFD-XANES). Cette ligne est construite sur le port de l'aimant de courbure D03-1 de l'anneau de stockage SOLEIL. Le champ magnétique de courbure fournit un spectre continu de photons avec une énergie critique de 8,6 keV.

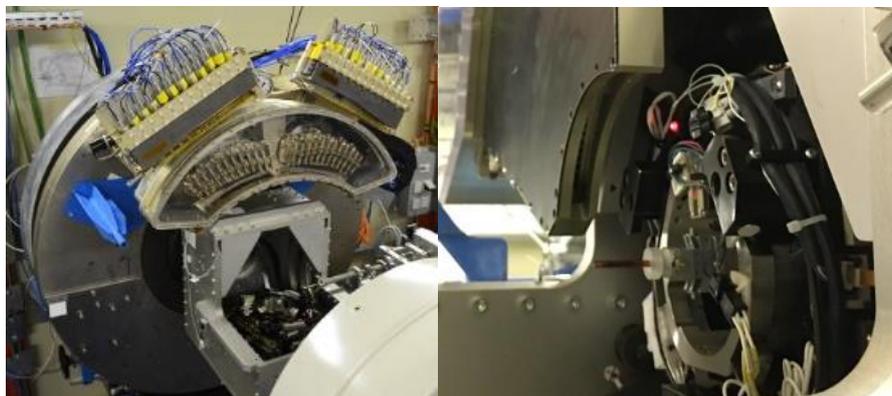


Figure II. 15 : station CX2 permettant l'étude d'échantillons polycristallins par diffraction des rayons X en haute résolution

Nous avons réalisé nos diagrammes de diffraction de haute résolution à l'aide de la station CX2 (voir Figure II. 15) de cette ligne MARS [33]. Cette station est équipée d'un diffractomètre quatre cercles de haute précision que nous avons utilisé en mode transmission. Les diagrammes de diffraction DRX-HR ont été enregistrés en utilisant deux monochromateurs indépendants, un monochromateur à double cristal (MDC) équipé d'une paire de cristaux de Si (220), et un monochromateur à cristal courbé pour une focalisation horizontale. Avant d'être collectés par un ensemble de 24 détecteurs à scintillation, les faisceaux de rayons X diffractés par les échantillons sont fortement collimatés à l'aide d'un analyseur multi-cristaux [34] constitué de deux jeux de 12 cristaux analyseurs Ge (111) montés sur le bras  $2\theta$ , chacun étant couplé à un détecteur à scintillation. L'ensemble comporte donc un total de 24 canaux couvrant une plage angulaire de  $67,4^\circ$ . Une telle configuration multi-analyseurs a été développée pour des lignes de lumière utilisant une gamme d'énergie intermédiaire autour d'un certain nombre de sources de rayonnement synchrotron [34,35], et a été récemment étendue au cas de lignes de lumière fonctionnant à des énergies aussi élevées que 60 keV [36]. Il est bien connu que cette géométrie associée à un porte-échantillon capillaire est l'un des moyens les plus efficaces pour enregistrer des diagrammes de diffraction à très haute résolution. En fonction de l'énergie et de la collimation du faisceau, la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction se situe typiquement entre quelques millièmes et quelques centièmes de degré [35]. La fonction de résolution instrumentale a été estimée par la mesure du diagramme de diffraction de la poudre  $\text{LaB}_6$  660b du NIST, et la FWHM du pic de diffraction (110) était proche de  $0,02 \text{ nm}^{-1}$ , ce qui correspond à  $0,015^\circ$  pour l'énergie du faisceau de rayons X utilisé.

Les phases principales du corium ont des coefficients d'absorption linéaire compris entre ceux de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2$ . Cela signifie que les échantillons étudiés sont très absorbants. Il est donc important de choisir une énergie élevée. Compte tenu du seuil d'absorption K du zirconium, cette énergie a été fixée à 17 keV après étalonnage en utilisant le seuil K d'absorption d'une feuille métallique d'yttrium. La taille du faisceau était d'environ  $300 \times 1000 \mu\text{m}^2$  (V x H).

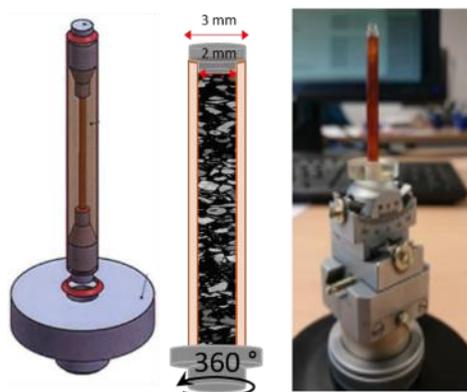


Figure II. 16 : schémas représentatifs du capillaire en kapton rempli de poudres de corium utilisée lors de l'acquisition des diagrammes de diffraction de rayons X en haute résolution sur la station CX2 de la ligne MARS, et photo de la tête goniométrique tournante qui porte le capillaire.

Le corium solide étudié comprend en moyenne entre 70 et 80 % en masse d'oxyde d'uranium appauvri. Bien que de faible radioactivité, cet oxyde toxique n'en est pas moins un contaminant, et les règles de sécurité accompagnant la manipulation des matières nucléaires lui sont donc appliquées. La manipulation des poudres du corium est très délicate, la préparation d'un échantillon pour la diffraction des rayons X impliquant la création de poudres très volatiles. Celle-ci est donc toujours réalisée dans une zone contrôlée, dans un

environnement sécurisé et bien dépressurisé. Les échantillons doivent être préparés à l'extérieur du site SOLEIL. Avant l'expérience, tous les échantillons de corium ont été broyés et placés dans des capillaires doubles hermétiques (voir Figure II. 16) selon une procédure proposée par Hill *et al.* [37]. Cette procédure a déjà été utilisée auparavant sur la ligne MARS avec des matières nucléaires, afin d'assurer leur confinement, et réduire le débit de dose lors de leur manipulation sur la ligne. Un remplissage du capillaire d'environ 50  $\mu\text{l}$  a été réalisé, dont le mélange rempli correspondait à  $\frac{2}{3}$  en volume de la résine et  $\frac{1}{3}$  en volume de corium. Afin d'accroître le nombre de cristaux diffractants durant l'enregistrement des diagrammes de diffraction, les échantillons ont été mis en rotation continue autour de l'axe du capillaire.

### II.2.3. Diffraction des neutrons

Les neutrons ne portent pas de charge électrique et, par rapport aux rayons X et aux électrons, ils pénètrent beaucoup plus dans la matière. L'interaction des neutrons avec les noyaux des atomes qui composent l'échantillon, dépend du nombre de nucléons du noyau et des niveaux d'énergie qu'ils occupent. Elle varie sans corrélation avec le numéro atomique Z et fournit une information complémentaire de celles fournies par les rayons X (proportionnelle au nombre d'électrons présents dans l'atome). L'amplitude de l'interaction nucléaire dépend de la longueur de diffusion cohérente  $b_i$  qui varie d'un atome à l'autre. Cette particularité permet de déterminer précisément les positions atomiques d'éléments légers peu visibles par les rayons X, même s'ils sont en présence d'atomes plus lourds.

Le facteur de structure nucléaire s'écrit sous la forme :

$$F_N(\vec{q}) = \sum_{i \text{ atomes}}^{maillage} b_i e^{(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)} T_i(\vec{q}) \quad (\text{II-18})$$

avec :

$b_i$  : amplitude de diffusion nucléaire de l'atome  $i$  (longueur de diffusion nucléaire cohérente)

$\vec{q}$  : le vecteur de diffusion

$T_i(\vec{q})$  : le facteur d'agitation thermique

$b$  varie de manière non-monotone avec le nombre de protons du noyau (numéro atomique Z). Ceci permet entre autres de pouvoir faire la distinction entre deux atomes voisins dans la classification périodique mais également entre différents isotopes, et de positionner les atomes légers dans une structure avec des atomes lourds.

La diffraction des neutrons sur un échantillon polycristallin de corium est une méthode pour étudier de façon quantitative la stœchiométrie en oxygène dans ces solutions solides. Elle permet donc *a priori*, en forte relation avec les mesures de diffraction des rayons X, d'établir une corrélation claire entre le processus de refroidissement du corium, les fluctuations de composition cationiques locales, et la stœchiométrie en oxygène au sein de la solution solide d'oxyde d'uranium et de zirconium.

Cependant, une contrainte forte pour la réalisation d'expériences de diffraction des neutrons est la disponibilité d'une source de neutrons, qui peut être soit un réacteur nucléaire, par exemple ILL (Institut Laue-Langevin) à Grenoble, soit une source de spallation, par exemple ISIS (long-lived Spallation Neutron and Muon Source) au Royaume-Uni ou le futur ESS (European Spallation Source) en Suède. Comparé aux sources de rayonnement synchrotron, le faible flux des sources de neutrons est également un facteur limitant.

Deux réactions sont utilisées en pratique pour produire des neutrons :

- ❖ **Fission** : dans un réacteur dit à « haut flux », un neutron thermique est absorbé par un noyau instable  $^{235}\text{U}$  qui se désintègre en émettant en moyenne 3 neutrons (Figure II. 17.a). Une partie des neutrons entretient la réaction en chaîne alors que l'autre participe à la production des faisceaux utilisés pour la réalisation des expériences.
- ❖ **Spallation** : un proton de haute énergie, issu d'un accélérateur, frappe une cible composée d'atomes lourds (U, W, Hg ...) (Figure II. 17.b). Ce proton arrache alors un certain nombre de particules dont plusieurs dizaines de neutrons d'énergie de quelques MeV. Afin de fournir un faisceau intense de neutrons, ces derniers sont thermalisés (leur énergie cinétique est réduite par des collisions inélastiques successives dans un modérateur) avant d'être délivrés aux instruments mettant en œuvre ces faisceaux de neutrons.

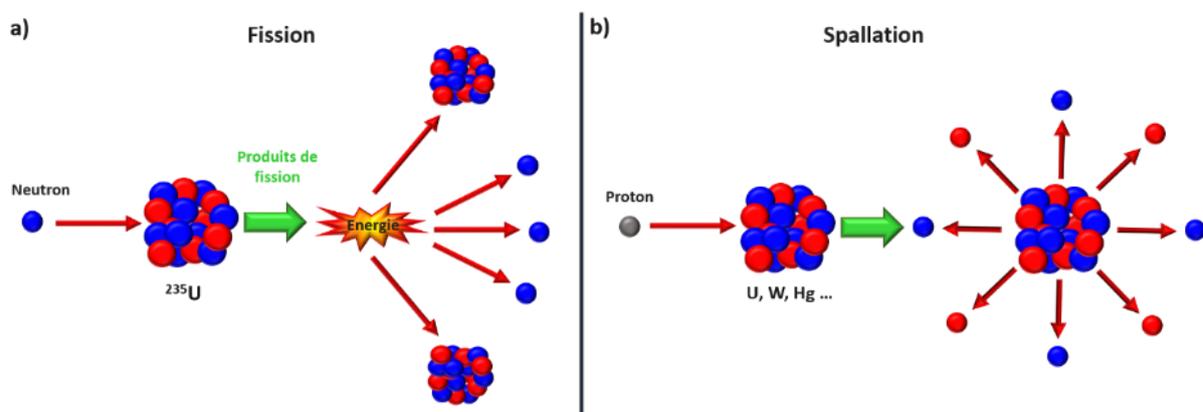


Figure II. 17 : illustration de production de neutrons par fission (a) ou par spallation (b)

### II.2.3.1. Diffractomètre à haute résolution pour échantillons polycristallins D2B à l'ILL

L'Institut Laue-Langevin est la source de neutrons thermiques la plus intense au monde. Elle est située à Grenoble. Elle fournit des faisceaux de neutrons intenses aux expérimentateurs à l'aide d'un réacteur à fission.

Dans le cœur du réacteur, le combustible (sous forme de poudre d'aluminure d'uranium  $\text{UAl}_3$ ) est inséré dans une matrice cylindrique en aluminium. Au centre du cylindre se trouve un creux dans lequel est placé une barre de nickel permettant de contrôler la puissance dégagée par le cœur. La matrice est plongée dans une cuve en aluminium où circule de l'eau lourde ( $\text{D}_2\text{O}$ ) dans le but de dissiper la puissance thermique dégagée par le combustible et de modérer le flux de neutrons. Le flux résiduel de neutrons ainsi que le reste de la puissance thermique ( $\sim 1\%$ ) est atténué par de l'eau légère dans une piscine. Le combustible est hautement enrichi en  $^{235}\text{U}$  et produit un flux de neutrons thermiques de  $1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Outre les neutrons thermiques (25 MeV), trois composants à l'intérieur de la cuve du réacteur (une source chaude et deux sources froides) produisent des neutrons de température différente ; neutrons chauds ( $E \sim 0,2 \text{ MeV} / \lambda \sim 0,6 \text{ \AA}$ ), neutrons thermiques ( $E \sim 0,025 \text{ eV} / \lambda \sim 1,8 \text{ \AA}$ ) et neutrons froids ( $E \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ à } 0,025 \text{ eV} / 1,8 \text{ \AA} < \lambda < 40 \text{ \AA}$ ). Le réacteur de l'ILL alterne les périodes de fonctionnement et d'arrêt par cycles d'environ 70 jours. Le réacteur génère aussi des neutrinos pendant 3 cycles de 50 jours par an. Les périodes d'arrêt sont l'occasion de renouveler le combustible, et également d'effectuer divers travaux de maintenance dans le hall du réacteur.

### II.2.3.2. L'instrument D2B

Les principes de la diffraction par un monocristal ou un échantillon polycristallin décrits pour les rayons X s'appliquent aux neutrons. La diffraction neutronique sur échantillons polycristallins est souvent réalisée en configuration de Debye-Scherrer, avec un faisceau incident continu de neutrons monochromatiques. Les éléments principaux sont la source de neutrons, le monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde, l'échantillon dans son environnement et le détecteur de neutrons diffractés.

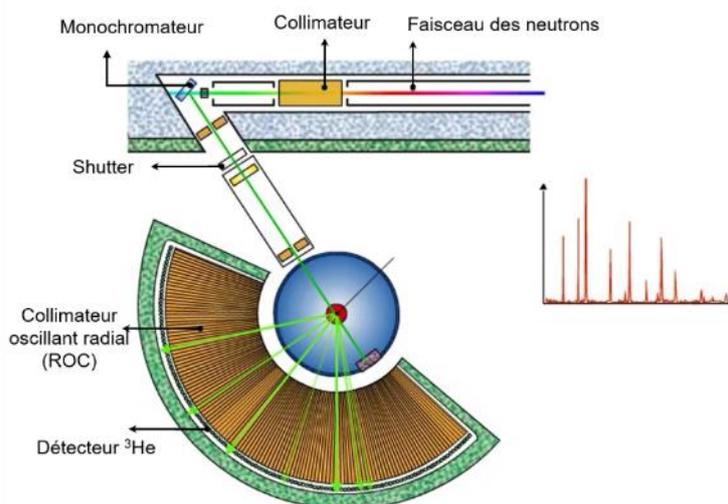


Figure II. 18 : principe de diffractomètre D2B [38]

Le faisceau polychromatique du guide thermique H22 est diffracté par le cristal monochromateur avec un angle de  $44,22^\circ$  vers les positions d'échantillonnage au-dessous de la ligne. Pour arriver jusqu'à l'échantillon, les neutrons monochromatiques traversent successivement un filtre qui supprime les contributions des ordres supérieurs de diffraction (contribution harmonique de longueur d'onde et du bruit de fond des neutrons dans la zone expérimentale), un moniteur qui mesure le flux incident, et un collimateur (en matériau absorbant les neutrons) qui réduit la divergence du faisceau. Les neutrons diffractés par l'échantillon traversent ces environnements et atteignent le multi-détecteur (128 détecteurs) qui a la forme d'un arc de cercle positionné à une distance de 1,5 m de l'échantillon. Il est composé de cellules individuelles, réparties uniformément sur le domaine angulaire  $2\theta$ . 1280 cellules couvrent la plage angulaire de  $0,8$  à  $128,8^\circ$  avec une définition de  $0,1^\circ$ . Les neutrons ne sont détectables qu'indirectement, après avoir généré des particules secondaires chargées. Généralement des détecteurs à ionisation de gaz à base d'un isotope artificiel de l'hélium,  $^3\text{He}$ , sont utilisés. Le neutron incident est capté par un noyau de  $^3\text{He}$ , qui, en se décomposant, produit des particules chargées qui déclenchent une avalanche électronique dans un champ électrique régnant au niveau de l'anode collectrice. En quelques minutes d'acquisition, un diagramme de diffraction correspondant aux comptages cumulés sur chaque cellule du détecteur est obtenu. Le collimateur oscillant radial (ROC) élimine les faisceaux de diffraction parasites des dispositifs d'environnement d'échantillonnage.

Les mesures de diffraction des neutrons sur le corium ont été réalisées à température ambiante. Tous les échantillons de corium ont été broyés et placés dans des capillaires cylindriques en vanadium (diamètre 6,5 mm), contenant environ  $1 \text{ cm}^3$  de la poudre du corium. Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été collectés avec une longueur d'onde  $\lambda =$

1,5942 Å en utilisant un monochromateur Ge (335). Pendant l'enregistrement des diagrammes, les échantillons ont été soumis à une rotation continue. La fonction de résolution instrumentale a été estimée par la mesure d'un diagramme de diffraction de la poudre  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  (NaC). Le traitement des diagrammes de diffraction des neutrons a été réalisé avec les mêmes outils que ceux utilisés pour la diffraction des rayons X.

#### II.2.4. Traitement des données, extraction de l'information des diagrammes de diffraction

Le résultat d'une expérience de diffraction de rayons X sur un échantillon polycristallin est un diagramme caractérisé (Figure II. 19), dans un domaine angulaire donné, par une série de raies apparaissant à différents angles et présentant des largeurs et des intensités variables.

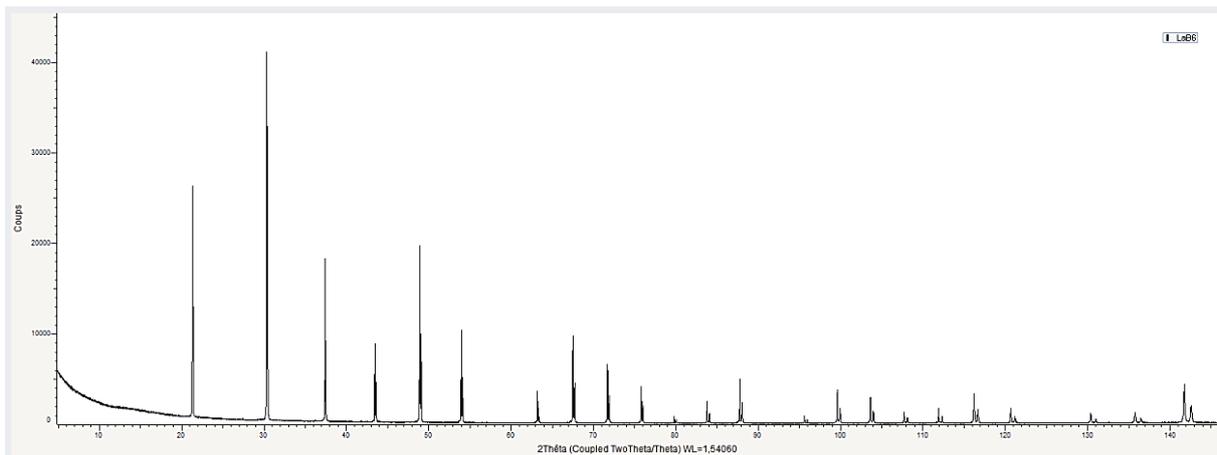


Figure II. 19 : diagramme de diffraction d'un échantillon de  $\text{LaB}_6$  obtenu à l'aide d'un diffractomètre Bragg-Brentano

Le fond continu est la résultante de deux contributions, instrumentale et d'échantillon :

- Fond continu dû au dispositif expérimental : essentiellement le "bruit de fond" de l'électronique de comptage et la diffusion par l'air et le milieu environnant.
- Fond continu dû à l'échantillon : se produit par l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon. Il peut s'agir notamment de fluorescence X ou de la diffusion par des composés amorphes au sein de l'échantillon.

Le fond continu est modélisé par une fonction polynomiale entre les bornes du domaine d'acquisition. Il est ensuite pris en compte lors de l'affinement comme étant l'une des contributions au signal expérimental. Pour les expériences réalisées à l'aide de diffractomètre de laboratoire, en l'absence d'un cristal monochromateur, le rayonnement comporte les deux longueurs d'ondes  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ . Il en résulte un dédoublement de chacune des raies de diffraction. Ce dédoublement sera pris en compte en considérant que l'intensité diffractée pour cette longueur d'onde est égale à la moitié de celle diffractée pour la longueur d'onde  $K_{\alpha 1}$ .

##### II.2.4.1. Paramètres caractéristiques d'une raie de diffraction

Les paramètres caractéristiques d'une raie de diffraction sont présentés sur la Figure II. 20:

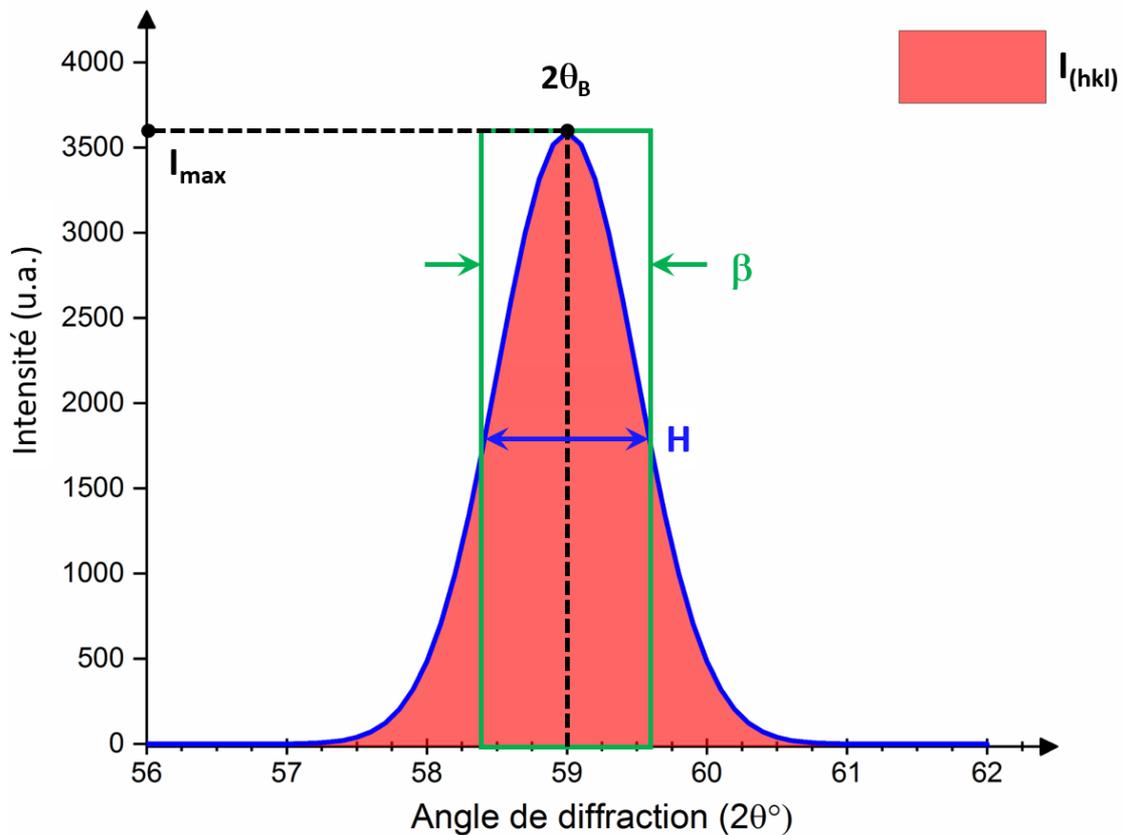


Figure II. 20 : paramètres caractéristiques d'une raie de diffraction

avec :

$\theta_B$  : angle de Bragg

$I_{hkl}$  : intensité intégrée

$\beta$  : largeur intégrale

$H$  : largeur à mi-hauteur (FWHM)

➤ Position des raies

La position angulaire d'une raie (angle de Bragg) est donnée par la valeur angulaire moyenne de la distribution d'intensité (le centroïde). En connaissant le réseau cristallin de la phase étudiée, la mesure des angles de diffraction puis le calcul des distances interréticulaires permettent l'accès aux paramètres de maille.

➤ Intensités des raies

L'intensité diffractée est exprimée en coup par seconde. Cette intensité est évaluée après soustraction du fond continu. L'expression de l'intensité intégrée correspond à l'aire de la raie après soustraction du fond continu. Dans le cas de la géométrie Bragg-Brentano elle est donnée par l'équation II-16.

➤ Le facteur de forme d'une raie est le rapport de la largeur à mi-hauteur sur la largeur intégrale :

$$\phi = \frac{H}{\beta} \quad (\text{II-19})$$

Ce paramètre permet de situer le profil de raie analysée entre un profil gaussien et un profil lorentzien.

➤ Profil des raies

Le profil des raies de diffraction peut en première approximation être étudié à l'aide de deux grandeurs qui sont la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale qui correspond à la largeur d'un rectangle de même aire et de même hauteur que celle de raie. Ces deux grandeurs dépendent de deux types de contributions. D'une part, la fonction d'appareil qui correspond à la contribution de la source de rayons X émettant un faisceau de profil approximativement gaussien, des fentes qui induisent un étalement des pieds de raies, de la largeur spectrale quelle que soit la longueur d'onde utilisée, de la divergence axiale des faisceaux et de la transparence et d'autre part, de la microstructure du matériau caractérisé.

L'utilisation des fonctions mathématiques qui décrivent le profil des raies permet de déterminer précisément les paramètres d'une raie de diffraction. Il existe de nombreuses fonctions [39–46] qui sont couramment utilisées:

i. Fonction de Gauss et fonction de Cauchy

Les deux premières fonctions utilisées pour ajuster un profil de raie de diffraction sont :

- Fonction de Gauss :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{-4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_B)^2 \right) \quad (\text{II-20})$$

- Fonction de Cauchy :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \left[ 1 + \frac{4(\sqrt{2} - 1)}{H^2} (2\theta - 2\theta_B)^2 \right]^{-1} \quad (\text{II-21})$$

ii. Fonction de Voigt et de pseudo-Voigt

La forme des raies de diffraction des rayons X n'est ni celle d'une fonction de Gauss ni celle d'une fonction de Cauchy. Les cristallographes [46] ont imaginé de décrire les profils de raies comme des produits de convolution de gaussiennes et de lorentziennes (appelées fonction de Voigt [47]). Le profil expérimental pourra ainsi être correctement décrit par l'expression ci-dessous :

$$V(2\theta) = \beta_G^{-1} \text{Re} \left[ \text{erfc} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |2\theta - 2\theta_B| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right] \quad (\text{II-22})$$

avec :

*Re* : partie réelle d'une fonction complexe

*Erfc* : fonction erreur complexe

$\beta_G$  et  $\beta_L$  : largeurs intégrales des composantes gaussienne et lorentzienne

Cette méthode permet la détermination du facteur de forme  $\phi$  qui varie entre  $2/\pi \leq \phi \leq 2(\ln 2/\pi)^{1/2}$ .

L'approximation la plus simple de la fonction de Voigt est une fonction pseudo-Voigt [46], cette fonction est une combinaison linéaire d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss, et son expression analytique est :

$$PV(2\theta) = \eta.L(2\theta, H) + (1 - \eta).G(2\theta, H) \quad (\text{II-23})$$

avec :

$L$  et  $G$  étant les composantes lorentzienne et gaussienne

$\eta$  : facteur de mélange de la fonction pseudo-Voigt /  $0 < \eta < 1$

La valeur de  $\eta$  est variable en fonction de l'angle de diffraction. Dans un même diagramme de diffraction, les profils de raie évoluent. Pour des mesures réalisées à l'aide d'un diffractomètre de laboratoire, ils seront souvent fortement gaussiens aux faibles angles et plus lorentziens aux grands angles.

## II.2.4.2. Méthodes d'analyse des diagrammes de diffraction

### II.2.4.2.1. Méthode de Rietveld

La méthode d'affinement de Rietveld [12–15] est une méthode de simulation globale des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons obtenus sur des échantillons polycristallins. Elle est implantée dans de nombreux logiciels tels que FullProf, Jana et MAUD, ...). Cette méthode a été initialement mise au point pour l'affinement des structures cristallines. Elle consiste à simuler le signal mesuré par une fonction continue calculée et dont les paramètres sont affinés de façon à ce que le profil de cette fonction corresponde au mieux au profil expérimental.

Un diagramme calculé est construit en estimant le bruit de fond et en considérant toutes les raies théoriquement présentes pour les phases étudiées. L'intensité intégrée est liée à la position et à la nature des atomes. Toute variation de la position d'un atome ou évolution du taux d'occupation d'un site ou encore changement d'un coefficient d'agitation thermique induit donc des variations de l'intensité intégrée de plusieurs raies. L'affinement est réalisé sur les paramètres de profil et de structure selon la méthode des moindres carrés. De même, les caractéristiques du montage et la géométrie de diffraction des rayons X font partie des paramètres à affiner. Le choix d'une fonction de description du profil des raies est naturellement un élément fondamental de la simulation. La fonction pseudo-Voigt permet de décrire le profil des raies dans de nombreux cas. Dans un affinement Rietveld, l'évolution de la largeur de la fonction d'appareil en fonction de l'angle de diffraction est généralement modélisée par un polynôme de degré 2 en fonction de la tangente de l'angle (fonction de Caglioti [48]).

Comme toutes les méthodes à convergence locale, la méthode de Rietveld qui comporte plusieurs paramètres, fait appel à des stratégies d'affinement [15]. Les paramètres à affiner étant souvent corrélés, il est nécessaire de s'assurer que les résultats obtenus ont une signification physique. Généralement, ces paramètres sont affinés les uns après les autres, de façon de commencer par ceux qui permettront de faire diminuer fortement l'écart entre le diagramme de diffraction expérimental et celui calculé. Les caractéristiques de la fonction de résolution instrumentale, le fond continu et le facteur d'échelle qui permet l'obtention des

proportions relatives des phases, les paramètres structuraux (coordonnées des atomes, nombre d'occupation), les paramètres de maille [49], facteur d'agitation thermique isotrope/anisotrope, les paramètres microstructuraux, ainsi que la correction d'orientation préférentielle [50,51].

### II.2.4.2.2. Méthode de décomposition des diagrammes de diffraction

Dans le cadre d'études d'alliages métalliques massifs ou en couches minces, Houska et ses collaborateurs [7–11] ont développé une méthode qui permet d'étudier, à partir de l'analyse du profil des raies de diffraction, les variations locales de composition chimique. Nous nous proposons de déterminer les variations de concentration au sein des solutions solides présentes dans le corium en utilisant la diffraction des rayons X et des neutrons, en se basant sur cette approche que nous mettrons en œuvre en utilisant l'affinement de Rietveld implanté dans le logiciel MAUD.

Les travaux de Houska ont en premier lieu été appliqués à des alliages Cu-Ni, Cu-Pd, Cu-Au de type sandwich déposés sur un substrat. Chaque couche est supposée avoir une concentration  $C_i$  définie. Il existe  $N$  couches d'indice  $i$  d'épaisseur  $e_i$ ,  $C_i$  est la concentration à laquelle est associée une épaisseur  $e_i$  (une distance interréticulaire  $d_{i(hkl)}$ ). L'épaisseur de composition constante se traduit sous forme d'une raie élémentaire dans le profil de diffraction mesuré, chaque point sur la raie mesurée ( $I_{(2\theta_m)}$ ) représente la contribution de tous les pics élémentaires à un angle de diffraction bien déterminé ( $2\theta_m$ ). La raie de diffraction mesurée est bornée entre  $2\theta_1$  et  $2\theta_N$ .

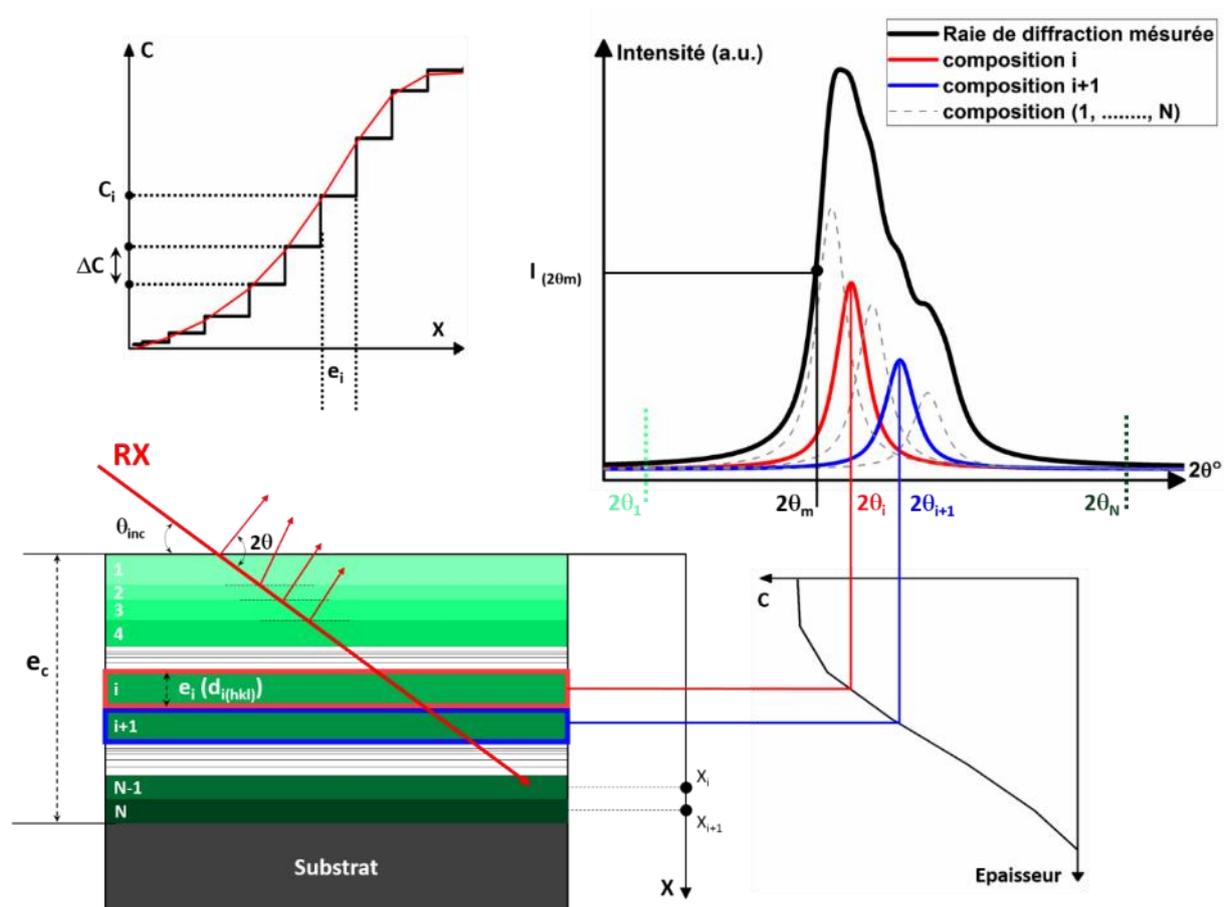


Figure II. 21 : représentation de l'approche de Houska pour un système multicouche avec le profil de raie de diffraction associé [2,4,7]

Cette méthode a déjà été mise en œuvre sur des oxydes mixtes uranifère (Buisson *et al.* [2,3]). Le principe est de décomposer un profil de raie présentant une forte asymétrie, caractéristique d'une distribution de composition, en une série de N pics élémentaires dont le profil est celui de la fonction d'appareil mesuré par l'enregistrement d'un diagramme de diffraction de la poudre standard de LaB<sub>6</sub>. Chaque pic élémentaire représente une composition particulière. L'utilisation d'une loi de Végard permet de relier, dans le domaine de composition étudié, les paramètres de maille à une composition (rapport U/Zr). La méthode complète de traitement des profils de raies de diffraction des rayons X après l'enregistrement est décrite ci-dessous :

Tout d'abord, la création du profil calculé nécessite de définir le nombre N de pics élémentaires choisi pour modéliser la distribution de composition. Ce nombre de pics détermine la résolution en composition de la distribution cationique. Le choix du nombre N de pics peut être réalisé à l'aide de la relation suivante :

$$N_{min} = \frac{FWHM \text{ du } U_{1-x}Zr_xO_2}{FWHM \text{ de l'étalon (LaB}_6, NaC)} \quad (II-24)$$

Le profil de chaque raie élémentaire, est considéré comme identique à celui de la fonction de l'appareil (LaB<sub>6</sub>, NaC). Le profil calculé pour chaque raie est alors constitué par la somme des N pics élémentaires. L'affinement global des diagrammes de diffraction permet de déterminer pour chacune des contributions élémentaires considérées une valeur du paramètre de maille (rappelons que la structure est cubique) et *in fine* une composition cationique. La forme et la position angulaire des N pics étant fixés, l'unique paramètre variable restant est l'intensité attribuée à chacun des contributions. On affine ensuite intensité de chaque contribution successivement en évitant de créer de trop grandes fluctuations entre des intensités successives et l'on obtient ainsi le poids de chacune des contributions et finalement la distribution de composition cationique. La mise en œuvre de cette méthode pour étudier les solution solide U<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> correspondant à la composition des cristaux de corium est illustrée par la Figure II. 22.

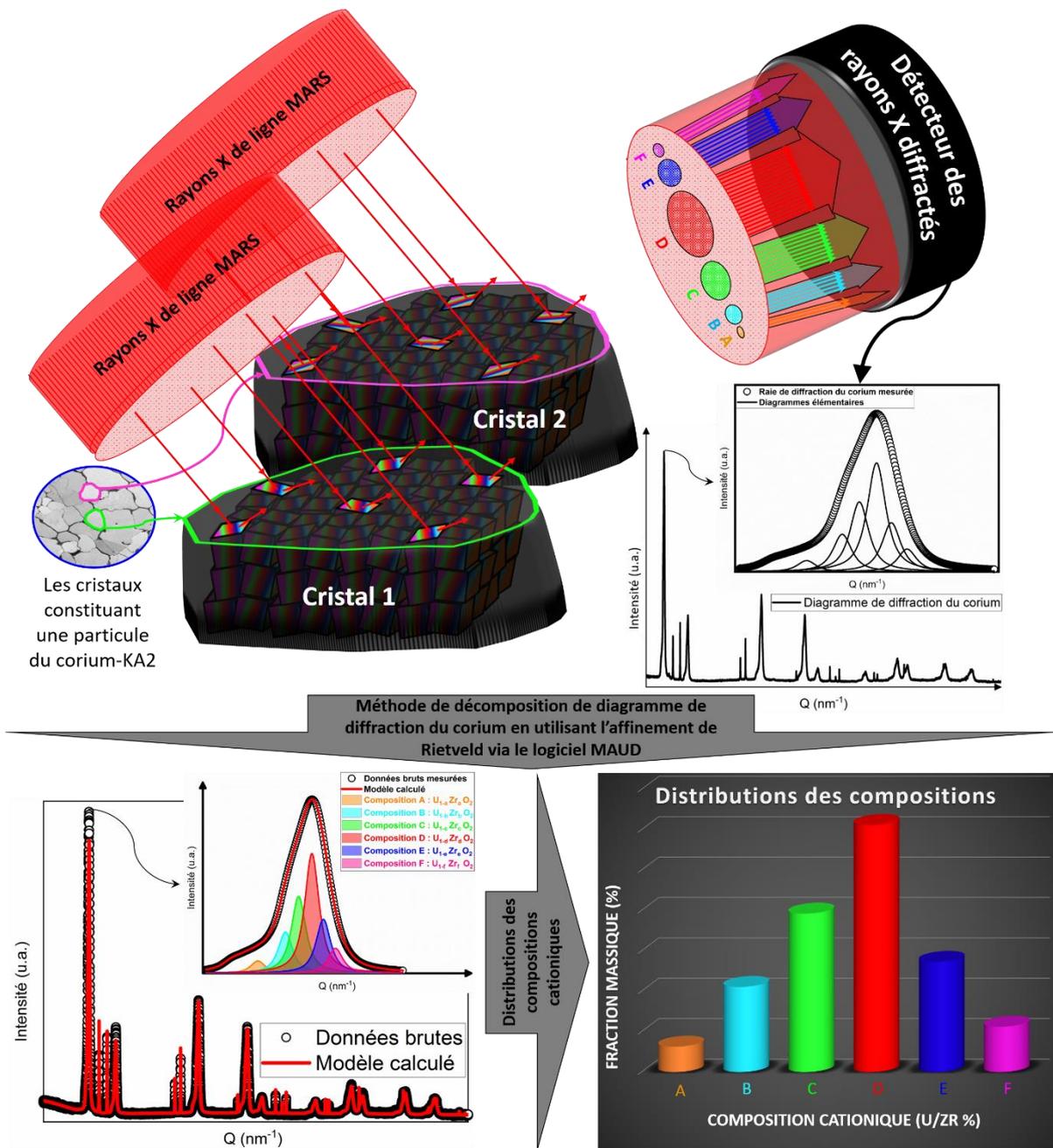


Figure II. 22 : représentation schématique de la méthode de décomposition des diagrammes de diffraction du corium. Relation entre le profil de raie et la distribution locale de la composition cationique

### II.2.4.2.3. Facteur de mérite

Le nombre de paramètres à affiner étant relativement important, la convergence du profil calculé vers le profil expérimental nécessite l'utilisation d'une démarche rigoureuse consistant à affiner les paramètres progressivement. La qualité de l'ajustement du profil expérimental au profil calculé est estimée par les facteurs de mérite ci-dessous, qui tendent vers zéro naturellement lorsque le diagramme calculé simule bien les mesures réalisées, cependant dans la pratique on admet qu'un coefficient  $R_{wp}$  compris entre 2 et 10 % correspond à un bon affinement :

- $R_{wp}$  : 
$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i [y_i(\text{observé}) - y_i(\text{calculé})]^2}{\sum (w_i \cdot y_i^2(\text{observé}))} \right]^{1/2} \quad (II-25)$$

- $R_{exp}$  : 
$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P + C)}{\sum_i (w_i \cdot y_i^2(\text{observé}))} \right]^{1/2} \quad (II-26)$$

- Facteur de qualité  $GofF = \chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (II-27)$

avec :

$N$  : nombre total de points utilisés dans l'affinement

$P$  : nombre de paramètres affinés

$C$  : nombre de contraintes

$y_i$  : intensité mesurée au ième pas du diffractogramme

$w_i = 1/\sigma_i^2$  : poids associé à l'intensité  $y_i$

### II.3. Analyse microstructurale par la microdiffraction de Laue et imagerie par diffraction des électrons

La mesure des déformations élastiques au sein de matériaux polycristallins peut être réalisée par microdiffraction de Laue (Figure II. 23.a) à l'aide d'un faisceau de rayons X polychromatique dont la taille est proche ou inférieure à celle des cristaux constituant le matériau. Parallèlement, la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) (Figure II. 23.b) est une méthode très puissante pour cartographier l'orientation cristallographique, en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). La résolution spatiale de l'EBSD peut atteindre quelques dizaines de nanomètres. Dans les deux approches, les informations sont obtenues en balayant la région d'intérêt (ROI) de la surface à analyser dans l'échantillon par le faisceau de rayons X ou d'électrons. Ces deux techniques sont illustrées de façon schématique par la Figure II. 23. Il existe plusieurs avantages à l'utilisation des rayons X pour déterminer l'orientation locale des plans cristallins et la déformation. D'une part, la préparation de la surface est beaucoup moins exigeante que celle requise pour les mesures d'EBSD et d'autre part, l'utilisation des rayons X permet d'atteindre une précision relative de l'ordre du dix-millième de pourcent sur les composantes du tenseur de déformation.

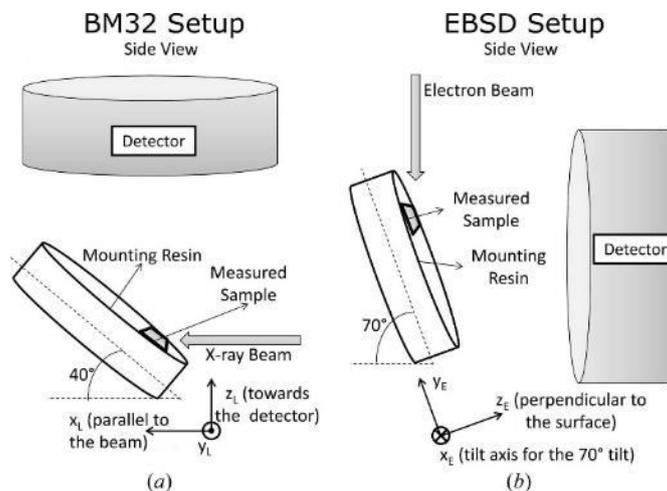


Figure II. 23 : configuration expérimentale de (a)  $\mu$ Laue, et (b) EBSD [52]

### II.3.1. Microdiffraction de Laue

La microdiffraction de Laue consiste à faire diffracter un faisceau polychromatique de rayons X de direction connue, sur un échantillon polycristallin. On obtient alors un cliché de Laue qui contient un grand nombre de taches de diffraction dues aux différents cristaux rencontrés par le faisceau incident. Ces faisceaux blancs focalisés jusqu'à des sections sub-micrométriques sont produits grâce à des sources synchrotron à haute brillance et des éléments optiques comme les miroirs de Kirkpatrick et Baez [53]. Cette configuration permet de scanner la surface d'un échantillon avec une résolution spatiale micrométrique, liée à la section latérale du faisceau (quelques dixièmes de microns de côté) et à sa profondeur de pénétration dans l'échantillon. La Figure II. 24 montre le principe de différentes méthodes de microdiffraction des rayons X, dont la microdiffraction de Laue. Les rayons X issus d'une source synchrotron irradient une surface sub-micrométrique de l'échantillon. Ils peuvent être utilisés directement depuis la source pour des applications à large gamme spectrale, ce qui correspond à la microdiffraction de Laue, ou bien, peuvent être sélectionnés en énergie par un monochromateur pour réaliser des mesures de microdiffraction monochromatique avec un faisceau plus ou moins cohérent. La détection est réalisée à l'aide d'un détecteur 2D. Un détecteur de fluorescence est utilisé pour l'alignement du montage avec le faisceau du synchrotron, il permet aussi de réaliser des cartographies d'espèces chimiques. Un microscope optique permet de visualiser l'échantillon et la zone d'intérêt à analyser.

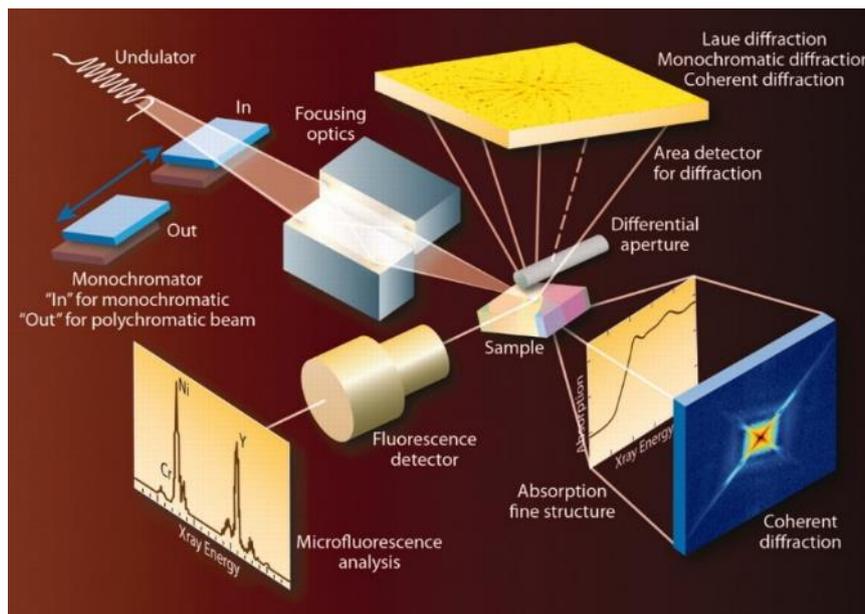


Figure II. 24 : principe général d'une expérience de microdiffraction [54]

Il existe quatre installations de rayonnements synchrotron dans le monde à l'aide desquelles des mesures de microdiffraction de Laue peuvent être réalisées. Elles sont situées à l'ESRF (Grenoble, France), au SLS (Villingen, Suisse), à l'ALS (Berkeley, CA, USA), et à l'APS (Chicago, IL, USA). Toutes ces installations sont généralement basées sur deux types de configuration qui sont présentées ci-dessous (Figure II. 25).

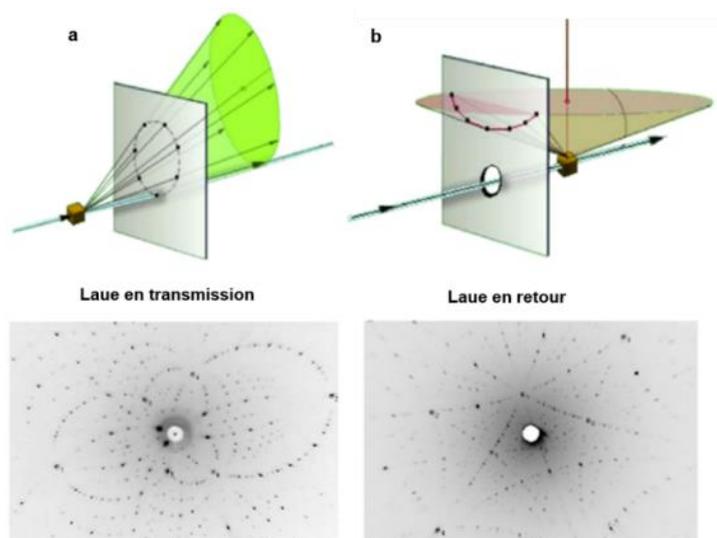


Figure II. 25 : principe de microdiffraction de Laue en (a) transmission et en (b) réflexion

Les deux configurations généreront des taches de Laue qui s'alignent sur des coniques en forme d'ellipses pour la diffraction de Laue en transmission, et en forme d'hyperboles pour la diffraction de Laue en rétrodiffusion.

### II.3.1.1. Microdiffraction de Laue sur la ligne de lumière CRG-IF BM32 à l'ESRF

L'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) est une installation européenne établie à Grenoble, inaugurée en 1994. Comme tout synchrotron, elle est composée de plusieurs éléments, principalement : le linac, le booster synchrotron et l'anneau de stockage. Ce synchrotron possède une énergie égale à 6 GeV et donc beaucoup plus élevée que celle du synchrotron SOLEIL 2,75 GeV. Cette énergie maximale atteinte par les électrons, dont dépend la brillance, est une des grandeurs permettant de rendre compte de la qualité de la source. Plus les électrons sont accélérés, plus le spectre émis contiendra des composantes hautement énergétiques et l'ESRF produit donc des rayons X de haute énergie (dit « rayons X durs »). Par contre, l'un des intérêts de SOLEIL, est que l'énergie des rayonnements produits s'étend sur une très large gamme spectrale. Les principaux paramètres de l'ESRF et de SOLEIL dans les conditions d'exploitation sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 3 : principaux paramètres de l'ESRF et de SOLEIL

Paramètres	SOLEIL	ESRF
Gamme spectrale	Infrarouges → rayons X durs	Rayons X durs
Energie des électrons (GeV)	2,75	6
Circonférence de l'anneau (m)	354	844
Courant dans l'anneau (mA)	430	200
Emittance horizontale (nm.rad)	3,9	4
Emittance verticale (nm.rad)	0,04	0,005
Brillance (photons/s mm <sup>2</sup> mrad <sup>2</sup> 0,1%BW)	10 <sup>20</sup>	10 <sup>23</sup>
nombres de lignes des mesures	29	43

L'un des instruments de la ligne de lumière CRG-IF BM32 de l'ESRF est dédié à la réalisation de mesure de microdiffraction Laue, c'est cet équipement que nous avons utilisé

pour étudier les distributions de déformation au sein des cristaux de corium avec un faisceau d'une taille sub-micrométrique  $300 \times 300 \text{ nm}^2$  [53].

### II.3.1.2. Méthode de mesure

Le faisceau polychromatique micro-focalisé illumine l'échantillon polycristallin, produisant un grand nombre de taches de diffraction sur un détecteur plan. L'image enregistrée est formée par la superposition des diagrammes de Laue correspondant à chaque cristal diffractant. Chaque faisceau diffracté possède une énergie, donc une longueur d'onde, propre et provient de la diffraction par une famille de plans ( $hkl$ ) d'un cristal.

La Figure II. 26 donne un schéma de principe du montage de microdiffraction de Laue de la ligne CRG-BM32 installée à l'ESRF. Le détecteur de rayons X utilisé sur la ligne est un détecteur CCD de 165 mm de diamètre avec une taille de pixels est de  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ . Comme nous l'avons déjà mentionné, un détecteur de fluorescence permet la réalisation de cartographies d'espèces chimiques. Le microscope optique permet de visualiser l'échantillon afin de choisir les zones d'intérêt (« Region of Interest : ROI »). Lors de l'enregistrement des diagrammes de diffraction, il doit être retiré afin de ne pas masquer une partie du champ de vision du détecteur. La position et l'orientation du détecteur par rapport à l'échantillon et à la direction du faisceau incident sont déterminées à l'aide du diagramme de Laue d'un cristal non déformé connu. Lors de la réalisation de nos expériences, nous avons utilisé un monocristal de germanium.

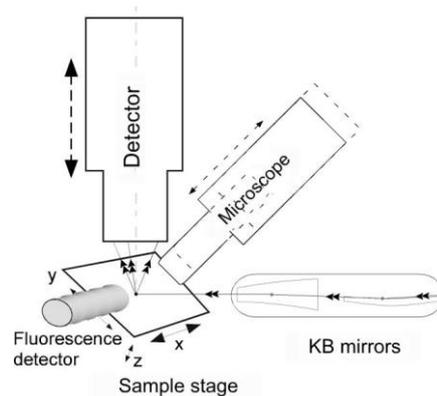


Figure II. 26 : montage de microdiffraction Laue [53]

La condition de Bragg permet de remonter à l'orientation de la famille de plans diffractant ( $hkl$ ). Or, si l'on connaît l'orientation de 2 familles de plans non parallèles d'un même cristal, on peut déterminer l'orientation de ce cristal dès lors que la maille cristalline est connue. Avec la mesure de l'orientation de 4 plans, il est possible de déterminer les vecteurs du réseau cristallin. Ainsi, en combinant la position relative des différents pics de diffraction mesurés sur le détecteur 2D, on peut remonter à l'orientation du cristal formant le cliché de Laue. De plus, si le diagramme mesuré est comparé à celui qui serait obtenu pour un cristal non contraint de la même phase, alors la partie déviatorique du tenseur des déformations élastiques peut être déterminée.

Dans le cas où le faisceau incident traverse un seul cristal, la position des taches de diffraction est directement reliée à l'orientation du cristal. L'indexation du diagramme fournit la correspondance entre chaque tache et une direction du réseau réciproque. La mesure des écartements angulaires entre taches permet ensuite de déterminer l'orientation et des

paramètres de la maille cristallographique : deux rapports de longueurs ( $b/a$ ,  $c/a$ ) et les trois angles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

La méthode de Laue ne permet pas de mesurer directement le volume d'une maille de réseau unitaire, car une dilatation isotrope ne changera pas la position de la tache concernée. Ce problème peut être surmonté en insérant un détecteur à dispersion d'énergie dans une configuration expérimentale [55] ou en passant en mode monochromatique. Dans ce dernier cas, au moins l'énergie d'une tache  $E_{hkl}$  est connue, donc la longueur d'onde d'une tache ( $hkl$ ) est  $hc/E_{hkl}$ . Par conséquent, la distance interréticulaire  $d_{hkl} = hc/2\sin\theta_{hkl} E_{hkl}$  de réseau direct ( $hkl$ ) est accessible. Une fois qu'on a  $d_{hkl}$ , l'on peut en déduire le tenseur complet des déformations élastiques et obtenir le volume de maille [56]. Pour améliorer la précision sur l'orientation cristalline et les déformations élastiques, les faibles différences entre deux images de Laue peuvent être analysées avec une précision de quelques centièmes de pixels par des méthodes de corrélation d'images (Laue-DIC) [57].

### II.3.1.3. Traitement des données, extraction de l'information de l'orientation cristalline et des déformations élastiques

En déplaçant un échantillon polycristallin devant le microfaisceau de rayons X polychromatique, la donnée de base obtenue est une image bidimensionnelle dans laquelle sont positionnées les taches de diffraction (taches de Laue) (Figure II. 27). Les différentes étapes pour passer de cette image à une mesure quantitative de l'orientation cristalline du cristal analysé et de sa déformation élastique sont implantées dans le logiciel LaueTools développé sur la ligne BM32 [58] et que nous avons utilisé pour analyser nos données.

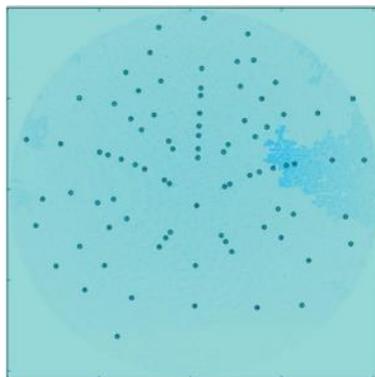


Figure II. 27 : cliché de microdiffraction Laue obtenu pour un monocristal de germanium

La première étape consiste à détecter les pics de Bragg dans le cliché. L'estimation de la position des taches de Laue passe classiquement par un fit des taches à l'aide d'une fonction analytique gaussienne. Le déplacement des taches entre deux diagrammes successifs peut être mesuré avec une meilleure précision avec la technique Laue-DIC. La direction du faisceau diffracté peut être calculée à partir de la position de la tache sur le détecteur, en se basant sur le montage de Laue aligné et calibré, où la direction du faisceau incident, la position du détecteur, et la position du point d'impact du faisceau sur l'échantillon sont connus.

A partir de la réalisation de la première étape pour au moins 4 taches de Laue (en pratique, plus le nombre de taches utilisées dans l'analyse est grand et plus l'incertitude sur le résultat sera faible), les angles entre les différents vecteurs de diffraction sont calculés. Cette série d'angles est ensuite comparée à celle calculée à partir de la maille cristalline non déformée du cristal. Cette procédure permet d'indexer le cliché de Laue, et donc de savoir à quelles familles

de plans ( $hkl$ ) correspondent les différentes tâches. On a alors l'orientation unique du volume sondé par rapport à un système de coordonnées lié au porte échantillon et au détecteur. Par définition, la matrice d'orientation du cristal est une matrice de rotation qui transforme le cadre de référence de l'échantillon orthogonal en un cadre de référence orthogonal attaché au cristal.

Enfin, la dernière étape consiste à affiner les paramètres de maille du cristal ainsi que son orientation cristalline, en minimisant les écarts par un ajustement gaussien entre les positions expérimentales, et les positions théoriques données pour la matrice d'orientation affinée. La comparaison de ces paramètres de maille avec ceux d'un cristal non-contraint permet l'estimation de la déformation élastique. L'affinement du tenseur de déformation déviatorique est effectué avec le logiciel LaueTools et les détails de la méthode de calcul de la déformation élastique sont donnés par Chung et Ice [59].

### **II.3.2. Microscopie électronique à balayage et diffraction des électrons**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode courante qui permet d'obtenir des images de la surface d'échantillons. Un contraste topographique est obtenu en mode électrons secondaires et les variations de densité atomique (contraste chimique) sont mises en évidence en mode des électrons rétrodiffusés. Une observation au MEB consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons et à récolter les électrons réémis après interaction avec le matériau.

La diffraction d'électrons peut être observée en transmission ou en rétrodiffusion (diffraction des électrons rétrodiffusés). En raison de la faible profondeur de pénétration des électrons dans la matière, les clichés de diffraction ne peuvent être réalisés en transmission que pour des échantillons très minces dont l'épaisseur ne dépasse pas la centaine de nanomètres. Pour la même raison, le signal de diffraction observé en réflexion provient de la partie superficielle des échantillons massifs (quelques dizaines de nanomètres de profondeur). Outre la pénétration limitée des électrons, la diffraction des électrons est également limitée par la surface de l'échantillon qui doit être extrêmement plane. De plus, pour les matériaux non conducteurs, la surface doit être recouverte d'un matériau conducteur afin de limiter l'accumulation de charges de surface qui distordraient les images.

Du point de vue expérimental, l'intérêt le plus évident de l'utilisation d'un faisceau d'électrons plutôt qu'un faisceau de rayons X ou de neutrons est la taille de sonde. Depuis longtemps, on sait réaliser des faisceaux électroniques dont la taille sur l'échantillon est nanométrique. Ainsi, la résolution spatiale des mesures (par exemple d'EBSD) est de quelque dizaines de nanomètres. Cette méthode est ainsi souvent utilisée pour étudier la texture locale [60].

#### **II.3.2.1. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)**

La diffraction des électrons rétrodiffusés, dans un microscope électronique à balayage est une technique très utilisée, en particulier en métallurgie pour la caractérisation de la microstructure et de la texture cristallographique locale des matériaux polycristallins. Elle permet en particulier d'accéder à des cartographies d'orientations. À partir de ces cartographies, on peut extraire plusieurs informations : la texture cristallographique, la distribution surfacique des joints de grains, et la taille de grains. Il est en principe possible d'extraire des informations concernant les microdéformations mais cette méthode est nettement moins performante que la microdiffraction Laue et nous ne l'avons donc pas utilisée.

### II.3.2.1.1. Principe

En raison de l'interaction des électrons avec les atomes, les électrons incidents sont ralentis et dispersés dans la structure cristalline. Une fraction d'entre eux respecte les conditions de diffraction et est diffractée par les cristaux présents dans l'échantillon. Plus le numéro atomique du matériau est élevé, plus la fraction d'électrons rétrodiffusés est élevée. Les conditions de diffraction sont celles de la loi de Bragg (§II.2.1.1). Les électrons sont diffractés le long de deux cônes dont l'ouverture dépend de la famille des plans. L'intersection des cônes de diffraction avec l'écran fluorescent (plan d'observation) forme des lignes de Kikuchi (Figure II. 28). A cause de la grande ouverture des cônes de diffraction, les lignes de Kikuchi sont en première approximation des droites. L'ensemble des lignes de Kikuchi forme un motif propre à la structure cristalline du matériau dans le volume analysé. L'analyse de ces diagrammes de Kikuchi fournit des informations sur l'orientation du réseau cristallin diffractant, et par conséquent sur la texture de l'échantillon.

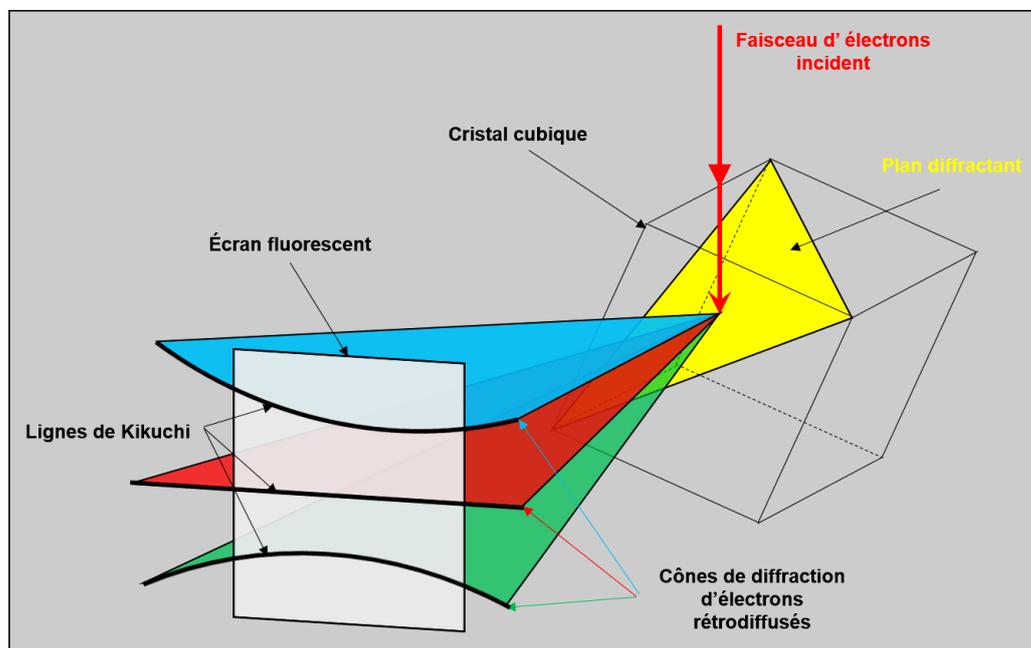


Figure II. 28 : formation de lignes de Kikuchi à partir du plan de diffraction d'un cristal cubique lors de l'analyse EBSD

Comme l'angle de diffraction dépend de la longueur d'onde, une distribution étroite en longueur d'onde des électrons rétrodiffusés est nécessaire pour garantir une bonne netteté des lignes de Kikuchi. La simulation de Monte Carlo a montré que la diminution de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons par rapport à la surface à analyser, permet d'obtenir un flux d'électrons rétrodiffusé ayant quasiment la même énergie. L'optimum est obtenu pour un faisceau incident de 30°. Une inclinaison de 70° de l'échantillon est ainsi nécessaire pour obtenir un signal suffisamment intense[61–63].

Classiquement, les trois directions  $X_e$ ,  $Y_e$  et  $Z_e$  représentées sur la Figure II. 29.a sont liées à la position de l'échantillon (référentiel échantillon), et sont indépendantes de l'orientation des cristaux. La Figure II. 29.b représente l'observation typique sur l'écran fluorescent des lignes de Kikuchi, sur laquelle l'analyse sera effectuée. Ces lignes représentent l'orientation des plans diffractant de l'échantillon observé.

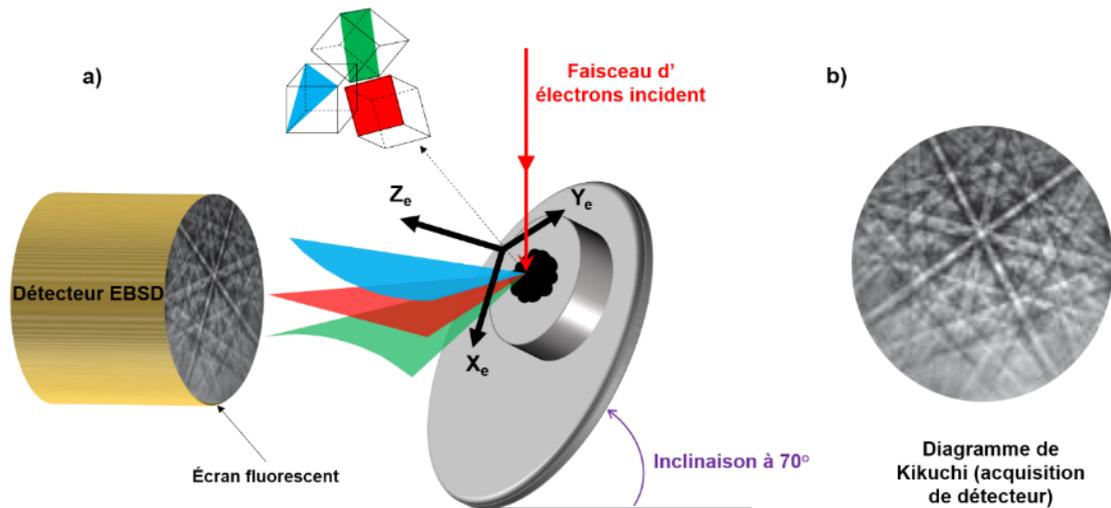


Figure II. 29 : a) montage expérimental d'une analyse EBSD, b) observation typique des lignes de Kikuchi sur un écran fluorescent

### II.3.2.1.2. Indexation des lignes de Kikuchi

La détermination de l'orientation des cristaux à partir de la position des lignes de Kikuchi observées comporte différentes étapes (Figure II. 30) :

- Détection des lignes de Kikuchi
- Utilisation de la transformation de Hough pour transformer le diagramme de Kikuchi en espace de Hough [64]. Il consiste à associer chaque pixel  $i$  de l'espace image  $(x,y)$  à un pixel  $(j)$  de l'espace de Hough  $(\rho,\theta)$  avec la relation :

$$\rho = x_i \cos \theta_j + y_i \sin \theta_j \quad (\text{II-28})$$

avec :

$\rho$  : la distance perpendiculaire entre l'origine et la ligne de Kikuchi

$\theta$  : angle entre  $\rho$  et l'axe  $X_e$

Ainsi, cette transformation associe chaque pixel de l'espace image à une courbe sinusoïdale dans l'espace Hough, et une ligne dans l'espace image devient un point de haute intensité dans l'espace Hough. Ainsi, dans l'espace Hough,  $N$  points lumineux (représentant les  $N$  lignes de Kikuchi dans le diagramme) sont détectés.

Toute combinaison de  $n$  points parmi  $N$  est successivement considérée. L'objectif est de comparer ces  $n$  points à des diagrammes simulés (toutes orientations possibles) et de déterminer à quelle orientation ils sont le plus susceptibles de correspondre. Les bandes sont ainsi indexées. Une fois les bandes indexées, l'orientation est déterminée.

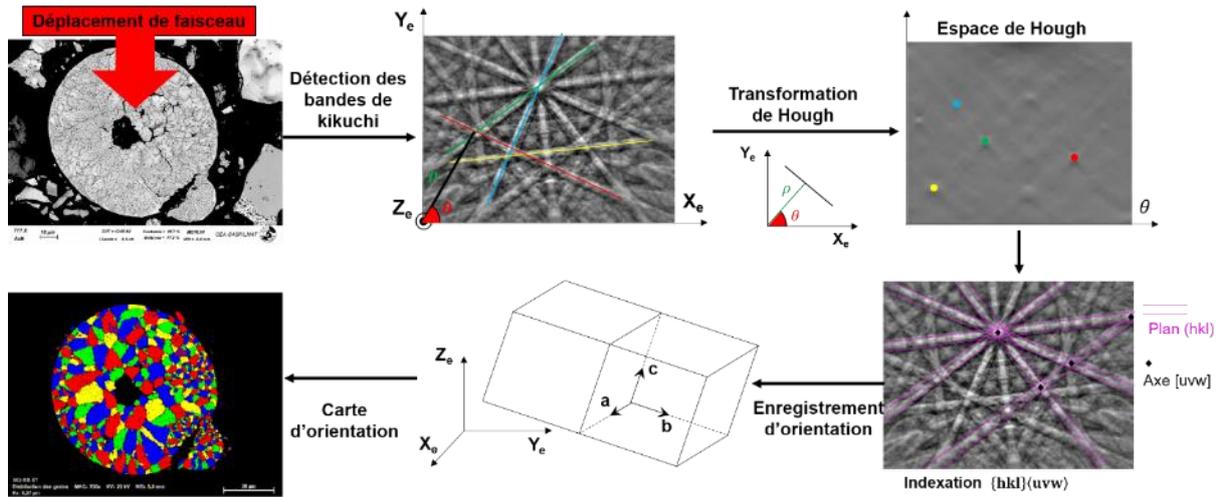


Figure II. 30 : différentes étapes de l'analyse EBSD d'un échantillon

Le grand intérêt de l'EBS est de permettre de cartographier les orientations dans l'échantillon. Cela se fait en déplaçant le faisceau d'électrons sur toute la surface de l'échantillon, et en lisant les diagrammes de Kikuchi, et donc l'orientation à chaque zone sondée<sup>1</sup>. Plus le pas de déplacement est petit, plus la cartographie finale aura une résolution élevée.

### II.3.2.1.3. Traitement des données, extraction de l'information

Une fois que toutes les orientations sont enregistrées pour un échantillon, celles-ci peuvent être affichées à l'aide soit de figures de pôle, soit de figures de pôle inverses.

La figure de pôle donne des informations sur l'orientation des différents plans du réseau en se basant sur le référentiel tridimensionnel de l'échantillon. Elle consiste en une projection stéréographique du réseau. Le point représentant l'intersection de la normale à la famille de plans considérée et la sphère centrée sur l'échantillon est projetée sur le plan équatorial de la sphère, comme le montre la Figure II. 31.

<sup>1</sup> Chaque diagramme de Kikuchi enregistré tandis que le faisceau d'électrons se déplace sur l'échantillon, correspondant à un pixel de l'image finale de cartographie d'orientation EBSD.

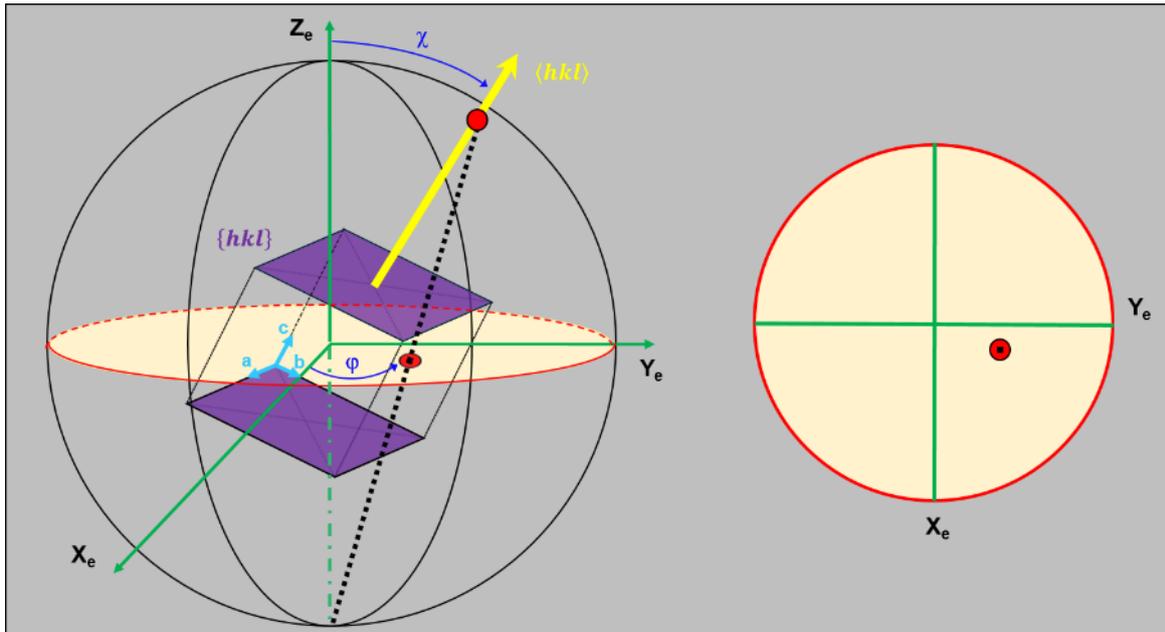


Figure II. 31 : construction de la projection stéréographique

Seul l'hémisphère nord est pris en compte lors de la construction de la figure de pôle. Chaque famille de plans est associée à une figure de pôles. Pour avoir une idée de la texture d'un matériau plusieurs figures de pôle sont nécessaires.

La figure de pôles inverse (Inverse Pole Figure : IPF) sera construite selon une direction sélectionnée. On choisit généralement la direction [001] qui est, par convention, le long de l'axe  $Z_e$ . Contrairement à la figure de pôle qui montrera toute l'orientation pour un plan considéré, l'IPF montrera quelles directions cristallographiques dans le matériau polycristallin sont les plus probablement parallèles à la direction normale à la surface de l'échantillon ( $Z_e$ ). La Figure II. 32 montre la construction de la figure de pôle inverse pour un réseau cubique. Toutes les familles de plans sont affichées, cependant, seul le triangle bleu est à considérer, en raison des différentes opérations de symétrie propre au réseau cubique considéré ici.

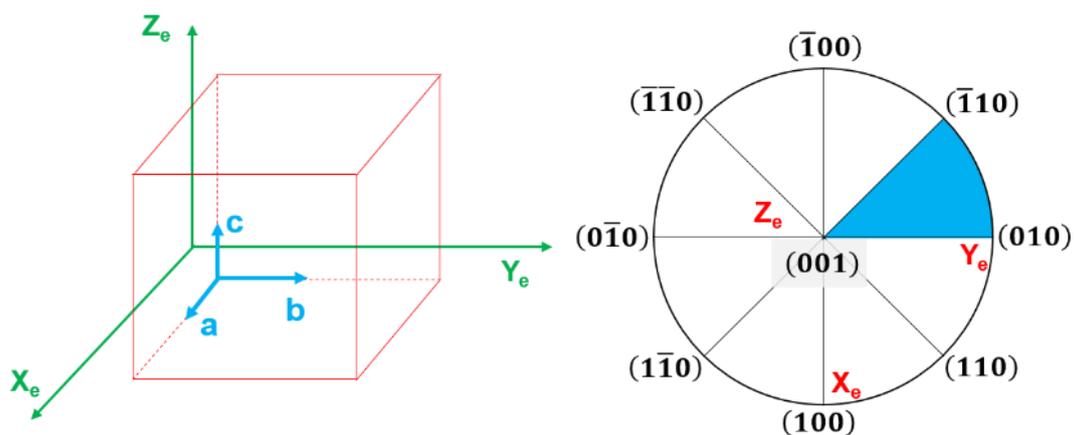


Figure II. 32 : construction de figure de pôle inverse

L'IPF peut avoir deux représentations, le tracé discret, comme sur la figure de pôles, où l'on affichera tous les points enregistrés sur la figure selon la direction  $Z_e$ ; et la figure de pôle inverse colorée dans laquelle chaque couleur est associée à une famille de plans, comme illustré sur la Figure II. 33. Sur cette figure sont affichées les différentes couleurs utilisées pour

l'IPF, avec leurs plans correspondants au sein du réseau. La représentation la plus courante d'une analyse EBSD de surface d'échantillon consiste à faire colorer tous les cristaux en fonction de leur orientation comme représenté sur la Figure II. 34. Classiquement, une figure EBSD est associée à un tracé discret sur la figure de pole et la figure de pole inverse qui fourniront des informations sur l'orientation spécifique de la surface analysée.

Les limitations de l'EBSD sont celles induites par l'utilisation d'un microscope électronique à balayage et ceci en particulier en ce qui concerne la résolution angulaire de l'orientation des cristaux. Dans un mode de fonctionnement classique l'orientation des cristaux est déterminée avec une précision de l'ordre 1° à 2° [65].

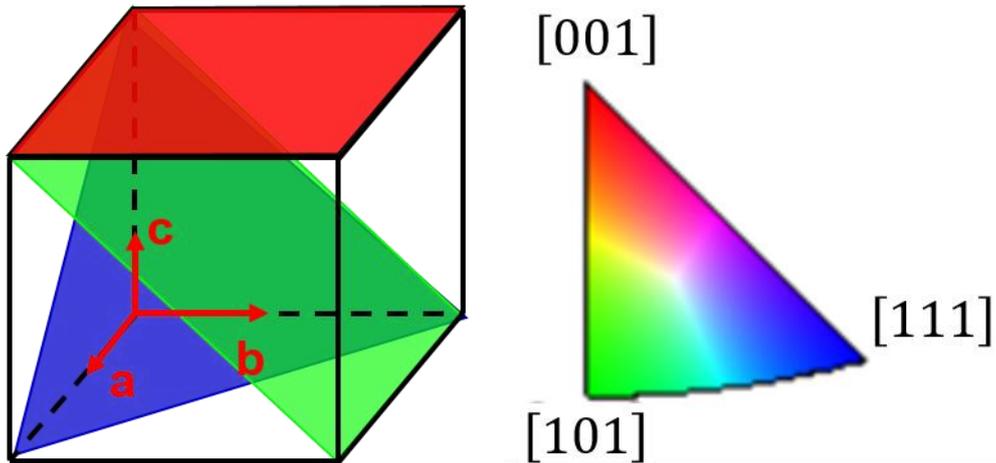


Figure II. 33 : représentation d'orientation cristallographique du réseau cubique sur la figure de pôle inverse colorée

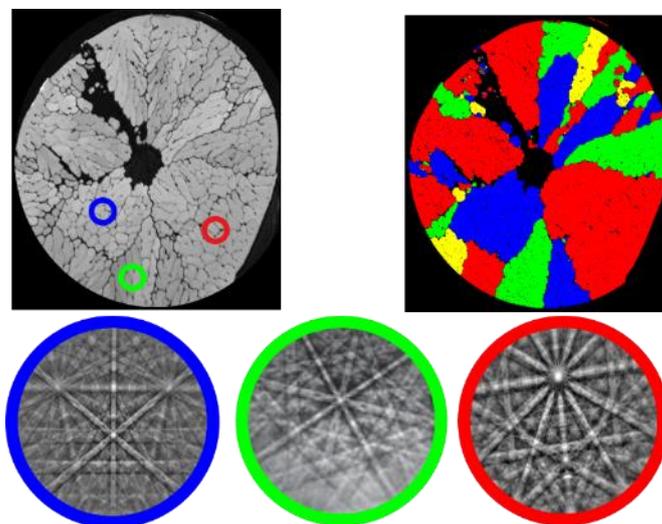


Figure II. 34 : exemple de cartographies obtenues lors de l'analyse EBSD avec la cartographie des lignes de Kikuchi correspondant

### II.3.3. Analyse de concentration élémentaire par microsonde électronique de Castaing

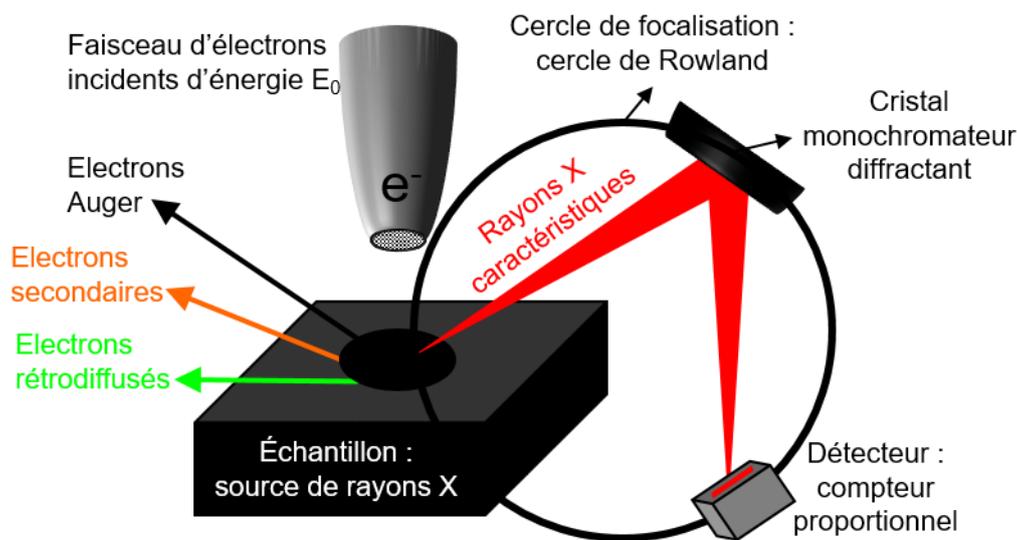


Figure II. 35 : schéma de principe du spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS)

La microsonde électronique est une technique qui permet de quantifier la composition chimique d'un microvolume d'un matériau à partir des intensités caractéristiques de rayons X émis par ce microvolume supposé homogène et exposé à un faisceau d'électrons de quelques microns. Généralement le domaine d'interaction du faisceau d'électrons avec la matière est un volume hémisphérique. Ce volume est considéré comme une source d'émission électronique (voir partie MEB-EBSD §II.3.2) et électromagnétique comme les rayons X, le rayonnement de fluorescence et l'émission visible (UV).

Les analyses élémentaires peuvent être réalisées en utilisant deux modes d'analyse X. La première est l'analyse élémentaire semi-quantitative par dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectrometry « EDS ») au sein du MEB. La seconde est l'analyse élémentaire quantitative par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectrometry « WDS ») au sein d'une microsonde électronique. Cette dernière permet de faire des profils de composition avec une résolution 5 à 10 fois meilleure que celle de l'EDS. La précision analytique quantitative d'un WDS est de l'ordre de 10% pour les éléments légers et 1% pour les autres éléments plus lourds.

Une microsonde électronique de Castaing [66], est constituée d'un canon à électrons, d'un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, d'un microscope optique, d'un spectromètre, ainsi d'autres détecteurs (électrons, photons visibles). Le spectromètre à dispersion de longueur d'onde comporte plusieurs éléments, en particulier un ou plusieurs cristaux monochromateurs, un compteur à flux gazeux (détecteur) et une chaîne de comptage, tous reliés par un système mécanique de haute précision. Le rôle du spectromètre est de séparer les différents rayonnements X caractéristiques du spectre émis par l'échantillon et d'en mesurer les intensités respectives.

L'échantillon (source de rayons X), le cristal monochromateur et le compteur sont situés sur un cercle de focalisation (cercle de Rowland). La discrimination de longueur d'onde des rayons X émis, qui dépend de la nature de chaque atome présent, est effectuée par le cristal monochromateur par un processus de diffraction, lors duquel ce cristal renvoie le rayonnement sur un compteur. Ensuite, la mesure d'intensité est assurée par ce compteur proportionnel à

flux gazeux. En sortie du compteur on aura une impulsion électrique dont l'amplitude sera proportionnelle à l'énergie du photon incident.

Dans notre étude, les sessions d'analyses élémentaires de corium prototypique ont été effectuées à l'aide d'une microsonde CAMECA SX 100 avec les trois cristaux LPC1 (W/Si), le LIF (Fluorure de Lithium) et le LPET (Pentaérythriol  $C_5H_{12}O_4$ ). Les analyses ponctuelles ont été réalisées dans des conditions classiques avec une tension d'accélération de 10 keV de voltage, un courant d'électrons de 10nA et une taille de faisceau électronique d'environ 1  $\mu m$ . Les standards utilisés pour la calibration des éléments sont l'oxyde d'uranium ( $UO_2$ ) pour l'uranium et l'oxygène et le zircon pur pour le zirconium.

## Références

---

- [1] P. Piluso, B.R. Sehgal, K. Trambauer, B. Adroguer, F. Fichot, C. Muller, L. Meyer, W. Breitung, D. Magallon, C. Journeau, H. Alsmeyer, C. Housiadas, B. Clement, M.L. Ang, B. Chaumont, I. Ivanov, S. Marguet, J.P. Van Dorsselaere, J. Fleurot, P. Giordano, M. Cranga, Sarnet lecture notes on nuclear reactor severe accident phenomenology, CEA Cadarache, 2008. [http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:41021806](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:41021806).
- [2] P. Buisson, Rôle de la distribution des compositions cationiques sur l'aptitude à la dissolution des combustibles MOX : caractérisation de la distribution par diffraction des rayons X sur poudre, These de doctorat, Grenoble 1, 1999.
- [3] P. Buisson, P. Piluso, M. Pernet, M. Anne, Determination of the Cationic Composition Distributions in Mixed Uranium and Plutonium Oxides by Diffraction-Line Profile Analysis, *Mater. Sci. Forum.* 378–381 (2001) 777–783. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.777>.
- [4] B. Bolle, Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton par dépôt d'une couche de cuivre et de zinc et diffusion, These de doctorat, Metz, 1994. <http://www.theses.fr/1994METZ063S>.
- [5] B. Bolle, A. Tidu, J.J. Heizmann, X-ray diffraction study of concentration depth profiles of binary alloy coatings during thermal diffusion: application to brass coating, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 27–35. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009765>.
- [6] P. Piluso, G. Trillon, C. Journeau, The  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  system at high temperature ( $T > 2000\text{K}$ ): importance of the meta-stable phases under severe accident conditions, *J. Nucl. Mater.* 344 (2005) 259–264. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.052>.
- [7] C.R. Houska, X-Ray Diffraction from a Binary Diffusion Zone, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 69–75. <https://doi.org/10.1063/1.1658380>.
- [8] D.R. Tenney, J.A. Carpenter, C.R. Houska, X-Ray Diffraction Technique for the Investigation of Small Diffusion Zones, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 4485–4492. <https://doi.org/10.1063/1.1658486>.
- [9] C.R. Houska, X-ray examination of diffused films, *Thin Solid Films.* 25 (1975) 451–464. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(75\)90064-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(75)90064-4).
- [10] J. Unnam, C.R. Houska, An x-ray study of diffusion in the Cu-Ag system, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4336–4342. <https://doi.org/10.1063/1.322435>.
- [11] C.R. Houska, Broadening of x-ray diffraction lines from small subgrains containing gradients of spacing, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 2991–2993. <https://doi.org/10.1063/1.325147>.
- [12] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151–152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>.
- [13] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [14] H. Rietveld, The Rietveld Method : A Historical Perspective, *Aust. J. Phys.* 41 (1988) 113. <https://doi.org/10.1071/PH880113>.

- [15] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, New York, 1995.
- [16] L. Lutterotti, Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* 268 (2010) 334–340.
- [17] B.E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover edition, unabridged and corrected republication of the work originally published in 1969 by Addison-Wesley Publishing Company, Dover Publications, Inc, New York, 1990.
- [18] R. Guinebrière, *X-ray diffraction by polycrystalline Materials*, ISTE Ltd, London, 2007.
- [19] M. Ibrahim, É. Castelier, H. Palancher, M. Bornert, S. Caré, J.-S. Micha, Laue pattern analysis for two-dimensional strain mapping in light-ion-implanted polycrystals, *J. Appl. Crystallogr.* 48 (2015) 990–999. <https://doi.org/10.1107/S1600576715007736>.
- [20] H. Palancher, R. Kachnaoui, G. Martin, A. Richard, J.-C. Richaud, C. Onofri, R. Belin, A. Boule, H. Rouquette, C. Sabathier, G. Carlot, P. Desgardin, T. Sauvage, F. Rieutord, J. Raynal, Ph. Goudeau, A. Ambard, Strain relaxation in He implanted  $\text{UO}_2$  polycrystals under thermal treatment: An in situ XRD study, *J. Nucl. Mater.* 476 (2016) 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.04.023>.
- [21] M. De Broglie, Reflection of X-Rays and X-Ray Fringes, *Nature.* 91 (1913) 161–162. <https://doi.org/10.1038/091161b0>.
- [22] J. Schwinger, On the classical radiation of accelerated electrons, *Phys Rev.* 75 (1949) 1912–1925.
- [23] J.J. Thomson, On the diffuse reflection of Röntgen rays, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 9 (1898) 393–397.
- [24] W.L. Bragg, The diffraction of short electromagnetic Waves by a Crystal, *Proc Camb. Philos Soc.* 17 (1912) 43–57.
- [25] W.H. Bragg, IX. Bakerian Lecture : X-rays and crystal structure, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character.* 215 (1915) 253–274. <https://doi.org/10.1098/rsta.1915.0009>.
- [26] W.D. Coolidge, A Powerful Röntgen Ray Tube with a Pure Electron Discharge, *Phys. Rev.* 2 (1913) 409–430. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.2.409>.
- [27] J. Maddox, The sensational discovery of X-rays, *Nature.* 375 (1995) 183–183. <https://doi.org/10.1038/375183a0>.
- [28] D. Iwanenko, I. Pomeranchuk, On the Maximal Energy Attainable in a Betatron, *Phys. Rev.* 65 (1944) 343–343. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.65.343>.
- [29] D.H. Tomboulion, P.L. Hartman, Spectral and Angular Distribution of Ultraviolet Radiation from the 300-Mev Cornell Synchrotron, *Phys. Rev.* 102 (1956) 1423–1447. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1423>.
- [30] MARS | Centre de rayonnement synchrotron français. <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/mars>.
- [31] National Synchrotron Radiation Research Center. <https://www.nsrrc.org.tw/english/lightsource.aspx>.

- [32] Undulator.png - Wikimedia Commons.  
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Undulator.png>.
- [33] B. Sitaud, P.L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens, H. Hermange, Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL, *J. Nucl. Mater.* 425 (2012) 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.08.017>.
- [34] J.-L. Hodeau, P. Bordet, M. Anne, A. Prat, A.N. Fitch, E. Dooryhee, G. Vaughan, A.K. Freund, Nine-crystal multianalyzer stage for high-resolution powder diffraction between 6 keV and 40 keV, in: *Cryst. Multilayer Opt.*, SPIE, 1998: pp. 353–361. <https://doi.org/10.1117/12.332525>.
- [35] C. Dejoie, M. Coduri, S. Petitdemange, C. Giacobbe, E. Covacci, O. Grimaldi, P.-O. Autran, M.W. Mogodi, D. Šišak Jung, A.N. Fitch, Combining a nine-crystal multi-analyser stage with a two-dimensional detector for high-resolution powder X-ray diffraction, *J. Appl. Crystallogr.* 51 (2018) 1721–1733. <https://doi.org/10.1107/S1600576718014589>.
- [36] A. Schökel, M. Etter, A. Berghäuser, A. Horst, D. Lindackers, T.A. Whittle, S. Schmid, M. Acosta, M. Knapp, H. Ehrenberg, M. Hinterstein, Multi-analyser detector (MAD) for high-resolution and high-energy powder X-ray diffraction, *J. Synchrotron Radiat.* 28 (2021) 146–157. <https://doi.org/10.1107/S1600577520013223>.
- [37] A.H. Hill, T. Klimczuk, R. Springell, H.C. Walker, Measuring radioactive powder samples on the high-resolution powder diffraction beamline at the European Synchrotron Radiation Facility, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 567–569. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003178>.
- [38] Simulated experiment. [/fr/users/instruments/instruments-list/d2b/how-it-works/simulated-experiment/](https://fr/users/instruments/instruments-list/d2b/how-it-works/simulated-experiment/).
- [39] J.R. Hester, Improved asymmetric peak parameter refinement, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 1219–1220. <https://doi.org/10.1107/S0021889813016233>.
- [40] L.W. Finger, D.E. Cox, A.P. Jephcoat, A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence, *J. Appl. Crystallogr.* 27 (1994) 892–900. <https://doi.org/10.1107/S0021889894004218>.
- [41] A. Hepp, C. Baerlocher, Learned Peak Shape Functions for Powder Diffraction Data, *Aust. J. Phys.* 41 (1988) 229. <https://doi.org/10.1071/PH880229>.
- [42] D. Balzar, Voight Function Model in Diffraction-Line Broadening Analysis, Chap. 7 (1999). <https://www.nist.gov/publications/voight-function-model-diffraction-line-broadening-analysis>.
- [43] P.S. Prevey, The Use of Pearson VII Distribution Functions in X-Ray Diffraction Residual Stress Measurement, *Adv. X-Ray Anal.* 29 (1985) 103–111. <https://doi.org/10.1154/S037603080001017X>.
- [44] D. Balzar, Profile fitting of X-ray diffraction lines and Fourier analysis of broadening, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 559–570. <https://doi.org/10.1107/S0021889892004084>.
- [45] S.A. Howard, K.D. Preston, 8. PROFILE FITTING OF POWDER DIFFRACTION PATTERNS, in: D.L. Bish, J.E. Post (Eds.), *Mod. Powder Diffr.*, De Gruyter, Berlin, Boston, 1989: pp. 217–276. <https://doi.org/10.1515/9781501509018-011>.

- [46] J.I. Langford, A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 10–14. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012601>.
- [47] W. Voigt, Über das Gesetz der Intensitätsverteilung innerhalb der Linien eines Gasspektrums., *Sitzungsberichte K. Bayer. Akad. Wiss.* 42 (1912) 603–620.
- [48] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nucl. Instrum.* 3 (1958) 223–228. [https://doi.org/10.1016/0369-643X\(58\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0369-643X(58)90029-X).
- [49] M. Sakata, M.J. Cooper, An analysis of the Rietveld refinement method, *J. Appl. Crystallogr.* 12 (1979) 554–563. <https://doi.org/10.1107/S002188987901325X>.
- [50] W.A. Dollase, Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model, *J. Appl. Crystallogr.* 19 (1986) 267–272. <https://doi.org/10.1107/S0021889886089458>.
- [51] A. Altomare, M.C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, Early Finding of Preferred Orientation: Applications to Direct Methods, *J. Appl. Crystallogr.* 29 (1996) 341–345. <https://doi.org/10.1107/S0021889896000271>.
- [52] T. Ors, J.-S. Micha, N. Gey, V. Michel, O. Castelnau, R. Guinebretiere, EBSD-assisted Laue microdiffraction for microstrain analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 51 (2018) 55–67. <https://doi.org/10.1107/S1600576717017150>.
- [53] O. Ulrich, X. Biquard, P. Bleuet, O. Geaymond, P. Gergaud, J.S. Micha, O. Robach, F. Rieutord, A new white beam x-ray microdiffraction setup on the BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility, *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011) 033908. <https://doi.org/10.1063/1.3555068>.
- [54] G.E. Ice, J.D. Budai, J.W.L. Pang, The Race to X-ray Microbeam and Nanobeam Science, *Science*. 334 (2011) 1234–1239. <https://doi.org/10.1126/science.1202366>.
- [55] O. Robach, J.-S. Micha, O. Ulrich, P. Gergaud, Full local elastic strain tensor from Laue microdiffraction: simultaneous Laue pattern and spot energy measurement, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 688–696. <https://doi.org/10.1107/S002188981102320X>.
- [56] O. Robach, J.-S. Micha, O. Ulrich, O. Geaymond, O. Sicardy, J. Härtwig, F. Rieutord, A tunable multicolour ‘rainbow’ filter for improved stress and dislocation density field mapping in polycrystals using X-ray Laue microdiffraction, *Acta Crystallogr. A*. 69 (2013) 164–170. <https://doi.org/10.1107/S0108767313000172>.
- [57] A.J. Wilkinson, G. Meaden, D.J. Dingley, High-resolution elastic strain measurement from electron backscatter diffraction patterns: New levels of sensitivity, *Ultramicroscopy*. 106 (2006) 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2005.10.001>.
- [58] J.-S. Micha, LaueTools, Open Source Python Packages for X-ray MicroLaue Diffraction Analysis, 2017, SourceForge. <https://sourceforge.net/projects/lauetools/>.
- [59] J.-S. Chung, G.E. Ice, Automated indexing for texture and strain measurement with broad-bandpass x-ray microbeams, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 5249–5255. <https://doi.org/10.1063/1.371507>.

- [60] C. Maurice, J.H. Driver, R. Fortunier, On solving the orientation gradient dependency of high angular resolution EBSD, *Ultramicroscopy*. 113 (2012) 171–181. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.10.013>.
- [61] S.L. Dudarev, P. Rez, M.J. Whelan, Theory of electron backscattering from crystals, *Phys. Rev. B*. 51 (1995) 3397–3412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.3397>.
- [62] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-38967-5>.
- [63] J.-L. Pouchou, *L'analyse EBSD principes et applications*, Groupement national Microscopie électronique à balayage et micronalyses (France), EDP sciences, Les Ulis, 2004.
- [64] A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, D.P. Field, eds., *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Springer US, Boston, MA, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-88136-2>.
- [65] F.J. Humphreys, Review Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 3833–3854. <https://doi.org/10.1023/A:1017973432592>.
- [66] R. Castaing, *Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique.*, Université de Paris, 1952.

### **Chapitre III. Etude structurale et microstructurale des solutions solides $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ formées dans le corium-KA2**

---

Nous présentons dans ce chapitre les analyses multi-échelles réalisées en combinant plusieurs méthodes expérimentales utilisant des équipements de laboratoire (DRX, MEB-EBSD et microanalyse X par microsonde), et des instruments situés autour de sources de rayonnement synchrotron (SOLEIL ou l'ESRF) ou de la source de neutrons (ILL).

Les échantillons de corium ont en premier lieu été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de laboratoire afin de mettre en évidence l'influence du processus de refroidissement sur les solutions solides de corium formées. Nous avons observé de fortes variations de la position, de la largeur et du profil des raies de diffraction pour trois échantillons de corium de même composition initiale mais ayant subi des processus de refroidissement différents. Ces raies présentent en effet un élargissement asymétrique très important, nettement plus élevé que celui de la fonction instrumentale du diffractomètre de laboratoire utilisé.

Nous avons analysé de façon quantitative le profil de ces raies de diffraction en utilisant des diagrammes obtenus avec un diffractomètre à haute résolution angulaire. Nous avons dans un premier temps confirmé, au travers d'une étude microstructurale par MEB-EBSD que la taille des cristaux est dans tous les cas micrométriques. L'élargissement observé des raies de diffraction n'est donc pas dû à un effet de taille. Cette étude a permis aussi de mettre en évidence l'existence d'une relation entre le processus de refroidissement, la taille des particules du corium refroidis, et la taille des cristaux formés. Nous avons montré que ces élargissements sont dus à la présence de très larges fluctuations locales de composition cationique, associées à des variations de paramètres de maille importantes. Dans tous les cas, la structure cristalline de ces solutions solides reste celle de la fluorine qui s'inscrit dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ .

Cependant, cette première étude a été faite sans prendre en compte l'effet de la stœchiométrie en oxygène ni l'effet des microdéformations qui peuvent coexister avec les fluctuations de composition cationique. Nous avons donc poursuivi nos travaux en associant les mesures de diffraction des rayons X (synchrotron) et de diffraction des neutrons dans un processus d'affinement combiné qui tient compte à la fois des fluctuations de composition cationique et anionique et de la présence de microdéformations. L'analyse réalisée confirme les résultats précédents en ce qui concerne les fluctuations cationiques. Une légère oxydation des cristaux en interaction avec l'eau a pu être montrée. Ces résultats obtenus ont été confirmés par les analyses locales réalisées par microanalyse X par microsonde électronique de Castaing. Nous avons par la suite mis en évidence par microdiffraction Laue, l'existence de déformations locales dont le taux varie avec le processus de refroidissement. Cette étude locale complémentaire nous a de plus permis de confirmer que les fluctuations de composition et les microdéformations sont bien internes à chacun des cristaux.

#### **III.1. Étude structurale préliminaire par diffraction des rayons X sur un diffractomètre de laboratoire**

Afin de mettre en évidence l'influence des mécanismes de refroidissement lors de l'ICE sur l'état structural de la solution solide  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$  constituant les cristaux de corium-KA2, nous avons réalisé des mesures de diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre Bragg-

Brentano de laboratoire. Trois échantillons de corium à l'état de poudre représentatifs de trois types de refroidissement différents, ont été choisis.

La composition initiale du corium-KA2 en matières premières (pourcentage massique) est donnée dans le

Tableau I. 2 : conditions expérimentales de l'essai KA2. Le rapport atomique entre l'oxygène et les cations (ou rapport stœchiométrique en oxygène) (O/U+Zr) est égal à 1,68. Cette composition initiale est donc sous-stœchiométrique par rapport à la solution solide idéale stœchiométrique dans une structure fluorine qui correspond à la présence de deux anions pour un cation. La fragmentation du jet de corium dans le mélange eau/vapeur et son explosion ultérieure sont deux mécanismes se produisant à des échelles de durée inférieure à la seconde. L'interaction du corium avec l'eau va modifier le rapport stœchiométrique anion/cation.

Des analyses post-mortem ont été réalisées sur trois échantillons de corium de l'essai KROTOS KA2 [1] issus de trois processus de refroidissement différents. Le premier échantillon (KA2-Creuset) est un corium massif résiduel localisé dans le creuset au niveau du puncher. Il représente un refroidissement relativement « lent », et donc, n'a pas participé au phénomène d'ICE. Le deuxième échantillon (KA2-200) est plutôt représentatif de la fragmentation dans le mélange eau/vapeur du jet de corium en gouttes « grossières » et refroidi plus rapidement (de l'ordre de la seconde), principalement sans explosion. Ce processus forme des débris avec une taille moyenne des particules d'environ 200  $\mu\text{m}$ . Le troisième échantillon (KA2-50) est plutôt représentatif de l'explosion vapeur avec un refroidissement très rapide (sous la seconde) associé à une fragmentation dite fine. Les débris de corium ont une taille moyenne d'environ 50  $\mu\text{m}$ .

Les diagrammes de diffraction ont été mesurés entre 5 et 140° en  $2\theta$  avec un pas de 0,01° et une durée d'acquisition de 1 seconde par pas. La durée totale d'acquisition a été de 4h par diagramme. Compte tenu de la valeur de la longueur d'onde de la raie d'émission  $K\alpha$  du cuivre, l'extension angulaire utilisée correspond à une amplitude de variation de la norme du vecteur de diffraction  $\vec{Q}$  entre 3,5 et 76  $\text{nm}^{-1}$ . Les diagrammes de diffraction collectés sur les trois échantillons de corium sont reportés sur la Figure III. 1.a. Nous avons noté que dans tous les cas, seuls les pics de diffraction compatibles avec le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  sont présents.

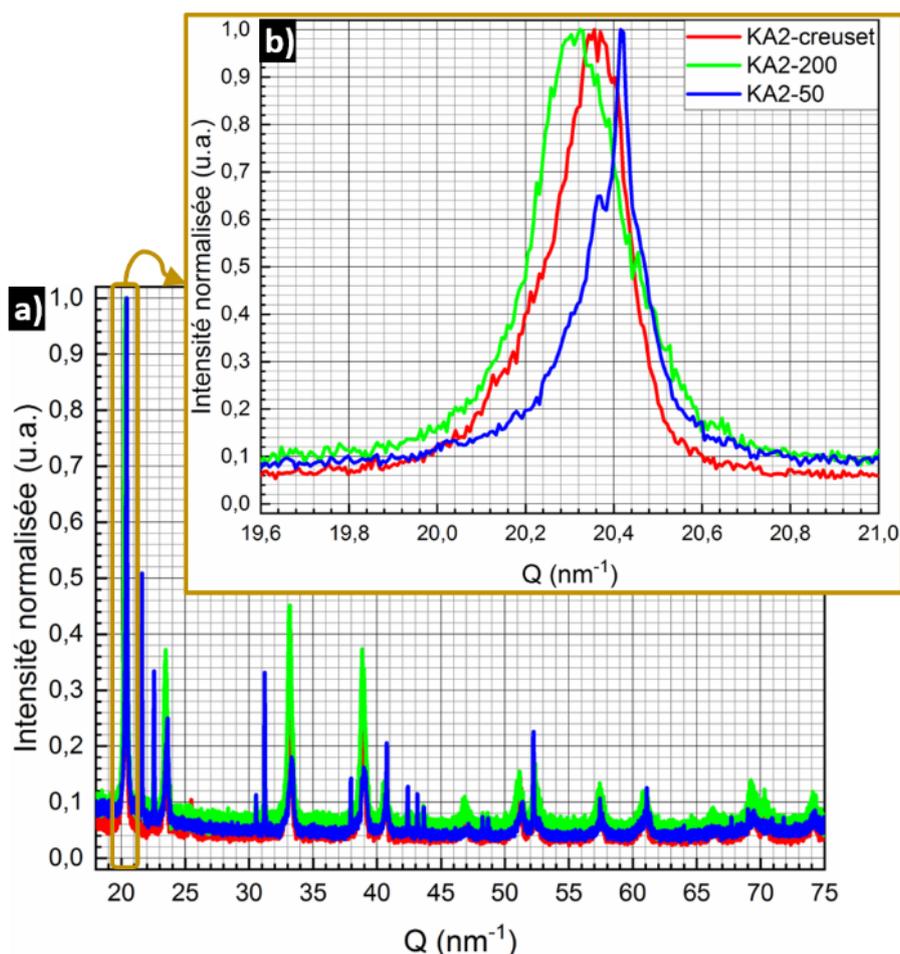


Figure III. 1 : influence du processus de refroidissement sur les solutions solides formées  $U_{1-x}Zr_xO_{2+y}$ .  
 a) Diagrammes de diffraction des rayons X collectés en utilisant un diffractomètre Bragg-Brentano de laboratoire sur les trois échantillons du corium-KA2.

b) Zoom sur la raie de diffraction (111) des trois échantillons du corium-KA2.

L'élargissement de la première raie de diffraction (111) reportée Figure III. 1.b montre que le profil et la position moyenne des raies de diffraction sont fortement influencés par le processus de refroidissement lors de l'ICE. Par ailleurs, nous pouvons noter une asymétrie marquée pour toutes les raies. Ainsi, on peut constater qu'en fonction du scénario de refroidissement du corium, les diagrammes de diffraction sont significativement différents.

Afin de mieux illustrer cet élargissement et cette asymétrie, nous avons comparé Figure III. 2 les diagrammes de diffraction mesurés pour une poudre standard de  $LaB_6$  fournie par le NIST et une poudre de dioxyde d'uranium ( $UO_2$ ) aux diagrammes de diffraction obtenus pour les trois échantillons de corium-KA2. Comme le montre le zoom (Figure III. 2.b) sur la première raie de diffraction des diagrammes du corium-KA2 et celui de  $UO_2$ . Quel que soit le processus de refroidissement du corium-KA2, nous observons un élargissement asymétrique très important des raies de diffraction du corium-KA2 (raie en rouge, vert et bleu) par rapport à la raie de diffraction de l' $UO_2$  (raie en orange).

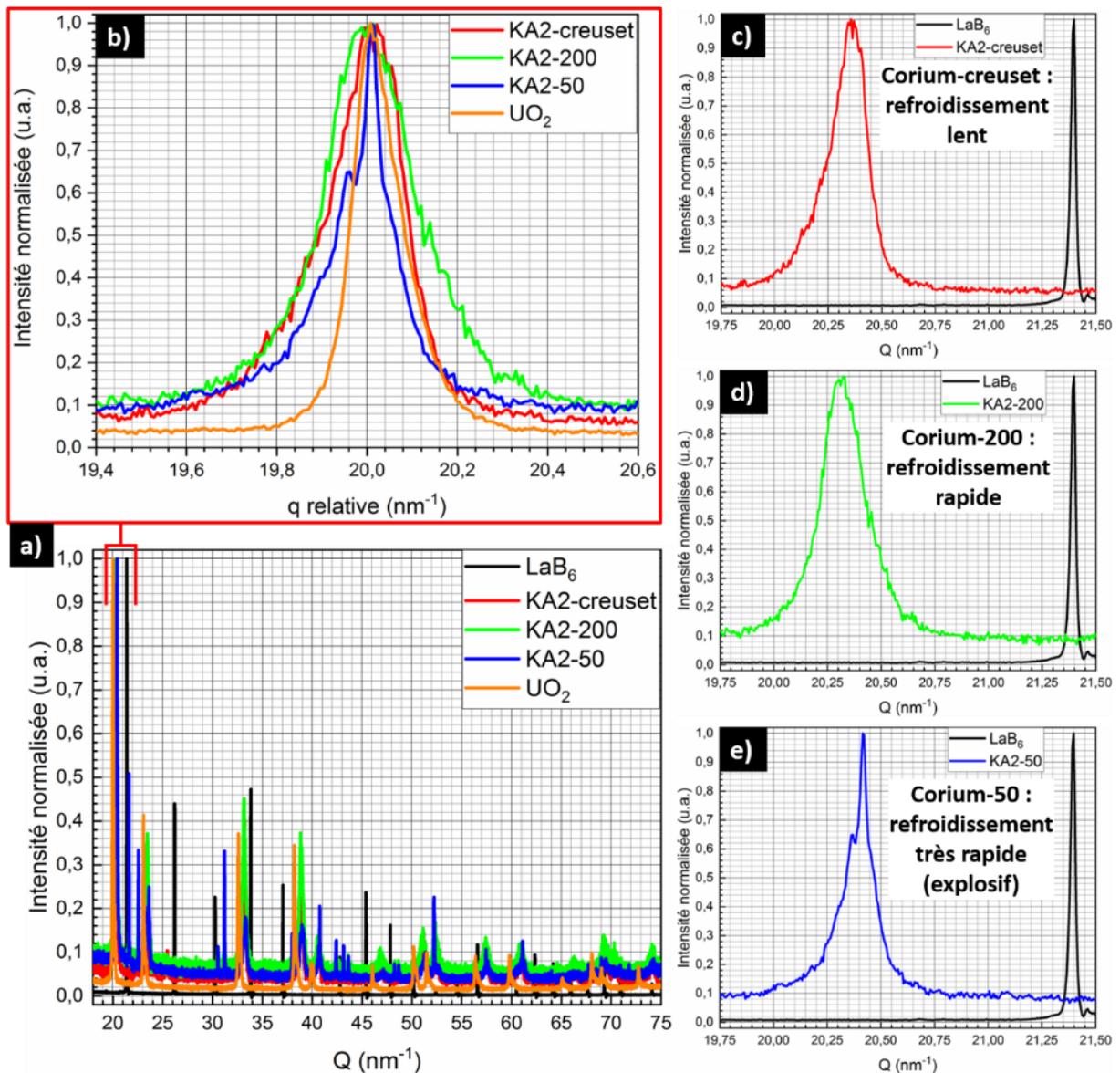


Figure III. 2 : comparaison entre d'une part les diagrammes de diffraction mesurés sur les échantillons de corium et d'autre part ceux obtenus pour un échantillon d'oxyde d'uranium standard et la poudre de LaB<sub>6</sub> du NIST. (a) Observation globale des 5 diagrammes mesurés ; (b) zoom autour de la raie (111) ; (c), d) et e) Comparaison avec la fonction d'appareil illustrée par une raie de la poudre de LaB<sub>6</sub> du NIST.

Nous avons comparé qualitativement les profils des raies de diffraction des différents échantillons de corium avec le profil de la fonction instrumentale estimé à partir du diagramme de diffraction obtenu sur la poudre standard de LaB<sub>6</sub> fournie par le NIST. Les graphes reportés (Figure III. 2.c-e) montrent la complexité du signal tant du point de vue de l'élargissement asymétrique très important des raies par rapport à la fonction instrumentale que du point de vue de la variation de ces profils et de leurs positions moyennes selon le mécanisme de refroidissement considéré.

Ces comportements spécifiques ont également été rapportés sur des matériaux similaires par d'autres auteurs [2–5], mais sans apporter de caractérisation plus fine ou proposer une explication complète. Dans le cadre de la théorie cinématique de diffraction des rayons X, les diagrammes de diffraction obtenus sur les échantillons de corium peuvent être considérés comme une sommation d'un certain nombre de diagrammes de diffraction, tous indexés par

rapport au groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ , et correspondant à une distribution du paramètre de maille dans cette solution solide  $U_{1-x}Zr_xO_2$  cubique.

Ces variations de profils sont nécessairement liées à des considérations microstructurales dont l'étude quantitative nécessite l'acquisition de diagrammes de plus haute résolution angulaire. L'analyse quantitative de diagrammes de diffraction de ce type, mesurés sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, est présentée dans les paragraphes suivants.

Une question fondamentale concerne l'identification de l'échelle spatiale pour expliquer cette grande variation de la composition de la solution solide  $U_{1-x}Zr_xO_2$  cubique. Deux échelles spatiales peuvent être à l'origine de cette distribution :

- (i) La première concerne la variation des compositions entre les différents cristaux constituant l'échantillon.
- (ii) La deuxième échelle concerne la fluctuation de composition à l'intérieur de chacun des cristaux.

L'étude par la diffraction de rayons X sur un échantillon polycristallin est délicate, car la réponse obtenue dans ce cas est la contribution possible des deux échelles cumulées. C'est la raison pour laquelle, au préalable, une étude locale de la microstructure et de la texture par microscopie électronique à balayage associé à la diffraction des électrons (EBSD) doit contribuer à identifier l'échelle de la fluctuation de composition mise en jeu et plus globalement l'origine de l'élargissement des raies de diffraction [6].

### **III.2. Etude microstructurale par microscopie électronique**

Nous avons mené une étude microstructurale approfondie par microscopie électronique à balayage associé à la diffraction des électrons (EBSD) des trois échantillons de corium-KA2 déjà mentionnés. Il s'agit en particulier d'illustrer l'influence du processus de refroidissement sur la taille, la forme et l'orientation relative des cristaux présents au sein des particules de poudre obtenues après refroidissement. Une très grande diversité de microstructure a été observée mais nous verrons que dans tous les cas la taille des cristaux évolue entre quelques microns et quelques dizaines de microns pour atteindre parfois la centaine de microns.

### III.2.1. KA2-creuset

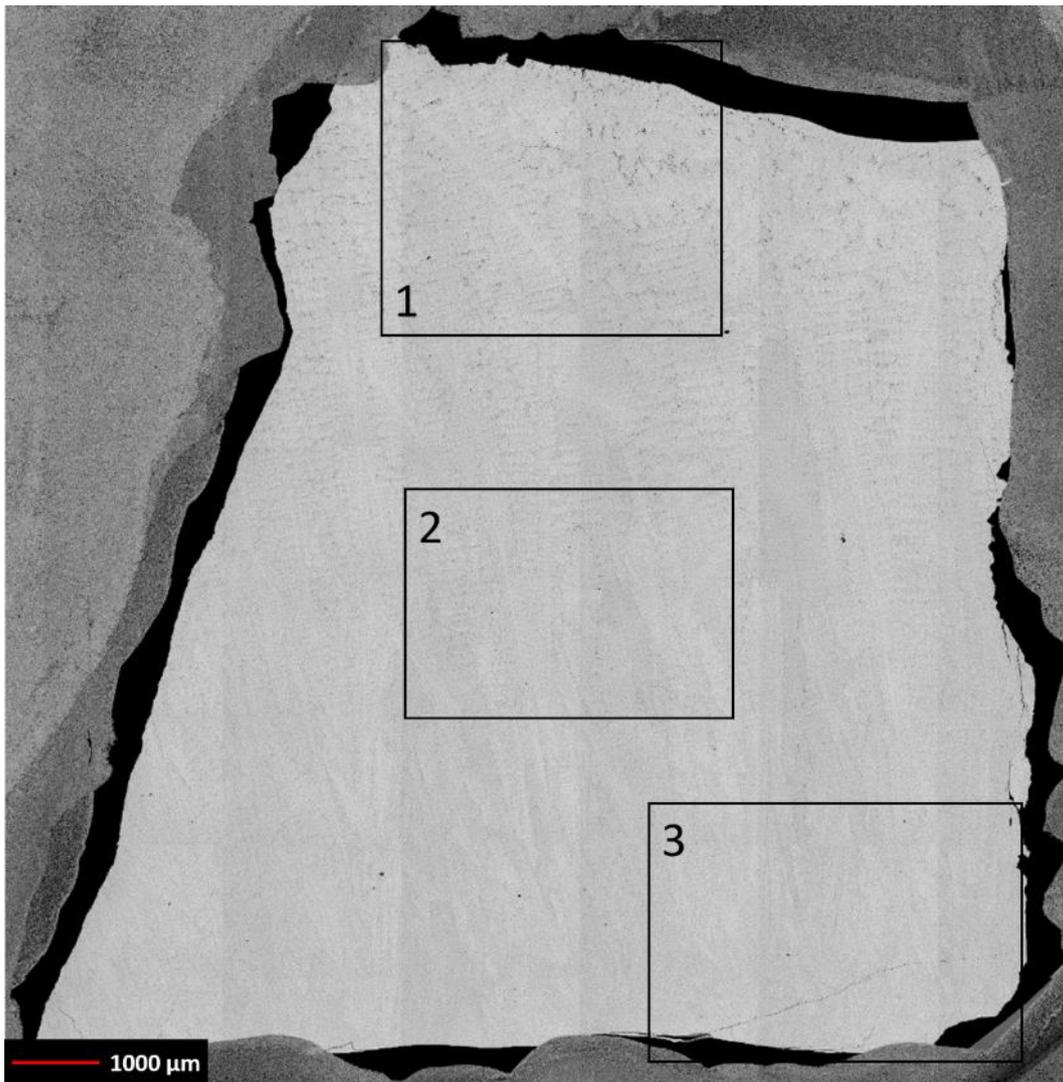


Figure III. 3 : micrographie électronique de l'échantillon KA2-Creuset, trois régions étudiées par MEB-EBSD

Une vue générale de l'échantillon KA2-Creuset est reportée Figure III. 3 : trois régions d'intérêt ont été choisies pour l'analyse MEB-EBSD en fonction de leur localisation (extrémité : régions 1 et 3 ; et centre de l'échantillon région 2). On observe très nettement dans chacune des trois zones sélectionnées, que la cristallisation du corium a conduit pour cet échantillon à la formation de dendrites de très grandes tailles (voir Figure III. 4). Les dendrites de la région 1 (Figure III. 4.a-c) sont moins allongées que celles observées dans la région au centre de l'échantillon (Figure III. 4.b). Trois cartographies MEB-EBSD ont été réalisées permettant une approche statistique de la microstructure de cet échantillon. Celles-ci sont analysées avec le logiciel Esprit [7] et les résultats obtenus sont données Figure III. 4.d-f. D'après l'observation de ces cartographies, les cristaux constituant l'échantillon KA2-Creuset sont fortement allongés selon la direction longitudinale de l'échantillon. Leur taille est très grande et varie entre 400 µm à l'extrémité et 2 mm au centre. La taille des cristaux est donc très largement supérieure au micromètre et l'on voit ici que l'élargissement des raies de diffraction des rayons X ne peut donc pas être attribué à la taille de ces cristaux.

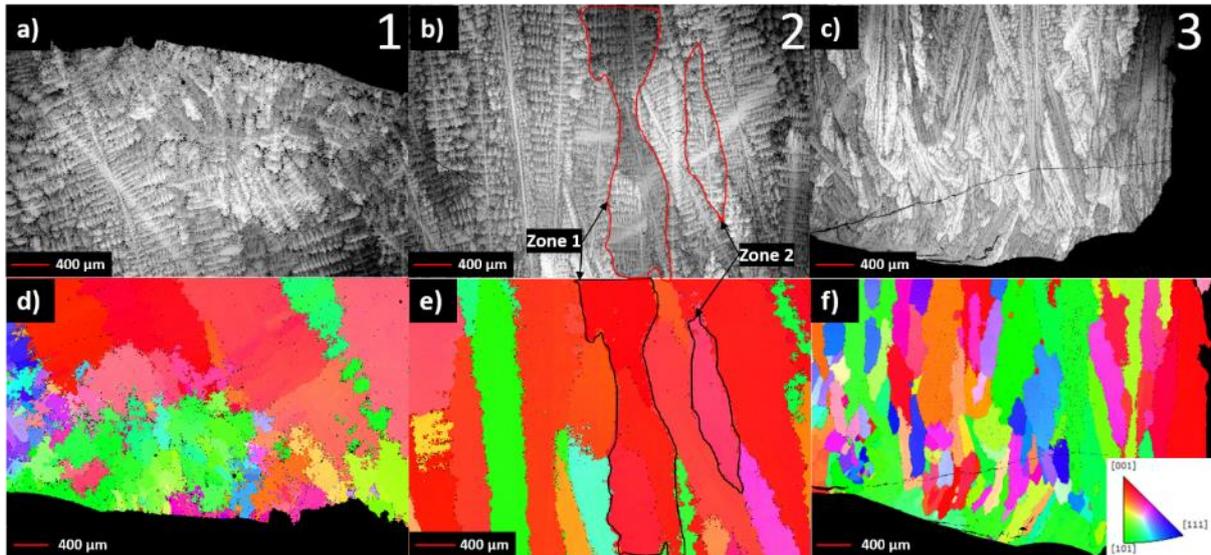


Figure III. 4 : analyses microstructurales par MEB-EBSD des trois ROIs de l'échantillon KA2-Creuset: a), b) et c) observations MEB sur les trois régions montrant la microstructure dendritique. d), e) et f) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation (désorientation de l'ordre de  $0,5^\circ$ ) et la taille typique des cristaux des trois régions

En combinant les observations de la cartographie MEB avec celles du MEB-EBSD obtenues sur les trois régions de l'échantillon KA2-Creuset, il est possible d'apporter une première qualification pour l'échelle spatiale d'hétérogénéité mise en jeu. D'une part, la variation du contraste de gris, associée à la différence de la teneur en uranium et en zirconium, a été observée entre les cristaux, par exemple dans les régions 1 et 2 (Figure III. 4.b-e). Ces deux régions correspondent à deux cristaux différents légèrement désorientés entre eux avec un contraste de gris différent. D'autre part, à l'intérieur de ces deux régions, donc, pour un même cristal, il existe une variation du contraste de gris. Ce résultat montre que la variation de composition dans cet échantillon intervient à deux niveaux d'échelles inter et intra cristallines.

### III.2.2. KA2-200 : échantillon à refroidissement rapide avec fragmentation sans explosion

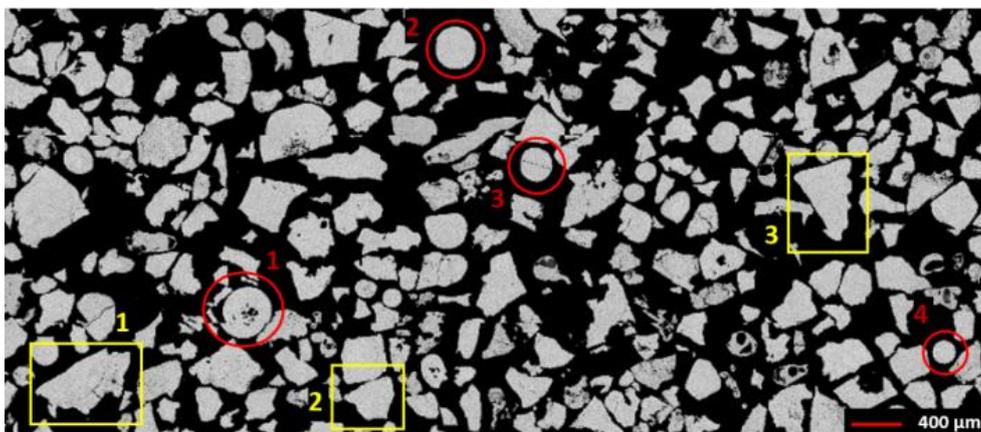


Figure III. 5 : micrographie électronique des débris du corium KA2-200, ayant des tailles de particule moyenne d'environ  $200\ \mu\text{m}$ . Les particules choisies pour l'analyse MEB-EBSD : les particules quasi-sphériques sont entourées par des cercles rouges et les particules anguleuses sont entourées par des rectangles jaunes

Une vue générale des débris de corium de l'échantillon KA2-200 est reportée sur la Figure III. 5. Deux familles de débris de corium peuvent être identifiées suivant leur forme [5] :

1. Forme irrégulière et anguleuse, débris provenant de la fragmentation des solides formés issus des gouttes grossières solidifiées, initialement de taille supérieure à 200  $\mu\text{m}$  ;
2. Forme quasi-sphérique ou arrondie, débris provenant de la fragmentation du jet de corium à l'état liquide (fragmentation grossière). Dans ce cas, les débris peuvent avoir un trou central ou non. Une explication avancée pour les débris avec trou central serait la capture de vapeur au sein de la goutte durant son temps de vol [5].

Sept particules ont été choisies pour l'analyse MEB-EBSD (Figure III. 5) :

- Les particules anguleuses polycristallines sont entourées par des rectangles jaunes (voir particules 1-3 de la Figure III. 6) ;
- Les particules quasi-sphériques polycristallines sont entourées par des cercles rouges, avec deux sous-catégories :
  - (i) des particules polycristallines creuses (voir particule 1 de la Figure III. 7),
  - (ii) des particules polycristallines pleines, plus ou moins poreuses (voir particules 2-3 de la Figure III. 7).

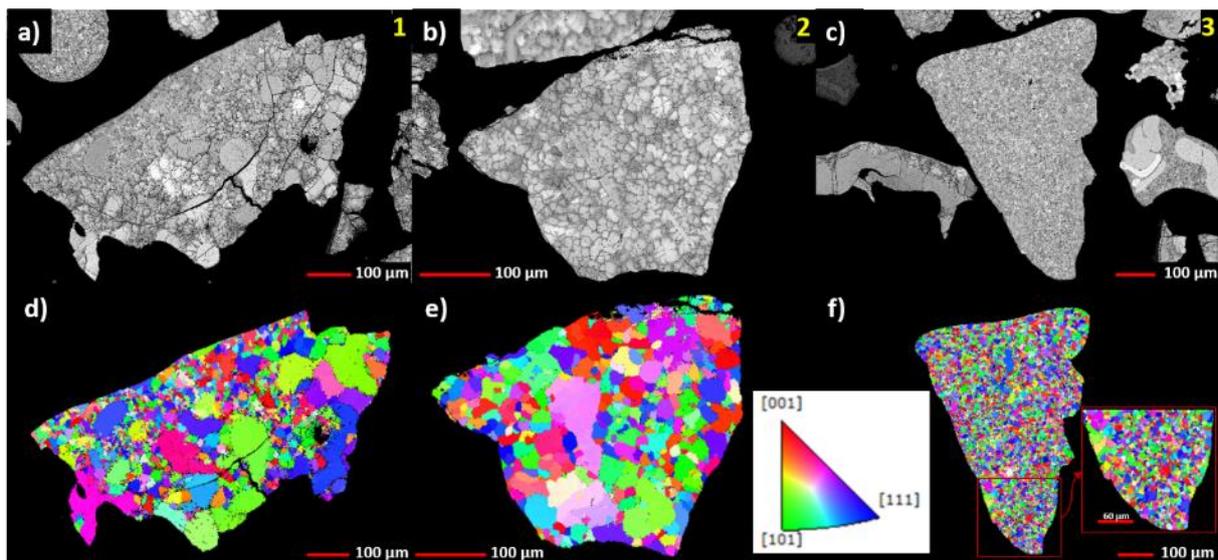


Figure III. 6 : analyses microstructurales des particules anguleuses polycristallines, choisies du lot KA2-200 refroidis rapidement après interaction avec l'eau sans explosion : a), b) et c) observation MEB des particules. d), e) et f) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation (désorientation de l'ordre de  $0,5^\circ$ ) et la taille typique des cristaux correspondantes.

Les observations MEB sur les trois particules anguleuses montrent une microstructure de type globulaire ou équiaxe et les cristaux présentent différentes tailles et différentes formes au sein de chaque particule. Trois cartographies MEB-EBSD ont été réalisées (voir Figure III. 6.d-f). Les cristaux observés par MEB-EBSD au sein des deux premières particules présentent une large variation de taille et de forme. On trouve dans la particule 1 des cristaux avec une taille comprise entre 10  $\mu\text{m}$  dans la partie haute et 80  $\mu\text{m}$  dans la partie basse de l'échantillon. On retrouve cette variation de taille des cristaux dans la particule 2. En revanche, il existe un autre type de particules anguleuses représenté par la particule 3, refroidie autrement, où nous

voyons une microstructure complètement différente des deux premières, avec une répartition de taille de cristaux relativement petite (taille moyenne d'environ 9  $\mu\text{m}$ ).

En ce qui concerne les quatre particules quasi-sphériques, les observations MEB montrent une microstructure de type globulaire ou équiaxe. Quatre cartographies MEB-EBSD ont été réalisées (Figure III. 7.e-h). Les cristaux observés par MEB-EBSD pour chacune de ces particules présentent des tailles moyennes qui sont égales à 28  $\mu\text{m}$ , 27  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  et 14  $\mu\text{m}$  respectivement pour les particules 1, 2, 3 et 4.

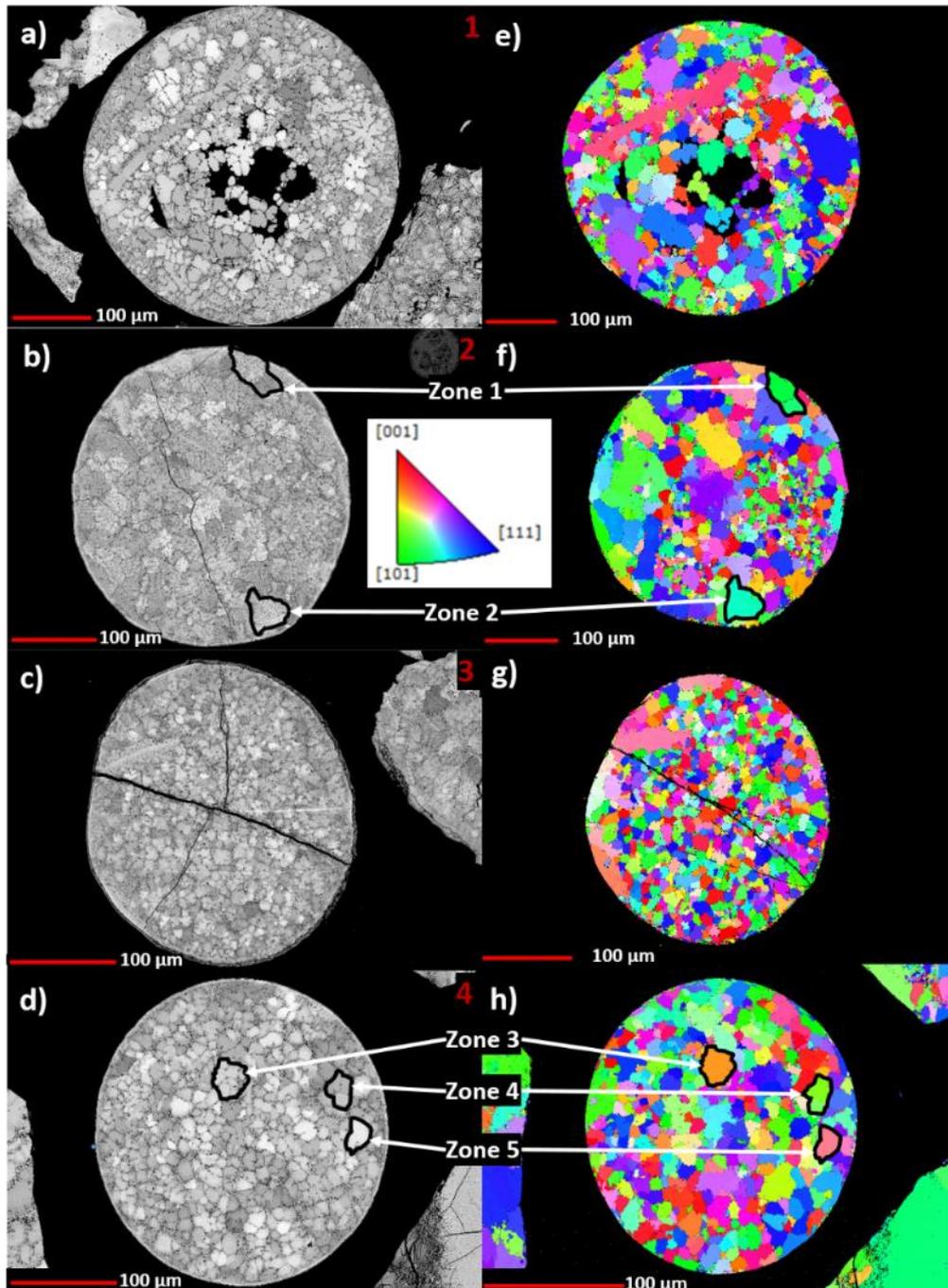


Figure III. 7 : analyses microstructurales des particules quasi-sphérique polycristallines, choisies du lot KA2-200 : a), b), c) et d) observation MEB des particules. e), f), g) et h) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation (désorientation de l'ordre de  $0,5^\circ$ ) et la taille typique des cristaux correspondantes.

Pour les deux familles de débris -anguleuse et quasi-sphérique- les cristaux sont fortement désorientés les uns par rapport aux autres. Comme précédemment, leur taille est systématiquement supérieure au micron.

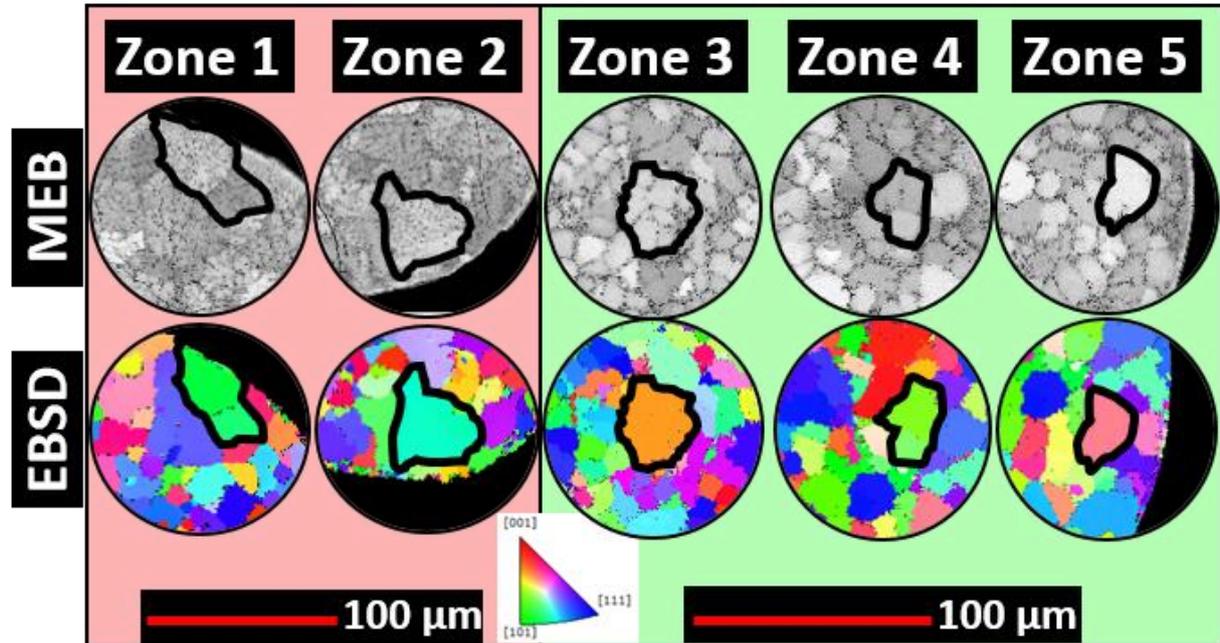


Figure III. 8 : variation de contraste de gris au sein d'un cristal du corium KA2-200

Nous avons identifié au sein de ces différentes particules des zones très intéressantes (zones 1 à 5 entourées en noir) qui bien que présentant des contrastes des gris internes significatifs correspondent à une seule orientation cristallographique. Ces zones sont reportées Figure III. 8. Rappelons (voir Chapitre II) que les cartographies d'orientation mesurées en EBSD correspondent à des désorientations internes inférieures à  $0,5^\circ$  et l'on considère en général, qu'une telle zone correspond à un cristal. Il apparaît donc clairement ici qu'au sein d'un même cristal de corium, on observe des variations importantes de contraste de gris. Compte tenu de la différence de numéro atomique entre le zirconium et l'uranium, nous pouvons conclure que ce contraste est probablement dû à des variations locales internes de composition au sein de chacun de ces cristaux.

### III.2.3. KA2-50 : échantillon à refroidissement très rapide avec explosion

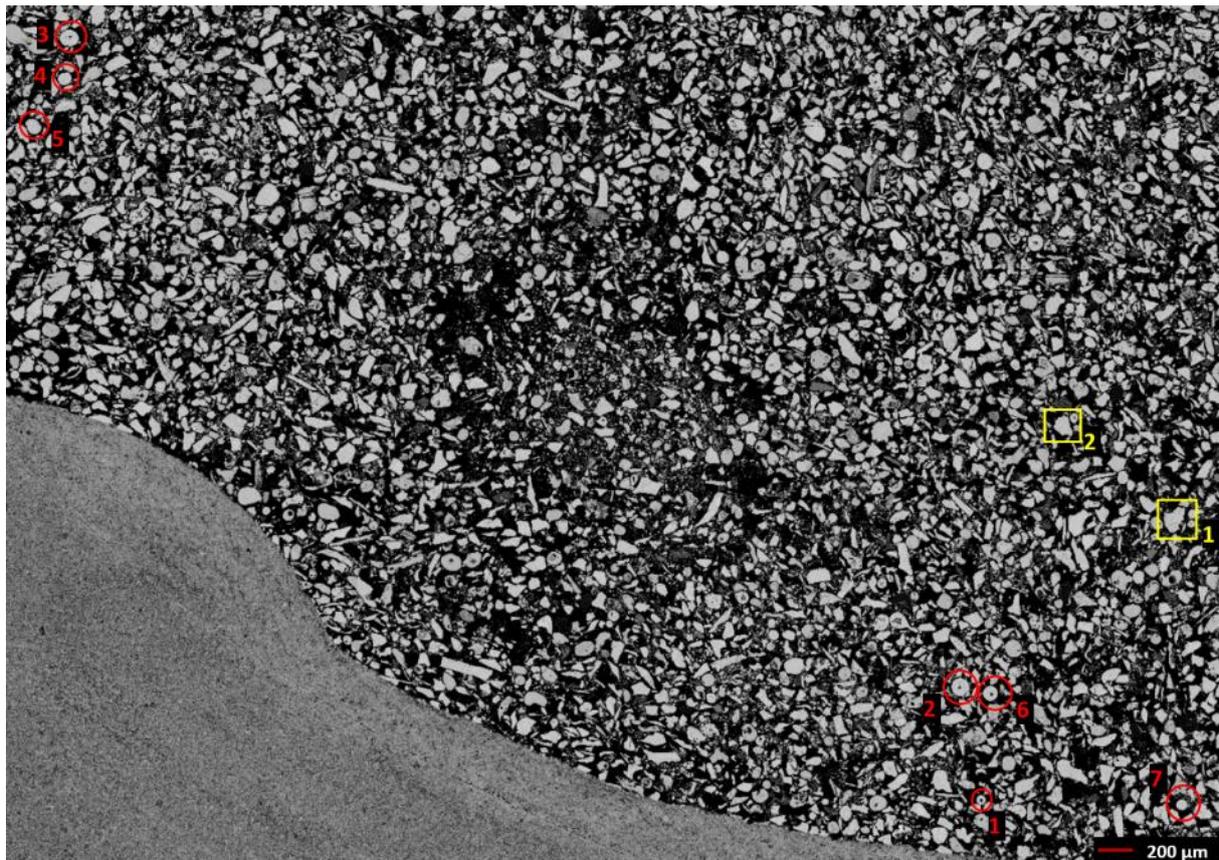


Figure III. 9 : micrographie électronique des débris du corium KA2-50, ayant des tailles de particule moyenne d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Des particules de deux morphologies différentes (quasi-sphériques ou anguleuses) ont été étudiées par MEB-EBSD. Les particules quasi-sphérique sont entourées par des cercles rouges et les particules anguleuses sont entourées par des rectangles jaunes

Une vue générale des débris du corium d'échantillon KA2-50 est reportée sur la Figure III. 9. Pour cette classe à 50  $\mu\text{m}$ , deux familles de débris de corium peuvent être identifiées [5] :

1. Forme irrégulière et anguleuse, débris provenant de la fragmentation des solides formés issus des gouttes grossières solidifiées, initialement de taille supérieure à 50  $\mu\text{m}$  ;
2. Forme quasi-sphérique ou arrondie, débris provenant de la « fragmentation fine des gouttes grossières » ayant participé à l'explosion vapeur (débris avec plusieurs trous) ou n'ayant pas participé à l'explosion vapeur (débris sans trous).

Dans ce lot du corium, huit particules ont été choisies pour l'analyse MEB-EBSD (Figure III. 9).

- les particules anguleuses polycristallines sont entourées par des rectangles jaunes (voir particules 1 et 2 sur la Figure III. 10),
- Les particules quasi-sphériques sont entourées par des cercles rouges et sont classées en trois cas sous-catégories :
  - (i) des particules polycristallines creuses (voir particules 1-3 de la Figure III. 11),
  - (ii) des particules polycristallines pleines, plus ou moins poreuses (voir particules 4 et 5 de la Figure III. 12),

- (iii) des particules quasi-sphériques monocristallines (voir particules 6 et 7 de la Figure III. 13).

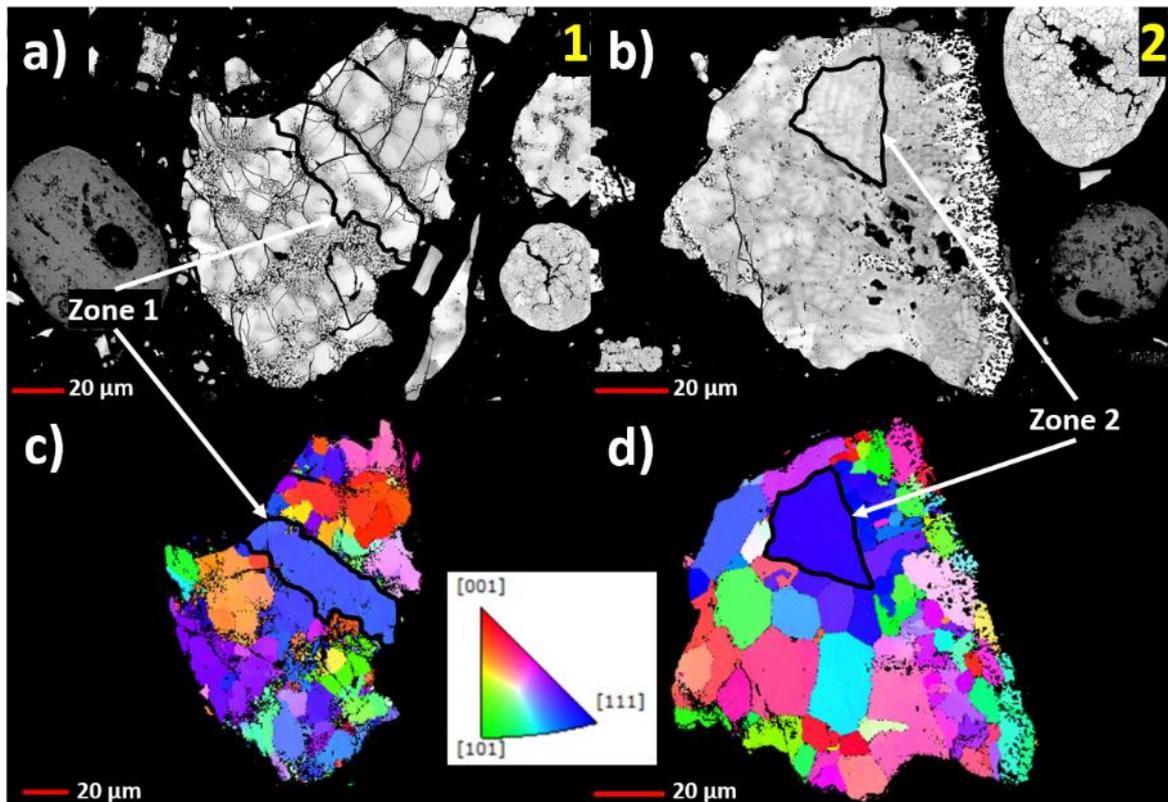


Figure III. 10 : analyses microstructurales des particules anguleuses polycristallines, du lot KA2-50 : a) et b) observation MEB des particules. c) et d) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation (désorientation de l'ordre de  $0,5^\circ$ ) et la taille typique des cristaux correspondantes.

Les observations MEB sur les deux particules anguleuses choisies montrent des microstructures différentes. Pour la première particule (Figure III. 10.a et c), on observe une microstructure de type globulaire ou équiaxe dans laquelle les cristaux ont des tailles variables et présentent différentes formes, avec un taux très élevé de pores et de fissures. La distribution spatiale de ces cristaux est plutôt uniforme avec des petits cristaux globuleux de taille d'environ  $20\ \mu\text{m}$  et d'autres allongés plus gros de taille d'environ  $50\ \mu\text{m}$ . Pour la deuxième particule (Figure III. 10.b et d) on observe une microstructure de type dendritique. Les cristaux observés par MEB-EBSD ont une distribution spatiale plutôt uniforme avec une taille moyenne d'environ  $20\ \mu\text{m}$ . De la même façon que cela a été remarqué pour l'échantillon précédent, on constate la présence de large zones qui correspondent chacune à un seul cristal et qui présentent néanmoins de forts contrastes de gris qui attestent là encore de variations locales de composition internes aux cristaux considérés.

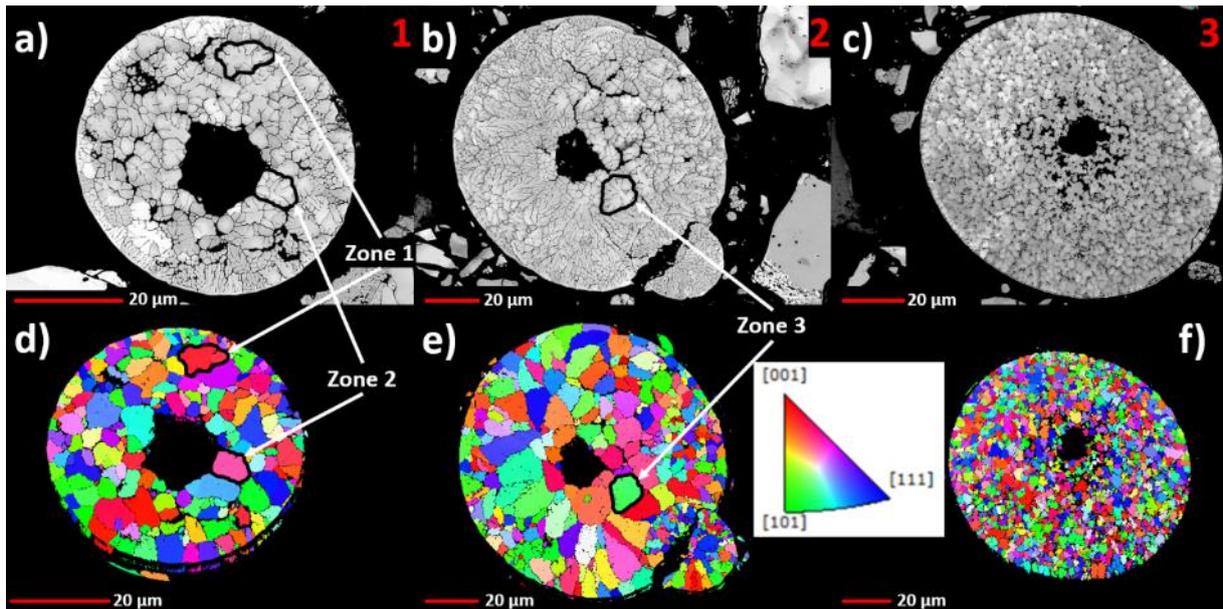


Figure III. 11 : analyses microstructurales des particules quasi-sphériques polycristallines creuses, du lot KA2-50 : a), b) et c) observation MEB des particules. d), e) et f) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation et les tailles typiques des cristaux.

En ce qui concerne les trois particules quasi-sphériques polycristallines creuses, les observations MEB montrent deux microstructures différentes. Pour la première et la troisième particules (Figure III. 11.a, d et c, f) on observe une microstructure de type globulaire ou équiaxe. Les cristaux situés au sein de ces particules sont plus petits que ceux constituant la particule 3. Par ailleurs la forme de ces cristaux est relativement indépendante de leur localisation au sein de la particule. Un taux très élevé de pores et de fissures a été observé dans ces deux échantillons. Pour la deuxième particule (Figure III. 11.b et e) on observe une microstructure de type dendritique. Les cristaux observés par MEB-EBSD ont une taille moyenne d'environ 8 µm.

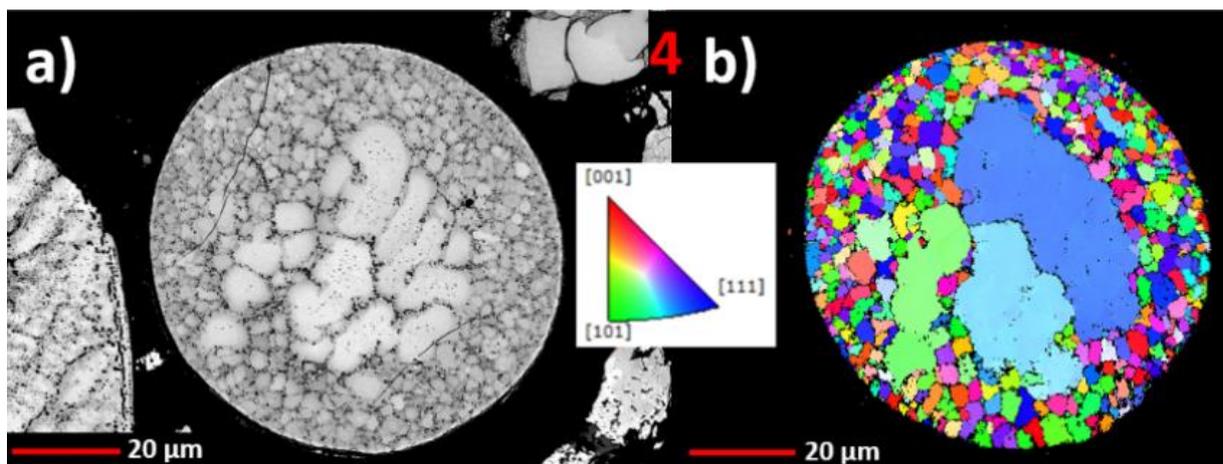


Figure III. 12 : analyses microstructurales des particules quasi-sphérique, polycristallines pleines et plus ou moins poreuses, choisies du lot KA2-50 : a) observation MEB de la particule. b) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation et la taille typique des cristaux correspondantes.

Dans le cas de particules quasi-sphériques polycristallines pleines et plus ou moins poreuses, les observations MEB montrent une microstructure de type globulaire ou équiaxe. On observe une microstructure de type globulaire, avec une forme et une taille hétérogène entre le centre

et la périphérie de la particule. La cartographies MEB-EBSD réalisées sur cette particule montre qu'on a trois gros cristaux constituant le centre de cet échantillon tandis que, tout autour on trouve une distribution de petits cristaux de taille moyenne d'environ 3  $\mu\text{m}$ . Le centre de cette particule est donc constitué d'un nombre faible de cristaux dont la taille est de quelques dizaines de microns mais qui présente des variations internes significatives de composition chimique attestées par les variations de contraste de gris.

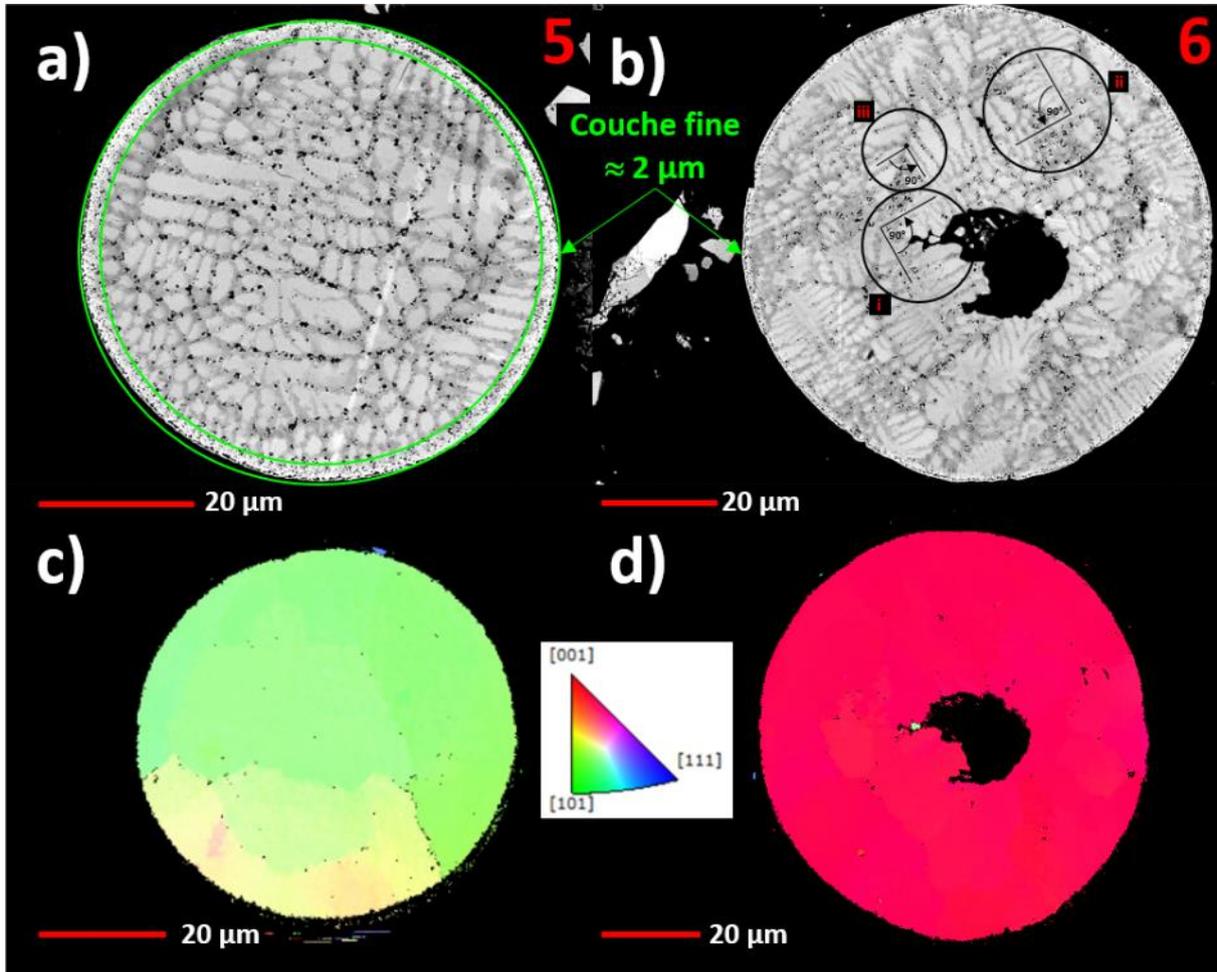


Figure III. 13 : analyses microstructurales des particules quasi-sphérique monocristallines, choisies du lot KA2-50 refroidis très rapidement après interaction avec l'eau et avec explosion : a) et b) observation MEB des particules quasi-sphériques monocristallines choisies du lot KA2-50. c) et d) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation et la taille typique des cristaux.

Les observations MEB des deux particules quasi-sphériques monocristallines montrent une microstructure de type dendritique. Les cartographies MEB-EBSD montrent que ces deux particules sont en fait des monocristaux de taille d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Ce résultat est particulièrement spectaculaire et l'on obtient donc ici des monocristaux qui présente une microstructure interne dendritique associée donc à des variations locales de composition cationique interne. On peut noter que l'orientation relative des dendrites (voir Figure III. 13.b) correspond à deux directions orthogonales qui sont probablement des directions cristallographiquement équivalentes de la structure cubique au sein du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . On voit ici que le processus de refroidissement très rapide propre à cet échantillon exacerbe la présence de variations locales intracristallines de composition chimique déjà observée pour les autres échantillons.

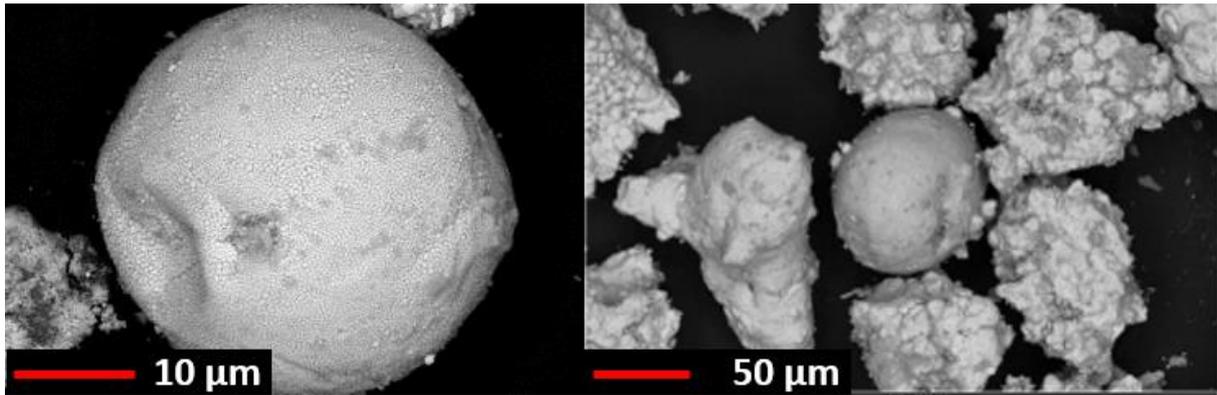


Figure III. 14 : micrographie électronique en électrons secondaires des particules quasi-sphériques et d'autres anguleuses au sein de l'échantillon KA2-50 [5]

La Figure III. 14 montre pour des particules quasi-sphériques une surface plutôt lisse alors que les particules anguleuses présentent une surface plutôt rugueuse. Il est intéressant de remarquer qu'il existe systématiquement à la surface de tous les débris KA2-200 et KA2-50 une couche fine d'épaisseur variable selon la taille de la particule observée. Par exemple, on voit une couche fine avec une épaisseur d'environ  $2\ \mu\text{m}$  très clairement sur la particule quasi-sphérique monocristalline (Figure III. 13.a entre les deux cercles vert). Cette couche surfacique représente une sorte de gangue protectrice, poreuse et avec une microstructure différente dans le volume de la particule. Du point de vue de la phénoménologie des échanges thermiques à l'interface corium/vapeur et des mécanismes de solidification des gouttes de corium en résultant, cela démontrerait la possible existence d'un régime de solidification en deux temps. En effet, un refroidissement très rapide de la surface d'une particule quasi-sphérique pourrait conduire à la formation d'une telle couche figée qui bloquerait l'échange thermique et induirait par conséquent une solidification moins rapide à l'intérieur de la particule. Une telle couche n'est pas observée dans le cas des particules anguleuses dont la formation résulte de la fragmentation du solide.

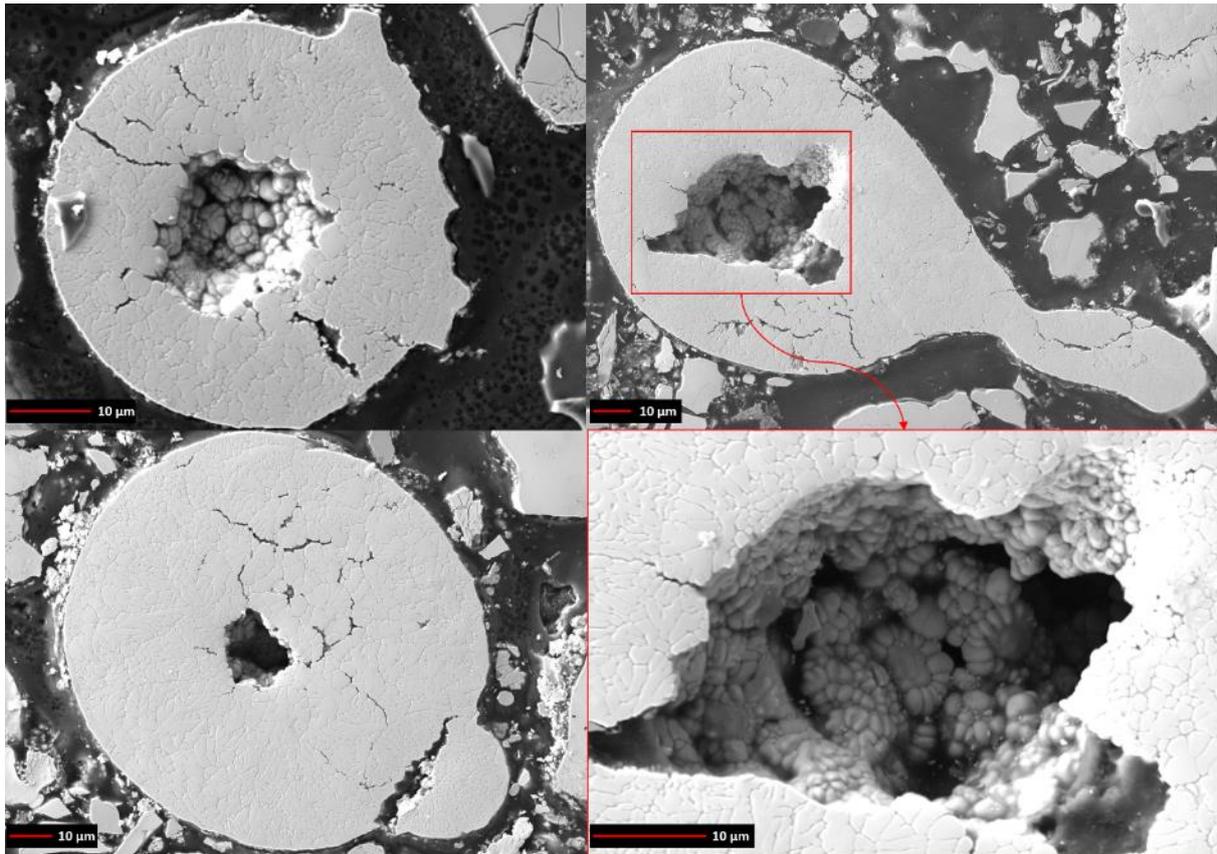


Figure III. 15 : micrographie électronique en électrons secondaire de trois particules sphériques creuses illustrant la présence de cavités internes à des particules sphériques.

Les observations MEB sur les particules reportées sur la Figure III. 15 montrent des particules quasi-sphériques avec un trou en leur centre. Plusieurs mécanismes pourraient expliquer l'origine de ce trou central. Il pourrait être dû à un phénomène de retrait à la solidification, mais dans ce cas toutes les particules devraient avoir un trou central. Il est plus probable qu'il résulte d'un mécanisme de piégeage de la vapeur d'eau au sein de la goutte lors de son temps de vol comme cela a été montré dans [5].

Les trois échantillons de corium issus de l'essai KROTOS KA2, représentatifs de mécanismes de formation et de solidification différents, ont montré une microstructure de type dendritique pour l'échantillon KA2-creuset, et un mélange de microstructure de type équiaxe et dendritique pour le KA2-200 et KA2-50. Ainsi, pour le corium refroidi lentement dans le creuset (KA2-creuset), les cristaux correspondants, constituant cet échantillon sont fortement allongés et leur taille varie entre 400 µm et 2000 µm de l'extrémité vers le centre. Alors que pour les coriums refroidis après ICE, les cristaux ont une forme équiaxe et une taille de quelques dizaines de microns.

D'une manière générale, quel que soit l'échantillon considéré, la taille des cristaux est toujours significativement supérieure au micron et atteint donc parfois plusieurs centaines de microns. Il est donc très clair que l'élargissement des raies de diffraction des rayons X n'est pas lié à un effet de taille des cristaux. Les cartographies d'orientation obtenues par EBSD nous ont permis de clairement identifier les contours de chacun des cristaux qui constituent les particules observées. Parallèlement, les images de microscopie électronique mettent en évidence des contrastes de gris que nous attribuons à des variations internes de composition chimique. Compte tenu des différences de numéro atomique entre l'uranium et le zirconium,

nous pensons qu'il s'agit de fluctuations de composition cationique. Ces observations sont qualitatives et nous avons relevé des différences importantes (forme des particules, taille et forme des cristaux), entre les différents échantillons étudiés mais dans tous les cas des variations intracristallines de contraste chimique ont été observées. Nous allons dans la suite de ce chapitre quantifier par diffraction des rayons X et des neutrons ces fluctuations de composition.

### **III.3. Étude microstructurale par diffraction des rayons X en haute résolution angulaire des solutions solides $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ du corium-KA2**

Après l'optimisation du montage expérimental, nous avons en premier lieu enregistré un diagramme de diffraction sur la poudre LaB<sub>6</sub> 660b NIST afin de pouvoir évaluer la fonction de résolution instrumentale. L'énergie du faisceau de rayons X a été fixée à 17 keV et l'acquisition du diagramme de diffraction a été faite avec la configuration suivante :  $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$ ; un pas de mesure égal à  $\Delta\theta=0,0025^\circ$  et une durée d'intégration de 0,9 secondes. Globalement, ceci correspond à une durée d'acquisition de 8,5 heures. La fonction de résolution instrumentale est reportée Figure III. 16 et comparée avec celle obtenue par le diffractomètre de laboratoire. Pour le diffractomètre de laboratoire, la résolution évolue de 0,040 à 0,065 nm<sup>-1</sup> en fonction de Q (voir Figure III. 16.b), tandis que la largeur des raies diminue fortement en utilisant la source de rayonnement synchrotron, elle évolue de 0,020 à 0,015 nm<sup>-1</sup> en fonction de Q (voir Figure III. 16.b).

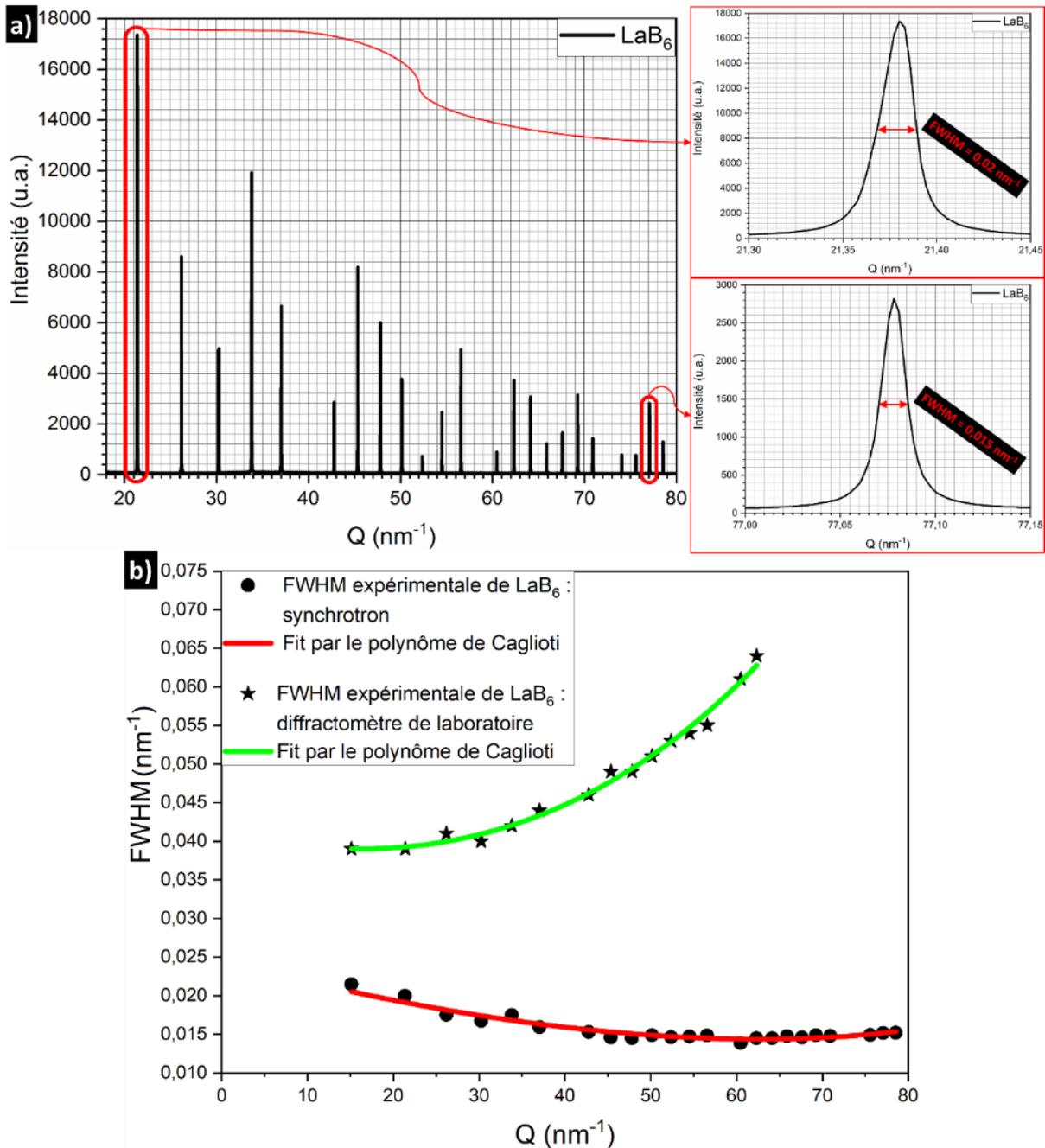


Figure III. 16 : diagramme de diffraction de rayons X collecté sur la poudre  $\text{LaB}_6$  NIST, avec deux zooms aux faibles et aux grandes valeurs de  $Q$ . Evolution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction en fonction de  $Q$ , mesurée avec un diffractomètre de laboratoire et au synchrotron.

Nous avons ensuite pu analyser les échantillons du corium-KA2. La configuration utilisée lors de l'acquisition des diagrammes de diffraction des échantillons corium était la même, seule la plage explorée a été réduite à l'intervalle  $3 \leq Q \leq 69$ .

### III.3.1. Diffraction de rayons X en haute résolution angulaire sur les échantillons du corium KA2

Nous reportons sur la Figure III. 17.a les diagrammes de diffraction collectés sur la poudre  $\text{LaB}_6$  660b NIST et sur les trois échantillons du corium-KA2.

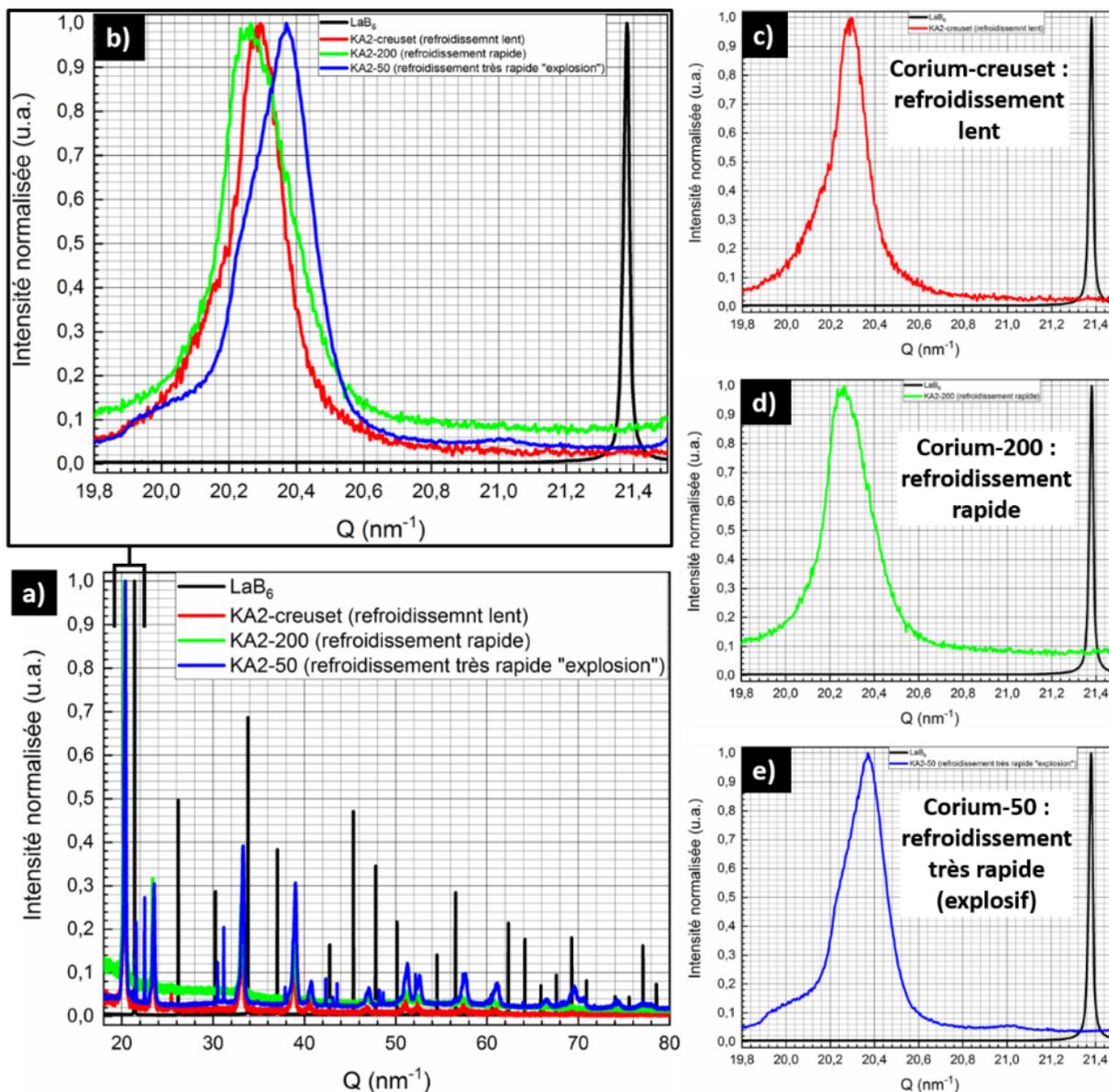


Figure III. 17 : diagrammes de diffraction de rayons X en haute résolution angulaire. Profils des raies de diffraction des échantillons du corium-KA2 par rapport à la fonction instrumentale mesurée à l'aide de la poudre de LaB<sub>6</sub> du NIST

Comme en témoigne l'élargissement autour du premier pic de diffraction (Figure III. 17.b), les profils et les positions moyennes de ces pics de diffraction présentent des écarts significatifs suivant la nature des débris de corium. Nous retrouvons ici le comportement observé à l'aide des mesures de diffraction menées sur le diffractomètre de laboratoire et dans tous les cas, les raies de diffraction présentent un élargissement asymétrique très important par rapport à la fonction instrumentale (voir sur la Figure III. 17 le pic de diffraction LaB<sub>6</sub> en noir).

Pour l'échantillon KA2 Creuset qui correspond à un refroidissement lent sans interaction avec l'eau, les raies de diffraction correspondantes (voir Figure III. 17.b pic en rouge) sont les plus fines et les moins asymétriques par rapport aux deux autres échantillons. Tandis que pour le corium-KA2\_200 (voir Figure III. 17.b pic en vert) sont plus larges et plus asymétriques que celles du corium-KA2\_creuset. Finalement, c'est pour le corium-KA2\_50 que les raies de diffraction (voir Figure III. 17.b pic en bleu) sont les plus asymétriques et que la distribution

d'intensité est la plus large. Globalement, lorsque la vitesse de refroidissement augmente, l'élargissement des raies de diffraction et leur asymétrie augmentent.

### III.3.2. Etude quantitative du profil des raies de diffraction du corium KA2

Les graphes reportés Figure III. 17, montre très clairement que l'élargissement dû à la fonction d'appareil est très faible devant celui des raies de diffraction des échantillons de corium. De nombreux types de défauts peuvent induire des modifications du profil des raies, il est cependant très clair ici que d'une part aucun élargissement dû à la taille des cristaux n'est attendu et que d'autre part les fluctuations intracristallines de composition jouent un rôle majeur sur les profils observés. Nous avons donc simulé ces diagrammes de diffraction pour en extraire une analyse quantitative de ces fluctuations.

#### III.3.2.1. Quantification de la fluctuation locale de composition cationique au sein des cristaux de corium-KA2

Les trois diagrammes de diffraction que nous avons collectés sur le corium-KA2 peuvent tous être indexés avec une phase cubique de groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ , correspondant à la solution solide cubique  $U_{1-x}Zr_xO_2$ , ces échantillons sont donc monophasés. Ces diagrammes de diffraction expérimentaux peuvent être considérés comme une sommation d'un certain nombre de diagrammes de diffraction, tous indexés par rapport au groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ , et correspondant à une distribution locale du paramètre de maille dans cette solution solide  $U_{1-x}Zr_xO_2$  cubique. Connaître la relation entre le rapport atomique U/Zr et la valeur de ce paramètre de maille, permet en principe d'extraire la fluctuation cationique de la distribution des paramètres de maille. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, les bases de l'analyse quantitative des diagrammes de diffraction suivant cette approche ont été introduites dans les années 70 par C.R. Houska. Plus récemment, cette approche a été appliquée aux matériaux composites céramique-métal [8] et à l'étude des fluctuations locales cationiques dans les oxydes mixtes de type  $U_{1-x}Pu_xO_2$  [9,10].

Cette approche implique simultanément les deux échelles de la fluctuation de composition cationique mise en jeu pour les solutions solides  $U_{1-x}Zr_xO_2$  sans pouvoir distinguer si l'une ou l'autre est prépondérante. En effet, quelle que soit l'échelle de la fluctuation de composition cationique, la diffraction des rayons X apporte une réponse unique avec un diagramme de diffraction possédant de larges raies de diffraction asymétrique représentatives des deux échelles polycristallines et intra-cristallines (voir Figure II. 22). Compte tenu des résultats de microscopie électronique décrit plus haut, nous allons par la suite considérer que la fluctuation de composition cationique est à l'échelle intra-cristalline et dans ces conditions, une raie de diffraction est la contribution de plusieurs pics élémentaires, chacun correspondant à une composition distincte présente dans chaque cristal de l'échantillon. En utilisant l'affinement global du diagramme de diffraction du corium, à l'aide de la méthode de Rietveld implémentée dans le logiciel MAUD [11], nous avons quantifié la fluctuation cationique locale, en identifiant les compositions contributrices, et leurs quantités relatives. Compte tenu de la faible valeur du facteur de diffusion de l'oxygène au regard de ceux du zirconium et de l'uranium, la composition anionique a été systématiquement fixée à la valeur 2, ce qui correspond à la stœchiométrie de la solution solide. Les éventuelles sous-ou-sur-stœchiométrie en oxygène seront traitées plus loin en utilisant des diagrammes de diffraction des neutrons.

### III.3.2.2. Décomposition des diagrammes de diffraction des rayons X du corium-KA2

Choix de N pics élémentaires :

$$N \geq \frac{\text{Largeur intégrale } (\beta) \text{ de } U_{1-x}Zr_xO_2}{FWHM \text{ du } LaB_6} = 50 \text{ pics}$$

Loi de Vegard :  $a = 5,46800 - 0,3296x$

- 50 composition  $U_{1-x}Zr_xO_2$  entre  $UO_2$  et  $ZrO_2$  :
- $0 < x < 1$  ;  $\Delta x = 0,02$
- 50 paramètres de maille correspondants :
- $5,46800 < a < 5,13840$  ;  $\Delta a = 0,006592$

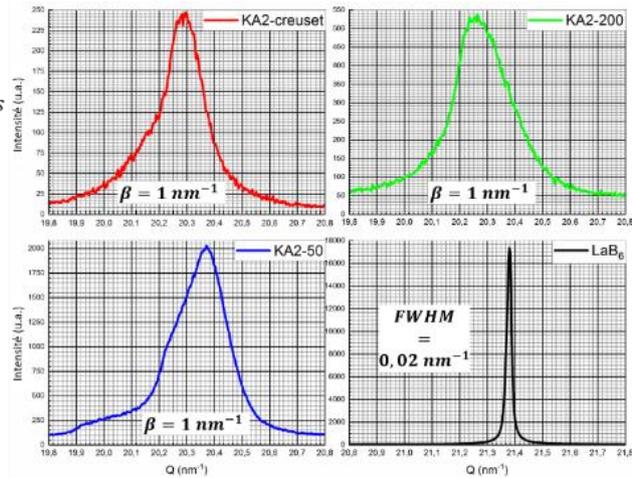


Figure III. 18 : méthodologie pour le choix du nombre des pics élémentaires ainsi que la détermination des compositions et des paramètres de maille correspondants

L'application de la méthode de décomposition du diagramme de diffraction du corium nécessite tout d'abord le choix du nombre N de pics élémentaires (Figure III. 18). Ce choix a été fait en divisant les largeurs intégrales des raies de diffraction du corium par les largeurs à mi-hauteur de celles du  $LaB_6$ . Nous avons ainsi défini pour chaque raie de diffraction 50 pics élémentaires correspondant à des compositions cationiques situées entre  $UO_2$  et  $ZrO_2$ . La composition cationique est définie par la valeur de « x » dans la solution solide  $U_{1-x}Zr_xO_2$ . Le pas de variation de cette composition a été fixé à 0,02. Le profil de chacun de ces 50 pics élémentaires a été fixé comme identique à la fonction instrumentale mesurée par le  $LaB_6$  à la valeur Q correspondante.

Ensuite, les fluctuations locales de composition sont extraites à partir de la variation du paramètre de maille du corium « a » en fonction de la quantité de zirconium x en utilisant l'équation linéaire suivante (loi de Vegard) :  $a = 5,468 - 0,3296x$  [3,12]. Une variation de 0,02 du paramètre x équivaut à une variation du paramètre de maille de  $\Delta a = 0.0066 \text{ \AA}$ .

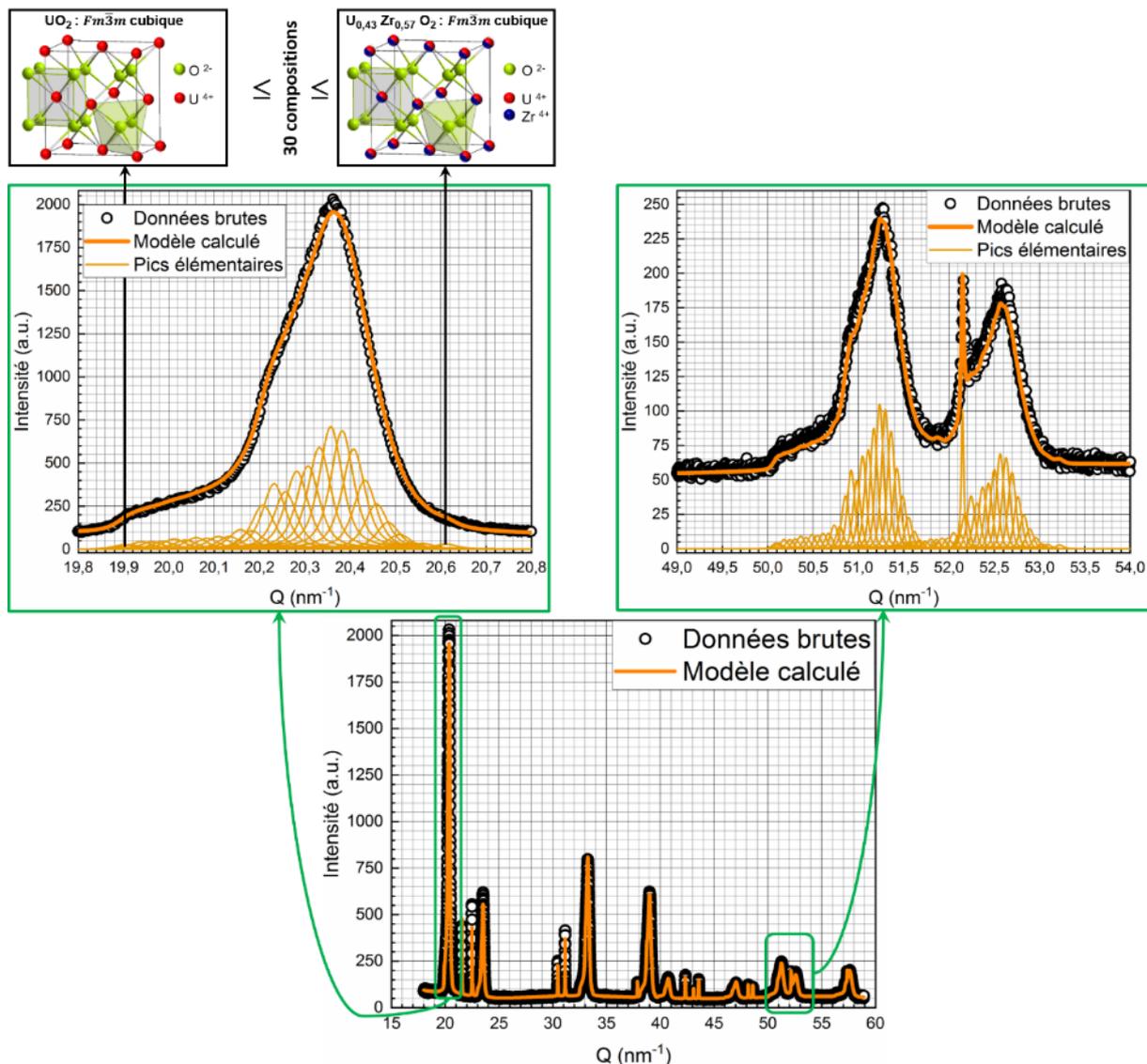


Figure III. 19 : méthodologie de décomposition des diagrammes de diffraction des rayons X du corium par 30 compositions significatives avec une approche d'affinement global des diagrammes en utilisant le logiciel MAUD

Tous les pics de diffraction ont été simulés à l'aide de la fonction pseudo-Voigt et l'évolution en fonction de  $Q$  de la largeur de la fonction instrumentale a été ajustée selon l'approximation polynomiale de Caglioti. Après l'affinement des diagrammes de diffraction des trois échantillons, 30 compositions entre  $UO_2$  pur et  $U_{0,43}Zr_{0,57}O_{2,0}$  présentant une contribution significative ont été identifiées. Donc, en appliquant cette approche, nous avons pu quantifier la fluctuation cationique en la décomposant en 30 compositions distinctes. Cette approche est illustrée sur la Figure III. 19, où deux zooms sont présentés dans des zones correspondant à de faibles ou de grandes valeurs de  $Q$ .

### III.3.2.3. Fluctuation locale de la composition cationique dans le corium-KA2

Les fluctuations de composition cationique obtenues pour chaque échantillon sont rapportées sur les Figure III. 20-22. Sur chacune de ces dernières, nous illustrons le diagramme de diffraction du corium mesuré (en noir), le diagramme global calculé (rouge, vert, bleu) qui est la somme de 30 contributions, chacune correspond à une composition donnée. Pour chaque affinement, une fonction de différence normalisée est présentée sous chaque

diagramme. Pour chaque échantillon, deux inserts correspondant à des zooms aux faibles valeurs de  $Q$  (pic 111) et aux grandes valeurs de  $Q$  (pics 331 et 420) des diagrammes de diffraction illustrent la qualité de l'affinement. Cette dernière est également attestée par la faible valeur du facteur  $R_{wp}$  égal à 5,26, 8,69, et 5,27 respectivement pour les échantillons KA2-creuset, KA2-200 et KA2-50. Les pics de diffraction étroits observés sur les diagrammes correspondent à la diffraction par des cristaux d'étain et de tungstène présents sous forme d'impuretés dans les échantillons de corium analysés. La contribution de ces phases supplémentaires a été prise en compte pendant le processus d'affinement.

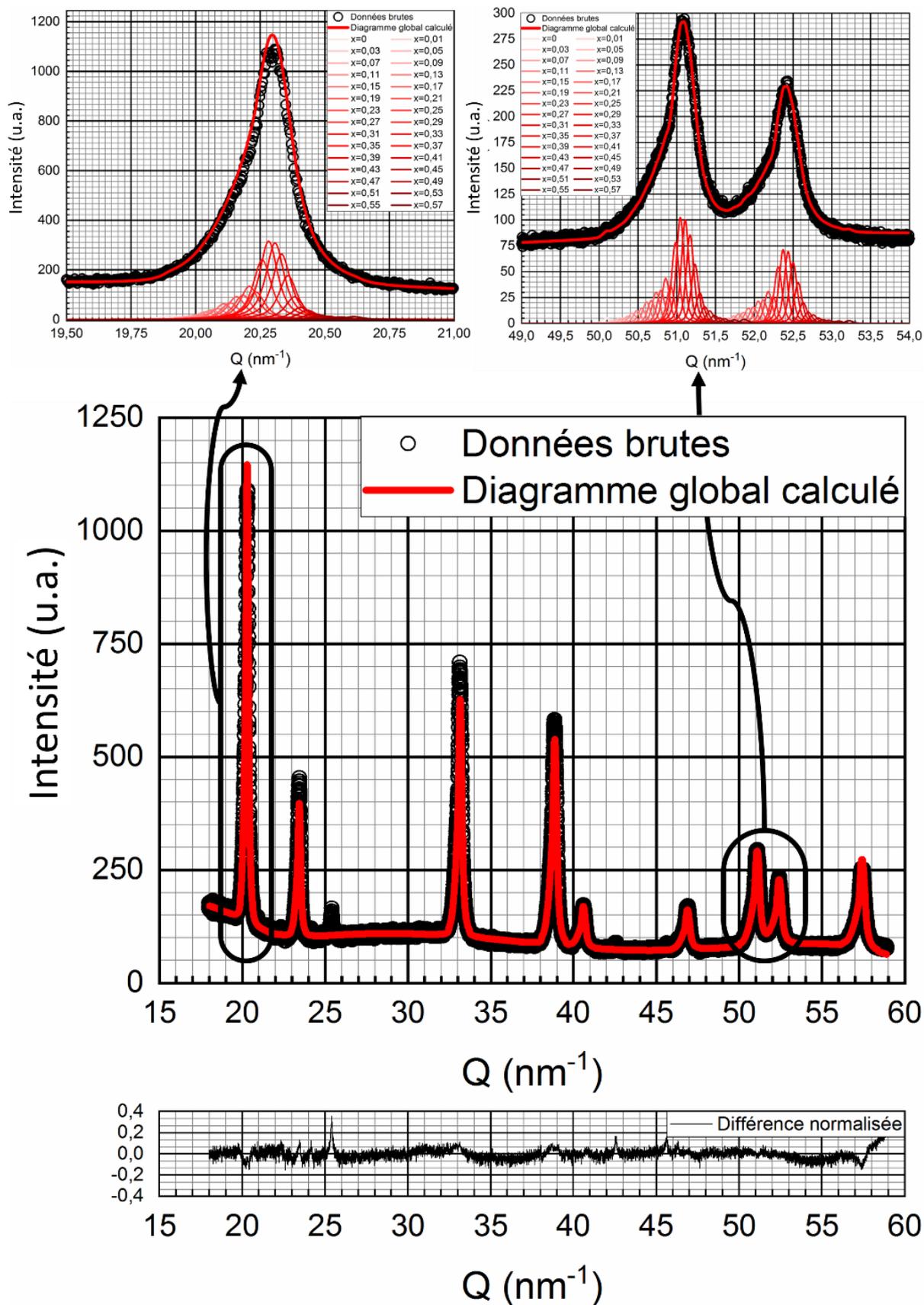


Figure III. 20 : affinement global du diagramme de diffraction des rayons X des cristaux du corium-KA2\_creuset

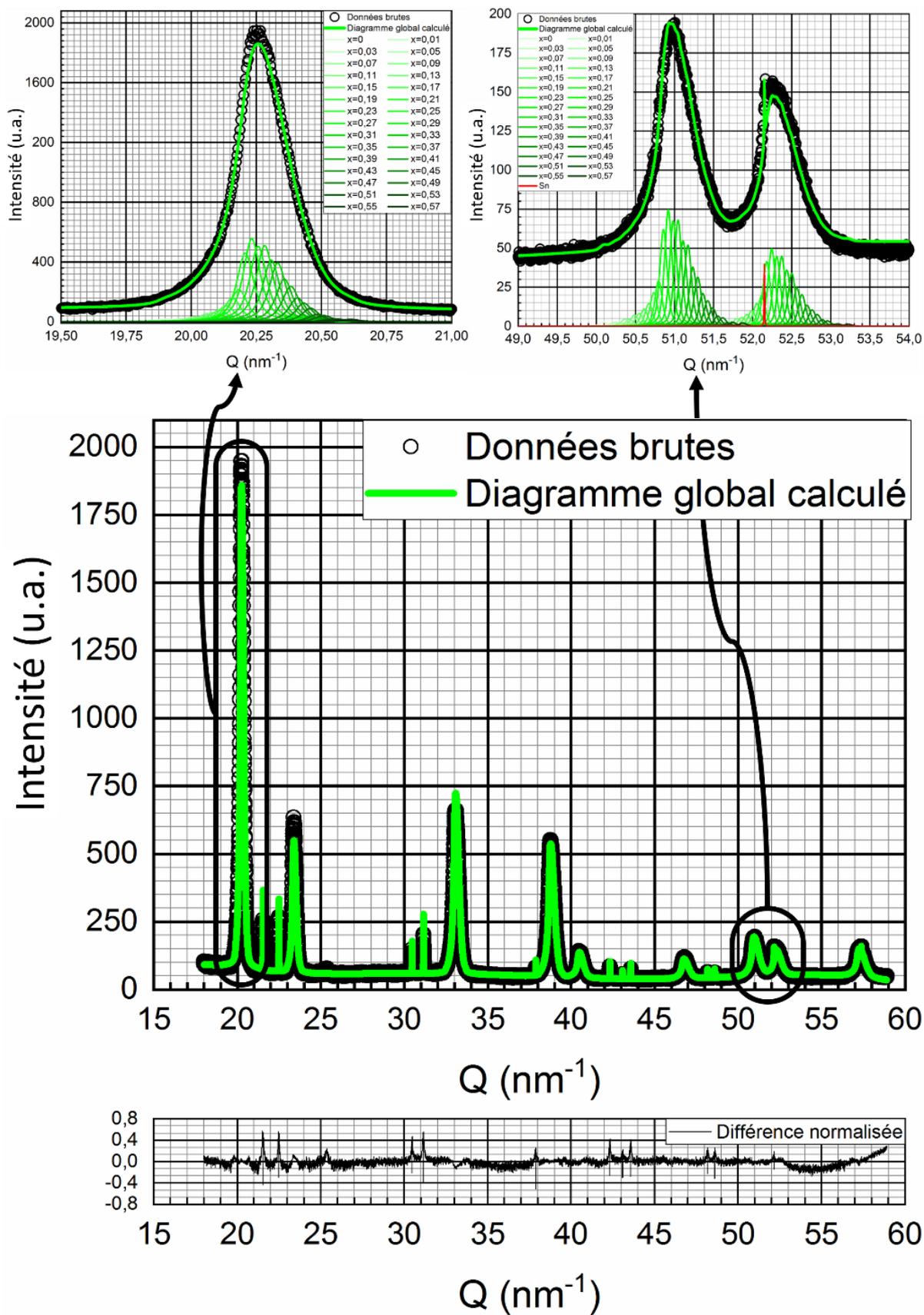


Figure III. 21 : affinement global du diagramme de diffraction des rayons X des cristaux du corium-KA2\_200

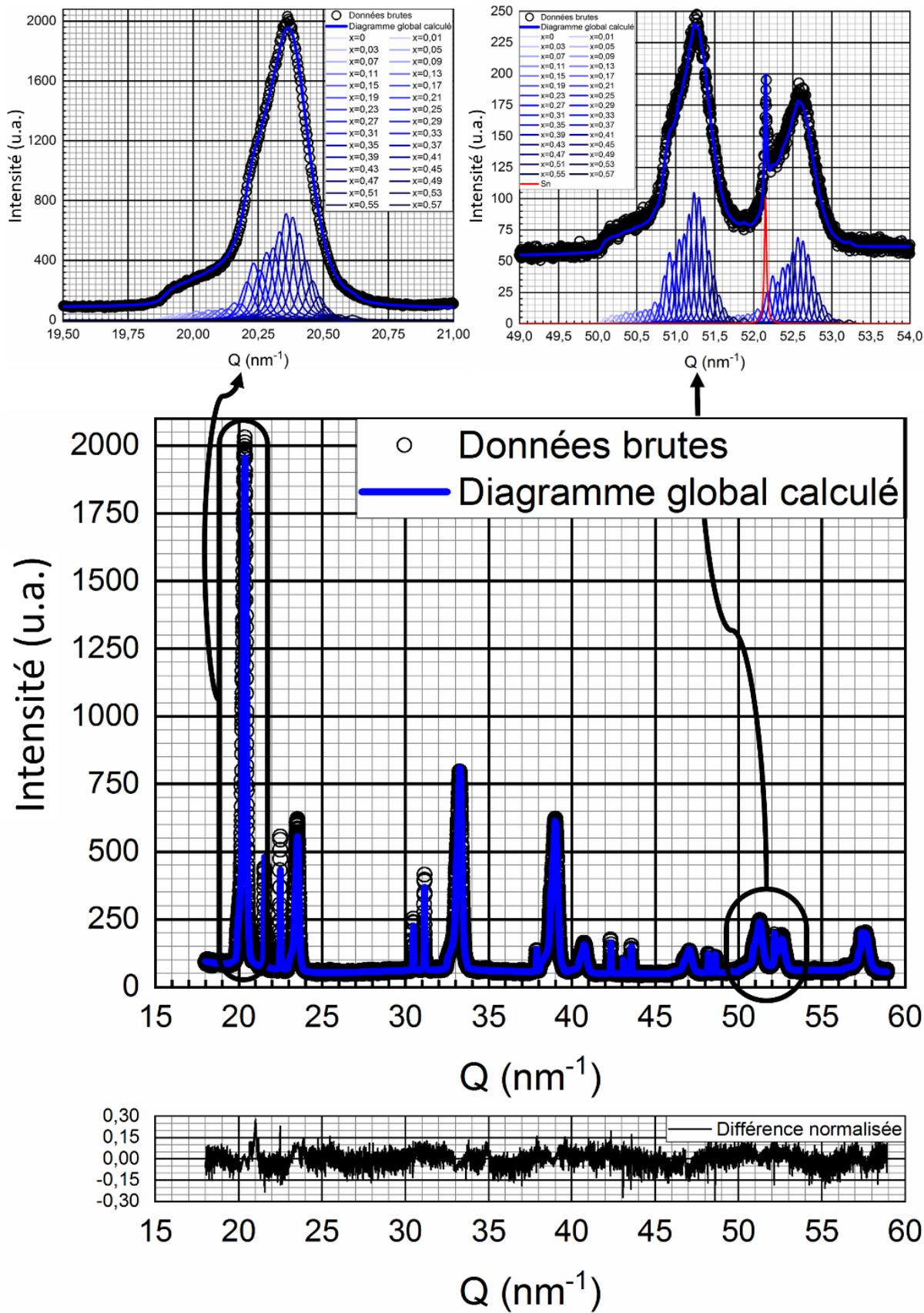


Figure III. 22 : affinement global du diagramme de diffraction des rayons X des cristaux du corium-KA2\_50

L'extraction de la distribution cationique reportée sur la Figure III. 23 en fonction du processus de refroidissement montre que, les fluctuations de compositions sont considérablement influencées par le processus de refroidissement et le mécanisme de solidification associé.

Dans le cas d'un processus de refroidissement lent sans interaction avec l'eau (KA2-Creuset), la composition cationique de la structure moyenne obtenue est proche de celle calculée idéalement à l'équilibre thermodynamique pour le mélange initial : la moyenne pondérée ( $U_{0,73}Zr_{0,32}O_2$ ) de la distribution des compositions cationiques relativement symétrique et centrée tend vers la composition théorique moyenne  $U_{0,73}Zr_{0,27}O_2$ , avec un resserrement de la distribution de composition cationique.

Dans le cas d'un processus de refroidissement plus rapide avec ICE, plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus les cristaux sont éloignés de l'équilibre thermodynamique : la moyenne pondérée ( $U_{0,68}Zr_{0,32}O_2$ ) de la distribution des compositions cationiques obtenues pour le corium KA2-50 s'éloigne de la composition théorique moyenne. On peut aussi noter un élargissement et une asymétrie marquée de la distribution de composition cationique vers les domaines riches en uranium pour les débris provenant de ICE.

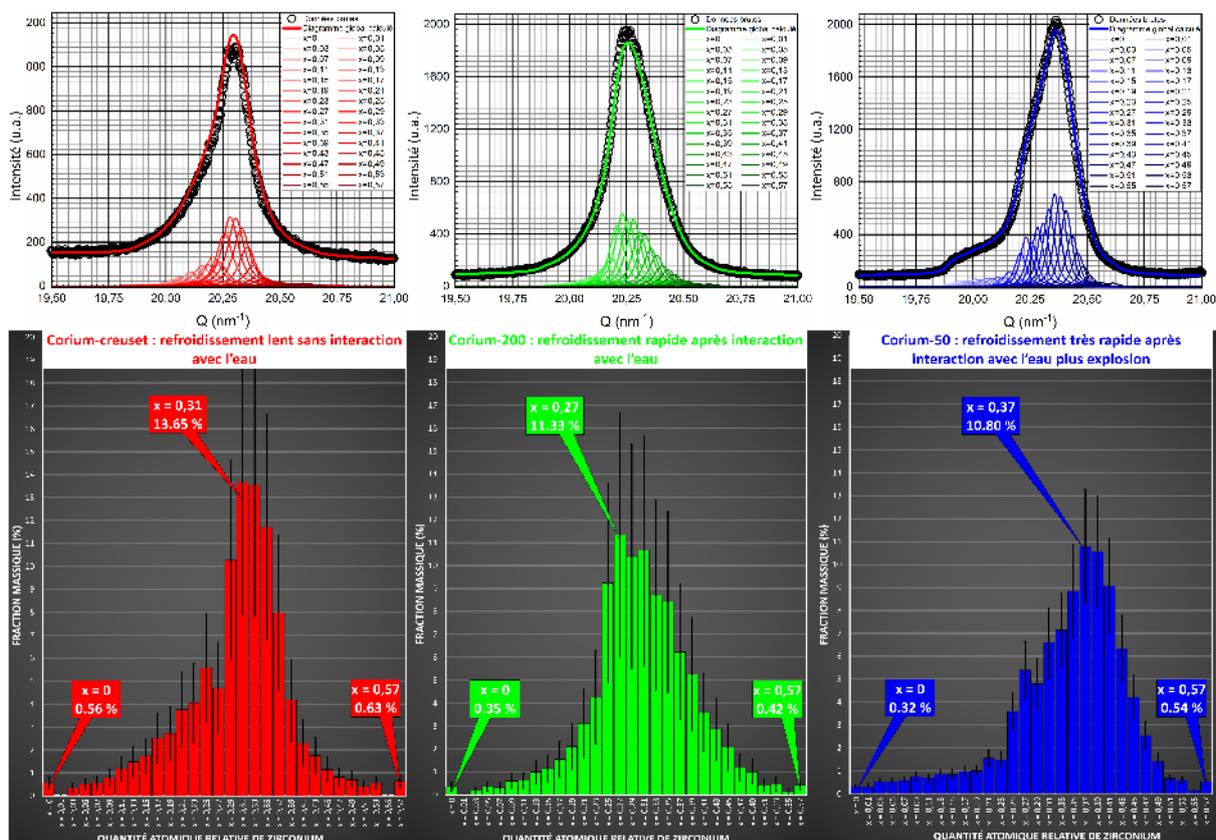


Figure III. 23 : distribution des compositions cationiques locales dans les cristaux de corium-KA2 en fonction du processus de refroidissement

Il est souvent considéré une composition moyenne unique de corium dans le domaine de l'étude des accidents graves de réacteurs nucléaires. On voit ici au contraire que la situation est bien différente : les résultats obtenus sur les trois échantillons du corium-KA2 montrent la fiabilité de l'approche de décomposition des diagrammes de diffraction qui nous a permis de mettre en évidence et de quantifier la fluctuation de composition locale dans les solutions solides corium  $U_{1-x}Zr_xO_2$ . Cependant, cette première approche a été faite sans

prendre en compte les effets possibles de la stœchiométrie en oxygène. L'influence du taux d'oxygène a été évalué à l'aide de mesures de diffraction des neutrons.

#### **III.4. Impact de la non-stœchiométrie en oxygène sur la distribution de composition cationique. Etude par diffraction des neutrons.**

De la même façon que les variations du taux U/Zr, la stœchiométrie en oxygène se traduit par des variations de paramètre de maille. Afin d'évaluer l'impact de la non-stœchiométrie en oxygène, sur la distribution cationique dans la solution solide corium  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$  formée, nous avons réalisé des mesures de diffraction neutronique sur les différents échantillons du corium-KA2 polycristallin (à l'état de poudre). Dans le but d'appréhender le couplage entre les variations de la stœchiométrie en oxygène et les fluctuations de compositions cationiques établies dans les paragraphes précédents, nous avons modélisé de façon combinée les diagrammes de diffraction des neutrons et des rayons X à l'aide du logiciel MAUD. Cette méthode nous a permis de mesurer le taux global moyen d'oxygène et son évolution dans les solutions solides  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$  formées, en fonction du processus de refroidissement ICE, et en tenant compte de la présence de larges fluctuations locales de composition cationique.

Les modalités de mesure des diagrammes de diffraction des neutrons ont été présentées dans la chapitre II. Rappelons rapidement que nous avons utilisé le diffractomètre D2B à l'ILL à Grenoble et que les échantillons pulvérulents ont été pour des raisons de sécurité, placés dans un porte-échantillon capillaire en vanadium contenant environ  $1 \text{ cm}^3$  de la poudre du corium. Pendant l'enregistrement des diagrammes, les échantillons ont été soumis à une rotation continue. La longueur d'onde des neutrons était égale à  $\lambda = 1,5941 \text{ \AA}$  et la plage angulaire explorée était situé entre  $0,05$  et  $160^\circ$  avec un pas de  $0,05^\circ$ . La fonction de résolution instrumentale a été estimée par la mesure du diagramme de diffraction de la poudre  $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$  (NaC). Nous avons pu ensuite analyser les trois échantillons de corium KA2. Les diagrammes de diffraction des neutrons collectées sur le NaC et sur les trois échantillons du corium-KA2 sont reportés sur la Figure III. 24.a.

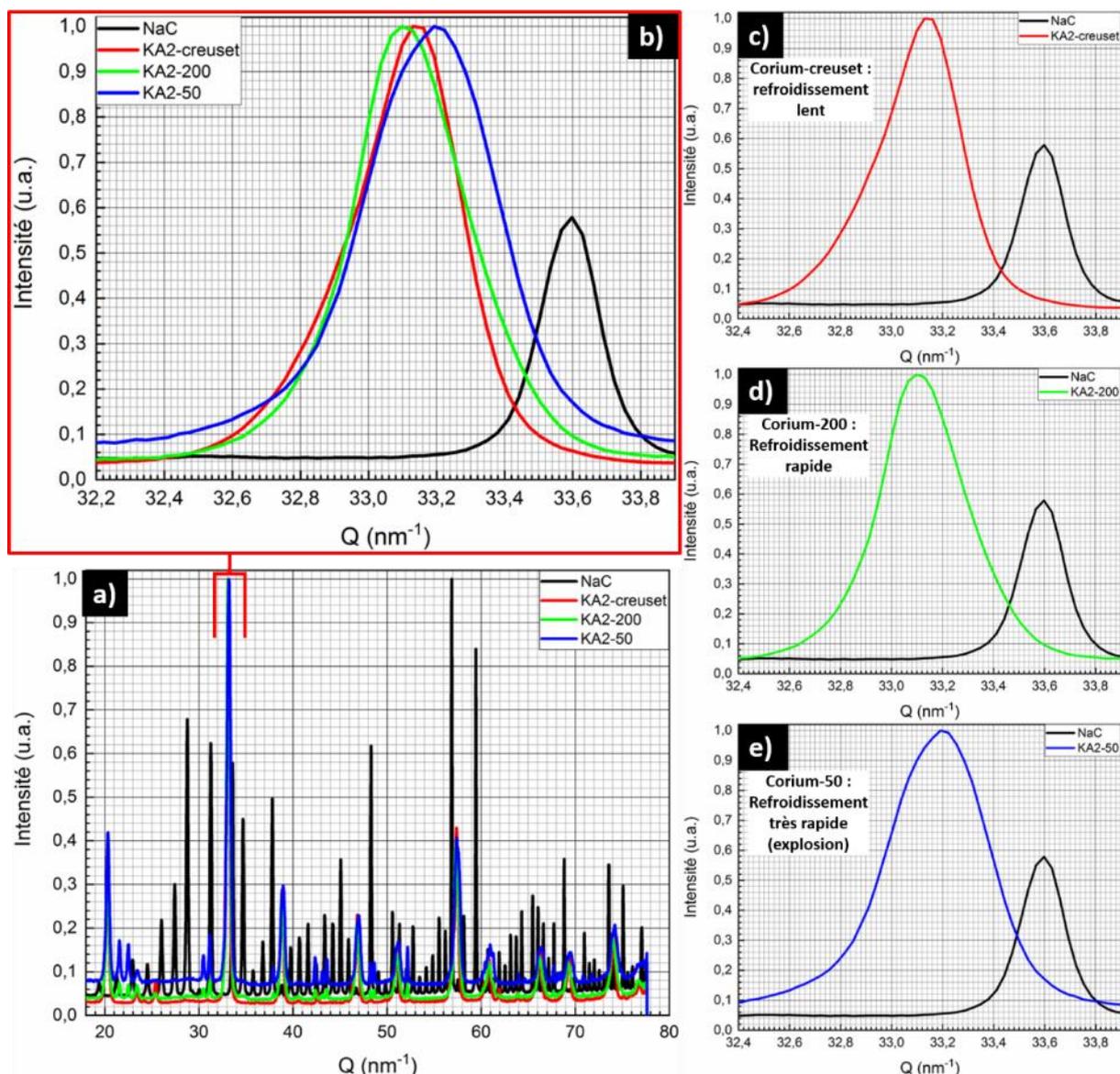


Figure III. 24 : a) diagrammes de diffraction des neutrons collectés sur les trois échantillons de corium-KA2 et sur une poudre standard de NaC. b), c), d) et e) Profils des raies de diffraction des échantillons du corium-KA2 par rapport à la fonction instrumentale mesurée à l'aide de la poudre de NaC.

Durant une expérience de diffraction des neutrons, la taille du faisceau des neutrons utilisé ( $2 \times 5 \text{ cm}^2$ ) est beaucoup plus large que celle d'un faisceau de rayons X ( $0,03 \times 0,1 \text{ cm}^2$ ) utilisé durant une expérience de diffraction de rayons X. Il en résulte que la quantité de matière analysée par diffraction des neutrons (1 mL) est environ 60 fois plus élevée que celle étudiée par diffraction des rayons X (16  $\mu\text{L}$ ). Toutefois, la grande taille du faisceau de neutrons conduit au fait que d'une manière générale les raies des diagrammes de diffraction des neutrons sont nettement plus larges que celles des diagrammes de diffraction des rayons X. Malgré cet effet, le profil observé pour les raies de diffraction des neutrons des échantillons de corium reste nettement plus large que celui des raies de diffraction du NaC qui représente la fonction d'appareil (Figure III. 24.c-e).

Les six diagrammes de diffraction sur poudre du corium ont été affinés selon la méthode de décomposition de diagrammes de diffraction, en introduisant 30 compositions élémentaires avec différents rapports U/Zr compris entre  $\text{UO}_{1,68}$  ( $x=0$ ) et  $\text{U}_{0,43}\text{Zr}_{0,57}\text{O}_{1,68}$  ( $x=0,57$ ). Le pas de

variation de la composition cationique étant de 0,02. Tout d'abord, le taux d'oxygène pour les 30 compositions, a été initialement fixé sous-stœchiométrique et similaire à celui calculé à l'équilibre à partir de la composition du mélange brut initial ( $O_{1,68}$ ). La valeur du facteur de Debye-Waller isotrope ( $B_{iso}$ ) [13,14] utilisé au départ était celle de l' $UO_2$  à température ambiante (voir par exemple [15–17]). Typiquement, nous avons fixé les valeurs suivantes :  $B_U = B_{Zr} = 0,28 \text{ \AA}^2$  et  $B_O = 0,55 \text{ \AA}^2$ . La largeur des pics élémentaires a été fixée à l'identique de celle de la fonction instrumentale à la valeur Q correspondante. Ensuite, nous avons choisi d'affiner les facteurs d'agitation thermique isotropes  $B_{iso}$  cationique et anionique et la stœchiométrie anionique de la solution solide. Enfin, nous avons également affiné le taux de microcontrainte pour chaque cas, après l'avoir défini comme égal pour les 30 compositions. Des illustrations des affinements combinés obtenus sont présentés sur les Figure III. 25 à 27 respectivement pour les échantillons KA2-creuset, KA2-200 et KA2-50.

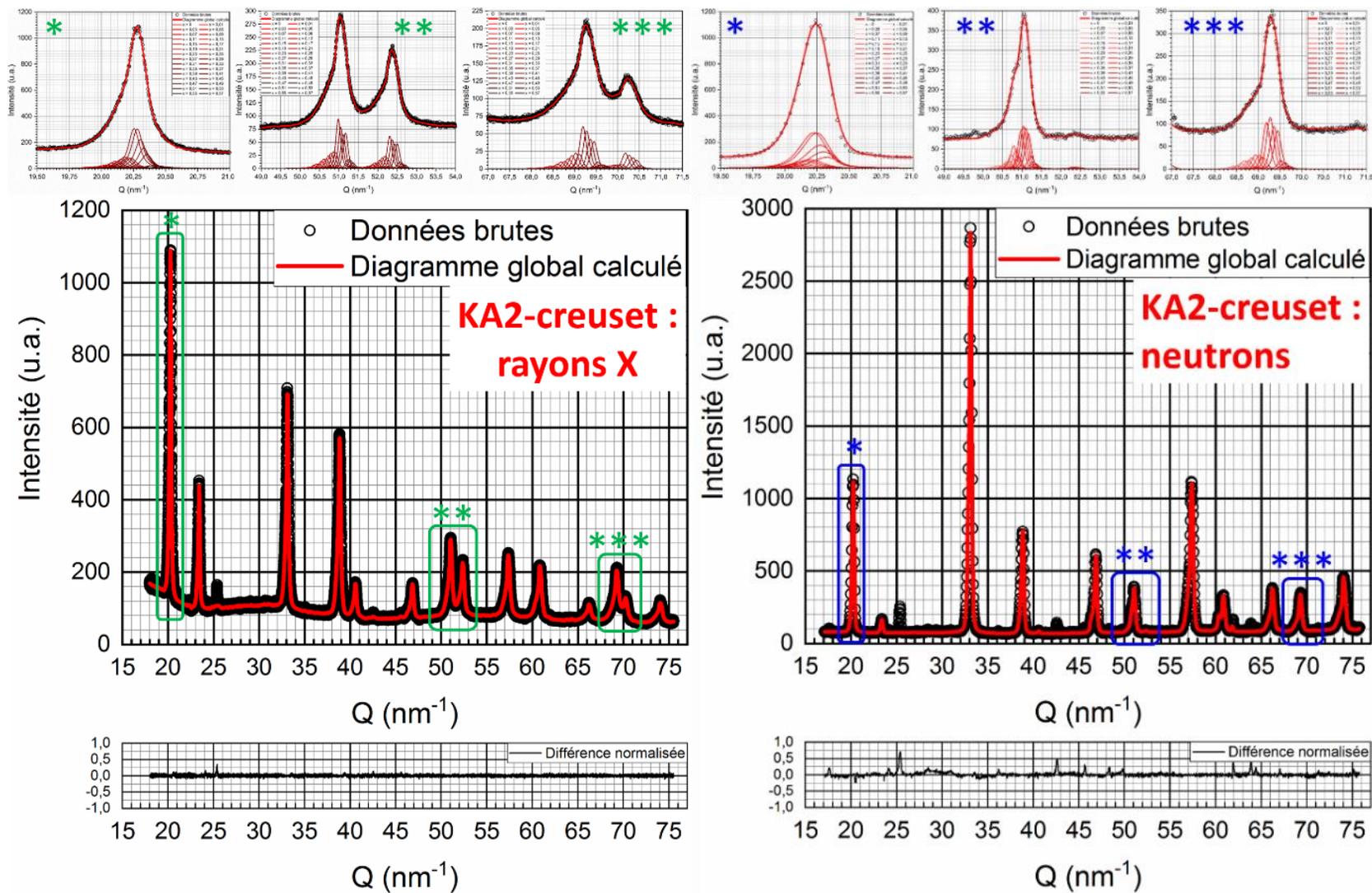


Figure III. 25 : affinement global combiné des diagrammes de diffraction de rayons X et de diffraction des neutrons des cristaux du corium-creuset, refroidi lentement sans interaction avec l'eau.

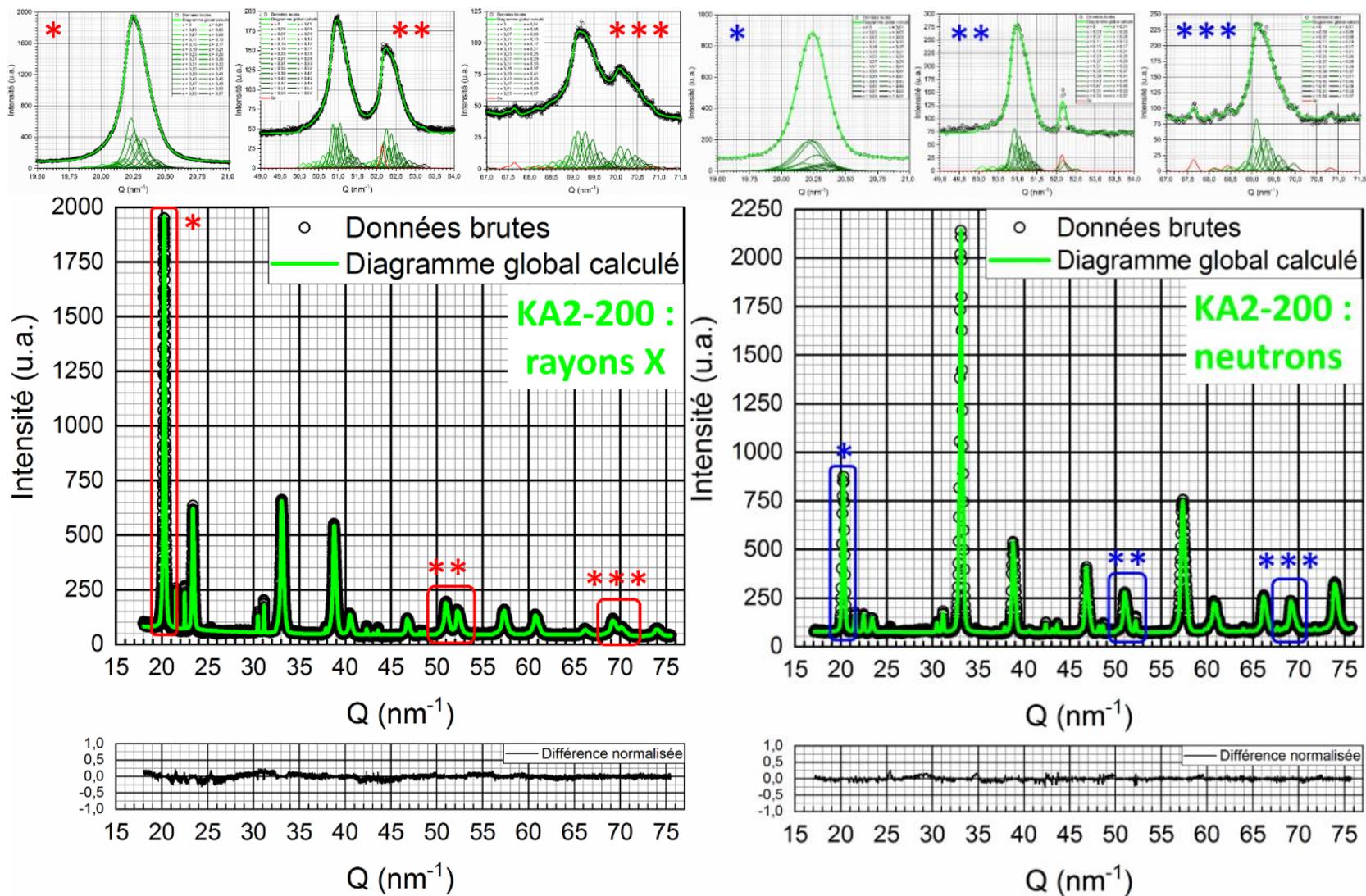


Figure III. 26 : affinement global combiné des diagrammes de diffraction de rayons X et de diffraction des neutrons des cristaux du corium-200, refroidi rapidement sans explosion (par fragmentation) après l'interaction avec l'eau.

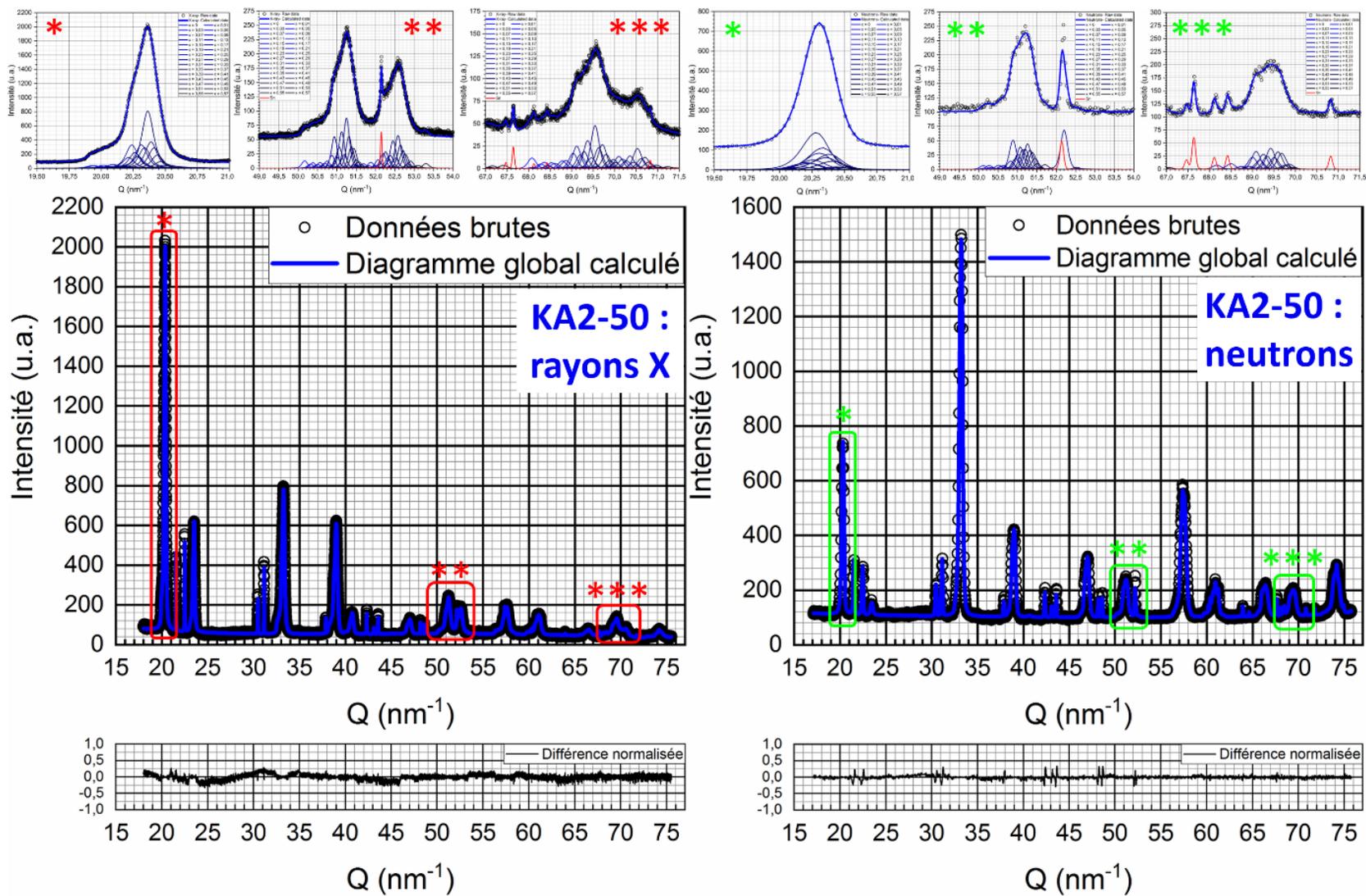


Figure III. 27 : affinement global combiné des diagrammes de diffraction de rayons X et de diffraction des neutrons des cristaux du corium-50, refroidi très rapidement avec explosion après l'interaction avec l'eau

Les résultats obtenus sont synthétisés dans le Tableau III. 1 et la Figure III. 28. Dans tous les cas, il est possible d'observer une oxydation des coriums KA2 par l'augmentation de la stœchiométrie en oxygène par rapport à la valeur initiale ( $O/U+Zr = 1,68$ ). Cette oxydation augmente lors de l'interaction du corium liquide avec l'eau, et est d'autant plus importante que la taille des gouttes est petite (KA2-200/KA2-50). Ces résultats de la teneur en oxygène obtenus, sont en bon accord avec les analyses locales réalisées par microanalyse X par microsonde électronique de Castaing.

Tableau III. 1 : résultats des affinements globaux combinés des diagrammes de diffraction des neutrons et des rayons X

Solution solide corium $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$	KA2-Creuset			KA2-200			KA2-50		
	U <sub>1-x</sub>	Zr <sub>x</sub>	O <sub>2±y</sub>	U <sub>1-x</sub>	Zr <sub>x</sub>	O <sub>2±y</sub>	U <sub>1-x</sub>	Zr <sub>x</sub>	O <sub>2±y</sub>
Atome	U <sub>1-x</sub>	Zr <sub>x</sub>	O <sub>2±y</sub>	U <sub>1-x</sub>	Zr <sub>x</sub>	O <sub>2±y</sub>	U <sub>1-x</sub>	Zr <sub>x</sub>	O <sub>2±y</sub>
Position (x,y,z)	0	0	0,25	0	0	0,25	0	0	0,25
Occupation	$0 < x < 0,57$ $\Delta x=0,02$		0,86	$0 < x < 0,57$ $\Delta x=0,02$		0,89	$0 < x < 0,57$ $\Delta x=0,02$		0,91
B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	0,324		0,636	0,319		0,915	0,363		1,598
microcontrainte (%)	0,08			0,09			0,1		
Stœchiométrie de la moyenne pondérée (analyses combinées neutrons-rayons X)	U <sub>0,71</sub> Zr <sub>0,29</sub> O <sub>1,72</sub>			U <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,34</sub> O <sub>1,78</sub>			U <sub>0,64</sub> Zr <sub>0,36</sub> O <sub>1,82</sub>		
Stœchiométrie globale moyenne mesuré par microsonde	U <sub>0,58</sub> Zr <sub>0,42</sub> O <sub>1,68</sub>			U <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>1,79</sub>			U <sub>0,63</sub> Zr <sub>0,37</sub> O <sub>1,83</sub>		
R <sub>b</sub>	4,27			3,72			4,44		
R <sub>wp</sub>	6,42			5,45			6,56		
R <sub>exp</sub>	9,31			10,81			10,20		

Concernant la teneur cationique moyenne (Figure III. 28.b), les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles calculées à partir de la composition du mélange initial, ceci en particulier pour les deux échantillons creuset et 200. Pour le corium KA2-50, la teneur moyenne en composition cationique obtenue par les deux approches (diffraction et microsonde) converge bien, mais loin de celle calculée à partir de la composition du mélange initial. Une explication possible pourrait être la vaporisation plus prononcée pour les petites particules de composés à base d'uranium lors de l'explosion vapeur, modifiant la composition en uranium.

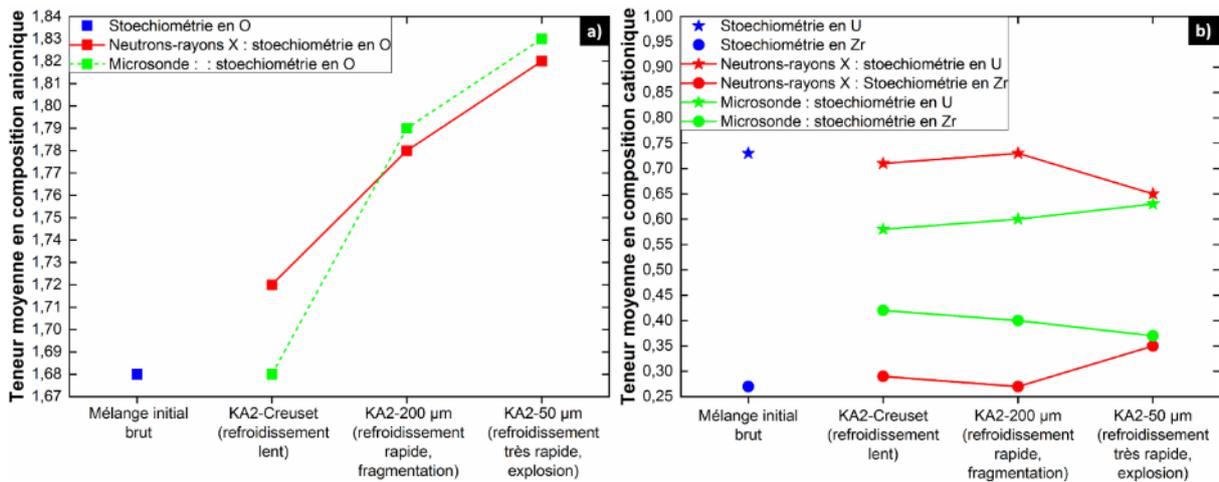


Figure III. 28 : a) Compositions moyennes anioniques (a) et cationique (b) des solutions solides des trois échantillons du corium-KA2 obtenues par microsonde Castaing et par diffraction des rayons X et des neutrons, ainsi que leurs évolutions selon le processus de refroidissement, et la stœchiométrie calculée à partir du mélange initial brut.

En ce qui concerne le facteur d'agitation thermique  $B_{iso}$ , les valeurs obtenues sont relativement faibles et cohérentes avec celles obtenues dans la littérature sur des matériaux similaires [2].

Pour l'affinement de la microstructure, la valeur des microcontraintes obtenue pour chaque cas est relativement faible. Cependant, cette valeur varie selon le processus de refroidissement, atteignant une valeur maximale de 0,1% pour le corium KA2-50.

Les distributions de compositions cationiques obtenues par simulation combinée des diagrammes de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons sont reportées Figure III. 29.b. En comparant les distributions de composition obtenues par l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X avec celles obtenues par simulation combinée, on constate que ces distributions sont très similaires. Finalement, il apparaît que la stœchiométrie en oxygène influence peu les variations de composition cationique.

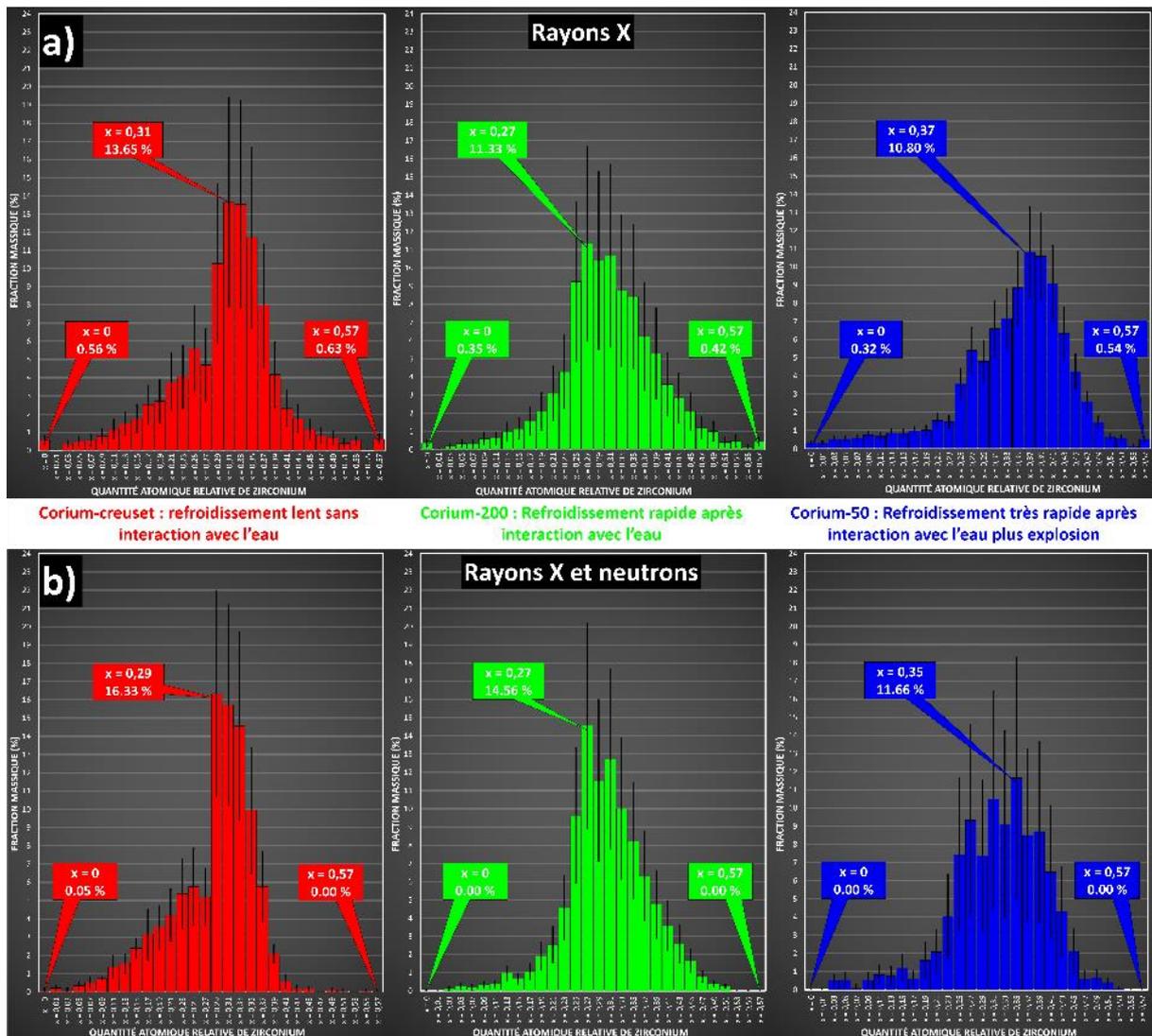


Figure III. 29 : Influence de la teneur en oxygène sur la distribution des compositions locales dans les cristaux de corium-KA2, en fonction du processus de refroidissement. a) distribution des compositions locales obtenus par affinement de diagramme de diffraction des rayons X, b) distribution des compositions locales obtenus par affinement combinant des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons.

A l'aide de la simulation combinée des diagrammes de diffraction de neutrons et de diffraction des rayons X, nous avons pu analyser de façon quantitative les fluctuations de composition cationique en prenant en compte les variations de la teneur en oxygène au sein de ces cristaux de corium. Les variations de la teneur en oxygène affectent très peu les fluctuations de composition cationique. Par ailleurs, une oxydation des matériaux en interaction avec l'eau a pu être montrée, et confirmée à l'aide d'analyses locales par microsonde de Castaing.

### III.5. Étude par microdiffraction de Laue du taux de déformations locales au sein des cristaux de corium-KA2

Il est bien connu que les fluctuations locales de composition dans les solutions solides peuvent être associées à la présence des microdéformations (voir par exemple [18–20]) qui joue un rôle crucial sur l'état structural des cristaux et sur le comportement mécanique des matériaux polycristallins [21,22]. En principe, l'analyse du profil de raie des pics de diffraction

collectés sur les échantillons polycristallins peut prendre en compte à la fois la fluctuation cationique et les microdéformations. Une telle approche générale a été décrite pour les alliages métalliques binaires ordonnés ou désordonnés [23], mais elle est beaucoup plus complexe dans le cas des oxydes.

### III.5.1. Méthodologie de choix des régions d'intérêts (ROI) des échantillons du corium-KA2

Les mesures de microdiffraction de Laue ont été réalisées après un étalonnage géométrique précis de la distance entre l'échantillon et le détecteur. Ceci a été réalisé systématiquement avant l'étude de chaque échantillon par mesure du cliché de diffraction d'un cristal de germanium (111) sans défauts (voir Figure III. 30).

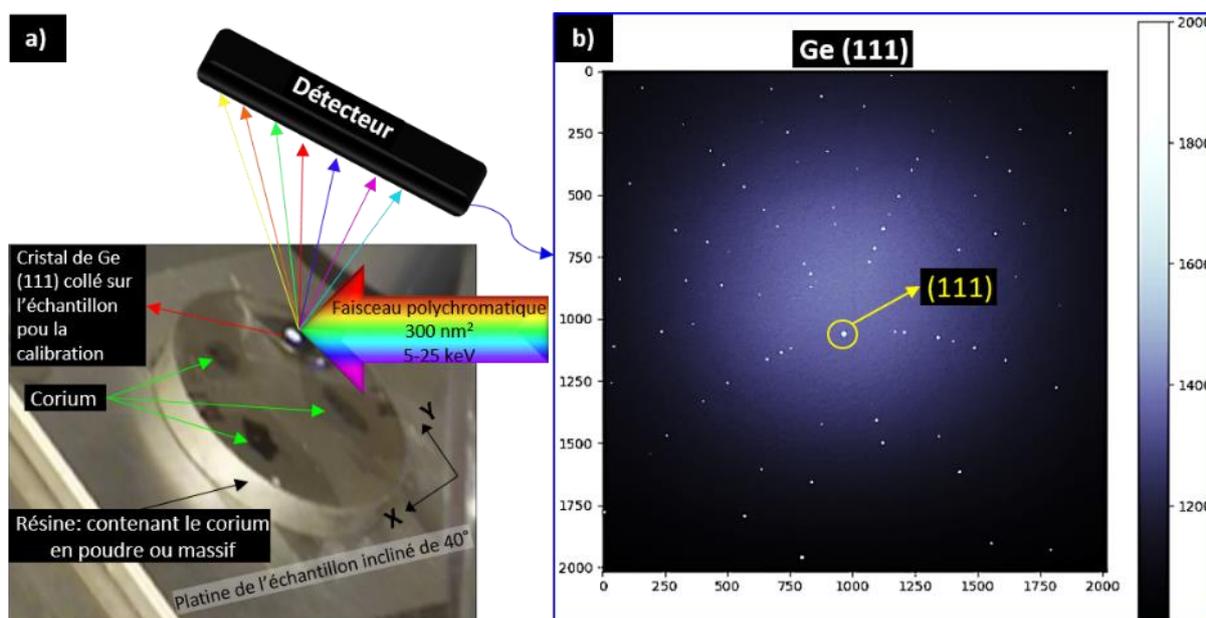


Figure III. 30 : illustration de la méthodologie de mesure des clichés de microdiffraction Laue. a) des échantillons du corium enrobés dans de la résine sont positionnés dans l'appareillage avec un cristal de Ge (111). b) Un cliché de Laue contenant plusieurs taches de diffraction des rayons X d'un cristal de Ge (111) utilisé pour la calibration des mesures.

Chaque zone d'intérêt choisie au sein de chaque échantillon de corium a ensuite été cartographiée à l'aide d'un faisceau polychromatique d'une section transversale d'environ 300 x 300 nm<sup>2</sup> présentant une énergie comprise entre 5 et 22 keV. Les cartographies ont été réalisées par translation le long de deux axes orthogonaux (X, Y), afin de créer un maillage de points de balayage avec un pas bien défini ( $\Delta X$  et  $\Delta Y$ ) (Figure III. 31). Les mesures réalisées sur trois échantillons issus des trois lots du corium-KA2 sont illustrées sur la Figure III. 31.

**Corium-creuset : refroidissement lent sans interaction avec l'eau**

**Corium-200 : Refroidissement rapide après interaction avec l'eau**

**Corium-50 : Refroidissement très rapide après interaction avec l'eau plus explosion**

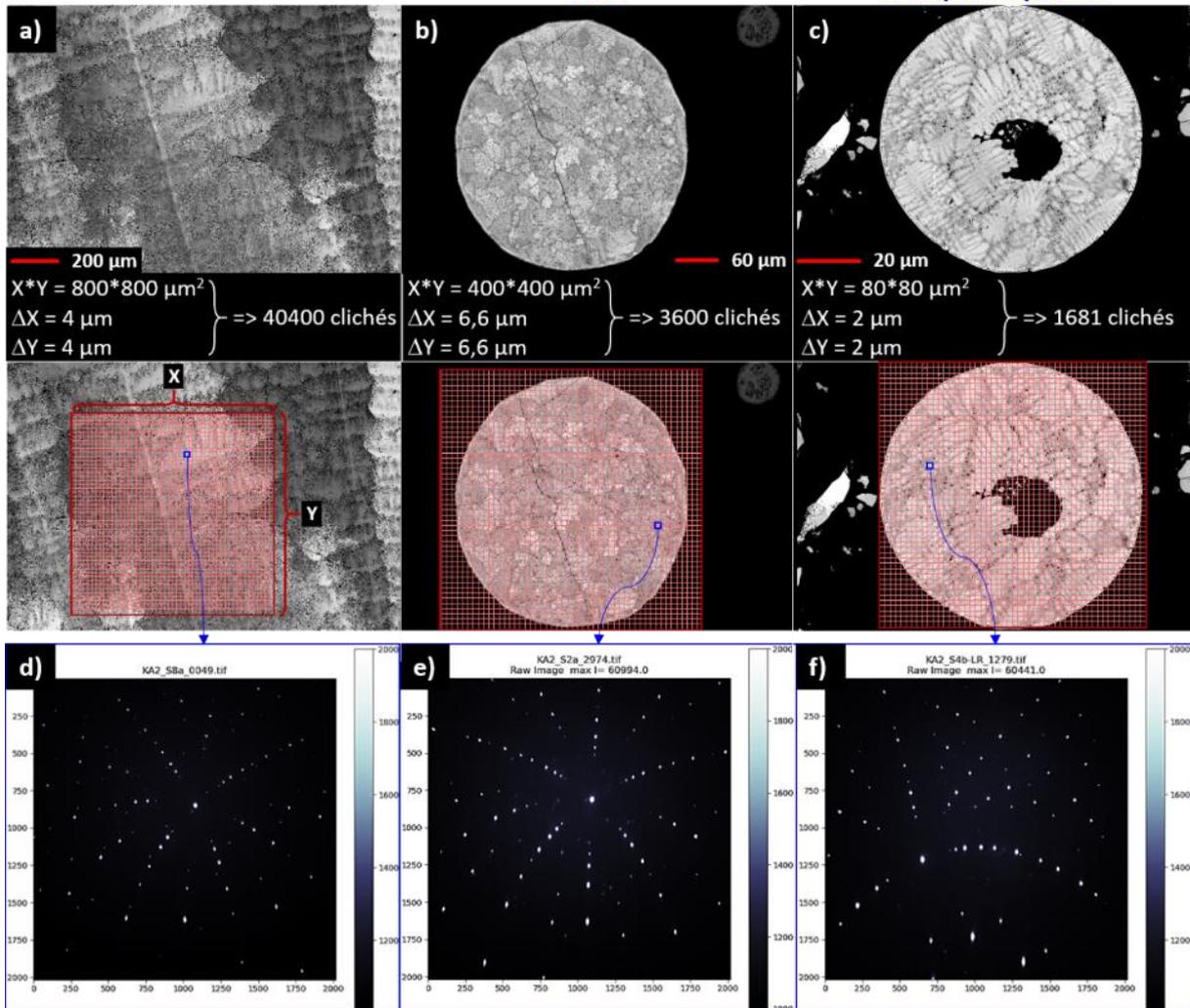


Figure III. 31 : schémas représentatifs de la méthodologie de la mesure par microdiffraction de Laue : a), b), c) observations MEB des trois échantillons de corium analysés, et représentatifs des trois processus de refroidissement différents (en haut), ainsi que le maillage correspondant choisi lors de l'acquisition (en bas). Cliché de diffraction de Laue correspondants contenant les taches de microdiffraction de rayons X, d) un cristal de corium-KA2-Creuset, e) un cristal de corium-KA2-200 et f) un cristal de corium-KA2-50

Selon le domaine d'énergie des rayons X et les caractéristiques d'absorption du corium, on peut estimer que les rayons X sondent une profondeur d'environ 5 à 10  $\mu\text{m}$ , et compte tenu de la taille des cristaux, on peut donc considérer que dans la plupart des cas le faisceau de rayons X irradie un seul cristal de corium et un cliché de Laue contenant plusieurs dizaines de taches (environ 80 taches) de diffraction (Figure III. 32).

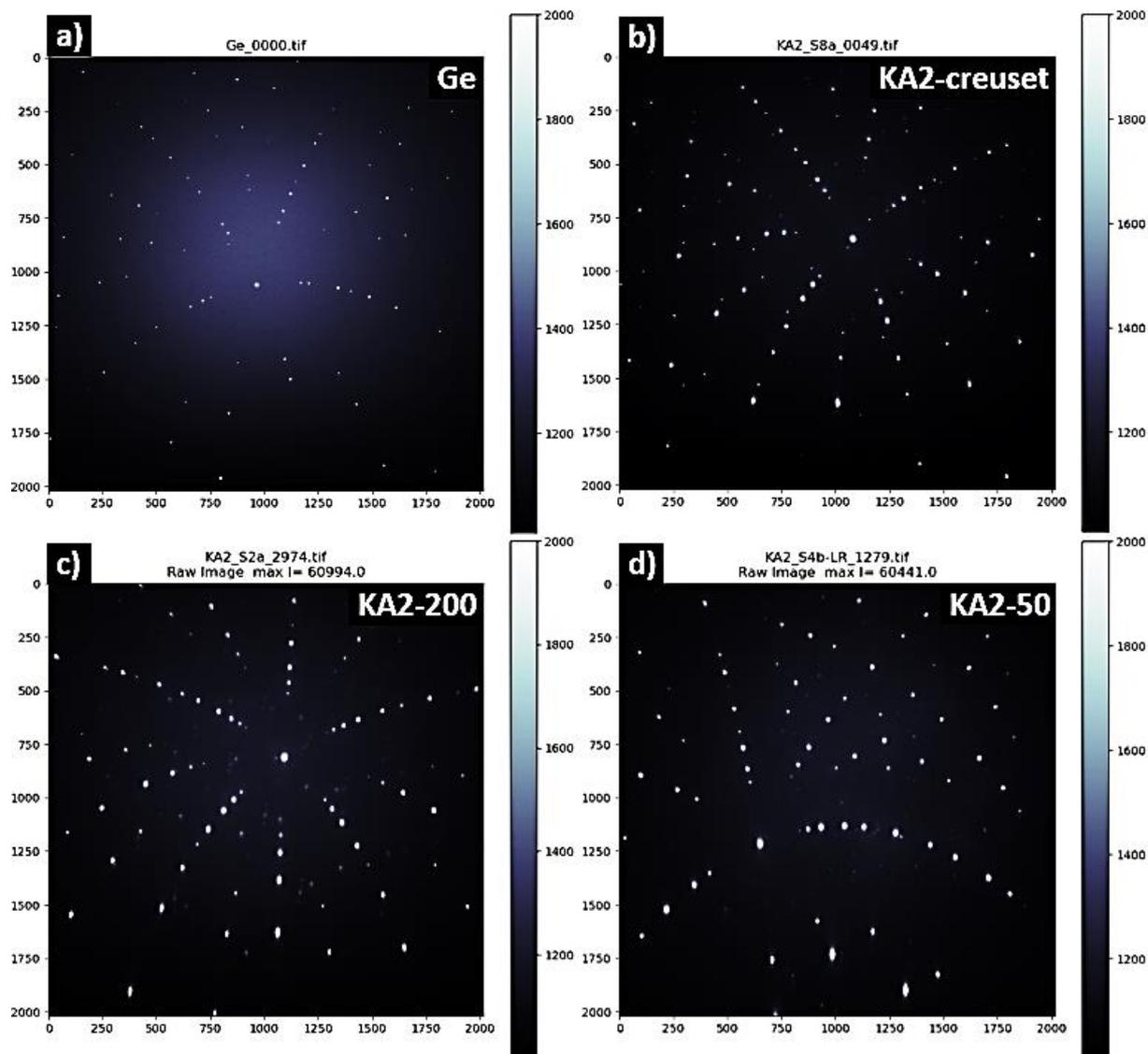


Figure III. 32 : comparaison entre le cliché de diffraction de Laue contenant les taches de diffraction de rayons X, diffractées par : a) un cristal de Ge, b) un cristal de corium-KA2-Creuset, c) un cristal de corium-KA2-200 et d) un cristal de corium-KA2-50

En regardant les quatre clichés a), b), c) et d) (Figure III. 32) qui correspondent respectivement à un cristal de Ge (111), un cristal du corium KA2-creuset, KA2-200 et KA2-50, une différence de la taille et de la forme des taches de diffraction par le cristal non déformé de Ge est détectée par rapport à celles obtenues par les cristaux du corium-KA2. Les taches de diffraction du cristal de Ge sont sous la forme de spots parfaitement circulaires et de très petite taille, tandis que les taches de diffraction obtenues sur les corium-KA2 sont plus grosses et asymétriques. De plus, l'asymétrie et la taille de ces taches évoluent avec la vitesse de refroidissement. Ceci suggère que le taux des microdéformations locales peut être affecté par le processus de refroidissement. Afin de répondre à ces questions, il a alors fallu poursuivre par une analyse plus complète des clichés obtenus.

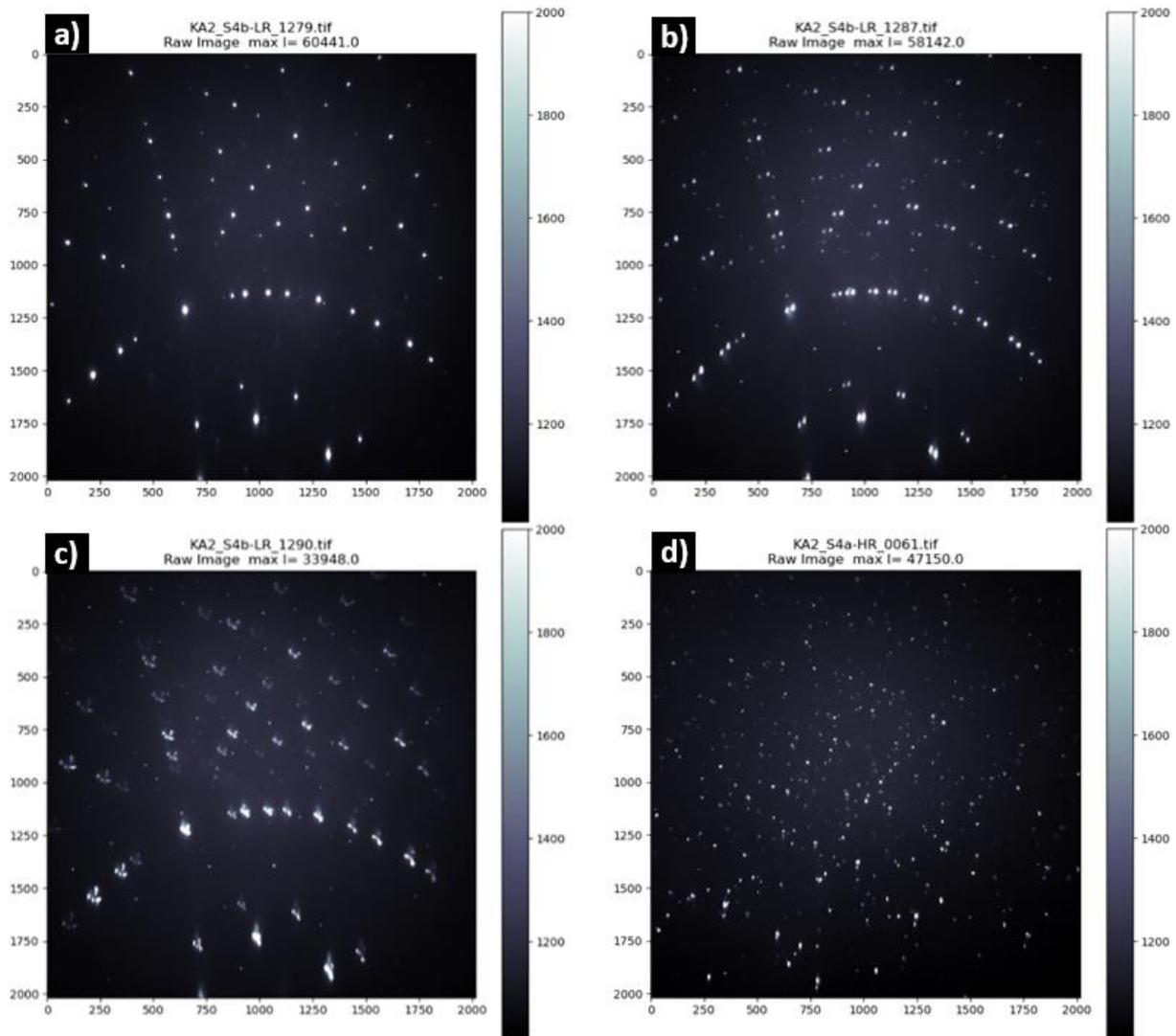


Figure III. 33 : quatre clichés de Laue obtenus sur les cristaux du corium KA2-50 ; a) taches de diffraction de Laue obtenues sur un cristal, b) taches de diffraction de Laue (double) obtenues sur deux cristaux et c) taches de diffraction de Laue (triplés) obtenues sur au moins trois cristaux, et d) taches de diffraction de Laue obtenues sur plusieurs cristaux

Nous verrons que certains clichés correspondent néanmoins aux contributions simultanées de plusieurs cristaux (voir Figure III. 33). Sur un même échantillon, certains des clichés (Figure III. 33.d) sont difficiles à exploiter en utilisant une procédure d'analyse standard. Nous avons suivi la méthode introduite par Örs et *al.* [24] et sur la base de l'utilisation des données de MEB-EBSD comme estimation moyenne initiale de l'orientation des cristaux diffractants et pour le choix des régions d'intérêt (voir Figure III. 34). Cela nous a permis d'indexer sans ambiguïté les clichés de Laue contenant les contributions de plusieurs cristaux.

### III.5.2. Distribution des microdéformations élastiques au sein des cristaux du corium-KA2

Le choix des ROIs a été fait selon une même orientation cristallographique [001] et sur un seul cristal pour chaque échantillon.

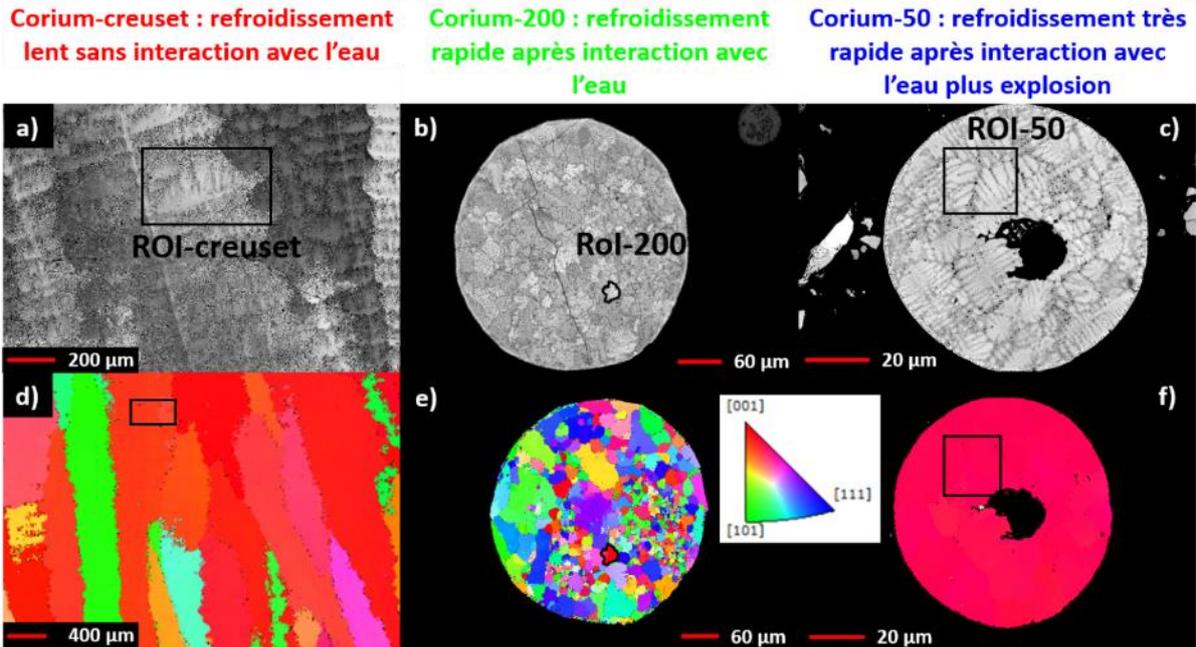


Figure III. 34 : a), b) et c) micrographie MEB des échantillons et des ROI choisies pour l'analyse, d), e) et f) cartographies MEB-EBSD correspondantes

Les ROI identifiées, il faut procéder à la recherche de l'ensemble des clichés correspondants, pour les traiter à l'aide du logiciel « LaueTools » [25], afin d'extraire la distribution des composantes du tenseur de la déformation élastique locale au sein des cristaux. Les détails de la mesure de la déformation déviatorique par la méthode de microdiffraction de Laue sont discutés dans les références [25,26]. Pendant le traitement des données, l'orientation exacte de chaque cristal a été affinée pour chaque cliché et enfin l'affinement de déformation a été effectué en tenant compte, en moyenne, de plus de 80 spots de Laue d'indices  $hkl$  différents par cliché. Au cours de l'expérience, la longueur d'onde des spots de Laue n'a pas été mesurée car cela aurait nécessité un balayage supplémentaire fastidieux de l'énergie du faisceau incident [27]. Par conséquent, seule la partie déviatorique du tenseur de déformation peut être extraite des données, et donc, dans ce qui suit pour tous les échantillons, seuls les résultats concernant la déformation élastique déviatorique sont présentés et discutés. Pour tous les échantillons, les composantes des tenseurs de déformation sont exprimées dans un référentiel  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$  qui correspond au réseau du cristal. Dans ce référentiel les vecteurs  $\vec{e}_1$  et  $\vec{e}_2$  sont colinéaires aux directions cristallographiques [100] et [010] respectivement tandis que  $\vec{e}_3$  est perpendiculaire aux plans (001).

#### ➤ Corium KA2-creuset

Nous rapportons sur la Figure III. 35, la micrographie MEB de la zone sondée par le microfaisceau X dans l'échantillon KA2-creuset, ainsi que les cartographies de fluorescence de l'uranium et du zirconium correspondantes.

### Corium-creuset : refroidissement lent sans interaction avec l'eau

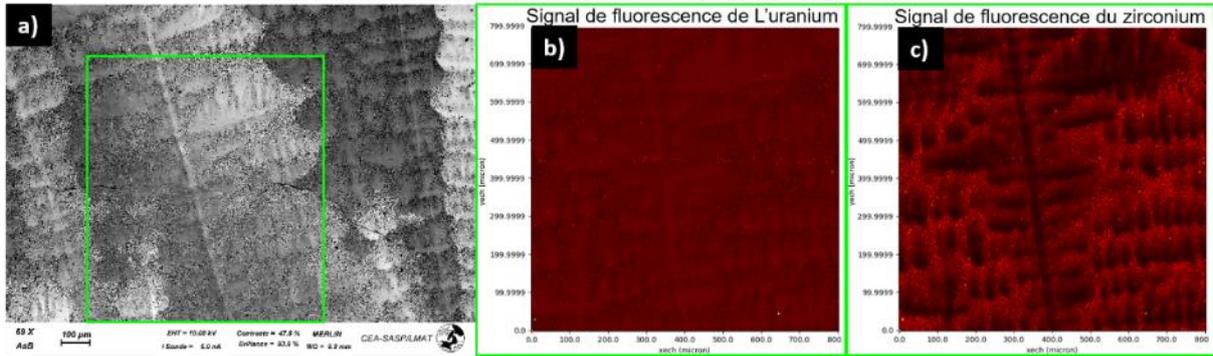


Figure III. 35 : observation MEB de la zone sondée dans l'échantillon KA2-creuset (encadré par un rectangle vert), avec les cartographies de fluorescence de l'uranium (b) et du zirconium (c) correspondantes.

Qualitativement, en regardant les cartographies de fluorescence de l'uranium et du zirconium dans la zone sondée qui correspond à un seul gros cristal, on trouve une différence de contraste entre zones riches en uranium et zones riches en zirconium. Cet aspect confirme que la fluctuation de composition cationique est à l'intérieur d'un gros cristal constituant l'échantillon KA2-creuset. Pour une dendrite du corium KA2-creuset, les zones les plus riches en uranium semblent être localisées à l'intérieur du bras de la dendrite, tandis que celles plus riches en zirconium seraient à la périphérie. Nous avons décidé de cibler les analyses sur un bras de cette dendrite<sup>2</sup> (le plus gros en haut qui correspond à la région ROI-creuset sur la Figure III. 34.a), et ensuite de passer aux étapes d'analyse suivantes comme illustré sur la Figure III. 36.

<sup>2</sup> En raison de l'importante quantité des clichés de Laue dont nous disposons, nous avons sélectionné des zones plus petites, afin de réduire le nombre des clichés à traiter.

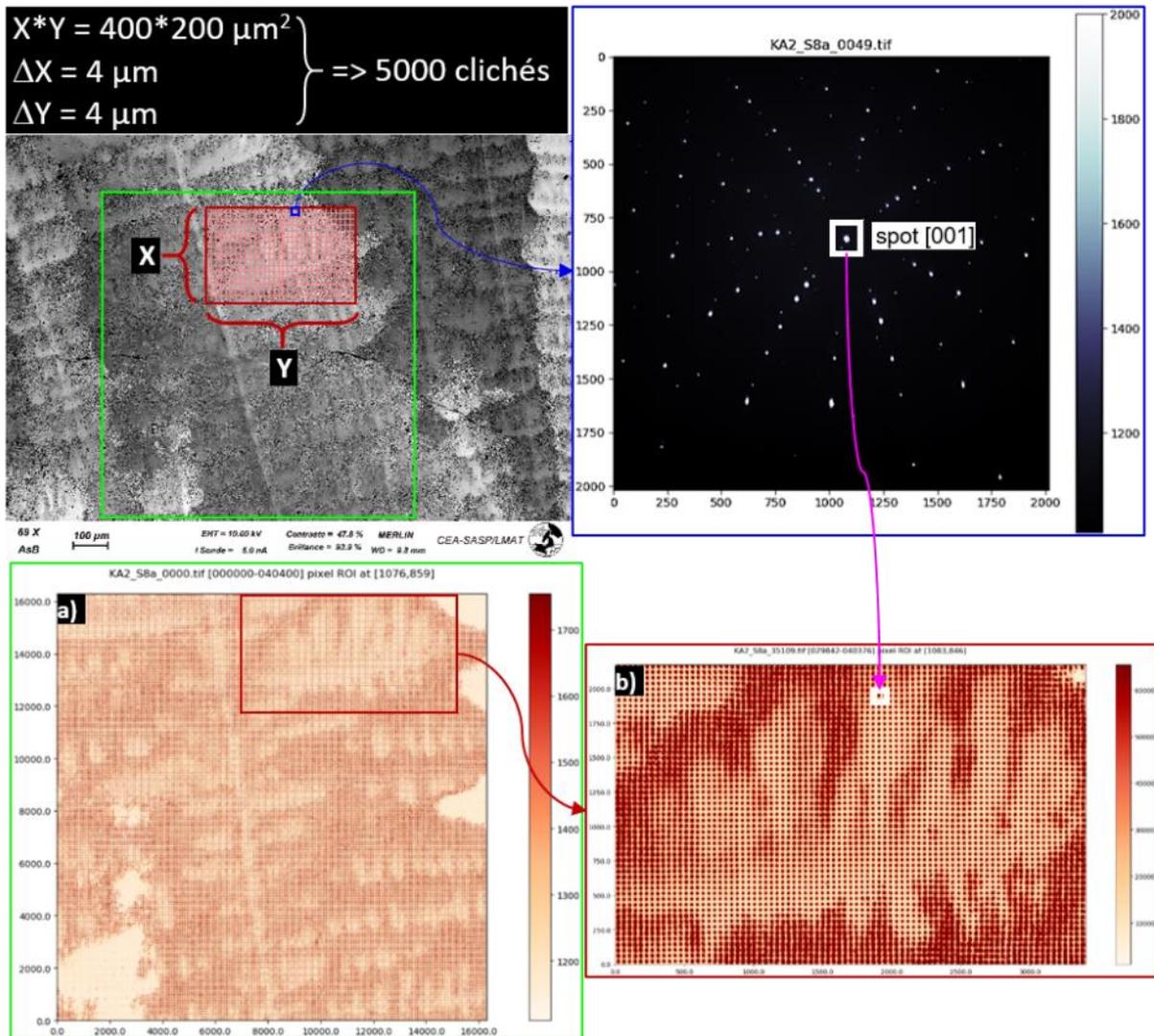


Figure III. 36 : illustration de la méthodologie de délimitation de la région ROI-creuset à explorer et de la recherche des clichés correspondants. Le tracé de la mosaïque du spot [001] indexé par le logiciel LaueTools, pour la zone entière sondée par le microfaisceau X (a), et pour la région ROI-creuset choisi, contenant 5000 spots [001] provenant des 5000 clichés de Laue constituant cette région (b)

Une fois la position de la région ROI-creuset repérée, nous avons déterminé l'orientation globale du cristal puis l'évolution de la position de la tâche 001 en fonction des coordonnées X et Y de la cartographie. Dans un cristal parfait, la forme de cette tâche serait toujours la même et la position serait strictement donnée par les coordonnées X et Y. Les écarts à cette situation traduisent les imperfections du cristal considéré. Il s'agit plus précisément d'illustration des déformations locales du réseau cristallin par analogie à la notion de cristal mosaïque, on parle de « cartographie de mosaïque ». Lorsque la zone cartographiée contient plusieurs cristaux, cette approche permet de définir les limites de chacun d'entre eux, si comme c'est le cas ici, la cartographie ne contient qu'un seul cristal, une telle représentation est une visualisation directe des déformations locales.

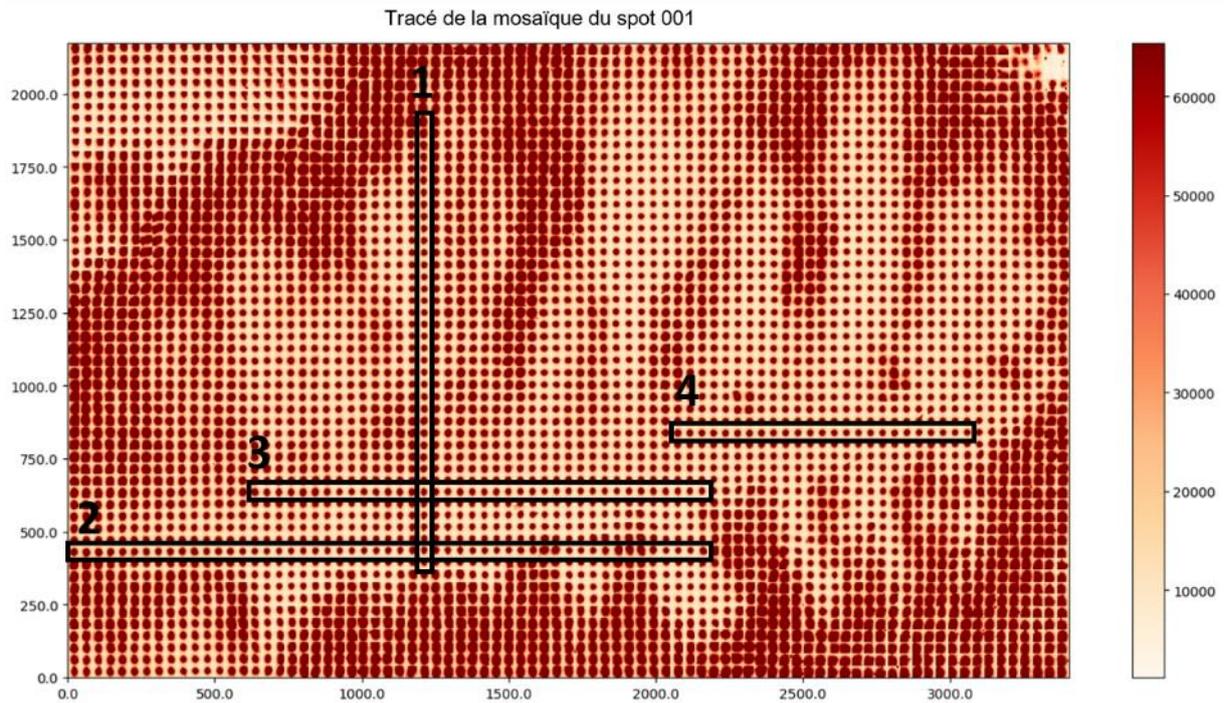


Figure III. 37 : la mosaïque de la région ROI-creuset , avec les quatre régions analysées qui contiennent les 152 taches provenant des 152 clichés de Laue analysés pour l'échantillon KA2-creuset

Afin de caractériser l'évolution spatiale des déformations au sein de ce cristal, nous avons sélectionné 152 clichés appartenant aux quatre régions illustrées sur la Figure III. 37. Le choix de ces régions nous permet de décrire l'évolution des déformations à l'intérieur de cette dendrite longitudinalement (régions 2, 3 et 4) et transversalement (région 1) à l'axe principal de la dendrite.

### Dilatation

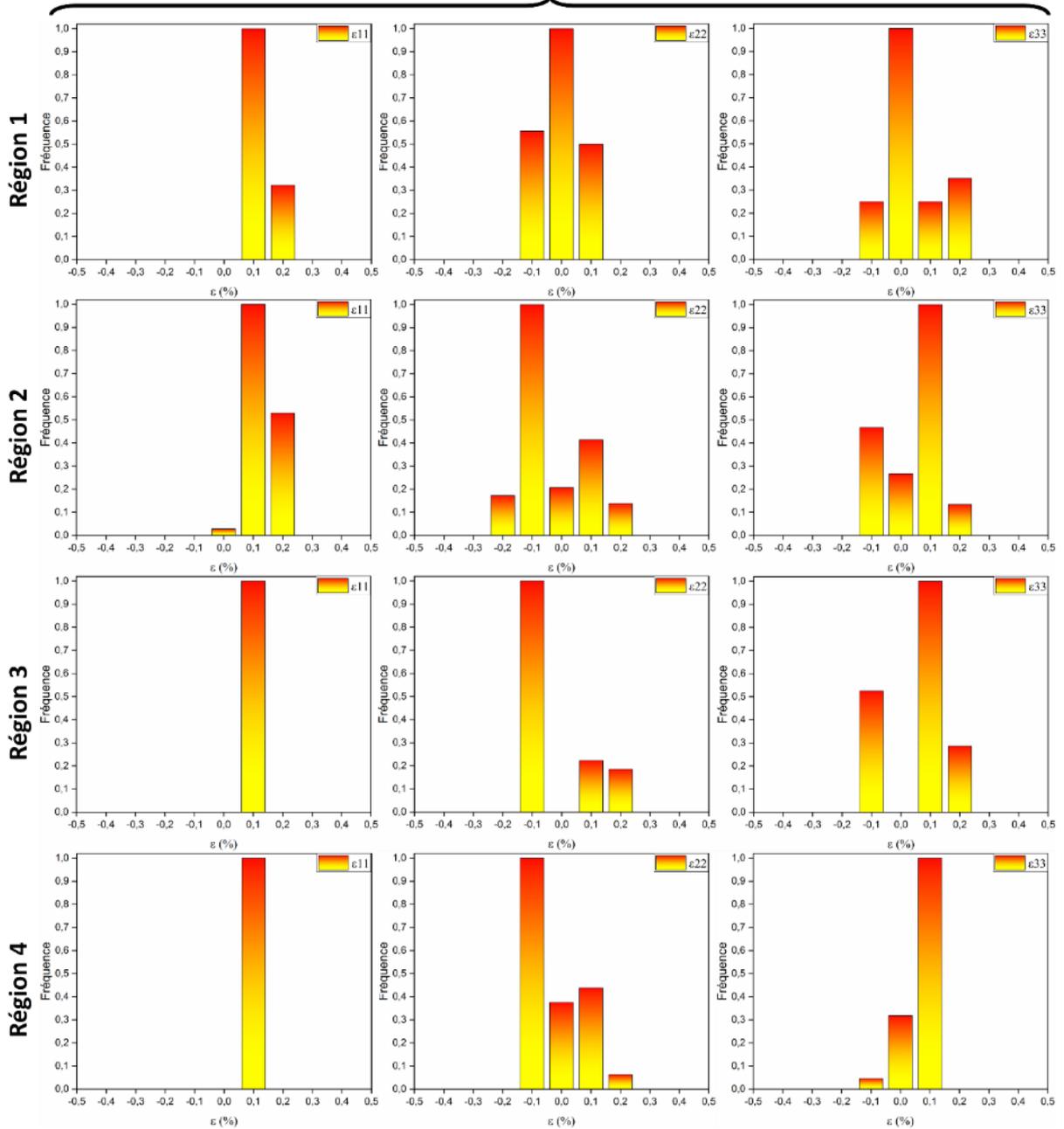


Figure III. 38 : distributions des composantes de *dilatation* du tenseur de la déformation élastique déviatorique pour les quatre régions analysées

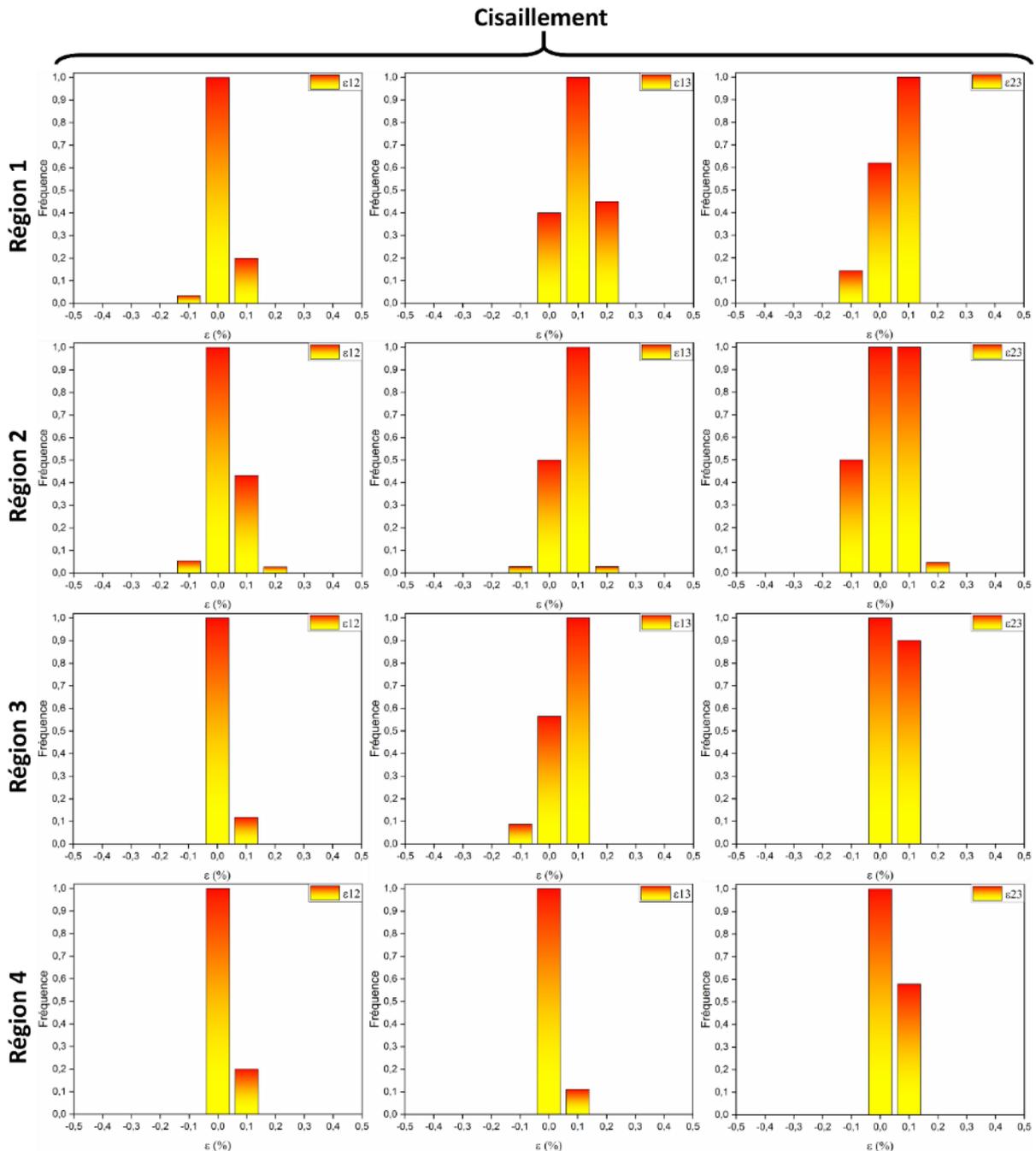


Figure III. 39 : distributions des composantes de *cisaillement* du tenseur de la déformation élastique déviatorique pour les quatre régions analysées

Les distributions correspondantes de toutes les composantes du tenseur de déformation élastique déviatorique pour les quatre régions de la région ROI-creuset sont présentées Figure III. 38 et Figure III. 39. Ces distributions montrent une variation des taux de déformation entre les quatre régions analysées avec un taux de fluctuation maximum de 2%. Nous constatons une distribution étroite et plus ou moins symétrique de déformation pour les composantes  $\varepsilon_{11}$  et  $\varepsilon_{12}$ , tandis que celles des autres composantes ( $\varepsilon_{22}$ ,  $\varepsilon_{33}$ ,  $\varepsilon_{13}$  et  $\varepsilon_{23}$ ) est asymétriquement plus large. Nous pouvons remarquer qu'il n'existe pas de différence notable entre les distributions des composantes du tenseur de déformation selon les directions transversales ou longitudinales. Il semble donc que le taux de déformation soit relativement indépendant de la direction de croissance de la dendrite.

➤ **Corium KA2-200**

Nous avons étudié le corium KA2-200, dans une démarche analogue à celle utilisée pour le corium KA2 creuset. Après sélection d'un cristal orienté selon la direction [001], nous avons tracé la mosaïque correspondante sur l'échantillon entier (voir Figure III. 40) et défini ainsi les limites de ce cristal (ROI-200).

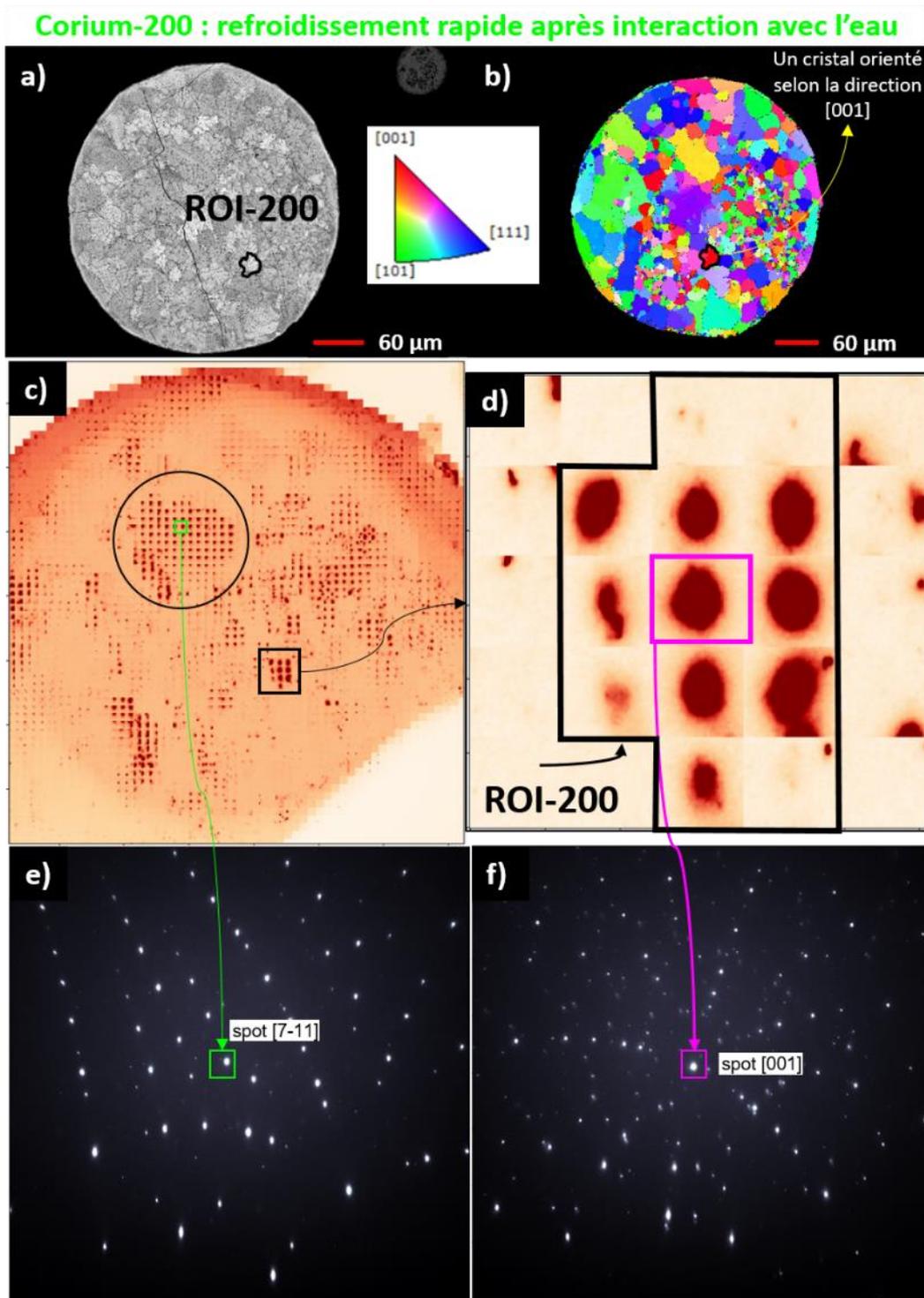


Figure III. 40 : illustration de la méthodologie de délimitation de la région ROI-200 à explorer et de la recherche des clichés correspondants : le tracé de la mosaïque du spot [001] indexé par le logiciel LaueTools, pour la particule entière (c), et pour la région ROI-200 choisi (d)

On peut remarquer, que bien que la particule étudiée pour cet échantillon comporte plusieurs cristaux dont les limites sont très clairement visualisées à la fois en EBSD et par microdiffraction Laue, la méthode utilisée permet d'extraire de l'ensemble de la cartographie les données avec lesquelles il est possible de déterminer les taux de déformation interne à un cristal considéré situé au sein d'une particule polycristalline. Une fois la région ROI-200 délimitée, le nombre de clichés finalement analysés était limité à 13, les spots [001] de ces clichés sont encadrés sur la mosaïque de la région ROI-200 (voir Figure III. 40.d).

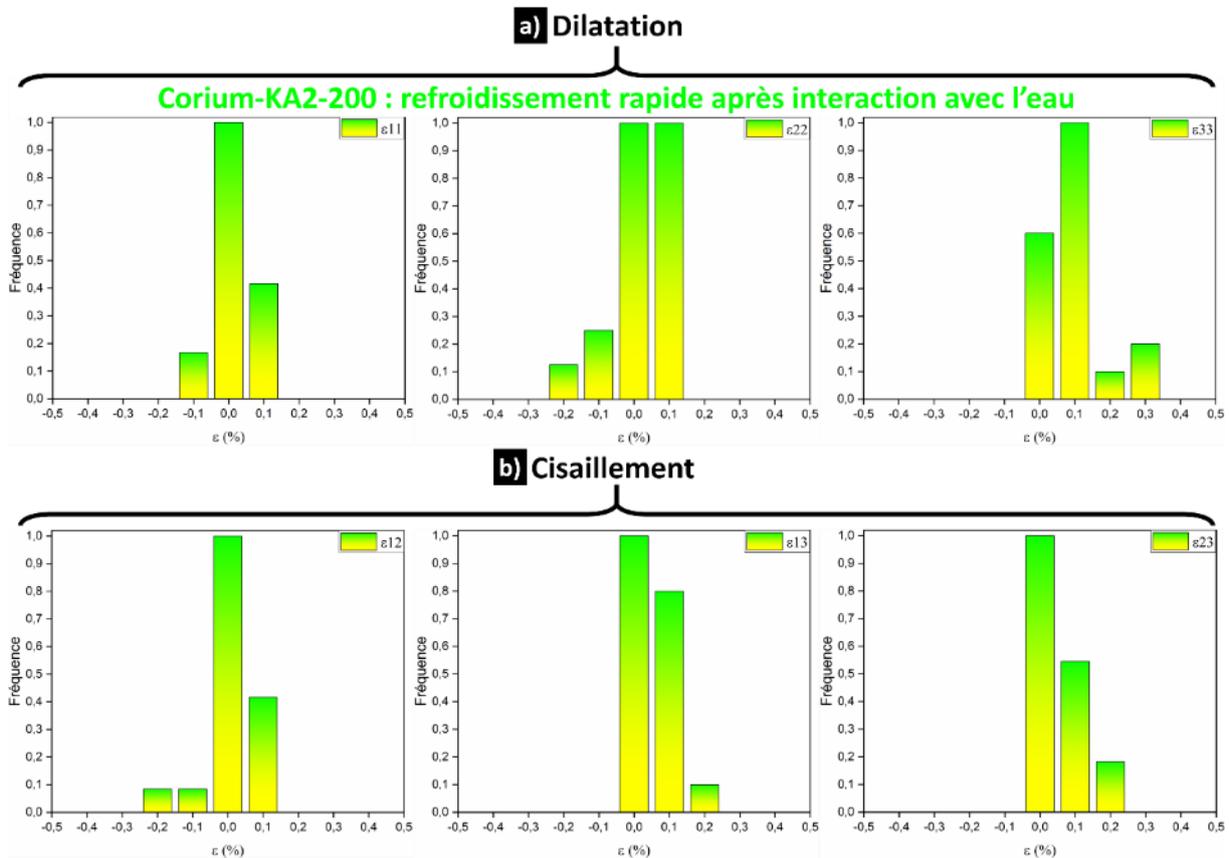


Figure III. 41 : distributions des composantes du tenseur de la déformation élastique déviatorique dans un cristal du corium-KA2\_200, a) composantes de dilatation et b) composantes de cisaillement, exprimées dans le cadre de référence du cristal

Les distributions correspondantes de toutes les composantes du tenseur de déformation élastique déviatorique pour la région ROI-200 sont reportées Figure III. 41. Ces distributions montrent une variation des taux de déformation locale avec un taux de fluctuation maximum de 3%, ce taux est légèrement plus élevé que celui obtenu pour le cas de KA2-creuset (2%). Ces distributions sont asymétriques pour toutes les composantes qu'elles soient de dilatation ou de cisaillement.

#### ➤ **Corium KA2-50**

De manière analogue à ce qui a été fait pour les deux échantillons précédents, nous avons étudié une particule de corium KA2-50. Cette particule est en fait un monocristal au sein duquel une microstructure dendritique s'est développée. Cette particule tout à fait remarquable, est celle dont nous avons déjà présentée la microstructure dans la première partie de ce chapitre (voir Figure III. 13 et commentaires associés). Les mesures réalisées sont illustrées par la Figure III. 42. La zone d'intérêt, ROI-50 est représentée par le carré noir tracé sur la micrographie.

Corium-50 : refroidissement très rapide après interaction avec l'eau plus explosion

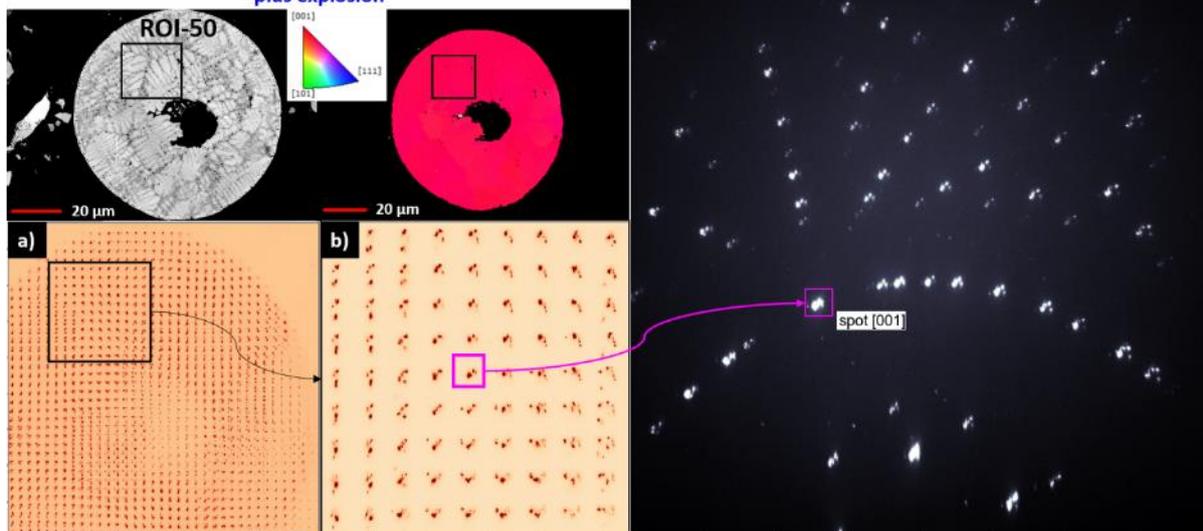


Figure III. 42 : illustration de la méthodologie de délimitation de la région ROI-50 à explorer et de la recherche des clichés correspondants : le tracé de la mosaïque du spot [001] indexé par le logiciel LaueTools, pour la particule entière (a), et pour la région ROI-50 choisi (b)

Le tracé de la mosaïque du spot [001] indexé sur un cliché de la région ROI-50, pour l'échantillon complet ainsi que la mosaïque de la région ROI-50 sont illustrés respectivement sur les Figure III. 42.a et b. Cependant, nous avons remarqué que tous les clichés de Laue obtenus dans cette zone d'intérêt sont en fait à *minima* dédoublés. Chaque tache comporte en fait plusieurs maxima dont la présence ne peut résulter d'une simple mosaïcité. Comme nous l'avons déjà mentionné, ce cristal est constitué de branches de dendrite orthogonales les unes aux autres avec un enchevêtrement très fin. Chaque cliché de diffraction pourrait donc correspondre à la contribution de plusieurs zones cristallines orthogonales les unes aux autres et déformées de façon non uniforme. Ces déformations anisotropes et non uniforme pourraient être dues à des compositions différentes qui induiraient aux interfaces des déformations locales.

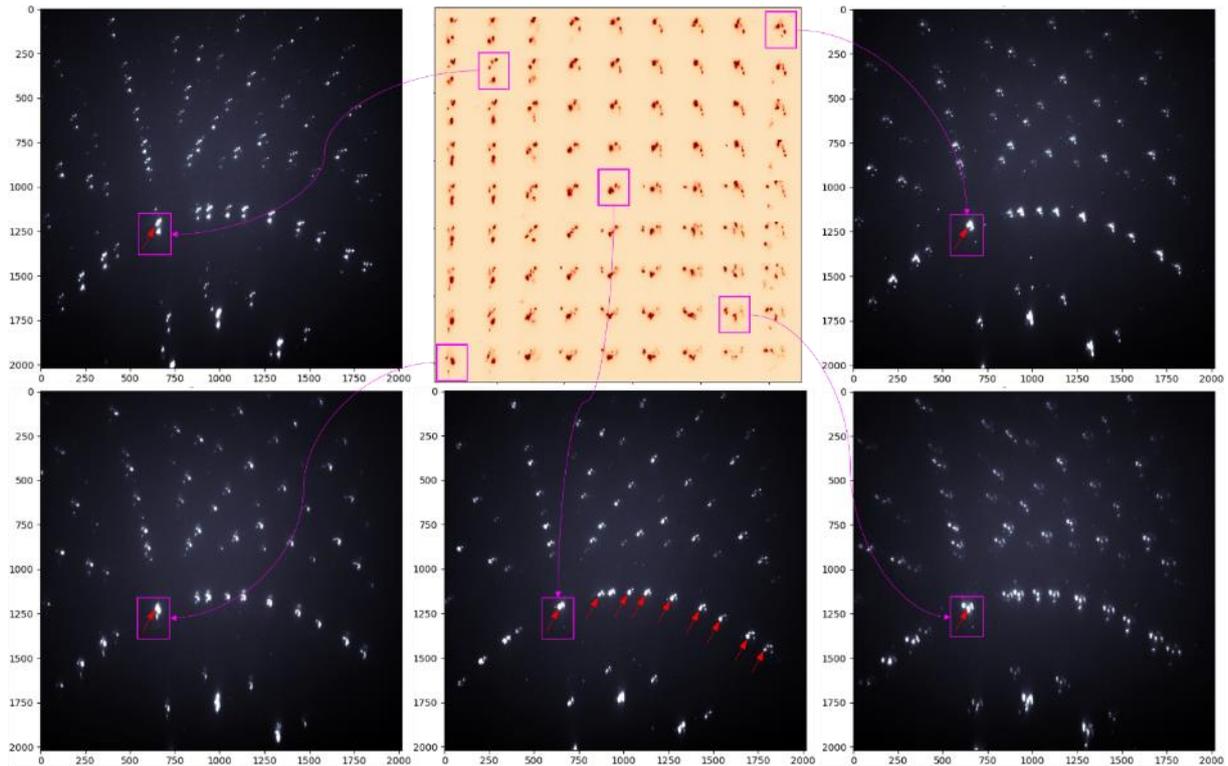


Figure III. 43 : le tracé de la mosaïque du spot [001] indexé par le logiciel LaueTools, pour la région ROI-50 choisis, avec quelques clichés de Laue correspondants, contenant la contribution de plusieurs cristaux.

L'étude complète de cette microstructure complexe et des déformations associées nécessiterait des mesures complémentaires. La mesure des déformations locales par l'approche classique suppose de sélectionner dans chaque tache l'un des maxima qui peut être attribué à l'une des composantes de la dendrite observée à cet endroit. Il est alors possible de d'extraire comme précédemment, les déformations relatives et d'en déterminer les distributions spatiales à partir de la cartographie de la zone considérée. Nous avons pour cela sélectionné 81 clichés qui sont illustrés sur la mosaïque de la ROI-50 ci-dessus (voir Figure III. 43 en haut au milieu). Pour ces 81 clichés de Laue, l'indexation et la mesure du tenseur de déformation a été faites en utilisant sur chaque cliché les taches désignées par des flèches rouges.

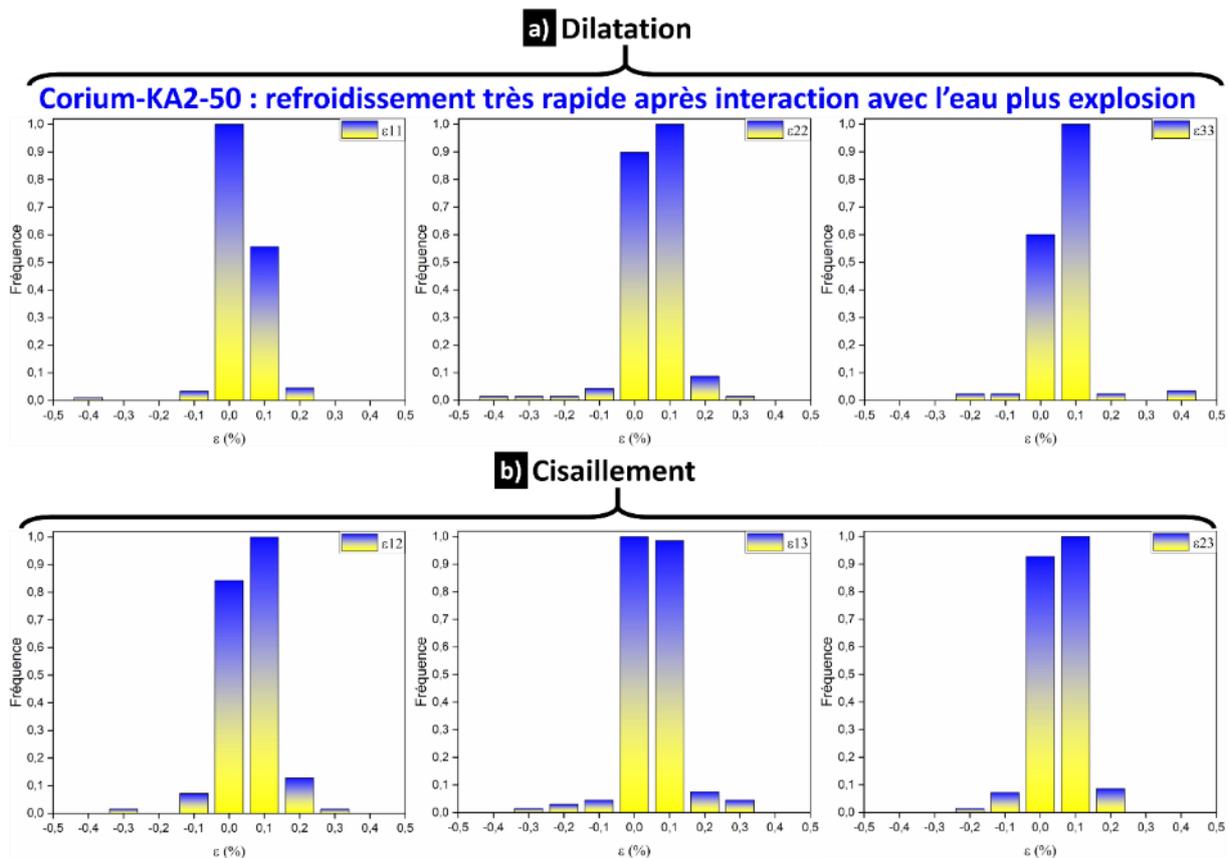


Figure III. 44 : distributions des composantes du tenseur de la déformation élastique déviatorique dans un cristal du corium-KA2\_50, a) composantes de dilatation et b) composantes de cisaillement, exprimées dans le cadre de référence du cristal

Les distributions correspondantes de toutes les composantes de la déformation élastique déviatorique pour la région ROI-50 sont reportées sur la Figure III. 44. Ces distributions montrent une variation de taux des déformations locales avec un taux de fluctuation maximum de 4% pour les trois composantes de déformation de *dilatation*. Tandis qu'une valeur maximum plus petite (3%) a été trouvée pour les composantes de déformation de *cisaillement*. Le taux de déformation obtenu pour le cas de KA2-50 semble être plus élevé que celui mesuré pour les deux autres échantillons (KA2-200 de 3% et KA2-creuset de 2%).

Les valeurs de déformation mesurées au sein de monocristaux dans chacun des trois matériaux corium issus de l'essai KA2 montrent que l'ampleur de ces déformations dépend du processus de solidification du corium (massif, gouttes grossières, gouttes fines).

### III.6. Conclusion

Une étude multi-échelle et multi technique a été employée sur trois échantillons de corium (KA2-Creuset, KA2-200, KA2-50) représentatifs de différents états lors de l'interaction corium eau, pouvant notamment être liés aux mécanismes de refroidissement, solidification et d'oxydation par l'eau.

En utilisant un diffractomètre de laboratoire, nous avons tout d'abord mis en évidence par la diffraction des rayons X que tous les cristaux de corium adoptent une seule structure cristalline type fluorine (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ). Néanmoins, de fortes variations de la position, de la largeur et du profil des raies de diffraction suivant les échantillons de corium concernés ont été observées. De plus, ces raies présentent un élargissement très important,

nettement plus élevé que celui de la fonction instrumentale du diffractomètre de laboratoire utilisé.

Nous avons par la suite montré, au travers d'une étude microstructurale par MEB-EBSD que la taille des cristaux est dans tous les cas, bien supérieure à l'échelle du micromètre et que donc l'élargissement des raies de diffraction des rayons X ne peut donc être attribué à la taille des cristaux de corium formés. Cette étude a permis aussi de mettre en évidence l'existence d'une relation entre le processus de refroidissement et la taille des cristaux formés. Ainsi, lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la taille des cristaux diminue.

A l'aide des analyses quantitatives réalisées par diffraction des rayons X en haute résolution angulaire, et en utilisant la méthode de décomposition des diagrammes de diffraction, nous avons pu montrer que l'élargissement des raies de diffraction peut être interprété comme dû à la présence de très larges fluctuations locales de composition cationique au sein des cristaux de corium. En associant des mesures de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons pour les trois échantillons et en mettant en œuvre des affinements structuraux combinés qui tiennent compte à la fois des fluctuations de composition cationique et anionique, nous avons pu montrer que les variations de la teneur en oxygène n'affectent pas les fluctuations de composition cationique. Par ailleurs, une oxydation des matériaux en interaction avec l'eau a pu être montrée, et confirmée à l'aide des analyses locales par microsonde de Castaing.

Finalement, par microdiffraction Laue, nous avons pu mettre en évidence, l'existence de déformations locales importantes et très clairement internes aux cristaux de corium. L'étude de l'influence couplée de ces déformations et des variations locales de composition est particulièrement complexe. Nous avons toutefois montré que ces deux processus sont tous les deux internes aux cristaux de corium et nous pensons donc qu'ils sont fortement liés. Des études complémentaires, notamment de microdiffraction en faisceau de rayons X monochromatique, pourraient permettre par cartographie de différents nœuds de l'espace réciproque d'aller plus avant dans la quantification des effets croisés de ces deux phénomènes. Il n'en reste pas moins, qu'à notre connaissance, de telles fluctuations de composition cationique n'avaient jamais été observées dans le corium.

## Références

- [1] P.Y. Chevalier, E. Fischer, Thermodynamic modelling of the O–U–Zr system, *J. Nucl. Mater.* 257 (1998) 213–255. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00450-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00450-4).
- [2] G. Trillon, Analyses des phases du corium par diffraction des rayons X, CEA-R-6045, France, 2004.
- [3] P. Piluso, G. Trillon, C. Journeau, The  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$  system at high temperature ( $T > 2000\text{K}$ ): importance of the meta-stable phases under severe accident conditions, *J. Nucl. Mater.* 344 (2005) 259–264. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.052>.
- [4] V. Tyrpekl, P. Piluso, S. Bakardjieva, O. Dugne, Material effect in the nuclear fuel–coolant interaction: analyses of prototypic melt fragmentation and solidification in the KROTOS facility., *Int. Meet. Sev. Accid. Assess. Manag. 2012 Lessons Learn. Fukushima Daiichi San Diego Calif. USA.* (2012) 130–135.
- [5] V. Tyrpekl, Effet matériaux lors de l'interaction corium-eau : analyse structurale des débris d'une explosion vapeur et mécanismes de solidification, These de doctorat, Strasbourg, 2012. <http://www.theses.fr/2012STRAE007>.
- [6] R. Guinebrière, X-ray diffraction by polycrystalline Materials, ISTE Ltd, London, 2007.
- [7] Software: ESPRIT Family. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/eds-wds-ebds-SEM-Micro-XRF/software-esprit-family.html>.
- [8] D. Rafaja, M. Dopita, M. Masimov, V. Klemm, N. Wendt, W. Lengauer, Analysis of local composition gradients in the hard-phase grains of cermets using a combination of X-ray diffraction and electron microscopy, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 26 (2008) 263–275. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.03.004>.
- [9] P. Buisson, Rôle de la distribution des compositions cationiques sur l'aptitude à la dissolution des combustibles MOX : caractérisation de la distribution par diffraction des rayons X sur poudre, These de doctorat, Grenoble 1, 1999.
- [10] P. Buisson, P. Piluso, M. Pernet, M. Anne, Determination of the Cationic Composition Distributions in Mixed Uranium and Plutonium Oxides by Diffraction-Line Profile Analysis, *Mater. Sci. Forum.* 378–381 (2001) 777–783. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.777>.
- [11] Maud – Materials Analysis Using Diffraction. <http://nanoair.dii.unitn.it:8080/maud/> (accessed June 3, 2020).
- [12] D.-J. Kim, Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-Structure  $\text{MO}_2$  Oxide [ $M = \text{Hf}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}$ ] Solid Solutions, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1415–1421. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb07663.x>.
- [13] P. Debye, Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung, *Ann. Phys.* 348 (1913) 49–92. <https://doi.org/10.1002/andp.19133480105>.
- [14] I. Waller, Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen, *Z. Für Phys.* 17 (1923) 398–408. <https://doi.org/10.1007/BF01328696>.
- [15] M. Sakata, M.J. Cooper, K.D. Rouse, B.T.M. Willis, A neutron diffraction study of the wavelength dependence of extinction in  $\text{UO}_2$ , *Acta Crystallogr. A.* 34 (1978) 336–341. <https://doi.org/10.1107/S0567739478000601>.

- [16] P. Ruello, L. Desgranges, G. Baldinozzi, G. Calvarin, T. Hansen, G. Petot-Ervas, C. Petot, Heat capacity anomaly in UO<sub>2</sub> in the vicinity of 1300K: an improved description based on high resolution X-ray and neutron powder diffraction studies, *J. Phys. Chem. Solids*. 66 (2005) 823–831. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.10.009>.
- [17] K.D. Rouse, B.T.M. Willis, A.W. Pryor, Anharmonic contributions to the Debye–Waller factors of UO<sub>2</sub>, *Acta Crystallogr. Sect. B*. 24 (1968) 117–122. <https://doi.org/10.1107/S0567740868001779>.
- [18] K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, S. Shirasaki, A compositional fluctuation and properties of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, *Solid State Commun.* 24 (1977) 769–772. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)91186-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)91186-3).
- [19] K. Kakegawa, Y. Yoshino, H. Naruke, Y. Sasaki, Objective determination of the compositional fluctuation of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> and the effect of anisotropy in the sample on the determination, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 512–515. <https://doi.org/10.1023/A:1018589032221>.
- [20] Y.-H. Han, M. Ishii, N. Uekawa, T. Kojima, K. Kakegawa, Preparation of homogeneous Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> by a rapid-quenching technique and its compositional fluctuation, *Scr. Mater.* 56 (2007) 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.09.002>.
- [21] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, Ceramic Steel, in: S. Sōmiya, Y. Moriyoshi (Eds.), *Sinter. Key Pap.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1990: pp. 253–257. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-0741-6\\_14](https://doi.org/10.1007/978-94-009-0741-6_14).
- [22] F.F. Lange, Transformation toughening, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 225–234. <https://doi.org/10.1007/BF00809057>.
- [23] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1969.
- [24] T. Örs, J.-S. Micha, N. Gey, V. Michel, O. Castelnau, R. Guinebretiere, EBSD-assisted Laue microdiffraction for microstrain analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 51 (2018) 55–67. <https://doi.org/10.1107/S1600576717017150>.
- [25] O. Robach, J.-S. Micha, B. Devincere, T. Hoch, G. Daveau, V. Consonni, Analyse avancée des contraintes et des gradients d'orientation par microdiffraction Laue des rayons X, in: *Rayons X Matière 5*, 2017. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01931459>.
- [26] J.-S. Chung, G.E. Ice, Automated indexing for texture and strain measurement with broad-bandpass x-ray microbeams, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 5249–5255. <https://doi.org/10.1063/1.371507>.
- [27] O. Robach, J.-S. Micha, O. Ulrich, O. Geaymond, O. Sicardy, J. Härtwig, F. Rieutord, A tunable multicolour “rainbow” filter for improved stress and dislocation density field mapping in polycrystals using X-ray Laue microdiffraction, *Acta Crystallogr. A*. 69 (2012). <https://doi.org/10.1107/S0108767313000172>.

## Chapitre IV. Etude de l'influence de la composition initiale de corium

### IV.1. Premières analyses de l'impact de la composition du corium sur la distribution cationique $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$

Nous avons démontré dans le chapitre précédant que les cristaux de corium formés lors de l'essai d'ICE KROTOS KA2 avec explosion présentent de très fortes fluctuations locales de composition cationique  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ . Pour ce corium-KA2 sous-stœchiométrique en oxygène au départ (rapport oxygène/métal = 1,68), nous avons analysé ces fluctuations à l'échelle cristalline de façon quantitative à l'aide d'une procédure spécifique de décomposition des diagrammes de diffraction et nous avons démontré que la solidification à partir de l'état liquide du corium - mécanismes et cinétique - avait un impact direct sur la nature de cette distribution cationique. La composition élémentaire initiale du mélange de corium a également un impact sur les processus de solidification. C'est la raison pour laquelle deux essais d'ICE KROTOS avec explosion, proches en composition de l'essai KA2 ont été choisis (Tableau IV. 1) : un premier essai KS4 de composition cationique identique mais initialement saturé en oxygène (rapport oxygène/métal = 2,00) et un essai avec des produits de fission, plus proches de la réalité des compositions de corium qui peuvent se former lors d'un accident grave de réacteur nucléaire KA4.

Tableau IV. 1 : caractéristiques des trois essais KA2, KS4 et KA4

Essai		Corium-KA2	Corium-KS4	Corium-KA4
Composition en %massique	UO <sub>2</sub>	80,1	80	73
	ZrO <sub>2</sub>	11,4	20	20,4
	Zr	8,5	---	---
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	4,1
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	1,3
	éléments de fissions	---	---	1,2
Température de liquidus (K), à 1 Bar		2800	2926	2700
Température de largage (K)		3020	2980	2810

Comme dans le chapitre précédent, des analyses post-mortem ont été pratiquées sur des échantillons représentatifs des trois processus de refroidissement identifiés : lent (corium-creuset), rapide par fragmentation (corium-200), et très rapide par explosion (corium-50).

La configuration utilisée lors de l'acquisition des diagrammes de diffraction des échantillons corium était la même que celle utilisée dans le cas du corium-KA2 (voir §III.3). Les diagrammes de diffraction collectés sur les neuf échantillons du corium sont rassemblés Figure IV. 1.a. Comme précédemment, tous ces diagrammes de diffraction peuvent être indexés par rapport au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  correspondant à la solution solide cubique fluorine  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ .

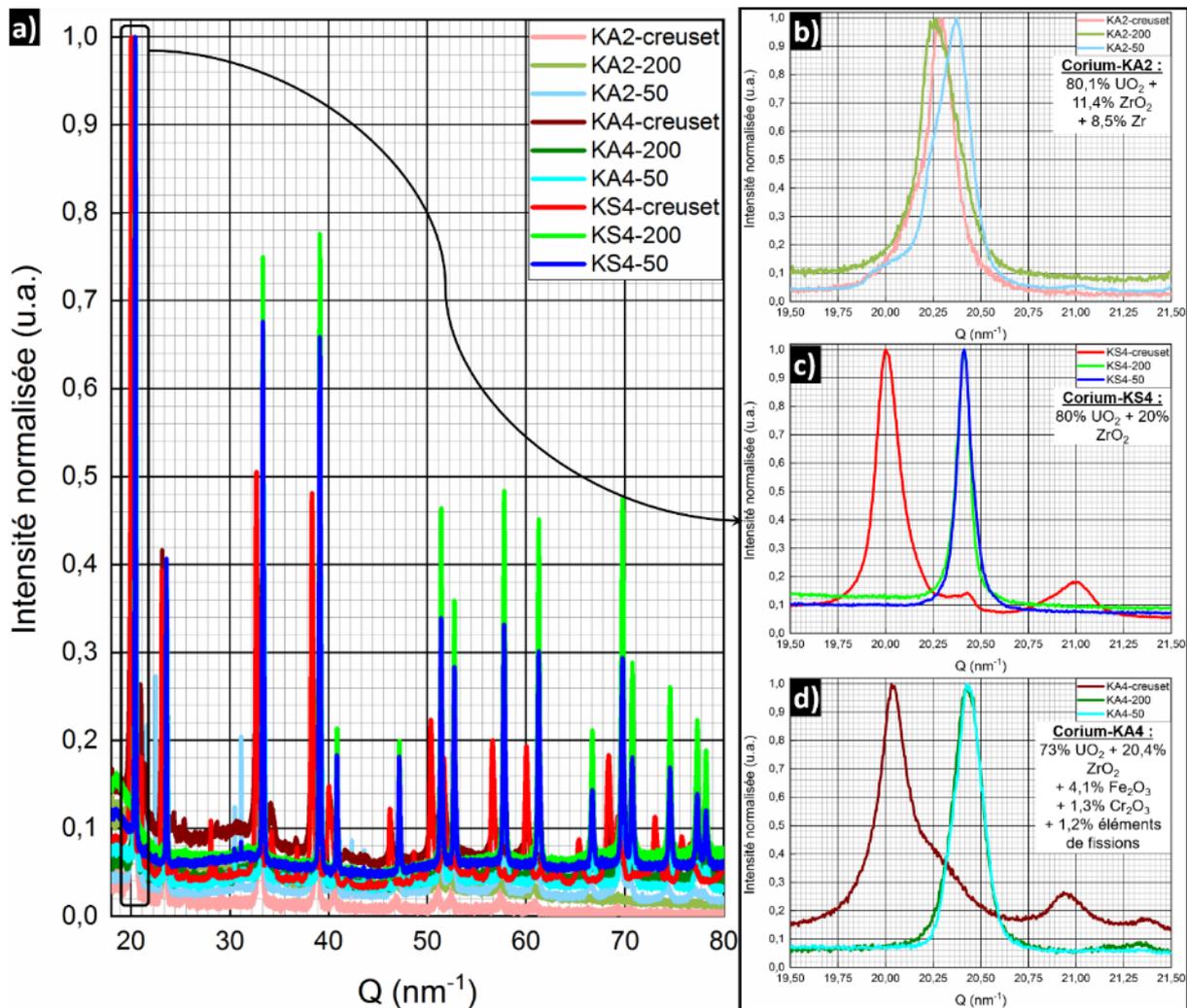


Figure IV. 1 : a) Diagrammes de diffraction des rayons X à haute résolution angulaire collectés sur des ensembles de 3 échantillons refroidis différemment, et chaque ensemble provenant d'un lot de corium avec un mélange initial différent. Zoom sur la raie de diffraction (111) des 3 échantillons de : b) corium-KA2, c) corium-KS4, et d) corium-KA4.

Les graphes reportés sur les Figure IV. 1.b-d correspondent à la raie de diffraction (111) reportés, pour les trois échantillons de corium provenant du même mélange initial, mais refroidis différemment selon les trois processus identifiés. Pour les coriums KS4 et KA4, les solutions solides  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$  formées après refroidissement lent dans le creuset présentent un maximum fortement décalé vers les faibles valeurs de Q par rapport aux solutions solides observées après interaction avec l'eau. Ce décalage marqué avant et après interaction avec l'eau pour le maximum n'est pas observé pour les échantillons de corium de l'essai KA2.

Les raies de diffraction de l'échantillon KA2-50, débris explosés et de plus petite taille, sont les plus déformées et les plus asymétriques alors que la taille des débris formés semble jouer un rôle beaucoup moins marqué pour les essais KROTOS KA4 et KS4 (Figure IV. 1.c et d).

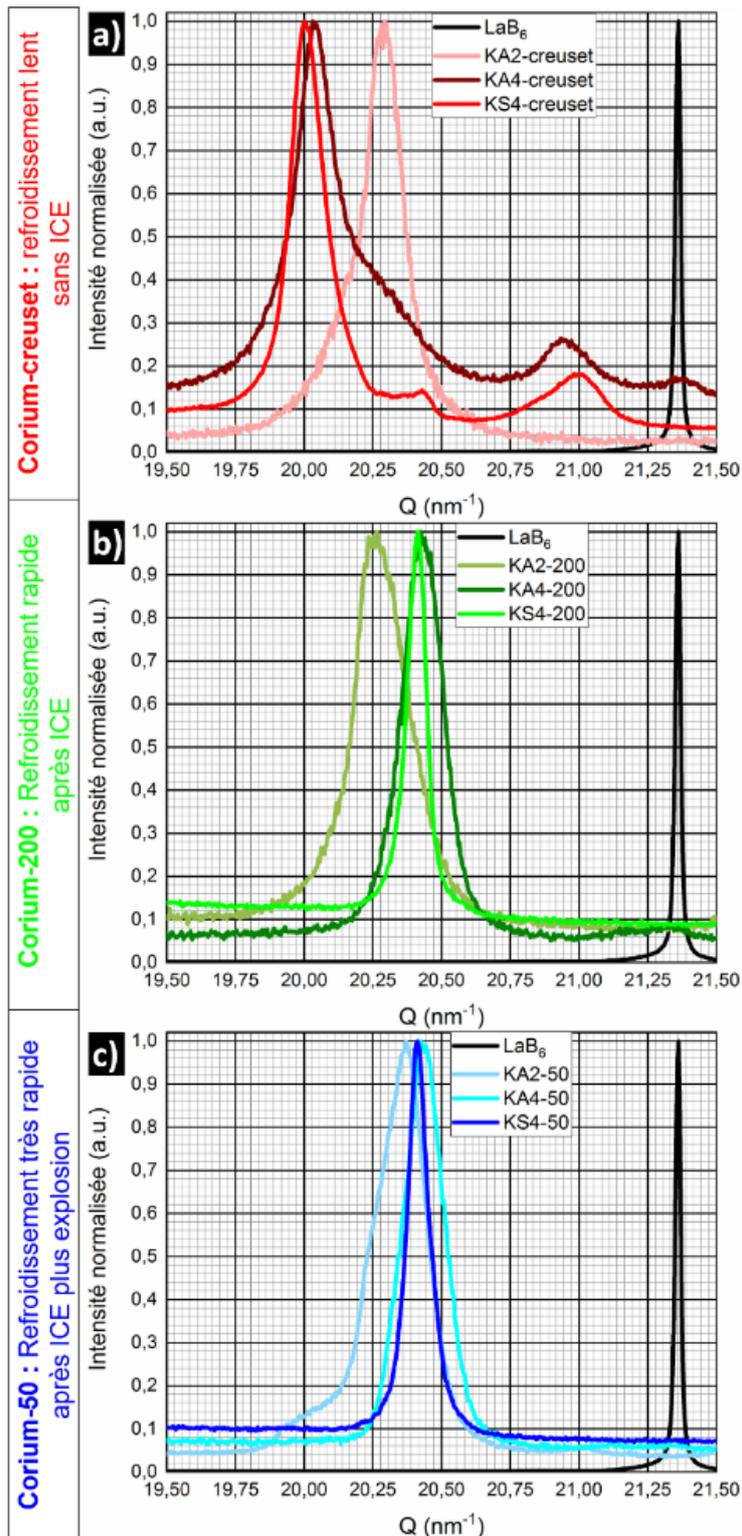


Figure IV. 2 : Comparaison de l'influence des compositions initiales du corium sur les processus de refroidissement : a) les corium-KA/KA4/KS4-creuset, b) les corium-KA/KA4/KS4-200, et c) les corium-KA/KA4/KS4-50. L'élargissement des raies de diffraction du corium est clairement illustré par la comparaison avec une raie poudre de LaB<sub>6</sub> NIST.

Quel que soit le processus de refroidissement et la composition initiale du corium, nous observons un élargissement très important des raies de diffraction du corium par rapport à la raie de la poudre LaB<sub>6</sub>. La raie de diffraction présentant le plus grand élargissement et

l'asymétrie la plus marquée a été observée pour le corium KA4-creuset. Cet élargissement recouvre les raies du corium KA2 et KS4 creuset. Tandis que, pour le corium-200 et corium-50, les raies de diffraction du corium-KA2 sont les plus élargies et asymétriquement. Selon les diagrammes de diffraction présentés ci-dessus, nous pouvons distinguer deux cas, celui du corium stœchiométrique avec (KA4) ou sans produits de fission (KS4) ayant le même comportement lors de refroidissement selon les trois processus : les positions des raies de diffraction sont relativement similaires, avec des profils différents. Celui du corium-KA2 sous-stœchiométrique avec un comportement différent : décalage de la position des raies de diffraction et élargissement asymétrique important de ces raies.

Nous avons constaté à la fin de cette étude qualitative, qu'en fonction des compositions initiales du mélange corium, la fluctuation de composition cationique variait énormément en termes d'asymétrie et de position. Par conséquent, nous avons étudié préférentiellement l'essai KROTOS KS4, celui-ci présentant comme seule différence par rapport à KA2 le fait d'être saturé en anions oxygène, pour essayer de préciser l'origine des différences de comportement dans la formation de la solution solide. Cette étude a porté sur dix lots de corium-KS4. En plus de l'échantillon creuset, nous disposons d'un ensemble de 9 échantillons différents constitués de particules de tailles différentes évoluant entre 6 mm et moins de 0,036 mm et qui sont refroidis selon les différents processus de ICE. Dans un premier temps nous avons mené une étude microstructurale approfondie par microscopie électronique à balayage associé à la diffraction des électrons rétrodiffusé (EBSD) sur ces dix échantillons. Il s'agissait en particulier d'illustrer l'influence du processus de refroidissement sur la taille, la forme et l'orientation relative des cristaux présents au sein des corium-KS4 obtenus après refroidissement. Dans un deuxième temps, des mesures de diffraction des rayons X en haute résolution angulaire sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL ont été effectuées de manière analogue à celles effectuées pour les échantillons de corium représentatifs des 3 états identifiés pour KA2 : creuset, fragmenté, explosé.

#### IV.2. Etude microstructurale du corium-KS4 par microscopie électronique

Les analyses post-mortem de l'essai KS4 ont été réalisées sur l'ensemble de la gamme granulométrique des débris du corium-KS4 solidifié après interaction avec l'eau et explosion. Les échantillons représentatifs des différents régimes de refroidissement spécifiques ont été classés par taille des débris et sous trois catégories (Tableau IV. 2).

Tableau IV. 2 : classement des échantillons collectés et tamisés après l'essai KS4

Echantillons	Régime de refroidissement	Taille (mm)	type
KS4_creuset	Sans interaction	20	massif
KS4_6-4	Interaction sans explosion	6 --> 4	Poudre
KS4_4-2		4 --> 2	Poudre
KS4_2-1		2 --> 1	Poudre
KS4_1-0,5		1 --> 0,5	Poudre
KS4_0,5-0,2		0,5 --> 0,2	Poudre
KS4_0,2-0,1	Interaction avec explosion	0,2 --> 0,1	Poudre
KS4_0,1-0,05		0,1 --> 0,05	Poudre
KS4_0,05-0,036		0,05 --> 0,036	Poudre
KS4_moins-0,036		Moins de 0,036	Poudre

Les analyses MEB-EBSD réalisées sur les dix échantillons montrent que tous les échantillons sont polycristallins et que les cristaux correspondants sont orientés de manière aléatoire au sein des particules de poudre ou du massif pour le creuset.

#### IV.2.1. Refroidissement lent-creuset

On retrouve dans certaines zones de l'échantillon KS4-creuset une microstructure de type dendritique similaire à celle observée dans son équivalent KA2. Par ailleurs, on observe une hétérogénéité microstructurale avec formation de globules anisotropes des différentes tailles (voir Figure IV. 4.a, b et j), et cet échantillon est très poreux.

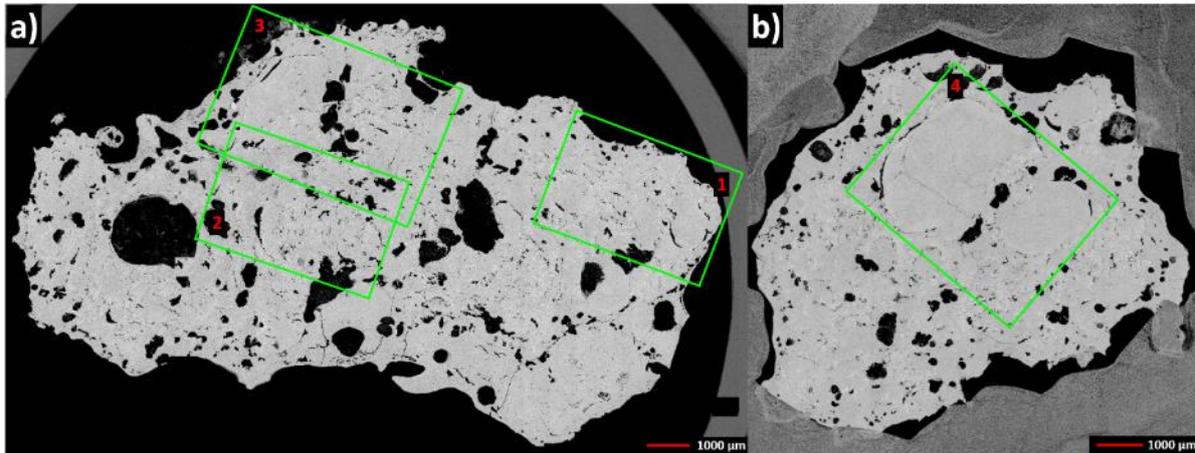


Figure IV. 3 : micrographie électronique de l'échantillon KS4-creuset : a) section centrale de l'échantillon avec trois régions étudiées par MEB-EBSD, et b) section de la périphérie de l'échantillon avec la région étudiée par MEB-EBSD, correspondante à deux globules anisotropes

Quatre régions d'intérêt (voir rectangles verts Figure IV. 3) ont été choisies pour l'analyse MEB-EBSD en fonction de leur localisation (extrémité : régions 1 et 3 ; centre : régions 2 et 4) et des variations observées au niveau de la microstructure de type dendritique identifiée.

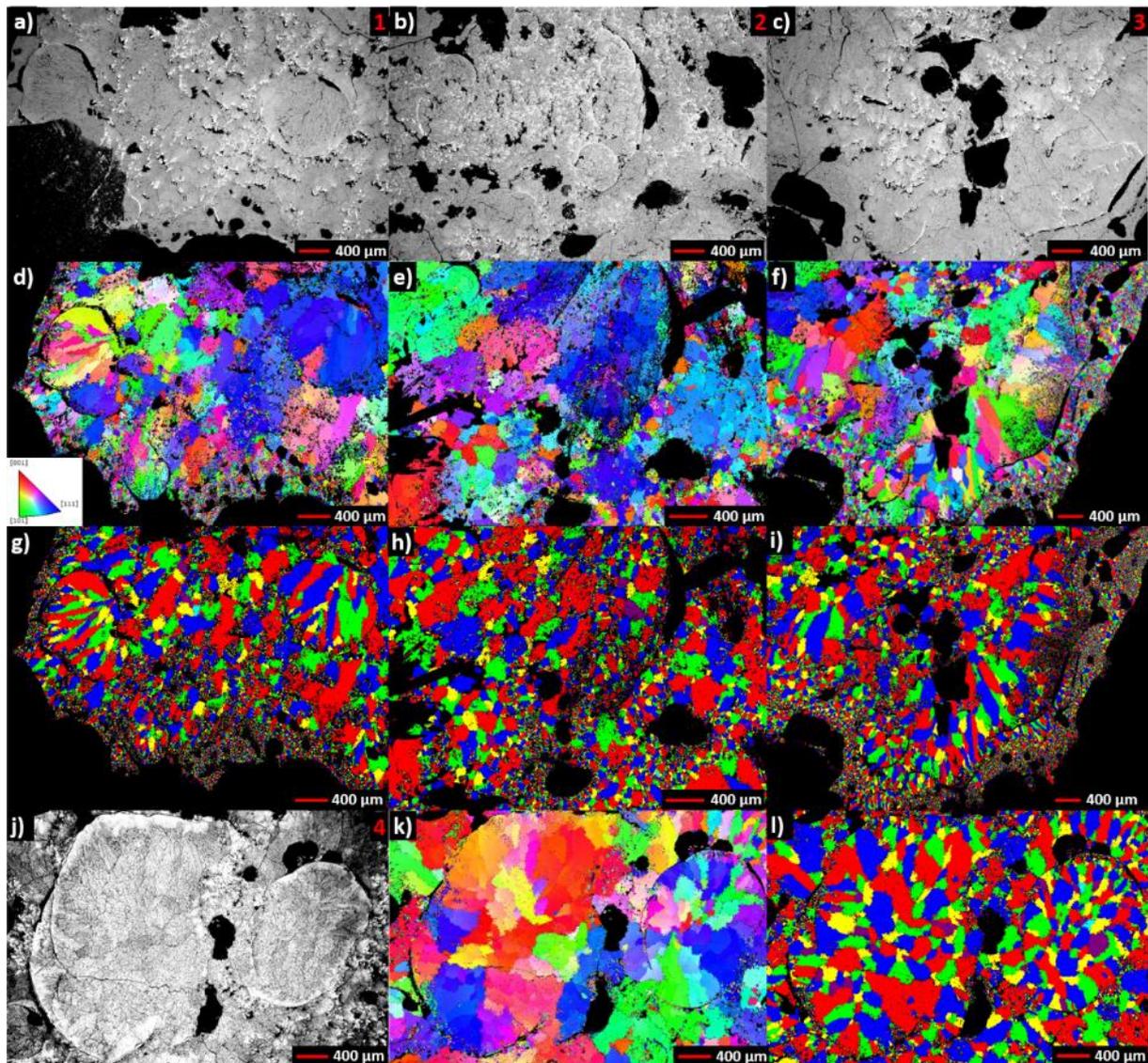


Figure IV. 4 : a), b), c) et j) observations MEB sur les quatre régions du corium-KS4 creuset analysées par MEB-EBSD. d), e), f) et k) cartographies MEB-EBSD illustrant l'orientation des cristaux. g), h), i) et l) cartographie illustrant les variations de taille des cristaux.

Dans ces échantillons, nous avons observé que les dendrites sont en général bien plus petites que celles observées sur l'échantillons KA2-creuset (voir Figure III. 3 et Figure III. 4) refroidi selon le même processus. Cet aspect peut être dû à la composition initiale ou au fait que la durée de refroidissement soit courte à cause de la présence d'un trou central dans la goutte qui augmente la surface d'échange thermique. Quatre cartographies MEB-EBSD ont été réalisées permettant une approche statistique de la microstructure de cet échantillon. D'après l'observation de ces cartographies, on trouve une forte hétérogénéité de la forme et de la taille des cristaux (Figure IV. 4). On observe des cristaux allongés au centre, et de très petits cristaux équiaxes aux extrémités. Cette forte distribution de la taille et de forme des cristaux, traduit un fort gradient pour les régimes de refroidissement.

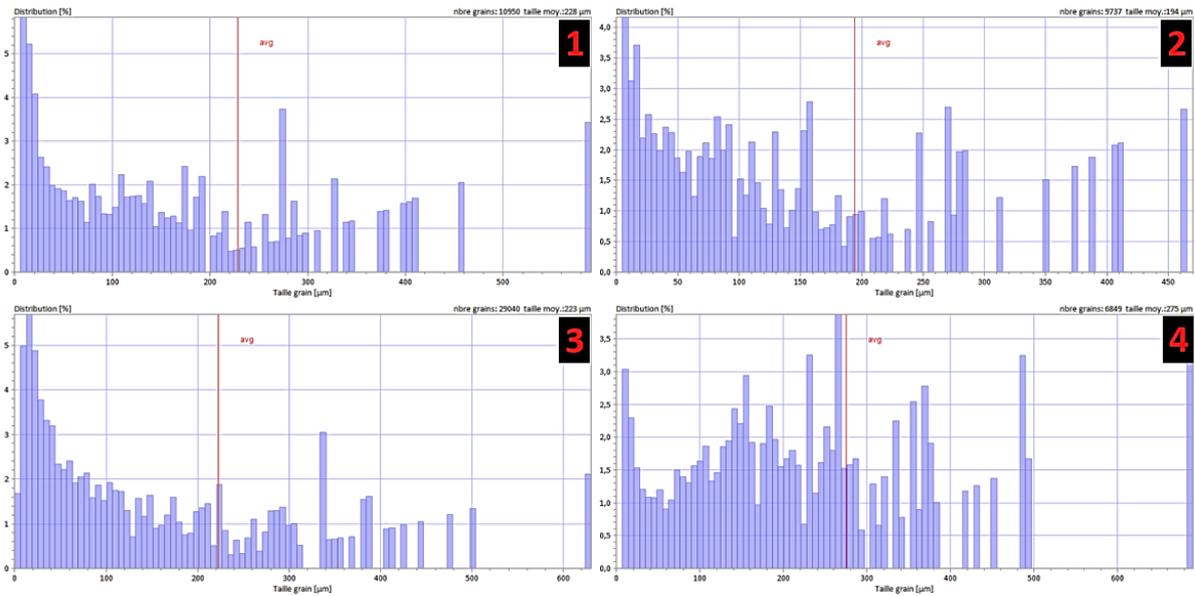


Figure IV. 5 : distribution de la taille des cristaux au sein de quatre régions analysées

La taille des cristaux obtenus dans les quatre régions analysées varie entre d'environ 30  $\mu\text{m}$  à l'extrémité et d'environ 400  $\mu\text{m}$  au centre, elle est donc très largement supérieure au micromètre et ne peut induire aucun élargissement des raies de diffraction des rayons X.

#### IV.2.2. Refroidissement rapide (fragmentation) et très rapide (explosion)

Dans ce deuxième cas, correspondant aux lots du corium-KS4, une diminution de la taille moyenne des cristaux formés par rapport à la taille moyenne des cristaux du creuset est observée. Deux familles de microstructure peuvent être identifiées, selon la diversité de la morphologie des débris et de leurs microstructures.

##### IV.2.2.1. Microstructure relativement homogène, quelle que soit la morphologie de la particule

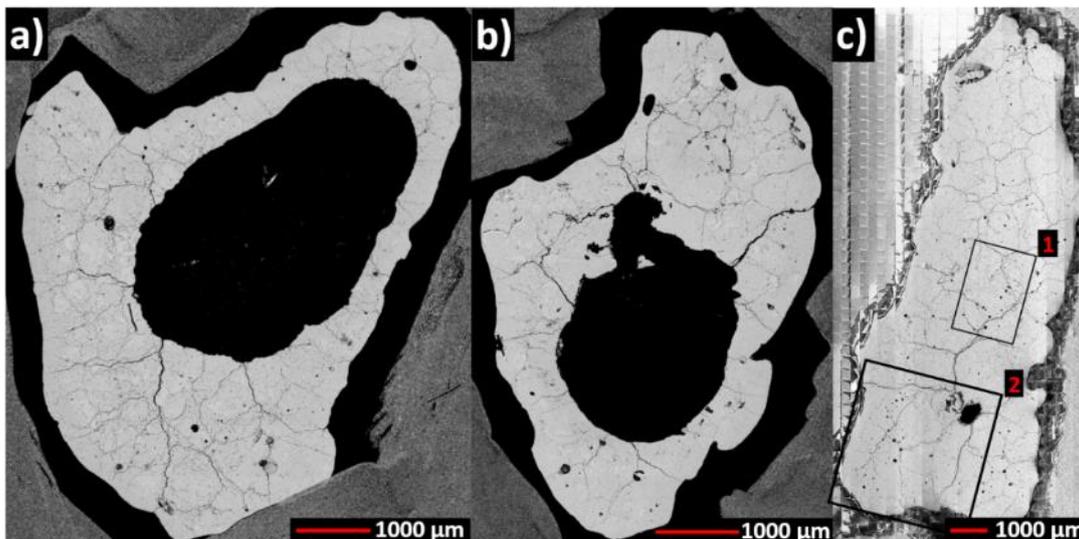


Figure IV. 6 : micrographie électronique des trois échantillons du lot KS4\_6-4 : a) et b) particules globuleuses polycristallines, creuses et poreuses, et c) particule anguleuse allongée polycristallines et poreuse

Dans le lot KS4\_6-4, nous avons trouvé deux types de particules. Le premier type correspond à des particules globuleuses polycristallines, poreuses et creuses (voir Figure IV. 6.a et b), et le deuxième correspond à des particules anguleuses polycristallines allongées et poreuses (voir Figure IV. 6.c). Néanmoins, quelle que soit la morphologie de la particule observée, les microstructures identifiées étaient homogènes et toujours de type globulaire ou équiaxe.

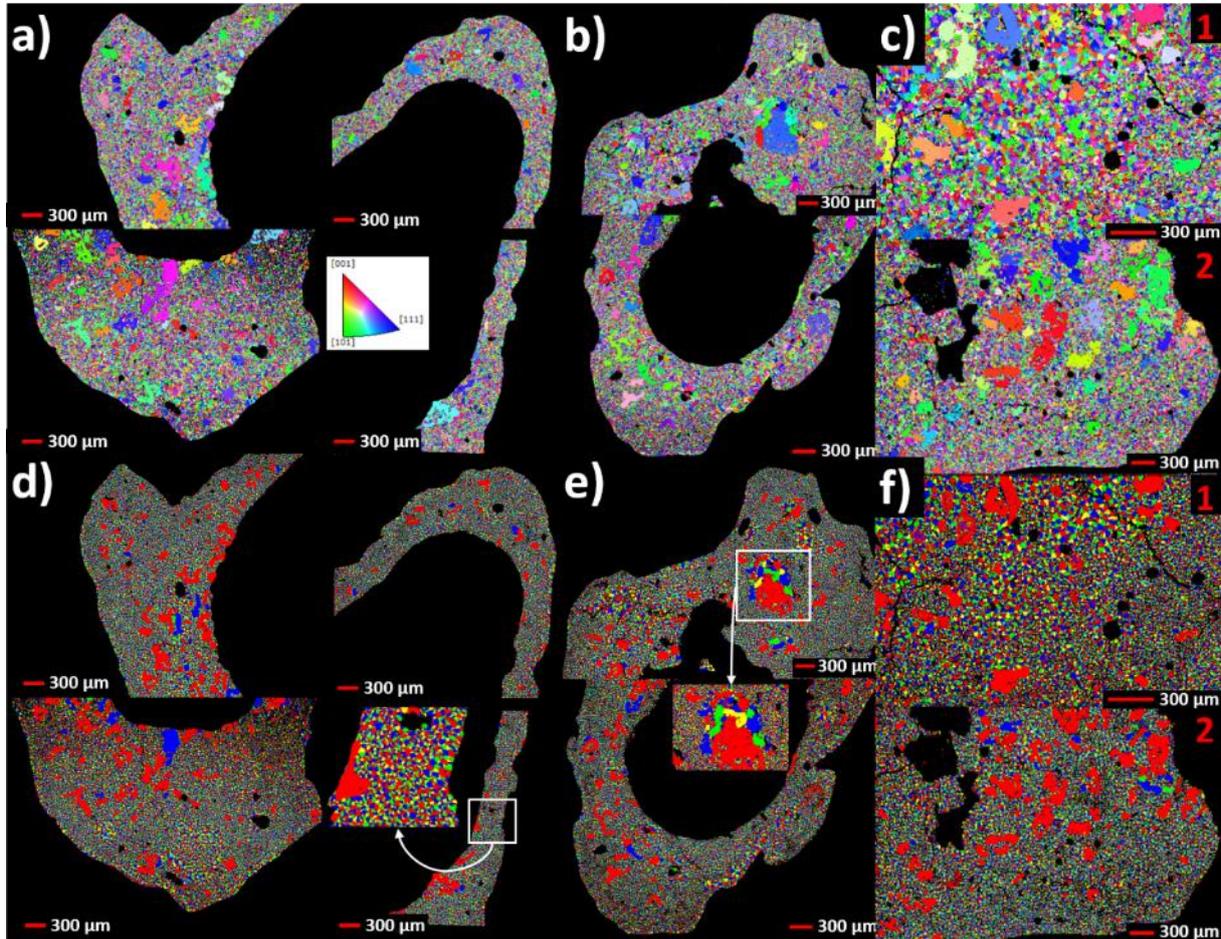


Figure IV. 7 : a), b) et c) cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation des cristaux au sein des trois particules. d), e), i) f) cartographie de la variation de taille des cristaux correspondantes (désorientation de l'ordre de  $0,5^\circ$ ).

Les observations des cartographies MEB-EBSD réalisées sur les trois échantillons, montrent que dans les trois particules, la taille des cristaux est petite par rapport à la taille des échantillons, et que leur forme est quelconque. Ces cristaux de taille moyenne d'environ  $20 \mu\text{m}$ , coexistent avec quelques gros cristaux d'une taille qui varie entre  $200 \mu\text{m}$  et  $400 \mu\text{m}$ . Les distributions de taille correspondant à ces cartographies sont présentées en Annexe 1. Comme dans le cas précédent, la taille des cristaux constituant les échantillons du KS4\_6-4 est largement supérieure au micromètre, et donc un élargissement des raies de diffraction ne peut donc pas être attribuée à cette taille.

#### IV.2.2.2. Microstructures dépendantes de la morphologie de la particule refroidie

En ce qui concerne les débris du corium issu du phénomène ICE, et ayant une taille entre  $4 \text{ mm}$  et moins  $0,036 \text{ mm}$ , nous avons distingué cinq cas différents selon la morphologie des particules observées et leurs microstructures.

Dans ces derniers huit lots de corium, de façon similaire à ce que nous avons observé pour le corium-KA2, les débris sont constitués de particules quasi-sphériques et anguleuses de taille différente, et également de particules allongées. Cet aspect de la morphologie des particules formées est considéré comme un traceur du processus de refroidissement. Les débris quasi-sphériques et allongés peuvent être attribués à la fragmentation du jet de liquide, tandis que les particules anguleuses peuvent être attribuées à la fragmentation du solide. Une très grande diversité de microstructure a été observée et nous verrons que la taille des cristaux diminue avec la diminution de la taille de particule. Cependant, dans tous les cas elle évolue entre quelques microns et quelques dizaines de microns.

Par la suite et pour chaque particule analysée, nous reportons successivement : la micrographie électronique illustrant la microstructure, la cartographie MEB-EBSD illustrant l'orientation des cristaux, la cartographie de la variation de taille des cristaux correspondante. Ainsi, dans chaque cas distinct, nous avons comparé le même type de particule que nous avons considéré comme similaire et que nous avons trouvé dans les huit lots de corium-KS4. Cependant dans tous les cas présentés, on retrouve une forte variation de la taille des cristaux selon la zone de la particule considérée. Ceci traduit un fort gradient de température lors du refroidissement. Les distributions de taille correspondantes sont rassemblées dans l'Annexe 1.

#### IV.2.2.2.1. Particules quasi-sphériques plus ou moins pleines formées de cristaux équiaxes

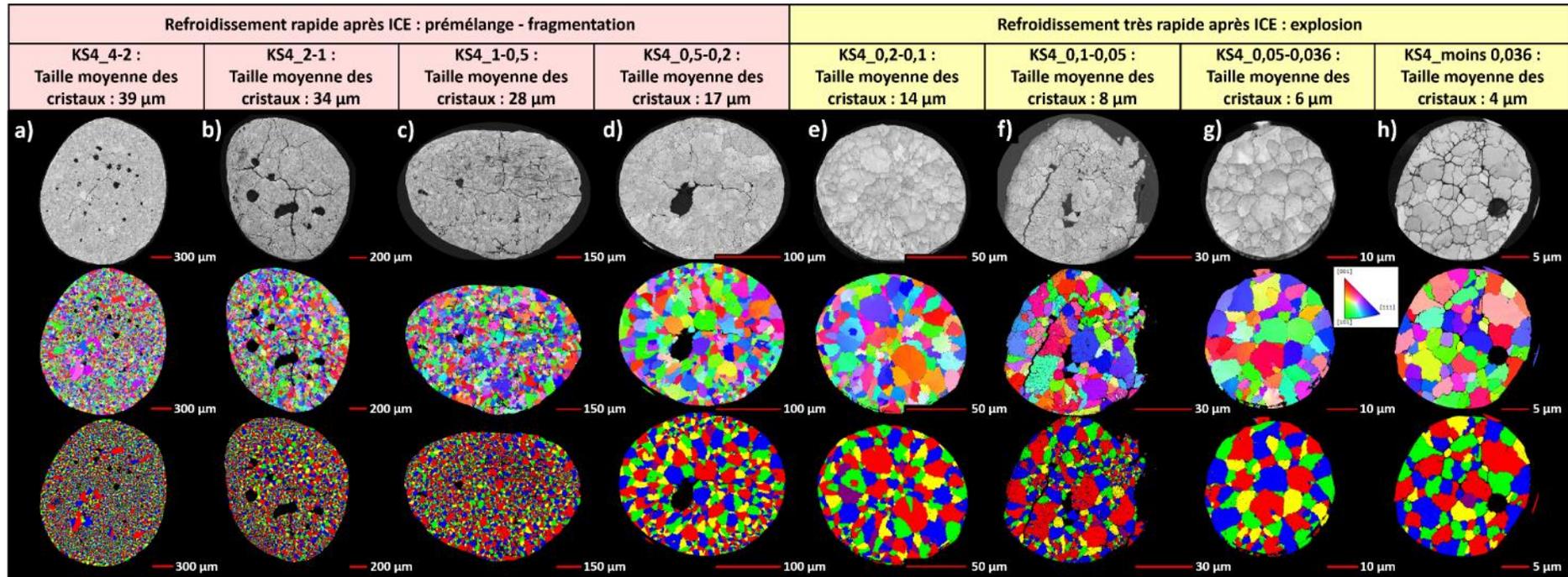


Figure IV. 8 : particules quasi-sphériques plus ou moins pleines, formées avec de cristaux équiaxes

Pour ce premier cas, correspondant à des particules quasi-sphériques polycristallines plus ou moins pleines, nous avons trouvé une microstructure plutôt similaire à celle de KS4\_6-4. Ces particules sont formées de cristaux équiaxes de forme et de taille variable. Nous avons remarqué une diminution progressive de la taille des cristaux pour les particules de taille comprise entre 4 mm et 0,5 mm, suivie par une forte diminution de la taille des cristaux formés au sein des particules de taille inférieure à 0,5 mm. Ensuite la taille des cristaux continue de diminuer progressivement jusqu'à atteindre 4  $\mu\text{m}$  pour la particule de taille inférieure à 0,036 mm. Les micrographies reportées Figure IV. 8 présentent une taille similaire des particules observées. On voit très clairement en suivant une ligne horizontale de gauche à droite sur cette figure, que le nombre de cristaux par particule est d'autant plus faible que la taille réelle de la particule est faible. Ceci est une traduction directe de l'évolution du ratio entre taille de particule et taille des cristaux. On constate que ce ratio est d'autant plus grand que la taille de la particule est petite, nous allons analyser plus en détail ce résultat dans les paragraphes qui suivent.

De même, pour ces particules quasi-sphériques plus ou moins pleines il n'y a pas d'hétérogénéité de taille de cristaux entre le centre et la périphérie, contrairement au corium-KA2 dans lequel il y avait un régime de surface différent que celui interne à la particule.

Tableau IV. 3 : caractéristiques des particules analysées

Lot du corium-KS4	Taille de la particule		Taille moyenne des cristaux ( $\mu\text{m}$ )	Ratio entre taille des particules et taille des cristaux
	Diamètre équivalent ( $\mu\text{m}$ )	Surface équivalente d'échange ( $\mu\text{m}^2$ )		
KS4_4-2	1974	1,22E+07	39	51
KS4_2-1	1585	7,90E+06	34	47
KS4_1-0,5	929	2,71E+06	28	33
KS4_0,5-0,2	236	1,75E+05	17	14
KS4_0,2-0,1	121	4,60E+04	14	9
KS4_0,1-0,05	76	1,79E+04	8	10
KS4_0,05-0,036	43	5,74E+03	6	7
KS4_moins-0,036	25	2,02E+03	4	6
KS4_4-2 / KS4_moins-0,036	78	6052	11	7

En assimilant les particules caractérisées à des sphères, nous avons présenté dans le Tableau IV. 3 le diamètre équivalent, la surface équivalente d'échange, et la taille moyenne des cristaux de chaque particule analysée. On peut remarquer que le ratio entre la taille des particules et la taille des cristaux évolue d'environ 50 à 7 lorsque la taille des particules passe de 2 mm à 25 microns.

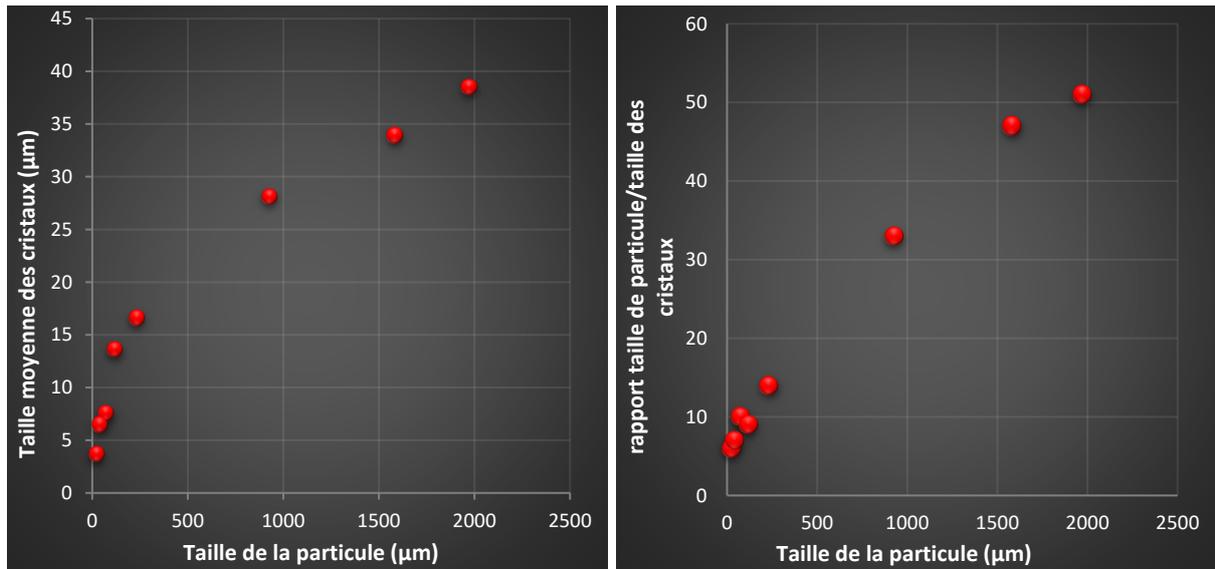


Figure IV. 9 : évolution de la taille moyenne des cristaux par rapport à la taille de la particule quasi-sphériques plus ou moins pleines

Le nombre de cristaux à l'intérieur d'une particule rapporté à sa taille varie de façon très importante selon les cas. Lorsque les particules sont plus petites et donc, la surface d'échange corium-eau plus faible, le ratio taille de particule sur taille de cristaux diminue et tend vers 1. En fait, plus le processus de refroidissement est rapide, plus on tend vers un nombre des cristaux faibles par particule, jusqu'à atteindre le cas où la particule ne comporte qu'un cristal (cas de particule quasi-sphérique monocristallines du corium KA2-50, voir Figure III. 13).

#### IV.2.2.2.2. Particules quasi-sphériques creuses formées de cristaux allongés

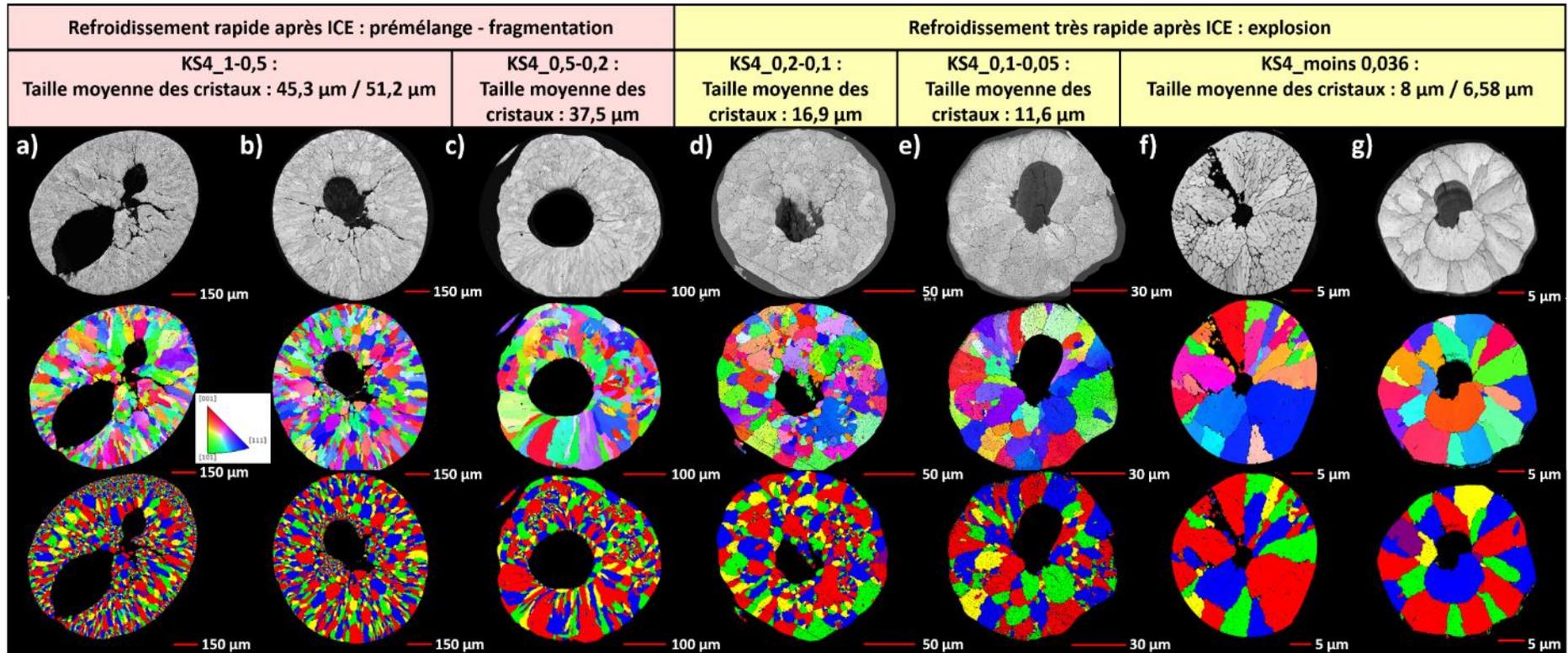


Figure IV. 10 : particules quasi-sphériques creuses, formées de cristaux allongés

Le deuxième cas, correspond à des particules quasi-sphériques creuses. Les analyses MEB-EBSD de ces particules montrent, que lors du refroidissement des particules creuses, la croissance des cristaux correspondants formés s'est faite selon la direction centripète de la particule, ce qui induit la formation de cristaux allongés. Cet aspect que l'on retrouve uniquement dans les particules creuses, avec la distribution de la taille des cristaux (Annexe 1), traduit l'existence d'un fort gradient de refroidissement. Nous pouvons donc considérer que l'introduction d'une surface de refroidissement interne supplémentaire affecte fortement les processus de refroidissement de ce type de particule qui subit un processus de solidification différent de celui des autres particules sphériques non creuses, avec une anisotropie de croissance de cristaux.

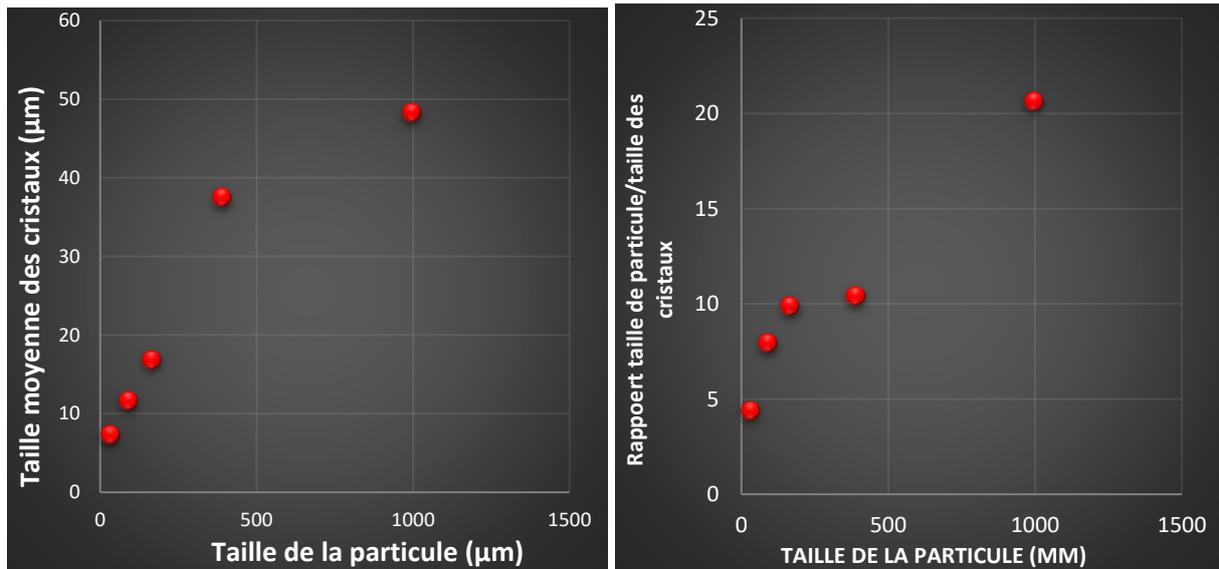


Figure IV. 11 : évolution de la taille moyenne des cristaux par rapport à la taille de la particule quasi-sphériques creuses

On retrouve pour les particules quasi-sphériques creuses la même évolution du ratio de la taille des cristaux sur la taille de particule que celui observé dans le cas précédent (voir Figure IV. 11) : la diminution de la taille de particule et donc la diminution de la surface d'échange corium-eau, induit une diminution de ce ratio.

#### IV.2.2.2.3. Particules de forme variable avec une forte hétérogénéité de la taille des cristaux

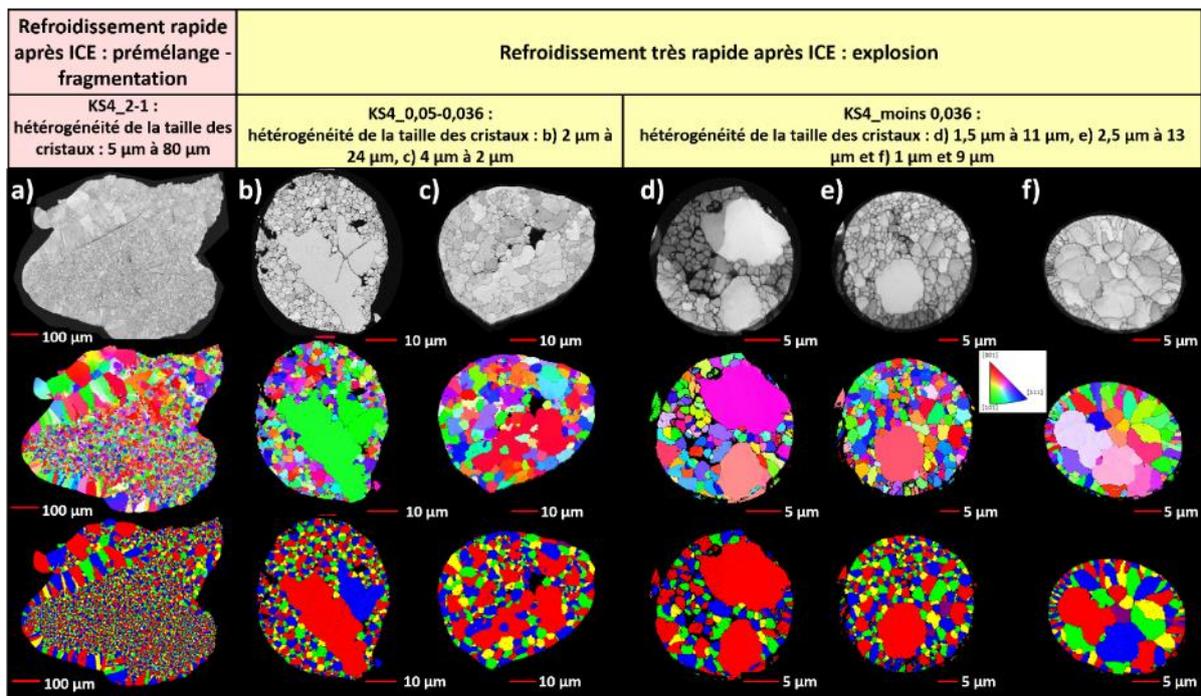


Figure IV. 12 : particules présentant une forte hétérogénéité de la taille de cristaux

Pour ces six particules étudiées, les analyses MEB-EBSD montrent que lors du refroidissement, un mélange de petits et de grands cristaux au sein d'une même particule peut apparaître (voir Figure IV. 12. b-e). En revanche, nous avons observé une situation opposée

en termes de localisation des cristaux selon leur taille et donc de processus de solidification. Cette situation est illustrée par les deux particules (a) et (f), où nous avons constaté que la particule (a) se refroidit avec des gros cristaux plus ou moins allongés selon la direction centripète de la particule (taille des cristaux entre 50  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$ ), tandis qu'au centre de cette particule on observe des cristaux de très petite taille (taille moyenne des cristaux est d'environ 5  $\mu\text{m}$ ). Par contre, pour la particule (f), on observe la formation de très petits cristaux plus ou moins allongés vers le centre de la particule (1  $\mu\text{m}$ ), tandis qu'au centre on observe de gros cristaux (taille des cristaux entre 3  $\mu\text{m}$  et 9  $\mu\text{m}$ ). Pour ces types de particules minoritaires, un processus de refroidissement plus complexe qui peut être lié à la nature du matériau est mis en jeu, avec une forte hétérogénéité de taille des cristaux.

#### IV.2.2.2.4. Particules anguleuses

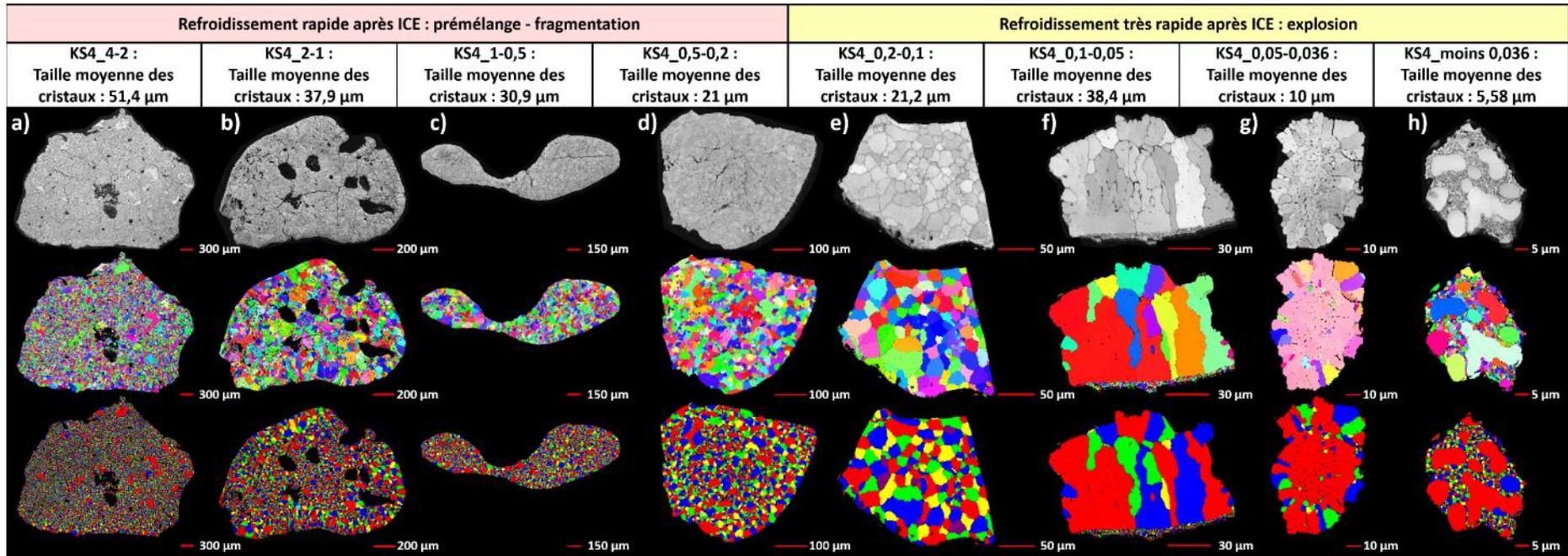


Figure IV. 13 : particules anguleuses

En ce qui concerne les particules anguleuses attribuées à la fragmentation des particules solides, nous avons observé une très grande diversité de la morphologie et des microstructures correspondantes. Par exemples, la particule (a) peut être attribuée à la fragmentation des particules du corium\_KS4-6-4, car elle a la même microstructure. La particule (f) peut provenir de la fragmentation d'une particule quasi-sphérique creuse, puisqu'elle est constituée des cristaux allongés. Comme dans le cas précédent, ces particules semblent représenter des cas particuliers non représentatifs du comportement moyen du processus de refroidissement mis en jeu lors de l'interaction corium-eau.

#### IV.2.2.2.5. Particules allongées

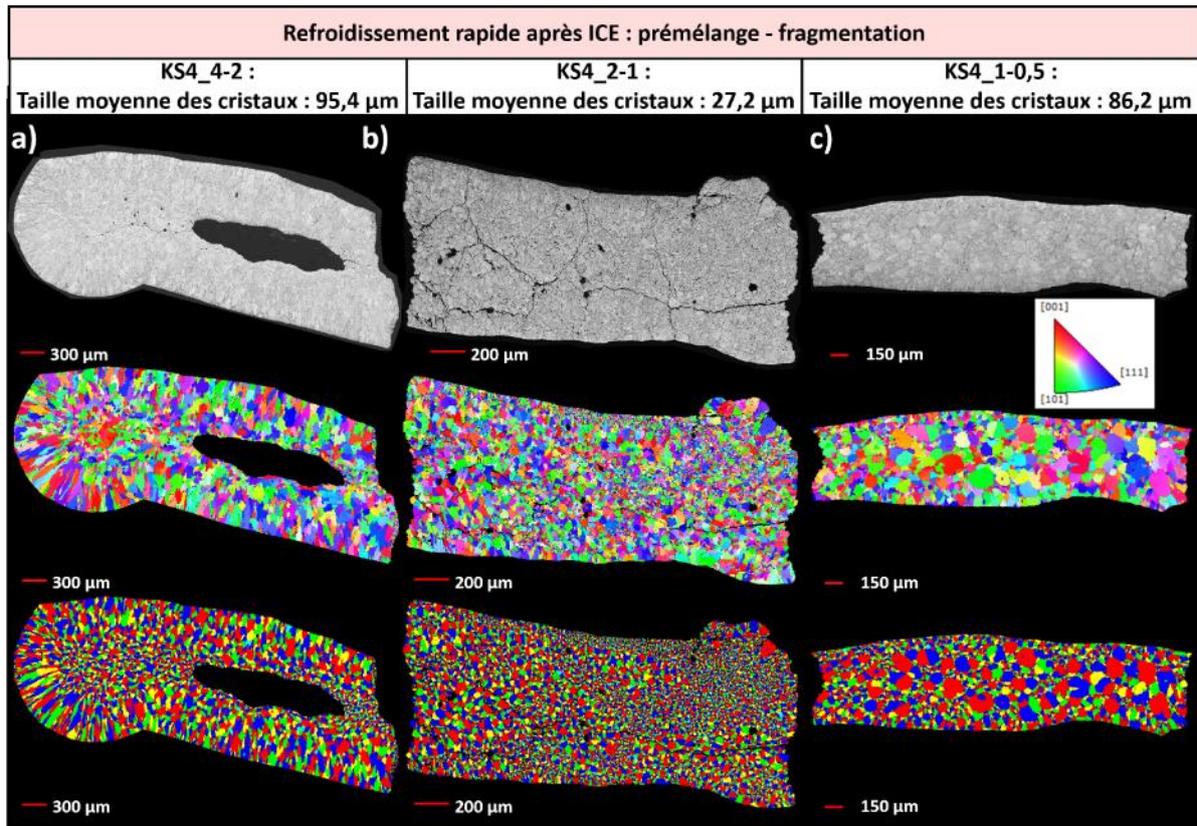


Figure IV. 14 : particules allongées

Pendant la préparation des échantillons pour l'analyse MEB-EBSD, et lors de la sélection des particules analysées, nous avons remarqué l'existence de particules allongées avec une forme de type cylindrique. Ce type de particule a été observé uniquement dans les lots de corium-KS4 de taille comprise entre 4 mm et 0,5 mm.

La première particule (a) issue du lot KS4\_4-2, correspond à une particule cylindrique polycristalline creuse. Cette particule est une combinaison d'une particule quasi-sphérique et d'une particule cylindrique. Il semble que le processus de solidification de cette particule ait été différent de ce qui se produit pour les deux autres particules cylindriques non creuses. On retrouve cependant une microstructure très similaire à celle observée dans le cas des particules quasi-sphériques creuses. D'une manière générale, ces particules creuses possèdent deux interfaces, une interne, une externe, conduisant à une solidification contrôlée par deux interfaces avec des croissances cristallines différenciées.

L'observation reportée Figure IV. 14.a montre que les cristaux de la périphérie sont allongés selon la direction centripète de l'échantillon, leur taille est supérieure à 160  $\mu\text{m}$ . Cet allongement diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la paroi extérieure avec une taille des cristaux située entre 80 et 160  $\mu\text{m}$ , alors que cette taille varie entre 20 et 60  $\mu\text{m}$  dans la zone qui est proche du trou central. Pour la deuxième particule (b) issue de lot KS4\_2-1, on trouve une taille des cristaux complètement aléatoire entre le centre et la périphérie de la particule. Par contre, la troisième particule prélevée dans le lot KS4\_1-0,5, possède une microstructure différente de celle des deux premières. On observe la présence de petits cristaux à la périphérie, tandis qu'au centre la particule contient des cristaux beaucoup plus grands.

Les dix échantillons de corium issus de l'essai KROTOS KS4 et représentatifs de mécanismes de formation et solidification différents ont montré l'existence de deux familles de microstructure. Dans le cas du creuset, la microstructure est de type dendritique, tandis que, dans les échantillons de corium en interaction avec l'eau (KS4\_6-4 à KS4\_moins-0,036), la microstructure est plutôt globulaire.

Nous avons pu montrer que la diminution de la taille des particules de corium-KS4, induit une diminution de la taille des cristaux les constituants mais que le rapport taille de particule/ taille des cristaux augmente. Quel que soit l'échantillon de corium analysé, la taille des cristaux est largement supérieure au micromètre et donc, l'élargissement des pics de diffraction des rayons X n'est pas lié à un effet de taille des cristaux. Les cristaux allongés ne sont présents que dans des particules creuses, quelle que soit la forme de la particule quasi-sphérique, anguleuse ou cylindrique. Cette caractéristique unique des particules creuses, ainsi que la forte variation de la distribution de taille de cristaux selon les différents cas identifiés ci-dessus, traduisent la présence de forts gradients de température lors du refroidissement.

### IV.3. Influence de la taille des particules sur les solutions solides formées au sein du corium-KS4

#### IV.3.1. Etude qualitative du profil des raies de diffraction du corium-KS4 en fonction de la taille des particules

Les diagrammes de diffraction collectés sur ces 10 échantillons du corium-KS4, ainsi sur une poudre de  $\text{LaB}_6$  NIST ont été enregistrés avec la même configuration que celle utilisée pour l'étude précédente sur le corium-KA2. Les raies de diffraction (111) mesurées sont présentées Figure IV. 15.a.

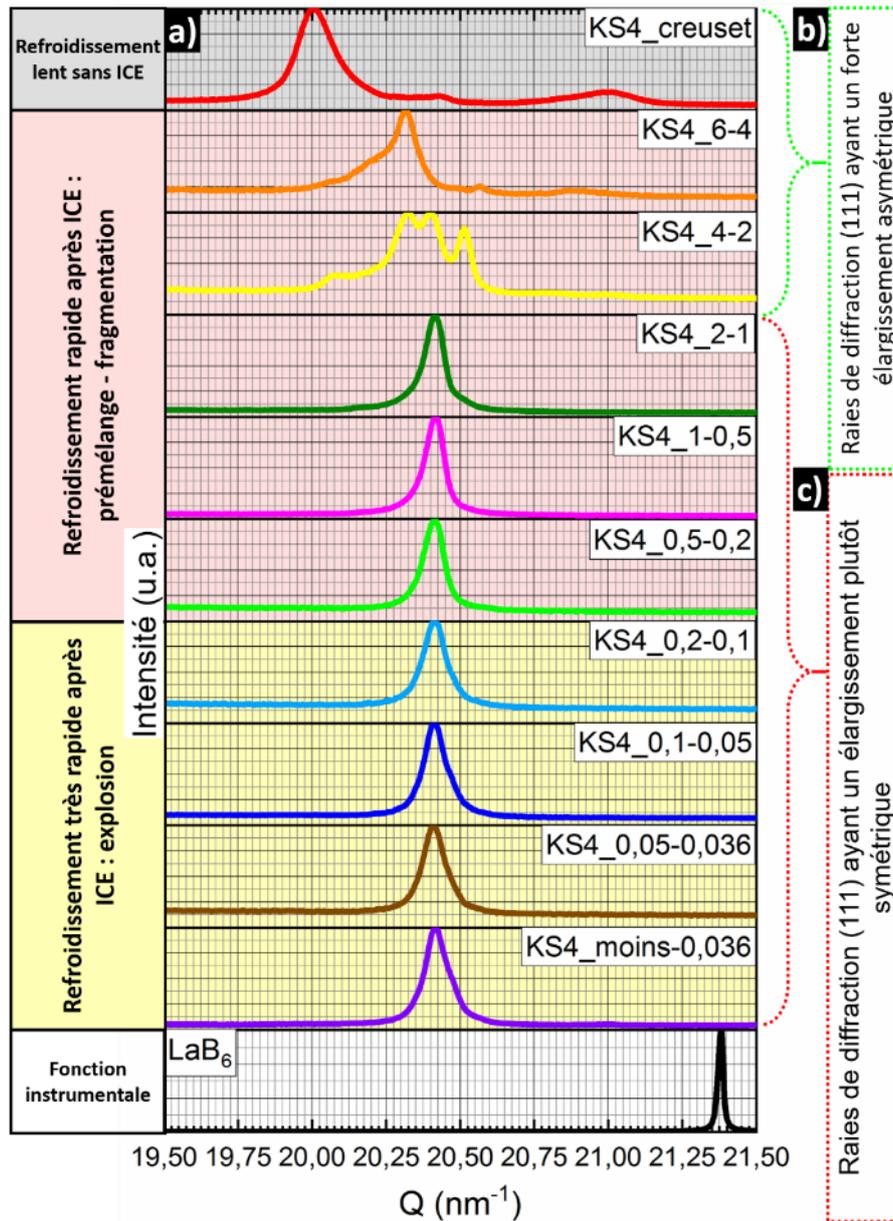


Figure IV. 15 : illustration de l'influence de la taille des particules sur le corium-KS4 : a) profils des raies de diffraction des échantillons du corium-KS4 par rapport à la fonction instrumentale ( $\text{LaB}_6$ ), b) raies de diffraction (111) qui ont un fort élargissement asymétrique, collectées sur les échantillons de particules de taille supérieure à 2 mm, c) raies de diffraction (111) qui ont un élargissement plus ou moins symétrique, collectées sur les échantillons de particules de taille inférieure à 2 mm.

Comme en témoigne l'élargissement de la raie (111) reportée sur la Figure IV. 15.a, à la fois les profils et les positions moyennes de ces pics de diffraction sont fortement influencés par le processus de refroidissement. Nous constatons que la diminution de la taille des particules et donc l'augmentation de la vitesse du refroidissement, conduit à une diminution de l'élargissement asymétrique des raies. Cependant, quelle que soit la taille de l'échantillon, les raies de diffraction présentent un élargissement très important par rapport à la fonction instrumentale.

Ces raies peuvent être classées en deux catégories que nous allons étudier quantitativement et qualitativement dans les paragraphes suivants :

- Raies avec un fort élargissement très asymétrique et qui correspondent aux échantillons constitués de particules de taille supérieure à 2 mm (Figure IV. 15.b).
- Raies avec un élargissement symétrique, correspondantes aux échantillons constitués de particules de taille inférieure à 2 mm (Figure IV. 15.c).

Pour l'échantillon refroidi lentement dans le creuset (raie en rouge), nous observons un fort élargissement asymétrique de la raie de diffraction correspondante. Un fort déplacement à droite de la position moyenne de raie de diffraction, ainsi qu'un élargissement asymétrique très important est observé pour les débris de corium ayant été en interaction avec l'eau. Ces aspects ont été observés sur les deux premiers échantillons issus de l'étape du prémélange (fragmentation), pour lesquels la taille des particules se situe entre 6 et 4 mm (raie en orange) ou 4 et 2 mm (raie en jaune). Quel que soit le processus de refroidissement des échantillons de taille inférieure à 2 mm, nous constatons que toutes les raies de diffraction obtenues sont faiblement déplacées à droite mais ont un profil relativement similaire. Ces raies sont plus ou moins symétriques et moins larges que celles obtenues sur les trois premiers échantillons. L'élargissement des raies de diffraction de ces sept échantillons est plus faible que celui observé sur les échantillons du corium-KA2.

Comme nous l'avons indiqué précédemment l'état solide du corium-KS4 est différent de celui du corium-KA2. Cependant, dans les deux cas nous constatons que quel que soit le processus de refroidissement, l'élargissement des raies de diffraction est très important par rapport à la fonction instrumentale. Par conséquent, comme pour le corium-KA2, la forme des raies de diffraction du corium-KS4 peut être interprétée comme une conséquence directe des fluctuations locales de la composition cationique dans chaque cristal du corium-KS4. Afin d'établir l'impact de la taille des particules de corium liée à la vitesse de refroidissement sur les cristaux formés et la distribution locale de la solution solide d' $U_{1-x}Zr_xO_{2+y}$ , nous avons donc, décidé de réaliser, comme dans le cas du corium-KA2, une étude quantitative de la fluctuation locale de composition cationique au sein des cristaux.

#### **IV.3.2. Quantification de la fluctuation locale de composition cationique au sein des cristaux des coriums-KS4**

Les dix diagrammes de diffraction que nous avons collectés sur le corium-KS4 peuvent tous être indexés avec une phase cubique de groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ , correspondant à la solution solide cubique  $U_{1-x}Zr_xO_2$ . Ces diagrammes de diffraction expérimentaux peuvent être considérés comme une sommation d'un certain nombre de diagrammes de diffraction, tous indexés par rapport au groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ , et ayant des paramètres de maille différents. Comme nous l'avons vu précédemment, l'influence de la stœchiométrie en oxygène étant

faible, ces variations de paramètre de maille peuvent être directement reliées de façon quantitative aux variations locales de la composition cationique.

Comme pour le cas du corium-KA2, l'application de la méthode de décomposition du diagramme de diffraction du corium-KS4 a été faite en décomposant le diagramme expérimental en 50 diagrammes élémentaires correspondant à des compositions cationiques situées entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . Le pas de variation de cette composition a été fixé à 0,02. La largeur de chacun de ces 50 pics élémentaires a été fixé comme identique celle mesurée sur le diagramme de diffraction du  $\text{LaB}_6$  à la valeur  $Q$  correspondante. Les fluctuations locales de composition ont été extraites à partir de la variation du paramètre de maille du corium «  $a$  » en fonction de la quantité de zirconium  $x$ . Comme le montre la Figure IV. 15, nous avons distingué deux cas selon le profil des raies de diffraction de corium-KS4, mais nous avons constaté après avoir affiné les diagrammes de diffraction des dix échantillons, qu'il y a trois cas distincts selon la distribution de la solution solide.

#### **IV.3.2.1. Distribution asymétrique très large**

Trois échantillons KS4-creuset, KS4\_6-4, et KS4\_4-2 ont été analysés et présentent des diagrammes de diffraction avec un fort élargissement asymétrique des raies de diffraction par rapport au sept autres échantillons (voir Figure IV. 15.b). Les affinements des diagrammes de diffraction collectés montrent que les 50 compositions entre  $\text{UO}_2$  pur et  $\text{ZrO}_2$  pur présentent une contribution significative. Nous avons donc pu quantifier la fluctuation cationique en la décomposant en 50 compositions distinctes.

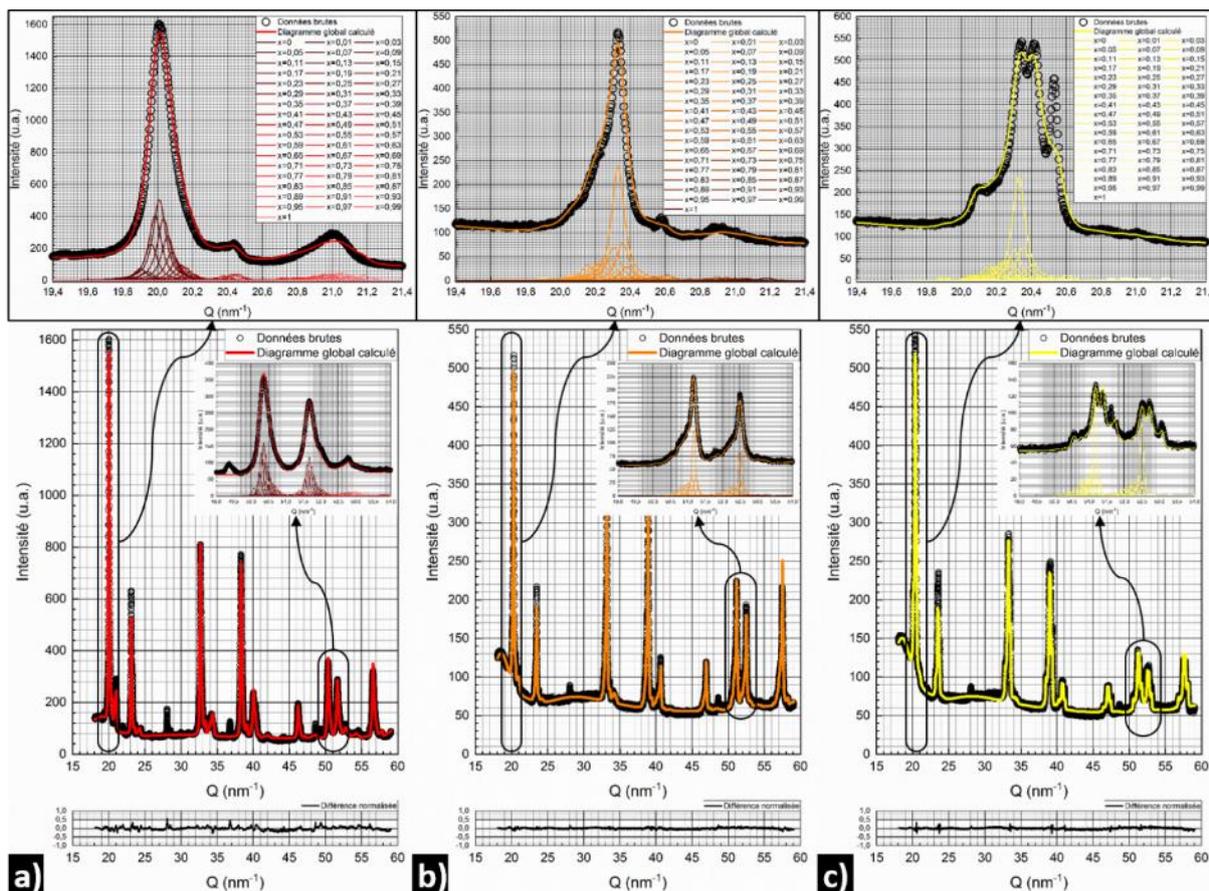


Figure IV. 16 : décomposition des diagrammes de diffraction des rayons X. a) du corium-KS4-creuset, refroidi lentement sans interaction avec l'eau, b) du corium-KS4\_6-4, refroidi rapidement après ICE (fragmentation) et c) du corium-KS4\_4-2, refroidi rapidement après ICE (fragmentation)

Les affinements des trois diagrammes de diffraction correspondants avec les 50 compositions différentes sont reportés sur la Figure IV. 16. Pour ces trois échantillons, le diagramme global calculé est la somme de 50 contributions, chacune correspond à une composition donnée. Pour chaque échantillon, deux inserts correspondant à des zooms aux faibles valeurs de Q (pic 111) et aux grandes valeurs de Q (pics 331 et 420) des diagrammes de diffraction illustrent la qualité de l'affinement. Cette dernière est également attestée par la faible valeur du facteur  $R_{wp}$  qui est égal à 9,49, 4,74, et 6,12 respectivement pour les échantillons KS4\_creuset, KS4\_6-4 et KS4\_4-2. Les pics de diffraction étroits observés sur les diagrammes correspondent à la diffraction par des cristaux d'étain et de tungstène présents sous forme d'impuretés dans l'échantillon et provenant du matériau constituant le creuset. La contribution de ces phases supplémentaires a été prise en compte pendant le processus d'affinement.

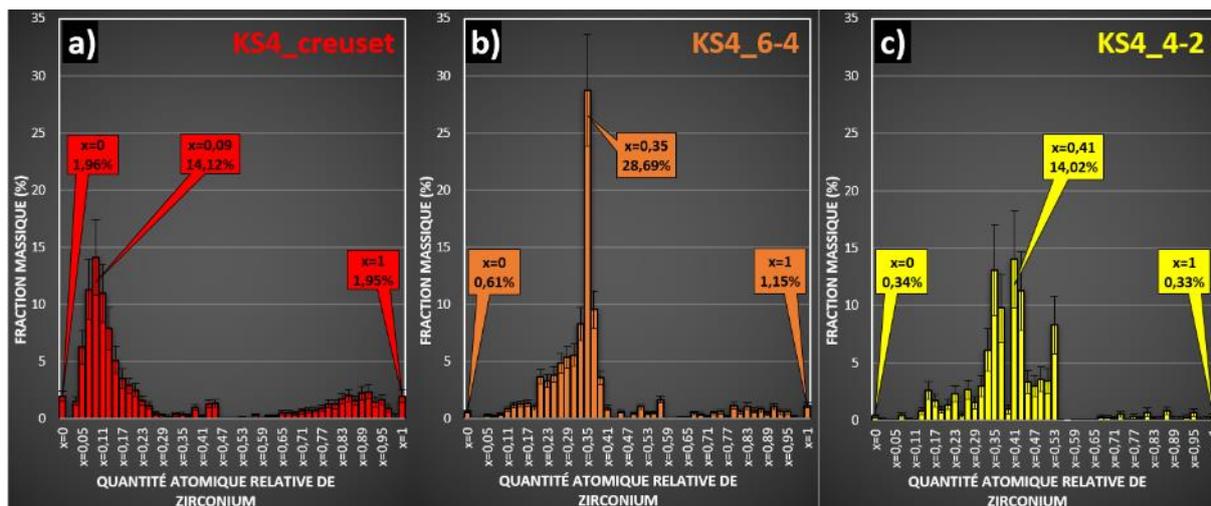


Figure IV. 17 : distribution des compositions cationiques locales avec 50 compositions différentes dans les cristaux : a) du corium-KS4-creuset, b) du corium-KS4\_6-4, et c) du corium-KS4\_4-2

L'extraction de la distribution cationique locale de ces trois échantillons, reportées sur la Figure IV. 17 montre que cette distribution de composition est fortement asymétrique, de plus elle est si large qu'elle couvre tout le domaine de la solution solide  $U_xZr_{1-x}O_2$  cubique dans le diagramme de phase pseudo-binaire  $UO_2-ZrO_2$ . Ainsi, la variation des compositions des solutions solides est considérablement influencée par le processus de refroidissement et le mécanisme de solidification associé. La distribution cationique obtenue pour l'échantillon KS4-creuset est complètement différente de celle obtenue pour le KA2-creuset (distribution de 30 compositions entre  $UO_2$  pur et  $U_{0,43}Zr_{0,57}O_{2,0}$ ).

#### IV.3.2.2. Distribution peu asymétrique

Ce deuxième cas, correspond aux échantillons KS4\_2-1, et KS4\_1-0,5 pour lesquels les diagrammes de diffraction présentent un élargissement des raies de diffraction plus ou moins symétrique et beaucoup plus faible que celui observé pour les trois premiers échantillons (voir Figure IV. 15.c). Pour ces deux échantillons, nous pensons qu'ils avaient les mêmes profils de raies que ceux trouvés pour les échantillons de taille inférieur à 2 mm. Il s'avère que la distribution que nous avons obtenue pour ces deux échantillons est différente de celle des cinq derniers échantillons, en termes du nombre des compositions contributrices et de l'asymétrie de la distribution. Seules les 17 compositions entre  $U_{0,81}Zr_{0,19}O_2$  et  $U_{0,49}Zr_{0,51}O_2$  présentent une contribution significative.

L'affinement des deux diagrammes de diffraction correspondants avec les 17 compositions différentes est reporté sur la Figure IV. 18. Pour chaque échantillon, deux inserts correspondant à des zooms aux faibles valeurs de Q (pic 111) et aux grandes valeurs de Q (pics 331 et 420) des diagrammes de diffraction illustrent la qualité de l'affinement. Cette dernière est également attestée par les faibles valeurs du facteur  $R_{wp}$  qui sont égales à 5,43 et 6,21 respectivement pour les échantillons KS4\_2-1 et KS4\_1-0,5.

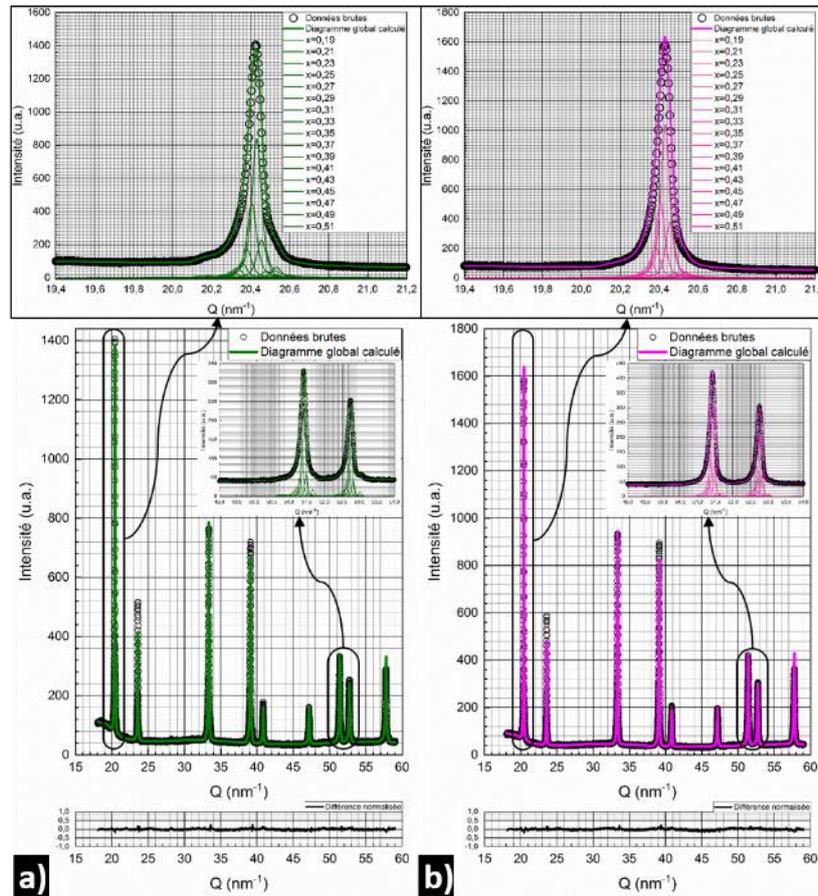


Figure IV. 18 : décomposition du diagramme de diffraction des rayons X des cristaux : b) du corium-KS4\_2-1, et c) du corium-KS4\_1-0,5

L'extraction de la distribution cationique locale de ces deux échantillons reportée sur la Figure IV. 19 montre que, la distribution est peu asymétrique, mais avec un intervalle plus étroit que celui obtenu pour les trois premiers échantillons. De plus, le centre de la distribution des compositions cationiques obtenues pour ces deux échantillons tend vers la composition initiale moyenne  $U_{0,65}Zr_{0,35}O_2$ . Aucune différence notable n'a été observée concernant la variation des compositions des solutions solides en fonction du processus de refroidissement et le mécanisme de solidification associé, et donc en fonction de la taille des particules qui varie ici entre 2 mm à 0,5 mm.

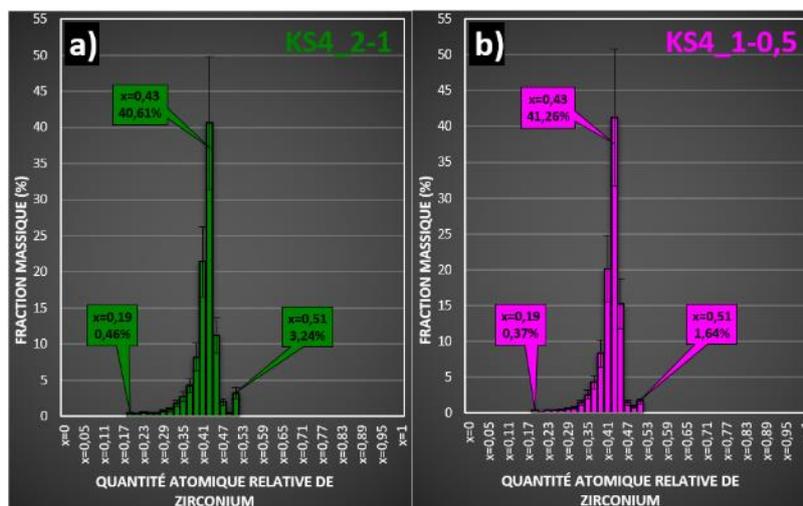


Figure IV. 19 : distribution des compositions cationiques locales avec 17 compositions différentes dans les cristaux : a) du corium-KS4\_2-1, b) du corium-KS4\_1-0,5

### IV.3.2.3. Distribution symétrique

Le troisième cas, correspond aux cinq derniers échantillons. Le premier échantillon de ces derniers, correspond au corium-KS4\_0,5-0,2 refroidi rapidement après ICE sans explosion, donc issu du même processus de refroidissement (fragmentation) de celui de deux échantillons précédent (KS4\_2-1 et KS4\_1-0,5), mais avec une taille des débris plus petite (0,5 à 0,2 mm). Tandis que les quatre derniers, correspondent au corium-KS4\_0,5-0,2 ; corium-KS4\_0,2-0,1 ; corium-KS4\_0,1-0,05 ; corium-KS4\_0,05-0,036 ; et corium-KS4\_moins-0,036, refroidis très rapidement après ICE et participants à l'explosion eau-vapeur. Ces quatre échantillons correspondent à des débris de faible taille (voir Tableau I. 4). Les affinements des diagrammes de diffraction collectés sur ces cinq échantillons montrent que seules 9 compositions entre  $U_{0,65}Zr_{0,35}O_2$  et  $U_{0,49}Zr_{0,51}O_2$  présentent une contribution significative.

Les affinements des cinq diagrammes de diffraction correspondants avec les 9 compositions différentes sont reportés sur la Figure IV. 20. Pour chaque échantillon, deux inserts correspondant à des zooms aux faibles valeurs de Q (pic 111) et aux grandes valeurs de Q (pics 331 et 420) des diagrammes de diffraction illustrent la qualité de l'affinement. Cette dernière est également attestée par les faibles valeurs du facteur  $R_{wp}$  qui sont égales à 5,73, 3,56, 5,63, 4,15, et 5,21 respectivement pour les cinq échantillons. Dans les trois derniers échantillons, un faible taux d'imputés d'étain et de tungstène a été identifié. Les contributions correspondantes ont été prises en compte pendant le processus d'affinement.

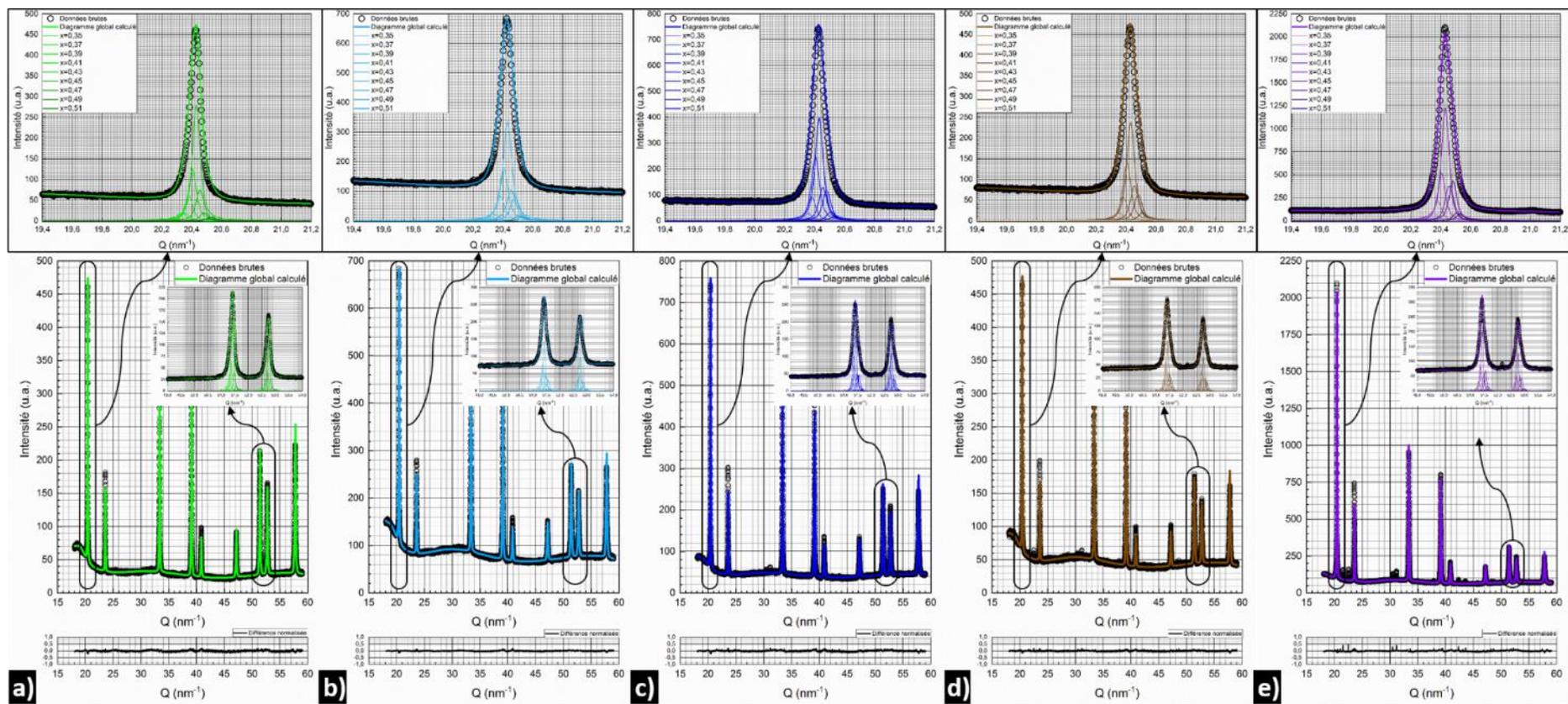


Figure IV. 20 : décomposition du diagramme de diffraction des rayons X des cristaux. a) du corium-KS4\_0,5-0,2, b) du corium-KS4\_0,2-0,1, c) du corium-KS4\_0,1-0,05, d) du corium-KS4\_0,05-0,036 et e) du corium-KS4\_moins-0,036

L'extraction de la distribution cationique locale des cinq échantillons rapportés sur la Figure IV. 21 montre que, la distribution est plutôt symétrique, mais plus étroite que celles obtenues pour les deux échantillons précédents. De plus, aucun déplacement du centre de la distribution n'a été observé par rapport au cas précédent qui tend vers la composition initiale moyenne  $U_{0,65}Zr_{0,35}O_2$ .

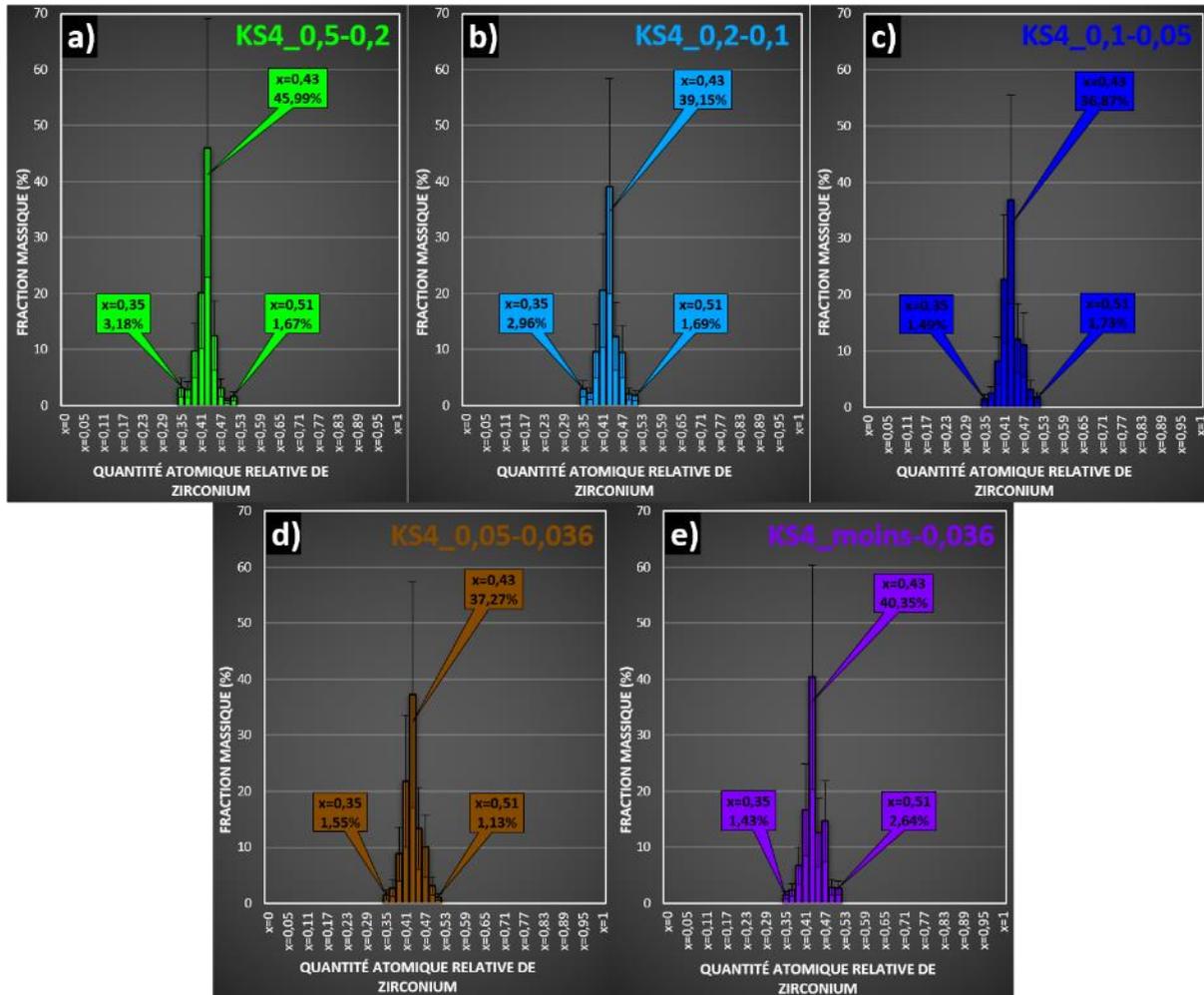


Figure IV. 21 : distribution des compositions cationiques locales avec 9 compositions différentes. a) du corium-KS4\_0,5-0,2, b) du corium-KS4\_0,2-0,1, c) du corium-KS4\_0,1-0,05, d) du corium-KS4\_0,05-0,036, et e) du corium-KS4\_moins-0,036.

En ce qui concerne, la variation des compositions des solutions solides en fonction du processus de refroidissement, et donc en fonction de la taille des débris, nous avons constaté que pour le processus de refroidissement par fragmentation, il existe une variation dans la distribution de composition entre les débris de taille 0,5-0,2 mm et ceux de plus grande taille (KS4\_2-1 et KS4\_1-0,5). Cette variation se retrouve dans la largeur de la distribution, ainsi que dans la symétrie de celle-ci. Tandis que, dans le cas du refroidissement très rapide avec explosion, aucune différence remarquable n'a été observée, concernant la distribution des compositions en fonction de la taille des débris qui diminue de 0,2 mm à moins de 0,036 mm. Dans les paragraphes suivants, nous discuterons de l'ensemble des résultats au regard de l'influence de la taille des particules qui est liée au processus de refroidissement.

## IV.4. Discussion

### IV.4.1. Influence de la composition sur la distribution de fluctuation cationique : corium KA2 et corium KS4

Nous avons comparé sur la Figure IV. 22, les distributions de compositions cationiques locales dans les cristaux de l'ensemble des échantillons des coriums KA2 et KS4 refroidis selon le même processus de refroidissement.

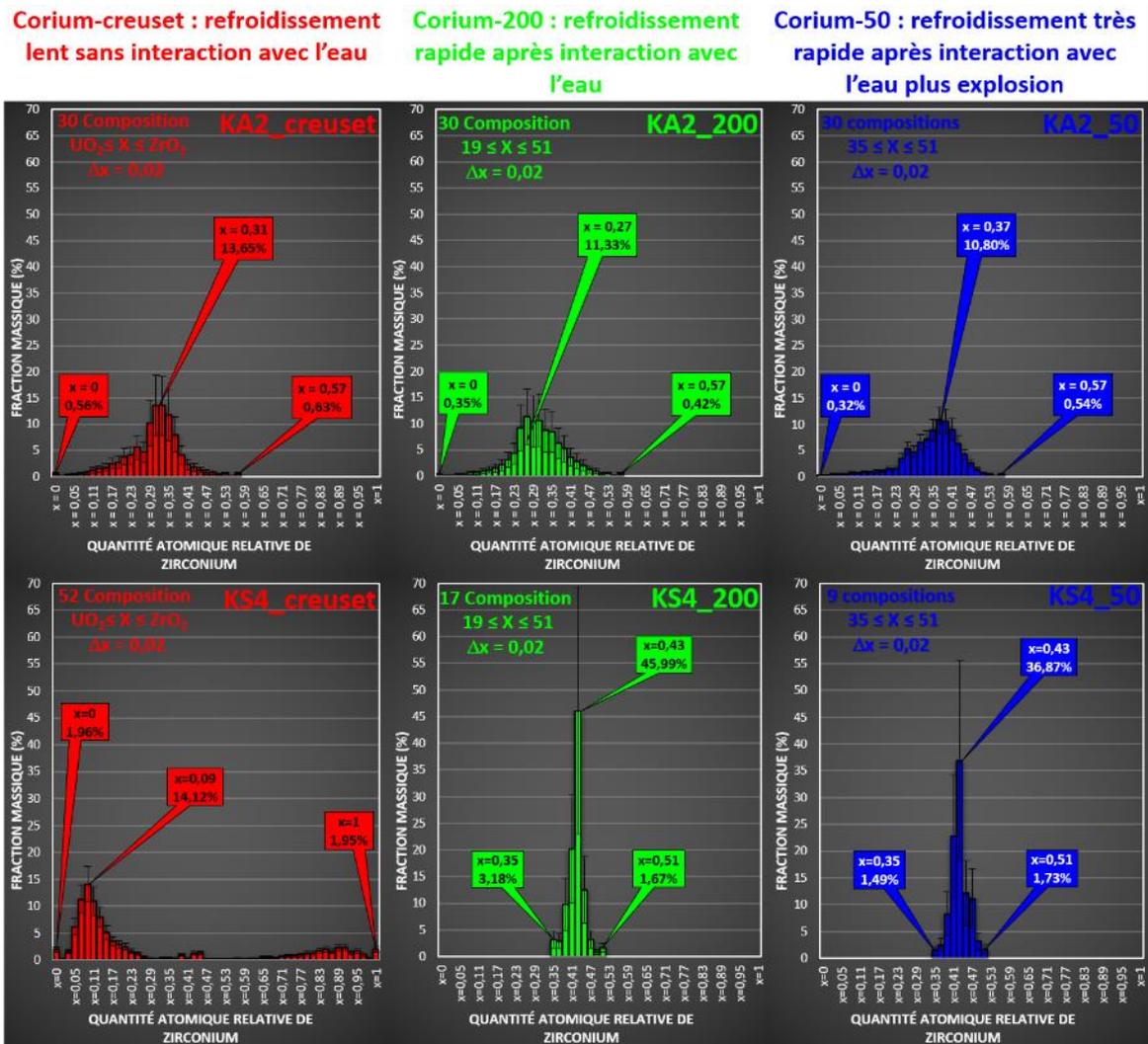


Figure IV. 22 : comparaison des distributions de composition cationique locale dans les cristaux de des échantillons de corium KA2 et KS4 (corium-creuset, corium-200 et corium-50).

Comme pour le corium-KA2, la quantification de la fluctuation locale de composition cationique au sein des cristaux de corium-KS4 montre que la variation des compositions des solutions solides est considérablement influencée par le processus de refroidissement et le mécanisme de solidification associé. Cependant, cette influence est différente, pour les échantillons de corium-KA2 et corium-KS4 ayant subi un processus de refroidissement relativement similaire. On observe même une situation opposée en terme fluctuation de composition.

Pour le refroidissement lent sans interaction avec l'eau, plus la vitesse de refroidissement du corium-KA2 est lente, plus la composition élémentaire moyenne est proche de celle calculée idéalement à l'équilibre thermodynamique pour le mélange initial. Le centre de la distribution

de composition cationique obtenu pour le corium-KA2-creuset tend vers la composition théorique moyenne  $U_{0,73}Zr_{0,27}O_{1,68}$ , avec une diminution de la largeur de distribution comprise entre  $UO_2$  pur et  $U_{0,43}Zr_{0,57}O_{2,0}$ . Pour le corium-KS4, plus la vitesse de refroidissement du corium est lente, plus la composition élémentaire obtenue est éloignée de celle calculée idéalement à l'équilibre thermodynamique pour le mélange initial. Le centre de la distribution de composition cationique obtenue pour le corium-KS4-creuset s'éloigne de la composition théorique moyenne  $U_{0,65}Zr_{0,35}O_2$ , avec une forte augmentation de la largeur de distribution compris entre  $UO_2$  pur et  $ZrO_2$  pure.

Pour un corium de type KA2, plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus la composition des cristaux s'éloigne de la composition à l'équilibre thermodynamique : la largeur de la distribution de composition cationique qui est comprise entre  $UO_2$  pur et  $U_{0,43}Zr_{0,57}O_{1,68}$  et l'asymétrie de cette distribution augmente avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

Pour un corium de type KS4, plus le refroidissement est rapide, plus la composition des cristaux tend vers la composition à l'équilibre thermodynamique. La largeur de la distribution est pour ce corium comprise entre  $U_{0,81}Zr_{0,19}O_2$  et  $U_{0,49}Zr_{0,51}O_2$  pour KS4-200, et entre  $U_{0,65}Zr_{0,35}O_2$  et  $U_{0,49}Zr_{0,51}O_2$  pour KS4-50. Par ailleurs, l'asymétrie de ces distributions diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

En ce qui concerne le corium-KA4 (voir Figure IV. 1.d), la situation est beaucoup plus complexe, avec l'existence des produits de fission, de  $Fe_2O_3$ , et  $Cr_2O_3$ , nous avons observé que ce corium est caractérisé par une forte différence de profil des raies de diffraction selon les trois processus de refroidissement. Cependant la présence de ces cations qui ont un degré d'oxydation différent de celui de l'uranium et du zirconium, peut intervenir en modifiant la stabilité de la phase de solution solide  $(U_{1-x}Zr_x)O_2$  formé.

Par conséquent, la compréhension de ce système corium plus complexe et plus proche du corium réel nécessite une étude quantitative plus complète basée sur la méthodologie utilisée appliquée aux coriums KA2 et KS4, et ce qui va au-delà des objectifs de ce travail.

#### IV.4.2. Influence de la taille des particules sur la distribution cationique au sein de la solution solide $U_{1-x}Zr_xO_2$ dans le corium-KS4

Nous avons comparé dans le Tableau IV. 4 et la Figure IV. 23, les distributions des compositions cationiques locales pour l'ensemble des échantillons du corium-KS4. La quantification de la fluctuation locale de composition cationique au sein des cristaux des échantillons du corium-KS4 montre que, la variation de composition des solutions solides est fortement influencée par la taille des particules correspondantes formées.

Tableau IV. 4 : caractéristiques des distributions de compositions cationiques des coriums KS4

Corium-KS4		Distribution de composition cationique			
Echantillons	Régime de refroidissement	Etendue		Moyenne pondérée	Profil de la distribution
		min	max		
KS4-Creuset	Sans interaction	x = 0	x = 1	x = 0,3	Très asymétrique
KS4_6-4	Interaction sans explosion	x = 0	x = 1	x = 0,38	Très asymétrique
KS4_4-2		x = 0	x = 1	x = 0,4	Très asymétrique
KS4_2-1		x = 0,19	x = 0,51	x = 0,41	Peu asymétrique
KS4_1-0,5		x = 0,19	x = 0,51	x = 0,42	Peu asymétrique
KS4_0,5-0,2		x = 0,35	x = 0,51	x = 0,42	symétrique
KS4_0,2-0,1	Interaction avec explosion	x = 0,35	x = 0,51	x = 0,43	symétrique
KS4_0,1-0,05		x = 0,35	x = 0,51	x = 0,43	symétrique
KS4_0,05-0,036		x = 0,35	x = 0,51	x = 0,43	symétrique
KS4_moins-0,036		x = 0,35	x = 0,51	x = 0,43	symétrique

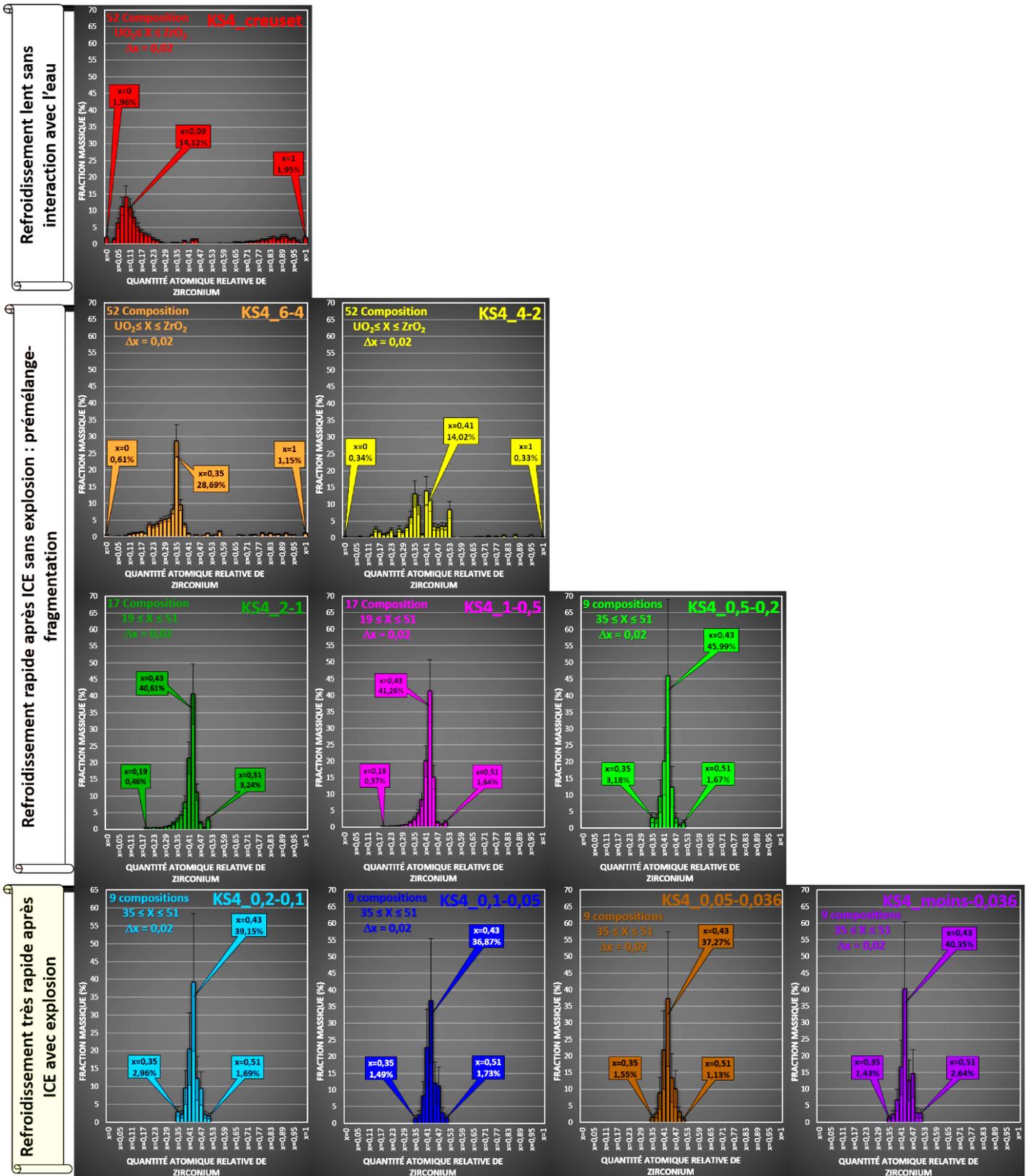


Figure IV. 23 : comparaison des distributions de compositions cationiques locales dans les cristaux de l'ensemble des échantillons de corium-KS4.

Pour un corium de composition type KS4, dans le cas d'un refroidissement lent sans interaction avec l'eau, plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la composition élémentaire moyenne obtenue est loin de celle calculée idéalement pour le mélange initial : une distribution

de composition locale extrêmement large et fortement asymétrique a été obtenue. Cette distribution s'étend de  $\text{UO}_2$  pur à  $\text{ZrO}_2$  pure, avec 48 compositions entre les deux.

Parmi les cinq lots analysés dans le cas d'un refroidissement rapide sans explosion après ICE, et donc dans un processus de refroidissement par fragmentation, trois cas distincts ont été identifiés :

- (i) Deux lots de corium-KS4, correspondant à des débris de taille compris entre 6 mm et 2 mm, avec une distribution de composition très large et fortement asymétrique, comme dans l'échantillon du creuset.
- (ii) Deux autres lots, correspondent à des débris de taille comprise entre 2 mm et 0,5 mm, avec une distribution de composition asymétrique et beaucoup moins large que celles obtenues pour les deux premiers lots. Cette distribution s'étend de  $\text{U}_{0,81}\text{Zr}_{0,19}\text{O}_2$  à  $\text{U}_{0,49}\text{Zr}_{0,51}\text{O}_2$ , avec 15 compositions entre les deux.
- (iii) Le dernier lot correspond à des débris d'une taille comprise entre 0,5 mm et 0,2 mm, avec une distribution de composition encore moins large que celle obtenue dans les deux lots précédents. Par contre, cette distribution est plutôt symétrique et s'étend de  $\text{U}_{0,65}\text{Zr}_{0,35}\text{O}_2$  et  $\text{U}_{0,49}\text{Zr}_{0,51}\text{O}_2$ , avec 7 compositions entre les deux.

La composition élémentaire moyenne obtenue pour les trois derniers échantillons tend vers celle calculée idéalement pour le mélange initial. Ce n'est que dans ce cas que nous avons observé une variation dans la distribution de composition cationique locale en fonction de la taille des débris, qui passe de 6 mm à 0,2 mm. En effet, dans le cas où le processus de refroidissement de corium-KS4 est très rapide après l'explosion eau-vapeur, aucune variation de la distribution de composition cationique locale n'a été identifiée pour les quatre échantillons correspondants. Cependant, dans les cristaux de ces quatre derniers échantillons, il existe une distribution de composition cationique locale étroite et symétrique, très cohérente avec ce qui a été trouvé dans les cristaux du corium-KS4\_0,5-0,2.

A partir de l'étude microstructurale par microscopie électronique, réalisée sur les dix échantillons de corium-KS4, nous avons montré que le ratio entre la taille des particules et la taille des cristaux diminue avec la diminution de la taille de ces particules fonction du processus de refroidissement et des mécanismes de solidification associé.

## Conclusion

---

Ces travaux de thèse ont été effectués dans le cadre des études d'accidents graves de réacteurs nucléaires à eau, comme cela s'est produit à Fukushima-Daiichi en 2011. Dans ce cas, le corium, magma fondu à haute température ( $T = 2800$  K) constitué principalement du combustible nucléaire  $UO_2$ , peut se retrouver dans différentes configurations.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus précisément à l'état solide des coriums issus d'expériences simulant l'Interaction Corium-Eau et de l'Explosion Vapeur (Plateforme Accidents Graves PLINIUS/Installation KROTOS), engendrant des vitesses de refroidissement extrêmement rapides.

Lors de ces expériences KROTOS, trois processus de refroidissement peuvent être identifiés et ont été classés de la manière suivante dans le cadre de cette thèse :

- (i) *Corium-creuset* – représentatif d'un « refroidissement relativement lent », corium massif résiduel localisé dans le creuset sans interaction avec l'eau et refroidis en quelques minutes à dizaine de minutes,
- (ii) *Corium-200* – représentatif d'un « refroidissement rapide », débris de corium ayant une taille moyenne de particules proche de  $200 \mu m$ , formés après interaction avec l'eau et refroidis principalement sans explosion en quelques secondes,
- (iii) *Corium-50* – représentatif d'un « refroidissement très rapide », de débris de corium ayant une taille moyenne de particules d'environ  $50 \mu m$ , formés après interaction avec l'eau et refroidis principalement suite à l'explosion vapeur, dans une durée inférieure à la seconde.

Notre démarche a été appliquée à trois familles de corium prototypique issus de trois essais KROTOS :

- (i) *Corium-KA2* : mélange initial de composition massique :  $80\% UO_2 + 11,4\% ZrO_2 + 8,5\% Zr$  (corium initialement sous-stœchiométrique en oxygène),
- (ii) *Corium-KS4* : mélange initial de composition massique :  $80\% UO_2 + 20\% ZrO_2$  (corium initialement stœchiométrique en oxygène),
- (iii) *Corium-KA4* : mélange initial de composition massique :  $73\% UO_2 + 20,4\% ZrO_2 + 4,1\% Fe_2O_3 + 1,3\% Cr_2O_3 + 1,2\%$  Produits de fission oxydes (corium initialement stœchiométrique en oxygène).

L'ensemble des travaux s'est articulé autour de trois axes, dont les principaux résultats et leur interprétation sont rappelés ci-dessous :

### 1. Influence du processus de refroidissement des corium-KA2 sur la fluctuation de la composition cationique et anionique

Nous avons tout d'abord mis en évidence par diffraction des rayons X en laboratoire sur les corium-KA2, que le processus de refroidissement affecte les solutions solides  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ . Les solutions solides obtenues pour chaque échantillon adoptent toutes la structure cristalline de la fluorine qui s'inscrit dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Cependant, les raies de diffraction présentent un élargissement asymétrique très important, nettement plus élevé que celui de la fonction instrumentale du diffractomètre utilisé et l'on observe de fortes variations de position, de largeur et de profil des raies selon l'échantillon considéré

Nous avons pu confirmer, au travers d'une étude microstructurale par MEB-EBSD que la taille des cristaux est dans tous les cas micrométriques et que l'élargissement observé des raies de diffraction X n'est donc pas dû à un effet de taille. Cette étude a permis également de mettre en évidence une relation entre le processus de refroidissement, la taille des particules de corium et la taille des cristaux formés. Ainsi, *la taille des particules et la taille des cristaux diminuent lorsque la vitesse de refroidissement augmente.*

A l'aide des analyses quantitatives réalisées par diffraction des rayons X en haute résolution angulaire et modélisation globale des diagrammes de diffraction, nous avons pu montrer que ces élargissements sont dus à la présence *de très larges fluctuations de composition cationique U/Zr*, associées à des variations de paramètres de maille importantes.

Cette fluctuation de composition cationique est influencée de manière significative par le processus de refroidissement et le mécanisme de solidification associé :

- (i) Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus le centre de la distribution de composition cationique tend vers la composition initiale théorique moyenne, avec un resserrement de la distribution,
- (ii) Plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus la distribution de composition cationique s'élargit de manière asymétrique et le centre de la distribution s'éloigne de la composition initiale théorique moyenne.

En associant les mesures de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons sur les trois échantillons corium-KA2, dans un processus d'affinement combiné qui tient compte à la fois des fluctuations de composition cationique et de la composition anionique, nous avons pu montrer que *les variations de la teneur en oxygène n'affectent pas les fluctuations de composition cationique.* Par ailleurs, une oxydation du corium en interaction avec l'eau a pu être montrée, et confirmée à l'aide d'analyses locales par microsonde de Castaing.

Nous avons d'autre part pu mettre en évidence par microdiffraction de Laue, l'existence de déformations locales. Cette étude locale complémentaire nous a de plus permis, d'une part de confirmer que *les fluctuations de composition et les microdéformations sont bien internes à chacun des cristaux*, et d'autre part de mettre en évidence l'existence d'une relation entre le processus de refroidissement du corium-KA2, les fluctuations cationiques et les microdéformations : le taux de microdéformations locales augmente avec l'élargissement de la distribution de composition cationique.

## **2. Influence du processus de refroidissement des corium-KS4 sur la fluctuation de la composition cationique**

Dans une approche semblable à celle utilisée pour le corium KA2, nous avons étudié dix familles de débris de corium issus de l'expérience KROTOS-KS4. Chaque famille correspond à une classe de taille de débris de corium et peut être classée parmi les trois processus de refroidissement initialement identifiés. Les caractéristiques du corium-KS4, sont différentes de celles du corium-KA2. Nous retrouvons pour ces dix familles un élargissement significatif de raie par rapport à la fonction instrumentale et donc une distribution de fluctuation de composition cationique importante.

Nous avons pu confirmer, au travers d'une étude microstructurale par MEB-EBSD, que la taille des cristaux est dans tous les cas à l'échelle micrométrique et que l'élargissement observé des raies de diffraction n'est donc pas dû à un effet de taille. Cette étude nous a

également permis de confirmer le comportement observé pour les corium-KA2 : *la taille des particules et la taille des cristaux diminuent lorsque la vitesse de refroidissement augmente.*

Nous avons pu montrer que la forme des cristaux au sein du corium-KA4 est affectée non seulement par les processus de refroidissement, mais aussi par la morphologie macroscopique des débris. Pour tous les débris creux, les cristaux sont allongés selon une direction qui va du cœur vers la périphérie de l'échantillon, tandis que, pour tous les autres débris, les cristaux sont plutôt équiaxes. Pour les débris creux, cette spécificité pourrait être attribuée aux conditions locales différentes de refroidissement et donc aux coefficients de transfert de chaleur différenciés entre l'intérieur (vapeur) et l'extérieur (vapeur+eau) de la goutte. De la même façon, des cristaux de forme allongés ont été observés dans le corium-KS4 creuset.

Pour les analyses du corium KS-4, *de très larges fluctuations locales de composition cationique U/Zr*, associées à des variations de paramètres de maille importantes sont également observées.

Cette fluctuation de la composition cationique est influencée de manière significative par le processus de refroidissement et le mécanisme de solidification associé :

- (i) Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la distribution de composition cationique s'élargit de manière asymétrique.

L'impact du refroidissement sur les fluctuations de compositions cationiques présente donc un comportement antagoniste entre les coriums KA2 (sous-stœchiométrique en oxygène) et KS4 (stœchiométrique en oxygène). Les conditions de refroidissement ne sont donc pas les seules à l'origine des variations observées de fluctuations de compositions cationiques

Dans tous les cas, il existe bien un élargissement significatif de la distribution de composition cationique quelles que soient la composition du corium (KS4 et KA2) et les conditions de refroidissement (lentes, rapides et très rapides).

Pour expliquer ces évolutions de fluctuations de compositions cationiques, d'autres phénomènes, probablement couplés au refroidissement, doivent rentrer en jeu comme :

- (i) Le processus de solidification, qui dépend probablement de la composition par l'intermédiaire des propriétés thermophysiques (conductivité thermique) ;
- (ii) L'oxydation par la vapeur d'eau qui vient modifier localement le transfert de chaleur à l'interface (production d'hydrogène) et la composition du corium en l'oxydant.

### **3. Influence de la composition initiale du mélange corium sur la fluctuation de la composition cationique**

Les analyses qualitatives des diagrammes de diffraction des rayons X, collectés sur trois types de corium avec trois compositions initiales différentes (corium-KA2, KA4 et KS4), montrent qu'en fonction des compositions cationiques et anioniques initiales du corium, l'influence des trois processus de refroidissement sur la structure et la microstructure finale du corium refroidi varie considérablement. Cependant, quel que soit le processus de refroidissement et les compositions initiales du corium, nous observons de fortes fluctuations locales de composition au sein des cristaux de corium.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont montré pour la première fois l'existence dans des coriums issus d'expérience d'explosion vapeur de large fluctuation de composition cationique  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$  grâce à l'utilisation de grands instruments (Ligne MARS de SOLEIL, ESRF, ILL). A notre connaissance, ceci n'avait jamais été observé de façon quantitative dans le corium.

Les résultats obtenus permettent d'avoir une nouvelle approche plus fine dans la compréhension et la modélisation de l'Interaction Corium Eau et de l'Explosion vapeur, phénomène pouvant survenir en cas d'accidents graves.

De plus, pour les réacteurs de Fukushima Daiichi et peut-être à terme celui de Tchernobyl, la meilleure connaissance de l'état solide des coriums et les méthodologies spécifiques d'analyses post-mortem développés dans le cadre de cette thèse sont une première étape fondamentale indispensable pour répondre aux besoins futurs dans ce domaine pour le démantèlement de ces réacteurs accidentés.

Parmi les perspectives, il est envisagé d'étudier, en appliquant la même méthodologie développée dans le cadre de cette thèse, des coriums prototypes plus représentatifs des conditions accidents graves de Fukushima Daiichi, comme par exemple des coriums ayant interagi avec le béton du radier des centrales et contenant des produits de fission représentatifs de l'accident. Un enjeu futur important est de savoir si les produits de fission peuvent être présents en d'insertion ou en substitution dans la solution solide  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$  ou s'ils peuvent aller plutôt vers les composants du béton. Il s'agirait alors de déterminer leur impact sur les fluctuations cationiques observées ou même la cristallisation d' $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$  sous forme de phases différentes voire la possibilité de cristalliser dans un autre système.

## Annexes

---

Annexe 1. Distribution de taille des cristaux des coriums KS4 .....	190
---	-----

## Annexe 1. Distribution de taille des cristaux des coriums KS4

Corium KS4\_6-4

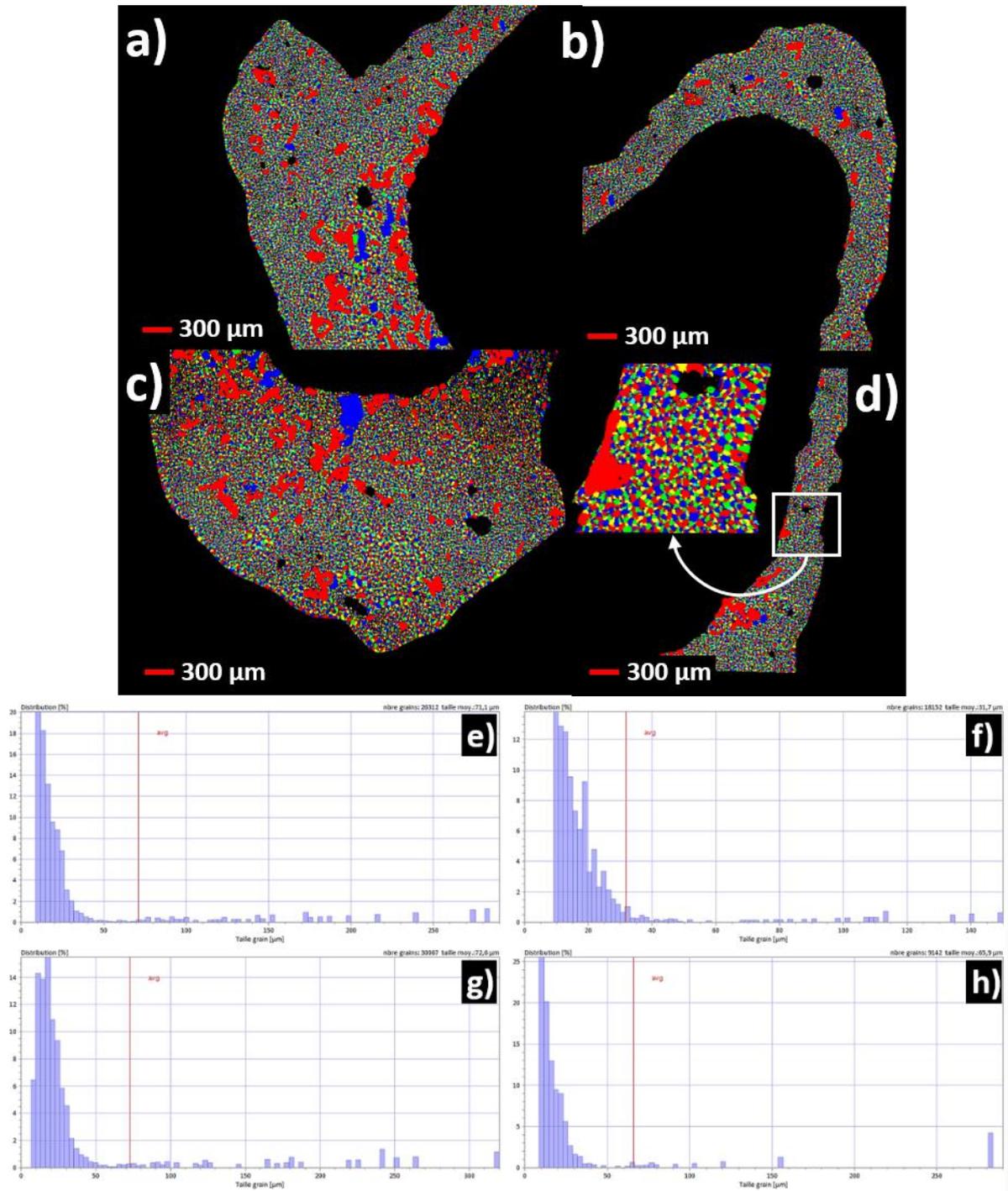


Figure 1 : a), b) et c) cartographies MEB-EBSD illustrant la variation de taille des cristaux. e), f), g) et h) distributions de taille des cristaux associées.

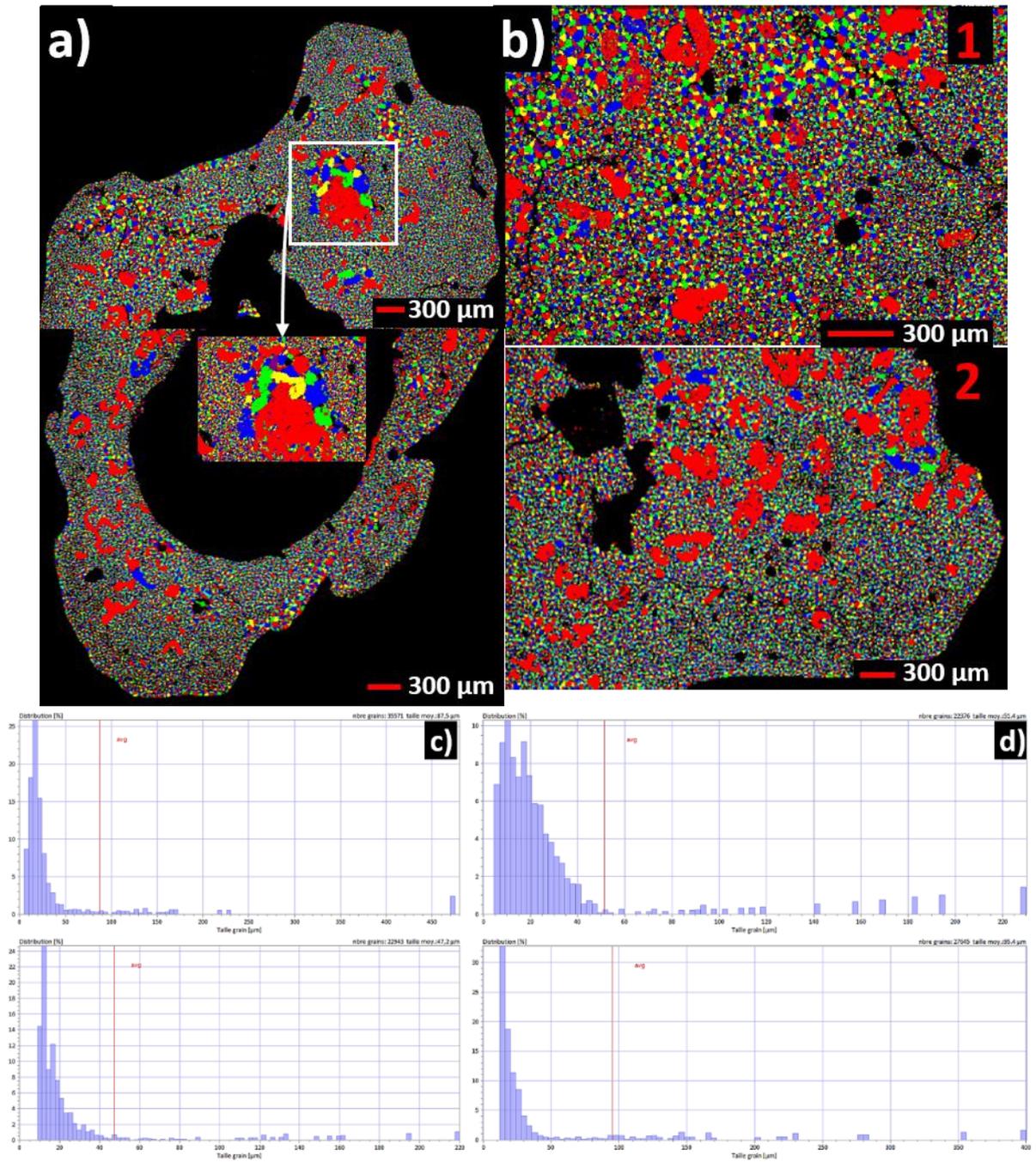


Figure 2 : a), b) cartographies MEB-EBSD illustrant la variation de taille des cristaux. c) et d) distributions de taille des cristaux associées.

Particules quasi-sphériques plus ou moins poreuses formées de cristaux équiaxes et refroidies rapidement sans explosion

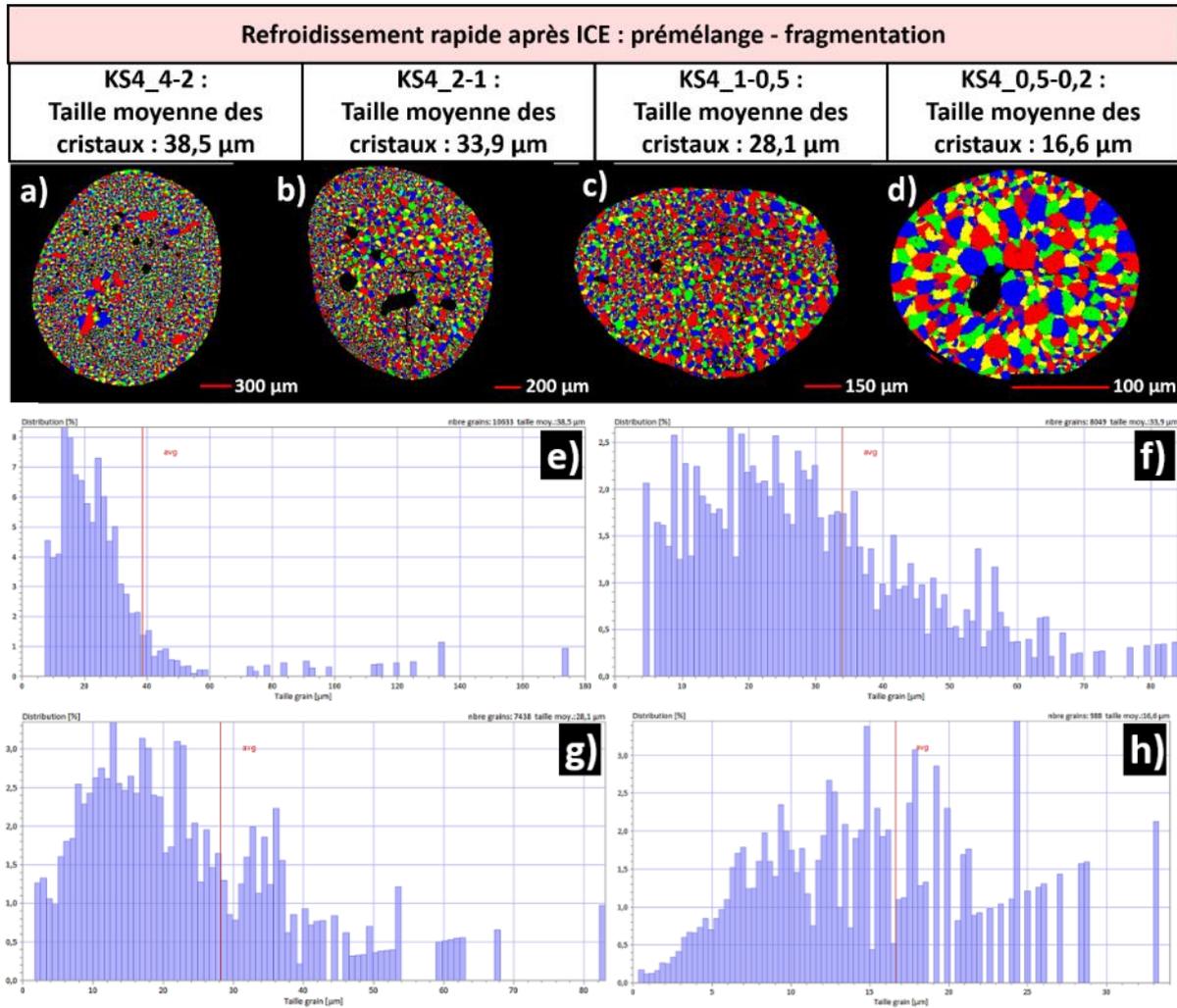


Figure 3 : a), b), c) et d) cartographies MEB-EBSD illustrant la variation de taille des cristaux. e), f), g) et h) distributions de taille des cristaux associées.

Particules quasi-sphériques plus ou moins poreuses formées de cristaux équiaxes et refroidis très rapidement avec explosion

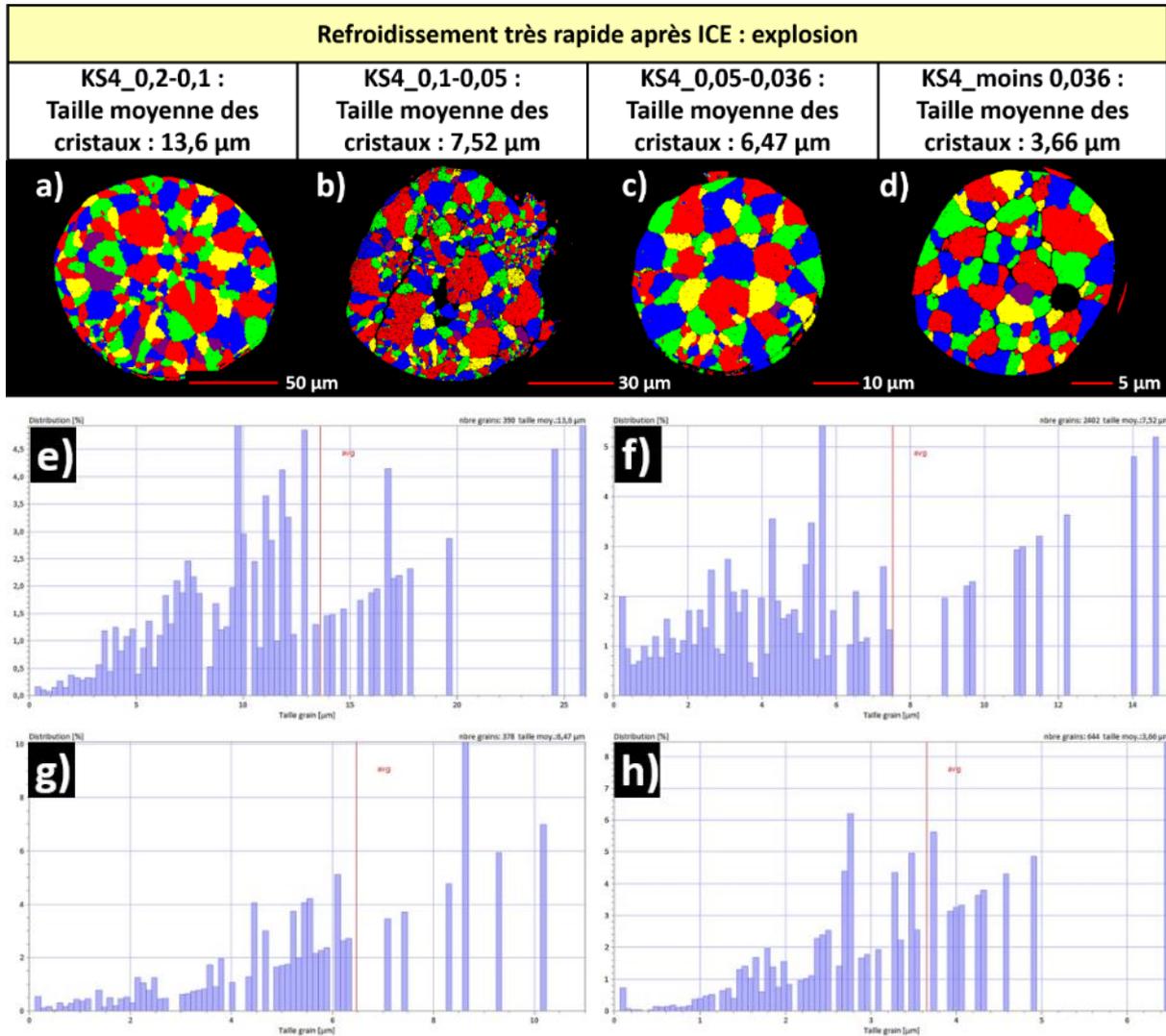


Figure 4 : a), b), c) et d) cartographies MEB-EBSD illustrant la variation de taille des cristaux. e), f), g) et h) distributions de taille des cristaux associées.

Particules quasi-sphériques creuses formées de cristaux allongés et refroidis rapidement sans explosion

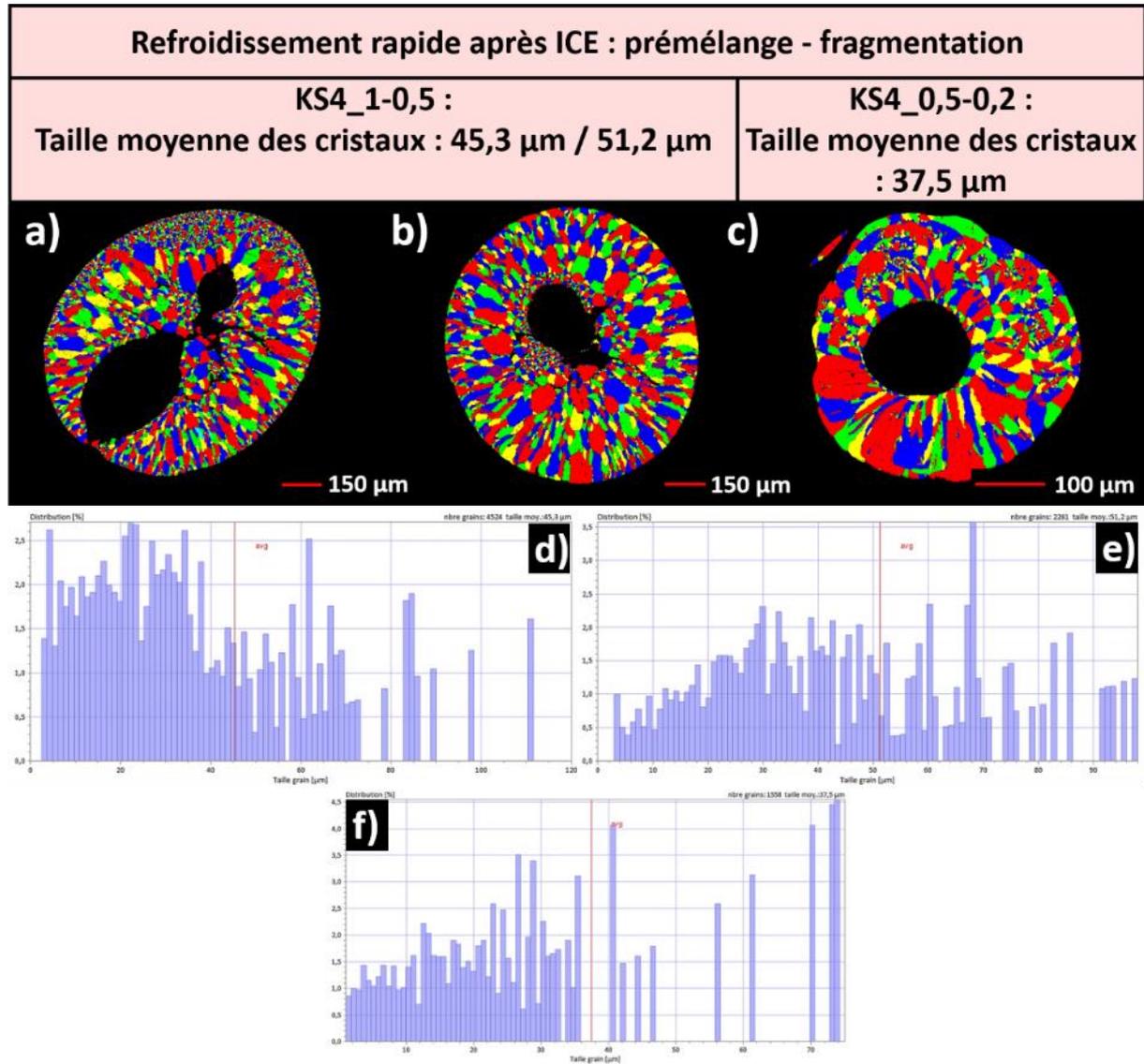


Figure 5 : a), b) et c) cartographies MEB-EBSD illustrant la variation de taille des cristaux. d), e) et f) distributions de taille des cristaux associées.

Particules quasi-sphériques creuses formées de cristaux allongés et refroidis rapidement avec explosion

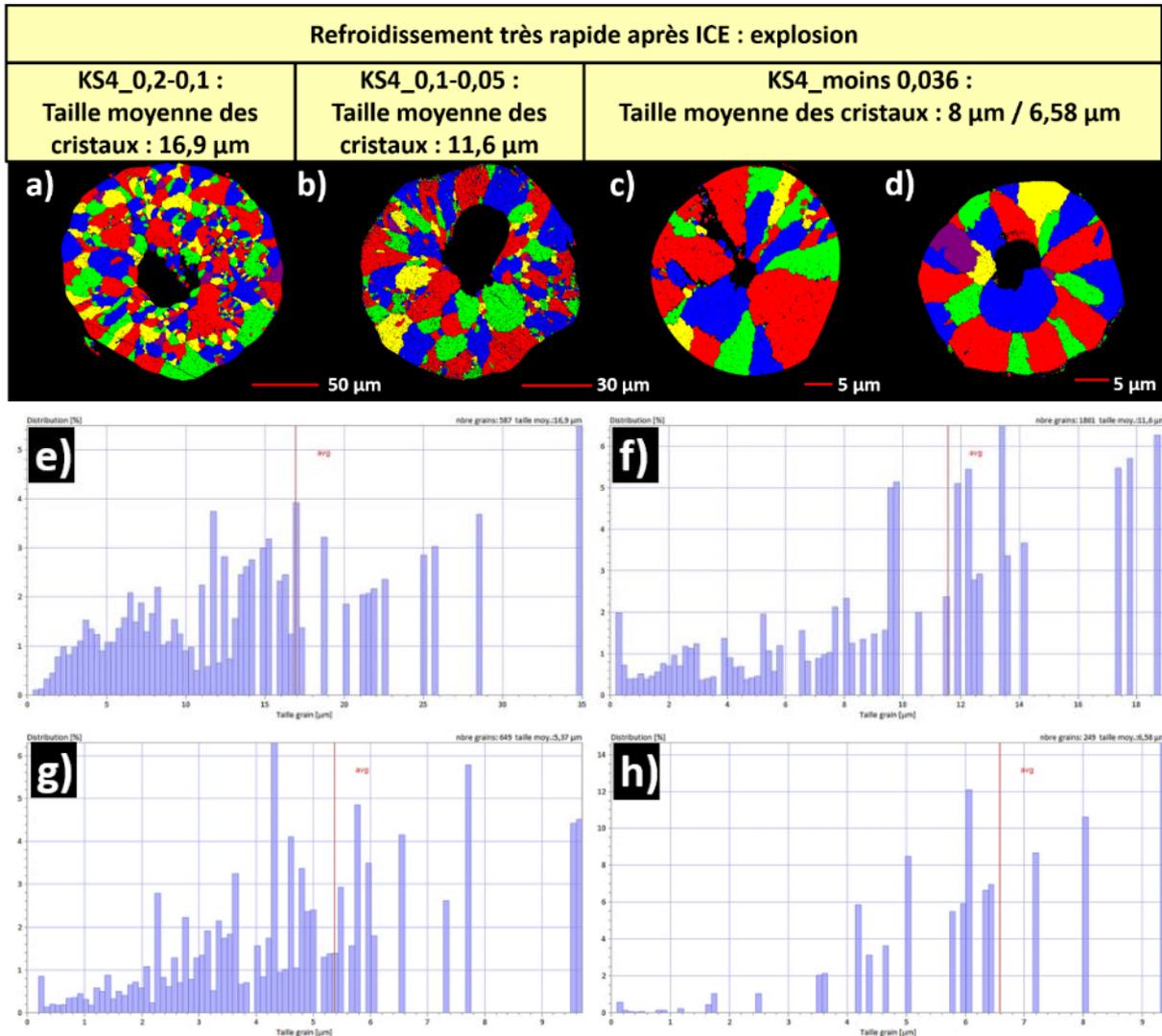


Figure 6 : a), b), c) et d) cartographies MEB-EBSD illustrant la variation de taille des cristaux. e), f), g) et h) distributions de taille des cristaux associées.

Particules de forme variable présentant une forte hétérogénéité de la taille des cristaux

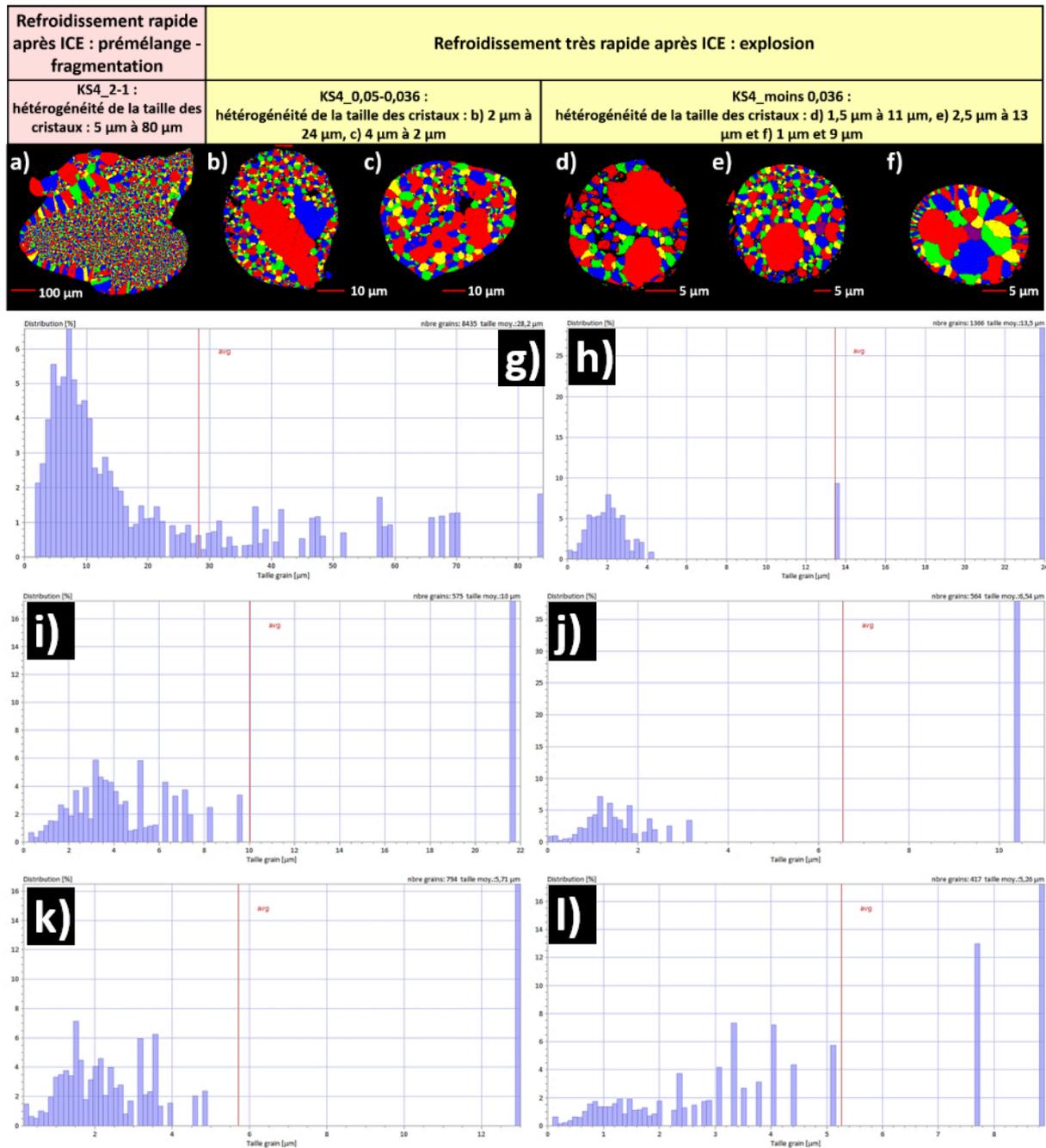


Figure 7 : a), b), c), d), e) et f) cartographies MEB-EBSD illustrant la variation de taille des cristaux. g), h), i), j), k) et l) distributions de taille des cristaux associées.

Particules anguleuses refroidies rapidement sans explosion

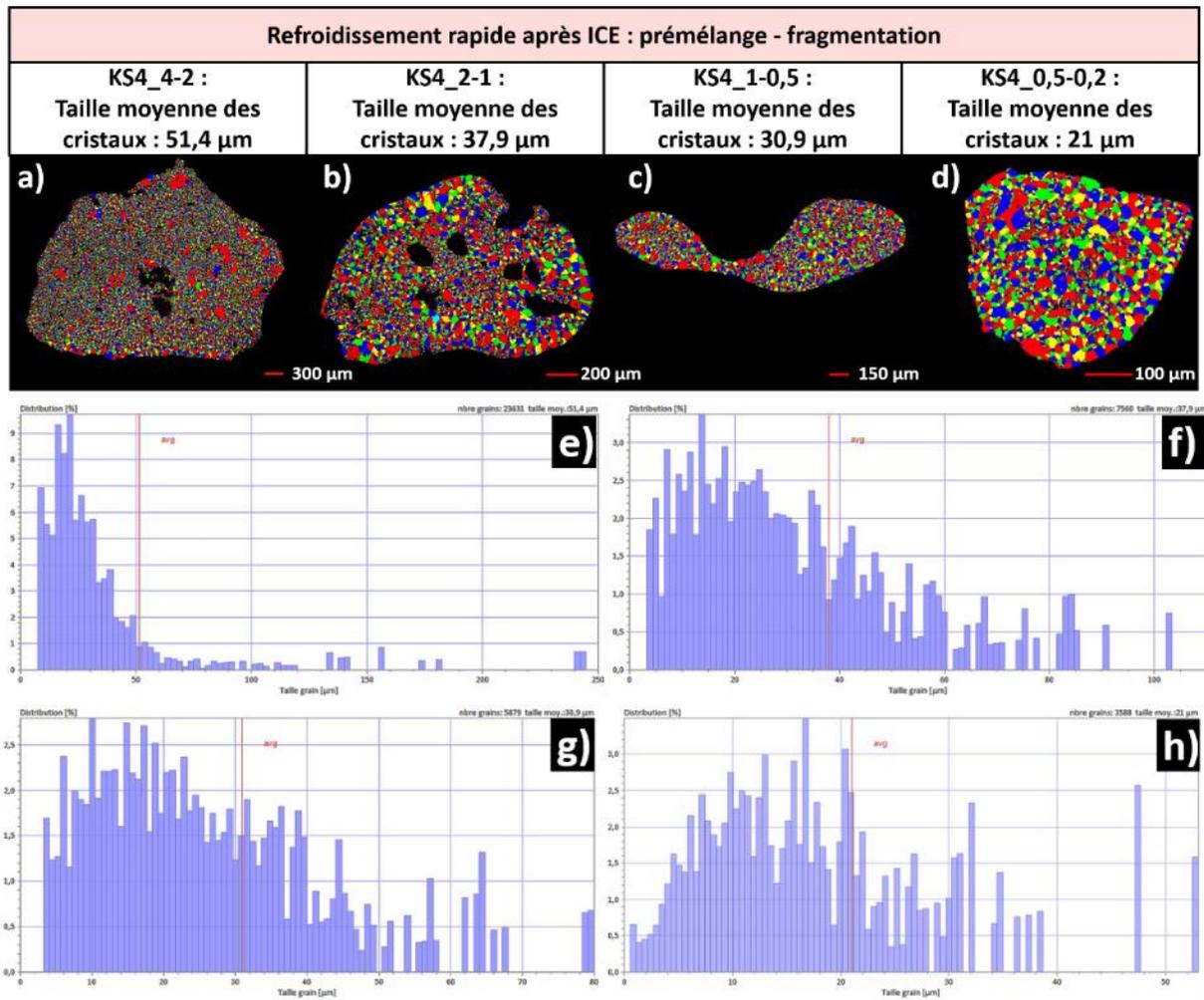


Figure 8 : a), b), c) et d) cartographies MEB-EBSD illustrant la variation de taille des cristaux. e), f), g) et h) distributions de taille des cristaux associées.

Particules anguleuses refroidies rapidement avec explosion

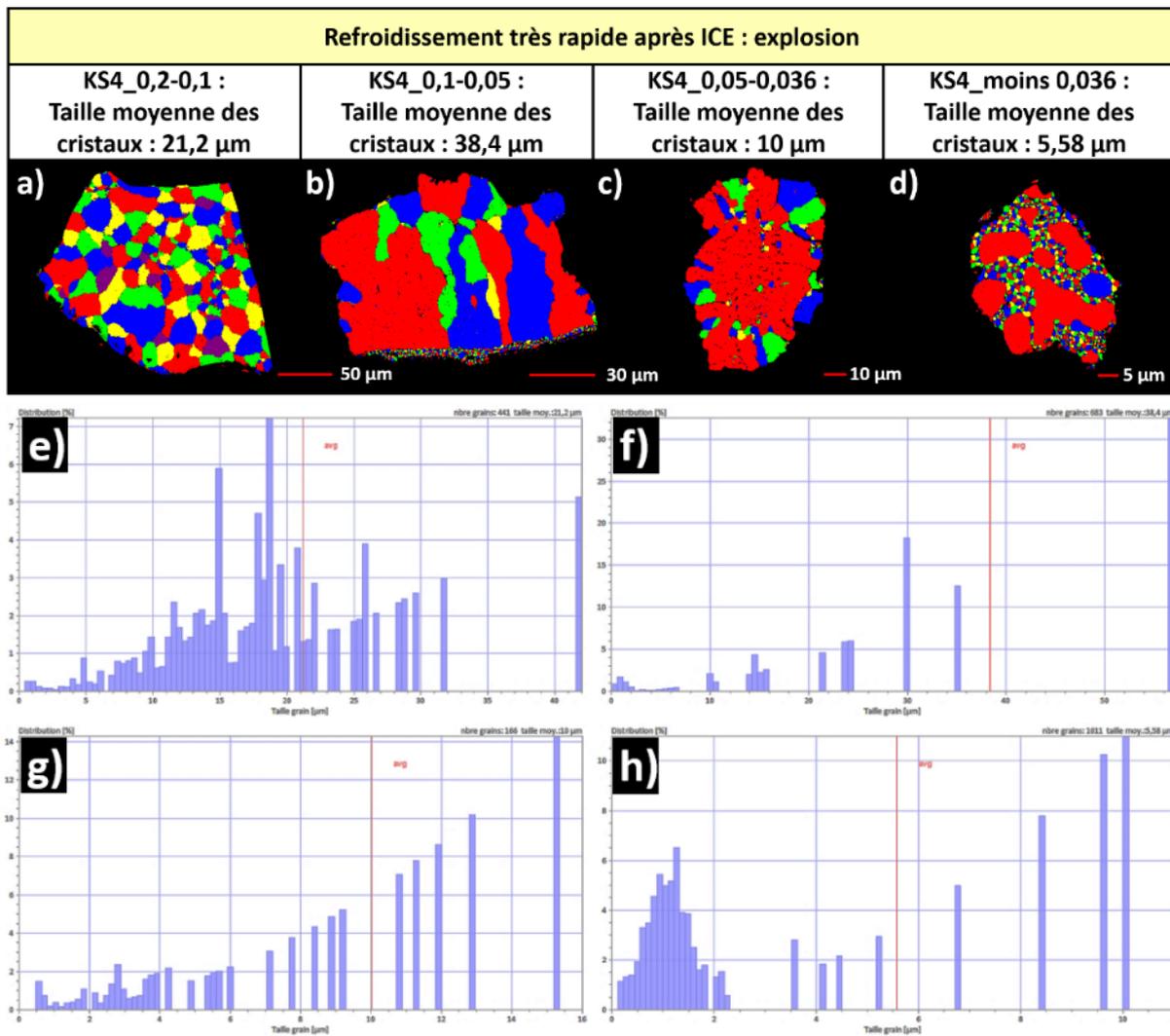


Figure 9 : a), b), c) et d) cartographies MEB-EBSD illustrant la variation de taille des cristaux. e), f), g) et h) distributions de taille des cristaux associées.

Particules allongées refroidies rapidement sans explosion

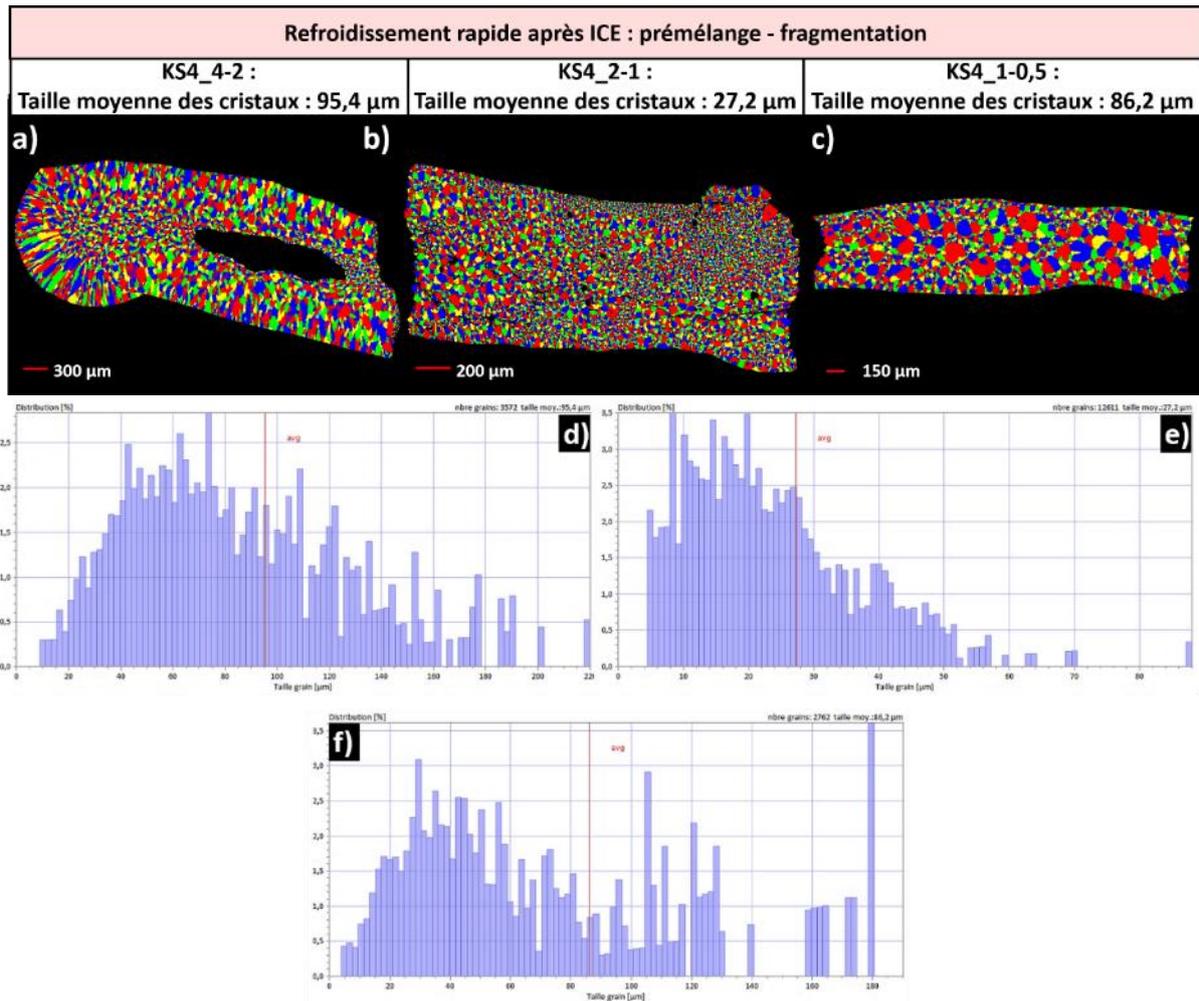


Figure 10 : a), b) et c) cartographies MEB-EBSD illustrant la variation de taille des cristaux. d), e) et f) distributions de taille des cristaux associées.

## Etude structurale et microstructurale des phases solides de corium formé en condition d'accident grave

La connaissance de l'état solide du corium prototypique issu des systèmes oxyde ternaires type U-Zr-O simulant la fusion de cœur de réacteur, est fondamentale tant du point de vue de la compréhension de la progression de l'accident grave que du démantèlement des réacteurs accidentés comme ceux de Fukushima. Il s'agit d'un matériau formé hors équilibre thermodynamique à partir de la fusion thermique du combustible nucléaire et de l'interaction avec la gaine en zircaloy à haute température ( $T > 2800\text{K}$ ) et présentant une large solution solide d'oxyde d'uranium et de zirconium qui cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . La formation des matériaux coriums et leur composition chimique sont fortement influencées par le processus de solidification et la vitesse de refroidissement. En fonction du scénario d'accident grave, différents phénomènes peuvent se produire, comme l'interaction entre le combustible et le liquide de refroidissement (ICE). La compréhension approfondie de l'influence des conditions de refroidissement et d'ICE sur la structure et la microstructure de corium prototypique solide nécessite l'utilisation de plusieurs approches expérimentales. En raison des différentes étapes d'ICE, de larges fluctuations de composition cationique sont présentes au sein des cristaux de  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$ . Grâce à des analyses multi-échelles réalisées en combinant plusieurs méthodes expérimentales utilisant des équipements de laboratoire (DRX, MEB-EBSD et microanalyse X par microsonde), et des instruments situés autour de sources de rayonnement synchrotron (SOLEIL ou l'ESRF) ou de la source de neutrons ILL, nous avons pu analyser de façon quantitative les fluctuations de la composition cationique qui sont fortement liées à la vitesse de refroidissement.

Mots-clés : corium, fluctuation de composition cationique, déformations locales, diffraction des rayons X, diffraction des neutrons

### Structural and microstructural study of the solid phases of corium formed in severe accident conditions

Knowledge of the solid state of the prototypical corium resulting from ternary oxide systems of the UZrO type simulating the melting of the reactor core, is fundamental both from the point of view of the understanding of the progression of the severe accident and the dismantling of the Fukushima reactors. It is a material formed far from thermodynamic equilibrium by the thermal fusion of the nuclear fuel and the interaction with the zircaloy cladding at high temperature ( $T > 2800\text{K}$ ). It has a large solid solution of uranium and zirconium oxide that crystallizes in a cubic structure of space group  $Fm\bar{3}m$ . Corium formation and chemical composition are strongly influenced by the solidification process and cooling rate. Depending on the severe accident scenario, different phenomena may occur, such as fuel-coolant interaction (FCI). A thorough understanding of the influence of cooling conditions and ICE on the structure and microstructure of prototypical solid coriums requires the use of several experimental approaches. FCI induces a priori the formation of non-equilibrium phase within  $U_{1-x}Zr_xO_{2\pm y}$  crystals. With the help of studies combining, at different scales, several experimental methods using laboratory equipment (XRD, SEM-EBSD and X-ray microanalysis), and instruments located around synchrotron radiation sources (SOLEIL or ESRF) or the ILL neutron source, we have been able to quantitatively analyze these fluctuations of the cationic composition which are strongly linked to the cooling rate.

Keywords : corium, cationic composition fluctuation, microstrains, X-ray diffraction, neutron diffraction

