



AIX MARSEILLE UNIVERSITÉ

ÉCOLE DOCTORALE 352 - PHYSIQUE ET SCIENCES DE LA MATIÈRE

LABORATOIRE LOIS DU COMPORTEMENT DES COMBUSTIBLES / CEA CADA-RACHE

INSTITUT MATERIAUX MICROELECTRONIQUE NANOSCIENCES DE PROVENCE

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Matière condensée et nanosciences

Tam Ngoc PHAM THI

Caractérisation et modélisation du comportement thermodynamique du combustible RNR-Na sous irradiation

Soutenue le 15/10/2014 devant le jury :

Laurent CANTREL	Expert - IRSN	Rapporteur
Jean-Marc FIORANI	Professeur - Université de Lorraine	Rapporteur
Jean Christophe DUMAS	Ingénieur de recherche - CEA	Examineur
Alexandre MAÎTRE	Professeur – Université de Limoges	Examineur
Jacques ROGEZ	D.R.CNRS - AMU/IM2NP	Co-directeur de thèse
Philippe MAUGIS	Professeur - AMU/IM2NP	Co-directeur de thèse
Pierre BENIGNI	Ingénieur de recherche - AMU/IM2NP	Invité
Vincent BOUINEAU	Ingénieur de recherche - CEA	Invité
Nathalie DUPIN	Expert - Calcul Thermodynamique	Invité

RESUME EN FRANÇAIS

« Caractérisation et modélisation du comportement thermodynamique du combustible RNR-Na sous irradiation »

Dans un contexte d'augmentation de la population mondiale, l'énergie nucléaire présente de nombreux atouts pour répondre aux demandes énergétiques croissantes. En France, l'énergie nucléaire fournit de l'ordre de 75 % de la production d'électricité. Le parc nucléaire français est composé essentiellement de réacteurs à eau pressurisée (REP), réacteurs de deuxième génération en spectre thermique. Parmi les six filières choisies par le Forum International GEN IV, la filière Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium (RNR-Na) est la seule pour laquelle l'on dispose suffisamment de retour d'expérience industrielle pour envisager son déploiement à l'horizon 2020.

Ce travail de thèse est effectué dans le cadre de la R&D sur les RNR-Na et s'intitule « Caractérisation et modélisation du comportement thermodynamique du combustible des Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium (RNR-Na) sous irradiation ».

En phase de fonctionnement, à puissance nominale typique d'un RNR-Na (de l'ordre 2 kW par cm³ de crayon combustible), la forte variation de température entre le cœur (2500K) et la périphérie (800K) de la pastille combustible oxyde s'accompagne d'une part, d'une redistribution significative des actinides U, Pu et de l'oxygène et, d'autre part, d'une migration radiale des produits de fission (PF), notamment Cs, I, Te, Mo, vers la périphérie de la pastille. Au-dessus d'un taux de combustion seuil ≥ 7 at %, les produits de fission volatils Cs, I, et Te ou métalliques (Mo) sont partiellement relâchés hors du combustible et finissent par constituer une couche de composés de PF qui remplit progressivement le jeu existant entre la périphérie de la pastille et la surface interne de la gaine en acier inoxydable. Nous appelons cette couche JOG pour Joint Oxyde-Gaine.

Mon sujet de thèse est axé sur l'étude thermodynamique du système (Cs, I, Te, Mo, O) + (U, Pu) ainsi que sur l'étude de la diffusion de ces produits de fission à travers le combustible vers le jeu combustible-gaine pour former le JOG.

L'étude thermodynamique constitue la première étape de mon travail. Sur la base d'une analyse critique des données expérimentales issues de la littérature, les systèmes Cs-Te, Cs-I, Cs-Mo-O ont été modélisés par la méthode CALPHAD. L'optimisation thermodynamique a été effectuée à l'aide du module PARROT du logiciel Thermo-Calc. En parallèle, une étude expérimentale a été entreprise pour valider la modélisation CALPHAD du système binaire Cs-Te. Une méthode de fabrication des composés de ce système a été mise au point.

Dans une deuxième étape, les données thermodynamiques résultant de la modélisation CALPHAD ont été introduites dans la base de données du code de calcul thermodynamique ANGE (code interne au CEA dérivé du logiciel SOLGASMIX) dont la finalité est le calcul de la composition chimique du combustible irradié. Ces nouvelles données ont permis d'améliorer significativement la description thermodynamique du combustible, notamment en ce qui concerne la description des phases liquides, et donc la prédiction des phases présentes à haute température (1200K-2000K) et l'estimation des températures de fusion des principales espèces chimiques présentes dans le JOG.

Dans une troisième étape, le code de calcul thermodynamique ANGE (Advanced Numeric Gibbs Energy minimiser) a été couplé avec le code de simulation du comportement thermomécanique du combustible des RNR-Na GERMINAL V2. Ce couplage fournit au code ANGE la composition chimique et la température en chaque point du combustible. En retour, le code ANGE calcule les équilibres de phases en chaque point. Sur cette base, un modèle de relâchement des produits de fission a été introduit et permet d'évaluer la quantité de PF dans le jeu combustible-gaine. La nature, les quantités, et les compositions des phases présentes dans le jeu combustible-gaine peuvent alors être déterminées.

Mots clés : Réacteur Nucléaire, RNR-Na, combustible oxyde mixte (U,Pu)O₂, JOG, relâchement des produits de fission volatils, méthode CALPHAD, modélisation thermodynamique, bases de données thermodynamiques, logiciel ANGE, code GERMINAL.

« Characterization and modelling of the thermodynamic behavior of SFR fuel under irradiation »

In the current context of world population increase, nuclear power has been used to satisfy the needs in energy. In France, nuclear energy supplies nearly 75% of the electricity production. The French nuclear park is mainly composed by the pressurized water reactors (PWR), GEN II reactors. Among the six types of future reactors selected by the International Forum GEN IV, the sodium cooled fast reactor (SFR) is the only one for which industrial feedback is sufficient to consider its deployment in horizon 2020.

This thesis entitled “Characterization and modelling of thermodynamic behavior of SFR fuel under irradiation” is conducted within the framework of GEN IV R&D.

In the nominal operating conditions of a SFR, the linear power is around 2 kW/cm³ and the temperature varies from 2500K down to 800K between the center and the periphery of the oxide fuel pellets. These conditions lead on one hand, to the significant redistribution of the uranium, plutonium and of oxygen, and, on the other hand, to the radial migration of fission products (FP) like Cs, I, Te, Mo towards the periphery of the pellet. For a burn-up higher than 7 at%, the volatile FP like Cs, I and Te or metallic (Mo) are partially released from the fuel pellet in order to form a layer of compounds between the outer surface of the fuel and the inner surface of the stainless cladding. This layer is called the JOG, french acronym for Joint-Oxyde-Gaine.

My subject is focused on two topics: the thermodynamic study of the (Cs-I-Te-Mo-O) system and the migration of those FP towards the gap to form the JOG.

The thermodynamic study was the first step of my work. On the basis of critical literature survey, the following systems have been optimized by the CALPHAD method: Cs-Te, Cs-I and Cs-Mo-O. The thermodynamic modelling of these systems is performed with the PARROT module of the Thermo-Calc software. In parallel, an experimental study is undertaken in order to validate our CALPHAD modelling of the Cs-Te system. A methodology of elaboration of the binary solid compounds of this system has been developed.

In a second step, the thermodynamic data coming from the CALPHAD modelling have been introduced into the database that we use with the thermochemical computation code ANGE (CEA code derived from the SOLGASMIX software) in order to calculate the chemical composition of the irradiated fuel versus burn-up and temperature. The new data have contributed to significantly improve the thermodynamic description of the fuel, especially in terms of the liquid phase prediction, resulting in a better evaluation of all phases at high temperature (1200K-2000K) and in the estimation of the melting point of major species present in the JOG.

In a third and last step, the thermochemical computation code ANGE (Advanced Numeric Gibbs Energy minimizer) has been coupled with the fuel performance code GERMINAL V2, which simulates the thermo-mechanical behavior of SFR fuel. In this coupling, the chemical composition and the temperature calculated by GERMINAL V2 at each point in the fuel are used as inputs of the ANGE code. In return, the ANGE code calculates the phase equilibria at each point. On this basis, a FP release model has been implemented. It has allowed reevaluating the FP quantity in the gap. We can then determine the nature, the composition and the quantity of the phases in the JOG.

Keywords: *Nuclear Reactor, SFR, mixed oxide fuel (U,Pu)O₂, JOG, volatile fission products release, thermodynamic modelling, thermodynamic databases, CALPHAD method, ANGE code, GERMINAL code.*

Cette thèse a été réalisée pendant la période 2010-2014, dans le cadre du Projet CINNA 01-09

Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles (LLCC)

Département d'Etudes des Combustibles (DEC)

Direction de l'Energie Nucléaire (DEN)

Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA)

CEA-Cadarache

Bâtiment 352

13108, Saint Paul lez Durance.

France

en collaboration avec l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, Université d'Aix Marseille.

Equipe Matériaux pour l'Energie Nucléaire

IM2NP, CNRS UMR 7334

Faculté des Sciences et Techniques

Case 142, Avenue Escadrille Normandie Niemen

13397 Marseille Cedex 20

France

INTRODUCTION GENERALE

Dans un contexte d'augmentation de la population mondiale, l'énergie nucléaire présente de nombreux atouts pour répondre aux demandes énergétiques croissantes. En France, l'énergie nucléaire fournit de l'ordre de 75 % de la production d'électricité. Le parc nucléaire français est composé essentiellement de réacteurs à eau pressurisée (REP), réacteurs de deuxième génération en spectre thermique. Avec des objectifs de réacteurs plus sûrs et plus performants, en termes d'utilisation de la ressource, et suivant les recommandations du Forum International GEN IV, la France a choisi de développer un démonstrateur de la filière Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium (RNR-Na). Cette filière est la seule pour laquelle on dispose de suffisamment de retour d'expérience industrielle pour envisager son déploiement à l'horizon 2020. Ce développement a été confié au CEA.

En phase de fonctionnement, à puissance nominale typique d'un RNR-Na (de l'ordre 2 kW/cm³), il existe une forte variation de température entre le cœur (2500K) et la périphérie (800K) de la pastille combustible oxyde (cf. Chapitre 1, §2). Les combustibles d'oxydes d'uranium et de plutonium irradiés dans le réacteur font l'objet de nombreux processus chimiques complexes. D'une part, l'évolution de la microstructure s'accompagne d'une redistribution significative des espèces actinides à base d'uranium et de plutonium (U et Pu) et de l'oxygène. D'autre part, sous l'effet de gradients de température très élevés, les produits de fission¹ (notamment Cs, I, Te, Mo) migrent radialement vers les zones froides du combustible nucléaire.

Au-dessus d'un taux de combustion² seuil (≥ 7 at%), les produits de fission volatils (par ex. césium, iode, tellure) et métalliques (par ex. molybdène) sont partiellement relâchés hors du combustible et finissent par former une couche de composés élaborés à partir des PF entre la périphérie de la pastille³ et l'intérieur de la gaine⁴ en acier inoxydable. La couche que nous appelons JOG pour Joint Oxyde-Gaine.

Les études thermodynamiques sont particulièrement motivées par la nécessité de prédire la nature, la composition et la proportion des phases qui coexistent au sein des matériaux, notamment ceux constituant le combustible nucléaire, en fonction des conditions de pression et de température. En particulier dans le domaine des hautes températures, pour lesquelles les cinétiques des transformations de phases sont thermiquement activées et l'équilibre plus facilement atteint, les calculs et les simulations thermodynamiques permettent de prévoir le

¹ Nucléides générés soit directement par la fission nucléaire, soit indirectement par décroissance radioactive des fragments de fission. Ils sont gazeux (gaz de fission) ou solides (volatils ou non).

² Le taux de combustion est la fraction d'atomes lourds ayant subi la fission. Il s'exprime en atomes fissionnés pour cent atomes présents initialement (at%). Il caractérise l'épuisement du potentiel énergétique d'un combustible. Nous avons l'équivalence en énergie : 1 at% = 8500 MWj/t (U,Pu)O₂

³ Élément combustible en céramique de forme cylindrique et dont l'empilement dans le tube de gainage constitue la colonne fissile (crayon ou aiguille) d'un réacteur. Obtenu dans la plupart des réacteurs actuels par compactage d'une poudre d'oxyde d'uranium (UOX) ou d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium (U,Pu)O₂.

⁴ Enveloppe étanche entourant la matière combustible, destinée à confiner les matières radioactives. En terme de sûreté, il s'agit de la première barrière de confinement. Il faut assurer sa tenue mécanique tout au long de l'irradiation dans le cœur du réacteur

comportement du combustible dans les conditions de fonctionnement nominales et incidentelles des RNR-Na.

Ce travail de thèse est effectué dans le cadre de la R&D sur les réacteurs de 4^{ème} génération et s'intitule « Caractérisation et modélisation du comportement thermodynamique du combustible des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) sous irradiation ». Il est axé sur deux points centraux :

- la thermochimie dans le JOG donc le système constitué des cinq éléments Cs, I, Te, Mo, O.
- le mécanisme de migration de ces PF vers le jeu pastille-gaine pour former le JOG.

La démarche que nous avons suivie se décompose en cinq parties :

1. Premier chapitre : Introduction du contexte des réacteurs RNR-Na et description mécanique et physico-chimique détaillée du comportement de leur combustible sous irradiation. L'objectif de ce chapitre est de donner une vision globale sur le comportement du combustible en réacteur.
2. Deuxième chapitre : Étude bibliographique sur les produits de fission (PF) et sur le Joint-Oxyde-Gaine (JOG), afin de mieux comprendre les problématiques industrielles associées. L'objectif du chapitre est de donner un état de l'art sur la formation et la modélisation du JOG.
3. Troisième chapitre : Présentation de la modélisation thermodynamique selon la méthode CALPHAD. La description des principaux systèmes à base de césium tels le Cs-Te, Cs-I et Cs-Mo-O y sera détaillée. Cette base de données servira à améliorer la description globale du combustible irradié pour lequel nous utilisons le code de calcul thermodynamique ANGE⁵, qui est détaillé dans le cinquième chapitre.
4. Quatrième chapitre : Présentation des travaux expérimentaux sur un des trois systèmes modélisés, le système Cs-Te, système clé dans le processus de formation du JOG. Nous décrivons dans ce chapitre le travail de conception des étapes de fabrication et les caractérisations associées sur le composé binaire Cs₂Te.
5. Cinquième chapitre : Incorporation des données obtenues dans le code ANGE. Ce chapitre conduira à la réalisation d'un couplage entre les codes ANGE et GERMINAL⁶ pour le calcul de la migration des PF volatils et du molybdène (PF métallique). Une comparaison des résultats de calculs avec les données expérimentales sera effectuée afin de valider les résultats. L'objectif de ce chapitre est de présenter un premier modèle de relâchement des produits de fission adopté dans GERMINAL/ANGE. La comparaison avec les résultats obtenus par analyse microsonde sur des échantillons de combustible d'une aiguille irradiée dans Phénix, permettra d'identifier les paramètres à améliorer dans GERMINAL.

⁵ SAGE (qui signifie Solgasmix Advanced Gibbs Energy) est une version informatique modifiable ayant comme origine SOLGASMIX. Dans la plateforme logicielle PLEIADES, ce code s'appelle ANGE.

⁶ GERMINAL est un code de calcul développé par le DEC (Département d'Études des Combustibles) du CEA dans le cadre de l'étude du comportement thermo-mécanique du combustible oxyde mixte (U,Pu)O₂ des réacteurs à neutrons rapides (RNR) en conditions de fonctionnement nominales et incidentelles.

GLOSSAIRE

Organisme

CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
IM2NP	Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence

Le domaine nucléaire

bcf	Bas de Colonne Fissile
EBR II	European Breeder Reactor II
EPI	Examen Post Irradiatoires
F	Taux de fission [nbre.m ³ .s ⁻¹]

GERMINAL

GF	Gaz de fission
JOG	Joint-Oxyde-Gaine
MWe	Méga-Watt électriques
MWj/t	Méga Watts par jour produits par tonne de (U,Pu)O ₂ initiale (1 MWj = 8.64 × 10 ⁺¹⁰ Joules)
O/M	Rapport atomique Oxygène sur Métal (O/(U+Pu))
P _{lin}	Puissance linéique locale [W/cm]

PLEIADES

PF	Produit de fission
PFM	Plan de flux max
REP	Réacteur à Eau sous Pression.
RNR	Réacteur à neutrons rapides
RNR-Na	Réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium
ε	Gonflement du combustible
τ	Taux de combustion moyen [at%]

Thermodynamique

ANGE	AdVanced Gibbs Energy minimiser
C _p	Capacité calorifique à pression constante

CALPHAD	Calculation of Phase Diagram
G	Énergie libre de Gibbs [kJ/mol ou J/mol]
H	Enthalpie [kJ/mol ou J/mol]
H ^{SER}	Enthalpie libre molaire de l'élément pur à 298K et 1 bar
IDMX	Ideal mixing solution
L _k	Terme d'interaction à l'ordre k
RKMP	Redlich-Kister-Muggianu Polynomial
s, l, g	Solide ou Liquide ou Gaz
S	Entropie [J/mol.K]
SGTE	Pure Elements Database
SER	Standard Element Reference
SSUB	SGTE Pure Substance database
x	L'écart à la stœchiométrie
x _i	Fraction molaire d'un constituant i
y	Fraction de site d'un constituant
α/β	Transition structurale solide/solide
ΔG ^{ex} _{mix}	Energie de Gibbs d'excès [kJ/mol]
Δ _{sub} H	Enthalpie de sublimation [kJ/mol]
ΔH	Variation d'enthalpie [kJ/mol ou J/mol]
ΔH _f	Enthalpie standard de formation [kJ/mol ou J/mol]
ΔH _{soln}	Enthalpie de dissolution [kJ/mol ou J/mol]
ΔH _{tr}	Enthalpie de transition [kJ/mol ou J/mol]
ΔU	Variation d'énergie interne [J/mol]
μ _i	Potentiel chimique molaire [J/mol]

Techniques expérimentales

ATD	Analyse thermique différentielle
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DRX	Diffraction de Rayon X

EDX	Analyse dispersive en énergie
IR	Infrarouge
MEB	Microscopie Electronique à Balayage (ou SEM pour Scanning Electron Microscopy)

Variables physiques

%at	Pourcentage atomique
C_v	Concentration de lacune
C_{xe}	Concentration en xénon [mol/m ³]
D	Coefficient de diffusion [m ² /s]
eV	Électron-Volt (1 eV = $1.60217657 \times 10^{-19}$ joules)
J	Flux de gaz de fission
J_v	Fréquence du saut
MeV	Méga-électron-Volt ($1.60217657 \times 10^{-13}$ joules)
n	Nombre de mole [mole]
P	Pression [Pa ou bar ou atm]
ppb	Particule par billion
ppm	Particule par million
Q	Chaleur caractéristique du transport [J/mol]
r	Rayon du combustible [m ou μm]
R	Constante des gaz parfaits ($R=1,98584 \text{ cal/mol.K}=8,314 \text{ J/mol.K}$)
s	Distance de saut [m]
T	Température [K]
t	Temps
V	Volume [m ³ ou cm ³]

REMERCIEMENTS

Cette thèse est dédiée à ma mère, Thu Lan Pham.

Dieu merci, c'est fini !

Ce travail de thèse a été mené au Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives, sur le site de Cadarache, dans le Laboratoire du Comportement du Combustible (LLCC). Je remercie **Virginie BASINI**, ancienne chef du LLCC et son successeur **Gérald JOMARD** ainsi que toute l'équipe du LLCC qui m'ont réservé un chaleureux accueil. Je remercie également **Emmanuel TOURON**, ancien chef du service SESC, et **Carole VALOT** pour leur soutien et leur suivi au cours ces dernières années. Je tiens à exprimer ma reconnaissance également envers toute l'équipe de l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP) et mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse **Philippe MAUGIS** et mon co-directeur de thèse **Jacques ROGEZ** pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de ce travail.

J'aimerais exprimer ensuite tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury, en particulier **Jean-Marc FIORANI** et **Laurent CANTREL** d'avoir accepté la lourde tâche de rapporteur.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à certaines personnes qui m'ont consacré non seulement beaucoup de temps mais qui ont également aidé à valoriser mes travaux. Ma première pensée va à **Jean-Christophe DUMAS** (LLCC) et **Vincent BOUINEAU** (LSC), qui ont encadré mon travail durant toute ma thèse au sein du CEA. Je vous remercie pour vos accompagnements, votre disponibilité et vos conseils à travers tous les difficultés inhérentes au travail de simulation numérique. J'aimerais ensuite remercier **Pierre BENIGNI** et **Jacques ROGEZ**, qui m'ont guidé à chaque étape de mes travaux expérimentaux avec beaucoup de patience. Au-delà de leurs contributions aux résultats expérimentaux, ils m'ont beaucoup appris sur la rigueur nécessaire aux travaux expérimentaux ainsi que dans les analyses critiques de la littérature. Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers **Christine GUENEAU** et **Nathalie DUPIN** avec qui j'ai eu la chance de travailler. Je vous remercie pour le chaleureux accueil à Saclay et pour le temps que vous m'aviez consacré durant le travail fastidieux de l'optimisation CALPHAD.

Je veux remercier **Carine PERRIN-PELLEGRINO** (IM2NP) et **Myriam DUMONT** (IM2NP) pour leur disponibilité et leur aide lors de la caractérisation structurale (DRX et MEB) de mes échantillons. Je remercie également **Jérôme LAMONTAGNE** (LECA-STAR) pour les résultats microsondes de NESTOR 3 et **Michel PELLETIER** (LSC) pour le résultat du bilan isotopique de NESTOR 3.

Ce travail de thèse m'a permis de rencontrer bien d'autres personnes que j'estime sincèrement. Je voudrais citer en particulier : **Emerson Vathonne**, **Gaëlle Raveu**, **Julia Wiktor**, **Darío Pieck**, **Axel Richard**, **Richard Skorek**, **Elizabetta Pizzi**, **Shi Lei**, **Arno de Prioux**,

Julie Fouet, Lise Hégron, Aziza Charat, Gianina Dottavio, Bertrand Baurens, Ernesto Geiger, Tobias Zweifel, Alexandre Decreton, etc... Que tous soient remerciés pour les bons moments passés, pour nos échanges, les corrections de français, leur soutien moral et notre amitié.

J'adresse en outre mes remerciements à mes amies **Van Dang, Lan Tu Vien, Thu Binh Dinh** et **Thao Hoang** pour leur sympathique compagnie à Aix. Je veux remercier aussi **Betty** et **Romain** pour nos bons moments à la maison.

Je pense également à ma meilleure amie **Mathilde Bouillet** et sa famille qui m'ont supporté durant tous ces années. J'ai aussi envie de remercier **Thu Nga Dang** et **Pierrick Bon** pour leur gentillesse et leur rapidité dans la correction de français.

Enfin, je termine par les remerciements qui me tiennent le plus à cœur et ceux-ci sont destinés à ma famille. Un énorme merci à mes parents et mes deux frères, **Son Hai PHAM** et **Nhat Minh PHAM**, pour leur aide et leur soutien sans faille dans tous les moments importants de ma vie.

Tam Ngoc

RESUME EN FRANÇAIS	3
ENGLISH ABSTRACT	5
INTRODUCTION GENERALE	7
GLOSSAIRE.....	9
REMERCIEMENTS.....	12
SOMMAIRE GENERAL.....	14
CHAPITRE 1. INTRODUCTION.....	17
1. Contexte.....	17
2. Description des réacteurs rapides au sodium.....	18
3. Évolution de la microstructure du combustible.....	21
CHAPITRE 2. PRESENTATION DU SUJET DE THESE.....	25
1. Les produits de fission.....	26
1.1. <i>Les gaz de fission et produits de fission volatils</i>	26
1.2. <i>Les produits de fission formant des précipités métalliques</i>	27
1.3. <i>Les produits en solution solide</i>	28
1.4. <i>Les produits de fission formant des précipités oxydes</i>	28
2. L'étude du JOG.....	29
2.1. <i>Changement de la microstructure du combustible à fort taux de combustion</i>	30
2.2. <i>État thermodynamique attendu des PF dans le JOG</i>	30
2.3. <i>Modélisation du JOG dans GERMINAL V1.4</i>	32
2.4. <i>Comparaison de la modélisation de la diffusion du Xe et du Cs avec d'autres codes</i>	34
CHAPITRE 3. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE.....	39
1. La méthode CALPHAD.....	39
<i>Le module d'optimisation PARROT</i>	40
1. Description CALPHAD sur les systèmes binaires Cs-Te, Cs-I et ternaire Cs-Mo-O.....	42
1.1. <i>Étude bibliographique</i>	42

1.2.	<i>Modèles thermodynamiques</i>	64
1.3.	<i>Procédure d'optimisation</i>	70
1.4.	<i>Résultats</i>	70
3.	Conclusion.....	83
CHAPITRE 4. ÉTUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME CS-TE.....		85
1.	Contraintes expérimentales.....	86
2.	Étude bibliographique.....	88
3.	Méthode d'élaboration.....	91
3.1.	<i>Préparation du tellure</i>	91
3.2. ...	<i>Scellement de l'ampoule contenant le césium et le tellure</i>	93
3.3. ..	<i>Traitement thermique de l'ampoule</i>	102
3.4. ..	<i>Caractérisation du produit obtenu par DRX</i>	105
4.	Premiers résultats et optimisation du protocole de synthèse.....	107
5.	Perspectives pour les prochaines élaborations.....	111
6.	Les mesures calorimétriques.....	112
6.1.	<i>Principe des mesures</i>	112
6.2.	<i>Description du calorimètre</i>	113
6.3.	<i>Déroulement d'une mesure</i>	115
6.4.	<i>Traitement des données</i>	115
6.5.	<i>Mise au point du protocole</i>	116
7.	Conclusion.....	118
CHAPITRE 5. ÉTUDE DE LA FORME CHIMIQUE DES PRODUITS DE FISSION DANS LE COMBUSTIBLE IRRADIE		
.....		119
1.	Modélisation thermochimique initialement adoptée dans ANGE et GERMINAL.....	119
1.1.	<i>Présentation du code ANGE et GERMINAL</i>	119
1.2. ...	<i>Couplage ANGE/GERMINAL</i>	122
2.	Amélioration modèle thermodynamique dans ANGE.....	125
2.1. ...	<i>Description des différentes bases de données considérées</i>	125
2.2. ...	<i>Amélioration concernant les systèmes Cs-Te et Cs-I</i>	128
2.3. ...	<i>L'impact sur la répartition des PFs volatils</i>	130

3. Application du modèle de relâchement dans le calcul du JOG. Application à l'irradiation expérimentale Nestor 3.....	139
3.1. <i>Quantité relâchée des principaux PFs volatils</i>	139
3.2. <i>Calcul de la composition chimique du JOG</i>	142
3.3. <i>Estimation du volume du JOG</i>	145
4. Conclusion.....	146
CONCLUSION GENERALE	146
REFERENCES GENERALES	148
ANNEXE 1	157
ANNEXE 2	159
ANNEXE 3	163
ANNEXE 4	166
Résultats de la recherche d'un fournisseur commercial de Cs ₂ Te.....	166
Caractérisation du produit Cs ₂ Te fourni par Tayherchem.....	167
ANNEXE 5	171

Chapitre 1. Introduction

Ce chapitre présente l'état des connaissances sur le comportement du combustible oxyde mixte d'uranium et de plutonium au cours de son irradiation dans les réacteurs à neutrons rapides :

- *contexte de développement et caractéristiques des réacteurs à neutrons rapides au sodium,*
- *caractéristiques et propriétés du combustible mixte : phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans la pastille combustible au cours de l'irradiation (évolution microstructurale de la pastille, relâchement des gaz de fission et des produits de fission volatils...).*

1. Contexte

Dans un contexte d'augmentation de la population mondiale, l'énergie nucléaire présente de nombreux atouts pour répondre aux demandes énergétiques croissantes. Aujourd'hui, les 437 réacteurs nucléaires en fonctionnement dans 32 pays du monde produisent 16 % de l'électricité mondiale. Les pays qui possèdent le plus de réacteurs dans le monde sont les États-Unis (104), la France (58), le Japon (50) et la Russie (33) (IAEA 2013). En France, l'énergie nucléaire fournit plus de 75 % de la production d'électricité. Le parc nucléaire français est composé essentiellement de réacteurs à eau pressurisée (REP), réacteurs de deuxième génération en spectre thermique⁷.

Contrairement à la filière REP, la filière à neutrons rapides n'est actuellement représentée que par un petit nombre de réacteurs expérimentaux. Cependant, ces réacteurs disposent

⁷ Dans un réacteur thermique, les neutrons issus des réactions de fission avec une forte énergie cinétique, peuvent atteindre un niveau d'énergie cinétique équivalent à celui de l'agitation thermique du milieu environnant après quelques dizaines de chocs élastiques avec les noyaux légers du modérateur, c'est la raison pour laquelle on appelle les neutrons ralentis des "neutrons thermiques".

d'avantages certains par rapport aux réacteurs actuellement en exploitation et font partie des réacteurs envisagés pour la quatrième génération. Ils préservent les ressources en uranium sur plusieurs milliers d'années tandis que les réserves de combustible dans les REP sont limitées à l'échelle du siècle de consommation. En ce qui concerne le recyclage des déchets⁸, les réacteurs à neutrons rapides sont ceux parmi lesquels les progrès les plus significatifs ont été faits. Les actinides mineurs (Np, Am et Cm) pourraient y être recyclés en étant réintégrés à l'inventaire fissile et fertile afin d'y être transmutés en isotopes à durée de vie courte. En principe, cette technique permettrait d'atténuer la radiotoxicité à long terme que présentent les déchets de haute activité et de raccourcir le temps de séjour des déchets contenant des actinides nécessaire à la décroissance de leur toxicité.

2. Description des réacteurs à neutrons rapides au sodium

Dans un réacteur à neutrons rapides, comme ceux-ci ne sont pas ralentis par un modérateur, la réaction en chaîne n'est maintenue que par une forte densité en atomes fissiles. Les premiers réacteurs rapides, construits en 1950 aux États-Unis et en Angleterre, utilisaient un combustible métallique car les métaux présentent une forte densité d'atomes fissiles et donc un facteur de régénération élevé. Ce type de combustible, testé dans les conditions de fonctionnement très sévères d'un réacteur rapide, gonflait à cause de la croissance de bulles de gaz de fission, limitant fortement leur durée de vie en réacteur. À partir de 1960, l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium (U,Pu)O₂ obtient des retours d'expérience positifs (dans Rapsodie, Phénix et Superphénix) et devient un combustible de référence. La filière réacteur rapide française adopte le combustible sous-stœchiométrique (U_{1-y} Pu_y)O_{2-x} de caractéristiques suivantes :

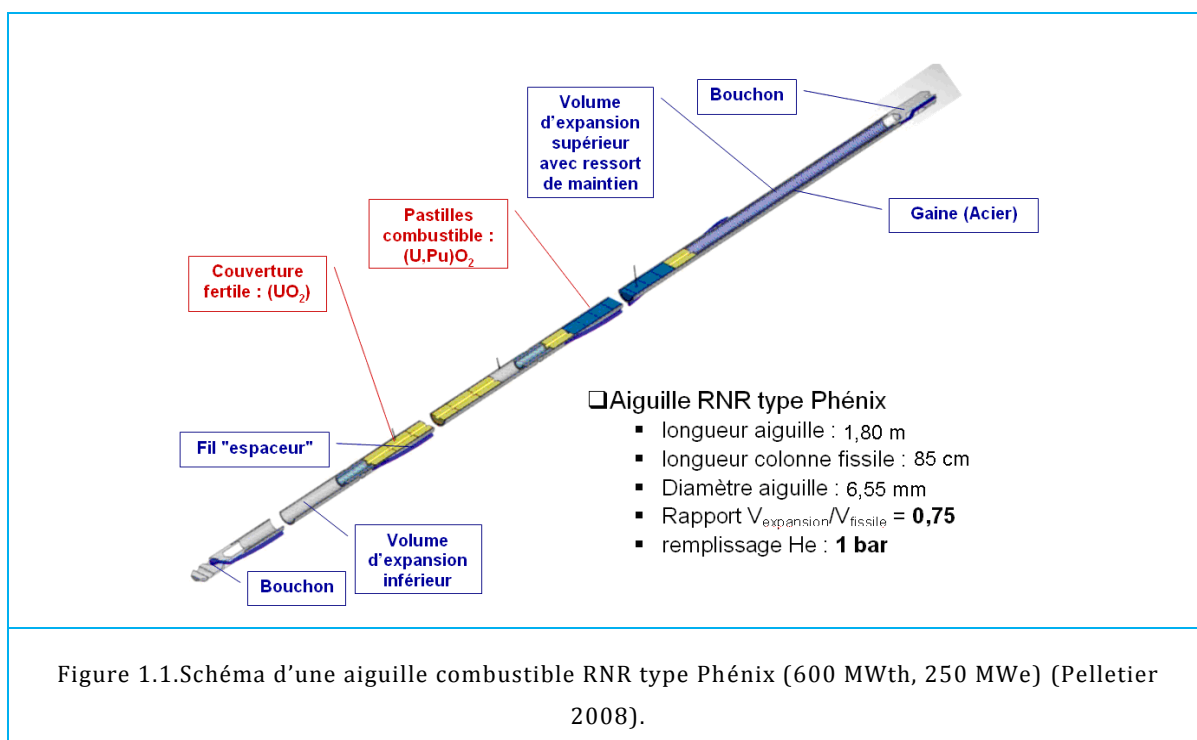
- une fraction initiale de plutonium Pu/(U+Pu) comprise entre 18% et 30%,
- un taux de combustion maximal de 17,6 at% (Nabot et al. 2003).

⁸ Un cycle de combustible fermé qui permet de maximiser les ressources de base et minimiser les déchets à forte radioactivité. Les déchets nucléaires sont composés par un mélange de plusieurs isotopes radioactifs. Parmi ces isotopes, certains présentent des périodes de désintégration plus importantes que les autres, ce qui fait des déchets nucléaires un problème à long terme : il s'agit des actinides mineurs (Np, Am et Cm). Suite à une étape d'extractions, ils pourraient être recyclés dans le cycle du combustible et réintégrés à l'inventaire fissile et fertile des réacteurs pour y être transmutés en isotopes à durée de vie courte. En principe, cette technique permettrait d'atténuer la radiotoxicité à long terme que présentent les déchets de haute activité et de raccourcir le temps de séjour nécessaire des déchets contenant des actinides : les déchets seraient plus aisément stockables et retrouveraient le niveau de radioactivité de l'uranium naturel non plus au bout d'une dizaine de milliers d'années mais au bout de 300 ans environ.

La Figure 1.1 montre le schéma d'un assemblage combustible et d'une aiguille RNR Phénix. L'assemblage comporte 217 aiguilles et se présente sous forme d'un tube hexagonal. L'aiguille combustible est initialement remplie d'un gaz inerte, généralement de l'Hélium à la pression atmosphérique de 1 bar environ. Elle est constituée d'une gaine en acier austénitique, de diamètre extérieur égal à 6,55 mm et de longueur totale 1793 mm fermée par deux bouchons, elle comporte :

- les pastilles d'oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ constituant la colonne fissile sur une longueur de 850 mm ;
- les pastilles d' UO_2 constituant les deux colonnes fertiles de 300 mm de part et d'autre de la colonne fissile ;
- un espace libre, équipé d'un ressort de maintien, destiné au relâchement des gaz de fission.

Un fil d'espacement, à l'extérieur, est enroulé autour de l'aiguille. Celui-ci est destiné à maintenir entre les crayons de l'assemblage l'espace nécessaire à l'écoulement du sodium.



La forte densité en noyaux fissiles, obtenue par la géométrie de l'assemblage et le fort enrichissement de l'oxyde, nécessite un caloporteur capable d'évacuer la forte densité de chaleur produite et non modérateur. Le sodium présente des caractéristiques physiques remarquables qui en font un fluide caloporteur bien adapté pour un RNR (Tableau 1 (Rodriguez 2004)), avec notamment une large plage de température à l'état liquide permettant une utilisation à pression atmosphérique normale, une très bonne conductivité thermique (100 fois celle de l'eau), une viscosité et une masse volumique à 673K voisines de celles de l'eau à 293K. La synthèse des propriétés physiques du sodium est présentée dans le Tableau 1. Néanmoins, le sodium métallique est un réducteur très fort (passage de l'état Na à Na^+). Cette

propriété se caractérise notamment par une inflammation spontanée au contact de l'air ou de l'oxygène à partir de 403K et par sa réactivité au contact de l'eau suivant une réaction exothermique.

Propriétés	Température (en °C)			
	100	200	400	600
Masse volumique ρ [kg/m ³]	926,9	903,6	856,2	808,2
Capacité thermique massique C_p [J/kg.K]	1383	1339	1279	1255
Conductivité thermique λ [W/m.K]	87,3	81,8	71,6	62,3
Viscosité dynamique μ [10 ⁻⁴ Pa.s]	6,846	4,568	2,791	2,066
Résistivité électrique ρ_θ [10 ⁻⁷ Ω .m]	0,9719	1,351	2,214	3,282
Tension superficielle σ [N/m]	0,1957	0,1867	1,667	0,1467
Température de fusion à 1atm [°C]	97,8			
Température d'ébullition à 1atm [°C]	881,4			
Coefficient de dilatation volumique ΔV [%]	+2,7			

Tableau 1 : Principales propriétés physiques du sodium (liquide) (Rodriguez 2004)

La chaleur produite par fission dans les pastilles combustibles se disperse par conduction dans l'oxyde, puis par conduction et rayonnement dans l'épaisseur de la gaine pour finalement être évacuée par le sodium circulant de bas en haut dans l'assemblage. Le sodium pénètre dans un assemblage d'aiguilles à 668K et en sort à une température d'environ 818K.

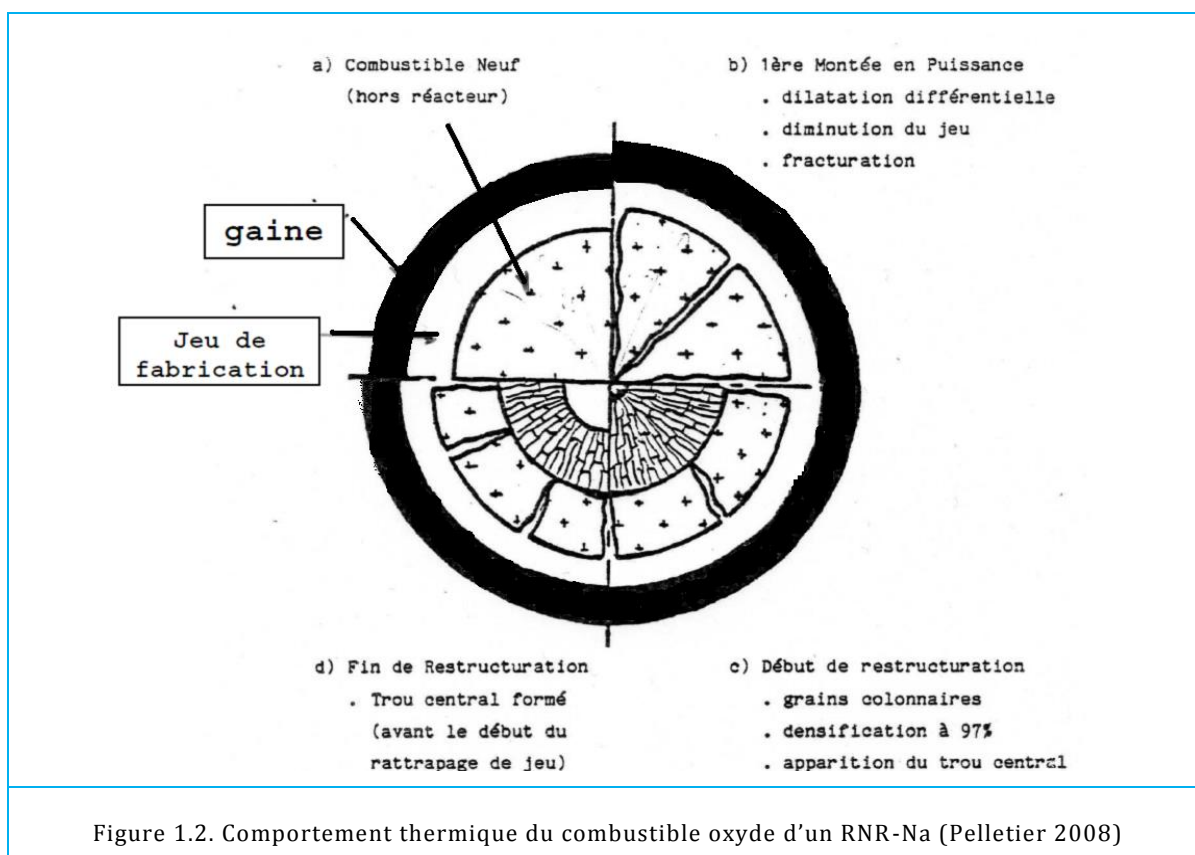
La pression interne est une grandeur qui va contrôler l'aptitude de la gaine à se déformer. En effet, celle-ci est soumise à des contraintes mécaniques correspondant à la différence entre la pression interne et la pression externe qui est de l'ordre de 3 à 5 bars pour les RNR-Na. Pour limiter la déformation de la gaine induite par fluage, on minimisera la pression des gaz en ménageant un fort volume libre dans l'aiguille, volume appelé plénum ou vase d'expansion.

Au cours de la fabrication, le crayon combustible est généralement rempli d'hélium à une pression de 1 bar environ afin d'améliorer les échanges thermiques entre la pastille et la gaine. Au cours de l'irradiation, le dégagement d'une partie des gaz de fission, en particulier du xénon, induit une évolution de cette phase gazeuse. Plus chargée en xénon, elle devient moins bonne conductrice de la chaleur, ce qui entraîne une élévation de la température du combustible. Sous l'effet du gonflement de la pastille, la taille du jeu mécanique ménagé entre combustible et gaine est alors réduite. Ainsi, le relâchement des gaz de fission est un phénomène important pour la conception de l'ensemble du dispositif, dans la mesure où ce relâ-

chement de gaz va modifier à la fois la composition chimique et la pression des gaz. On appelle taux de relâchement le rapport entre la quantité relâchée par le combustible et la quantité de gaz créé par fission. Le taux de relâchement peut atteindre 90% de la production. Seule la zone externe des pastilles en retient une partie.

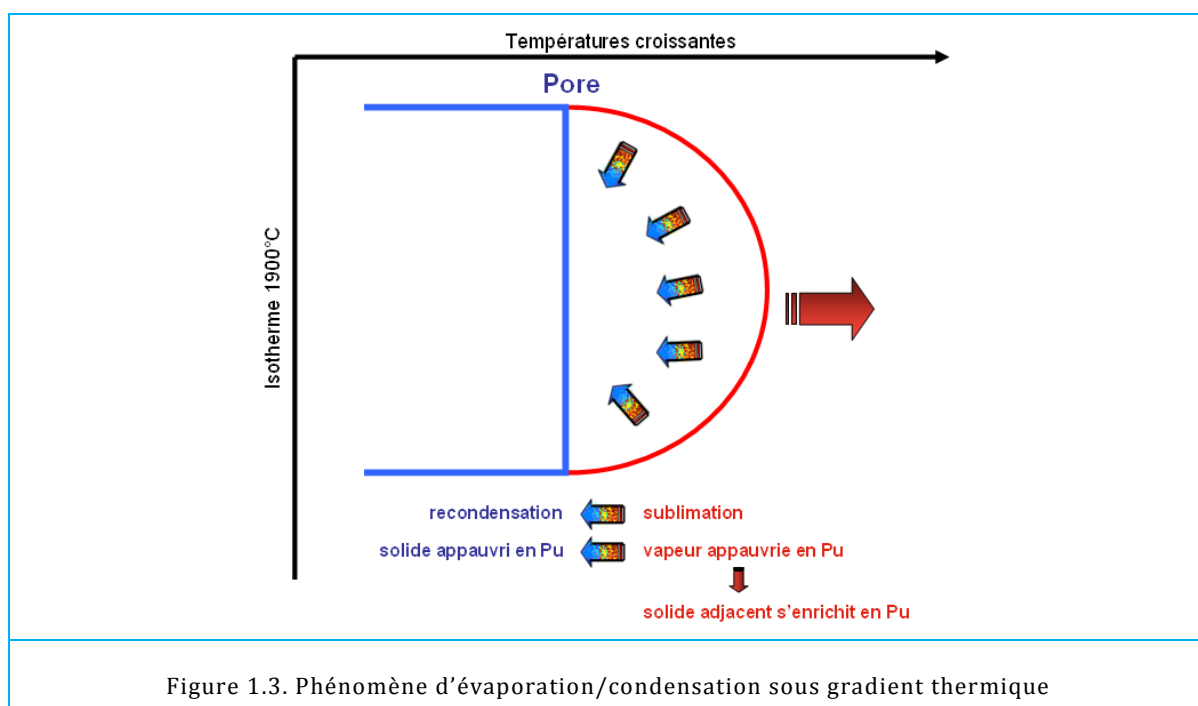
3. Évolution de la microstructure du combustible

Lors de la première montée en puissance, le gradient radial de température (de l'ordre de 500K/mm) dans le combustible engendre des contraintes internes, puisque le centre se dilate plus que la périphérie et donc exerce une pression sur elle. Il apparaît une fragmentation des pastilles lorsque les contraintes thermiques sont supérieures à la contrainte de rupture des oxydes (voir Figure 1.2, phase b). L'orientation des fissures est majoritairement radiale, mais des fissures transversales apparaissent également dans les RNR car le combustible très chaud se restructure et flue très rapidement.



La puissance spécifique des RNR en fonctionnement nominal reste très élevée (2 kW/cm³ pour Phénix). Comme l'énergie libérée par fission est très importante (de l'ordre de 200 MeV par noyau lourd), associée à la faible conductivité thermique de l'oxyde mixte (qui est comprise entre 1,5 et 4 W/m.K), elle conduit à une température au centre des pastilles combustibles excédant couramment 2273K. A une température de l'ordre de 1573K, le processus de croissance de grain débute. Il s'agit d'un phénomène classique qui apparaît par déplacements des joints de grains.

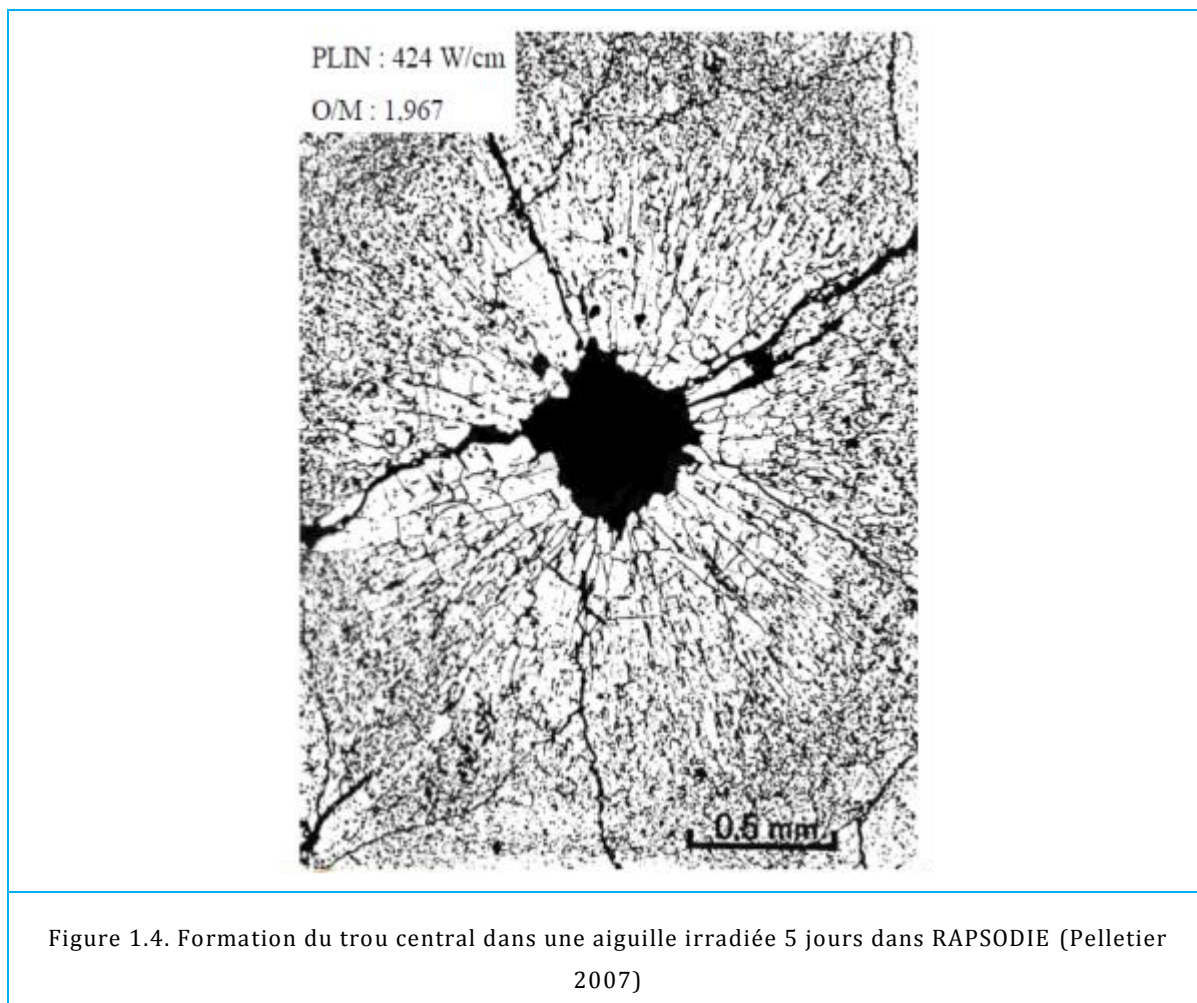
À des températures $T > 2173\text{K}$, il apparaît un phénomène d'évaporation/condensation. La face la plus chaude de la porosité, vers le centre de la pastille, est le siège d'une évaporation. L'évaporation n'est pas congruente : au-delà d'une valeur légèrement sous-stœchiométrique, soit un rapport $1,95 < \text{O}/\text{M} < 2,00$, la pression partielle de UO_3 est plus élevée que celles d'autres espèces d'oxydes d'actinides. Sous l'effet du gradient de température, UO_3 s'évapore préférentiellement dans les zones chaudes et va se condenser dans les zones froides. Cela implique une augmentation de la concentration de plutonium dans la zone chaude. Pour des valeurs du rapport les plus basses ($\text{O}/\text{M} \leq 1,94$), le PuO devient l'espèce d'oxyde d'actinide qui a la pression partielle la plus importante. Par conséquent, la redistribution du plutonium s'inverse et la diminution de la concentration en plutonium peut être observée au bord du trou central de l'oxyde.



Le processus est continu et entraîne le mouvement de pores lenticulaires⁹ de la partie froide vers la partie centrale et contribue à l'enrichissement en Pu au centre de la pastille. En se déplaçant vers le centre de la pastille, les pores lenticulaires absorbent toutes les bulles et les porosités qu'ils rattrapent, effacent les joints de grains initiaux et laissent derrière eux des grains denses très allongés (1 à 3 mm de long sur quelques dizaines de μm de large) appelés « grains colonnaires » (voir Figure 1.2, phase c). L'éclosion de ces pores lenticulaires entraîne la formation d'un trou central (Figure 1.4) qui rassemble une partie de la porosité ini-

⁹ Dans les couronnes chaudes, au centre des pastilles RNR, les porosités prennent une forme de disque dont l'axe est dans la direction du gradient thermique. Ces disques, appelés « pores lenticulaires », ont un diamètre de quelques dizaines de microns pour une épaisseur de quelques microns.

tiale et du volume correspondant aux fissures. Ceci correspond à la restructuration et au début de la diminution de l'espace combustible-gaine (phase d - Figure 1.2).



Cette restructuration dépend de la puissance locale produite par le combustible. On voit sur la Figure 1.5 la différence de structure du combustible dans le plan de flux maximum (PFM ; 390 W/cm) et le haut de la colonne (280 W/cm).

La production des produits de fission en solution avec la matrice (U,Pu)O₂ ou en phase solide séparée conduit à l'augmentation de la densité du combustible. Pour un combustible irradié à un taux de combustion de 1,2 at %, l'augmentation relative de volume $\Delta V/V$ déterminée par des mesures de densité hydrostatique est de l'ordre 0,6% à 0,7 %. Ceci induit un gonflement du combustible qui a pour conséquence la fermeture du jeu combustible-gaine et l'allongement de la colonne fissile. Les gaz de fission non relâchés peuvent coalescer sous forme de bulles intragranulaires ou intergranulaires qui contribuent également au gonflement du combustible. Le jeu diamétral de 230µm à la fabrication, diminue jusqu'à une valeur de 155µm en fonctionnement et va se fermer du fait de la dilatation du combustible, de la délocalisation des fragments et du gonflement du combustible.

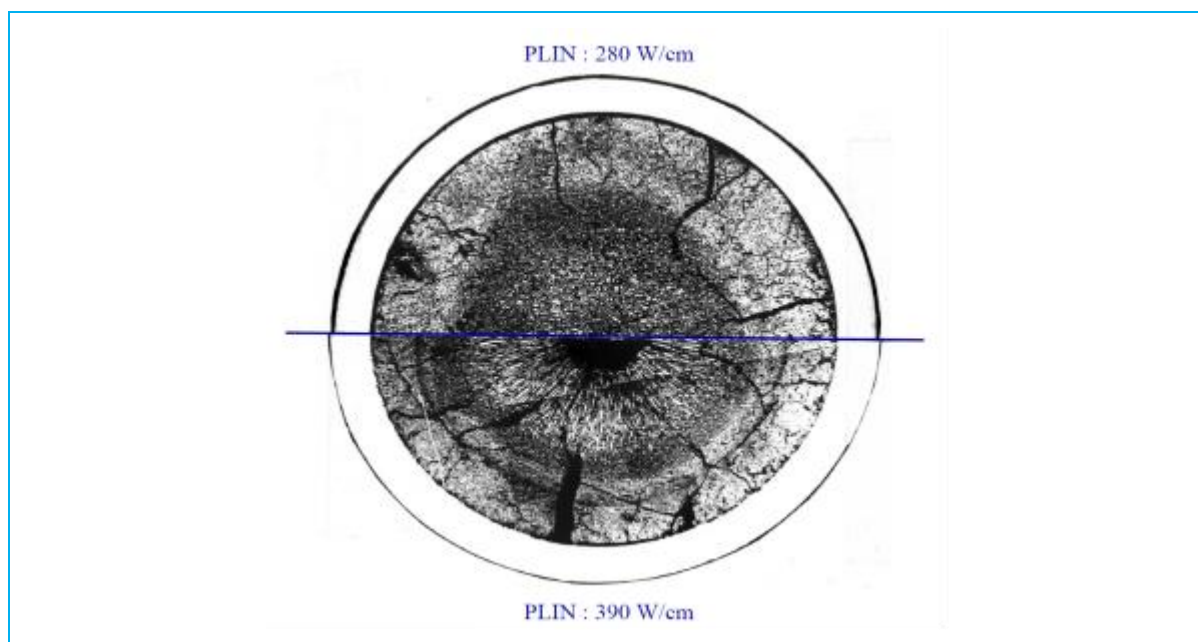


Figure 1.5. Assemblage Phénix S3-Aiguille 108 (Pelletier 2008)

Pour une puissance linéique de 400 W/cm, la température du combustible oxyde est comprise entre 873K et 2573K. La Figure 1.6 montre l'évolution de la température le long du rayon de la pastille combustible. Nous remarquons que la température en début de vie est plus élevée de plusieurs centaines de degrés que celle après restructuration. Ceci est dû à la formation du trou central et au rattrapage du jeu mécanique ménagé entre combustible et gaine.

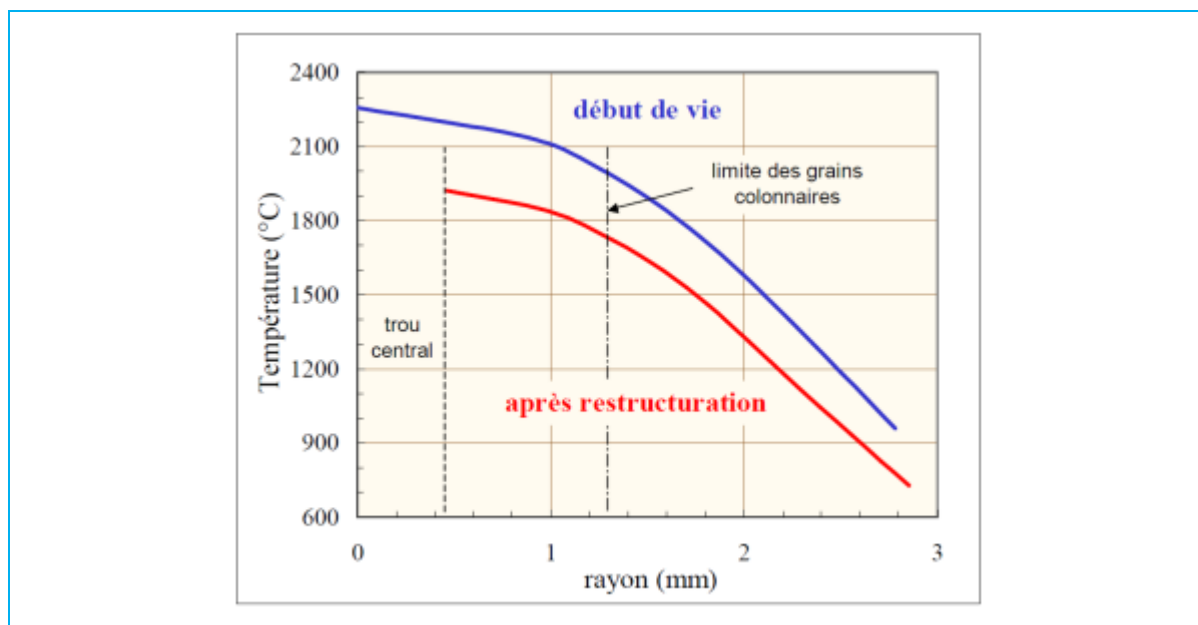


Figure 1.6. Exemple de profils radiaux de température dans la pastille RNR (Pelletier 2008)

Chapitre 2. Présentation du sujet de thèse

En phase de fonctionnement, l'évolution de la microstructure s'accompagne d'une part d'une redistribution significative des actinides (U et Pu) et de l'oxygène, et d'autre part, d'une migration radiale des produits de fission (PF – notamment Cs, I, Te, Mo) vers les zones froides, sous l'effet de gradients de température très élevés ($> 500\text{K/mm}$). Au-dessus d'un taux de combustion seuil (≥ 7 at %), les produits de fission volatils (césium Cs, iode I, tellure Te) ou métalliques (molybdène Mo) sont partiellement relâchés hors du combustible et finissent par constituer une couche de composés de PF entre la périphérie de la pastille et la partie interne de la gaine en acier inoxydable, que nous appelons JOG pour Joint Oxyde-Gaine.

Mon sujet de thèse est axé sur l'étude thermodynamique du système (Cs-I-Te-Mo-O) ainsi que sur l'étude de la migration de ces produits de fission à travers le combustible vers le jeu pastille-gaine initial pour former le JOG.

L'étude thermodynamique a pour but de prédire la nature ainsi que la proportion probable des composés chimiques susceptibles de se former au cours de l'irradiation. Le premier objectif est d'établir une description thermochimique cohérente du combustible irradié, sur la base de modélisations thermodynamiques et du retour d'expériences analytiques ou intégrales sur les combustibles. Il est important d'évaluer la composition chimique du combustible au cours de l'irradiation. En effet, à fort taux de combustion, les produits de fission Cs, I, Te, Mo donnent lieu, selon les calculs thermodynamiques, à des phases séparées de type oxydes, tellurures et iodures dont la coexistence joue le rôle de tampon vis-à-vis de l'oxygène. Le deuxième objectif de la partie thermodynamique est la définition des systèmes « tampons » permettant de réguler le transport de l'oxygène et des PF volatils au sein du matériau.

L'étude de la migration a pour objectif de proposer une méthodologie pour simuler la formation et le transport des produits de fission volatils dans le JOG, dans le but d'élaborer un tout premier modèle de transport des espèces chimiques formées.

Afin d'étudier ces aspects, il convient avant tout de connaître l'état chimique des produits de fission au sein de la matrice (U,Pu)O₂ en fonction de la température et la quantité initiale d'éléments chimiques créés. L'état de l'art sur la description du JOG sera abordé dans la deuxième partie.

1. Les produits de fission

Le rôle des produits de fission (PF) sur le comportement de l'aiguille combustible dépend de leur état physico-chimique, qui lui-même dépend de la valeur locale de la température et du potentiel d'oxygène ainsi que des propriétés thermodynamiques des espèces chimiques formées à partir de ces noyaux transmutés (Kleykamp 1985). On peut les classer en 4 catégories principales :

- Les gaz de fission et produits de fission volatils : Kr, Xe, Br, I, Cs, Te
- Les produits de fission formant des précipités métalliques : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te
- Les produits de fission en solution solide dans la matrice oxyde : Sr, Zr, Nb et les terres rares : Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm
- Les produits de fission formant des précipités oxydes : Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo, Te

Certains éléments peuvent changer de catégorie au cours de l'irradiation.

1.1. Les gaz de fission et produits de fission volatils

Les produits de fission volatils peuvent se trouver à l'état solide ou liquide à la périphérie de la pastille mais plutôt en phase vapeur dans les régions chaudes. Ces composés volatils, essentiellement le césium, le tellure et l'iode, jouent un rôle important sur les propriétés du combustible. Ils peuvent migrer radialement ou axialement.

Les formes chimiques sous lesquelles on peut trouver le césium dépendent du potentiel d'oxygène μ_{O_2} , grandeur qui dépend de la température et de la pression partielle (i.e. activité) de l'oxygène (Lindemer, Besmann, and Johnson 1981; Adamson, Aitken, and Lindemer 1985; Kleykamp 1993). Pour les faibles valeurs du potentiel d'oxygène, typiquement $\mu_{O_2} \approx -500$ kJ/mol, les composés les plus stables sont respectivement CsI, Cs₂Te, et Cs₂UO₄ ou Cs₂MoO₄. Les productions d'iode et de tellure sont moins importantes que celle de césium. Le rapport I/Cs est de l'ordre de 9 % et Te/Cs est de l'ordre de 32 % dans le combustible. Iode et tellure sont associés avec le césium à faible température et à faible taux de combustion. Les deux formes les plus stables sont CsI et Cs₂Te. Au-delà de $\mu_{O_2} = -400$ kJ/mol, et à fort taux de combustion, les formes les plus stables sont CsI et Cs₂MoO₄ (Guérin 2011).

La quantité de césium en périphérie du combustible est beaucoup plus importante que celle qui se trouve dans la zone des grains colonnaires, ce qui montre bien le caractère volatil de cet élément.

Les gaz rares Xénon et Krypton sont insolubles dans le combustible oxyde. Soit ils diffusent directement vers les surfaces libres, soit ils précipitent sous forme de bulles intragranulaires qui provoquent le gonflement du combustible. La fracture du combustible contribue au relâchement du gaz. Les bulles coalescent entre elles puis migrent sous l'effet du gradient thermique et conduisent à la diffusion et à l'échappement des gaz de fission hors du combustible.

La Figure 2.1 représente le taux de relâchement gazeux qui est le volume relâché dans le volume libre de l'aiguille/volume produit en fonction du taux de combustion moyen pour des aiguilles irradiées dans le réacteur RNR Phénix. On voit que le taux de relâchement gazeux peut atteindre 90% à fort taux de combustion. La dispersion des valeurs autour de 6 at% provient de la présence ou de l'absence d'une déformation diamétrale de la gaine par gonflement. Une déformation de la gaine a pour effet de ré-ouvrir l'espace entre le combustible et la gaine et, par conséquent, d'exacerber la thermique de l'oxyde et donc le relâchement des produits de fission gazeux (Pelletier 2007).

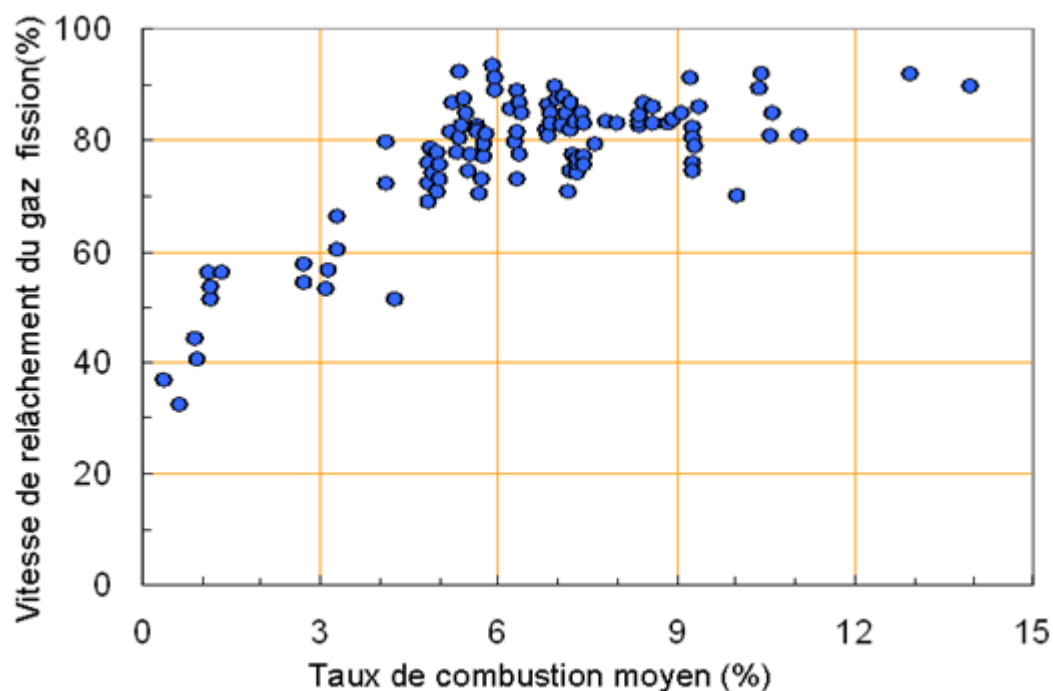


Figure 2.1. Évolution du taux de relâchement des produits de fission gazeux en fonction du taux de combustion moyen pour des aiguilles irradiées dans Phénix (Pelletier 2008).

1.2. Les produits de fission formant des précipités métalliques

À taux de combustion élevé, des inclusions blanches sont systématiquement observées sur les métallographies effectuées sur le combustible irradié (Figure 2.2 montrant le trou central, des grains colonnaires et des précipités blancs à la périphérie de la couronne des grains colonnaires). Plus le taux de combustion et la température sont importants, plus le nombre de ces précipités augmente. La taille générale de ces inclusions varie de quelques micromètres à 10 μm dans la zone des grains colonnaires. Dans quelques cas, on les trouve aussi au bord du trou central, une preuve de leur capacité à migrer radialement, voire axialement.

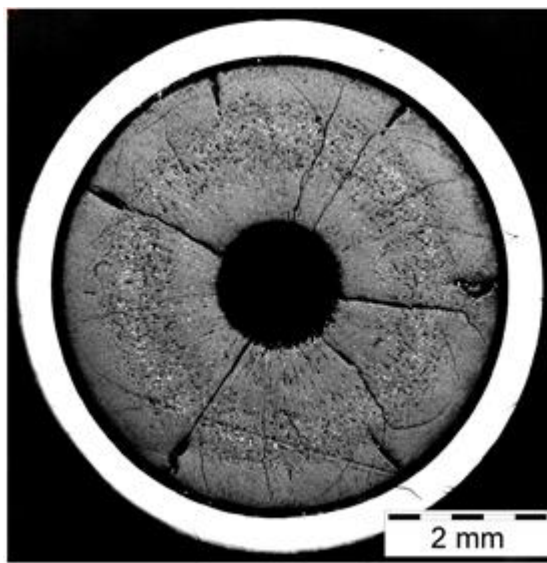


Figure 2.2. Métallographie du combustible oxyde irradié dans Phénix à 13at%

Dans la plupart des cas, des mesures microsondes sur ces précipités montrent qu'ils sont essentiellement constitués de 5 éléments : Mo, Ru, Tc, Rh et Pd (et éventuellement d'autres PF tels Ba, Zr, Nd...). Ils sont désignés sous le nom de "métaux nobles" dont les rendements de fission sont parmi les plus importants, notamment Mo et Ru. Ils cristallisent dans une structure de type hexagonale et ont un point de fusion vers 2273K, ce qui veut dire que dans les réacteurs, ces précipités peuvent être liquides dans la zone centrale chaude. A taux de combustion important, outre ces précipités métalliques classiques, les mesures microsondes montrent la présence de palladium et de tellure avec des traces d'étain, d'antimoine et parfois de plutonium.

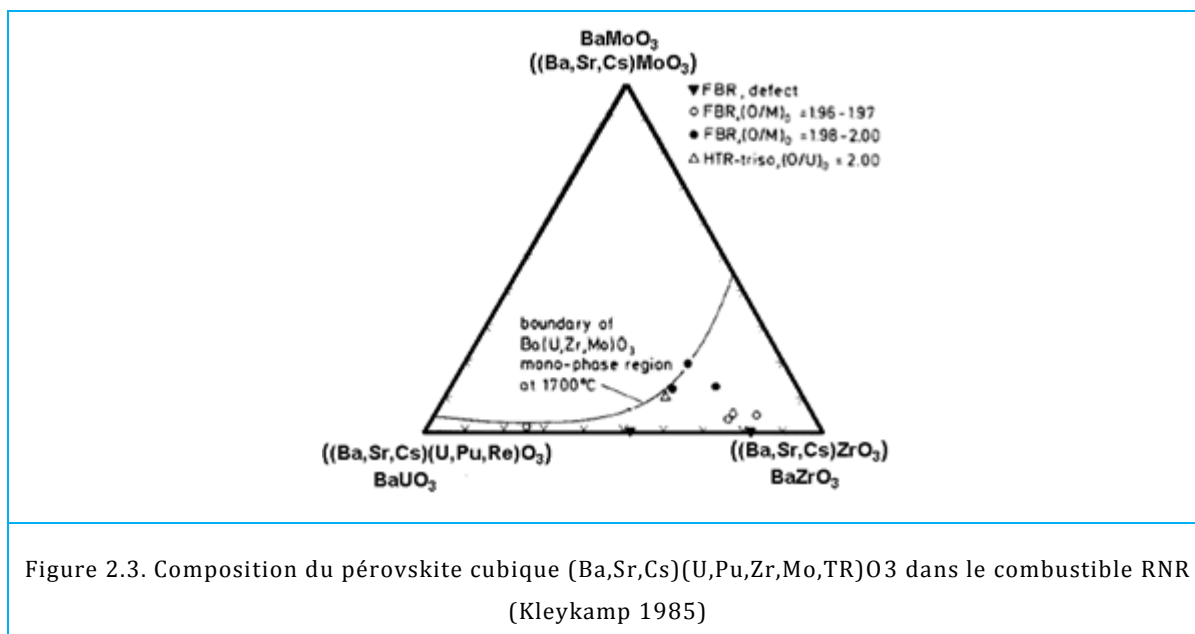
1.3. Les produits en solution solide

Le strontium, le zirconium, le niobium et les terres rares (Y, La, Pr, Nd, Ce, Pm, Sm) sont largement miscibles dans la matrice d'oxyde. L'atome de terre rare occupe un site actinide en substitution dans la maille cristalline et ne migre donc généralement pas. Ces PF en solution solide induisent une légère diminution du paramètre de maille. Ils ont également une influence sur les propriétés chimiques du combustible : pour la plupart des oxydes de terre rare, leur valence est de 3, tandis que celle de U ou Pu est de 4. Cela représente un dopage extrinsèque de la matrice oxyde conduisant à une baisse de la stœchiométrie. Ces deux phénomènes conduisent notamment à la diminution de la conductivité thermique de l'oxyde.

1.4. Les produits de fission formant des précipités oxydes

Du point de vue de la thermodynamique, le baryum et le zirconium doivent être sous une forme oxyde mais le baryum a une solubilité limitée dans la phase $(U,Pu)O_2$ à cause du rayon ionique élevé de Ba^{2+} . Ils précipitent sous la forme d'une phase de type pérovskite $BaZrO_3$.

D'autres PF peuvent être dissous dans la phase pérovskite : Sr et Cs peuvent se substituer au Ba. U, Pu et Mo et quelques terres rares dont Ce, qui est un produit de décroissance de ^{140}Ba , et peuvent occuper le site de zirconium dans la maille pérovskite. Les précipités d'oxyde sont finalement des composés de type $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Cs})(\text{Zr},\text{U},\text{Pu},\text{Mo},\text{TR})\text{O}_3$ (TR désignant les Terres Rares).



La solubilité des principaux métaux Ba, Cs, Nb, Mo, Te est faible dans l'intervalle 1000K - 2800K. Par exemple, pour le baryum, sous un potentiel d'oxygène de -200kJ/mol, la quantité maximale d'oxyde de baryum BaO dans UO_2 à 2273K est de 0,58 % molaire. La solubilité maximale dans la solution solide mixte $\text{U}_{0,80}\text{Pu}_{0,20}\text{O}_2$ est de 0,6% molaire à 1723K. Pour le césium, sous un potentiel d'oxygène de -450kJ/mol, la quantité de Cs dans UO_2 est de 0,08 % molaire de Cs_2O soit 0,07% massique de Cs. Pour le molybdène, 0,002% massique de Mo et 0,006% molaire de MoO_2 sont les solubilités maximales dans UO_2 à 2173K. Pour Te, 0,27% massique de Te et 0,55% molaire de TeO_2 sont les solubilités maximales dans UO_2 à 1273K (Kleykamp 1993).

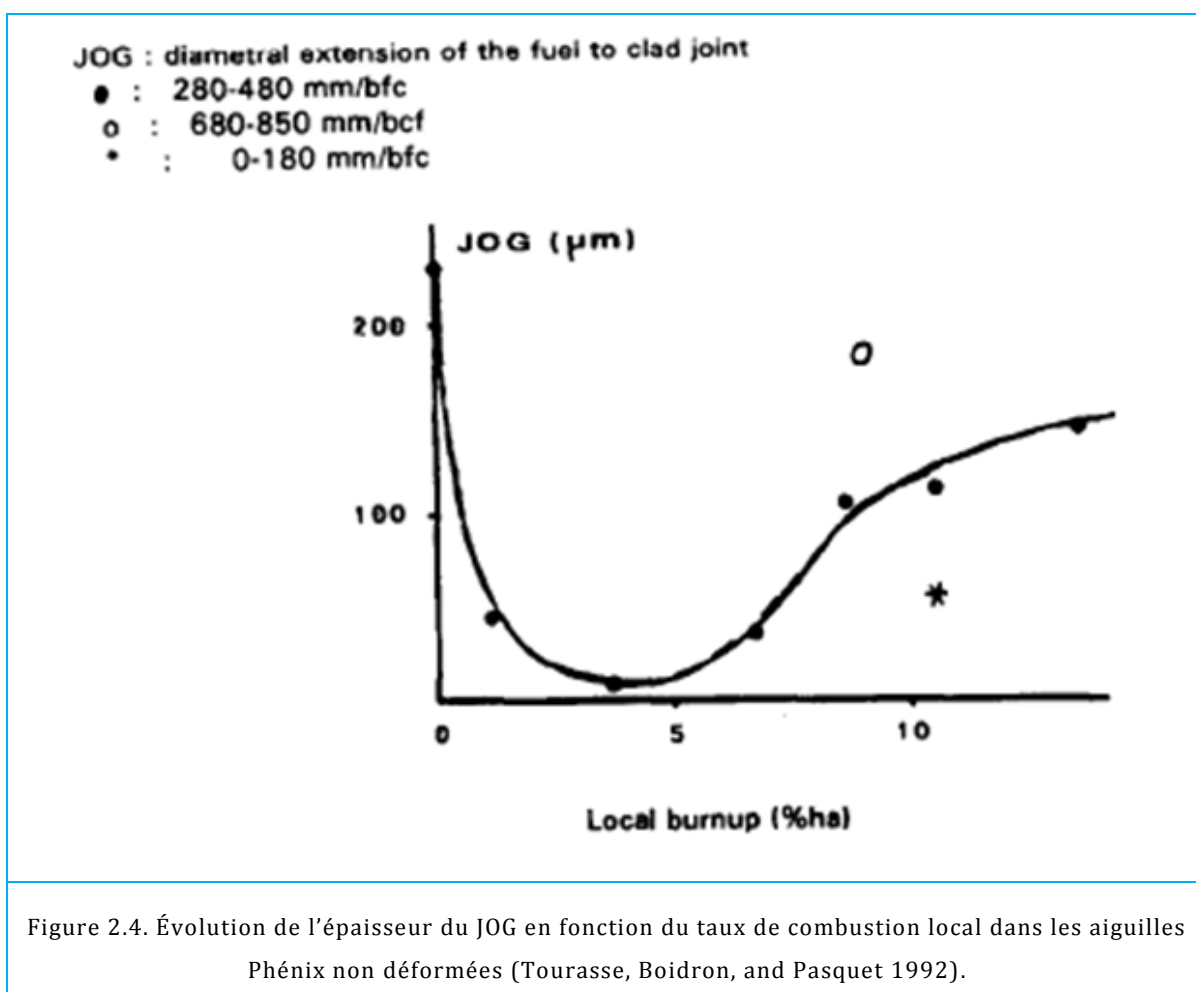
2. Étude du JOG

Le sujet de thèse a pour objectif d'évaluer la composition chimique du JOG en fonction du taux de combustion et de la température. Dans cette partie nous présenterons dans un premier temps le changement de microstructure de la pastille combustible au cours de l'irradiation puis nous aborderons dans un second temps les résultats de calculs de compositions du JOG effectués dans le cadre de la thèse de J-C. Dumas (Dumas 1995) et de Ball et al. (Ball et al. 1989). Enfin, nous présenterons la description du JOG actuellement considérée dans GERMINAL V1.4.

2.1. Changement de la microstructure du combustible à fort taux de combustion

À fort taux de combustion, des travaux sur des aiguilles Phénix irradiés jusqu'à 13,6 at% montrent une évolution morphologique intervenant au niveau de la pastille combustible, et en particulier une évolution de la distance entre l'oxyde et la gaine. Un processus en 3 phases a été identifié en fonction du taux de combustion τ :

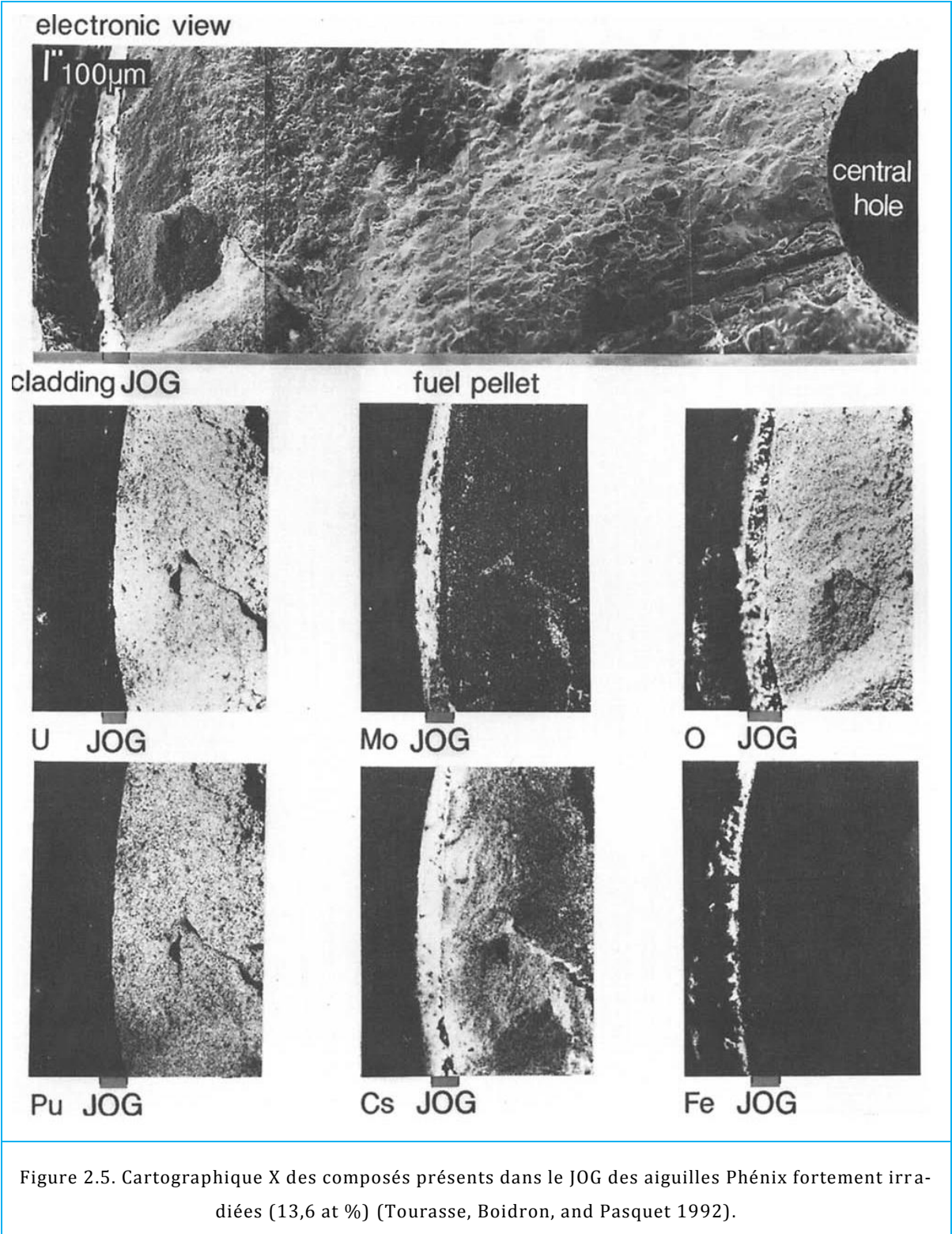
- Pour $\tau < 5$ at%, la distance oxyde-gaine diminue
- Pour $5 \text{ at\%} < \tau < 10 \text{ at\%}$, on observe une augmentation brutale de la largeur du jeu entre la pastille et la gaine du fait de l'apparition du JOG
- Pour $\tau > 10 \text{ at\%}$, l'augmentation est moins forte.



2.2. État thermodynamique attendu des PF dans le JOG

Pour un échantillon fortement irradié (Tourasse, Boidron, and Pasquet 1992), la cartographique X montre que :

- Il n'y a pas d'uranium ni de plutonium dans le JOG
- Une phase oxyde y est présente
- Le molybdène et le césium sont les composants principaux de cette phase



À l'examen de l'inventaire des formes chimiques des PF calculées par SAGE dans le cadre de la thèse de J-C. Dumas (Dumas 1995), il ressort que les espèces principales attendues dans le JOG sont les composés du césium suivants :

- CsI liquide ou solide voire gazeux suivant la température sous la forme CsI(g), Cs₂I₂(g) à forte température

- Cs_2MoO_4 solide coté gaine, liquide côté pastille, susceptible de conduire à des déplacements d'oxygène
- Cs_2Te solide ou liquide susceptible de se décomposer
- Cs_2UO_4 , solide, formé en périphérie de la pastille, à faible taux de combustion

Les phases tellurures de césium (Cs_2Te voire Cs_3Te_2) qui sont les formes les plus stables de composés tellure aux faibles températures, représentent 24 à 32 % du césium créé à faible et moyenne température. La quantité de di-tellure de césium diminue lorsque le taux de combustion augmente et cette espèce devient instable à haute température. Lorsque le taux de combustion augmente, il y a apparition de tellure sous forme liquide dès 10 at% à 1700K et 2 at% à 2500K.

La phase CsI est stable en température quel que soit le taux de combustion, elle représente 8,6% du césium créée. Au-delà de 2100K, une faible partie de l'iode se trouve sous forme gazeuse : CsI et Cs_2I_2 . CsI(g) représente entre 45% et 100% de l'iode produit aux températures élevées contre 10 à 23 % pour Cs_2I_2 .

Le calcul effectué à faible taux de combustion et à une température de 1300K confirme la forme stable uranate du césium. À basse température la forme pérovskite à base zirconate ($\text{Ba,Sr,Cs})(\text{Zr,U,Pu,Mo,TR})\text{O}_3$ (TR désignant les Terres Rares) est plus stable que la forme uranate. L'excédent d'oxygène, non mobilisé par les éléments Ba, Zr et Terres rares sous forme pérovskite est engagé sous la seule forme Cs_2MoO_4 .

À faible taux de combustion, la forme stable du molybdène est la phase métallique, qui représente la totalité de la production de cet élément à basse température. À forte température, cette forme ne représente que 40% du molybdène produit. À l'équilibre, le molybdate de césium représente entre un tiers et la moitié du molybdène produit selon la valeur de la température. Le molybdène dissous sous forme oxyde dans la matrice est la forme prédominante à basse température et à fort taux de combustion, où il représente plus d'un tiers de sa production.

2.3. Modélisation du JOG dans GERMINAL V1.4

Le code de calcul GERMINAL V1.4 (Pelletier and Roche 2000) permet de calculer le comportement thermomécanique du combustible oxyde mixte des réacteurs à neutrons rapides (RNR) en fonctionnement nominal ou en conditions incidentelles. Il a été validé dans les années 1990-2000 et est opérationnel pour les RNR. Il évalue ainsi les grandeurs :

- géométrique et structurale : densité du combustible, écart à la stœchiométrie avec le rapport oxygène/métal, diamètre du trou central et des grains colonnaires, évolution de la distance pastille-gaine, ainsi que les productions et le relâchement des gaz de fission et de l'hélium.
- thermique : les diverses valeurs de température dans le combustible, dans la gaine, dans le fluide réfrigérant et éventuellement la fusion du combustible ...

- mécanique : le gonflement du combustible en régime permanent ou transitoire de puissance, l'ensemble des déformations et contraintes dans la gaine, les pressions aux divers endroits dans la pastille (pression dans les porosités, pression de contact combustible/gaine, pression du gaz dans le vase d'expansion, ...). La description mécanique qui est très simplifiée dans la version GERMINAL V1.4 sera améliorée dans la version GERMINAL V2 (Lainet et al. 2013).

La modélisation du JOG repose sur les hypothèses suivantes :

- La formation du JOG est corrélée à la quantité de césium relâché, et ne dépend pas du potentiel d'oxygène. On suppose que la seule forme condensée dans le JOG est le Cs_2MoO_4 , espèce chimique qui a une conductivité thermique bien meilleure que les gaz xénon et krypton. On observe donc une diminution brutale de la température lors de la formation du JOG car son épaisseur diminue au début en raison du gonflement du combustible, puis au fur à mesure que l'épaisseur du JOG augmente, une ré-augmentation de la température.

- Le relâchement des produits de fission volatils composés principalement de césium a un comportement homothétique de celui des gaz de fission :

$$Cs_{\text{relâché}} = GF_{\text{relâché}} \cdot \frac{Cs_{\text{créé}}}{GF_{\text{créé}}}$$

- La migration radiale du césium s'effectue au centre du combustible vers sa périphérie puis de la périphérie de l'oxyde vers le JOG lorsqu'un seuil en taux de combustion de 7 at.% est atteint.

Remarque : Dans Germinal V1.4, le modèle considère que, tant que le seuil de 7 at.% n'est pas atteint, il n'y a pas de relâchement de césium. De ce fait, en périphérie, il est calculé une concentration de césium supérieure à la production locale. Or, expérimentalement, il est observé un relâchement de césium quel que soit le taux de combustion, la concentration locale ne dépassant jamais la production. On notera que les mesures par microsonde de Cs dans le combustible ne sont pas utilisées pour la validation de Germinal V1.4.

- Le gonflement de la phase solide dans le combustible est calculé suivant la formule :

$$\varepsilon_{\text{gonf sol}} = \varepsilon_1 \left(\frac{Cs_{\text{retenu}}}{Cs_{\text{créé}}} \right) \cdot \tau - \varepsilon_2 \cdot \tau$$

Où $\varepsilon_1 = 0,864$ et $\varepsilon_2 = 0,244$ sont des coefficients liés respectivement au gonflement dû aux PF solides (ε_1) et au gonflement dû aux PF volatils (ε_2). Lors du relâchement du césium, la taille de la pastille combustible diminue, donc la distance pastille-gaine augmente.

- Si dans une tranche axiale, l'épaisseur de JOG 100% dense calculée est supérieure à la distance combustible-gaine, on impose cette distance comme épaisseur du JOG et l'excédent de JOG est supposé se déplacer axialement indépendamment du fait que ce déplacement soit compatible avec la place disponible dans les autres tranches axiales.

La comparaison entre l'épaisseur du JOG calculé par Germinal V1.4 et les valeurs expérimentales issues des mesures métallographique au plan de flux maximum est illustrée par la Figure 2.6 ((Roche and Pelletier 1999), (Melis, Piron, and Roche 1993), (Melis et al. 1992)).

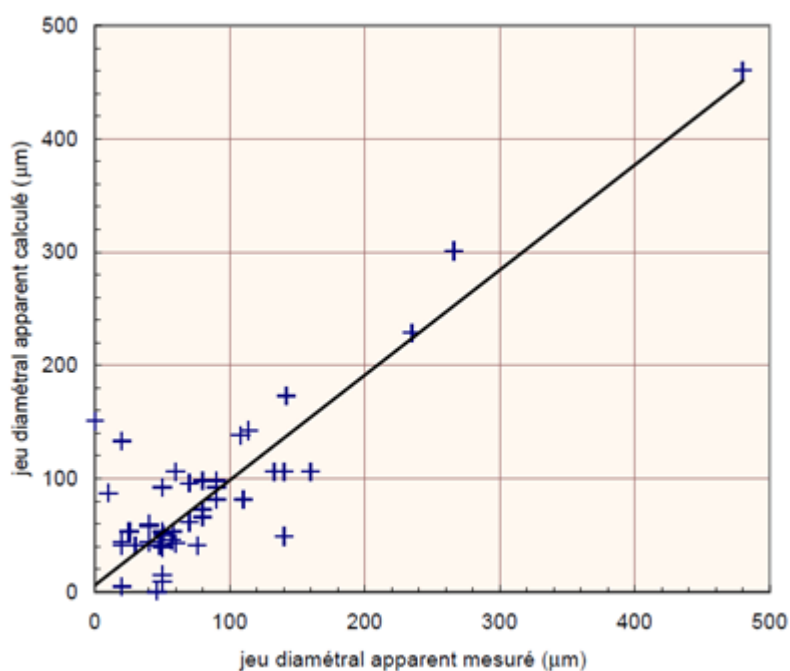


Figure 2.6. Épaisseur du jeu oxyde gaine ou du JOG au PFM – Comparaison calcul-mesure

À l'exception des aiguilles ayant fonctionné à faible puissance telles que MYOSOTIS et QUASAR 1, au-delà d'un taux de combustion maximal aiguille de 7 at%, le modèle de JOG contenu dans le programme donne des résultats proches des mesures expérimentales compte tenu des imprécisions. Le code calcule une épaisseur du JOG non nulle alors que celui-ci n'a pas été observé par métallographie.

2.4. Comparaison de la modélisation de la diffusion du Xe et du Cs avec d'autres codes

Étant donné que la formation du JOG est liée au relâchement du césium, nous allons faire une comparaison dans ce paragraphe entre GERMINAL V1.4 et d'autres codes de simulation des combustibles des RNR, des modèles de diffusion de cet élément dans le matériau combustible :

- Le code FEAST-OXIDE (Karahane and Buongiorno 2010) est validé sur la base des données expérimentales disponibles sur les réacteurs FFTF, EBR-II et JOYO.
- Le code CEPTAR (Ozawa and Abe 2006) est validé sur la base des résultats des examens post-irradiatoires (EPI) sur les combustibles dans le prototype de réacteur rapides japonais.

Le code GERMINAL est validé avec un ensemble d'essais réalisés dans le réacteur Phénix.

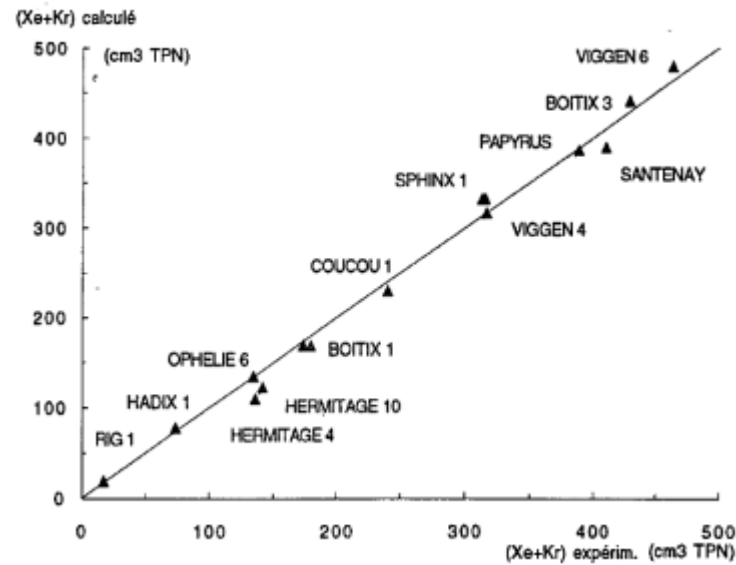


Figure 2.7. Relâchement des gaz de fission : comparaison calcul-mesure Germinal V1.4 (irradiations dans Phénix)

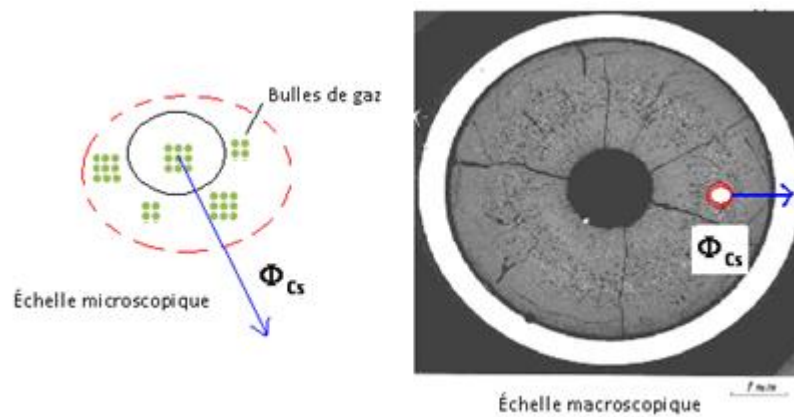


Figure 2.8. Modèle de diffusion du césium à l'échelle de grain (microscopique) et de la pastille (macroscopique)

Dans le code GERMINAL V1.4, le relâchement du césium est implicitement assimilé à celui des gaz de fission, par la relation :

$$C_{S_{\text{relâché}}} = GF_{\text{relâché}} \cdot \frac{C_{S_{\text{créé}}}}{GF_{\text{créé}}}$$

Et le flux du GF (Xe) est calculé suivant la formule : $J = -D \frac{\partial C_{Xe}}{\partial r}$ (mol. m⁻².s⁻¹)

Où D désigne le coefficient de diffusion du xénon (m².s⁻¹), r le rayon du combustible (m) et C_{Xe} la concentration en xénon (mol. m⁻³)

Remarque : les GF sont constitués de 85% de xénon et de 15% de krypton, dans la modélisation GERMINAL, on assimile les GF au Xe.

En général, D peut se décomposer sous la forme de 3 termes $D=D_{th}+D_{mixte}+D_{ath}$

- D_{th} terme de diffusion thermique
- D_{mixte} terme de diffusion mixte
- D_{ath} terme de diffusion athermique

On remarque que la décomposition de D est similaire à celle réalisée pour la description de la diffusion du Xe dans l' UO_2 pour les REP (mentionnée dans la partie bibliographique de la thèse de B. Marchand (Marchand 2012)).

Le modèle de diffusion des gaz de fission (Xe, Kr) pris en compte dans Germinal V1.4 a été développé par J-P. Piron (Piron 1992). L'auteur a considéré la diffusion des gaz de fission à travers le grain et les joints de grain (cf. Figure 2.8). Le coefficient de diffusion comprend un terme de diffusion thermique, un terme de diffusion athermique et un seuil de saturation :

- un terme thermique : $D_{th} = 7,6 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-35225/T)$ d'après la revue de G.T. Lawrence (Lawrence 1978)
- un terme athermique qui dépend du taux de fission : $D_{ath} = 1,2 \cdot 10^{-39} \cdot F$ selon H.J. Matzke (Matzke 1986) : $D = D_{th} + D_{ath}$ F désignant le taux de fission (nbre.m³.s⁻¹)

Le comportement homothétique du relâchement de césium à celui des gaz de fission implique implicitement que le césium suit le même mécanisme de diffusion que le Xénon, c'est-à-dire qu'il est gazeux dans toute la pastille (même dans les zones froides où la température est inférieure à 1000K, sa température d'évaporation) où il est piégé dans les bulles intragranulaires et intergranulaires.

Dans les codes FEAST-OXIDE et CEPTAR, le modèle de diffusion du césium est explicite, le flux de diffusion du Cs s'exprime selon la formule suivante : $J = -D \left[\frac{\partial C_{Cs}}{\partial r} + \frac{QC_{Cs}}{RT} \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right]$

On trouve un terme Q correspondant à un effet Soret représentant la diffusion du césium dans le sens inverse du gradient de température $\vec{\nabla}T$. On a aussi le même type d'expression pour $D=D_{th}+D_{mixte}+D_{ath}$ que dans GERMINAL V1.4. Le modèle est basé sur l'hypothèse que le césium est gazeux avec, dans le cas du code CEPTAR, une hypothèse supplémentaire sur la température dans les grains que l'on impose supérieure à 1373K ; car sinon le césium se trouve sous forme condensé et ne migre donc pas. Dans ces 2 codes, le césium n'est pas piégé dans les bulles, il s'agit d'une diffusion intragranulaire. Les auteurs ont appliqué le même modèle de diffusion du césium à l'échelle macroscopique de la pastille que celui considéré à l'échelle microscopique du grain. Pour la formation du JOG, le code CEPTAR ajoute aussi une condition sur la température interne de gaine qui doit être inférieure à 873K, parce qu'en cas contraire le césium migre vers le plenum. Le coefficient de diffusion provient d'un modèle mathématique introduit par Booth (1957), vérifié avec les données de (Turnbull et al. 1982), et qui est composé de 3 termes :

- D_{th} représente la diffusion due à la température dans les lacunes en cations pour des valeurs de températures supérieures à 1673K,

- D_{mixte} représente la diffusion due à l'irradiation dans les lacunes dans la plage de température allant de 1273K à 1673K,
- D_{ath} est un terme de diffusion athermique, qui ne dépend que du taux de fission F (fissions. $m^{-3}.s^{-1}$).

Le bilan sur l'expression du coefficient de diffusion des gaz de fission et du césium peut être présenté dans le tableau récapitulatif suivant :

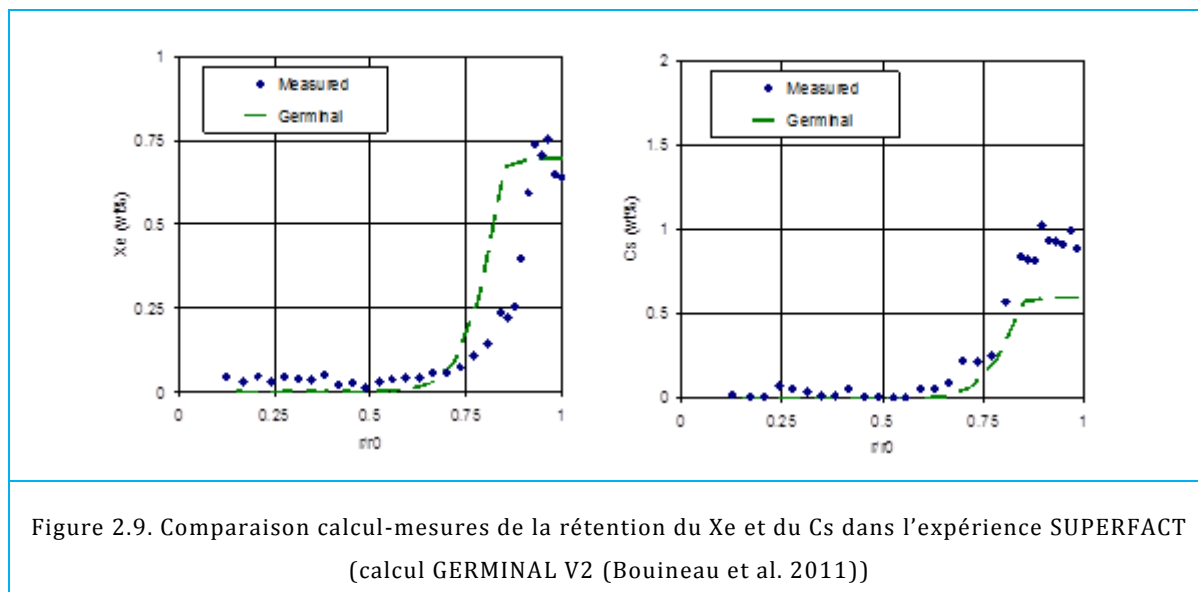
GF	FEAST-OXIDE - modèle OGRES ((Karahan and Buongiorno 2010))	CEPTAR ((Ozawa and Abe 2006))	GERMINALV1.4 ((Piron 1992))
D_{th}	$7,6.10^{-10}.exp(-35000/T)$	$7,6.10^{-10}.exp(-7.10^4/RT)$	$7,6.10^{-10}.exp(-35225/T)$
D_{mixte}	$2,3.10^{-20}.exp(-15000/T).R$	$s^2.J_v.c_v^{10}$ (Turnbull et al. 1982)	
D_{ath}	$5.10^{-25}.R$ avec R (W/kg)	$2.10^{-40}.F$ avec F (fission/ $m^3.s$)	$1,2.10^{-39}.F$ avec F (fission/ $m^3.s$)

Césium	FEAST-OXIDE - modèle OGRES ((Karahan and Buongiorno 2010))	CEPTAR((Ozawa and Abe 2006))	GERMINALV1.4((Piron 1992))
D_{th}	$7,6.10^{-10}.exp(-7.10^4/RT)$	$7,6.10^{-10}.exp(-7.10^4/RT)$	$7,6.10^{-10}.exp(-35225/T)$
D_{mixte}	$s^2.J_v.c_v$	$s^2.J_v.c_v$	
D_{ath}	$2.10^{-40}.F$ avec F (fission/ $m^3.s$)	$2.10^{-40}.F$ avec F (fission/ $m^3.s$)	$1,2.10^{-39}.F$ avec F (fission/ $m^3.s$)
Q	14300 J/mol	14300 J/mol	

Tableau 2 : Comparaison de modèle de diffusion des gaz de fission et du césium entre les différents codes de calcul

¹⁰ Terme regroupant une distance de saut s , une fréquence de saut J_v et une concentration de lacunes c_v

Nous remarquons que dans ces 3 codes les auteurs ont utilisé le même terme thermique D_{th} . Cependant, dans le code Germinal V1.4, ni l'effet Soret ni le terme de diffusion mixte D_{mixte} ne sont pris en compte dans le modèle de diffusion.



La Figure 2.9 illustre la comparaison des données de mesure obtenues par microsonde avec les calculs GERMINAL (Bouineau et al. 2011). Nous remarquons qu'à faible puissance linéique telle que celle à laquelle a fonctionné l'assemblage SUPERFACT 1 (385 à 350 W/cm), la quantité du xénon retenue dans la pastille calculée est en bonne concordance avec les mesures obtenues à la microsonde. Cependant, la quantité calculée de césium retenu dans la pastille est inférieure aux valeurs mesurées. Cela est dû au fait que le modèle de relâchement des gaz de fission dans GERMINAL est basé sur les résultats obtenus pour les irradiations expérimentales à forte puissance linéique de fonctionnement telles que COUCOU 1 (Figure 2.6).

De tout ceci, il apparaît qu'afin de modéliser le plus fidèlement possible la diffusion du césium vers l'extérieur du combustible, nous aurions besoin de deux modèles de calcul du coefficient de diffusion :

- Un modèle à l'échelle microscopique du grain pour calculer le flux en sortie du grain,
- Un modèle à l'échelle macroscopique de la pastille qui tient compte du gradient thermique, de l'évaporation/condensation (i.e. des changements de phase du césium) et de la formation des composés de césium.

La modélisation de la formation du JOG devrait de plus tenir compte au moins de la migration du molybdène, probablement sous la même forme que celle nécessaire pour le césium et des conditions locales de température et de potentiel d'oxygène dans le jeu pastille-gaine.

CHAPITRE 3. Étude thermodynamique

1. La méthode CALPHAD

Dans la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagram), l'équilibre thermodynamique, pour une température, une pression et un nombre de constituants donnés, est calculé par minimisation de l'énergie de Gibbs du système (Hans Leo Lukas, Fries, and Sundman 2007). Cette méthode permet de coupler le diagramme de phases et les propriétés thermodynamiques d'un système pour lequel l'énergie de Gibbs de toutes les phases est décrite par une fonction mathématique en fonction de la température, de la composition et de la pression. Par exemple, dans le cas d'un système binaire (Figure 3.1) à pression atmosphérique, et pour une température donnée, l'équilibre est déterminé par la règle de la tangente commune, qui exprime l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases.

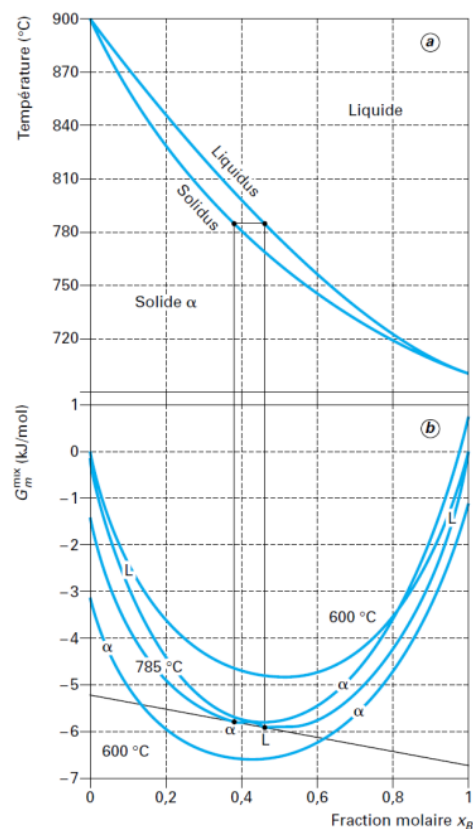


Figure 3.1. Construction du diagramme de phases à partir des courbes d'énergie libre (HERTZ 1999).

Plusieurs logiciels existent, basés sur cette méthode, tels que : FactSage (École Polytechnique Montréal + GTT-Technologies Germany), MTDATA (NPL England), PANDAT (U. Wisconsin) et Thermo-Calc (TCSAB Stockholm).

Les fonctions d'énergie de Gibbs de toutes les phases d'un système (solide, liquide et gazeuse) sont stockées dans une base de données (BdD) qui décrit les éléments purs, les composés stœchiométriques et/ou non stœchiométriques, les solutions solides et/ou liquides et les composés gazeux. Toutes les propriétés thermodynamiques peuvent être dérivées à partir de l'énergie de Gibbs G : l'enthalpie H , l'entropie S , la capacité calorifique C_p , le potentiel chimique μ_i , et l'activité a_i . Pour un composé stœchiométrique, la fonction G peut être déterminée à partir des données expérimentales suivantes :

- $S^\circ(298,15K)$: entropie standard à $T=298,15K$
- $\Delta H_f^\circ(298,15)$: enthalpie de formation à $T=298,15K$
- $C_p(T)$: capacité calorifique
- $\Delta H_{tr}(T_{tr})$: enthalpie de transformation à la température de transition correspondante dans le cas où il existe une transition.

Dans le cas des solutions (solide et/ou liquide) et/ou dans le cas de composés non-stœchiométriques, on utilisera des données expérimentales d'activité ou de potentiel chimique et/ou d'enthalpie de mélange et/ou d'enthalpie partielle pour modéliser l'enthalpie libre de ces phases.

Le module d'optimisation PARROT

Dans ce travail, nous utilisons **PARROT**, le module d'optimisation du logiciel Thermo-Calc. Avant d'effectuer l'optimisation, une étape de recherche bibliographique est nécessaire. L'ensemble des données expérimentales sélectionnées après une analyse critique est rassemblé dans un fichier **.pop**. Dans le module PARROT, les paramètres entrant dans les fonctions d'énergie de Gibbs des phases sont ajustés par la méthode des moindres carrés sur les données expérimentales reportées dans le fichier **.pop**. Des poids différents peuvent être donnés sur les données expérimentales pour améliorer l'ajustement de l'ensemble des données expérimentales sur le système (Figure 3.2).

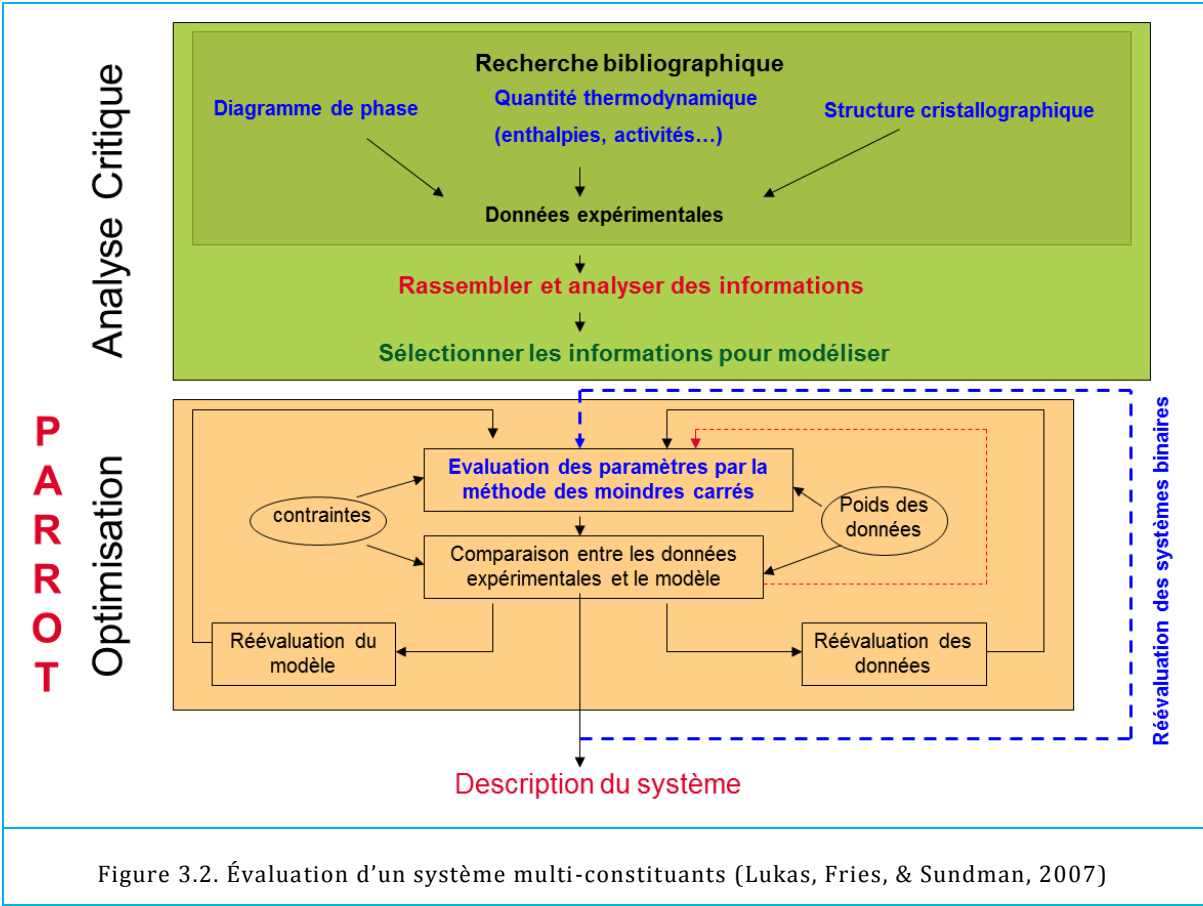


Figure 3.2. Évaluation d'un système multi-constituants (Lukas, Fries, & Sundman, 2007)

2. Description CALPHAD sur les systèmes binaires Cs-Te, Cs-I et ternaire Cs-Mo-O

Dans cette partie, une étude bibliographique de toutes les données thermodynamiques disponibles dans la littérature sur les trois systèmes Cs-Te, Cs-I et Cs-Mo-O est présentée. En se basant sur ces informations, les modèles thermodynamiques ont été choisis pour l'optimisation.

2.1. Étude bibliographique

2.1.1. Système binaire Cs-Te

i. Le diagramme de phases

En 1937, Bergmann (Bergmann 1937) a mesuré la température de fusion de Cs_2Te à 953K, valeur qui est jugée aujourd'hui comme étant trop faible. En effet, selon Adamson et Leighty (Adamson and Leighty 1983), cela viendrait de la sensibilité du Cs_2Te à la présence d'oxygène pendant ses mesures. Un échantillon de Cs_2Te qui a été délibérément contaminé en oxygène présente une température de fusion de 973K (Adamson and Leighty 1983).

En 1980, Böttcher (Böttcher 1980) a synthétisé le composé Cs_2Te_3 et déterminé sa structure cristalline.

Adamson et Leighty (Adamson and Leighty 1983) et Chuntanov et al. (Chuntanov et al. 1982) sont les premiers auteurs qui ont étudié le diagramme de phases du système Cs-Te dans une large gamme de composition par analyse thermique.

Adamson et Leighty (Adamson and Leighty 1983) ont combiné la méthode de point d'arrêt avec l'observation à l'œil pour mesurer les températures de fusion et de solidification sur une large gamme de composition $9:1 > \text{Cs} : \text{Te} > 1:9$. Par comparaison à des matériaux connus, la précision de la méthode de point d'arrêt est estimée par les auteurs à $\pm 2\text{K}$ à 573K et $\pm 5\text{K}$ à 923K. La précision de la méthode d'observation est de $\pm 10\text{K}$. À partir de leurs résultats d'analyse thermique et de la connaissance limitée sur les deux composés Cs_2Te et Cs_2Te_3 (Bergmann 1937; Böttcher 1980), ils ont proposé un diagramme de phases qui comporte deux autres composés Cs_3Te_2 et CsTe à décomposition péritectique et une réaction eutectique entre 67 at% et 90 at% en tellure. Ils ont de plus suggéré l'existence d'autres polytellurures plus riches en tellure que la composition 2 : 3.

Indépendamment, Chuntanov et al. (Chuntanov 1982) ont étudié le système Cs-Te sur l'ensemble du diagramme par ATD au chauffage et au refroidissement pour les compositions $x_{\text{Te}} > 0,33$ et par des mesures magnétiques au refroidissement pour $x_{\text{Te}} < 0,33$. Sept composés solides ont été identifiés dans leur étude : Cs_2Te , Cs_3Te_2 , Cs_5Te_4 , CsTe , Cs_2Te_3 , Cs_2Te_5 et CsTe_5 . Les transformations invariantes sont déterminées par ATD avec une précision de $\pm 3\text{K}$. Chuntanov et al. ont rencontré des difficultés pour déterminer les températures de liquidus en raison des phénomènes de surfusion qui peuvent atteindre 70K-90K. Ils ont adopté arbitrairement comme température du liquidus la valeur moyenne entre la mesure obtenue au chauffage et celle obtenue au refroidissement. Cette méthode de détermination est difficile à justifier. Les valeurs obtenues par Chuntanov et al. au chauffage et au refroidissement ne sont

pas précisées et les informations détaillées manquent dans leur publication. Il est donc difficile de corriger de manière adéquate leurs points expérimentaux. Il faut noter aussi que dans la gamme de composition de 33 à 50 at% en tellure, leurs valeurs de liquidus sont en bon accord avec celles mesurées par (de Boer and Cordfunke 1995). Pour ces raisons, dans notre analyse critique, nous avons digitalisé leur figure originale afin d'obtenir les valeurs numériques de ces données.

Quelques désaccords entre les diagrammes de phases proposés par (Adamson and Leighty 1983) et (Chuntonov 1982) sont à noter :

- Le point de fusion de Cs_2Te_3 a été mesuré à 668K par Chuntonov et al. (Chuntonov et al. 1982) au lieu de 707K par Adamson et Leighty (Adamson and Leighty 1983). Cependant, les deux travaux sont en accord avec un écart de 40K entre le point de fusion de Cs_2Te_3 et la température de la réaction eutectique $\text{CsTe} + \text{Cs}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{L}$.
- Les valeurs de liquidus mesurées par Adamson et Leighty sont souvent plus faibles que les valeurs correspondantes mesurées par Chuntonov et al (10, 40, 67 at% en tellure).
- Dans la partie riche en Te, Chuntonov et al. (Chuntonov et al. 1982) ont décrit une réaction eutectique $\text{L} \leftrightarrow \text{CsTe}_5 + \text{Cs}_2\text{Te}_5$ à 488K et une réaction péritectique $\text{CsTe}_5 \leftrightarrow \text{L} + \text{Te}$ à 536 K. Adamson et Leighty ont indiqué un seul invariant à 498K pour tous les composés entre 60 at% et 99 at% en tellure.
- Le liquidus identifié par Adamson et Leighty à 90 at% en tellure est très incertain car il est à la même valeur que la température de fusion du tellure pur (723K). Les nombreuses mesures de Chuntonov et al. (Chuntonov et al. 1982) pour des teneurs en tellure supérieures à 80 at% montrent que ce liquidus doit être plus bas que celui identifié par Adamson et Leighty.

Adamson et Leighty ont utilisé un creuset en alumine pendant leur analyse thermique par point d'arrêt et l'appareillage est placé sous atmosphère inerte d'une boîte à gants. Les auteurs ont mentionné avoir observé la vaporisation de césium, particulièrement pour les alliages riches en césium. Chuntonov et al. ont utilisé un échantillon encapsulé dans une ampoule scellée pour éviter ce problème. Par conséquent, les résultats de Chuntonov et al sont considérés comme étant plus fiables que ceux d'Adamson et Leighty.

En 1984, Prins et Cordfunke (Prins and Cordfunke 1984) ont caractérisé le système Cs-Te par des analyses de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre. Ils ont montré la présence des composés Cs_2Te , Cs_3Te_2 , Cs_2Te_3 et Cs_2Te_5 à la température ambiante. L'existence de CsTe_4 est confirmée et les températures de transition structurale de ce composé sont identifiées à 393K et 498K. Cependant, leurs échantillons avec le ratio :

- Te : Cs=5 :4 et Te : Cs=1 :1 étaient des alliages constitués d'un mélange de Cs_3Te_2 et Cs_2Te_3 ,
- Te : Cs=5 :1 était en réalité un mélange de CsTe_4 et Te pur.

On conclut que l'hypothèse de l'existence des composés Cs_5Te_4 , CsTe et CsTe_5 sans caractérisation structurale par Chuntanov et al, n'est pas confirmée par l'analyse DRX sur poudre par Prins et Cordfunke.

La structure cristalline de CsTe_4 est indépendamment identifiée par Böttcher and Krestmann (Böttcher and Kretschmann 1985).

Une compilation de tous ces résultats est présentée par Cordfunke et Konings (Cordfunke and Konings 1990).

Dans l'analyse critique de Sangster et Pelton (Sangster and Pelton 1993), le composé CsTe_5 n'a pas été pris en compte. Le diagramme de phases proposé par Sangster et Pelton (Figure 3.3) ne prend pas en compte certains points expérimentaux de Chuntanov et al. (par exemple l'invariant à 738K) et les températures de liquidus obtenues à partir de mesures de spectrométrie de masse par Drowart et Smoes (Ball et al. 1992). De plus, les équilibres des phases entre 33 et 55 at% en tellure, pas clairs, nécessiteraient de nouvelles études.

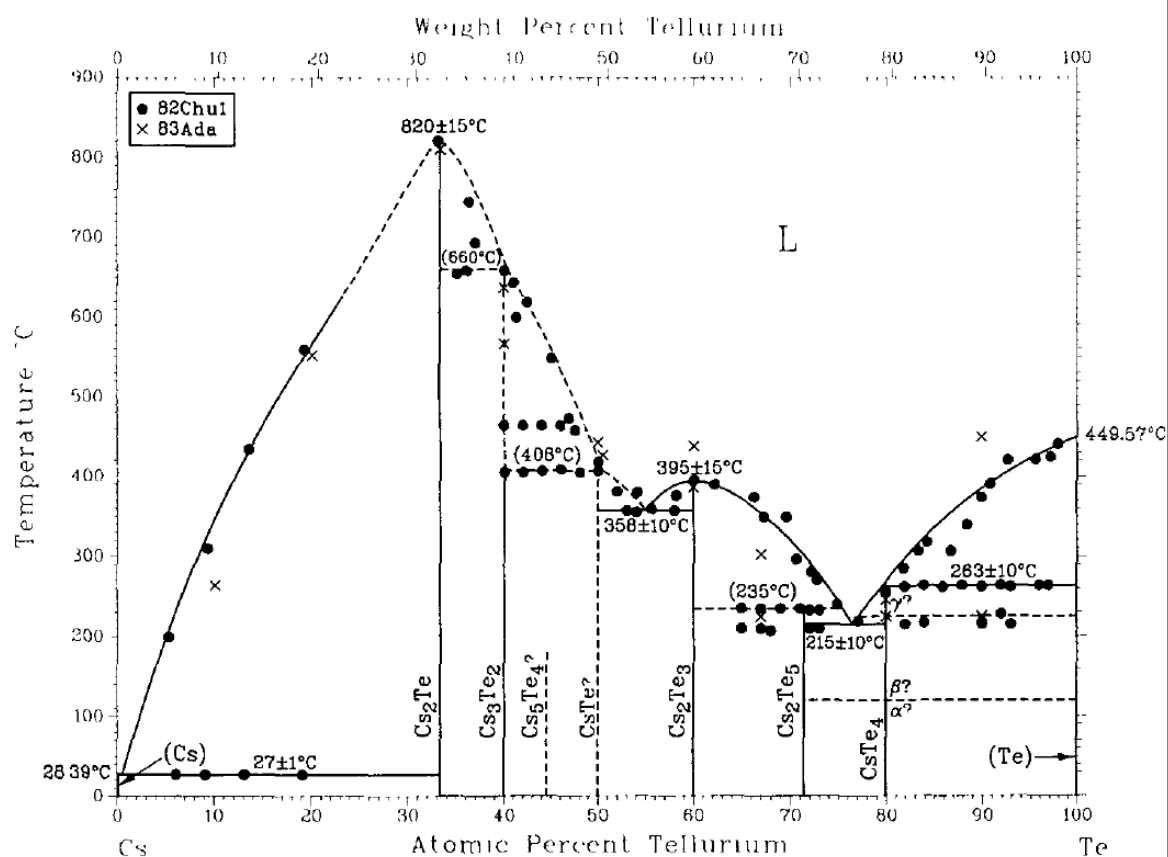


Figure 3.3. Le diagramme de phases de Cs-Te dans la synthèse de Sangster et Pelton (Sangster & Pelton, 1993)

Plus tard, De Boer et Cordfunke (de Boer and Cordfunke 1995) ont étudié le système Cs-Te par DSC et DRX à haute température sur ce domaine de composition. La température de transition a été mesurée par DSC au chauffage avec une incertitude de $\pm 2\text{K}$ à $\pm 5\text{K}$. Ils ont trouvé l'existence du composé Cs_3Te_2 proposé précédemment comme étant un mélange de Cs_5Te_3 et CsTe . Ils ont également démontré l'existence d'un composé légèrement sous-stœchiométrique (entre 48,3 et 49 at% en tellure) pour CsTe_{1-x} . Ces résultats sont en accord avec les analyses DRX de :

- Schewe-Miller et Böttcher (Schewe-Miller and Böttcher 1991b) qui identifient l'existence de Cs_5Te_3 dans l'échantillon à 40 %at en tellure.
- Hobbs et Pulham (Hobbs and Pulham 1994) qui mentionnent l'existence d'un composé légèrement sous-stœchiométrique CsTe_{1-x} .

Par conséquent, les résultats de (de Boer and Cordfunke 1995; Schewe-Miller and Böttcher 1991; Hobbs and Pulham 1994) sont cohérents et montrent que Cs_5Te_3 et CsTe sont les seuls composés stables dans la gamme de composition 33-55 at% en tellure et que les composés Cs_3Te_2 et Cs_5Te_4 identifiés précédemment n'existent pas.

La Figure 3.4 présente le diagramme de phases le plus récent proposé par de Boer et Cordfunke (de Boer and Cordfunke 1995) dans la zone de composition de 33 at% à 55 at% en tellure. Les résultats de DRX à haute température montrent que les composés CsTe et Cs_2Te ont des transitions structurales à 673K et 895K respectivement. Une transition du second ordre de Cs_5Te_3 a été observée à 515K.

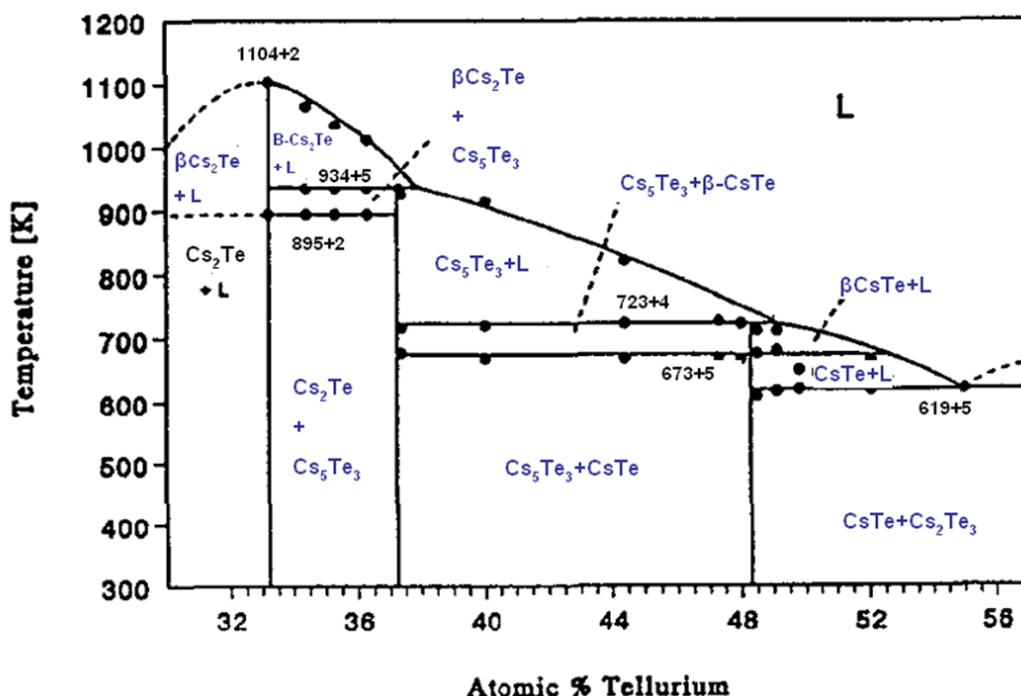


Figure 3.4. Le diagramme de phases de Cs-Te par les mesures de DSC à haute température (de Boer and Cordfunke 1995)

L'analyse critique la plus récente par Okamoto (Okamoto 1996) a pris en compte les derniers résultats de De Boer et Cordfunke.

Les composés $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$, $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$, $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ ont été synthétisés par Sheldrick et Wachhold (Sheldrick and Wachhold 1995; Sheldrick and Wachhold 1996) dans du méthanol surchauffé. Leurs structures cristallines ont aussi été déterminées. Cependant, en utilisant une autre méthode de synthèse, Prins et Cordfunke (Prins and Cordfunke 1984) ont identifié du CsTe_4 en équilibre avec le Te pur au lieu de ces composés dans un alliage avec un ratio $n(\text{Te})/n(\text{Cs}) = 5$. Par la suite, ces composés ne seront pas pris en compte en raison du manque de données mais il est possible que l'équilibre des phases dans cette zone de composition soit plus complexe que ce qu'indiquent les analyses critiques de Sansgter et Pelton et Okamoto.

En résumé, les températures de transition déterminées par De Boer et Cordfunke sont en bon accord avec celles de Chuntonov et al. L'optimisation par la méthode CALPHAD est faite en utilisant la série de données de liquidus de Chuntonov et al. et celle de Drowart et Smoes qui complète le manque de données du côté $x_{\text{Te}} > 0,33$. Nous avons retenu six composés suivants : Cs_2Te , Cs_5Te_3 , CsTe , Cs_2Te_3 , Cs_2Te_5 et CsTe_4 . Le choix des réactions invariantes est argumenté par la suite.

Le Cs_2Te a une température de transition structurale de $895 \pm 2\text{K}$ (de Boer and Cordfunke 1995) et une température de fusion de 1093K mesurée par Chuntonov et al. (Chuntonov et al. 1982). Cette dernière valeur est en bon accord avec la détermination d'Adamson et Leighty ($1083 \pm 10\text{K}$) et de De Boer et Cordfunke ($1104 \pm 2\text{K}$) en tenant compte d'une incertitude de $\pm 15\text{K}$.

Le Cs_5Te_3 présente une fusion incongruente à $934 \pm 5\text{K}$ selon la réaction péritectique (de Boer and Cordfunke 1995) : $\text{Cs}_5\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{L} + \text{Cs}_2\text{Te}$. Cette valeur est en bon accord avec la mesure de Chuntonov et al. (Chuntonov et al. 1982) à 933K qui a été attribuée, par erreur à une transition du composé Cs_3Te_2 .

La température de transition α/β CsTe issue de De Boer et Cordfunke (de Boer and Cordfunke 1995) ($673 \pm 5\text{K}$) se produit à 8K en dessous de l'invariant mesuré par Chuntonov et al. (Chuntonov et al. 1982) qui ont attribué, par erreur cette transition au composé CsTe .

En ce qui concerne la fusion incongruente de CsTe , la température de $723 \pm 4\text{K}$ déterminée par De Boer et Cordfunke est retenue. Cette valeur est de 15K en dessous de la température de 738K mesurée par Chuntonov et al. (Chuntonov et al. 1982) qui ont attribué par erreur cette transition au composé hypothétique Cs_5Te_4 .

En ce qui concerne la réaction eutectique entre le CsTe et le Cs_2Te_3 , une fois encore la valeur de De Boer et Cordfunke ($618 \pm 5\text{K}$) est retenue, de 13K inférieure à la valeur 631K mesurée par Chuntonov et al. (Chuntonov et al. 1982).

La température de fusion du Cs_2Te_3 retenue est égale à 668K (Chuntonov et al. 1982), valeur jugée plus fiable que celle d'Adamson et Leighty (707K).

La température de décomposition péritectique du Cs_2Te_5 est de 508K . Dans cette gamme de composition, Adamson et Leighty ont mesuré une transition à 498K .

La température de la réaction eutectique entre le Cs_2Te_5 et le CsTe_4 est de 488K selon (Chuntonov et al. 1982) mais a été attribuée par erreur à une réaction entre le Cs_2Te_5 et le CsTe_5 par ces auteurs. Pour les mêmes raisons, l'invariant à 536K (Chuntonov et al. 1982) est attribué à la décomposition péritectique de CsTe_4 .

Les valeurs sélectionnées pour les réactions invariantes et les transitions sont présentées dans le Tableau 7.

ii. Les propriétés thermodynamiques des phases condensées

Seules les données thermodynamiques des composés Cs_2Te et Cs_5Te_3 sont disponibles dans la littérature. Leurs données sont présentées dans le Tableau 10.

Les propriétés thermodynamiques de $\text{Cs}_2\text{Te(s)}$ ont été estimées par Lindemer et al. (Lindemer, Besmann, and Johnson 1981) et par Kohli (Kohli 1983). Ces résultats ne sont pas présentés dans ce travail car des mesures ont été effectuées depuis leurs études (De Boer and Cordfunke 1995; Cordfunke and Ouweltjes 1987; Cordfunke et al. 1987).

L'enthalpie standard de formation à 298,15K a été déterminée à partir des mesures d'enthalpie de dissolution du Cs_2Te dans le solvant $0,46 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaClO}$ et $0,5 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaOH}$ (Cordfunke and Ouweltjes 1987). Par la suite, une correction de $1,5 \text{ kJ/mol}$ a été affectée à l'enthalpie standard de formation qui conduit à la valeur de $-362,9 \pm 2,9 \text{ kJ/mol}$.

La capacité calorifique du Cs_2Te a été mesurée entre 5K et 340K par calorimétrie adiabatique (Cordfunke et al. 1987). L'incrément enthalpique à haute température de ce composé a été mesuré par calorimétrie de chute (Cordfunke et al. 1987). Les résultats à basse et à haute température sont cohérents. L'expression de l'énergie de Gibbs de Cs_2Te a été déduite à partir de ces données (Tableau 10). La valeur de l'enthalpie de formation de $-362,1 \text{ kJ/mol}$ utilisée dans l'expression de l'énergie de Gibbs est légèrement différente par rapport à la valeur initiale (Cordfunke and Ouweltjes 1987) et par rapport à la valeur corrigée (de Boer and Cordfunke 1997) mais demeure dans l'intervalle d'incertitude de la mesure. Une valeur de $-352,8 \pm 3,5 \text{ kJ/mol}$ est donnée par Drowart et Smoes (Ball et al. 1992) à partir des mesures de pression de vapeur par spectrométrie de masse couplé à une cellule d'effusion de Knudsen. Cette valeur est plus faible mais proche de celle déterminée par calorimétrie. La valeur déterminée par les mesures calorimétriques, obtenue de façon plus directe et donc retenue.

En 1995, l'enthalpie de transition α/β et l'enthalpie de fusion du Cs_2Te ont été mesurée par calorimétrie différentielle (DSC) par (de Boer and Cordfunke 1995).

De la même manière, les expressions de l'enthalpie standard de formation et l'incrément enthalpique ont été obtenues pour le composé Cs_5Te_3 (de Boer and Cordfunke 1997). Cependant, sa capacité calorifique n'a pas été mesurée à basse température. Par conséquent, l'entropie à 298,15K est seulement estimée à partir de la valeur pour le composé Cs_2Te .

Il n'existe pas de mesures expérimentales d'enthalpie de mélange dans le liquide du système Cs-Te. Cependant, un modèle de liquide non idéal a été proposé par (Nawada and Sreedharan 1998). Les auteurs ont traité la phase liquide par un modèle de solution sous-régulière et ont utilisé les valeurs de l'énergie de formation de Gibbs de (Cordfunke and Konings 1990; De

Boer and Cordfunke 1997) pour le Cs_2Te et le Cs_5Te_3 respectivement. L'énergie de Gibbs d'excès de la phase liquide dans l'intervalle de température de 900K-1100 K a été déterminée en optimisant les données de liquidus de (de Boer and Cordfunke 1995; Ball et al. 1992; Chuntanov et al. 1982) :

$$G_E^L = x_{\text{Cs}} \cdot x_{\text{Te}} \left\{ (-298 - 0.00144 \cdot T)x_{\text{Te}} + (-972 + 0.482713 \cdot T)x_{\text{Cs}} \right\} \quad (\text{kJ/mol})$$

Cette description n'est pas satisfaisante. En effet, ce modèle prédit un liquidus de forme symétrique autour du composé Cs_2Te alors que la forme du liquidus déduite des mesures expérimentales de (Adamson and Leighty 1983; Chuntanov et al. 1982; Ball et al. 1992; de Boer and Cordfunke 1995) est fortement asymétrique. De plus, les résultats de calcul de potentiel chimique de Cs et de Te sont significativement inférieurs aux mesures expérimentales obtenues par spectrométrie de masse de (Ball et al. 1992). Les auteurs ont suggéré que ces différences pourraient provenir de la non-stœchiométrie du composé Cs_{2-y}Te ou du rôle de l'oxygène qui peut être présent dans leurs échantillons. Malheureusement, nous ne disposons pas de suffisamment de données sur cette phase Cs_{2-y}Te pour pouvoir prendre en compte cette non-stœchiométrie dans le modèle.

iii. Les données thermodynamiques de la phase gazeuse

La pression de vapeur du système Cs-Te a été mesurée par cinq équipes différentes. Par ordre chronologique, Cordfunke et al. (Cordfunke, Kleverlaan, and Ouweltjes 1986) ont fait les premières mesures de pression de vapeur en supposant que le Cs_2Te était l'espèce majoritaire dans le gaz. Ils en ont conclu que Cs_2Te a une vaporisation congruente. (Johnson and Johnson 1988) ont observé la présence de CsTe dans le gaz. (Wren et al. 1987; Portman et al. 1989) ont mesuré l'enthalpie standard de vaporisation pour Cs, Te, Te_2 , Te_3 , CsTe et Cs_2Te . En 1992, l'étude de Drowart et Smoes (Ball et al. 1992) a montré la présence des espèces suivantes dans le gaz : (Cs, CsTe, Cs_2Te , CsTe_2 , Cs_2Te_2 , Cs_2Te_3).

La vaporisation du composé stœchiométrique Cs_2Te a été étudiée par (Portman et al. 1989) et Drowart et Smoes (Ball et al. 1992). Par comparaison des résultats obtenus par Portman et al. à 1146K à ceux de Drowart et Smoes à 1105K, température maximale issue de leurs mesures expérimentales, nous notons quelques différences :

- Les trois espèces majoritaires dans (Portman et al. 1989) sont : Cs, Cs_2Te_2 et Te avec un ratio de $P(\text{Cs})/P(\text{Cs}_2\text{Te}_2) \approx 2,5$; les autres espèces minoritaires sont CsTe₂, CsTe, Te_3 , Cs_2Te et Te_2 .
- Les trois espèces majoritaires dans (Ball et al. 1992) sont : Cs, Cs_2Te_2 et CsTe avec le ration de $P(\text{Cs})/P(\text{Cs}_2\text{Te}_2) \approx 1$; les autres espèces minoritaires sont CsTe₂ et Cs_2Te .

Les différentes conditions expérimentales de mesure peuvent expliquer ces écarts dans la composition du gaz.

Portman et al. ont utilisé une énergie d'ionisation de 40eV au lieu de 15eV utilisé par Drowart et Smoes. Il est donc possible que les fragmentations des grosses molécules puissent contribuer à la forte intensité des ions Cs^+ et Te^+ observée par Portman et al.

Portman et al. ont mentionné une redondance des pics dans leurs spectres et des difficultés de calibrer leur spectromètre quadrupolaire conduisant à des erreurs importantes dans la détermination des molécules ayant des masses molaires supérieures à 300g. Drowart et Smoes ont utilisé un spectromètre à secteur magnétique et n'ont donc pas mentionné ces problèmes en raison de la haute résolution de leur appareil.

En conclusion, les résultats de Portman et al. sont écartés et les nombreuses valeurs de Drowart et Smoes qui sont jugées plus fiables, sont sélectionnées.

2.1.2. Système binaire Cs-I

i. Le diagramme de phases

Le composé le plus stable dans le système Cs-I est le mono-iodure CsI. Sa structure a été caractérisée par DRX par Clark and Duane (Clark and Duane 1922).

Wells et ses collaborateurs (Wells, Wheeler, and Penfield 1892; Wells and Penfield 1892) sont les premiers auteurs à avoir synthétisé des poly-iodures de césium. Le tri-iodure CsI_3 a été obtenu par Wells et Penfield sous forme cristal brillant et mince ou sous forme de plaque selon les conditions expérimentales. Quand le tri-iodure a été dissous dans l'eau chaude, un liquide noir et lourd obtenu solidifie à 346K. Le composé solide formé correspond approximativement à la composition CsI_7 .

Wells et Wheeler ont synthétisé des composés à plus forte teneur en iode que CsI_3 par trois voies :

- en faisant réagir du tri-iodure avec de l'eau,
- en ajoutant de l'iode solide à une solution chaude concentrée en CsI.
- par évaporation de solutions alcooliques concentrées de CsI_3 et d' I_2 contenant 2g d'atomes d' I_2 par mole de CsI_3 et par refroidissement de solutions concentrées d' I_2 et de CsI dans l'alcool.

Trois échantillons ont été préparés, séchés sur papier filtre et analysés. La valeur moyenne du pourcentage de césium est de 17,39%, proche de la valeur de 17,32%, correspondant à la formule CsI_5 . Wells et ses collaborateurs ont soutenu que les poly-halogénures obtenus sont soit le tri soit le penta-halogénure. Cependant, leurs méthodes de synthèse ont été jugées mal définies et non satisfaisantes par (Briggs, Greenawald, and Leonard 1929).

Foote (Foote 1903), et plus tard Foote et Chalker (Foote and Chalker 1908) ont mené une étude plus détaillée sur le système de poly-halogénures d'alcalin. Faute de preuves concluantes, ils ont admis, dans leur système ternaire I_2 -CsI- H_2O , l'existence à température ambiante des poly-iodures CsI_3 et CsI_5 , identifiés précédemment par Wells et ses collaborateurs.

Plus tard, Abegg et Hamburger (Abegg and Hamburger 1906) ont mis en évidence les composés définis qui sont susceptibles de se former : CsI_3 , CsI_9 ainsi que CsI_5 , CsI_7 .

C'est seulement en 1923 que l'existence du composé CsI_3 a été confirmée par DRX par Clark et Duane (Clark and Duane 1923).

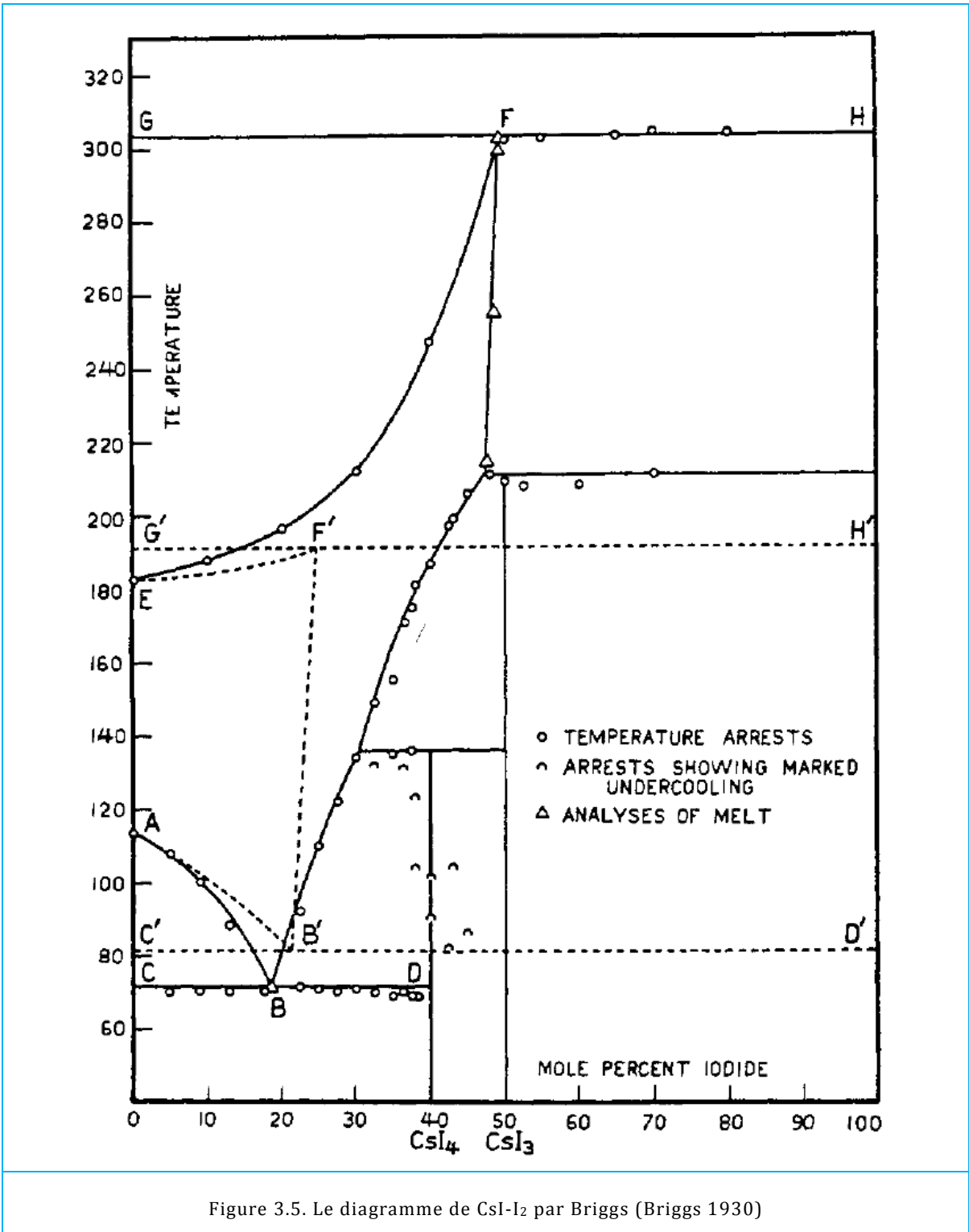
Le premier diagramme de phases CsI-I₂ a été établi par (Briggs 1930) et est illustré sur la Figure 3.5. Les auteurs ont mis en évidence 3 composés stœchiométriques dans le système : CsI, CsI₃ et CsI₄. Des poly-iodures tels que CsI₃ et CsI₄ qui ont été observés par Briggs, Greenawald et Leonard (Briggs, Greenawald, and Leonard 1929) sont pris en compte dans le système en absence d'eau. Quelques désaccords entre les études de Briggs et Wells et ses collaborateurs (Wells, Wheeler, and Penfield 1892; Wells and Penfield 1892) sont reportés :

- Le poly-iodure CsI₅ qui fond vers 346K selon Wells et Wheeler est en fait un mélange de CsI₄ et I₂ d'après Briggs. Ceci a été confirmé par l'existence de l'eutectique à 344K à 18 at% en CsI qui est attribué par erreur à la fusion du composé CsI₅ à 346K par Wells et Wheeler. De plus, la structure cristalline du composé tétra-iodure CsI₄ a été identifiée plus tard par DRX par Havinga et al. (Havinga, Boswijk, and Wiebenga 1954) tandis qu'aucune analyse par DRX est réalisée sur CsI₅ dans la littérature.
- Wells et Penfield ont observé que le composé CsI₃ fond vers 484K et « blanchi » avec la perte d'I₂ au chauffage dans un tube ouvert à 603K. La valeur de la température de fusion du CsI₃ déterminé par analyse thermique par Briggs est en bon accord avec la valeur reportée par Wells et Penfield (1K de différence). Cependant, la température du blanchissement observé par ces derniers est de 27K plus élevée que la valeur reportée par Briggs (576K) où l'iode s'évapore complètement.

Dans une expérience menée ultérieurement par Rostoczy et Cubicciotti (Rosztoczy and Cubicciotti 1965), un échantillon de 0,8565g de CsI a été placé dans une branche et I₂ dans l'autre branche d'une ampoule à 2 branches. Après 3 semaines, l'échantillon devient violet foncé et atteint une masse constante. La mesure de l'augmentation de masse indique un composé de formule CsI_{4,01} qui est donc considéré par les auteurs comme le composé le plus riche en iode à la température ambiante.

Par conséquent, dans notre étude, nous considérons que le CsI₄ est la forme la plus riche en iode dans le système Cs-I. À température ambiante, l'existence d'autres composés tels que CsI₅, CsI₇ et CsI₉ reportée précédemment n'est pas justifiée.

Les données nécessaires à la construction du diagramme de phases de Briggs ont été obtenues par trois méthodes différentes : analyse thermique au refroidissement, détermination du point d'ébullition de mélanges de compositions connues et analyse de la composition du liquide saturé en CsI à température fixée. Le mélange a été préparé dans des tubes de Pyrex ouverts. Par conséquent, pour les composés de teneurs inférieures à 50at% en CsI, les auteurs ne peuvent pas étudier le système au-dessus de 576K en raison de l'évaporation rapide de l'iode. Deux changements de phase sont identifiés vers 481K-484K et à 409K, correspondant à l'apparition des composés respectivement CsI₃ et CsI₄.



Plus tard, Bredig et al. (Bredig, Bronstein, and Smith 1955) ont étudié la solubilité de Cs dans CsI. Leurs résultats sont illustrés sur la Figure 3.6.

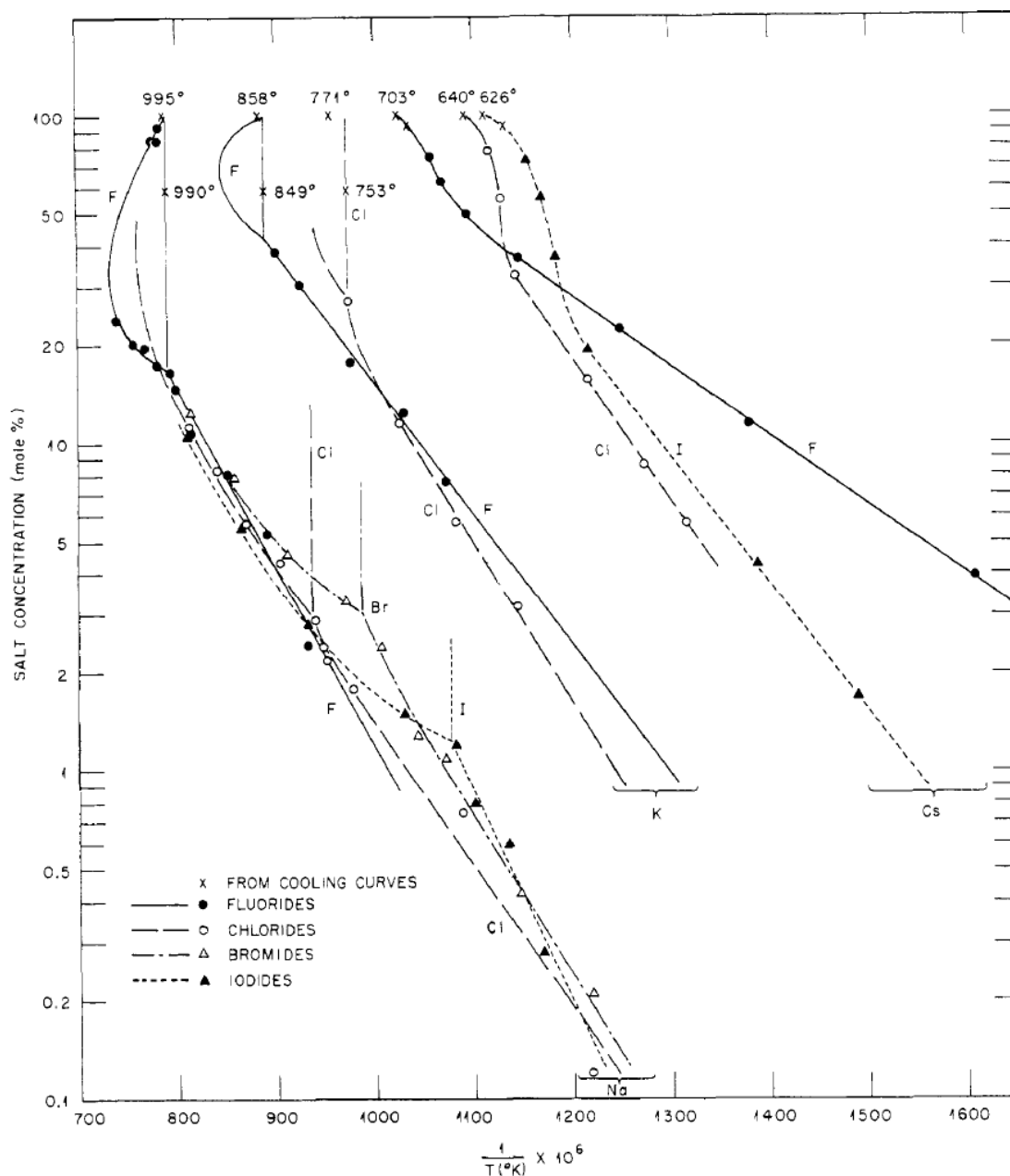


Figure 3.6. Le diagramme de Cs-CsI par Bredig et al. (Bredig, Bronstein, and Smith 1955)

Rosztoczy et Cubicciotti (Rosztoczy and Cubicciotti 1965) ont effectué des mesures en ampoules scellées et ont pu compléter le diagramme de phases. Ils ont affiné la partie du diagramme construite par Briggs et ses collaborateurs (Briggs 1930). Les points sur la Figure 3.7 sont les données de Rosztoczy et Cubicciotti (Rosztoczy and Cubicciotti 1965). La courbe à gauche vient des mesures de Bredig, Bronstein et Smith (Bredig, Bronstein, and Smith 1955). La ligne pointillée vient des données de Briggs et de ses collaborateurs (Briggs 1930). Nous remarquons sur la Figure 3.7 qu'il y a peu de différences entre les données de (Briggs 1930) et de (Rosztoczy and Cubicciotti 1965) (différence de 1K). Les points représentés en croix et en cercle sur la Figure 3.7 sont des points d'arrêt observés respectivement au refroidisse-

ment et au chauffage. Cependant, ces points disparaissent après un long traitement thermique, ceci montre que ces points correspondent à un état non stable et donc, ne peuvent pas servir à établir le diagramme d'équilibre.

Cubicciotti (Cubicciotti 1964) propose l'existence d'une lacune de miscibilité à l'état liquide du côté CsI-I₂. Les résultats de Rosztoczy et Cubicciotti montrent que cette lacune de miscibilité n'existe pas.

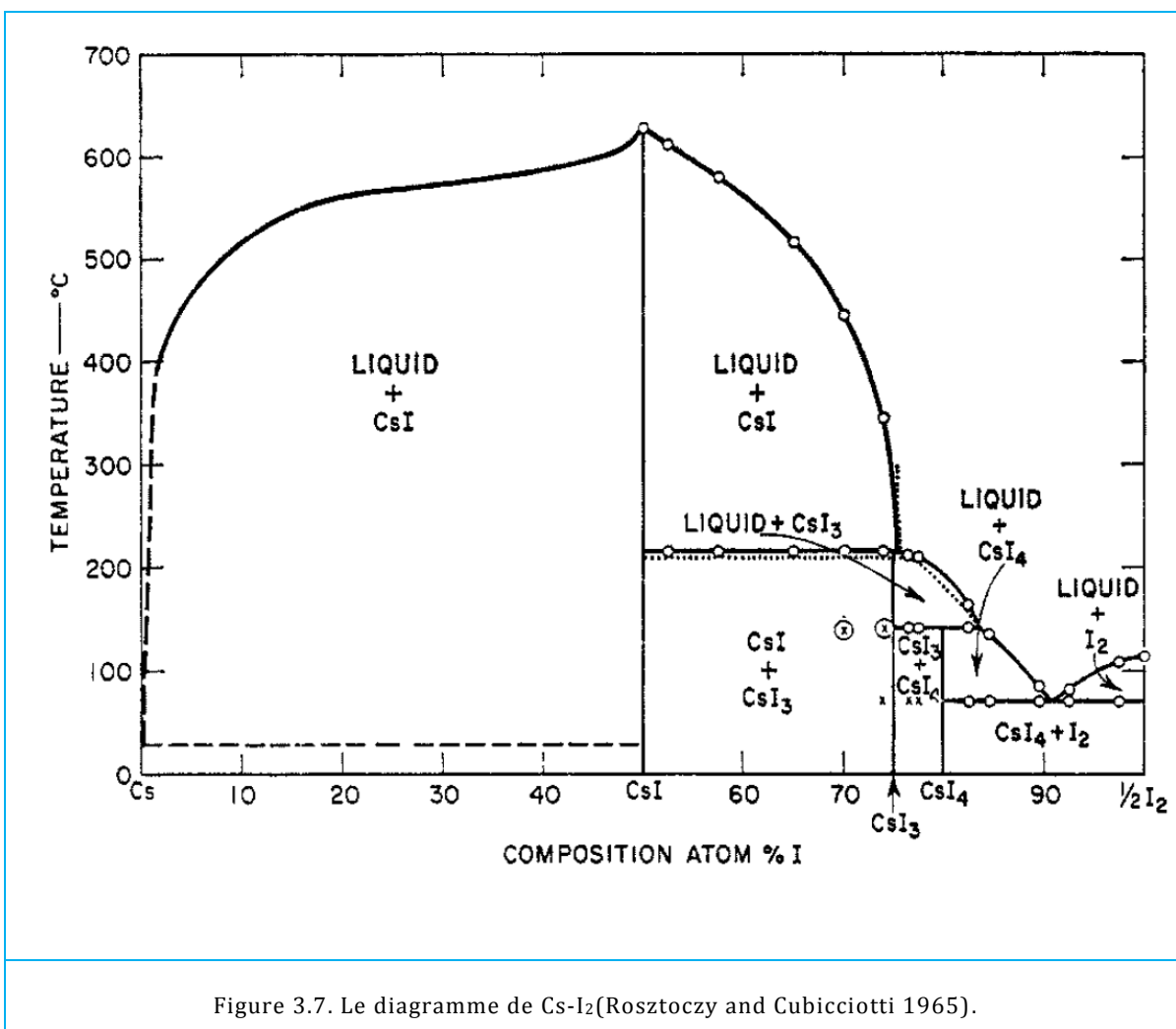


Figure 3.7. Le diagramme de Cs-I₂(Rosztoczy and Cubicciotti 1965).

Le diagramme de phases fourni par Massalski (Massalski 1990) est la compilation de tous ces résultats.

En conclusion, les données de Briggs sont en bon accord avec celles de Rostoczy et Cubicciotti. Dans ce travail, nous avons sélectionné la série de données de liquidus de Bredig et al. pour la partie riche en césium Cs-CsI et celle de Rostoczy et Cubicciotti pour la partie riche en iode CsI-I₂. Trois composés stœchiométriques sont retenus dans cette étude : CsI, CsI₃ et CsI₄. Le choix des paliers invariants et des températures de transition est expliqué ci-après.

Le CsI a une fusion congruente à 901K mesurée par Rosztoczy et Cubicciotti (Rosztoczy and Cubicciotti 1965). Cette valeur est en accord, avec la valeur de 899K mesurée par Bredig et al. (Bredig, Bronstein, and Smith 1955).

Le CsI_3 a une fusion incongruente à 488K (Rosztoczy and Cubicciotti 1965) selon une réaction péritectique $\text{CsI}_3 \leftrightarrow \text{CsI} + \text{L}$.

Le CsI_4 a une fusion incongruente à 414K (Rosztoczy and Cubicciotti 1965) selon une réaction péritectique $\text{CsI}_4 \leftrightarrow \text{CsI}_3 + \text{L}$.

En ce qui concerne la réaction eutectique entre CsI_4 et I_2 , la valeur de Rosztoczy et Cubicciotti (343K), peu différente avec celle de Briggs (1K), est retenue.

Les températures de (Rosztoczy and Cubicciotti 1965), sont systématiquement supérieures de 1K à celles mesurées par Briggs. Elles sont jugées plus pertinentes parce que Rosztoczy et Cubicciotti ont pu effectuer les mesures dans des tubes scellés tandis que Briggs a utilisé des tubes ouverts liés aux problèmes d'évaporation rapide de l'iode. Cependant, ces derniers auteurs ont observé une très faible perte en iode pendant leurs analyses thermiques qui conduisent donc à un écart peu significatif (1K seulement) en comparaison avec les mesures de (Rosztoczy and Cubicciotti 1965).

L'invariant correspondant à l'ébullition du mélange de liquide et de CsI est déterminé à 576K par (Rosztoczy and Cubicciotti 1965). Cette valeur est 27K en dessous de la valeur mesurée de 603K par Wells et Penfield.

Les valeurs sélectionnées pour les invariants et les transitions du système Cs-I sont présentées dans le Tableau 8.

ii. Les propriétés thermodynamiques

a) Les composés stœchiométriques

Seules les données thermodynamiques du CsI sont disponibles dans la littérature. Les données sont présentées dans le Tableau 11.

Les données de capacité calorifique du composé CsI à très basse température de 2K à 10K ont été déterminées par Marshall et Kunkel (Marshall and Kunkel 1969) et de 13K à 17K par Taylor et al. (Taylor, Gardner, and Smith 1963). En les comparant avec les mesures de Sorai et al. (Sorai, Suga, and Seki 1968) de 1,5K à 300K, les résultats de Marshall et Kunkel sont cohérents seulement pour des températures inférieures à 5K. Takahashi et Kohsaka (Takahashi and Kohsaka 1985) ont mesuré la capacité calorifique de CsI de 300K à 520K par DSC.

Des mesures expérimentales d'incrément enthalpique $H(T)-H(298,15\text{K})$ de CsI(s) ont été réalisées par Cordfunke et Prins (Cordfunke and Prins 1985) (de 396K à 850,7K), Venugopal et al. (Venugopal et al. 1987) (314K à 822,8K), et Takahashi et Kohsaka (Takahashi and Kohsaka 1985) (284,52K à 830,76K). Ces mesures sont toutes cohérentes entre elles et nous avons choisi les données de Cordfunke et Prins (Cordfunke and Prins, 1985) pour l'optimisation.

L'incrément enthalpique $H(T)-H(273,15K)$ de $CsI(l)$ de 907,7K à 1172,2K a été mesuré par Kaylor et al. (Kaylor, Walden, and Smith 1959) par la méthode de calorimétrie décrite par Ginnings et Corruccini (Ginnings and Corruccini 1947).

En utilisant un calorimètre isoperibolique, (Venugopal et al. 1986) ont mesuré l'enthalpie de solution molaire de $CsI(s)$ dans l'eau. La valeur de $33,33 \pm 0,2$ kJ/mol qu'ils ont déterminée expérimentalement est cohérente avec celle trouvée par (Cordfunke & Prins, 1985; Parker, 1965; Thourey & Perachon, 1980; Vorob'ev et al., 1966), mais un peu plus élevée que la valeur déterminée par (Montgomery et al. 1978) et Tsetkov et Rabinovitch (Tsvetkov and Rabinovitch 1969)(cf. Tableau 3). Les écarts entre les valeurs d'enthalpie standard de formation à 298,15K de Venugopal (Venugopal et al. 1986), de N.B.S (Naumov, Ryzhenko, and Khodarkovsky) et de Cordfunke et Prins (Cordfunke and Prins, 1985) proviennent des différentes valeurs de $\Delta H_f[I, aq]$ considérées dans chaque étude. La valeur d'enthalpie de formation à 298,15K de (Cordfunke and Prins, 1985) est retenue dans cette étude.

<i>Référence</i>	<i>ΔH°_{soln} (kJ/mol)</i>
<i>(Parker 1965)</i>	<i>$33,346 \pm 0,418$</i>
<i>(Tsvetkov and Rabinovitch 1969)</i>	<i>$33,280 \pm 0,167$</i>
<i>(Vorob'ev, Ibragim, and Skuratov 1966)</i>	<i>$33,43$</i>
<i>(Montgomery et al. 1978)</i>	<i>$33,239 \pm 0,03$</i>
<i>(Thourey and Perachon 1980)</i>	<i>$33,361$</i>
<i>(Cordfunke and Prins, 1985)</i>	<i>$33,35 \pm 0,1$</i>
<i>(Venugopal et al. 1986)</i>	<i>$33,33 \pm 0,2$</i>

Tableau 3 : Enthalpie de solution de CsI dans l'eau à 298,15K

L'écart entre les températures de fusion obtenues par différents groupes d'auteurs peut atteindre $\pm 10K$ (Tableau 4). Nous avons retenu la valeur d'enthalpie de fusion de 24000 ± 200 J/mol de (Cordfunke and Prins, 1985) dans notre étude.

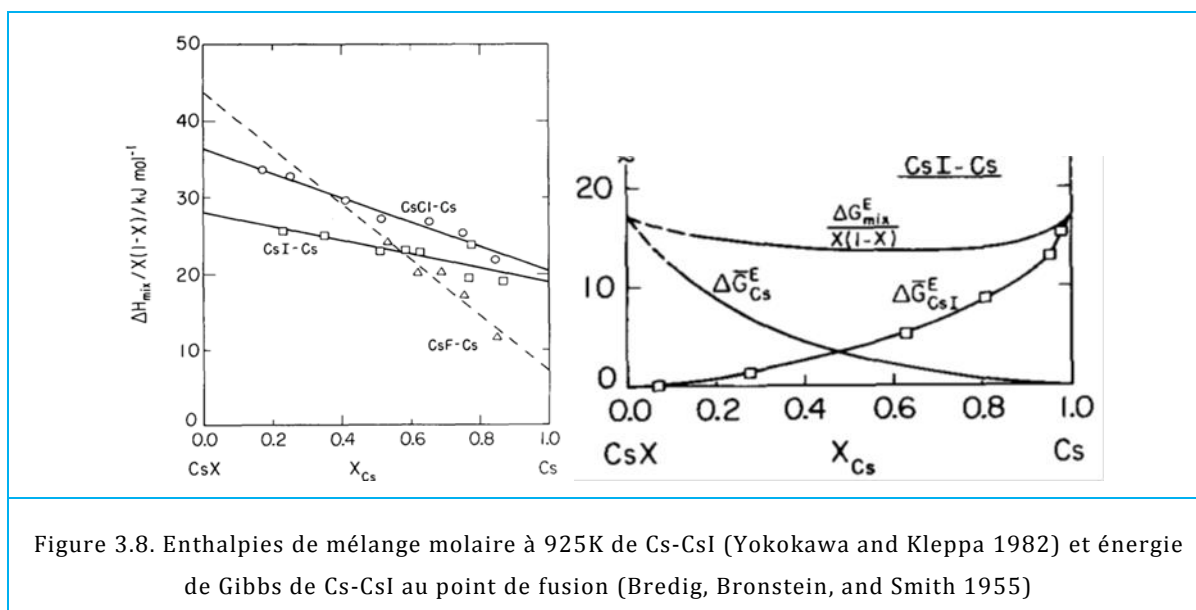
<i>Référence</i>	<i>Température de fusion (K)</i>	<i>Enthalpie de fusion (kJ/mol)</i>
(Jaeger 1917)	894	-
(Bredig, Bronstein, and Smith 1955)	899	-
(Kaylor et al., 1959)	907	25,016
(Dworkin and Bredig 1960)	-	23,60 ± 0,5
(Bousquet, Perachon, and Remy 1967)	897	27,53 ± 0,84
(E.H.P. Cordfunke & Prins, 1985)	903,5 ± 0,2	24,0 ± 0,2

Tableau 4 : Température de fusion et enthalpie de fusion de CsI (E.H.P. Cordfunke & Prins, 1985)

b) La phase liquide

L'enthalpie de mélange du liquide est mesurée par (Yokokawa and Kleppa 1982).

La mesure de l'énergie de Gibbs d'excès du mélange Cs-CsI au point de fusion de Bredig et al. (Bredig, Bronstein, and Smith 1955) est reportée sur la Figure 3.8.



c) Les phases gazeuses

Dans notre étude, nous avons utilisé les énergies de Gibbs des espèces gazeuses (Cs, Cs₂, CsI, Cs₂I₂, I, I₂) provenant de la base SGTE Substance Database (SSUB) qui viendrait de la compilation de Glusko et al. (Glusko et al. 1982). Nous remarquons que depuis la compilation de Glusko et al., des mesures de pression vapeur par spectrométrie de masse ont identifié

l'existence d'autres espèces telles que le trimère Cs_3I_3 et tétramère Cs_4I_4 dans le gaz (Viswanathan and Hilpert 1984). Cependant, dans cette étude, nous n'avons pas pris en compte le trimère Cs_3I_3 et le tétramère Cs_4I_4 qui devront être ajoutés pour améliorer la description de la phase gazeuse.

2.1.3. Système ternaire Cs-Mo-O

D'une manière générale, la description thermodynamique d'un système ternaire nécessite au préalable la description des trois sous-systèmes binaires associés. Dans notre cas, nous utilisons la modélisation de trois sous-systèmes binaires (Cs-Mo, Mo-O et Cs-O) de la FUELBASE afin de décrire le système ternaire Cs-Mo-O.

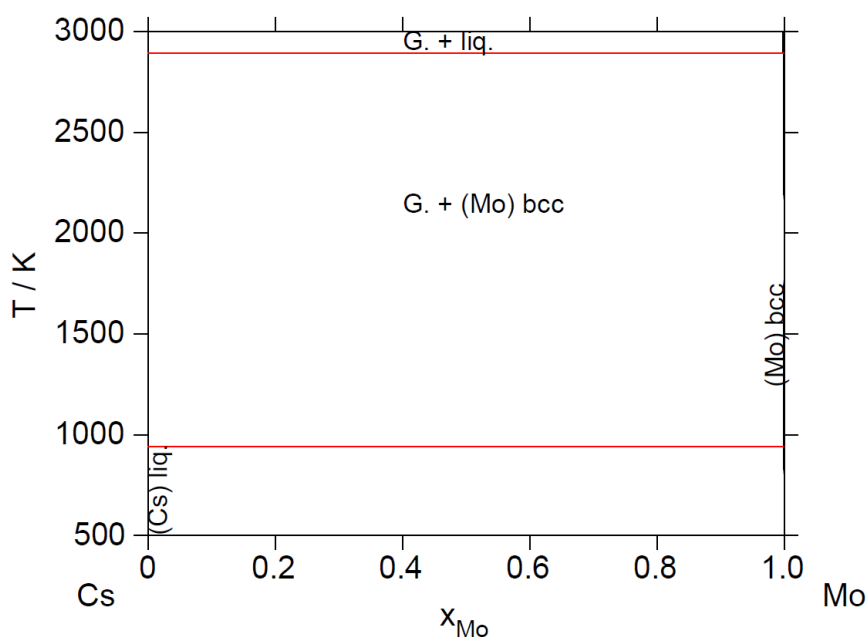


Figure 3.9. Diagramme de phases de Cs-Mo modélisé par N. Dupin dans la FUELBASE

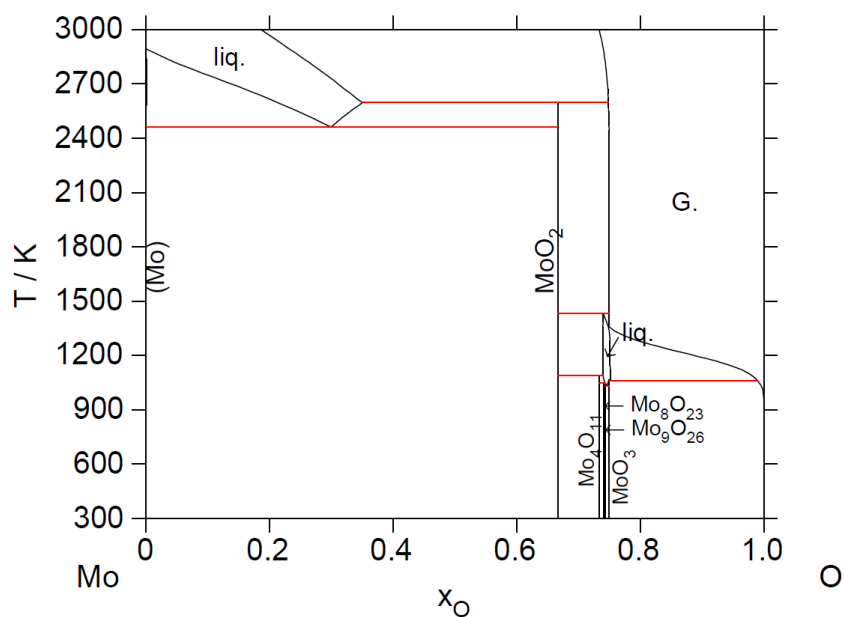


Figure 3.10. Diagramme de phases de Mo-O modélisé par B. Sundman dans la FUELBASE

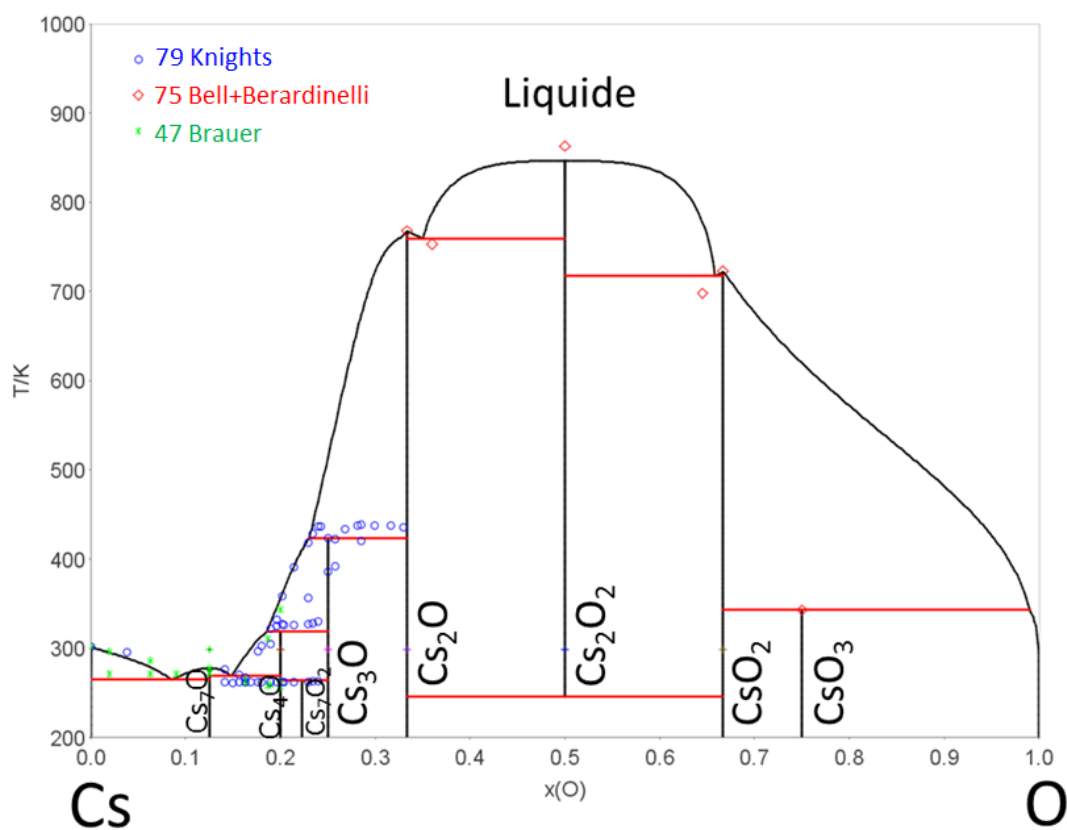


Figure 3.11 Diagramme de phases de Cs-O modélisé par C. Guéneau dans la FUELBASE

En effet, l'extrapolation de la modélisation des systèmes binaires au système ternaire donne rarement des résultats satisfaisants. Il faut également utiliser, lorsqu'elles existent, les données expérimentales obtenues sur le système ternaire proprement dit.

Sur la Figure 3.12, nous présentons le diagramme ternaire calculé à $T < 730\text{K}$ par (Lindemer, Besmann, and Johnson, 1981) illustrant les sections isoplètes dans l'intervalle de température allant de 433K à 700K .

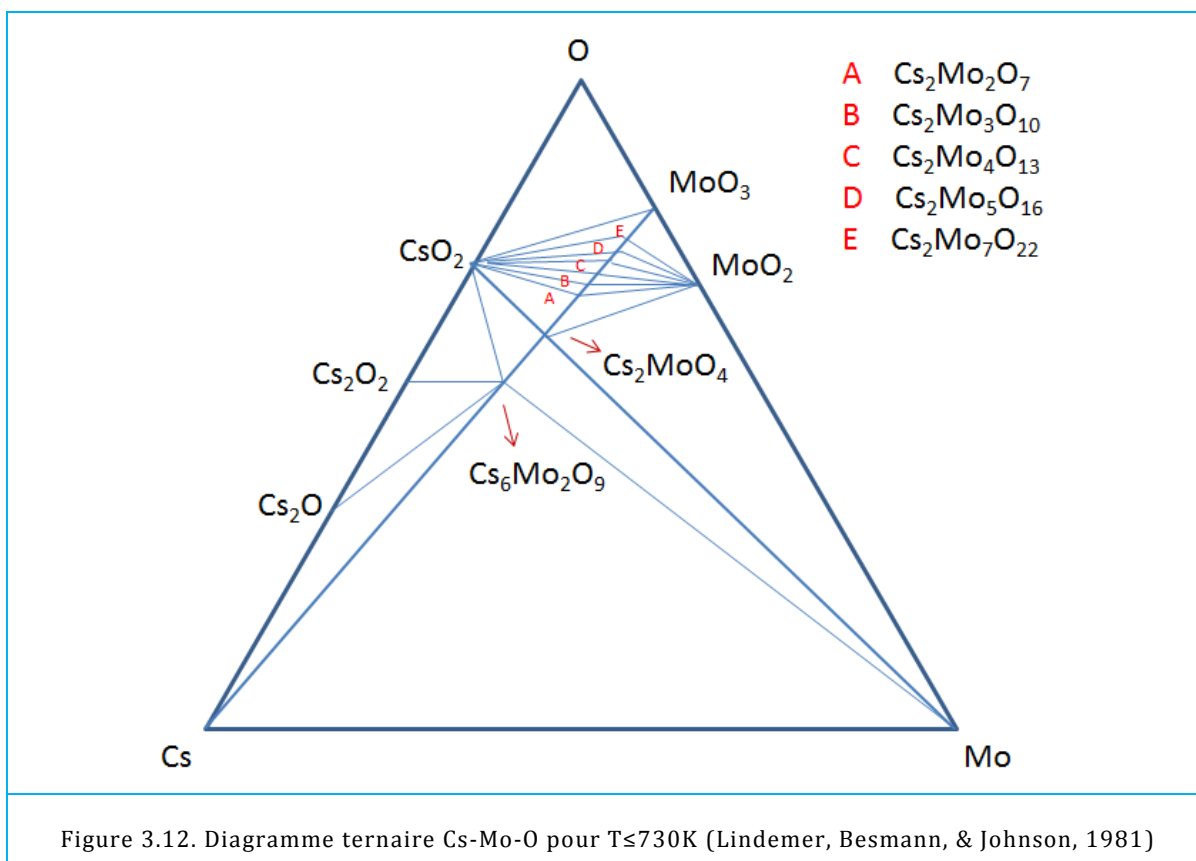


Figure 3.12. Diagramme ternaire Cs-Mo-O pour $T \leq 730\text{K}$ (Lindemer, Besmann, & Johnson, 1981)

Le diagramme de phases de Cs_2MoO_4 - MoO_3 a été étudié par analyse thermique par (Spitsyn and Kuleshov 1951). Plus tard, il a été déterminé par ATD et DRX par (Salmon and Caillet 1969) et (Hoekstra 1973). Quelques désaccords existent entre les auteurs, les données les plus fiables sont issues du diagramme de (Hoekstra 1973) où les composés sont caractérisés par DRX, infrarouge et spectroscopie Raman. Les structures cristallines des composés $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ et $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ ont été déterminées par plusieurs auteurs (Kools, Koster, and Rieck 1970; Gonschorek and Hahn; Minato et al. 1997; Cordfunke and Konings 1990; Hoekstra 1973; Enjalbert, Guinneton, and Galy 1999; Marrot and Savariault 1995; Gatehouse and Miskin 1975). Ces résultats sont aussi confirmés ultérieurement par les caractérisations par DRX, infrarouge et ATD de (Bazarova et al. 1990).

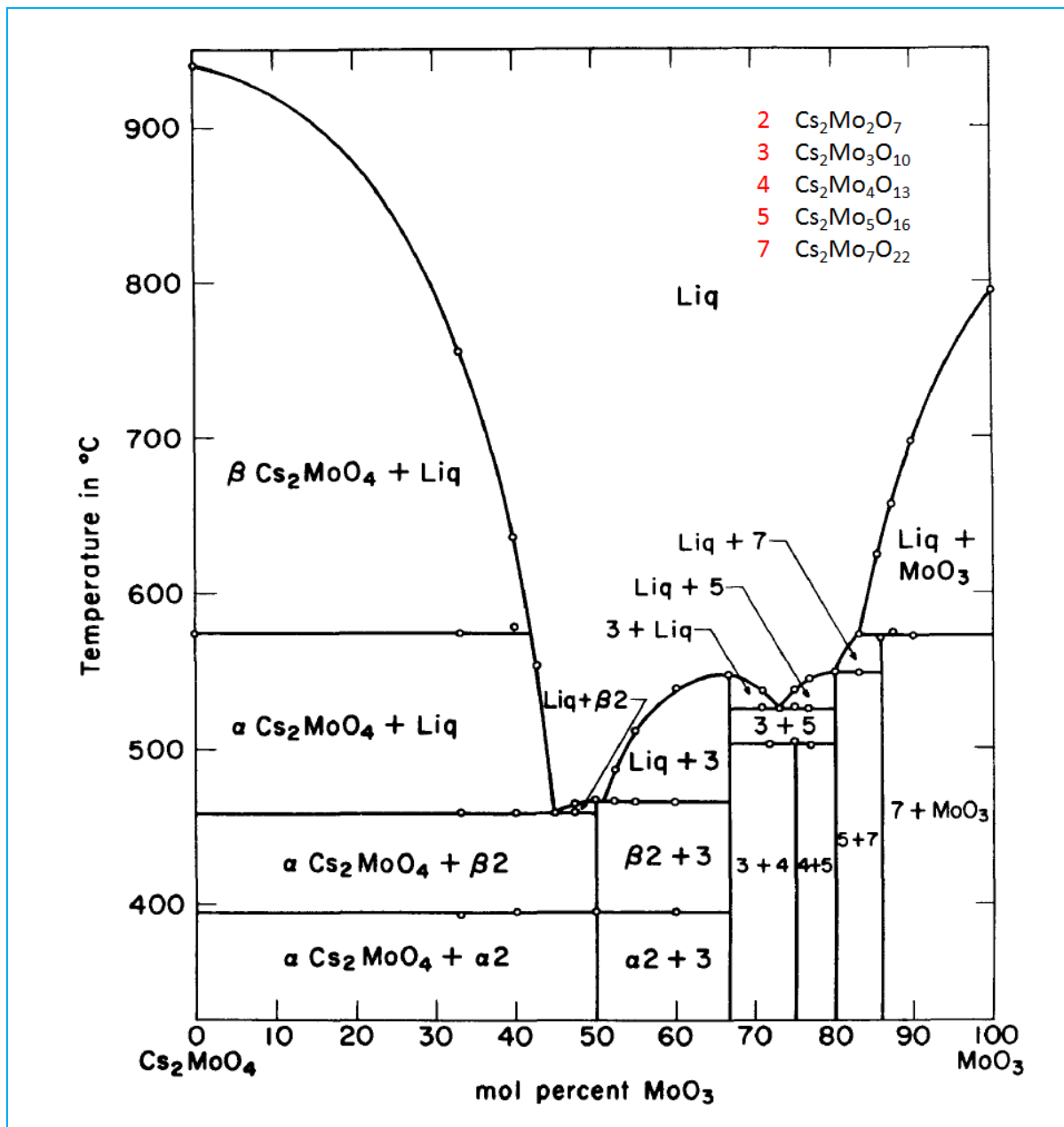


Figure 3.13. Diagramme de phases du système pseudo-binaire Cs_2MoO_4 - MoO_3 (Hoekstra 1973)

Une phase de structure hexagonale $\text{Cs}_6\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été identifiée par (Weck, Kessler, and Hatterer 1977). D'autres types de composés, nommés Bronzes, où le molybdène est chargé +6 et +5 ont également été mis en évidence : $\text{Cs}_{0.14}\text{MoO}_3$, $\text{Cs}_{0.25}\text{MoO}_3$, $\text{Cs}_{0.3}\text{MoO}_3$, $\text{Cs}_{0.33}\text{MoO}_3$ et $\text{CsMo}_{4-x}\text{O}_{12}$ ($x=0,13$) (Mumme and Watts 1970; Reid and Watts 1970; Schneemeyer et al. 1984; Abrahams et al. 1987; Tsai, Potenza, and Greenblatt 1987; Eda et al. 1998).

Cs_2MoO_4 a une température de transition α/β égale à 841K et une température de fusion congruente égale à 1213K selon (Hoekstra 1973). Cette dernière valeur est supérieure de 15K à celle mesurée par (Spitsyn and Kuleshov 1951), inférieure de 16K à celle mesurée par (Konings and Cordfunke 1988), et inférieure de 7K à la valeur obtenue par calorimétrie à chute par Denielou et al. (Denielou, Petitet, and Tequi 1975) ($1220 \pm 5\text{K}$). Schmutz-Dumont

(Schmutz and Dumont 1951) ont reporté une valeur de 1209K, qui est de 2K supérieure à cette valeur. Comme cette température est très controversée dans la littérature et qu'elle varie au maximum de $\pm 15\text{K}$ autour de la valeur de (Hoekstra 1973), nous avons choisi la valeur reportée par (Hoekstra 1973) dans le cadre de cette étude.

Les deux composés $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ et Cs_2MoO_4 sont impliqués dans une réaction eutectique à 731K (Hoekstra 1973, Spitsyn and Kuleshov 1951).

Les deux composés $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ présentent une réaction eutectique à 736K (Hoekstra 1973). Cet eutectique n'est pas mentionné par (Spitsyn and Kuleshov 1951).

La fusion congruente de $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ est identifiée à 820K par (Hoekstra 1973). Cette valeur est quasiment identique (supérieure de 2K seulement) à celle mesurée par (Spitsyn and Kuleshov 1951).

Les deux composés $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ présentent une réaction eutectique à 798K (Hoekstra 1973). Cette valeur n'est seulement supérieure de 2K à celle mesurée par (Spitsyn and Kuleshov 1951).

L'invariant correspondant à la réaction $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} + \text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16} \leftrightarrow \text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ est identifié à 776K. Cette valeur est inférieure de 31K à celle mesurée par (Spitsyn and Kuleshov 1951).

La température du décomposition péritectique de $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ et $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ se situe à 2K de celle mesurée par (Spitsyn and Kuleshov 1951).

Les deux groupes d'auteurs sont en accord sur la température de fusion de MoO_3 à 1068K.

Les données sélectionnées pour les invariants et les transitions de phase sont présentées dans le Tableau 9.

Seules les propriétés thermodynamiques des composés Cs_2MoO_4 et $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ sont disponibles dans la littérature. Les données sont présentées dans le Tableau 12.

O'Hare et H.R. Hoekstra (O'Hare and Hoekstra 1973) sont les premiers auteurs qui ont mesuré l'enthalpie de formation de Cs_2MoO_4 à 298,15K. Cette détermination est principalement basée sur les mesures calorimétriques de l'enthalpie de réaction entre MoO_3 et CsOH (aq) (10 déterminations) et celles d'enthalpie de solution du molybdate de césium dans CsOH (aq) (7 déterminations). La valeur de $-78,03 \pm 0,13 \text{ kJ/mol}$ pour l'enthalpie de réaction entre MoO_3 et CsOH(aq) est en excellent accord avec les mesures antérieures de Graham et Hepler (Graham and Hepler 1956) $\{-78,86 \pm 0,84 \text{ kJ/mol}$, calorimétrie de dissolution dans $0,531 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaOH}\}$, de Koehler et al (Koehler, Pankratz, and Barany 1962) $\{-77,19 \pm 0,13 \text{ kJ/mol}$, calorimétrie de dissolution dans $0,2 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaOH}$ à 303,15K} et de Nuttall et al. (Nuttall, Churney, and Kilday 1971) $\{-78,03 \pm 0,33 \text{ kJ/mol}$, calorimétrie de dissolution dans $0,7 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaOH}\}$.

Osborne et al. (Osborne, Flotow, and Hoekstra, 1974) ont réalisé des premières mesures de capacité calorifique de Cs_2MoO_4 dans l'intervalle de température de 5K à 350K. La valeur de l'entropie standard à 298,15 K estimée est de $248,35 \pm 0,25 \text{ J/mol. K}$ (O'Hare, Flotow, and Hoekstra 1981). Ces mesures qui ne sont pas cohérentes avec celles de Fredrickson et Chasa-

nov (Fredrickson and Chasanov 1974), sont en très bon accord avec les mesures ultérieures de l'incrément enthalpique de 415K à 700K effectuées par Konings et Cordfunke (Konings and Cordfunke, 1988) (Figure 3.14). Les données provenant de (Konings and Cordfunke, 1988; Osborne, Flotow, and Hoekstra, 1974) sont retenues dans cette étude.

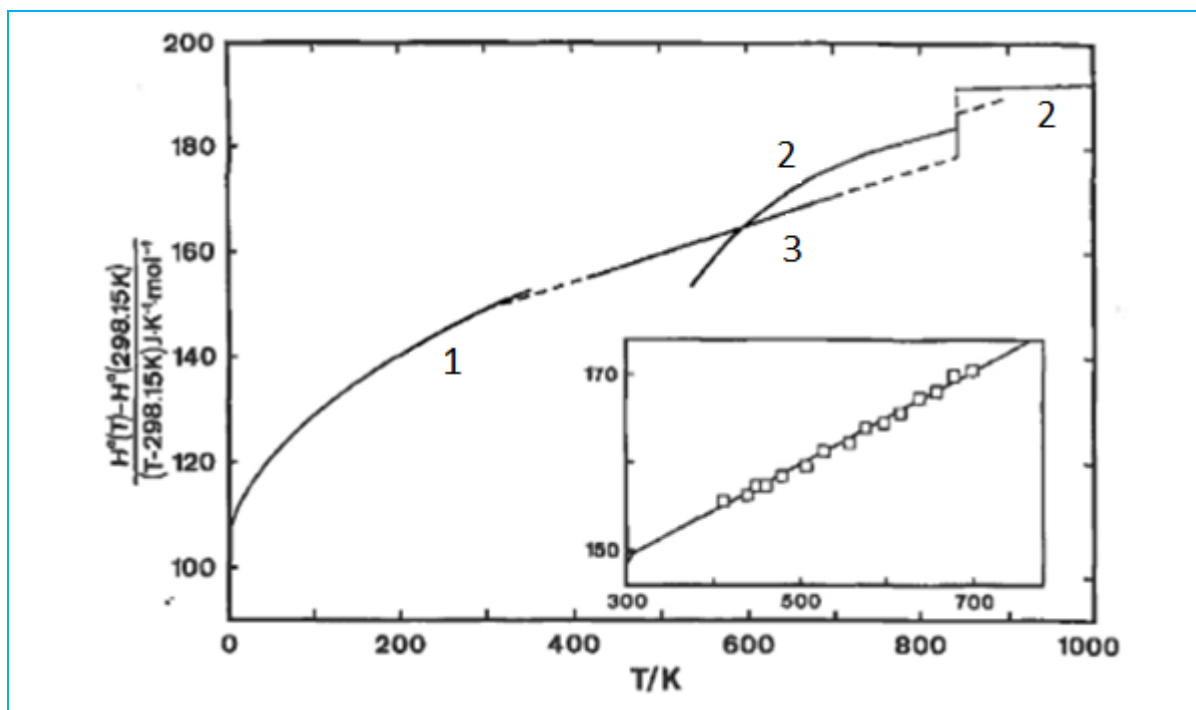


Figure 3.14. Incrément enthalpique réduite de Cs_2MoO_4 (Fredrickson & Chasanov, 1974 (2); Konings & Cordfunke, 1988 (3); Osborne et al., 1974 (1))

La température et l'enthalpie de transition α/β (orthorhombique/hexagonale) sont déterminées par DSC à $841,3 \pm 0,4\text{K}$ et $4,6 \pm 0,1\text{ kJ/mol}$ (Konings & Cordfunke, 1988). Ces valeurs sont en bon accord avec la valeur de 845K mesurée par (Hoekstra 1973) et $4,2\text{ kJ/mol}$ mesurée par (Fredrickson and Chasanov 1974).

La température de fusion déterminée par Konings et Cordfunke (Konings and Cordfunke, 1988) est de $1229,5 \pm 0,2\text{K}$. Cette valeur est en assez bon accord avec la valeur de $1220 \pm 5\text{K}$ reportée par (Denielou, Petit, and Tequi 1975) mais très éloignée des autres valeurs reportées dans la littérature. Denielou et al. ont mentionné une valeur d'enthalpie de fusion de $31,8\text{ kJ/mol}$ en calculant la différence entre la valeur d'enthalpie du Cs_2MoO_4 liquide (11 mesures) et celle du Cs_2MoO_4 solide (5 ou 6 mesures). Johnson (Johnson 1975) a calculé l'enthalpie de fusion à partir du changement de pente de la pression de vapeur de Cs_2MoO_4 au point de fusion et a obtenu une valeur de $43,1 \pm 26,8\text{ kJ/mol}$. Dans une communication interne, Fredrickson et Chasanov mentionnent une valeur de $43,9\text{ kJ/mol}$ obtenue par les mesures de calorimétrie de chute. En tenant compte de la possible dispersion dans le calcul de Johnson (Johnson 1975) et du manque d'information sur la valeur reportée par Fredrickson et Chasanov, la valeur de Denielou et al. (Denielou, Petit, and Tequi 1975) est retenue dans cette étude.

Pour le Cs_2MoO_4 liquide, Denielou et al. (Denielou, Petitet, and Tequi 1975) ont effectué des mesures d'incrément enthalpique dans l'intervalle de température allant de 1232K à 1500K et déduit la fonction suivante pour $\text{Cs}_2\text{MoO}_4(\text{l})$:

$$H(T) - H(273,15) = 210,154(T / K) - 35120,5$$

Cette fonction, combinée à la valeur de 3667 J/mol correspondant à la différence entre $H(298,15\text{K})$ et $H(273,15\text{K})$ reportée par Osborne et al. (Osborne et al., 1974), permet d'estimer la fonction $H(T)-H(298,15\text{K})$ (Tableau 12).

En ce qui concerne le composé $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, l'enthalpie de formation a été mesurée par (O'Hare and Hoekstra 1975) et la capacité calorifique de 310K à 700K est mesurée par DSC (Kohli 1983). L'expression de la capacité calorifique, qui est reportée dans le Tableau 12 est obtenue à partir de l'estimation du C_p à 298,15K en additionnant le C_p de Cs_2MoO_4 et celui de MoO_3 (Konings and Cordfunke, 1988; Osborne et al., 1974).

Les mesures de pression partielle au-dessus de Cs_2MoO_4 ont été effectuées par Johnson (Johnson 1975) et Tangri (Tangri et al. 1989). Cependant, Johnson (Johnson 1975) a mesuré la pression de vapeur seulement au-dessus de la phase solide Cs_2MoO_4 par spectrométrie de masse. De même, Tangri et al. (Tangri et al. 1989) ont mesuré la pression de vapeur seulement au-dessus de la phase liquide par la méthode de pression de vapeur saturante. Afin de pouvoir comparer ces deux mesures, Yamawaki et al. (Yamawaki et al. 1993) ont effectué des mesures de pression de vapeur au-dessus de la phase solide et du liquide Cs_2MoO_4 par spectrométrie de masse. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.

Auteurs	$\text{Log}_{10}P(\text{Pa})$
(Tangri et al. 1989)	$(9,37 \pm 0,29) - (1,145 \pm 0,37) \times 10^4 / T$ (1230K-1310K)
(Yamawaki et al. 1993)	$(9,80 \pm 0,1) - (1,210 \pm 0,128) \times 10^4 / T$ (1230K-1245K)
(Johnson 1975)	$(11,58 \pm 0,02) - (1,4 \pm 0,06) \times 10^4 / T$ (1070K-1170K)
(Yamawaki et al. 1993)	$(11,02 \pm 0,19) - (1,36 \pm 0,23) \times 10^4 / T$ (1135K-1220K)

Tableau 5 : La pression de vapeur de $\text{Cs}_2\text{MoO}_4(\text{g})$

(Cordfunke, Konings, and Meyssen 1992) ont utilisé la même méthode de mesure que Tangri (Tangri et al. 1989) pour la phase solide. Ils ont déterminé l'enthalpie de sublimation du composé Cs_2MoO_4 :

$$\Delta_{\text{sub}} H(298,15\text{K}) = 308,2 \pm 0,5 \text{ kJ / mol}$$

2.2. Modèles thermodynamiques

2.2.1. Les éléments purs

Pour toutes les phases, l'énergie de Gibbs est définie par rapport à l'état de référence, Standard Element Référence, $H^{\text{SER}}(298,15\text{K})$, correspondant à l'enthalpie de l'élément pur dans son état à 298,15K et à la pression atmosphérique. À partir de l'énergie de Gibbs, les différentes fonctions thermodynamiques telles que l'enthalpie, l'entropie et la capacité calorifique peuvent être déduites :

$$\begin{aligned} G_T &= H_T - T.S_T \\ H_T &= \Delta H_{298,15K} + \int_{298,15K}^T C_p dT \\ S_T &= S_{298,15K} + \int_{298,15K}^T \frac{C_p}{T} dT \\ C_p &= a + b.T + c.T^{-2} + d.T^2 + \text{Paramètres sauvés dans BDD} \end{aligned}$$

Dans nos modèles, l'énergie de Gibbs d'un élément pur s'exprime par :

$$G^\circ(T) = G^\phi - H^{\text{ser}} = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n \quad (1)$$

Avec :

- n un nombre entier relatif qui prend des valeurs typiques (2, 3, -1...)
- $H^{\text{SER}}(298,15\text{K})$ est l'enthalpie molaire de l'élément pur i à 298,15K et 1 bar.
- a, b, c, d_n sont les coefficients du modèle.

Dans notre système comportant les 5 éléments (Cs-Mo-O-Te-I), les fonctions d'énergie de Gibbs pour tous les éléments purs proviennent de la base de données PURE SGTE de (Dinsdale 1991).

2.2.2. Composés stœchiométriques

Pour un composé stœchiométrique, la fonction d'énergie de Gibbs dépend de la température.

En ce qui concerne les composés Cs_2Te (et Cs_5Te_3), CsI , Cs_2MoO_4 (et Cs_2MoO_7) dont les données expérimentales de capacité calorifique sont disponibles, la fonction d'énergie de Gibbs correspondante est exprimée sous la forme générale suivante :

$$G^\circ(T) = G^\phi - \sum_i b_i^\phi H_i^{\text{ser}}(298,15\text{K}) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n$$

Avec :

- n un nombre entier relatif qui prend des valeurs (2, 3, -1...)
- b_i^ϕ le coefficient stœchiométrique de l'élément i dans la phase ϕ
- $H^{\text{SER}}(298,15\text{K})$ est l'enthalpie libre molaire de l'élément pur i à 298,15K et 1 bar.
- a, b, c, d_n sont les paramètres du modèle.

Pour Cs_2Te , CsI , Cs_2MoO_4 et Cs_2MoO_7 , les coefficients (α , β , c , d_n) sont optimisés pour ajuster des données expérimentales de capacité calorifique, d'incrément enthalpique, d'entropie standard et d'enthalpie de formation.

Pour Cs_5Te_3 , les valeurs de capacité calorifique et d'incrément enthalpique calculées de Cs_5Te_3 sont en bon accord avec les données expérimentales (de Boer and Cordfunke 1997). Ici, seuls les paramètres enthalpique et entropique (α et β) de l'énergie de Gibbs de Cs_5Te_3 ont besoin d'être optimisés.

En ce qui concerne les autres composés (CsTe , Cs_2Te_3 , Cs_2Te_5 et CsTe_4), (CsI_3 et CsI_4), étant donné qu'aucune valeur de capacité calorifique n'est disponible, la relation de Kopp-Neumann est utilisée et l'expression de l'énergie de Gibbs des composés ($\text{Cs}_\alpha\text{Te}_\beta$) est donnée ci-dessous :

$$G(T) = \alpha.G_{\text{Cs}}^{\text{bcc}} + \beta.G_{\text{Te}}^{\text{hex}} + \Delta G_f = \alpha.G_{\text{Cs}}^{\text{bcc}} + \beta.G_{\text{Te}}^{\text{hex}} + A + B.T$$

$$G(T) = \alpha.G_{\text{Cs}}^{\text{bcc}} + \beta.G_{\text{I}_2}^{\text{ortho}} + \Delta G_f = \alpha.G_{\text{Cs}}^{\text{bcc}} + \beta.G_{\text{I}_2}^{\text{ortho}} + A + B.T$$

Les valeurs initiales pour les variables A et B , qui représentent l'enthalpie et l'entropie de formation de ces composés, sont estimées par extrapolation des valeurs obtenues entre Cs_2Te et Te , ou CsI et I_2 respectivement (Kubaschewski, Alcock, and Spencer 1993).

De même, pour le système ternaire Cs-Mo-O , les autres composés stœchiométriques peuvent être réécrits sous la forme : $(\text{Cs}_2\text{O})_\alpha(\text{MoO}_3)_\beta$ et les énergies de Gibbs peuvent être écrites comme suit :

$$G(T) = (\alpha - 2).G_{\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7} + \beta.G_{\text{MoO}_3} + \Delta G_f = (\alpha - 2).G_{\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7} + \beta.G_{\text{MoO}_3} + A + B.T$$

Les valeurs initiales pour les variables A et B , qui représentent l'enthalpie de formation de ces composés sont estimées par extrapolation entre les valeurs d'enthalpie de formation de $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ et de MoO_3 purs (Kubaschewski, Alcock, and Spencer 1993).

2.2.3. Modèle de solution

L'expression d'énergie de Gibbs de la phase liquide est la somme de trois termes :

$$G^{\text{liq}} = G^o + G^{\text{ideal}} + G^{\text{xs}}$$

Le premier terme, G^o , désigne l'énergie de Gibbs du mélange mécanique des constituants purs, le deuxième terme, G^{ideal} , désigne la contribution de l'entropie de mélange idéal de la solution idéale, et le troisième terme, G^{xs} , désigne l'énergie de Gibbs d'excès.

Modèle de liquide ionique

Il s'agit d'un modèle où la solution est décrite avec deux sous-réseaux dans lesquels sont répartis, des cations dans le premier sous-réseau, et des atomes (ou molécules), des lacunes, des anions dans le deuxième sous-réseau. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi ce formalisme pour la description des phases liquides des systèmes binaires (Cs-Te et Cs-I) et

ternaire (Cs-Mo-O). Ce choix est basé sur les données expérimentales disponibles sur le liquide de chaque système et aussi pour être cohérent avec le liquide ionique décrit dans la FUELBASE.

Le modèle de liquide ionique à deux sous-réseaux peut être écrit sous la forme générale suivante (Hans Leo Lukas, Fries, and Sundman 2007) :

$$(C_i^{v_i+})_P (A_j^{v_j-}, Va^{-Q}, B_k^0)_Q$$

C désigne les cations, A désigne les anions, Va les lacunes et B les espèces neutres.

La lacune a une charge négative égale à Q, v_i désigne la charge d'un ion i, j, k.

Les nombres P et Q varient avec la composition afin de maintenir l'électroneutralité. Les valeurs de P et Q s'expriment selon les formules suivantes :

$$P = \sum_j v_j y_{A_j} + Q y_{Va}$$

$$Q = \sum_i v_i y_{C_i}$$

Avec y_i désigne la fraction de site d'un constituant i.

La fraction molaire d'un cation C dans le sous réseau cationique et d'un constituant D dans le sous-réseau anionique peuvent être calculées de la manière suivante :

$$x_{C_i} = \frac{P y_{C_i}}{P + Q(1 - y_{Va})}$$

$$x_{D_i} = \frac{Q y_{D_i}}{P + Q(1 - y_{Va})}$$

Pour le système Cs-Te, le liquide est modélisé par : $(Cs^+)_P (Va^{-Q}, Te, Cs_2Te)_Q$. Il est ici équivalent mathématiquement au modèle associé (Cs, Cs_2Te , Te).

De même, le liquide du système Cs-I est modélisé par : $(Cs^+)_P (Va^{-Q}, I_2, CsI)_Q$. Il est ici équivalent mathématiquement au modèle associé (Cs, CsI, I_2).

Enfin, le système ternaire Cs-Mo-O est équivalent à la formule : $(Cs^+, Mo^{+4})_P (MoO_4^{-2}, O^{-2}, Va^{-Q}, Cs_2O_2, CsO_2, MoO_3, O)_Q$.

Le choix des constituants dans les sous-réseaux est basé sur l'hypothèse que le composé le plus stable à l'état solide doit également être présent dans le liquide :

- Pour le système Cs-Te, il est évident que Cs_2Te est le composé le plus stable, il sera présent sous la forme du constituant Cs_2Te neutre dans le sous-réseau anionique.
- Pour le système Cs-I, CsI est le composé le plus stable, il sera présent sous la forme du constituant CsI neutre.

Ce choix est corroboré par les données expérimentales disponibles dans chacun de ces deux systèmes :

- Dans le cas du système Cs-I où il existe des mesures expérimentales sur l'enthalpie de mélange du système, nous observons une courbe d'enthalpie de mélange en phase liquide en forme de V très accentué pour la composition correspondant au composé associé CsI (Figure 3.27).
- Dans le cas du système Cs-Te, il n'existe pas de mesures expérimentales sur l'enthalpie de mélange du système, mais on observe des pentes dT/dx très élevées pour le liquidus de part et d'autre du composé solide correspondant au composé associé Cs_2Te . Ceci implique que le solide et le liquide sont tous les deux très stables à cette composition (Selleby and Hillert 1999).

Ces caractéristiques indiquent une forte association dans la phase liquide (Hans Leo Lukas, Fries, and Sundman 2007). De plus, les systèmes à base d'halogène et de chalcogène présentent souvent ce type de comportement car les fortes liaisons ioniques maintiennent à l'état liquide l'association moléculaire correspondant à la phase intermédiaire solide (Okamoto and Massalski 1991).

Dans le système ternaire Cs-Mo-O, nous avons réévalué la phase liquide du système binaire Mo-O en vue d'insérer les espèces Cs^+ et MoO_4^{4-} qui présentent l'espèce ternaire la plus stable (Cs_2MoO_4) dans le liquide. Enfin, la présence de l'espèce neutre MoO_3 est nécessaire dans le sous-réseau anionique pour compléter l'intervalle de composition du mono-molybdate jusqu'au MoO_3 pur.

Le terme d'énergie de Gibbs du mélange mécanique des constituants dans le liquide peut être écrit comme (Hans Leo Lukas, Fries, and Sundman 2007) :

$$G^o = \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} {}^oG_{C_i:A_j}^{liq} + Q y_{Va} \sum_i y_{C_i} {}^oG_{C_i:A_j}^{liq} + Q \sum_k y_{B_k} {}^oG_{B_k}^{liq}$$

Avec:

- ${}^oG_{C_i:A_j}$ désigne l'énergie de formation de Gibbs pour v_i+v_j mole du liquide C_iA_j
- ${}^oG_{C_i}$ désigne l'énergie de formation molaire de Gibbs pour le liquide C_i
- ${}^oG_{B_i}$ désigne l'énergie de formation molaire de Gibbs pour le liquide B_i

Le terme d'énergie de Gibbs correspondant à la contribution de l'entropie de mélange de la solution idéale peut être écrit par (Hans Leo Lukas, Fries, and Sundman 2007) :

$$G^{ideal} = RT \left[P \sum_i y_{C_i} \ln(y_{C_i}) + Q \left(\sum_j y_{A_j} \ln(y_{A_j}) + \sum_j y_{Va} \ln(y_{Va}) + \sum_k y_{B_k} \ln(y_{B_k}) \right) \right]$$

Le terme d'énergie d'excès de Gibbs pour le liquide ionique s'exprime par (Hans Leo Lukas, Fries, and Sundman 2007) :

$$\begin{aligned}
G^{xs} = & \sum_{i_1} \sum_{i_2} \sum_j y_{i_1} y_{i_2} y_j L_{i_1 i_2 : j}^{liq} + \sum_{i_1} \sum_{i_2} y_{i_1} y_{i_2} y^2 V_a L_{i_1 i_2 : Va}^{liq} \\
& \sum_i \sum_{j_1} \sum_{j_2} y_i y_{j_1} y_{j_2} L_{i : j_1 j_2}^{liq} + \sum_i \sum_j y_i y_j V_a L_{i : j Va}^{liq} + \\
& \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k L_{i : j k}^{liq} + \sum_i \sum_k y_j y_k y V_a L_{i : Va k}^{liq} + \sum_{k_1} \sum_{k_2} y_{k_1} y_{k_2} L_{k_1, k_2}^{liq}
\end{aligned}$$

Avec:

- $L_{i_1 i_2 : j}^{liq}$ désigne le paramètre d'interaction entre deux cations avec le même anion
- $L_{i_1 i_2 : Va}^{liq}$ désigne le paramètre d'interaction entre deux éléments métalliques
- $L_{i : j_1 j_2}^{liq}$ désigne le paramètre d'interaction entre deux anions avec le même cation
- $L_{i : j Va}^{liq}$ désigne le paramètre d'interaction entre un élément métallique et un anion
- $L_{i : j k}^{liq}$ désigne le paramètre d'interaction entre un anion et une espèce neutre
- $L_{i : Va k}^{liq}$ désigne le paramètre d'interaction entre un élément métallique et une espèce neutre
- $L_{k_1 k_2}^{liq}$ désigne le paramètre d'interaction entre deux espèces neutres.

Le développement de RKMP (*Redlich-Kister-Muggianu Polynomial*) s'exprime selon la formule suivante:

$$G^{ex} = \sum_{i=1} \sum_{j>1} x_i x_j \sum_k L_{ij}^k (x_i - x_j)^k$$

Avec L_k = terme d'interaction à l'ordre k

- $\mathbf{k} = \mathbf{0} \Rightarrow$ un seul terme $G_{ex}(AB) = x_A x_B \cdot L_{AB}^0$: solution régulière
- $\mathbf{k} = \mathbf{1} \Rightarrow G_{ex}(AB) = x_A x_B \cdot [L_{AB}^0 + L_{AB}^1(x_A - x_B)]$: solution sous-régulière

Les paramètres L_{ij} dans la série RK peuvent être une fonction de la température. Normalement, une relation linéaire est suffisante pour les décrire :

$$L_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T$$

La contribution enthalpique est notée a_{ij} et celle de l'entropie est notée b_{ij} .

Les Figure 3.15 et Figure 3.16 montrent l'exemple des contributions du terme d'interaction de différents ordres L0, L1 et L2 dans le cas des systèmes binaires Cs-Te et Cs-I respectivement.

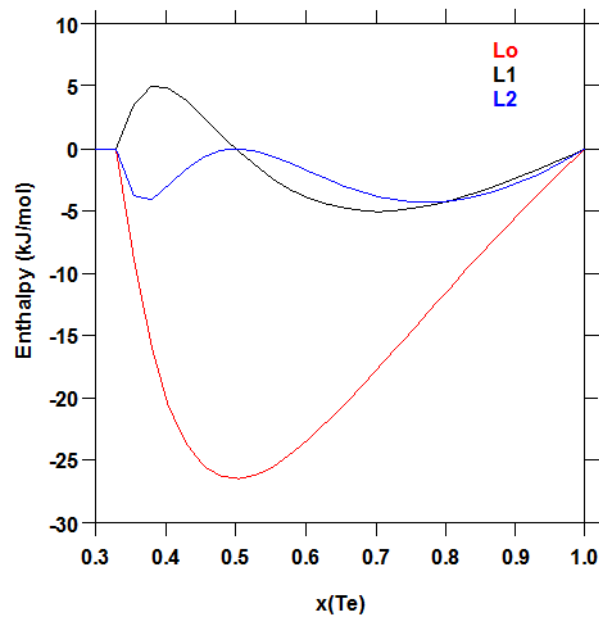


Figure 3.15. La contribution enthalpique des trois premiers termes de la série RK

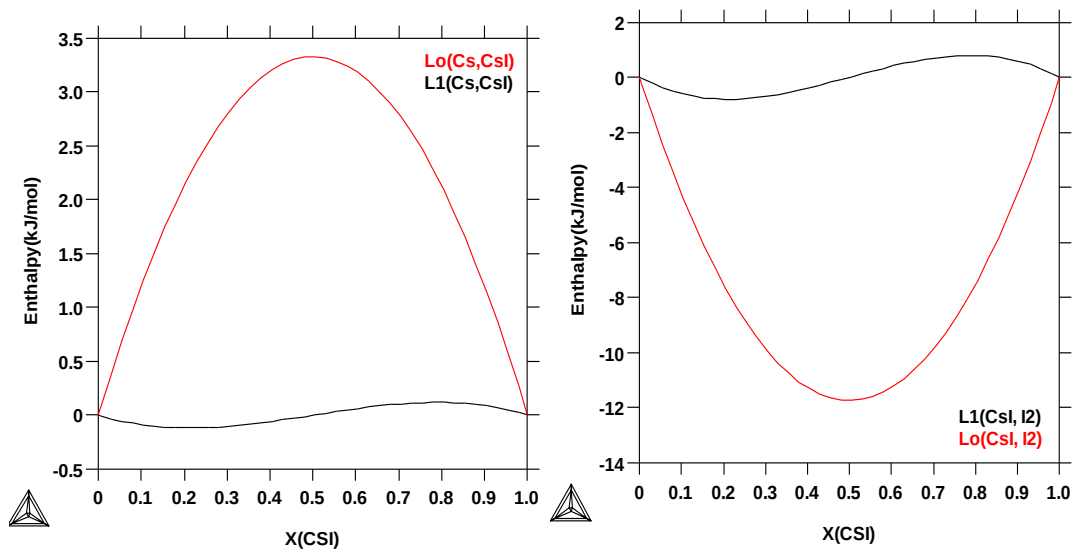


Figure 3.16. Paramètres d'interaction dans le liquide entre $(\text{Cs}^+, \text{CsI})$ et (CsI, I_2)

2.2.4. Phase gazeuse

La phase gazeuse est décrite par un seul sous-réseau contenant un mélange d'espèces gazeuses i .

L'énergie de Gibbs de la phase gazeuse est écrite par :

$$G^\phi = \sum_i y_i^\circ \cdot G_i^\phi + RT \sum_i y_i \ln y_i + RT \ln P / P_o$$

Avec :

- i : le constituant de la phase gazeuse
- y_i : la fraction de site de chaque composant
- G : l'énergie de Gibbs de chaque composant

Les paramètres de fonctions d'énergie de Gibbs des composants gazeux sont issues de la base substance SSUB et TBASE (TBase v7.0 1998) et sont utilisés pour toutes les espèces gazeuses. Notons que les espèces ternaires ne sont pas introduites dans le gaz.

2.3. Procédure d'optimisation

Pour les systèmes binaires et ternaires, l'optimisation des paramètres du modèle avec le module PARROT du logiciel Thermo-Calc s'effectue généralement en deux étapes :

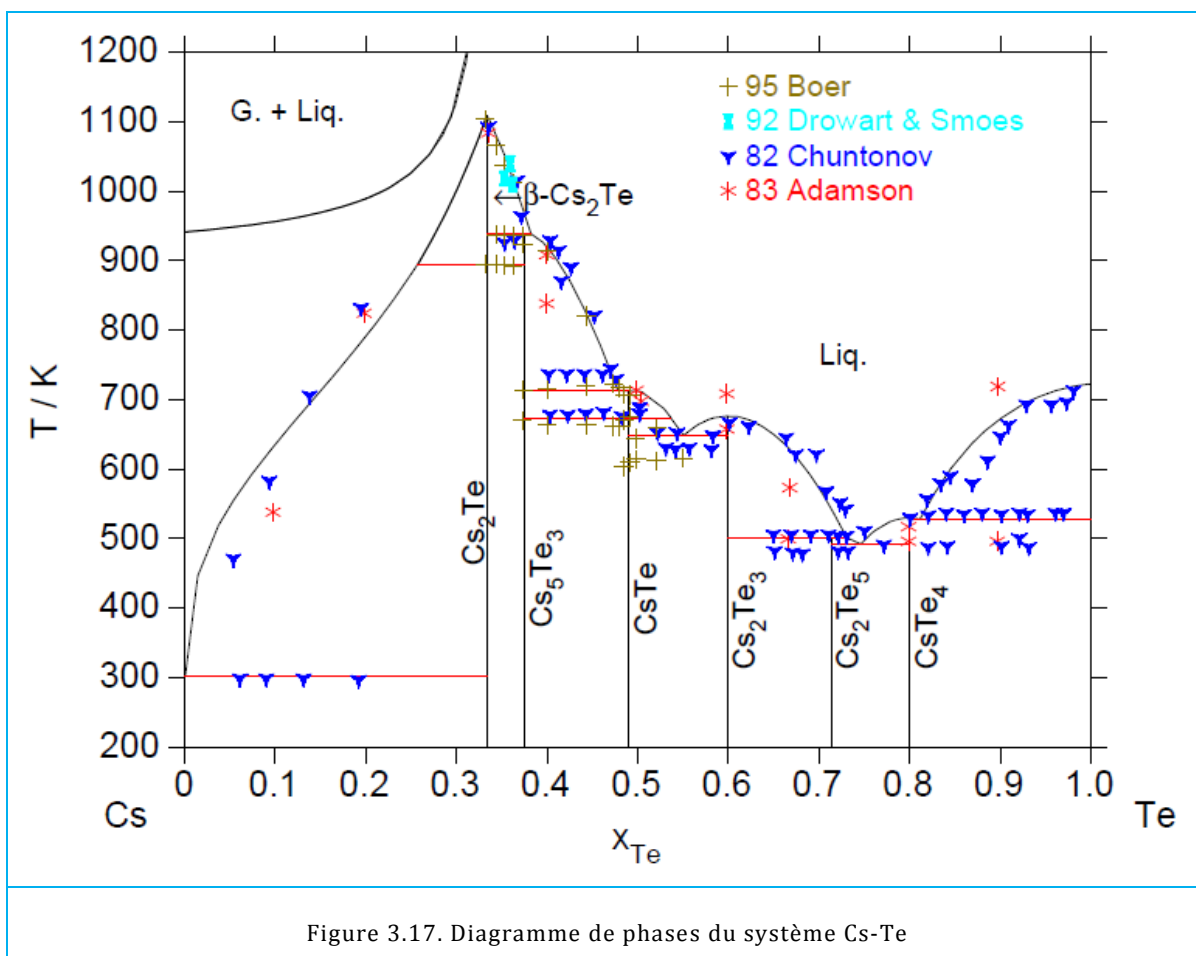
- D'abord, les paramètres des fonctions d'énergie de Gibbs des composés Cs_2Te et Cs_5Te_3 , ou CsI , ou Cs_2MoO_4 et $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ respectivement, sont optimisés en utilisant les données expérimentales de capacité calorifique, d'incrément enthalpique, d'entropie et d'enthalpie de formation à 298,15K. Les données expérimentales de capacité calorifique à basse température de Cs_2Te ou CsI ou Cs_2MoO_4 sont prises en compte.
- Seuls les termes enthalpiques et entropiques de tous les composés ainsi que les termes d'interaction dans le liquide peuvent varier pendant l'optimisation pour reproduire les données expérimentales sélectionnées du diagramme de phases et les propriétés thermodynamiques.

2.4. Résultats

2.4.1. Système binaire Cs-Te

a) Diagramme de phases

Le diagramme de phases du système Cs-Te de cette étude est comparé avec l'ensemble des données expérimentales sur la Figure 3.17.



Comme mentionné dans la section 2.1.1, la série de données expérimentales d'Adamson et Leighty est considérée comme étant moins fiable que celle de Chuntanov et al. et que celle de De Boer et Cordfunke. De plus, les dispersions entre les températures des invariants obtenues par ces deux derniers groupes d'auteurs peuvent atteindre $\pm 15\text{K}$. En raison de l'effet de surfusion, l'incertitude concernant les liquidus est plus large et est estimée à $\pm 25\text{K}$. En considérant toutes ces incertitudes, le diagramme de phases calculé est en bon accord avec les données expérimentales choisies.

Deux domaines très controversés sont identifiés. En effet, les événements thermiques détectés par Chuntanov et al. à 488K pour les domaines de composition de $0,63 < x(\text{Te}) < 0,7$ et $0,8 < x(\text{Te}) < 0,95$ ne correspondent à aucune transition. Une explication est avancée pour expliquer cette dispersion : si, au cours de la phase de refroidissement, l'échantillon suit un cheminement de solidification hors d'équilibre, une fraction de liquide eutectique peut être retenue à la fin du refroidissement. Au chauffage, par la suite, la fusion de cette fraction va générer un événement thermique à cette température eutectique.

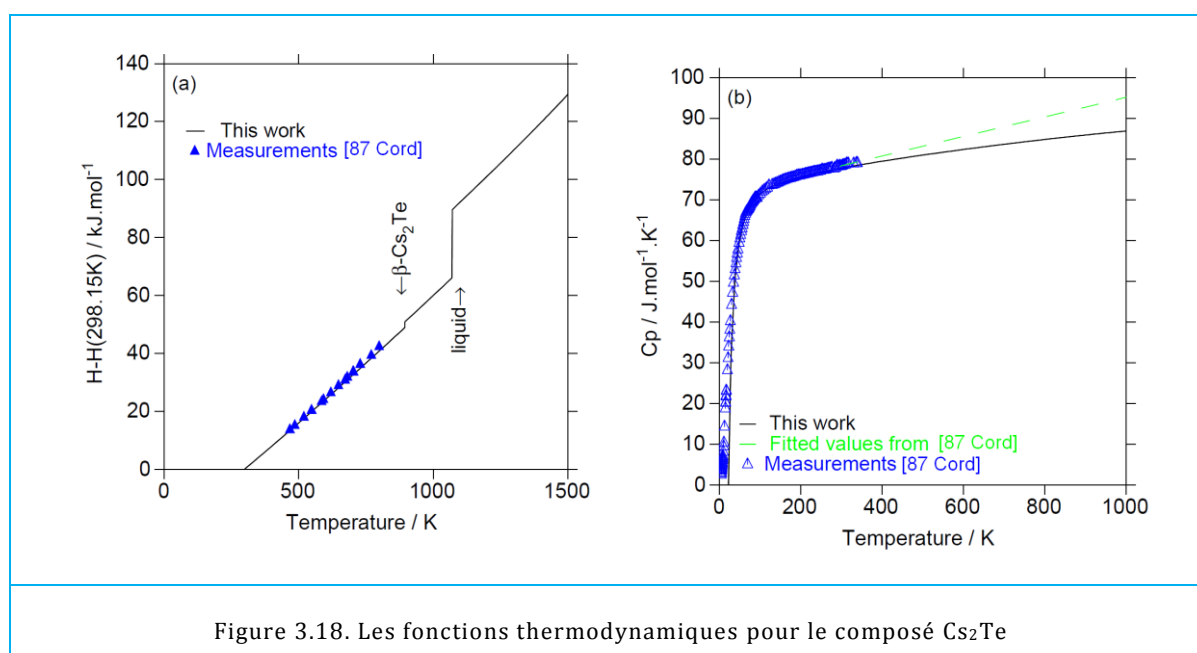
Pour les échantillons de composition comprise entre $0,8 < x(\text{Te}) < 0,95$, la transition solide/solide de CsTe_4 identifiée par Prins et Cordfunke (Prins and Cordfunke 1984) à 498K peut expliquer l'événement détecté par Chuntanov et al. à 488K . Cependant, l'existence de

cette transition a besoin d'une confirmation ultérieure et n'est pas prise en compte dans cette étude.

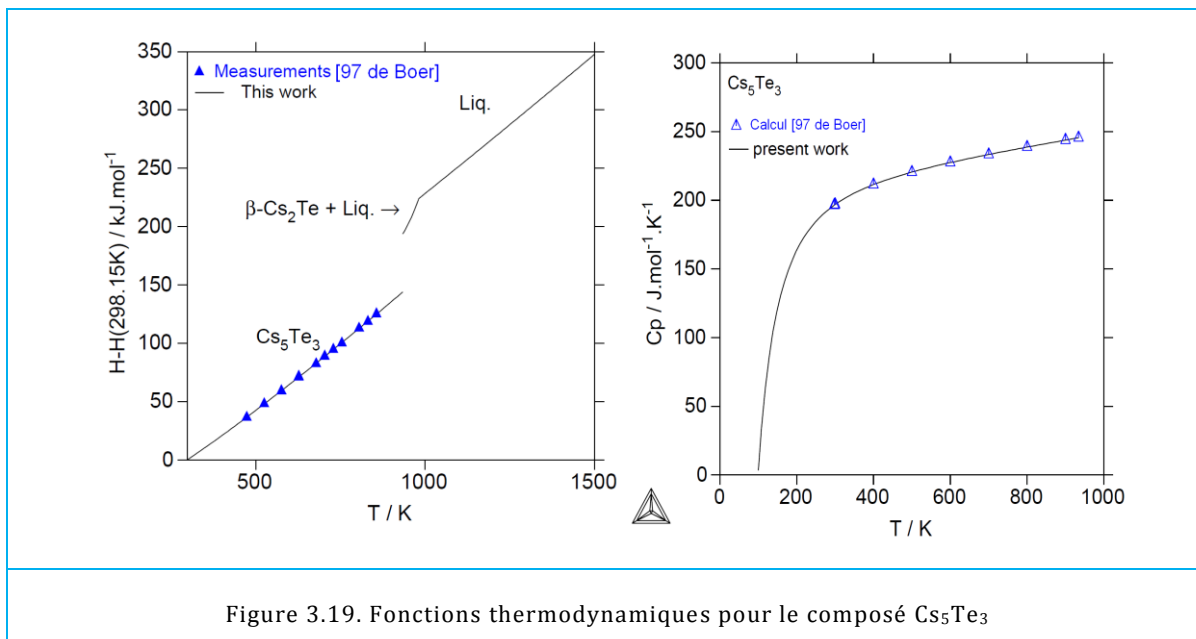
b) Les données thermodynamiques

L'incrément enthalpique $H(T) - H(298,15\text{K})$ calculé pour le composé Cs_2Te est en accord avec les données expérimentales (Figure 3.18a). La capacité calorifique C_p du composé Cs_2Te calculée reproduit correctement les mesures expérimentales dans l'intervalle de température 50K-340K (Figure 3.18b).

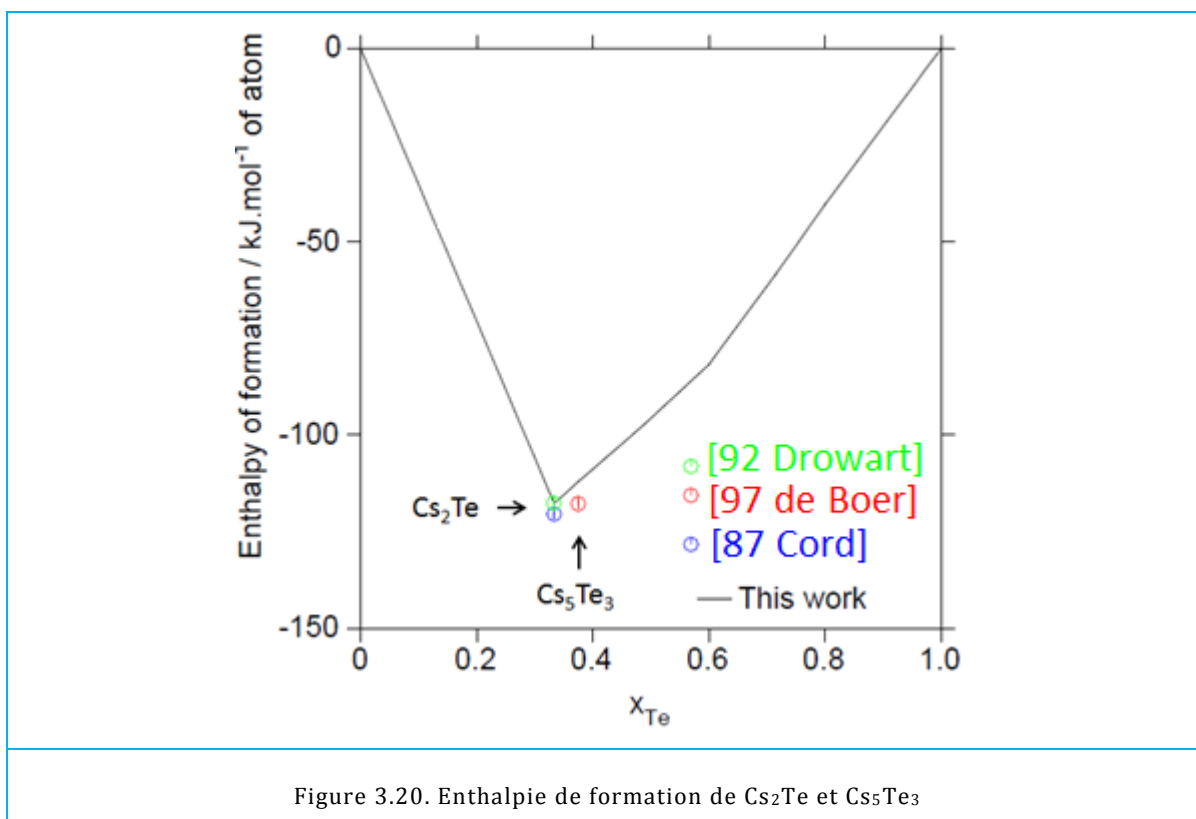
Dans cette étude, l'ensemble des données expérimentales obtenues soit pour des valeurs de températures inférieures à 298,15 K, soit pour des valeurs de température supérieures à 298,15 K, sont reproduites simultanément en considérant une seule expression analytique tandis que deux fonctions distinctes ont été utilisées par Cordfunke et al. pour le lissage des points expérimentaux. Cette différence de méthodologie explique la différence obtenue pour la capacité calorifique entre notre résultat de calcul et celui de Cordfunke pour $T > 340\text{K}$. Cependant, la capacité calorifique de Cs_2Te pour des valeurs de températures supérieures à 340K a besoin d'être mesurée pour pouvoir vérifier ces calculs.



La Figure 3.19 représente la variation de l'incrément enthalpique $H(T) - H(298,15\text{K})$ et la capacité calorifique du composé stœchiométrique Cs_5Te_3 en fonction de la température. Les résultats de calculs sont en accord avec les données expérimentales. Comme mentionné précédemment, nous n'avons pas trouvé de données de capacité calorifique pour des valeurs de température inférieures à 298,15K dans la littérature.



Les enthalpies de formation calculées et mesurées sont reportées sur la Figure 3.20. Les valeurs calculées pour les composés Cs_2Te et Cs_5Te_3 sont en bon accord avec les données expérimentales (Ball et al. 1992; de Boer and Cordfunke 1997; Cordfunke and Ouweltjes 1987).



c) Tension de vapeur

En utilisant la méthode spectrométrie de masse et un dispositif de cellule de Knudsen, Drowart et Smoes ont déterminé les pressions partielles dans différents mélanges de césium et de tellure qui sont reportées dans l'appendice A.5 à A.8 de son rapport (Ball et al. 1992). Seules les expériences concernant le système binaire Cs-Te (expériences 5 à 8) ont été retenues dans le cadre de cette étude.

Dans les expériences 7 et 8, l'échantillon initial est un mélange équimolaire de Cs_2Te et de Cs_3Te_2 qui équivaut au ratio $x(\text{Cs})/x(\text{Te}) = 1,67$ donc le composé stœchiométrique Cs_5Te_3 . Il est probable que cet échantillon est la phase Cs_5Te_3 rapporté par De Boer et Cordfunke (de Boer and Cordfunke 1995). Les domaines de température dans les expériences 7 et 8 sont 864K-1045K et 780K-1001K respectivement. Dans la zone de recouvrement de température, ces deux expériences sont en bon accord. Drowart et Smoes suggèrent que la composition de l'échantillon peut évoluer en raison de la vaporisation non congruente de $x(\text{Cs})/x(\text{Te}) = 1,67$ jusqu'à 1,63. Sur la Figure 3.21, la pression partielle de Cs est calculée dans les deux cas : $x(\text{Cs})/x(\text{Te}) = 1,67$ et 1,63 et confrontée avec l'ensemble des données de l'expérience 7 et 8. Le meilleur ajustement avec les valeurs expérimentales est obtenu avec $x(\text{Cs})/x(\text{Te}) = 1,67$.

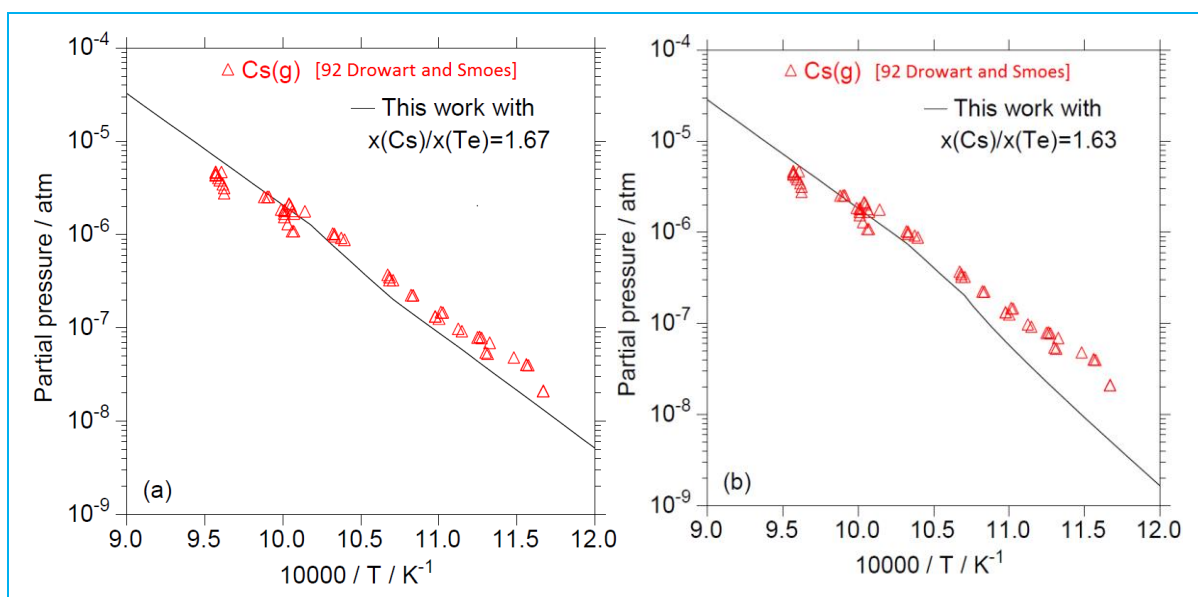
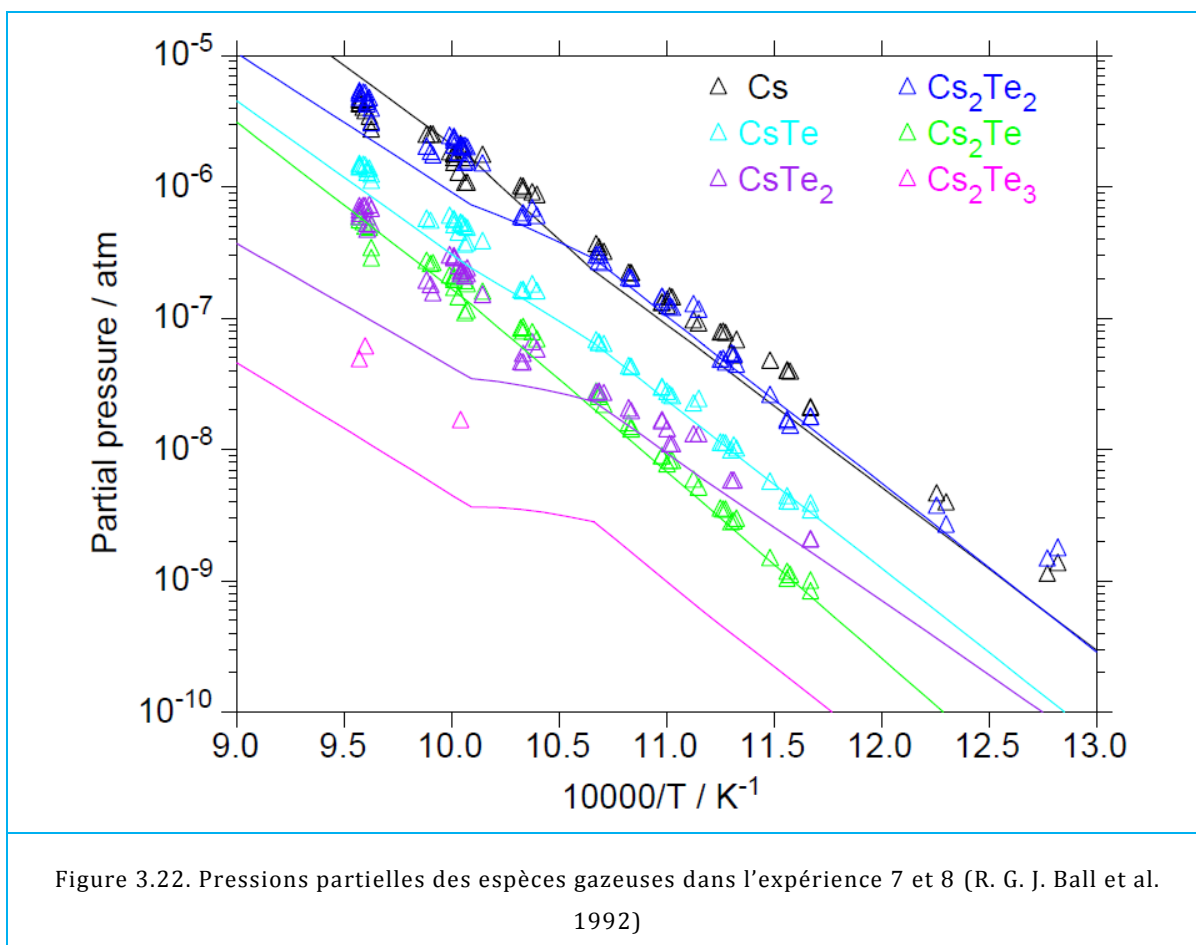


Figure 3.21. Pression partielle du Cs(g) calculée à différents ratios de Cs/Te (R. G. J. Ball et al. 1992)

En utilisant cette composition, la Figure 3.22 montre que les deux espèces majoritaires dans le gaz sont Cs et Cs_2Te_2 et que les pressions partielles de ces deux espèces sont très proches. D'après les calculs, Cs_2Te_2 est l'espèce prédominante dans le gaz en équilibre avec le liquide à haute température et Cs est l'espèce prédominante dans le gaz en équilibre avec le Cs_5Te_3 à plus faible température. En ce qui concerne les espèces gazeuses Cs, CsTe, Cs_2Te , Cs_2Te_2 , CsTe₂ et Cs_2Te , les pressions partielles calculées sont en bon accord avec les mesures expérimentales.



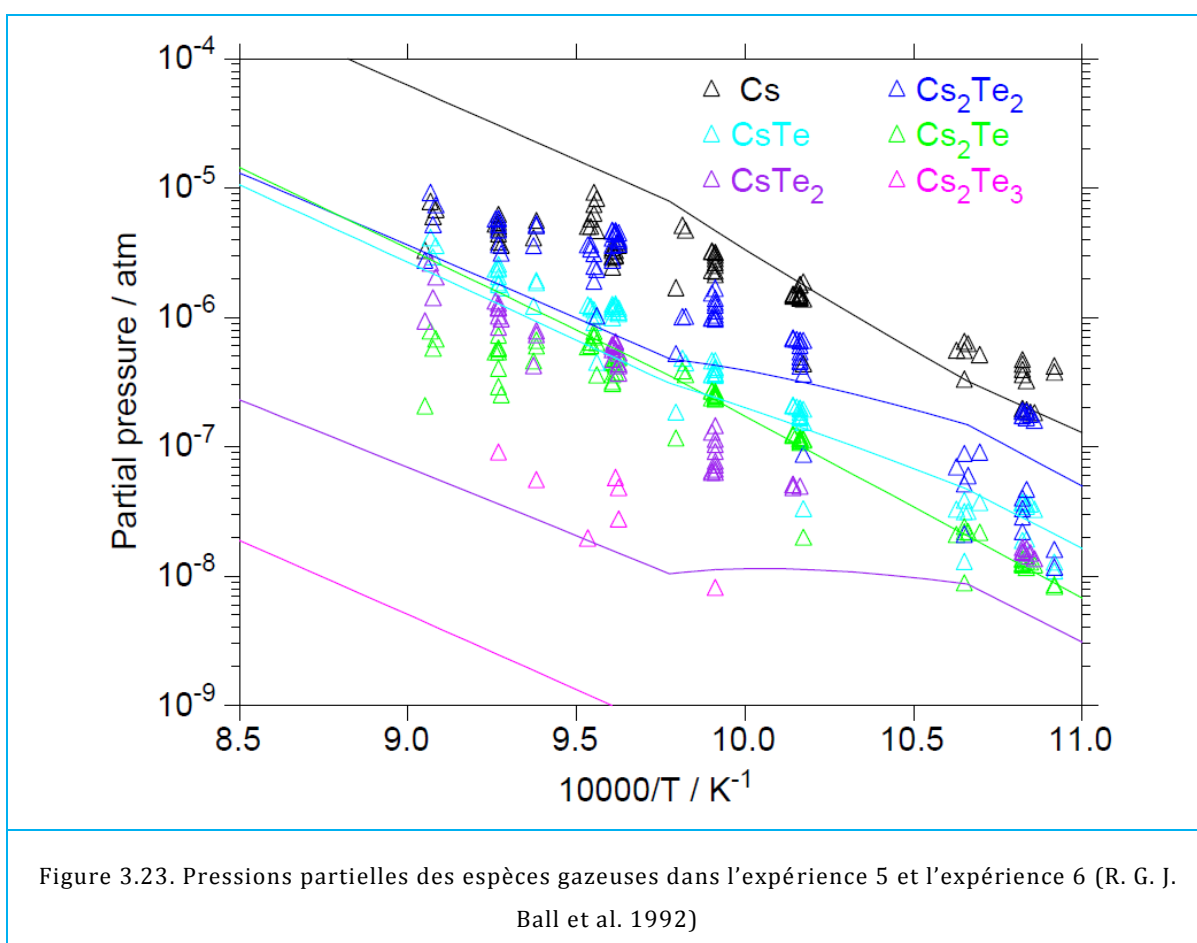
Les pressions partielles mesurables de Te et Te₂ (supérieures à 10⁻⁹ atm) sont prédites par le calcul. Cependant, à l'exception d'une expérience avec l'échantillon de Cs-Mn-C-Te, Drowart et Smoes ont reporté que les signaux de Te⁺ et Te²⁺ ne sont pas exploitables pour une détermination quantitative.

Dans les expériences 5 et 6, l'échantillon initial est un composé stœchiométrique de Cs₂Te équivalent au ratio $x(\text{Cs})/x(\text{Te}) = 2,00$. Les domaines de température dans les expériences 5 et 6 sont 916K-1105K et 840K-1041K respectivement. Pour les deux expériences, les pressions sont mesurées au refroidissement à partir de température maximale. Les données expérimentales sont présentées sur la Figure 3.23.

Il n'est pas possible de reproduire les données expérimentales en utilisant le ratio initial $x(\text{Cs})/x(\text{Te}) = 2,00$. Etant donné que Drowart et Smoes ont mentionné que la composition de l'échantillon évoluait en raison d'une vaporisation non congruente de $x(\text{Cs})/x(\text{Te}) = 2,00$ à $x(\text{Cs})/x(\text{Te}) = 1,77$ dans les expériences 5 et 6, nous avons essayé de calculer les pressions partielles en utilisant plusieurs ratio $x(\text{Cs})/x(\text{Te})$. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec les données expérimentales en utilisant le ratio $x(\text{Cs})/x(\text{Te}) = 1,77$ pour les températures inférieures à 1040K (Figure 3.23). Entre 1040K et 1105K, les données expérimentales demeurent constantes et puis décroissent alors que le calcul prédit une augmentation de la pression partielle. L'hypothèse d'une vaporisation hors d'équilibre a été écartée par Drowart et Smoes, qui n'ont trouvé aucune trace d'un faible coefficient de vaporisation pour une ou

plusieurs espèces, ou de la faible surface d'évaporation en comparaison avec la surface de l'orifice d'effusion. Ils ont donc conclu que leur système d'effusion a opéré dans des conditions très proches de l'équilibre.

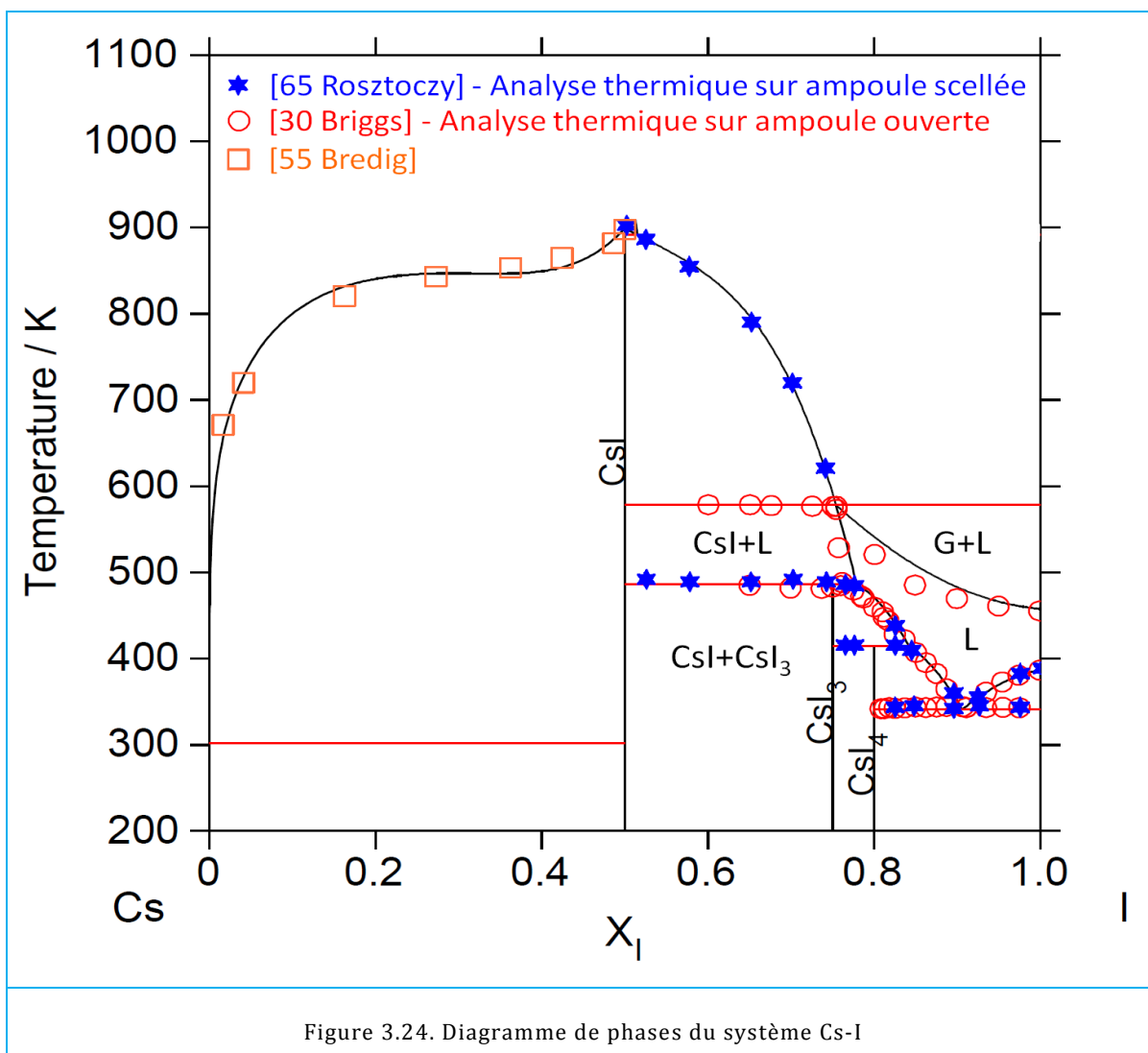
Comme la vaporisation n'est pas congruente, la composition du gaz en surface est différente de celle du volume. Ce phénomène est davantage marqué à haute température car l'évaporation est plus active thermiquement que la diffusion. Cependant, malgré l'utilisation d'un ratio de $x(\text{Cs})/x(\text{Te})$ aux environs de 0,9, nous ne sommes pas capables de trouver une composition dont les pressions partielles calculées sont cohérentes avec les données expérimentales à 1105K : le ratio $x(\text{Cs})/x(\text{Te})$ ne peut pas être ajusté pour reproduire simultanément les pressions partielles des espèces riches en césium (Cs et Cs_2Te) et celles des espèces riches en tellure (CsTe , Cs_2Te_2 , Cs_2Te_3 , CsTe_2). La raison de cette dispersion n'est pas totalement comprise.



2.4.2. Système binaire Cs-I

a) Diagramme de phases

Le diagramme de phases du système Cs-I présenté sur la Figure 3.24. Le diagramme calculé est en très bon accord avec les données expérimentales.



b) Données thermodynamiques

L'incrément enthalpique $H(T) - H(298,15K)$ et la capacité calorifique calculés sont en accord avec les données expérimentales (Figure 3.25). Les valeurs de capacité calorifique à basse température ont été prises en compte.

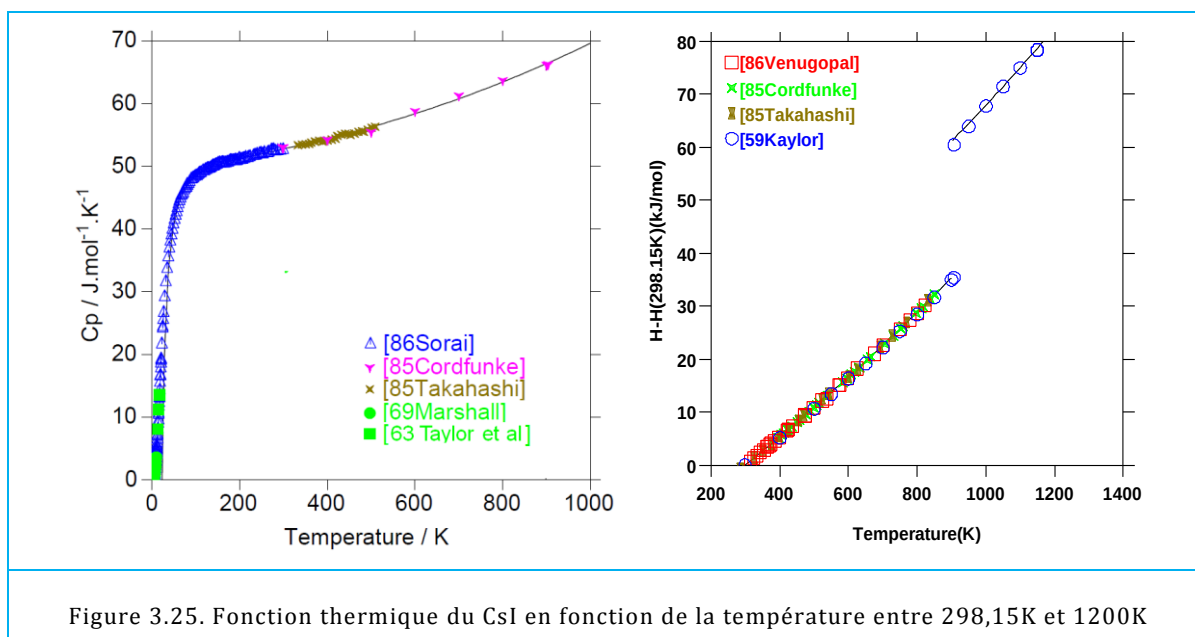


Figure 3.25. Fonction thermique du CsI en fonction de la température entre 298,15K et 1200K

L'enthalpie de formation du CsI(s) est en bon accord avec la valeur mesurée par (Cordfunke and Prins 1985) (Figure 3.26).

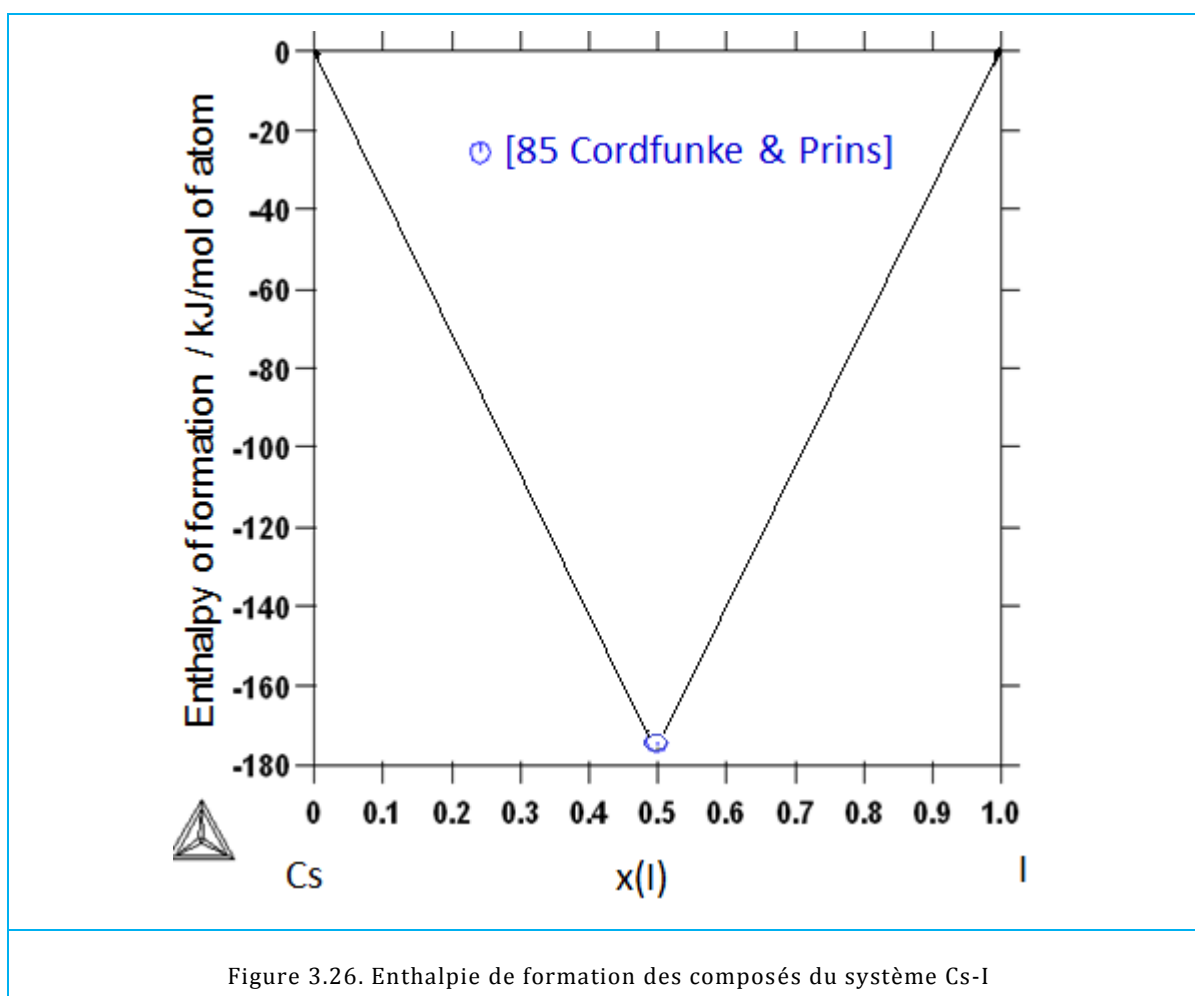


Figure 3.26. Enthalpie de formation des composés du système Cs-I

c) Phase liquide

Les données expérimentales d'enthalpie de mélange de (Yokokawa and Kleppa 1982) sont présentées sur la Figure 3.27. Les résultats de calcul sont cohérents avec les données expérimentales.

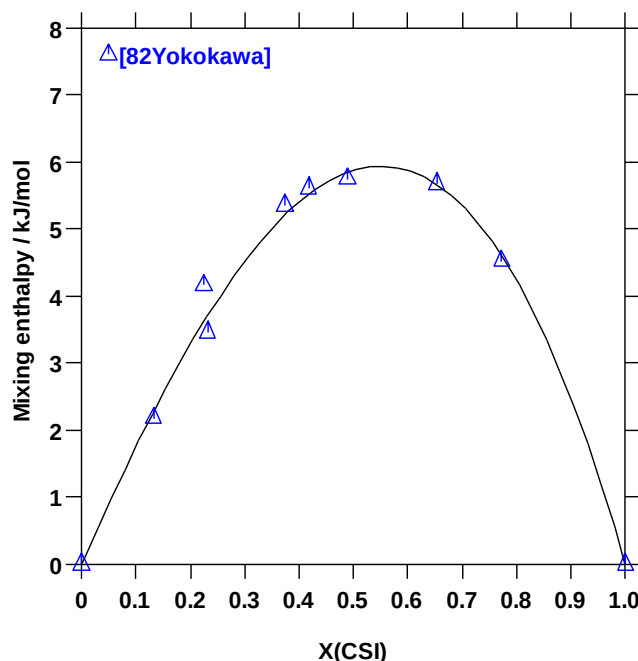
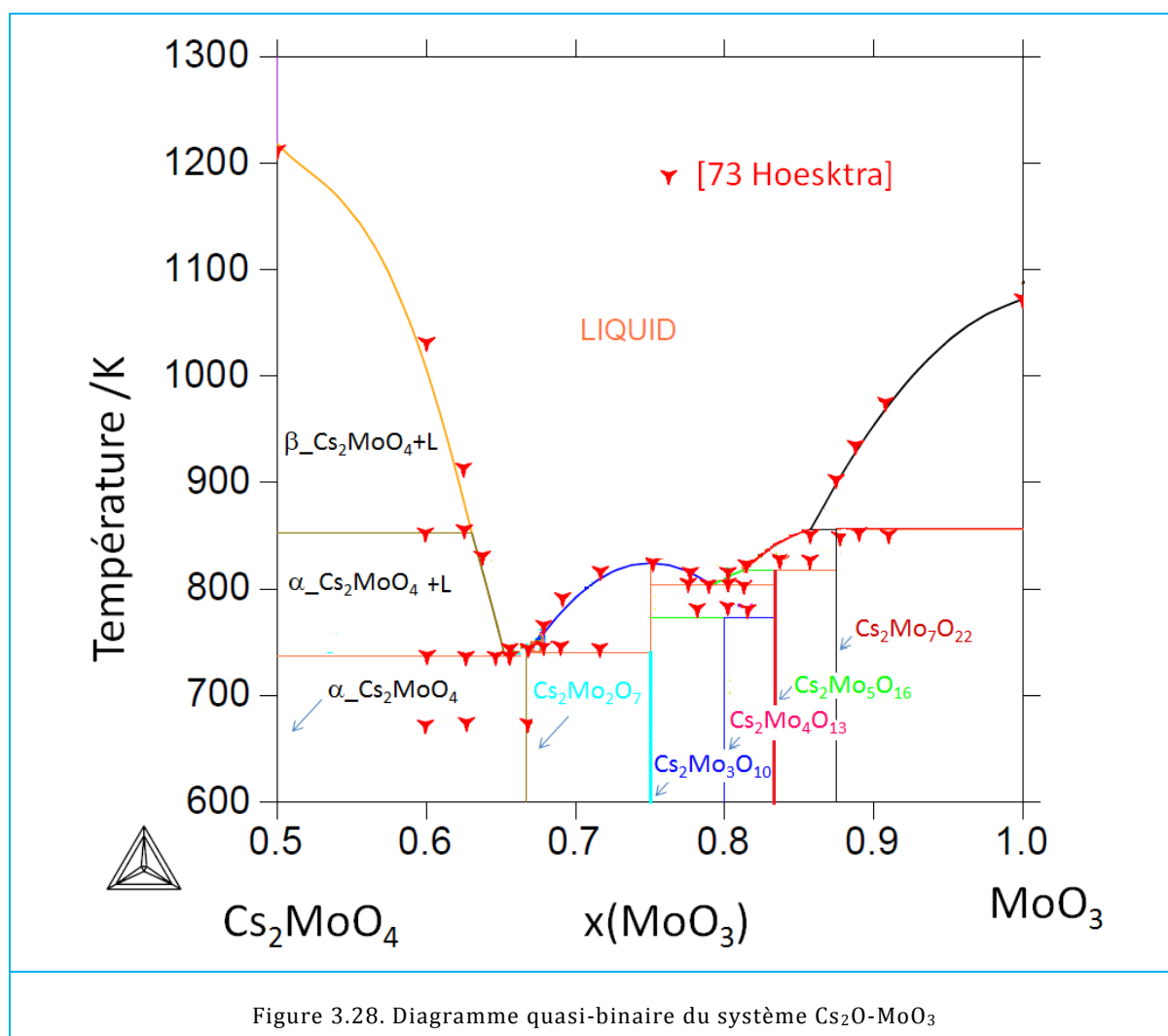


Figure 3.27. Enthalpie de mélange entre Cs et CsI dans le liquide

2.4.3. Système ternaire Cs-Mo-O

a) Diagramme de phases

Le diagramme de phases du système pseudo-binaire $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ est présenté sur la Figure 3.28. La transition α/β de $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ n'est pas prise en compte car ce système nécessite des mesures expérimentales supplémentaires afin de pouvoir clarifier les hypothèses de l'optimisation.



b) Données thermodynamiques

Les valeurs d'incrément enthalpique $H(T)-H(298,15\text{K})$ et de capacité calorifique de Cs_2MoO_4 calculées sont en bon accord avec les données expérimentales (Figure 3.29). Les valeurs de capacité calorifique de Cs_2MoO_4 obtenues expérimentalement à basse température ont été prises en compte dans notre calcul.

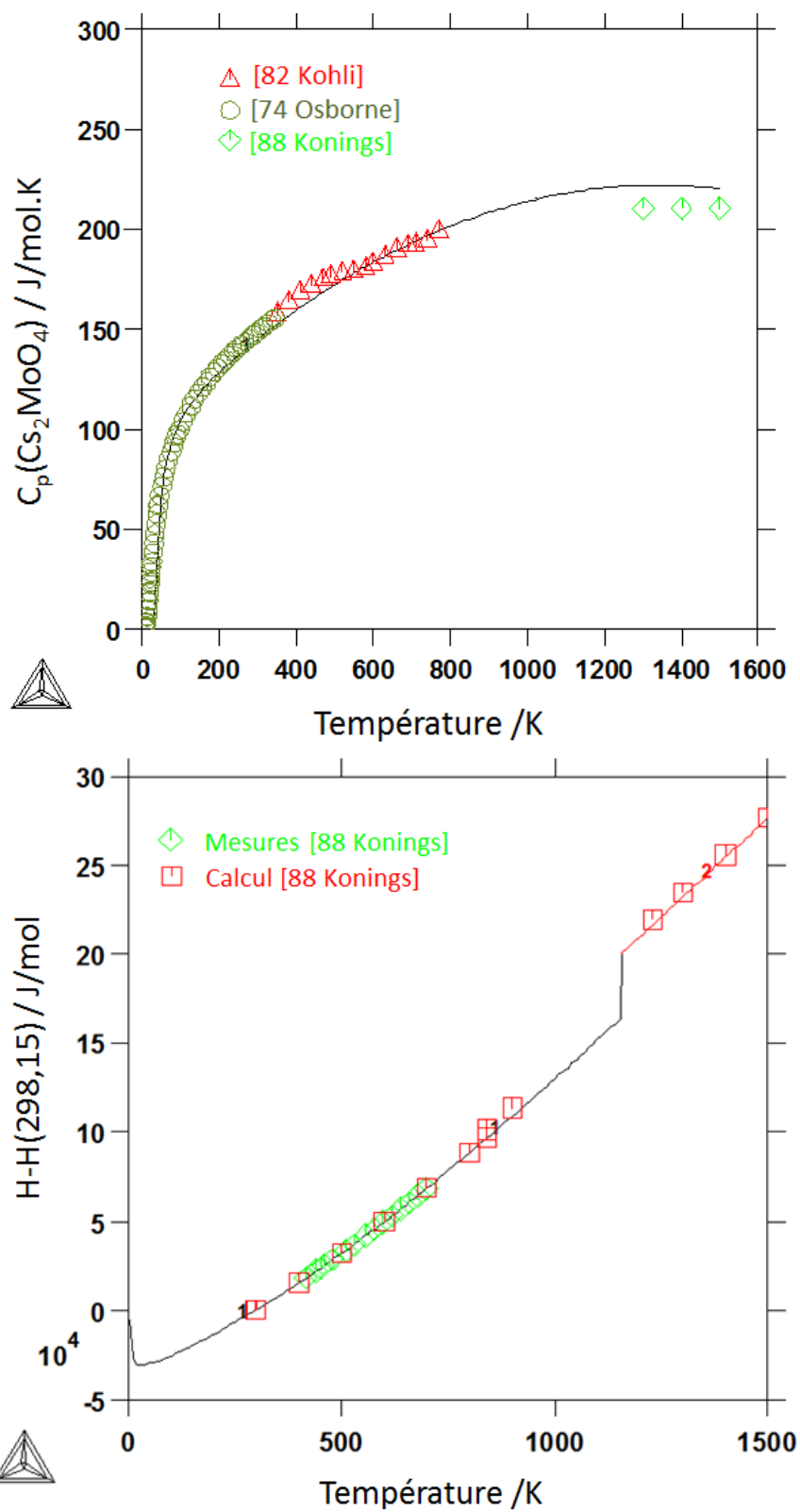


Figure 3.29. Capacité calorifique molaire et l'incrément enthalpique $H(T) - H(298,15\text{K})$ de Cs_2MoO_4

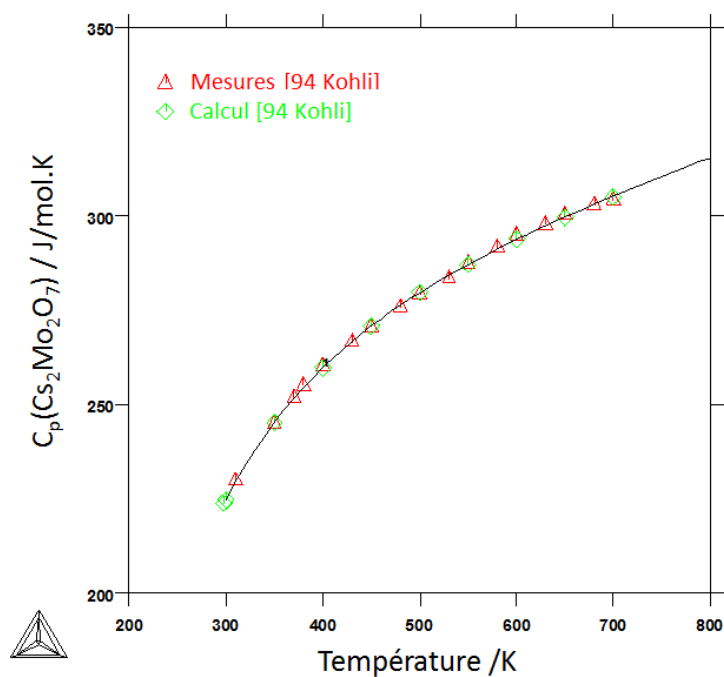


Figure 3.30. Capacité calorifique molaire de $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ de 310K à 700K

La Figure 3.30 illustre l'évolution de la capacité calorifique du composé stœchiométrique $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ en fonction de la température. Le résultat est en très bon accord avec les données expérimentales.

L'enthalpie de formation de ces deux composés a été mesurée par calorimétrie à dissolution par (O'Hare and Hoekstra 1973; O'Hare and Hoekstra 1974), elles sont en bon accord avec notre calcul (cf. Figure 3.31).

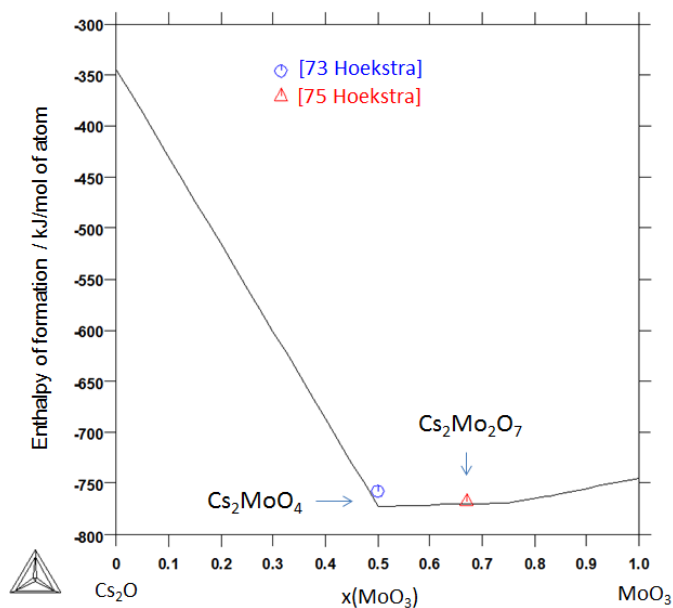


Figure 3.31. Enthalpie de formation de Cs_2MoO_4 et de $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

3. Conclusion

Ce chapitre présente la modélisation CALPHAD des systèmes Cs-Te, Cs-I et Cs-Mo-O avec le logiciel Thermo-Calc. Il décrit comment les données expérimentales ont été sélectionnées pour la modélisation ainsi que les étapes d'optimisation à l'aide du module PARROT et l'analyse des résultats obtenus.

En ce qui concerne les fonctions thermodynamiques des **phases condensées**, les données disponibles dans la littérature se limitent aux **composés solides** stœchiométriques suivants :

- Cs_2Te et Cs_5Te_3 dans le système Cs-Te,
- CsI dans le système Cs-I,
- Cs_2MoO_4 et $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ dans le système Cs-Mo-O.

La relation de Kopp-Neumann a été utilisée pour estimer les fonctions thermodynamiques des autres composés définis.

Pour la description de la **phase liquide**, élément indispensable à la construction du diagramme de phases, nous avons choisi un modèle partiellement ionique à deux sous-réseaux. Des espèces associées neutres sont introduites sur le sous-réseau anionique. Cependant, l'enthalpie de mélange dans la phase liquide n'a été mesurée que dans le système Cs-I et la description du liquide pour les systèmes Cs-Te et Cs-Mo-O repose uniquement sur les données d'équilibre solide/liquide.

En ce qui concerne la **phase gaz**, les fonctions thermodynamiques ont été extraites des bases de données SSUB (SGTE Substance Database) et TBASE. Pour le système Cs-Te, les pressions partielles des **espèces gazeuses** ont été calculées et comparées aux mesures par spectrométrie de masse de Drowart et Smoes.

En conclusion, la modélisation thermodynamique présentée dans ce chapitre a permis de construire une base de données contenant les fonctions thermodynamiques des phases d'intérêt manquantes en vue d'actualiser les calculs de composition chimique du combustible irradié, actuellement effectués à l'aide du logiciel ANGE. Une étude quantitative couplant la chimie du système et la migration des produits de fission permettrait l'intégration d'un modèle complet de formation du JOG dans GERMINAL V2, le code de calcul de la performance du combustible, intégration qui est l'objectif ultime de ce travail. Ces aspects seront abordés dans le 5^{ème} chapitre de ce manuscrit.

CHAPITRE 4. Étude expérimentale du système Cs-Te

La connaissance du système Cs-Te est indispensable en vue de l'étude du système multiconstitué Cs-Te-I-Mo-O et ce binaire joue un rôle essentiel dans le phénomène de corrosion de la gaine du combustible (Richards 1990).

Comme il a été présenté dans le chapitre précédent, les données expérimentales disponibles sur ce système sont incomplètes :

- *Concernant les composés solides, les propriétés thermodynamiques, enthalpie de formation et capacité calorifique, n'ont été mesurées que pour les composés Cs_2Te et Cs_5Te_3 . Il n'existe aucune mesure de propriétés thermodynamiques pour les composés plus riches en Te (CsTe , Cs_2Te_3 , Cs_2Te_5 , CsTe_4)*
- *La modélisation de la phase liquide repose sur la connaissance des équilibres solide-liquide mais il n'existe aucune mesure d'enthalpie de mélange dans le liquide.*

Ainsi, afin de valider voire d'améliorer la modélisation CALPHAD, il serait nécessaire de mesurer :

- *L'enthalpie de formation des composés CsTe , Cs_2Te_3 , Cs_2Te_5 , CsTe_4*
- *L'enthalpie de mélange de la phase liquide*

La manipulation des éléments césium et tellure présente des difficultés spécifiques liées à la fois aux caractéristiques physico-chimiques de chaque élément mais aussi à leur très forte réactivité. Nous décrivons dans un premier paragraphe ces contraintes expérimentales.

Il n'est pas envisageable de réaliser des mesures calorimétriques ou des synthèses par réaction directe entre les éléments en phase solide ou liquide. Nous avons donc choisi la calorimétrie de dissolution en bain de tellure qui requiert l'élaboration préalable des composés à dissoudre.

Malgré une recherche approfondie, il n'a pas été possible de trouver de fournisseur commercial fiable de composés à base de césium et de tellure. Tous les fabricants de produit chimique ayant ces composés à leur catalogue ont été consultés mais ils se sont révélés dans l'incapacité de les fabriquer effectivement. L'unique produit Cs_2Te qui a pu être approvision-

né s'est révélé, après caractérisation, être du ZnTe. L'ensemble de cette démarche est décrit dans l'Annexe 4.

Dans le deuxième paragraphe, et afin d'élaborer les composés Cs-Te au laboratoire, nous présentons une étude bibliographique sur les méthodes de synthèse mises en œuvre par les différentes équipes de chercheurs ayant travaillé sur ce système.

La méthode d'élaboration retenue comporte une étape initiale de réaction entre le césium gazeux et le tellure solide suivie d'une étape de traitement thermique. Enfin, le produit obtenu doit être caractérisé par DRX. Toutes ces étapes ont requis une adaptation spécifique des dispositifs expérimentaux utilisés : boîtes à gants, four, porte échantillon étanche... La description détaillée de ces montages fait l'objet du troisième paragraphe.

Plusieurs essais ont été nécessaires pour mettre au point le protocole de synthèse du composé Cs_2Te . Cette optimisation et les résultats sont décrits dans le quatrième paragraphe.

Enfin, la définition des conditions expérimentales des mesures calorimétriques par dissolution en bain de Te est abordée dans le cinquième paragraphe. Les modifications apportées au calorimètre sont décrites et les résultats des essais préliminaires visant à valider le protocole sont présentés.

1. Contraintes expérimentales

1) Césium

Comme tous les métaux alcalins, le césium est très réactif avec l'oxygène et l'eau. Ainsi, la lecture de la fiche de donnée de sécurité du césium métallique (No CAS 7440-46-2) indique que le césium :

- est facilement inflammable et réagit violemment au contact de l'eau en dégageant des gaz extrêmement inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément et/ou provoquer une explosion.
- doit être manipulé et stocké sous gaz inerte à l'abri de l'oxygène et de l'humidité.

Il est préconisé d'éviter la formation de poussières et d'aérosols, de prévoir une ventilation adéquate aux endroits où la poussière se forme et de conserver le césium à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles.

Le césium est liquide à 301,6K et sa température d'ébullition est égale à 944K. L'évolution de sa pression de vapeur avec la température est tracée sur la Figure 4.1.

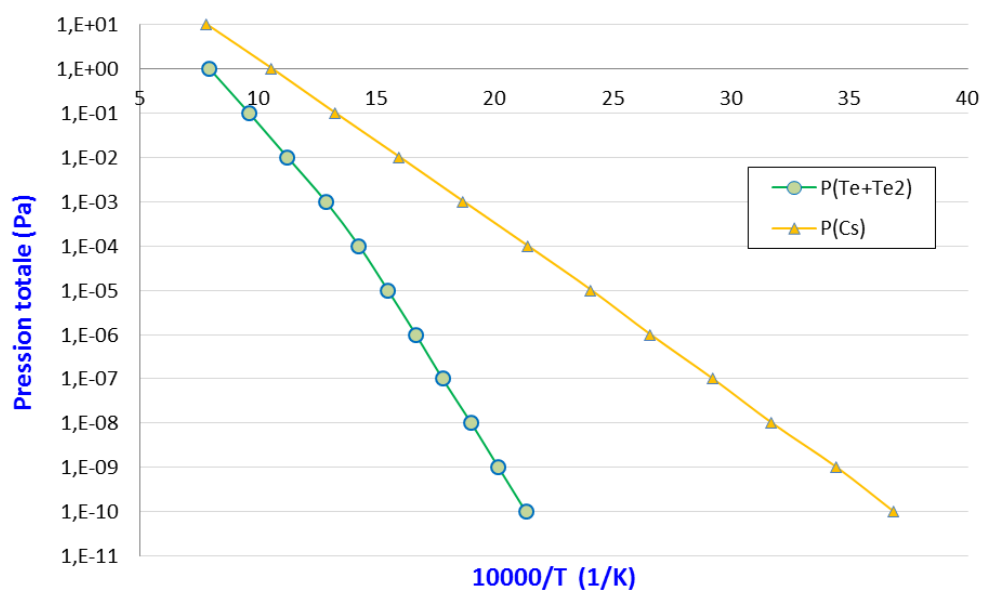


Figure 4.1. La pression totale du Cs et Te en fonction de la température (Hultgren et al. 1973)

2) Tellure

Le tellure (CAS 13494-80-9) est liquide à 722,66K et sa température d'ébullition est égale à 1261K. La phase gazeuse du tellure comporte deux espèces Te et Te₂. La volatilité du tellure est due à l'espèce Te₂ qui possède une pression de vapeur beaucoup plus importante que Te. L'évolution de sa pression de vapeur totale (Te+Te₂) avec la température est tracée sur la Figure 4.1. On constate que le tellure est beaucoup moins volatil que le césium.

3) Composés à base de césium et tellure

Les composés Cs-Te présentent, mais dans une moindre mesure, la même tendance que le césium en ce qui concerne la réactivité avec oxygène et l'eau. Toutes les étapes expérimentales, de la synthèse jusqu'à la caractérisation de ces composés doivent être réalisées sous atmosphère inerte (Argon). C'est donc une première difficulté expérimentale pour la synthèse et la caractérisation des composés.

La deuxième principale difficulté est liée à la réactivité très élevée entre Cs et Te.

La lecture de la fiche de donnée de sécurité du tellure (CAS 13494-80-9) indique sa réaction violente en cas de contact direct avec un alcalin très réactif tel que le césium et ses oxydes.

Prins et Cordfunke (Prins and Cordfunke 1984) ont mentionné l'occurrence d'une réaction violente lors du mélange direct de Cs et Te. De même, si de la poudre de Te est mise en contact avec du Cs dans une ampoule scellée, un léger échauffement au-dessus de la température ambiante suffit à produire une réaction explosive qui brise l'ampoule.

Pour maîtriser cette réactivité, il s'agira de synthétiser le composé le plus riche en césium Cs₂Te, à partir des éléments purs. Après cette étape clé, tous les autres mélanges Cs-Te plus riches en tellure, peuvent être préparés en mélangeant des quantités stœchiométriques du composé Cs₂Te, beaucoup moins réactif que le Cs pur, avec le Te pur.

Cette forte réactivité, combinée aux difficultés expérimentales de manipulation du césium, nous conduisent à écarter la possibilité de mettre en œuvre des mesures par calorimétrie de réaction directe entre Cs et Te. Nous adopterons une méthode de dissolution en bain de tellure qui nécessite l'élaboration préalable des composés.

Les méthodes de synthèse citées dans la littérature sont analysées dans le paragraphe suivant.

2. Étude bibliographique

Quatre types principaux de méthodes ont été utilisés pour élaborer des composés Cs-Te.

1) Méthode de réaction liquide solide

Dans une boîte à gant, Adamson et Leighty (Adamson and Leighty 1983) ont synthétisé le Cs_2Te d'une manière contrôlée par additions successives de petits fragments de Te dans un bain de Cs contenu dans un creuset de forme haute. Un temps d'attente est respecté après chaque addition afin de laisser la réaction s'atténuer avant de procéder à l'addition du fragment suivant. Puis l'ensemble de la coupelle est soigneusement chauffé à 523K.

Cette méthode nécessite de disposer d'un four d'élaboration en boîte à gants et elle est aussi relativement risquée par la violence de la réaction directe en phase condensée. Pour ces deux raisons, nous n'avons pas retenu cette méthode.

2) Méthode par réduction

Cs_2Te_2 a été préparé par (Hobbs and Pulham 1994) par réduction de $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ sous flux d'hydrogène à 673K. Le produit de départ $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ est lui-même obtenu en chauffant un mélange équimolaire de Cs_2TeO_3 et TeO_2 à 723K. Ces mêmes auteurs ont aussi synthétisé :

- Cs_2Te par réduction de Cs_2TeO_3 en creuset d'alumine dans une ampoule scellée sous hydrogène, puis chauffée à 703K pendant 18h.
- Cs_2Te_3 de manière similaire par réduction d'un mélange molaire 2:1 de Te : Cs_2TeO_3 à 663K.

Cette méthode nécessite de disposer de Cs_2TeO_3 comme réactif initial. Elle n'est décrite que de manière très succincte dans les publications originales qui sont des synopses de 5 lignes.

3) Méthode en solvant supercritique ou surchauffé

La synthèse thermique à l'ammoniac supercritique, est utilisée par Böttcher et ses collaborateurs pour élaborer Cs_2Te_2 (Getzschmann, Böttcher, and Kaluza 1996), Cs_2Te_3 (Böttcher 1980), Cs_2Te_5 (Kretschmann and Böttcher 1982) et CsTe_4 (Böttcher and Kretschmann 1985) à partir des éléments purs. Le solvant est l'ammoniac en conditions supercritiques (par exemple 500K et 1000 bars). Nous ne disposons pas au laboratoire IM2NP des autoclaves nécessaires à la réalisation de cette méthode de synthèse. Il faut noter de plus que, pour la synthèse des composés Cs_2Te , Cs_5Te_3 et Cs_3Te_2 ces mêmes auteurs ont utilisé la méthode par réaction gaz solide décrite au paragraphe suivant.

(Sheldrick and Wachhold 1996) ont synthétisé trois composés très riches en tellure $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$, $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ et $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ par réaction entre Cs_2CO_3 et As_2Te_3 dans 0,5 ml de méthanol en ampoule scellée chauffée entre 433K et 453K. Après un maintien de durée variant de 10h à 100h, l'ampoule est refroidie jusqu'à température ambiante à une vitesse de 1,5K par heure. Des mélanges triphasés de composés de césium et tellure sont obtenus, il faut ensuite séparer ces phases « manuellement » d'après les auteurs. Cette méthode apparaît délicate à mettre en œuvre à la fois dans la détermination des conditions expérimentales adéquates pour élaborer des composés à d'autres stoechiométries, de plus la séparation des phases n'est pas décrite en détail et pourrait s'avérer difficile.

4) Méthode de réaction gaz-solide

Cette méthode est basée sur le fait que, même si les deux éléments ont des pressions de vapeur significatives au-dessus de 900K ($P(\text{Cs})$ et $P(\text{Te}) = 1 \text{ atm}$ à respectivement 944K et 1261K), Cs est beaucoup plus volatil que Te (Figure 4.1). Cette caractéristique a été utilisée par Chuntanov et al. (Chuntanov et al. 1982), Cordfunke et ses collaborateurs (de Boer and Cordfunke 1995; de Boer and Cordfunke 1997; Cordfunke, Kleverlaan, and Ouweltjes 1986; Prins and Cordfunke 1984; Cordfunke and Ouweltjes 1987), Schewe-Miller et Böttcher (Schewe-Miller and Böttcher 1991) pour élaborer les échantillons de Cs-Te par réaction gaz-solide.

Le principe de cette méthode est de mettre en présence des quantités solides de Cs et Te dans des compartiments séparés d'un même volume de réaction. En chauffant, le Cs est distillé dans la zone de réaction qui contient le Te. Une attaque lente du Te solide par la vapeur de Cs se produit et le composé Cs-Te est formé.

Cette méthode a été utilisée par trois équipes :

- Une équipe russe : Chuntanov et al. (Chuntanov et al. 1982) mais le mode opératoire n'est pas décrit en détail
- Une équipe néerlandaise : Cordfunke et ses collaborateurs ont mis en œuvre cette méthode de manière récurrente entre 1984 et 1997 avec des évolutions dans les conditions opératoires (Prins and Cordfunke 1984; Cordfunke, Kleverlaan, and Ouweltjes 1986; Cordfunke et al. 1987; de Boer and Cordfunke 1995; de Boer and Cordfunke 1997),
- Une équipe allemande (Schewe-Miller and Böttcher 1991) qui a aussi utilisé la synthèse dans l'ammoniac supercritique pour certains composés.

Les méthodes d'élaboration adoptées par ces deux dernières équipes sont détaillées ci-dessous par ordre chronologique.

(Prins and Cordfunke 1984) : les auteurs sont partis de Cs métallique et Te sous forme de poudre avec des ratios compris entre 0,4 et 9. Après réaction gaz solide, Les échantillons sont chauffés à 573K environ puis maintenus à cette température pendant des durées comprises entre 18 h et 70h. Le Cs_2Te obtenu est de couleur marron-jaune ou jaune-verdâtre ; il reste très sensible à l'humidité et à l'oxygène. En effet, même maintenu en BâG sous Ar purifié, il brunit en quelques heures avant de noircir complètement au bout de 16h. Cette oxydation

superficielle n'altère pas son spectre DRX. Les autres tellures de césium sont de couleur noire avec un reflet métallique.

(Cordfunke and Ouweltjes 1987): Cs_2Te est préparé par une réaction directe entre la vapeur de césium et le tellure solide à 500K, dans une capsule en Pyrex scellée. Avant la réaction, le tellure oxydé superficiellement est purifié par un flux d'hydrogène à 775K pendant 3h. La poudre de tellure est mise dans une capsule en Pyrex; dans la même capsule sont ensuite placées trois autres capsules plus petites contenant le césium. La grande capsule est ensuite évacuée puis scellée hermétiquement et lentement chauffée. À partir de 400K, la réaction commence, et la vapeur de césium réagit avec le tellure. La température est augmentée à 500K et maintenue pendant 3 jours à cette température, puis 5 jours à 550K et enfin 5 jours à 575K pour compléter la réaction. La couleur noire du produit obtenu est due à la présence de Cs_3Te_2 . Afin d'obtenir Cs_2Te , l'échantillon est broyé en BâG et puis chauffé à 675K en présence d'un excès de Césium. Après réaction, l'excès de césium est enlevé par distillation à 625K. Le produit obtenu est une phase pure de couleur jaune verdâtre et correspond aux spectres de DRX de Cs_2Te (Prins and Cordfunke 1984).

La stœchiométrie du composé a été vérifiée par analyse chimique. La teneur en tellure est déterminée par précipitation avec une solution de SO_2 (Vogel 1961). Après correction d'une faible contamination par le verre de silice, le pourcentage après la dissolution de Cs_2Te dans la solution $\{3 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 0,010 \text{ mol dm}^{-3} \text{MnSO}_4\}$ est déterminé à $0,57 \pm 0,03$, la fraction massique de tellure est de $0,3231 \pm 0,0003$ par rapport à la valeur théorique 0,3243. La teneur en Cs est déterminée gravimétriquement par le Kalignost¹¹ (après l'enlèvement du Te et SiO_2), sa fraction massique est de $0,6759 \pm 0,0008$ par rapport à la valeur théorique 0,6757.

(Schewe-Miller and Böttcher 1991) : Le Cs_2Te est préparé par une réaction gaz solide telle que décrite par (E. H. P. Cordfunke and Ouweltjes 1987). Les composés sont chauffés et maintenus à 573K pendant 24h. Le composé Cs_2Te obtenu a une légère couleur jaune. Les composés Cs_5Te_3 et Cs_3Te_2 ($= \text{Cs}_5\text{Te}_{3,33}$) sont préparés à partir de mélanges de Cs_2Te et Te.

(de Boer and Cordfunke 1995) : Les produits de départ pour la synthèse de Cs_5Te_3 sont le césium (Highways, fraction massique 0,9995) et tellure (Cérac, fraction massique 0,9995). La réaction gaz solide entre le césium et le tellure en quantités stœchiométriques est réalisée dans une ampoule en Pyrex scellée sous vide. L'ampoule est chauffée lentement à 620K et maintenue pendant 20h. Le produit de réaction est ensuite broyé et chauffé à 770K pendant 20h. Après un nouveau broyage, il est chauffé finalement à 920K pendant 20h. Le spectre de DRX du produit final correspond à la structure monoclinique de Cs_5Te_3 telle que déterminée par (Schewe-Miller and Böttcher 1991). La teneur en césium est déterminée gravimétriquement par précipitation de Kalignost, la fraction massique de césium est de $0,6339 \pm 0,0012$, par rapport à la valeur théorique 0,6345.

¹¹ Tetraphénylborate de sodium $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

Toutes ces variantes de la méthode se distinguent, outre les quantités stœchiométriques des éléments ajustées en fonction du composé visé, par le nombre de paliers de température et leur durée ainsi que par le nombre d'étapes intermédiaires d'homogénéisation par broyage mécanique.

Nous avons choisi de mettre en œuvre la variante la plus récente (de Boer and Cordfunke 1995) dont on peut supposer qu'elle bénéficie de l'expérience acquise par cette équipe entre 1984 et 1995. De plus, cette méthode est aussi plus rapide car les températures choisies pour les maintiens isothermes étant plus élevées, les durées de maintien (20h) à chaque température sont nettement plus courtes que dans les variantes antérieures (3 à 5j).

3. Méthode d'élaboration

La synthèse se décompose en cinq étapes successives :

- 1) Préparation du tellure
- 2) Scellement de l'ampoule contenant le césium et le tellure
- 3) Traitement thermique de l'ampoule
- 4) Caractérisation du produit obtenu par DRX
- 5) Eventuellement, broyage puis nouveau traitement thermique

3.1. Préparation du tellure

Cette étape est effectuée en boîte à gants.

Nous disposons au laboratoire IM2NP d'une boîte à gants JACOMEX BS531 (Figure 4.2) en surpression d'argon dédiée à la réalisation des pesées en atmosphère inerte. Cette boîte à gant est équipée d'un épurateur d'eau et d'oxygène à régénération automatique des charges et d'une balance AG Mettler Toledo de précision 0,01 mg. Les teneurs résiduelles d'O₂ et d'H₂O est de 0,5ppm et 17 ppm respectivement.

Un petit SAS sert aux transferts les plus courants (Figure 4.2 à droite) et un grand SAS permet l'introduction d'objets volumineux dans l'enceinte principale. Ces deux SAS sont reliés à une pompe à vide primaire et peuvent être purgés avant les opérations de transfert.



Figure 4.2. Boîte à gants JACOMEX BS531

Le césium (pureté 99,98%) est fourni par la société Sigma-Aldrich¹² en ampoule de 1g scellée. Il faut noter que cette quantité n'est connue qu'approximativement et le service technique de Sigma Aldrich a été dans l'incapacité de nous donner la précision de la pesée.

Le tellure (pureté 99,999%) est fourni par la société Cerac sous forme de fragments millimétriques. Une quantité stœchiométrique de tellure correspondant à 1g de césium est pesée puis mise dans un petit tube cylindrique ouvert en pyrex. Le tellure n'a pas été broyé que grossièrement au départ pour minimiser son oxydation par l'oxygène résiduel de l'atmosphère de la BâG.

Le césium et le tellure doivent être scellés dans un même volume réactionnel. Cette opération nécessite l'utilisation d'un chalumeau et ne peut être réalisée dans la boîte à gants JACOMEX BS531. Une deuxième boîte à gants a été montée spécialement pour le scellement.

En vue du transfert du tellure vers la BâG de scellement, une petite enceinte étanche est utilisée (Figure 4.3). Il s'agit d'un composant standard PNEUROP de type T DN25KF muni de trois brides pleines et d'une embase afin d'éviter son basculement. Ce dispositif peut contenir jusqu'à trois tubes de tellures mais reste suffisamment compact pour pouvoir passer par le petit SAS et ainsi minimiser la durée des opérations de purges.

¹² Sigma-Aldrich Chimie S.A.R.L, L'isle d'Abeau Chesnes, F-38297 ST. QUENTIN FALLAVIER, Tel : +33(0)474822840, email : eurtechserv@sial.com



Figure 4.3. T DN25KF pour transfert du tellure entre les BàG. Le T est ouvert pour montrer la position des tubes de tellure.

3.2. Scellement de l'ampoule contenant le césium et le tellure

3.2.1. Description de la BàG de scellement

Lors de la thèse, une BàG spéciale dédiée au scellement (Figure 4.4) a été montée à partir d'une BàG modifiée pour cet usage. Elle comporte une enceinte principale en plastique de 240L de dimension (87,4cm*57,7cm*51,5cm) et un SAS de transfert de 35L.

Les gants de manipulation en Néoprène ont été remplacés. Ils ont été doublés côté intérieur de l'enceinte de gants antichaleur permettant la manipulation d'un chalumeau et d'objets chauds.

a) Vue centrale





Figure 4.4. BàG dédiée au scellement avec a) Vue centrale b) Côté droite c) Côté gauche

La BàG a été reliée à une bouteille d'argon (10,5 m³ argon Alphagaz Air Liquide de teneurs résiduelles 2 ppm d'O₂ et 3 ppm d'H₂O) par un circuit d'alimentation présenté sur la Figure 4.5. Contrairement à la BàG JACOMEX BS531, et afin de simplifier sa construction, la BàG de scellement n'a pas été équipée d'un dispositif de régulation de pression. Une légère surpression d'argon est imposée dans la boîte à l'aide d'un détendeur (HBS 200-0,1-0,5 Air Liquide). Le tube d'alimentation en argon de diamètre extérieur 1/8" est équipée d'une vanne à aiguille permettant de régler un débit de fuite constant. En aval de cette vanne, un embranchement en Y divise le flux d'argon en deux branches permettant de purger en parallèle ou séparément les volumes de l'enceinte principale et du SAS. En sortie, le débit de gaz est visualisé par bullage dans une bouteille remplie d'huile de pompe à vide primaire. Pour une hauteur de 6,5 cm d'huile dans la bouteille de purge, la surpression minimale à imposer pour créer un écoulement d'argon est estimée via la relation $\Delta P = \rho gh$ à 5980 Pa (soit 0,06 atm).

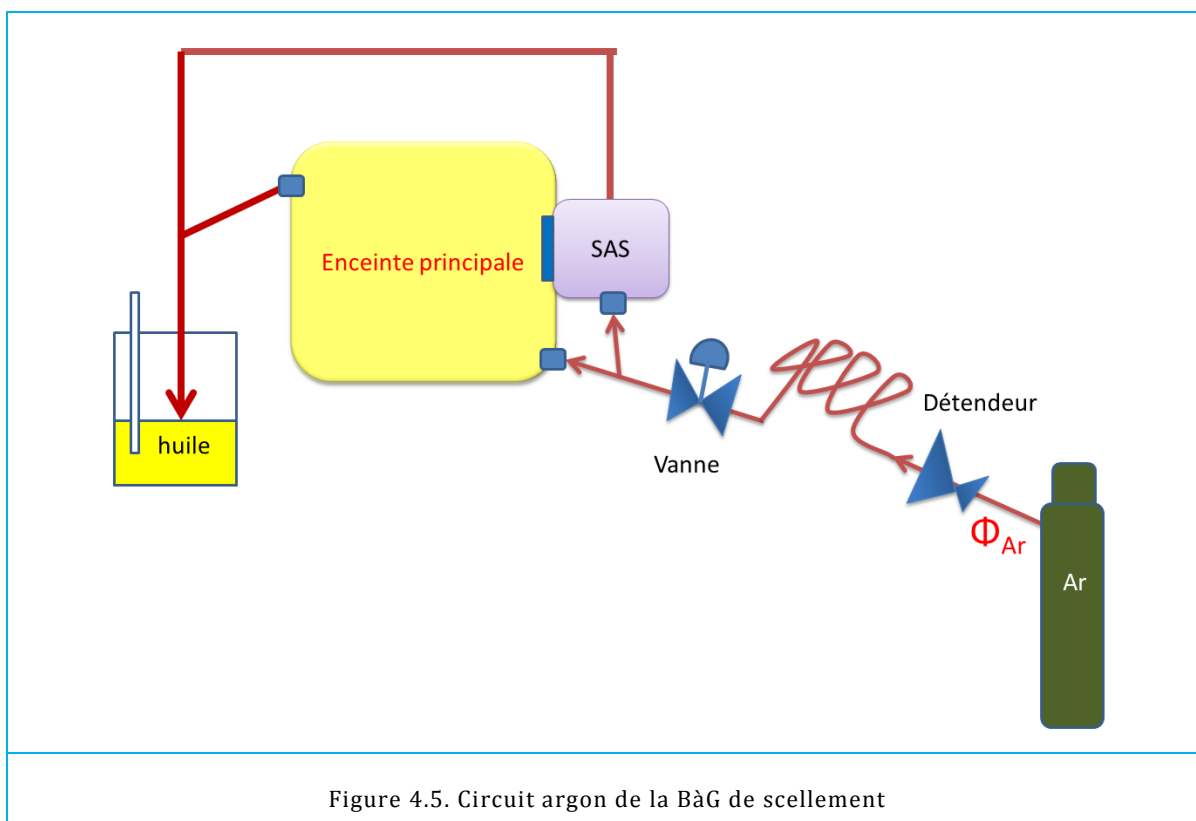


Figure 4.5. Circuit argon de la BâG de scellement

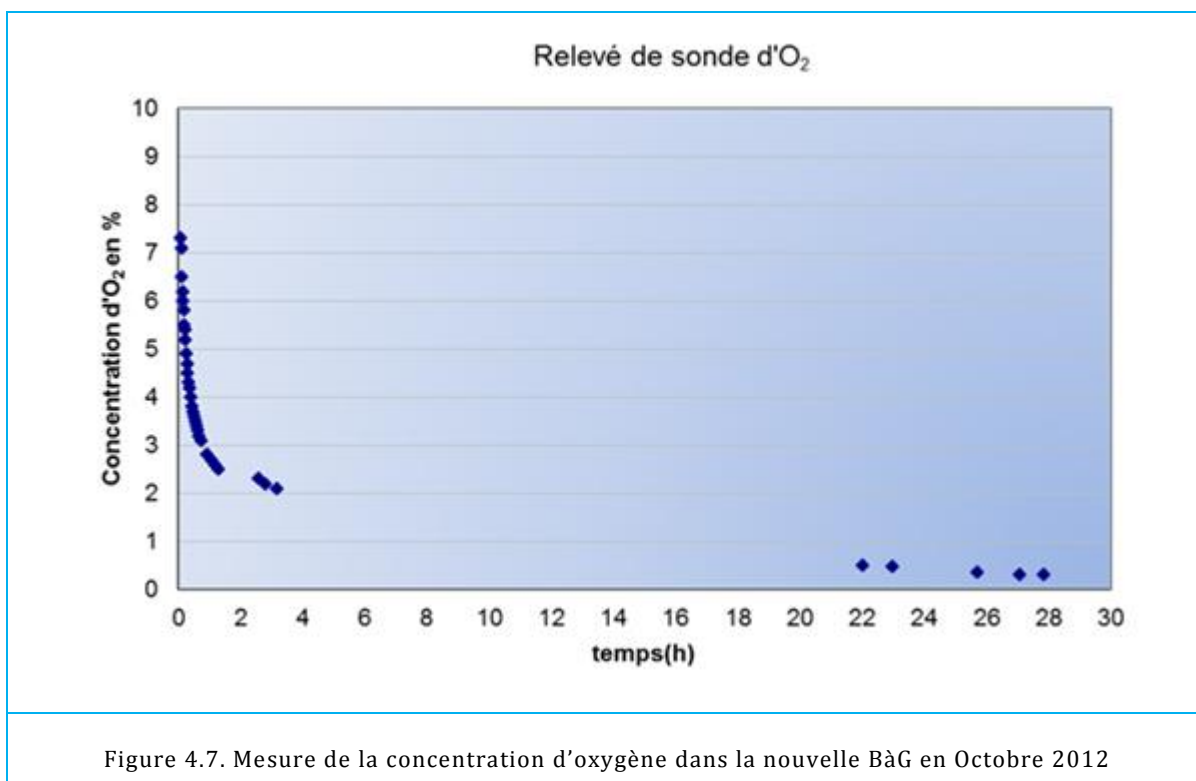
La BâG a été équipée d'un système de mesure en continu du niveau d'oxygène (Figure 4.6). Ce système d'acquisition automatique comprend : une sonde optique oxygène modèle in-Pro6860i de Mettler Toledo, un transmetteur M400, un convertisseur analogique/numérique National Instruments et un ordinateur PC sur lequel est installé un programme d'acquisition en Visual Basic. La sonde optique à oxygène Inpro6860i présente une capacité de réponse plus rapide et affiche une dérive moins importante que les sondes ampérométriques, en garantissant un maximum de précision ($\pm 1\%$ jusqu'à 8 ppb) et de stabilité.

L'adaptation de la sonde optique sur la BâG a nécessité la fabrication d'une pièce en alliage d'aluminium jouant le rôle de traversée étanche (Annexe 5). Après perçage de la paroi supérieure de la BâG, cette pièce a été collée à l'Araldite. Son alésage intérieur accueille le corps cylindrique de la sonde. L'étanchéité entre la traversée et la sonde est assurée par des joints toriques en viton, ce qui permet d'insérer et de retirer facilement la sonde, celle-ci étant alors remplacée par un bouchon.



Figure 4.6. Système de mesure et d'acquisition de la teneur en oxygène de la BâG

La purge de la BâG et de son SAS ne peut être assistée par un pompage primaire car la paroi en plastique ne résisterait pas à la pression atmosphérique. La purge est donc réalisée uniquement grâce au balayage d'argon. A partir d'une BâG initialement sous air, l'étude de la cinétique d'évolution de la teneur en oxygène lors d'une purge (Figure 4.7) montre qu'il faut au moins 28h de balayage pour atteindre une concentration d'oxygène inférieure à 3000ppm d'O₂ (0,3% O₂). Quatre jours sont nécessaires pour atteindre un niveau inférieur à 2 ppm, teneur résiduelle en oxygène de la bouteille. Cette durée étant très contraignante pour les expériences, elle a pu être réduite ensuite à 24h en remplaçant la vanne aiguille de réglage du débit d'argon par une vanne de plus fort débit (9 fois plus élevé). De même, afin de minimiser le nombre de transferts dans la boîte, tout le matériel nécessaire (parafilm, papier absorbant, spatules, ciseaux, règle, pinceau, meule diamant, feuille d'aluminium, entonnoir, pinces, système d'allumage, support du chalumeau, chalumeau, multiprise électrique, tubes de verres vides de différents diamètres...) a été introduit avant la mise sous argon initiale. Parmi ces éléments, un récipient contenant du P₂O₅ joue le rôle de dessiccateur pour contrôler la teneur résiduelle en eau.



Afin de pouvoir sceller les ampoules, un micro-chalumeau oxy-acétylénique a été installé dans la BàG (Figure 4.9). Cette installation a nécessité l'ajout d'une traversée étanche (Figure 0.1, Annexe 5) permettant le passage des tuyaux d'alimentation en oxygène et en acétylène. Ces tuyaux souples en Tigon ont été sertis puis collés sur la traversée étanche en alliage d'aluminium (Figure 4.8).



Figure 4.8. Traversée étanche en alliage d'aluminium et tuyaux en Tigon

Afin de protéger la paroi de la BâG de la flamme du chalumeau, un écran thermique métallique a été introduit dans la boîte (Figure 4.10). L'utilité de cet écran thermique est non seulement d'éviter le contact direct de la flamme avec la paroi mais aussi d'homogénéiser la chaleur dans l'ensemble de la BâG. De plus, un thermomètre digital a été introduit dans la boîte pour s'assurer que la température de l'atmosphère de la boîte ne dépasse pas 323K lors des opérations de scellement.



Figure 4.9. Microchalumeau sur son support (à gauche) et thermomètre (à droite) dans la BâG de scellement

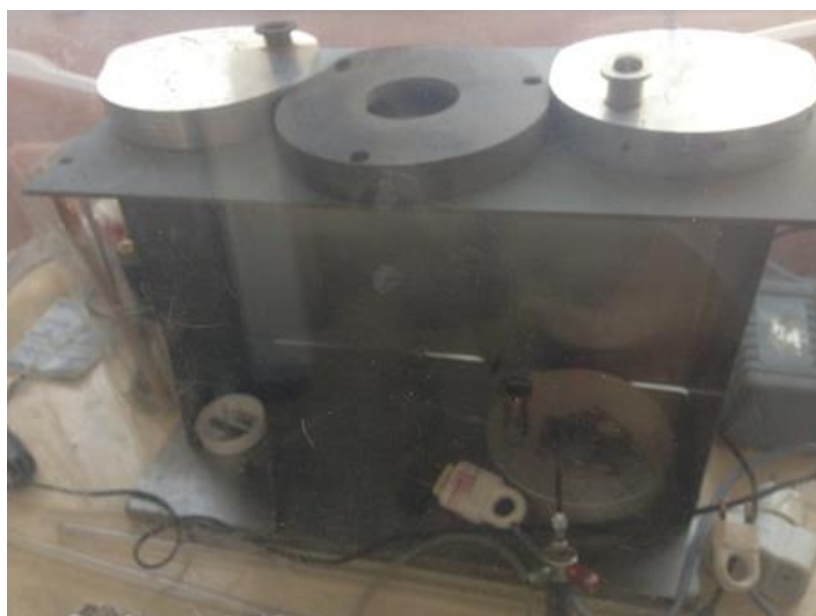


Figure 4.10. Écran thermique implémenté dans la boîte à gant dédié au scellement

Sous atmosphère d'argon, il n'est pas possible d'allumer le chalumeau avec un simple briquet. Nous avons dû fabriquer et installer un système d'allumage électrique schématisé sur la Figure 4.11. La BâG étant déjà équipée d'une traversée électrique étanche munie de deux prises de part et d'autre de la paroi. Nous avons pu connecter un transformateur de tension réglable à l'extérieur de la BâG alimentant une bobine de fil résistif haute température en Kanthal¹³ à l'intérieur de la boîte. Ce dispositif permet de chauffer instantanément le filament à une température suffisante pour allumer le chalumeau.

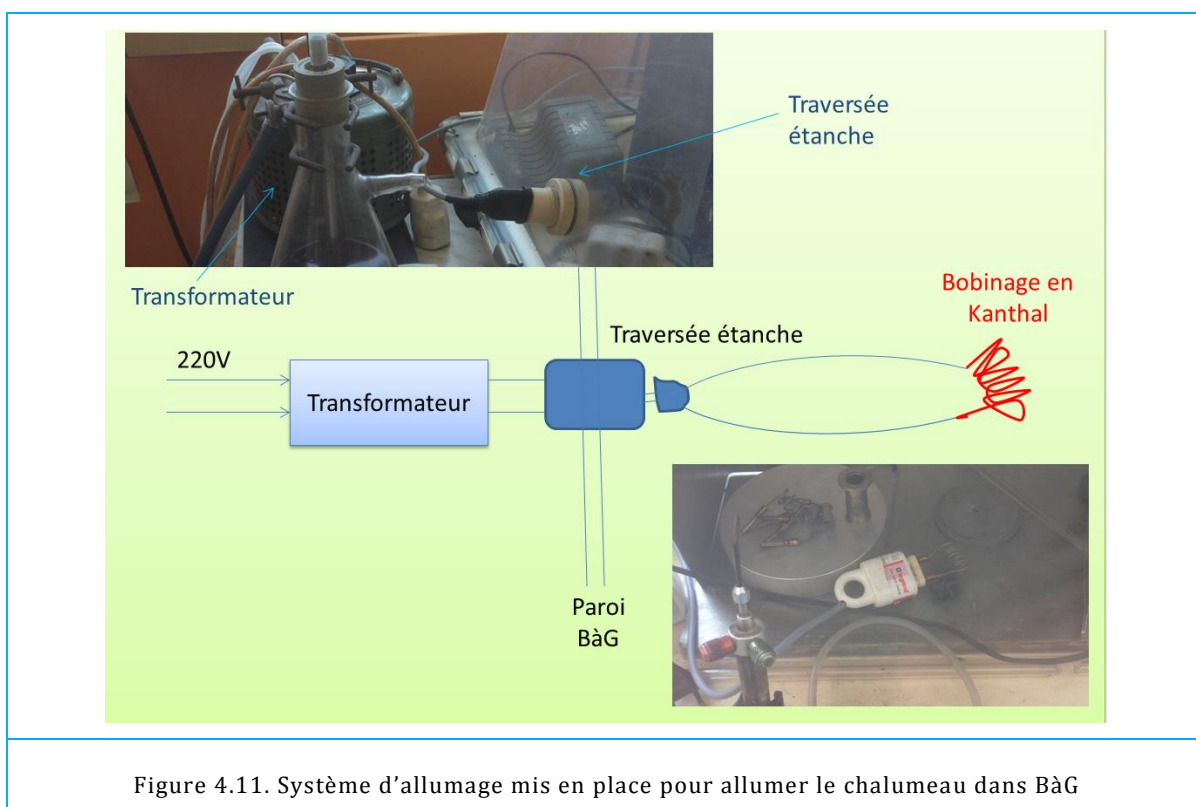


Figure 4.11. Système d'allumage mis en place pour allumer le chalumeau dans BâG

3.2.2. Mode opératoire pour le scellement

Le Cs fourni par Sigma Aldrich est conditionné dans un tube de Pyrex de forme schématisé sur la Figure 4.12. Ce tube ouvert à son extrémité supérieure. Le césium est confiné dans la partie inférieure du tube par une fine paroi interne équipée d'un capillaire afin de pouvoir le briser facilement pour mettre en communication la partie inférieure avec la partie supérieure.

¹³ Kanthal est un type d'alliage utilisé comme résistance à haute température, il contient principalement Fe, Cr (20-30%) et Al (4-7,5%). Sa température de fusion peut atteindre 1473K, voire 1673K selon sa composition.

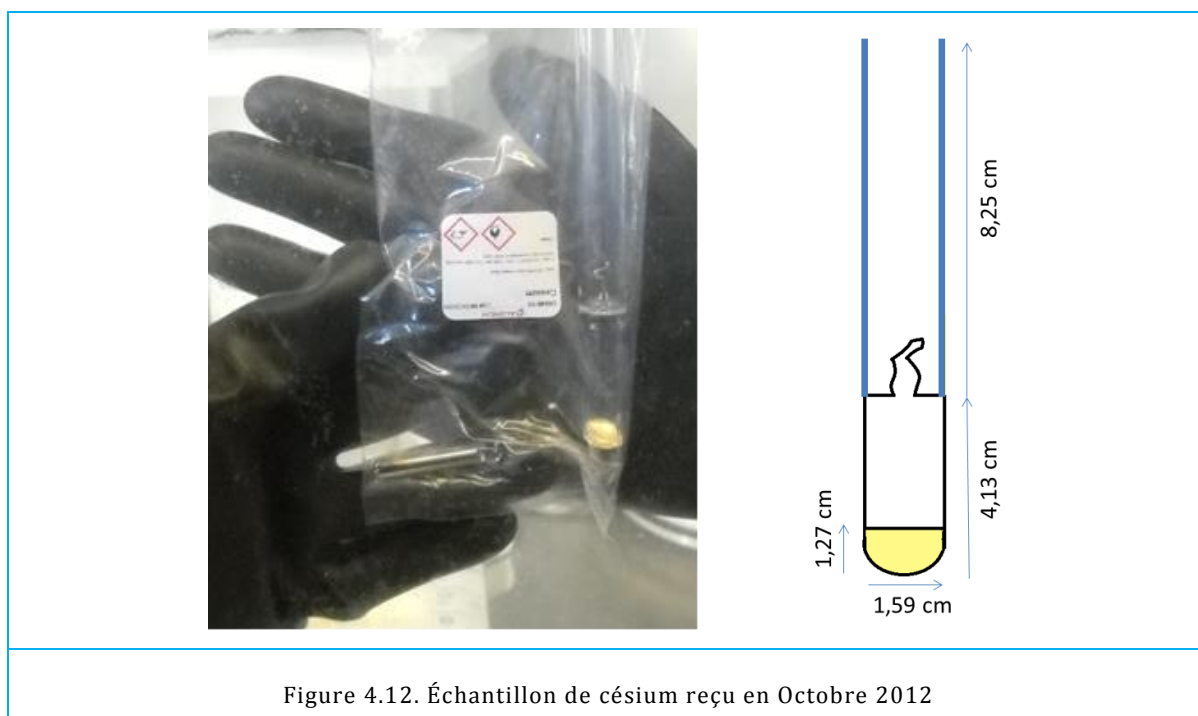


Figure 4.12. Échantillon de césium reçu en Octobre 2012

Afin de limiter le nombre d'opérations et d'éviter de devoir transvaser du césium, et après avoir vérifié les propriétés de résistance à la température du tube de césium¹⁴, nous avons adopté le protocole suivant (Figure 4.13) :

- Étape 1 : introduire un petit tube ouvert cylindrique de dimensions adaptées contenant une quantité de Te pré-pesée dans la partie supérieure du tube de césium. L'ampoule de césium est maintenue quasi-horizontale pendant l'introduction du petit tube de tellure pour ne pas briser le capillaire de l'ampoule.
- Étape 2 : sceller l'extrémité ouverte supérieure du tube de césium sans renverser le Te contenu dans le petit tube ouvert. Le résultat de cette opération est visible sur la photo de droite (Figure 4.13).

¹⁴ Informations fournies par le fournisseur (Sigma Aldrich) en Octobre 2012 : les tubes sont en verre borosilicaté dont le point de ramollissement se situe autour de $\sim 1273\text{-}1323\text{K}$, cependant ce type d'ampoule ne doit pas être maintenu à des températures excédant 773K plus de quelques minutes.

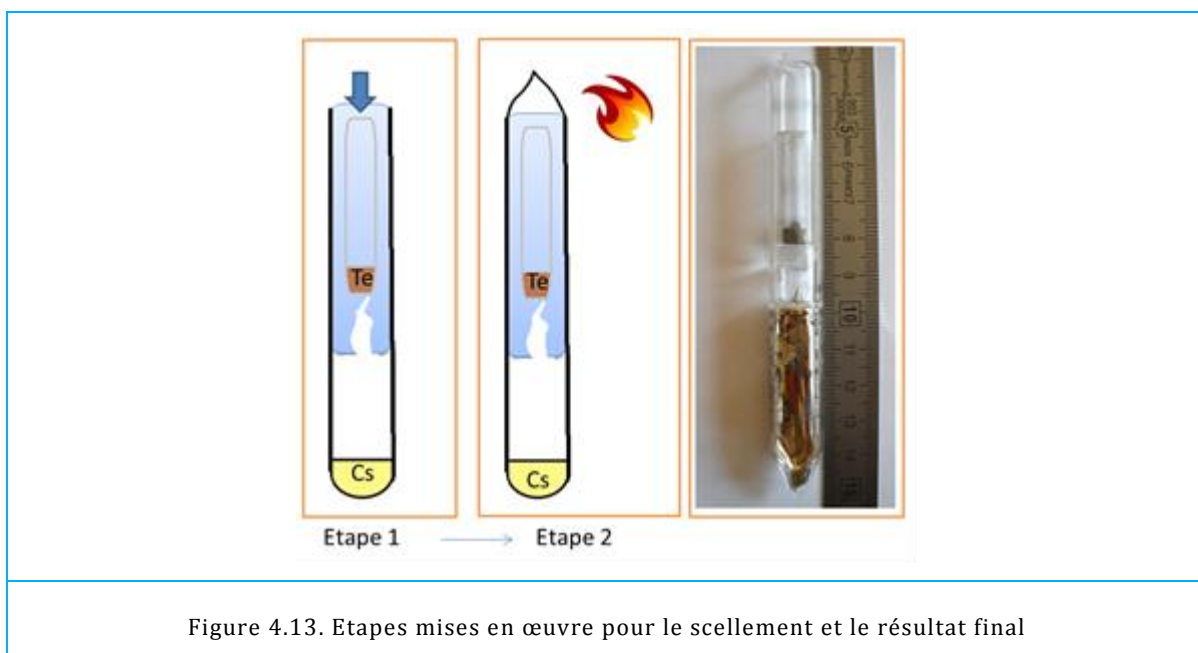


Figure 4.13. Etapes mises en œuvre pour le scellement et le résultat final

En pratique, la réalisation du scellement est extrêmement délicate et se heurte à plusieurs difficultés.

La dextérité de l'expérimentateur est réduite par la nécessité d'enfiler des gants anti-chaleur sur les gants en néoprène de la BàG.

Lors de l'allumage du chalumeau, la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte de la BàG doit être strictement minimisée. Après plusieurs essais, le protocole d'allumage suivant a été adopté. Tout d'abord, la tension du transformateur est réglée de manière à chauffer au rouge le bobinage en Kanthal, soit une température d'environ 1073K. Ensuite, ouverture et réglage d'un flux d'acétylène dans le chalumeau. On vérifie à ce stade en approchant le bec du chalumeau du filament Kanthal, qu'un flux d'acétylène est effectivement injecté : on peut en effet observer visuellement qu'une partie de la bobine devient plus sombre car elle est refroidie par convection par le flux d'acétylène. Il faut noter que le niveau d'oxygène de la BàG est suffisamment bas pour que le flux d'acétylène ne s'enflamme à 1073K. Dans un troisième temps, ouverture et réglage d'un débit d'oxygène suffisant pour l'apparition de la flamme. L'alimentation électrique du filament chauffant est alors interrompue. La flamme du chalumeau doit être réglée à une puissance thermique suffisante pour sceller rapidement l'ampoule sans échauffement excessif des réactifs Cs et Te. Plusieurs essais préalables ont été effectués en dehors de la BàG sur des tubes vides de diamètres similaires pour optimiser ce réglage de débit.

Lors du scellement, l'expérimentateur surveille à la fois la teneur en oxygène et la température dans la boîte. L'alimentation en d'oxygène est interrompue si le niveau d'oxygène dans la boîte augmente ou bien si la température dépasse 323K.

De plus, il est indispensable d'incliner le tube de césium à sceller mais ceci doit être fait en évitant de renverser la quantité de tellure contenue dans le petit tube. Plusieurs entraînements ont été effectués en dehors de la boîte à gant avec des tubes de même dimension con-

tenant de la poudre d'alumine (Al_2O_3). Le résultat de ces essais de simulation du scellement est illustré sur la Figure 4.14. Pendant la réalisation du scellement proprement dit, l'ampoule de césium doit être tournée pour homogénéiser son chauffage par la flamme. Si l'on veut éviter que le tellure ne soit renversé lors de ce mouvement rotatif, il faut plusieurs fois changer le sens de rotation.



Figure 4.14. Exemple du scellement effectué en dehors de la BàG

Enfin, la dernière étape de l'opération consiste à mettre en communication les volumes contenant le Cs, d'une part, et le tellure, d'autre part. Il s'agit donc de casser le capillaire de la paroi interne de l'ampoule de césium par l'impact du petit tube de tellure lors d'une translation verticale rapide. L'habileté de l'expérimentateur doit permettre d'éviter de renverser le tellure. L'ampoule est alors prête pour le traitement thermique.

3.3. Traitement thermique de l'ampoule

L'ampoule scellée a une hauteur de 13 cm. Pour assurer une bonne homogénéité thermique de l'ampoule lors du traitement, nous avons choisi un four tubulaire présentant une grande zone isotherme et dont le schéma est présenté sur la Figure 4.15. Un montage spécifique destiné à améliorer l'isothermicité de la partie centrale du four a été mis en place. Un manchon en acier est inséré au centre du four pour favoriser la conduction thermique. Ce manchon est obturé par des rondelles en alumine jouant le rôle d'écrans thermiques. Les parties basse et haute du four sont calorifugées par des tubes en alumine bourrés de laine de silice pour minimiser les courants de convection et les pertes thermiques par rayonnement et conduction. L'ampoule, préalablement insérée dans un tube d'alumine fermé à une extrémité,

est placée dans la partie centrale du four à l'intérieur du manchon en acier. Le tube en alumine a une fonction de protection mécanique de l'ampoule pour éviter qu'elle ne soit endommagée lors de son introduction dans le four. Un thermocouple Chromel-Alumel¹⁵ (type K) est inséré dans le four à proximité de l'ampoule.

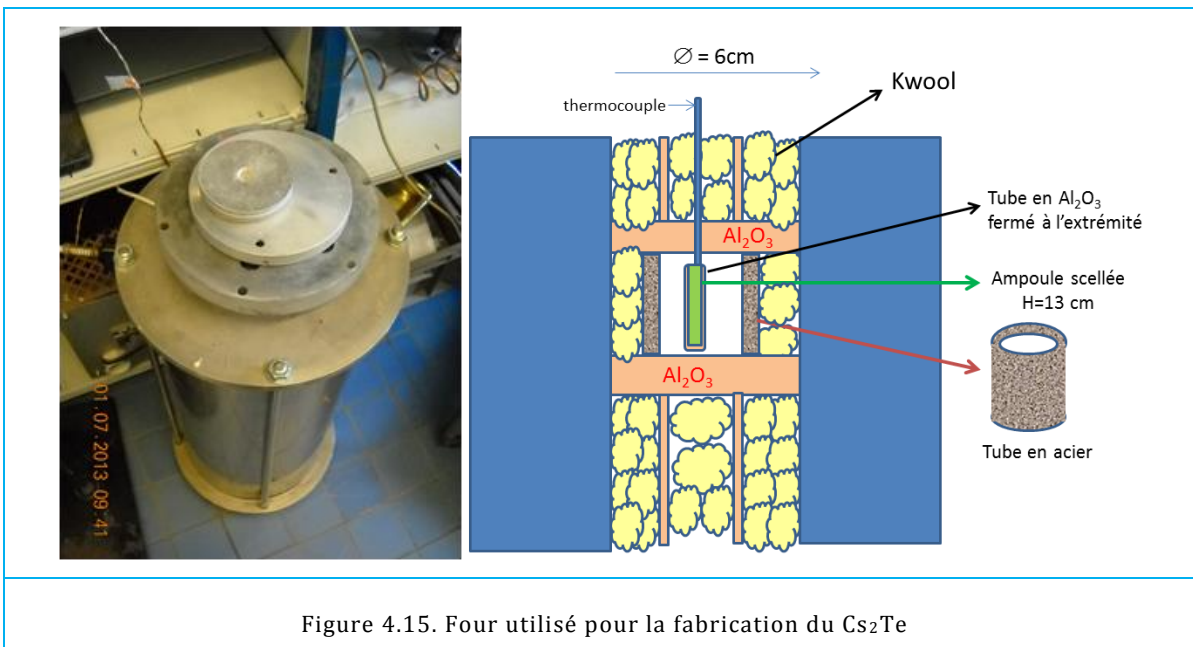


Figure 4.15. Four utilisé pour la fabrication du Cs_2Te

Une acquisition automatique du signal du thermocouple de mesure a été mise en place afin de suivre précisément l'évolution de la température lors du traitement thermique. La tension analogique délivrée par le thermocouple est mesurée et numérisée par un nanovoltmètre Keithley relié à un ordinateur PC équipé d'un programme d'acquisition.

L'alimentation électrique du four de traitement thermique est contrôlée par un régulateur Eurotherm programmable.

Avant de procéder au traitement thermique des échantillons, nous avons mesuré les gradients de température dans la zone centrale du four pour une consigne de 773K, température prévue pour la première étape du traitement thermique. Après atteinte du palier isotherme à 773K, le thermocouple de mesure est translaté verticalement par pas de 2,5cm sur toute la hauteur du manchon en acier (Figure 4.16).

Le résultat des mesures est présenté sur la Figure 4.17. On constate que le gradient ne dépasse pas 4K dans les dix premiers cm du manchon en acier ce qui garantit une bonne isothermicité lors du traitement de l'ampoule.

¹⁵ Alumel : alliage composé de 95% de nickel, 2% d'aluminium, 2 % de manganèse et 1% de silicium. Chromel : alliage composé de 80% de nickel et 20% de chrome. Le thermocouple K possède une plage de mesure étendue de 173 à 1643K, une force électromotrice importante (41310 μV à 1273K avec soudure froide à 273K) et une précision meilleure que 0,2%.

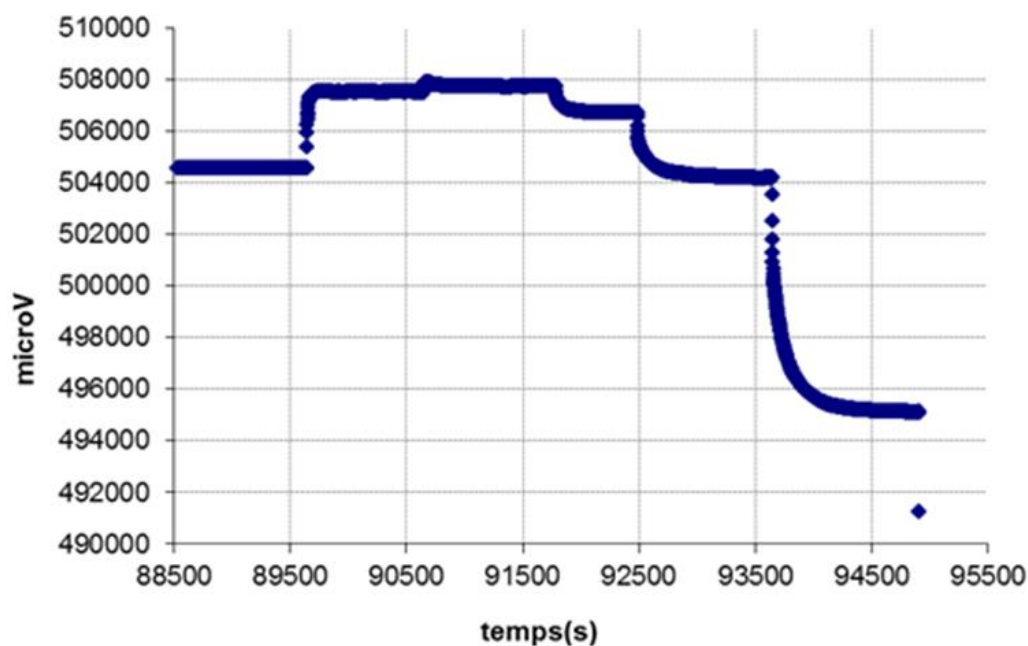


Figure 4.16. Tension du thermocouple de mesure en fonction du temps pendant la mesure du gradient thermique. Chaque marche correspond à un déplacement du thermocouple.

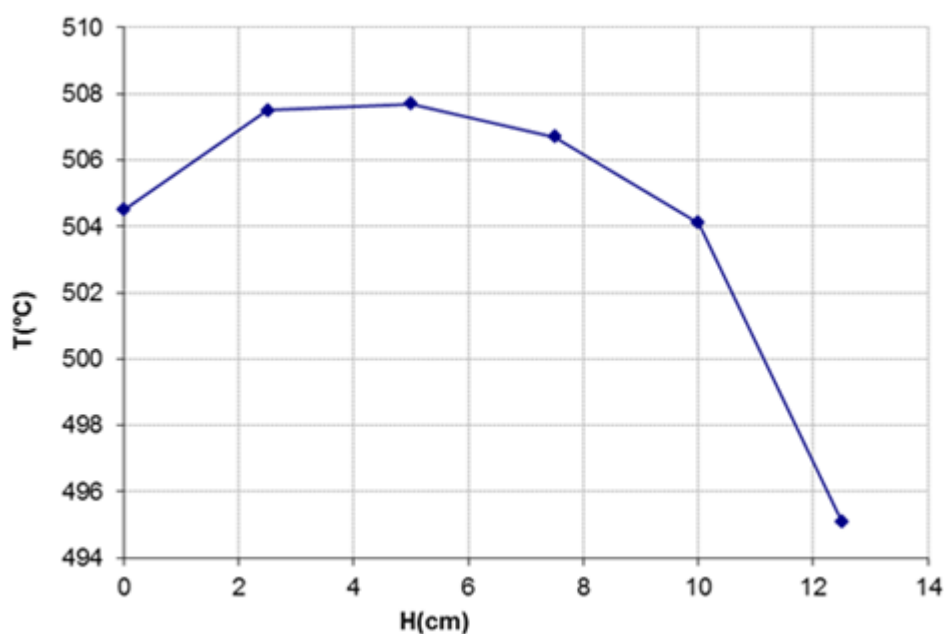


Figure 4.17. Gradient vertical de température mesuré depuis la base du manchon en acier.

Le traitement thermique envisagé initialement est illustré sur la Figure 4.18. La première étape est un palier isotherme de 16h à 773K. A l'issue de cette étape, une première caractérisation du contenu de l'ampoule est prévue avant une éventuelle homogénéisation mécanique par broyage puis un deuxième palier à plus haute température pour compléter la réaction.

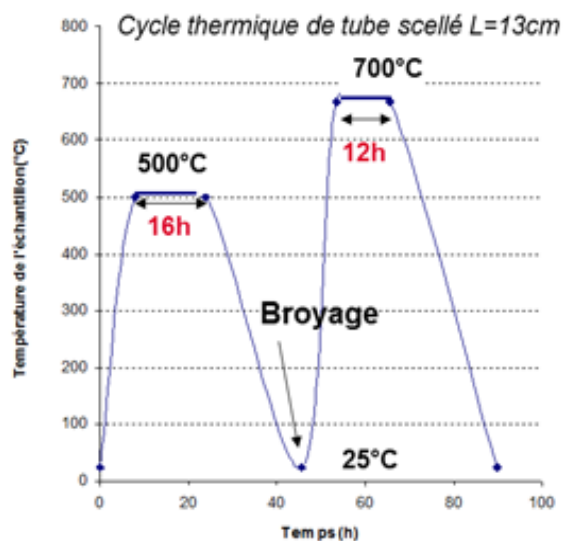


Figure 4.18. Schéma de la méthode de traitement thermique adoptée

3.4. Caractérisation du produit obtenu par DRX

La caractérisation structurale des composés à base de césium et tellure est effectuée par DRX sur poudres. Les produits synthétisés doivent donc être broyés en BâG à l'IM2NP puis analysés en DRX sous atmosphère inerte. Un porte-échantillon étanche en Plexiglas (PMMA) de type Anton Paar dont le couvercle est en forme de dôme (Figure 4.19) nous a été fourni par le laboratoire LEFCA du CEA Cadarache.

Cependant, ce porte échantillon étanche s'est révélé incompatible avec la géométrie du diffractomètre de poudres de l'IM2NP et nous avons exploré plusieurs voies pour résoudre ce problème.

Il a été envisagé de réaliser les analyses DRX soit sur le diffractomètre de poudres situé au LEFCA-Cadarache soit sur celui installé sur le site de l'IM2NP à Toulon. Cependant ces solutions n'ont pas été retenues car elles nécessitent un transport long et délicat au cours duquel il y a un risque de renverser la poudre à l'intérieur du porte échantillon. De plus, il n'y a pas, à Toulon, de BâG permettant de recharger le porte échantillon après une première analyse. Cette procédure impliquerait donc un voyage Marseille/Toulon par échantillon. La teneur élevée en H₂O (200ppm) dans les BâG du LEFCA impose des contraintes similaires.

Afin de pouvoir utiliser le diffractomètre de poudres¹⁶ disponible sur le site de Marseille, nous avons essayé dans un premier temps de thermosceller les produits en BÀG dans un sac de polyéthylène et d'effectuer l'analyse DRX sur un échantillon ainsi ensaché. La qualité du spectre est impactée par la présence du film de polyéthylène, cependant le diffractogramme nous permet d'avoir une première idée du produit obtenu.

En parallèle, nous avons conçu et lancé en fabrication un porte échantillon étanche compact dont l'embase et le couvercle sont en plexiglas, compatible avec la géométrie du diffractomètre disponible sur le site de Marseille. Ce porte échantillon est pourvu d'une fenêtre en Kapton collée et transparente au faisceau de rayons X.



Figure 4.19. Porte d'échantillon étanche en forme de dôme

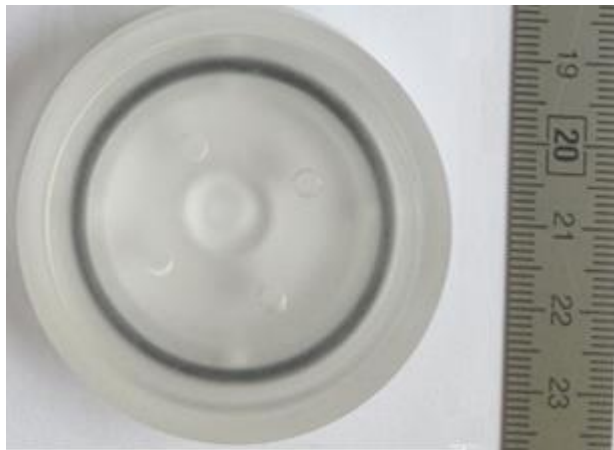


Figure 4.20. Porte d'échantillon étanche compact

¹⁶ Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro MPD, alimenté par un générateur de rayons X Philips PW3040/60 avec une anode en Cu 40 kV/40 mA, équipé d'un détecteur X'Celerator. Les données de diffraction sont acquises en exposant les échantillons sous forme de poudre au rayonnement Cu-K α de longueur d'onde caractéristique 1,5418 Å.

4. Premiers résultats et optimisation du protocole de synthèse

Après un premier approvisionnement de 5 ampoules de césium de 1g en octobre 2012, 5 essais de synthèse ont été effectués courant 2013.

Les première et troisième ampoules scellées se sont fissurées lors du traitement thermique au four. L'examen *post mortem* a révélé que ces ampoules se sont fissurées à leur base, zone correspondant au compartiment renfermant le césium. Le produit blanc visible sur la Figure 4.21 est de l'hydroxyde de césium formé par réaction du césium oxydé avec la vapeur d'eau de l'air ambiant. En effet, la base des ampoules où l'épaisseur de verre a été affinée lors du scellement par le fournisseur, est une zone de forme pointue extrêmement fragile. D'autre part, la température du palier isotherme de 773K (de Boer and Cordfunke 1995) est trop élevée par rapport à la qualité du verre de l'ampoule. Cela a pour conséquence de fragiliser la base de l'ampoule mais aussi de provoquer une déformation de la paroi de séparation comme le montre l'examen de la deuxième ampoule qui a résisté au traitement thermique (Figure 4.22).



Figure 4.21. Première ampoule après le traitement thermique

On distingue 3 zones sur cette deuxième ampoule après le traitement thermique :

- une zone d'aspect métallique à la base du tube, correspond probablement à du césium qui n'a pas réagi.
- une zone contenant un produit solide noir dans la partie supérieure de l'ampoule, correspond probablement à du tellure qui n'a pas réagi,
- une zone intermédiaire de réaction de couleur jaunâtre.



Figure 4.22. Résultat du traitement thermique de la deuxième ampoule

Cette réaction très partielle du césium avec le tellure est interprétée de la façon suivante : lors du traitement à 773K, la paroi séparant les compartiments du césium et du tellure est déformée sous l'effet du poids du tube contenant le tellure. Ainsi, l'orifice de communication entre les deux compartiments, ouvert quand le capillaire a été brisé, est partiellement obstrué ce qui limite la propagation et la réaction des vapeurs de césium avec le tellure.

On constate ainsi que la position verticale du four et donc de l'ampoule a un double effet néfaste car la gravité augmente les contraintes mécaniques à la fois à la base de l'ampoule et au niveau de la paroi de séparation.

Deux améliorations ont été mises en place pour résoudre ces problèmes :

- Diminuer la température de traitement de 773K à 623K, température mieux adaptée aux propriétés du verre de l'ampoule.
- Positionner le four à l'horizontale.

Une quatrième ampoule (Figure 4.23) a été traitée dans ces conditions. Le compartiment contenant initialement le césium est quasiment vide à l'issue du traitement. Le compartiment supérieur contient un produit de couleur brun/jaune homogène signe que réaction a eu lieu.

La cinquième ampoule n'a pas résisté au traitement thermique.



Figure 4.23. Quatrième ampoule après le traitement thermique

Les deuxième et quatrième ampoules ont été ouvertes en BâG afin de récupérer leur contenu en vue d'une analyse DRX.

Des essais préalables ont démontré qu'il était préférable d'ouvrir les ampoules par fracturation au marteau plutôt que par découpe à la meule diamant. En effet, cette deuxième méthode génère de la poudre de silice ainsi que de minuscules fragments qu'il est très difficile de distinguer et de séparer du produit tellure de césium. A l'inverse, de gros fragments de verre sont obtenus par la fracturation au marteau. Il est même possible de gratter la surface de ces fragments pour récupérer le produit déposé.

Le contenu des ampoules a été ensuite broyé puis une petite quantité de poudre de chaque ampoule a été thermoscellée en sachet polyéthylène en vue de l'analyse DRX.

Le sachet contenant le produit de la deuxième ampoule a été endommagé lors de sa mise en place dans le diffractomètre, l'analyse DRX (Figure 4.24) de ce produit a finalement dû être effectuée sous air sans sachet.

Les diffractogrammes ont été analysés à l'aide du logiciel X'Pert Highscore de Panalytical avec la base de données PDF2 (ICDD Powder Data File version 2 - 2002).

Les pics repérés en bleu et en vert correspondent respectivement au tellure pur et au composé Cs_2Te . Nous remarquons que les pics les plus intenses du diffractogramme coïncident avec des pics du tellure. Cette observation confirme notre interprétation d'une réaction incomplète, interprétation formulée sur la base de l'examen visuel de la deuxième ampoule (Figure 4.22).

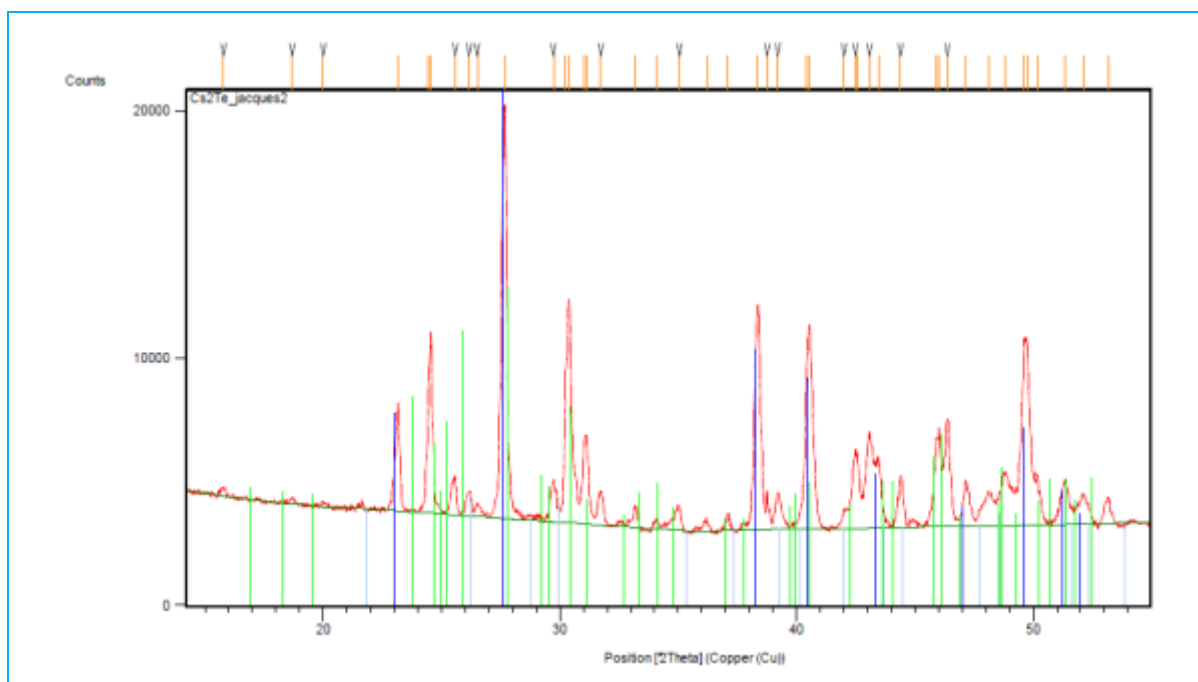


Figure 4.24. Diffractogramme (rouge) du produit collecté dans la partie supérieure de la deuxième ampoule comparé aux spectres du tellure (bleu) et de Cs₂Te (vert)

La Figure 4.25 présente le résultat des analyses DRX effectuées sur la quatrième ampoule.

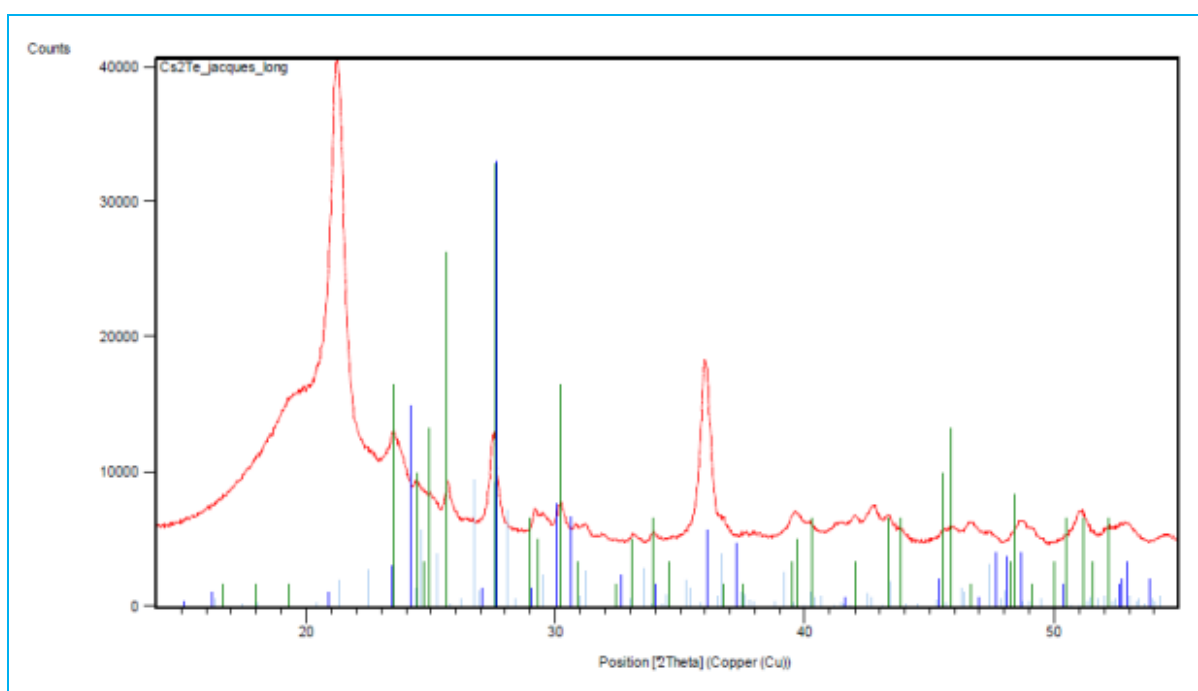
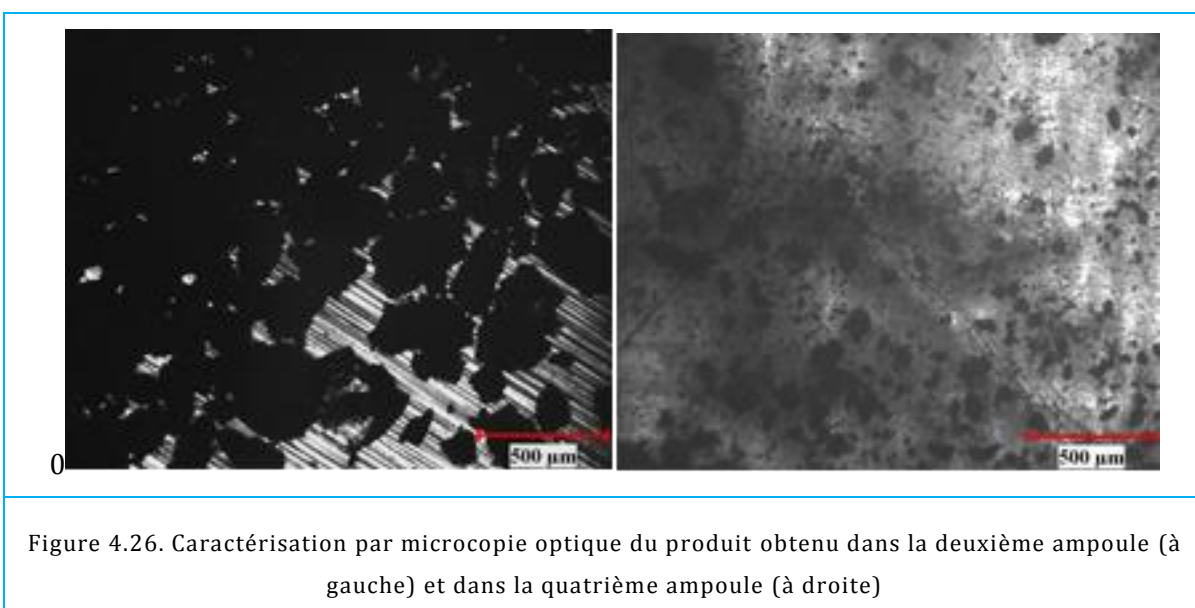


Figure 4.25. Diffractogramme (rouge) du produit de la quatrième ampoule comparé aux spectres du Cs₂Te (bleu) et de CsTe (vert)

La bosse et le pic très intense aux petits angles correspondent au sachet en polyéthylène comme l'ont montré des analyses préalables réalisées sur un sachet un vide et sur du ZnTe avec et sans sachet (Figure 0.2, Annexe 4). Des pics cristallins caractéristiques des composés Cs_2Te et CsTe sont observés sur le diffractogramme. Par contre, les pics du tellure sont absents donc il y a bien eu réaction entre le césium et le tellure lors du traitement thermique. Le produit obtenu apparaît multiphasé et plus riche en Te que la stœchiométrie du Cs_2Te . La quantité de césium initiale dans l'ampoule n'étant connue que de manière approximative, il est possible que la masse de tellure ajoutée, en supposant une masse de césium égale à 1g, représente un excès par rapport à la stœchiométrie visée.

Une observation par microscopie optique (Figure 4.26) n'a pas permis de repérer les grains de phases Cs_2Te , afin de pouvoir éventuellement les séparer des autres phases présentes dans le produit obtenu.



5. Perspectives pour les prochaines élaborations

Cinq nouvelles ampoules de césium ont été approvisionnées.

Nous envisageons de viser pour les prochaines élaborations une sous stœchiométrie en tellure. Le produit obtenu à l'issue du premier traitement thermique devrait être un mélange biphasé de Cs et de Cs_2Te . L'excès de Cs pourrait être ensuite enlevé par distillation du mélange.

Par ailleurs, le nouveau porte-échantillon étanche va permettre d'améliorer la qualité des diffractogrammes de poudre. En effet, lorsqu'un sachet est utilisé, la contribution du sachet ajoute un fond spectral au signal de l'échantillon, de plus le plan de référence de la poudre est mal défini ce qui entraîne un décalage et un élargissement des pics. Cet effet a été vérifié sur le tellure pur analysé avec et sans sachet.

En fonction des résultats des prochaines élaborations et des caractérisations par DRX, les lots de produits obtenus après le premier traitement thermique seront mélangés et homogénéisés par broyage puis scellés en ampoule de silice en vue d'un deuxième traitement thermique à plus haute température visant à obtenir une quantité de produit Cs_2Te monophasé, condition préalable à l'élaboration des autres composés puis à la réalisation des mesures calorimétriques d'enthalpie de mélange dans le liquide et d'enthalpie de formation des composés.

6. Les mesures calorimétriques

6.1. Principe des mesures

L'enthalpie de formation de Cs_2Te à partir des éléments est connue (cf.2.1.1, Chapitre 3).

Nous envisageons de déterminer l'enthalpie de mélange entre Cs_2Te solide et Te liquide par calorimétrie de chute isotherme. L'expérience consistera à mesurer les effets thermiques associés à des chutes successives d'échantillons de Cs_2Te solide, initialement à température ambiante, dans un bain de tellure liquide à la température du calorimètre.

Le principe de la mesure de l'enthalpie de formation des tellures de césium par rapport à celle de Cs_2Te , par dissolution en bain de tellure, est illustré ci-dessous pour le composé Cs_5Te_3 :

$$\begin{aligned} \frac{5}{2}\text{Cs}_2\text{Te} + \frac{1}{2}\text{Te} &= \text{Cs}_5\text{Te}_3 \\ <\text{Cs}_2\text{Te}>^{298,15\text{K}} + (\text{Te})^T = ((\text{Cs}_2\text{Te}, \text{Te}))^T & \Delta H_1 \\ <\text{Te}>^{298,15\text{K}} + (\text{Te})^T = (\text{Te})^T & \Delta H_2 \\ <\text{Cs}_5\text{Te}_3>^{298,15\text{K}} + (\text{Te})^T = ((\text{Cs}_5\text{Te}_3, \text{Te}))^T & \Delta H_3 \\ \Delta H_f(\text{Cs}_5\text{Te}_3) &= \frac{5}{2}\Delta H_1 + \frac{1}{2}\Delta H_2 - \Delta H_3 \end{aligned}$$

La détermination de l'enthalpie de formation nécessite de mesurer les trois enthalpies de dissolution ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 . Afin de s'affranchir des effets d'interaction dans le solvant, les enthalpies ΔH_1 et ΔH_3 seront mesurées en fonction de la composition et leurs valeurs extrapolées à dilution infinie.

La détermination de l'enthalpie de formation de chacun des autres composés du système par rapport à Cs_2Te nécessitera une mesure supplémentaire par composé :

CsTe :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\text{Cs}_2\text{Te} + \frac{1}{2}\text{Te} &= \text{CsTe} \\ <\text{CsTe}>^{298,15\text{K}} + (\text{Te})^T &= ((\text{CsTe}, \text{Te}))^T & \Delta H_4 \\ \Delta H_f(\text{CsTe}) &= \frac{1}{2}\Delta H_1 + \frac{1}{2}\Delta H_2 - \Delta H_4 \end{aligned}$$

Cs_2Te_3 :

$$\begin{aligned}
Cs_2Te + 2Te &= Cs_2Te_3 \\
< Cs_2Te_3 >^{298,15K} + (Te)^T &= ((Cs_2Te_3, Te))^T \quad \Delta H_5 \\
\Delta H_f(Cs_2Te_3) &= \Delta H_1 + 2\Delta H_2 - \Delta H_5
\end{aligned}$$

Cs₂Te₅ :

$$\begin{aligned}
Cs_2Te + 4Te &= Cs_2Te_5 \\
< Cs_2Te_5 >^{298,15K} + (Te)^T &= ((Cs_2Te_5, Te))^T \quad \Delta H_6 \\
\Delta H_f(Cs_2Te_5) &= \Delta H_1 + 4\Delta H_2 - \Delta H_6
\end{aligned}$$

CsTe₄ :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}Cs_2Te + \frac{7}{2}Te &= CsTe_4 \\
< CsTe_4 >^{298,15K} + (Te)^T &= ((CsTe_4, Te))^T \quad \Delta H_7 \\
\Delta H_f(CsTe_4) &= \frac{1}{2}\Delta H_1 + \frac{7}{2}\Delta H_2 - \Delta H_7
\end{aligned}$$

Les mesures calorimétriques de dissolution en bain de Te seront effectuées dans un microcalorimètre isotherme haute température de type Tian-Calvet décrit dans le paragraphe suivant.

6.2. Description du calorimètre

L'appareil (Figure 4.27) se compose de deux piles thermoélectriques (1), insérées dans un bloc calorimétrique isotherme (2) de grande inertie thermique.

Chaque pile thermoélectrique est constituée de l'empilement de couronnes d'alumine frittée autour desquelles s'enroulent les couples Pt/Pt-Rh13% (25 couronnes de 18 thermocouples reliés en série, soit 450 couples au total). Les deux piles sont électriquement reliées en opposition, suivant le principe des appareils différentiels, ce qui permet de minimiser toutes les perturbations thermiques d'origine extérieure. Un jeu d'écran en alumine (3) isole et fixe le bloc calorimétrique à l'intérieur d'un four (4) dont la température est régulée électroniquement. La température est mesurée par un thermocouple Pt/Pt-Rh10%, situé au cœur du bloc calorimétrique et relié à un thermomètre numérique (AOIP). Deux puits verticaux (5) donnent accès aux 2 cellules du calorimètre. L'une est appelée « laboratoire » tandis que l'autre est dite « référence ».

Une canne calorimétrique (Figure 4.28 et Figure 4.29) en silice vitreuse est insérée dans la cellule laboratoire et constitue une enceinte étanche dont l'atmosphère est contrôlée : un flux d'argon est établi entre les robinets d'entrée (D) et de sortie (D') pour éviter l'oxydation des échantillons.

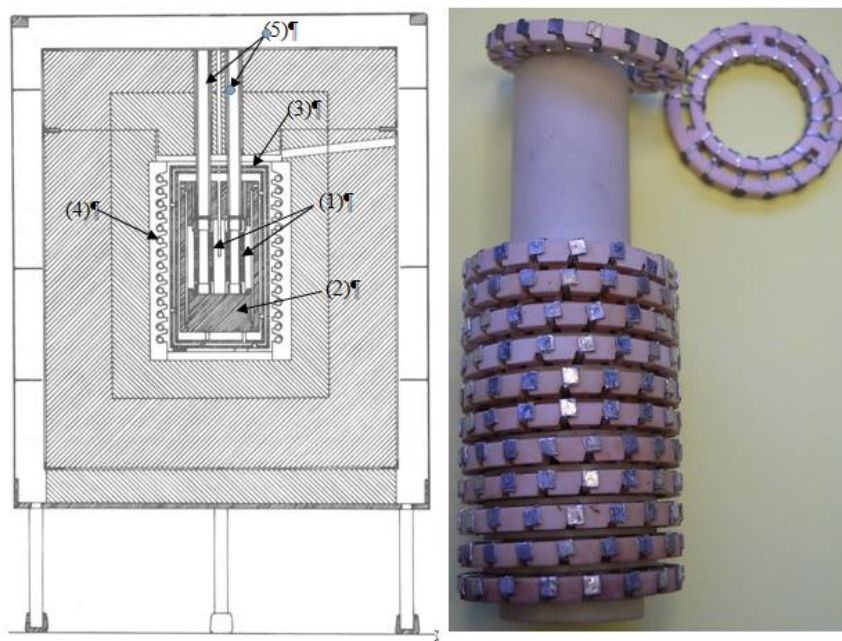


Figure 4.27. Coupe du calorimètre Tian-Calvet haute température et vue d'une pile thermoélectrique
($h = 80$ mm, $\varnothing$ extérieur = 32 mm)

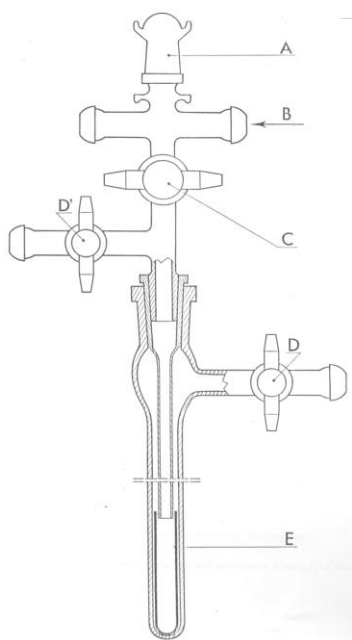


Figure 4.28. Canne calorimétrique à introduction manuelle



Figure 4.29. Canne calorimétrique à introduction automatique

Une deuxième canne de silice vitreuse est introduite dans la cellule de référence pour maintenir la symétrie thermique du montage différentiel.

6.3. Déroulement d'une mesure

Un fragment d'échantillon est placé dans le sas d'introduction (B) de la canne laboratoire, fermé par un bouchon rodé amovible (A). Un robinet borgne (C) prolongé par un canal de chute permet de guider l'échantillon dans le creuset (E), en introduisant un volume d'air très faible dans l'enceinte (0.5 cm^3 par rapport à un volume de la canne de l'ordre de 1000 cm^3).

L'énergie mesurée correspond à l'énergie d'échauffement de l'échantillon entre la température ambiante de la pièce et la température T du calorimètre. Cette énergie globale intègre aussi les effets thermiques de transformation de l'échantillon le cas échéant.

La chute étant très brève, on néglige l'échauffement de l'échantillon lors de celle-ci et l'on considère que les effets thermiques sont développés au terme de la chute, dans la zone de la pile thermoélectrique.

L'introduction de la canne dans le calorimètre induit une forte perturbation thermique dans la zone de mesure. Une durée de l'ordre de 2 à 3 heures est alors nécessaire avant de revenir à l'équilibre thermique matérialisé par une ligne de base stable. Après une période d'enregistrement de cette ligne de base, on fait chuter un premier fragment d'échantillon dans le calorimètre. Une fois le calorimètre revenu à un état thermique stable, on répète ce processus 4 à 6 fois afin de vérifier la reproductibilité des mesures. La durée de l'effet thermique associé à une chute est de l'ordre de 1h.

Les mesures sont suivies d'une procédure d'étalonnage du calorimètre par une série de 3 à 5 chutes de fragments de masses différentes d'alumine α monocristalline SRM720 fournie par le U.S. National Bureau of Standards ¹⁷. La linéarité de la réponse du calorimètre est testée. Les étalonnages systématiques après chaque expérience permettent aussi de vérifier une dérive éventuelle des caractéristiques du calorimètre.

La canne de silice vitreuse contenant le creuset est ensuite retirée du calorimètre et l'échantillon se refroidit jusqu'à la température ambiante sous flux d'argon.

6.4. Traitement des données

Un exemple de signal calorimétrique enregistré lors de 5 chutes successives de tellure est tracé sur la Figure 4.30.

¹⁷ National Bureau of Standards Certificate – Standard Reference Material 720 Synthetic Sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), April 13, 1982 (Revision of certificate dated 8-26-70)

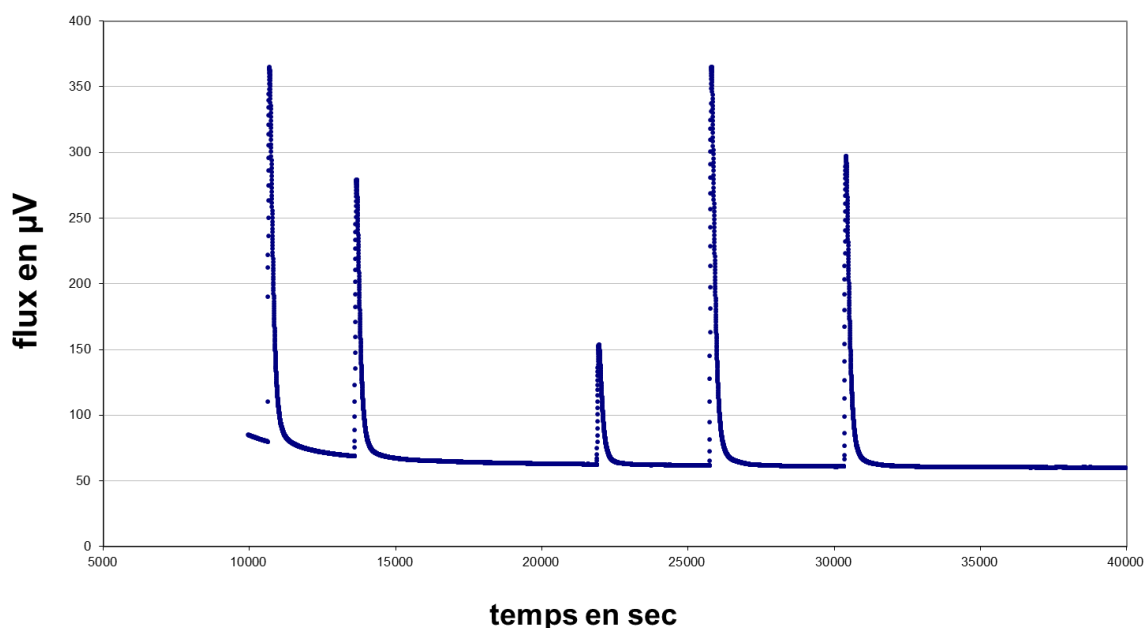


Figure 4.30. Signal calorimétrique enregistré lors de 5 chutes successives d'échantillons de tellure dans un bain de tellure liquide à 776K

Pour chaque effet thermique, l'aire sous le pic (en $\mu\text{V.s}$) est proportionnelle à la quantité d'énergie (en J) mise en jeu. La réponse du calorimètre est linéaire dans la gamme d'énergie des effets thermiques enregistrés (10-100 J).

Le dépouillement du thermogramme consiste, à partir du fichier d'acquisition, à calculer par intégration numérique l'aire de chaque pic. L'élément le plus sensible du dépouillement est le choix de la ligne de base pendant la mesure. Celui-ci nécessite une analyse fine de l'évolution de la ligne de base entre les mesures.

La conversion des aires mesurées (en $\mu\text{V.s}$) en énergie (en J) nécessite de procéder à l'étalonnage en énergie de l'ensemble de la chaîne métrologique constituée de la cellule, des piles thermoélectriques et du nanovoltmètre. Le coefficient d'étalonnage est obtenu par régression linéaire sur les valeurs représentant les énergies d'échauffement en fonction des aires pour chaque échantillon étalon. La pente de la droite de régression (en $\text{J}/\mu\text{V.s}$) dont l'ordonnée à l'origine est imposée nulle, constitue le coefficient d'étalonnage.

6.5. Mise au point du protocole

Des mesures de l'enthalpie d'échauffement du tellure ont été effectuées par calorimétrie de chute isotherme car cette enthalpie intervient dans le cycle thermodynamique de détermination des enthalpies de formation des tellures de césium et aussi afin de mettre au point le protocole pour les futures mesures.

L'expérience consiste à faire chuter des échantillons de tellure pur initialement à température ambiante dans un bain de tellure pur contenu dans un creuset au cœur du calorimètre maintenu à haute température.

La température du calorimètre a été fixée à 776K environ 50K au-dessus de la température de fusion du tellure afin que le bain soit liquide. A cette température, la pression de vapeur du tellure est égale à 10^{-3} atm (Figure 4.1) ce qui limite les problèmes liés à la vaporisation du bain. Le domaine liquide s'étend d'une fraction molaire de Te de 0,48 jusqu'au tellure pur (Figure 3.17). Le creuset est en silice vitreuse, matériau inerte chimiquement par rapport au tellure liquide à la température des expériences.

Le traitement du thermogramme de la Figure 4.30, nous a permis de mesurer une enthalpie d'échauffement du tellure entre l'ambiante et 776K de 30 kJ/mol avec un écart type de 1 kJ/mol en bon accord avec la valeur de 30,8 kJ/mol calculée à partir des données SGTE (Dinsdale 1991).

Pour les mesures projetées, la forte sensibilité à l'oxygène des tellurures de césium imposera l'utilisation d'un introducteur automatique d'échantillons étanche et préalablement chargé en BâG sous atmosphère inerte. Cet introducteur est visible dans la partie supérieure de la photo présentée sur la Figure 4.29. Il comporte une platine rotative emportant 24 nacelles basculantes (Figure 4.31) et entraînée par un moteur. L'introducteur devra être équipé d'une vanne d'isolement permettant d'obturer son canal de chute avant la sortie de la BâG, et pouvoir être ensuite facilement connecté à la canne calorimétrique en silice. Les opérations d'entrée et de sortie de cet introducteur de la BâG JACOMEX BS531 nécessiteront d'utilisation du grand SAS et donc des durées de transfert allongées. Le transport de l'introducteur entre la BâG et le calorimètre, puis son raccordement au calorimètre, devront être effectués sans renverser le contenu des nacelles.



Figure 4.31. Embase de l'introducteur automatique d'échantillons montrant la platine tournante et les 24 nacelles basculantes. Le couvercle de l'introducteur a été démonté pour la photo.

7. Conclusion

Afin de pouvoir *in fine* effectuer des mesures calorimétriques sur le système binaire Cs-Te, nous avons mis en place une filière d'élaboration par réaction gaz solide et de caractérisation de tellures de césium.

Plusieurs dispositifs expérimentaux spécifiques ont été construits ou adaptés :

- une BâG sous argon équipée d'un poste de soudage oxyacétylénique, d'une mesure d'oxygène en continu, et dédiée au scellement des ampoules contenant du césium et du tellure,
- un four à large zone isotherme pour le traitement thermique de ces ampoules,
- un porte-échantillon étanche compatible avec le diffractomètre RX de poudres disponible dans le laboratoire,
- un introducteur automatique sous atmosphère inerte, pouvant être chargé en BâG puis installé sur un calorimètre Tian-Calvet haute température.

À partir des cinq premiers essais de synthèse du composé Cs_2Te , nous avons amélioré les protocoles opératoires concernant le scellement des ampoules et leur traitement thermique.

La caractérisation structurale des premiers échantillons synthétisés, par DRX sur poudres ensachées, a mis en évidence le caractère multiphasé des produits obtenus. Ces résultats sont prometteurs mais de nouvelles élaborations seront nécessaires ainsi que des étapes supplémentaires d'homogénéisation et de recuit des échantillons.

Des mesures d'enthalpie d'échauffement du tellure par calorimétrie isotherme de chute ont été réalisées. La connaissance de cette enthalpie est indispensable pour la détermination ultérieure des enthalpies de formation des tellures de césium.

Lors de ce travail, de nombreuses difficultés expérimentales ont été rencontrées liées aux caractéristiques physico-chimiques des éléments césium et tellure et à leur très forte réactivité. Leur résolution a requis des délais qui n'ont pas permis d'atteindre complètement les objectifs initiaux pendant la durée de la thèse, cette étude expérimentale sera donc poursuivie au-delà de la thèse, au sein du laboratoire IM2NP.

CHAPITRE 5. Étude de la forme chimique des produits de fission dans le combustible irradié

Comme décrit précédemment dans le chapitre 3, trois systèmes des PF constitutifs du JOG ont été décrits selon la méthode CALPHAD. Dans ce chapitre, nous allons utiliser ces nouvelles descriptions thermodynamiques dans les codes de calcul GERMINAL et ANGE afin d'évaluer sous quelles formes chimiques ces PF sont répartis au sein du combustible et leur quantité relâchée en fonction du taux de combustion et de la température. Ces résultats seront confrontés avec les résultats expérimentaux obtenus par analyses microsonde pour le cas de deux aiguilles irradiées dans le réacteur Phénix : une aiguille faiblement irradiée (6,4at%, expérience SCARABIX), où l'observation du JOG n'a pas été observée, et une aiguille fortement irradiée (13,5at%, expérience NESTOR 3), où l'on observe un JOG notable, dont l'épaisseur peut atteindre 100µm environ. Nous y décrirons les étapes de la description du JOG effectuées au cours de la thèse. Il s'agit notamment d'un travail d'implémentation des modèles thermodynamiques élaborés sur les principaux éléments du JOG (Cs, Te, I, Mo, O) dans les codes de calcul (GERMINAL, ANGE) utilisés au sein du DEC/SESC. Une ré-estimation de l'épaisseur du JOG, pouvant notablement affecter le régime thermique de l'élément combustible au cours de l'irradiation, sera abordée à la fin de ce chapitre.

1. Modélisation thermochimique initialement adoptée dans ANGE et GERMINAL

1.1. Présentation des codes ANGE et GERMINAL

1.1.1. Le logiciel ANGE(ou SAGE)

ANGE, qui signifie AdvaNced Gibbs Energy minimizer est la version du code SAGE dans la plate-forme combustibles PLEIADES (Plancq et al. 2004). Le logiciel de calculs thermodynamiques SAGE, qui signifie Solgasmix Advanced Gibbs Energy, est une version informatique modifiable ayant comme origine SOLGASMIX¹⁸, écrit en format FORTRAN 77 et utilisé au DEC (Département d'Étude des Combustibles) depuis une vingtaine d'années. Par la suite, SAGE a évolué en ChemSage puis ultérieurement FactSage. L'intérêt du code SAGE résidait dans le

¹⁸ChemSage est le descendant direct du programme largement utilisé SOLGASMIX Gibbs Energy Minimiser développé par Gunnar Eriksson à l'Université Umea il y a 30 ans. ChemSage est daté en 1987 et présente un développement significatif du programme original.

fait que l'on dispose du fichier source initial, écrit en fortran 77. Il a été implémenté récemment dans la plateforme PLEIADES sous le nom acronyme ANGE (Garcia et al. 1994).

Ce code permet de calculer, en conditions isothermes, les équilibres thermodynamiques entre les divers constituants chimiques ayant lieu dans les différentes phases solides, liquides et gazeuses d'un système multi-constitué, sous la contrainte du bilan des espèces en présence. Pour des constituants initiaux donnés, on détermine la composition la plus stable thermodynamiquement (nature, quantité, activité des espèces chimiques en présence) dans des conditions fixées de température, pression et /ou volume dans les différentes phases du système.

Le calcul est basé sur le deuxième principe de la thermodynamique qui postule que l'énergie de Gibbs du système est minimum à l'équilibre thermodynamique :

$$0 = \Delta G_o + RT \ln K$$

Avec :

- ΔG_o : l'énergie de Gibbs de la réaction entre les éléments purs constituant la phase.
- K désignant la constante d'équilibre, fonction de l'activité des éléments purs.

Le calcul de l'équilibre chimique d'un système multiphasé tel que l'oxyde mixte standard en solution avec ses produits de fission, comprenant une vingtaine d'éléments chimiques susceptibles de se combiner, est basé principalement sur deux aspects :

- La connaissance de fonctions thermodynamiques des divers composés stœchiométriques (solides, liquides) ainsi que des composés gazeux connus à ce jour.
- Un modèle de solution solide (U, Pu, PF) $O_{2\pm x}$ permettant de décrire les propriétés thermodynamiques de la matrice fluorite en solution avec les PF de type lanthanides (terres rares trivalents pour la plupart d'entre eux).

En ce qui concerne le premier aspect, les valeurs des fonctions thermodynamiques introduites dans SAGE sont détaillées dans la partie 4.1 de la notice d'utilisation de SAGE (Piron 1994).

En ce qui concerne le second aspect, plusieurs auteurs ont essayé de modéliser l'effet des produits de fission dissous sur le comportement thermochimique du combustible (Ball et al. 1989; Ball and Picard 1991) sur la base de solutions régulières et/ou sous-régulières et c'est, à l'époque, celui de Lindemer et Besmann qui a été retenu. Dans leur cas, les espèces UO_2 , $U_{1/3}O$, $U_2O_{4.5}$ ou U_3O_7 , PuO_2 , $Pu_{4/3}O_2$, $Ln_{4/3}O_2$, ULn_2O_6 sont représentatives de $(U,Pu,Ln)O_{2\pm x}$ (avec « Ln » désignant les lanthanides). L'équilibre entre ces espèces dites à « stœchiométrie variable » qui sont mélangées sous forme de solutions sous-régulières permet de reproduire les données expérimentales $Ln(P(O_2))$ en fonction de l'écart à la stœchiométrie $x (= 2-O/M)$ à température fixée. L'avantage de ce modèle réside dans le fait que l'on peut facilement étendre la modélisation à d'autres éléments et qu'il peut être facilement introduit dans un code. Cependant, ce modèle reste semi-empirique à ce jour et n'est pas forcément représentatif des défauts cristallins présents dans la matrice fluorite.

En vue de mieux reproduire la physico-chimie du combustible REP, J.P. Piron et P. Garcia (Garcia, Piron, and Baron 1993; Piron 1994) ont amélioré le modèle précédent dans le domaine sur-stœchiométrique en tenant compte de l'augmentation relative du potentiel d'oxygène (par rapport au réseau cristallin parfait) en raison de la présence des terres rares trivalents, conduisant à une diminution des sites interstitiels d'oxygène accessibles en raison de leur charge effective négative. Celui-ci a été introduit dans SAGE pour disposer d'un modèle de l' UO_2 en solution avec les terres rares (Ce, La, Nd, Gd, Eu, Sm) permettant d'estimer les valeurs de potentiel d'oxygène et de rapport O/M de la phase fluorite. Par ailleurs, J.C. Dumas (Dumas 1995) a effectué le même type de travail pour réaliser des calculs de composition chimique du combustible RNR irradié à fort taux de combustion.

Ce modèle est qualifié sur les résultats expérimentaux jusqu'à 40% de plutonium pour les oxydes d'uranium et les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium. En ce qui concerne les PF, leur teneur maximale en PF est comprise entre 5 et 30% selon leur nature (Garcia, Piron, and Baron 1993; Piron 1994). En ce qui concerne le rapport O/M, on ne dépassera pas 2,10 pour des contenus élevés de PF dissous dans la matrice (> 15% environ). Les données expérimentales sont correctement décrites pour des valeurs de température supérieures à 750K pour un potentiel d'oxygène de -900 kJ/mol et supérieures à 600K pour un potentiel d'oxygène de -750 kJ/mol.

1.1.2. GERMINAL

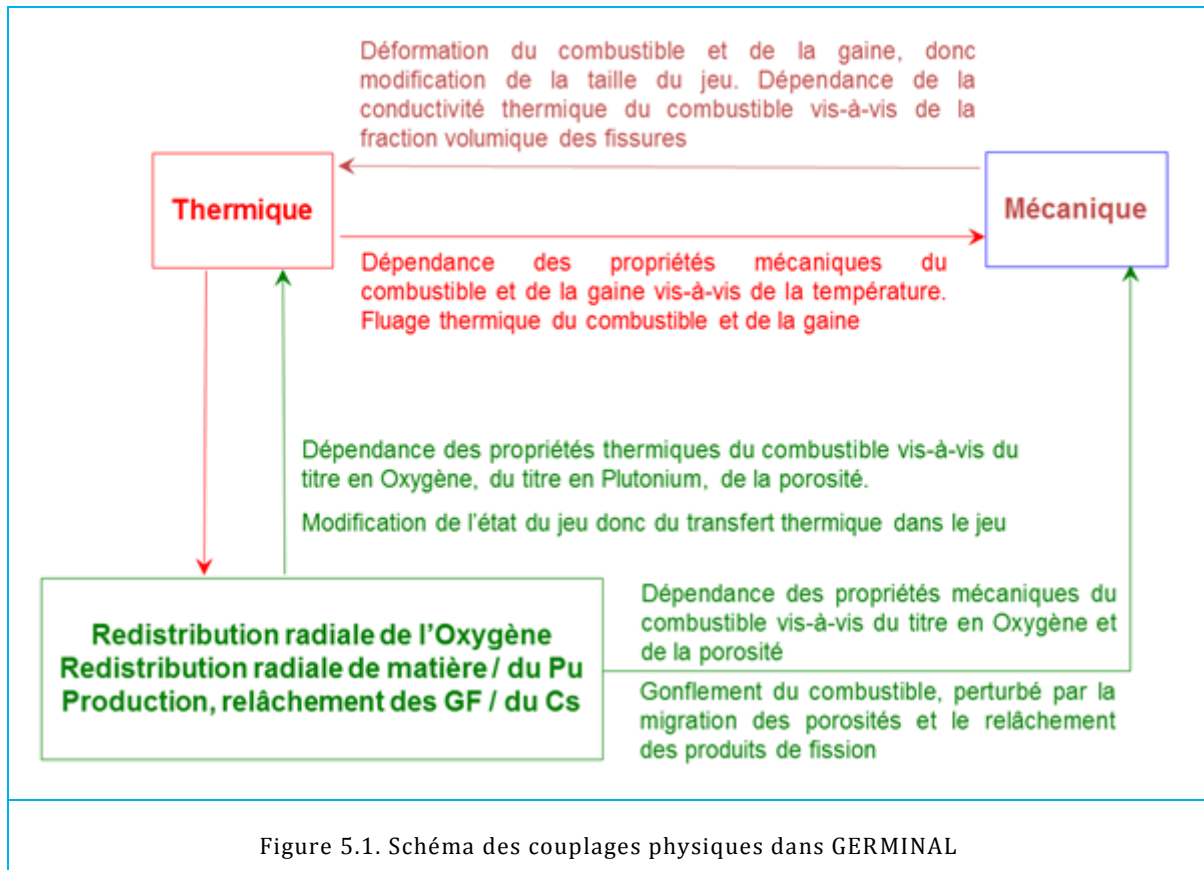
GERMINAL est un code de calcul développé par le DEC (Département d'Etudes des Combustible) du CEA dans le cadre d'étude du combustible oxyde mixte (U,Pu) O_2 des réacteurs à neutrons rapides (RNR) en fonctionnement nominal ou en conditions incidentelles. La première version du code GERMINAL V1.4 a été développée et validée dans les années 1980-2000 et est opérationnelle pour les RNR (Pelletier and Roche 2000).

La nouvelle version GERMINAL V2 a été développée sur la plateforme PLEIADES depuis 2009. Il a été validé fin 2013. Le domaine d'utilisation de l'application GERMINAL V2.2 concerne les aiguilles combustibles des concepts homogène et hétérogène axial à combustible avec des pastilles pleine et annulaires, irradiées en nominal jusqu'à un taux de combustion maximal de 15 at% associé à une dose maximale pour une gaine en acier 15-15 Ti écroui de nuance AIM 1 de 130 dpa et en transitoire de puissance jusqu'à une puissance linéique maximale de 1200 W/cm et une TNG de 1173K.

Le programme décrit deux types de phénomènes physiques :

- les phénomènes instantanés (thermique, dilatation, fissuration, redistribution d'oxygène),
- les phénomènes décrits par la cinétique (rattrapage du jeu, diffusion de la matière, frittage en pile, production et relâchement des GFs, gonflement de l'oxyde et la gaine, fluage de la gaine).

Le schéma de couplages de la physique dans GERMINAL est illustré sur la Figure 5.1.



1.2. Couplage ANGE/GERMINAL

1.2.1. Besoin

Il est particulièrement important de coupler un code de calcul thermochimique local et un code de calcul du comportement thermomécanique du combustible pour les raisons suivantes :

1. Dans le code de calculs thermochimiques ANGE (ou SAGE) évoqué précédemment, le calcul thermochimique ne prend pas en compte des éléments suivants :

- La redistribution radiale d'oxygène sous l'effet du gradient thermique, donc la nécessité d'un modèle de diffusion d'oxygène au sein du combustible.
- La porosité et la géométrie du combustible.
- La cinétique de formation des espèces chimiques dépend fortement de la diffusion intergranulaire et intragranulaire, d'où la nécessité d'un modèle empirique de diffusion de chaque espèce. Toutefois, c'est sans doute la source de grandes perturbations sur l'état chimique final du combustible.

2. Dans le code de simulation du comportement combustible GERMINAL, l'évaluation de la chimie du combustible est basée sur les relations empiriques, typiquement le potentiel d'oxygène issu du modèle de Lindemer et Besmann (Lindemer and Besmann 1985; Besmann and Lindemer 1985). Cette approche traite l'oxyde mixte d'uranium et plutonium comme une solution solide de $\text{Pu}_{4/3}\text{O}_2$, PuO_2 , UO_2 et $\text{U}_2\text{O}_{4,5}$ pour décrire l'écart à la stœchiométrie. La re-

distribution de l'oxygène est décrite par le modèle d'Aitken (Aitken 1969) qui traite la déviation à la stœchiométrie x comme une fonction de la température :

$$\ln x = \frac{Q}{RT} + K$$

La constante K est déterminée pour une stœchiométrie moyenne x , Q désigne la chaleur caractéristique du transport qui est évaluée par une relation empirique (Aitken 1969).

L'évaporation de certaines espèces gazeuses : UO , UO_2 , UO_3 , PuO et PuO_2 est basée sur l'équilibre thermodynamique gaz/solide. Le modèle de Lindermer et Besmann est choisi pour décrire le solide $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ et un modèle de gaz idéal est choisi pour décrire la phase gazeuse.

$$\frac{\Delta G}{n} = \sum_i x_i \left(\Delta G_i^o + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^o} \right) \right) \text{ avec } i = UO, UO_2, UO_3, PuO, PuO_2$$

L'évolution principale dans le modèle développé dans GV2 concerne le couplage de la neutronique avec la thermochimie du combustible. La validation des calculs neutroniques dans GERMINAL a été effectuée récemment dans le cadre d'un travail de stage (B. Martano 2014).

1.2.2. Procédure de couplage

L'historique d'irradiation comprend plusieurs pas de temps (IPAL). Le fonctionnement en régime permanent (ou quasi-permanent) et fonctionnement en régime transitoire sont traités de manière indépendante.

Au début de l'irradiation (début du calcul), la colonne combustible est découpée en Z tranches axiales (pas forcément de hauteur égale) et chaque tranche axiale est découpée en R couronnes radiales concentriques. Dans chaque tranche, 4 milieux sont considérés : le canal (fluide caloporteur), la gaine, le jeu combustible-gaine (éventuellement fermé) et la pastille combustible.

A un temps donné t , GERMINAL effectue une boucle de calcul sur chaque tranche axiale Z . Outre la thermique, GERMINAL calcule l'évolution géométrique du combustible (densité, porosité (fissures), jeu oxyde/gaine, diamètre du trou central, diamètre de la pastille combustible après restructuration, la redistribution radiale des actinides (U,Pu) et de l'oxygène ainsi que la production, le dégagement et la rétention des PF gazeux (Kr, Xe).

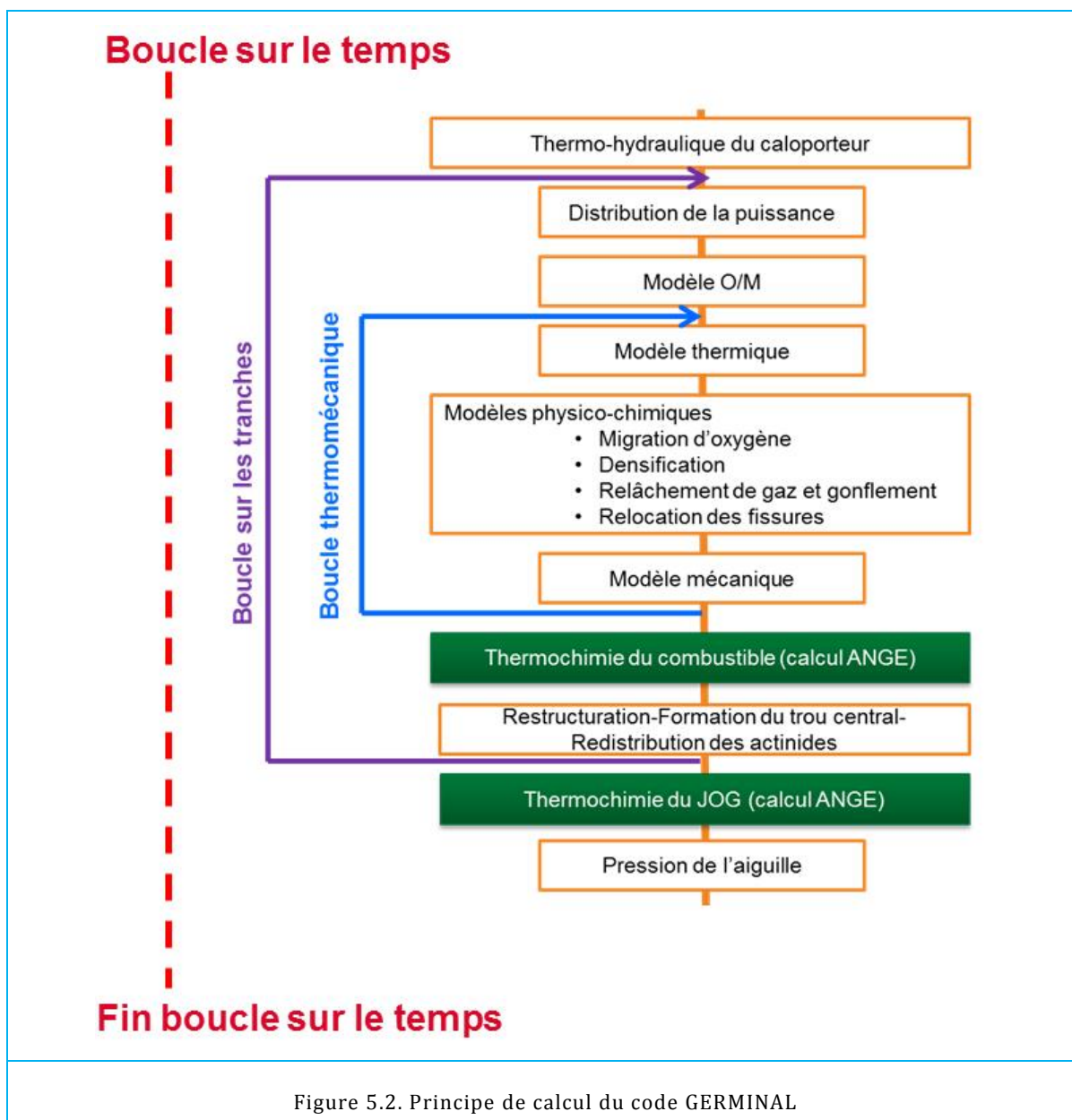


Figure 5.2. Principe de calcul du code GERMINAL

La procédure de couplage est la suivante : à chaque pas de temps, pour chaque couronne radiale et pour chaque tranche axiale, le code ANGE va récupérer en données d'entrée les concentrations locales de tous les éléments chimiques du système calculées par GERMINAL puis va minimiser l'énergie de Gibbs du système afin de déterminer la quantité et la composition de chaque phase à l'état l'équilibre.

Une première étape consiste à évaluer la composition du combustible et une seconde consiste à évaluer celle du JOG : ces deux étapes ont été introduites dans la boucle de calcul de GERMINAL (cf. Figure 5.2).

Nous notons quelques particularités liées aux hypothèses de couplage ANGE/GERMINAL précisées dans le rapport de B. Martano (Martano 2014) :

- Le rubidium (Rb), le sélénium (Se) et le niobium (Nb) ne sont pas pris en compte dans la base de données thermodynamiques de GERMINAL V2 en raison de leur faible production par rapport à l'élément avec lequel ils sont associés chimiquement.
- Le praséodyme (Pr) est associé avec le cérium (Ce) au lieu du plutonium en raison de leur affinité chimique
- La corrosion du matériau de gainage, par les composés relâchés dans le jeu, constitué principalement des éléments Fe, Ni et Cr, n'a pas été considérée dans le calcul.

2. Amélioration du modèle thermodynamique dans ANGE

Il s'avère que la base de données utilisé dans SAGE (ANGE) qui date des années 90 présente des lacunes dans la description des propriétés thermodynamiques des systèmes à base de produits de fission susceptibles d'être présents dans le JOG. Le principal manque réside dans le fait que les phases liquides en solution n'y sont pas décrites. Pour cette raison :

- la température de fusion des principales espèces susceptibles d'être présentes dans le JOG est mal reproduite.
- le domaine d'existence des phases solides, extrapolé à haute température (1200K-2000K), n'est pas cohérent avec les propriétés thermodynamiques décrites dans la littérature.

Par la suite, nous proposons des modifications de ce jeu de données pour pouvoir améliorer les propriétés thermodynamiques des principaux systèmes de PFs intervenant dans la composition du JOG.

2.1. Description des différentes bases de données considérées

Nous présentons ici trois versions de la base de données utilisées dans SAGE/ANGE par ordre chronologique :

- *edfin* : Base de données ayant servie pour les calculs de composition du combustible RNR irradié réalisés dans le cadre de la thèse de J-C. Dumas (Dumas 1995)
- *rnr1* : Base de données ayant servie dans les calculs réalisés dans le cadre du stage de B. Martano (B. Martano 2014) visant à réaliser le couplage ANGE/GERMINAL
- *rcd5* : Base de données intégrant les résultats issus de la modélisation CALPHAD réalisée au cours de cette thèse.

2.1.1. Base de données *edfin*

La base de données initiale de référence comprenait :

- une phase gazeuse décrite par le formalisme IDMX
- une solution solide basée sur le modèle de Lindemer et Besmann (formalisme RKMP entre les composés représentatifs de l'état de valence de l'uranium, du plutonium et des lanthanides), améliorée dans le domaine sur stœchiométrie

- une phase correspondant aux précipités métalliques (modèle IDMX) ; toutefois, cette description est très simplifiée puisque, parmi Mo, Ru, Tc Rh et Pd, seul le molybdène peut se trouver sous une autre forme (oxydée)
- les composés stœchiométriques (sous forme solide ou liquide) pour lesquelles la plupart des données étaient issues de (Cordfunke and Konings 1990).

Le formalisme de l'époque avait consisté à retenir l'expression de l'énergie standard de formation $\Delta G^{\circ}(T) = A+B.T$ (J/mol) pour les différentes phases de par le fait que cette valeur était nulle pour un corps pur dans son état de référence à une température donnée.

2.1.2. Base de données *rnr1*

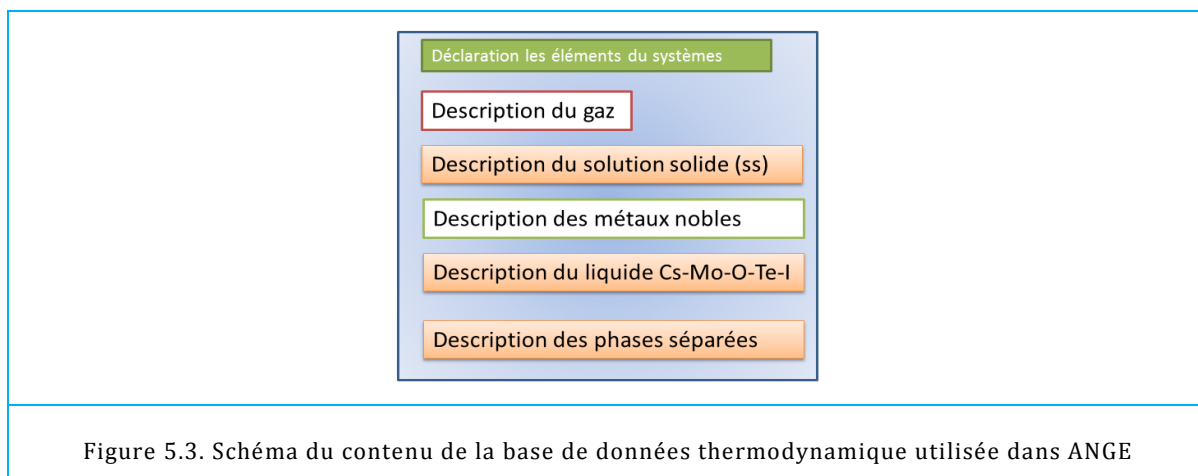
Cette base de données correspond à la version *edfin* mise à jour avec les fonctions thermodynamiques réactualisées via les bases de données SGTE (Dinsdale 1991) et TBASE (TBase v7.0 1998). Elle prend en compte d'un plus grand nombre d'éléments de la table périodique, tels que le Rb, le Sr, l'Am... En outre, l'évaluation de l'énergie standard de formation est plus précise pour certaines espèces, notamment les oxydes d'actinides gazeux ainsi que des espèces complémentaires ($\text{TeI}_2(\text{s})$ ou (g) , $\text{TeI}_4(\text{s})$, etc...)

2.1.3. Base de données *rcd5*

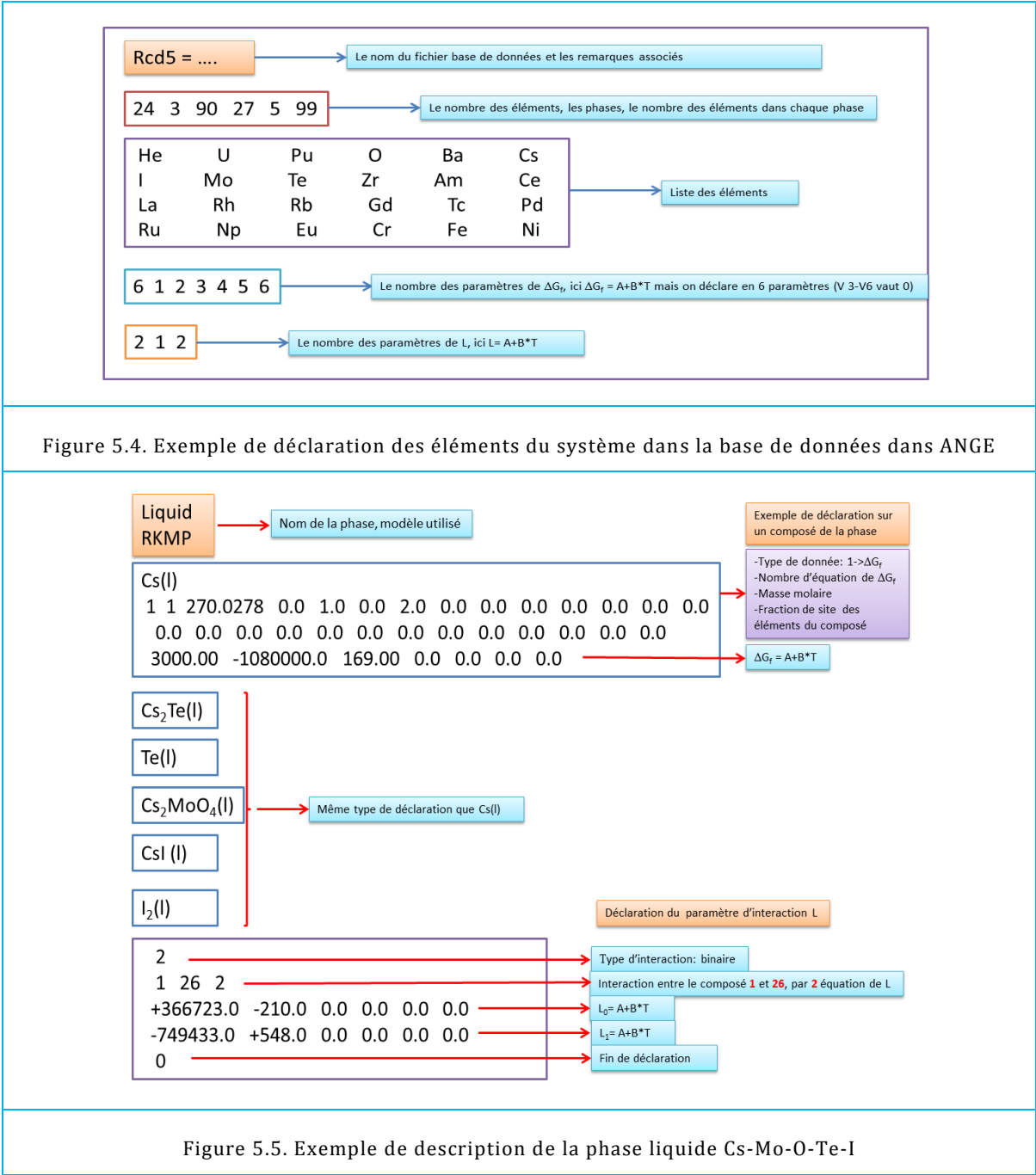
La base de données *rcd5* prend en compte toutes les espèces contenues dans les deux bases précédentes, et contient également une nouvelle phase liquide constituée de Cs-Te-I-Mo-O. L'incorporation de cette phase liquide nous permet de reproduire l'allure de certains diagrammes de phases (Cs-Te et Cs-I) et la température de fusion de $\text{Cs}_2\text{MoO}_4(\text{s})$. Notre système $(\text{U,Pu})\text{O}_2+\text{PFs}$ est donc constitué de :

- Une phase gazeuse basée sur le modèle IDMX
- Une phase solution solide basée sur le modèle RKMP
- Une phase métallique très simplifiée (modèle IDMX)
- Une phase liquide contenant Cs, Mo, O, Te, I décrite par le modèle RKMP
- Une phase comprenant les précipités oxydes ou composés séparés solides/liquides

Le contenu de cette base de données thermodynamiques est présenté sur la Figure 5.3.



La description du gaz et des précipités métalliques s’établit sur un modèle simple (IDMX) et ne requiert donc pas de paramètres d’interaction entre les éléments du système. Nous illustrons sur la Figure 5.4 la définition des éléments du système et sur la Figure 5.5 la description de notre amélioration concernant la phase liquide (Cs, Mo, O, Te, I).



En effet, compte tenu de la complexité du système étudié (plus d'une vingtaine d'éléments de la table périodique considérés), nous ne sommes pas en mesure aujourd'hui de changer le format $\Delta G_f = A + B.T$ par le format G pour toutes les phases et espèces chimiques de la BDD *rmr1*. Nous avons donc choisi de procéder en sens inverse, c'est à dire de transposer le formalisme énergie libre G de tous les composés (Cs, Te, I) vers les formalismes couramment utilisables dans ANGE dont le modèle de solution RKMP avec le format de l'énergie standard de formation $\Delta G_f = A + B.T$. Il est clair qu'il s'agit d'une hypothèse simplificatrice qui ne peut conduire à la description de tous les composés sur l'ensemble de leur domaine de composition, car la description de ΔG_f avec seulement un terme enthalpique et un terme entropique exclue de fait l'expression des termes du C_p .

La première étape de l'implémentation concerne le diagramme de phases du système Cs-Te, système primordial dans la thermochimie du JOG. De nombreuses mesures expérimentales ont été menées depuis les années 90. La description selon la méthode CALPHAD que nous avons élaborée prend en compte tous ces nouveaux résultats. Elle permet de décrire correctement l'ensemble des phases du système Cs-Te qui peuvent se former dans l'intervalle de température 300K-2500K.

Ensuite, nous avons introduit la description CALPHAD du système Cs-I en se basant sur les résultats présentés dans le Chapitre 3. Le modèle thermodynamique pour ce système étant plus simple que celui du système Cs-Te, nous avons obtenu une description correcte de l'ensemble du diagramme de phases du système Cs-I.

La dernière étape s'est limitée à améliorer la température de fusion du composé Cs_2MoO_4 . En effet, en raison de la complexité de la description du système ternaire Cs-Mo-O nous ne disposons pas suffisamment de temps pour envisager son introduction dans ANGE.

Nous décrivons dans les paragraphes suivants le résultat d'incorporation dans la base de données *rcd5* de la description CALPHAD du chapitre précédent des deux systèmes Cs-Te et Cs-I.

2.2. Amélioration concernant les systèmes Cs-Te et Cs-I

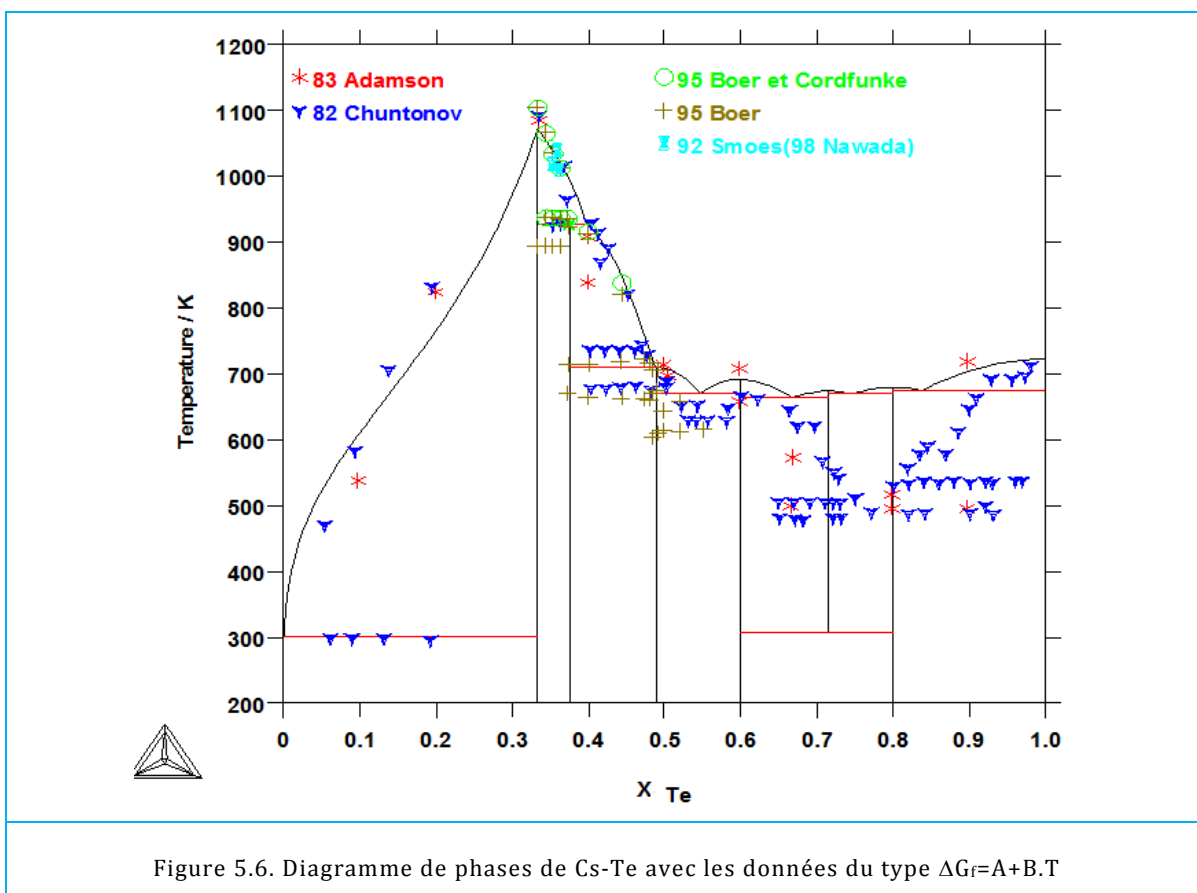
2.2.1. Système Cs-Te

La phase liquide du système Cs-Te est décrite par le modèle liquide partiellement ionique. Cependant, ce type de modèle n'étant pas disponible dans ANGE, nous nous sommes reportés sur le modèle de solution RKMP.

Pour pouvoir traduire fidèlement le diagramme de phases que nous avons déjà développé précédemment sur le système Cs-Te, il est nécessaire d'introduire :

- Des fonctions identiques de l'énergie de Gibbs pour les éléments purs,
- Des fonctions identiques de l'énergie de Gibbs pour tous les composés définis du système (Cs_2Te , Cs_5Te_3 , CsTe , Cs_2Te_3 , Cs_2Te_5 et CsTe_4),
- Des nouvelles fonctions d'énergie de Gibbs pour la phase liquide, avec de nouveaux paramètres d'interactions correspondants au modèle RKMP.

En effet, le développement d'un nouveau modèle ne présente que peu d'intérêt, en raison du manque de mesures expérimentales sur les enthalpies de formation des composés binaires riches en Te (CsTe , Cs_2Te_3 , Cs_2Te_5 et CsTe_4) et sur les enthalpies de mélange de la phase liquide. De plus, l'objectif final de notre travail n'est pas de reproduire une deuxième fois les données expérimentales du diagramme de phases avec un nouveau modèle de solution RKMP mais de vérifier que le degré d'approximation sur la zone d'existence de l'ensemble des composés définis du système (Cs_2Te , Cs_5Te_3 , CsTe , Cs_2Te_3 , Cs_2Te_5 et CsTe_4) est compatible avec la précision recherchée dans le calcul de la thermique de la pastille combustible. Pour cela, un essai d'introduction des données originales de la description CALPHAD du système Cs-Te a conduit à l'allure du diagramme de phases illustrée sur la Figure 5.6.



Nous remarquons que l'accord du diagramme de phases avec les résultats expérimentaux ne reste satisfaisant que pour des teneurs inférieures à 60 at% en tellure. Ceci peut être expliqué par le fait que :

- L'énergie standard de formation des éléments purs du formalisme de $\Delta G_f = A + B \cdot T$ utilisée provenant de la base de données *rnr1*, est différente de celle provenant de la FUELBASE.
- L'énergie standard de formation des composés Cs_2Te et Cs_5Te_3 du formalisme de $\Delta G_f = A + B \cdot T$ doit être réévaluée à partir de leur valeur théorique d'enthalpie de formation.

- Les mêmes valeurs numériques de paramètres d'interaction du modèle liquide ionique sont utilisées dans le modèle RKMP. L'incompatibilité liée à cette utilisation est l'élément principal conduisant aux désaccords sur le diagramme de phases.

2.2.2. Système Cs-I

En ce qui concerne Cs-I, une démarche similaire a été entreprise. Le modèle liquide RKMP (Cs, CsI, I₂) est introduit dans *rcd5*. Nous obtenons un bon accord du diagramme de phases avec les données expérimentales (Figure 5.7).

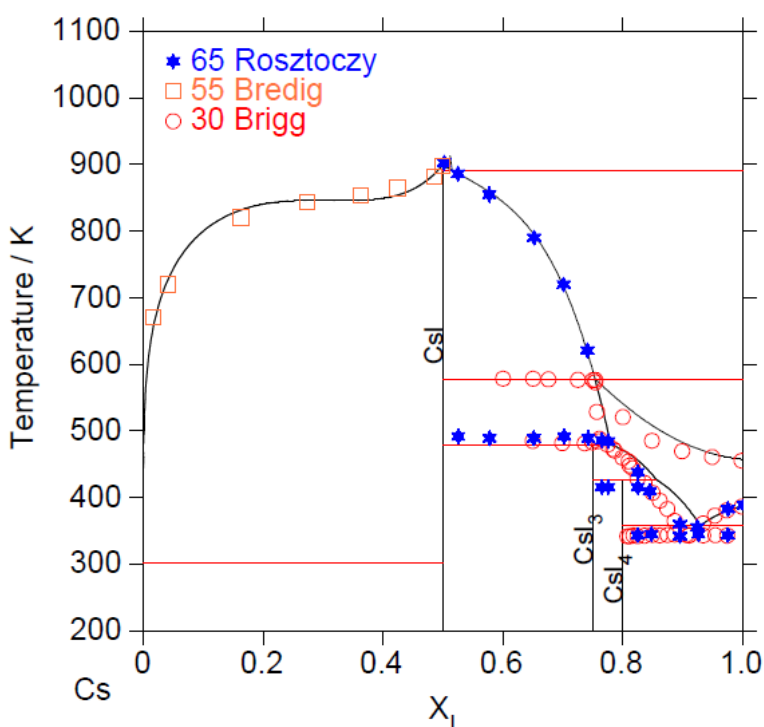


Figure 5.7. Diagramme de phases de Cs-I avec les données du type $\Delta G_f = A + B.T$

2.3. L'impact sur la répartition des PFs volatils

2.3.1. Résultats dans ANGE

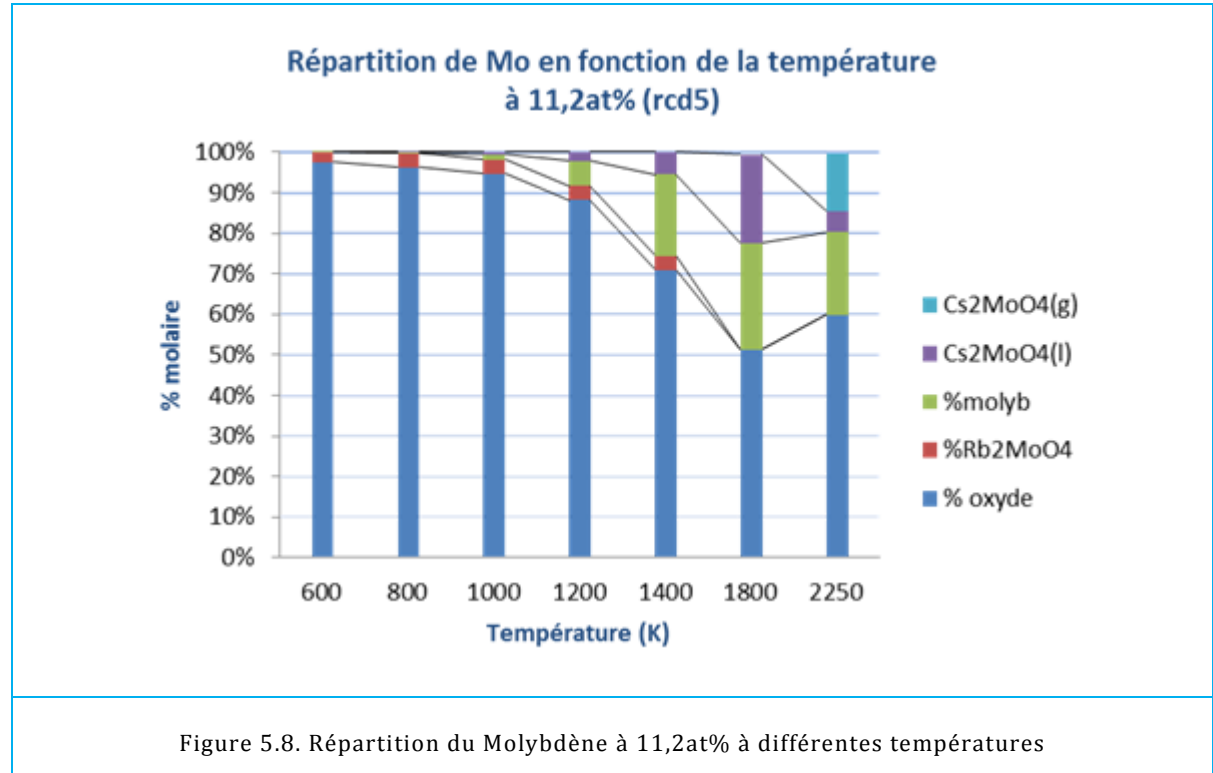
Les calculs avec la BDD *rcd5* illustrent l'influence du taux de combustion sur la répartition du molybdène :

- À faible taux de combustion (de 3,8at% à 7at%), le molybdène se trouve uniquement sous forme métallique et sa forme chimique ne dépend pas de la variation de la température.
- À fort taux de combustion (11,2at%), le molybdène est calculé sous forme dissoute, sous forme métallique, molybdate et gazeux en fonction de la température. Nous avons résumé cette répartition dans le tableau récapitulatif suivant :

$(U,Pu)O_2$ (11,2 at%)	$T=800K$	$T=1200K$	$T=2200K$
<i>Mo dissous</i>	96,2%	88,11%	59,85%
<i>Mo métal</i>	0%	6,17%	20,41%
<i>Molybdate</i>	3,53%	5,65%	5,18%
<i>Gaz</i>	0%	0%	14,32%

Tableau 6 : Tableau récapitulatif de la répartition du molybdène à différentes valeurs de température

La Figure 5.8 présente la répartition du molybdène (Mo) en fonction de la température à 11,2 at% en utilisant la base de données *rcd5* dans le calcul.

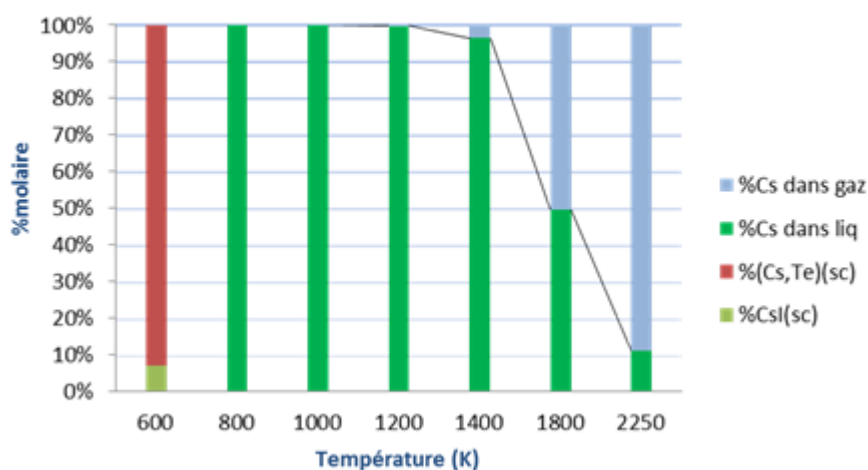


Nous remarquons que le molybdène est majoritairement sous forme dissoute et que cette proportion diminue lorsque la température augmente (de 96% à 60% molaire). Cette diminution est compensée par la formation de molybdène sous forme métallique et sous forme gazeuse avec la température. On observe une proportion du Mo métallique de 6% à 20% de la création pour une augmentation de température de 1200K à 2200K. La proportion de molybdène gazeux devient significative (14% de la teneur molaire totale en Mo) à partir de 2200K.

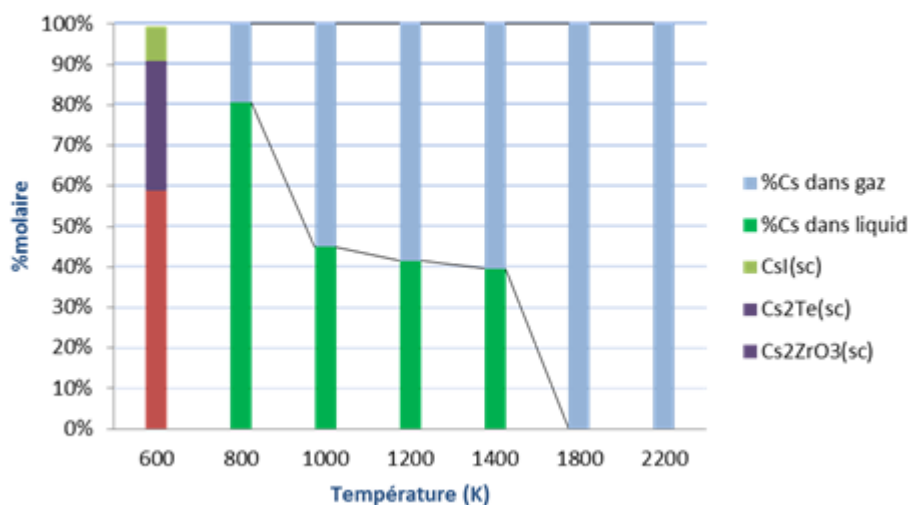
La Figure 5.9 illustre la répartition de césium en fonction du taux de combustion à différentes valeurs de température. Nous observons que :

- À faible valeur de température (800K) et à faible taux de combustion (de 3,8at% à 7at%), le césium est majoritairement sous forme liquide, la proportion liquide/gaz est de 4 :1. À plus fort taux de combustion, la totalité du césium se trouve sous forme liquide.
- À une valeur de température intermédiaire (1200K), la proportion liquide/gaz à faible taux de combustion reste inchangée (2:1). Le césium est totalement sous forme liquide à plus fort taux de combustion (11,2at%).
- À forte valeur de température (2200K), la totalité du césium se trouve sous forme gazeuse à faible taux de combustion. À plus fort taux de combustion (11,2at%), la proportion des espèces césium dans le liquide/gaz est égale à 1:9.

Répartition de Cs en fonction de la température
à 11,2at% (rcd5)



Répartition de Cs en fonction de la température
à 7at% (rcd5)



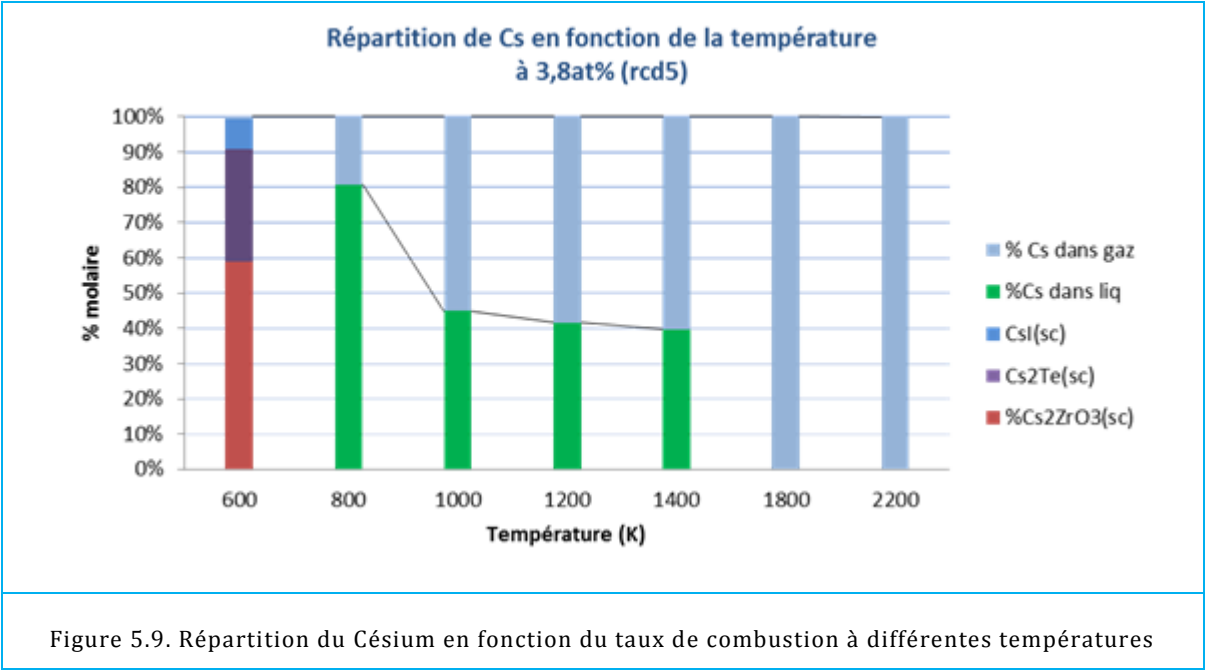


Figure 5.9. Répartition du Césium en fonction du taux de combustion à différentes températures

2.3.2. Résultats obtenus avec le code GERMINAL

Nous allons comparer dans ce paragraphe les quantités relâchées des éléments Cs, Te, Mo, I au plan de flux max (Tranche 10) d’une aiguille SCARABIX en utilisant d’une part la base de données *rnr1* et d’autre part notre base de données nouvelle *rcd5*.

a) Quantité relâchée de césium

L’utilisation de la BDD *rnr1* et *rcd5* dans le calcul d’accumulation du césium au plan de flux max sous différentes formes est présenté sur les Figure 5.10 et Figure 5.11.

Le calcul effectué avec la base de données *rcd5* est illustrée sur la Figure 5.10. La quantité de césium sous forme solide est négligeable, cet élément se trouvant majoritairement sous forme liquide et gazeuse. La quantité totale des espèces gazeuses à base de césium est représentée par la courbe en rose et celle des espèces liquides (y compris majoritairement $\text{Cs}_2\text{Te(l)}$, CsI(l) et $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{(l)}$) est représentée par la courbe en vert. Nous remarquons que dans la zone de température étudiée (de 1000K à 1200K), le gaz est prédominant par rapport au liquide.

Le calcul effectué avec la base de données *rnr1* est illustrée sur la Figure 5.11. Faute de la description de la phase liquide dans la base de données, nous obtenons majoritairement la phase solide et la phase gazeuse. La proportion de gaz est supérieure à celle du solide. Cependant, la proportion de gaz/solide dans le cas de la BDD *rnr1* est plus élevée que celle dans le cas de BDD *rcd5*.

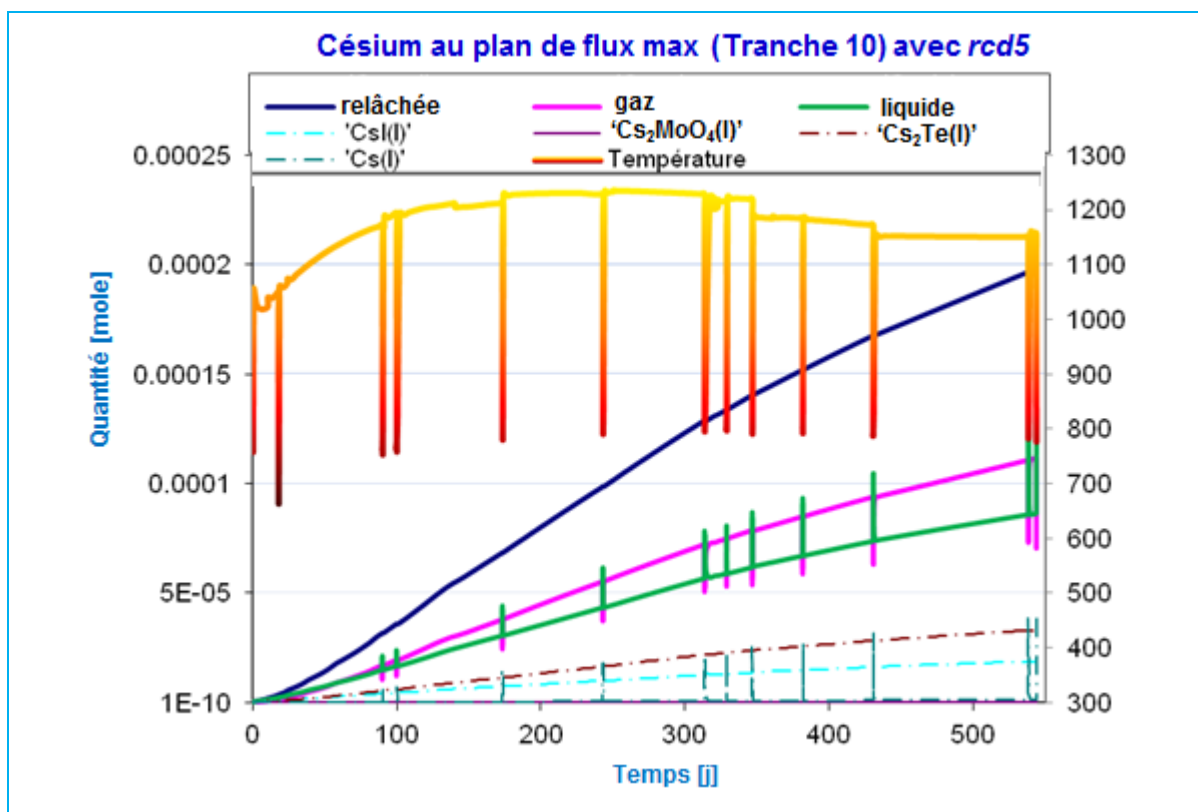


Figure 5.10. Évolution du césium en fonction du temps (BDD rcd5)

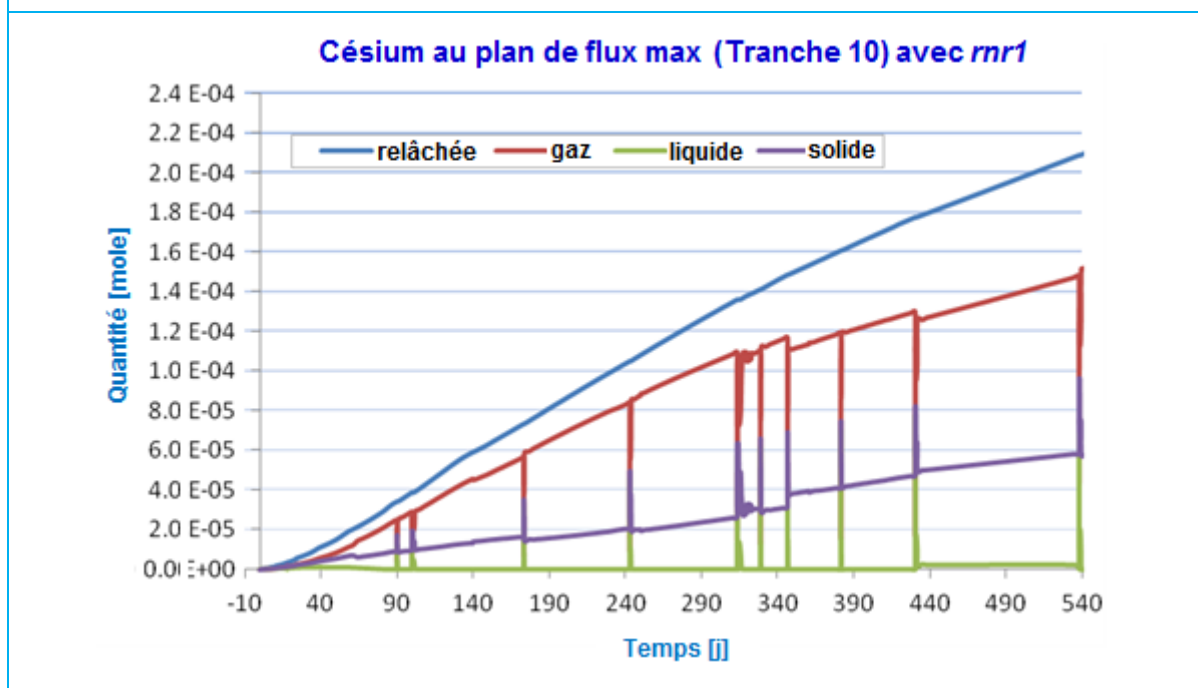
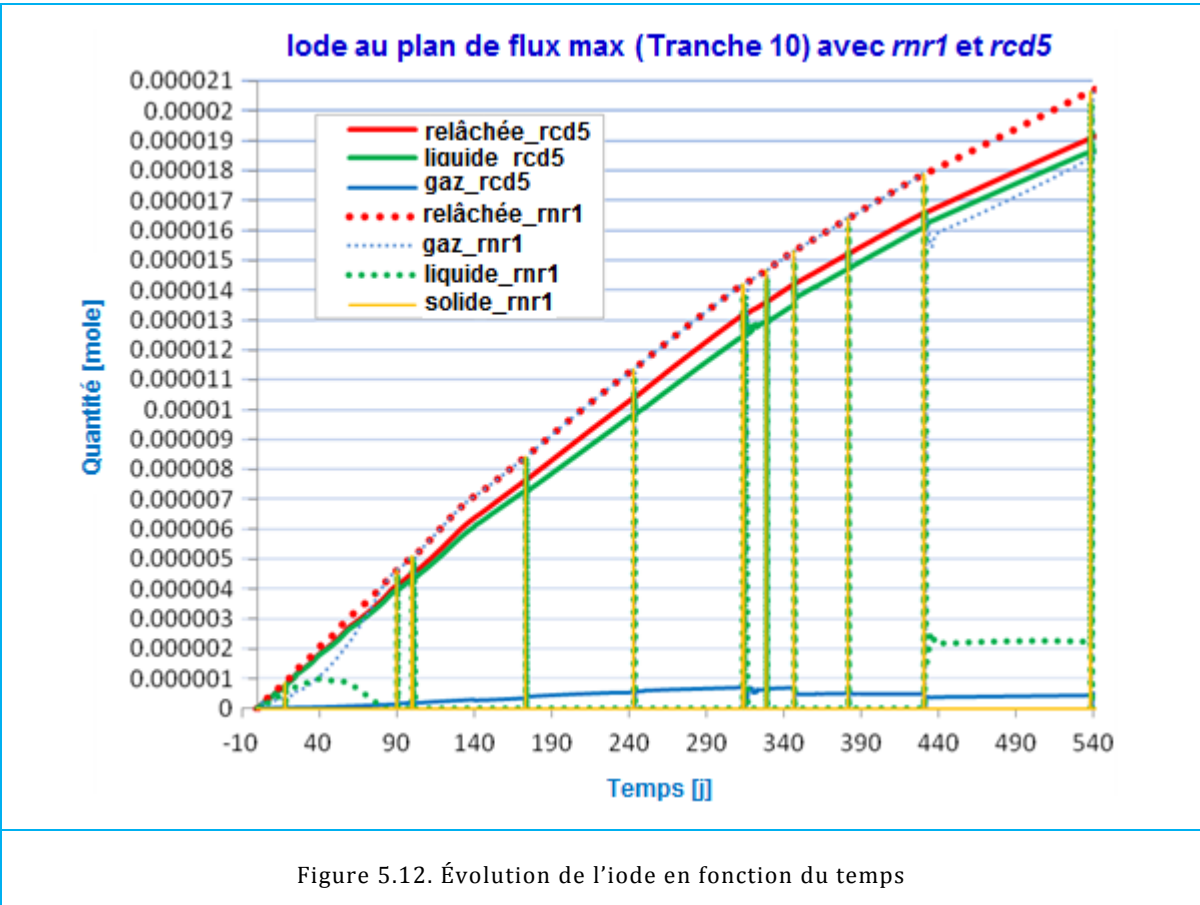


Figure 5.11. Évolution du césium en fonction du temps (BDD rnr1)

b) Quantité relâchée d'iode

La Figure 5.12 montre les écarts entre les résultats calculés par *rnr1* et *rcd5* en ce qui concerne l'évolution avec le temps de la forme chimique de l'iode. Il s'avère que la quantité d'iode relâchée calculée avec la BDD *rnr1* est supérieure à celle obtenue avec la BDD *rcd5*.

Le calcul avec la BDD *rcd5* montre qu'environ 95% de la quantité d'iode formée est sous forme liquide, le reste (5% de la création) se trouvant sous forme gazeuse. Le rapport est inversé dans le cas de *rnr1*, où la totalité de l'iode se trouve sous forme gazeuse jusqu'à 440 jours, puis nous notons une faible formation de liquide, de l'ordre de 10% la quantité totale d'iode formée, au-delà de cette durée.

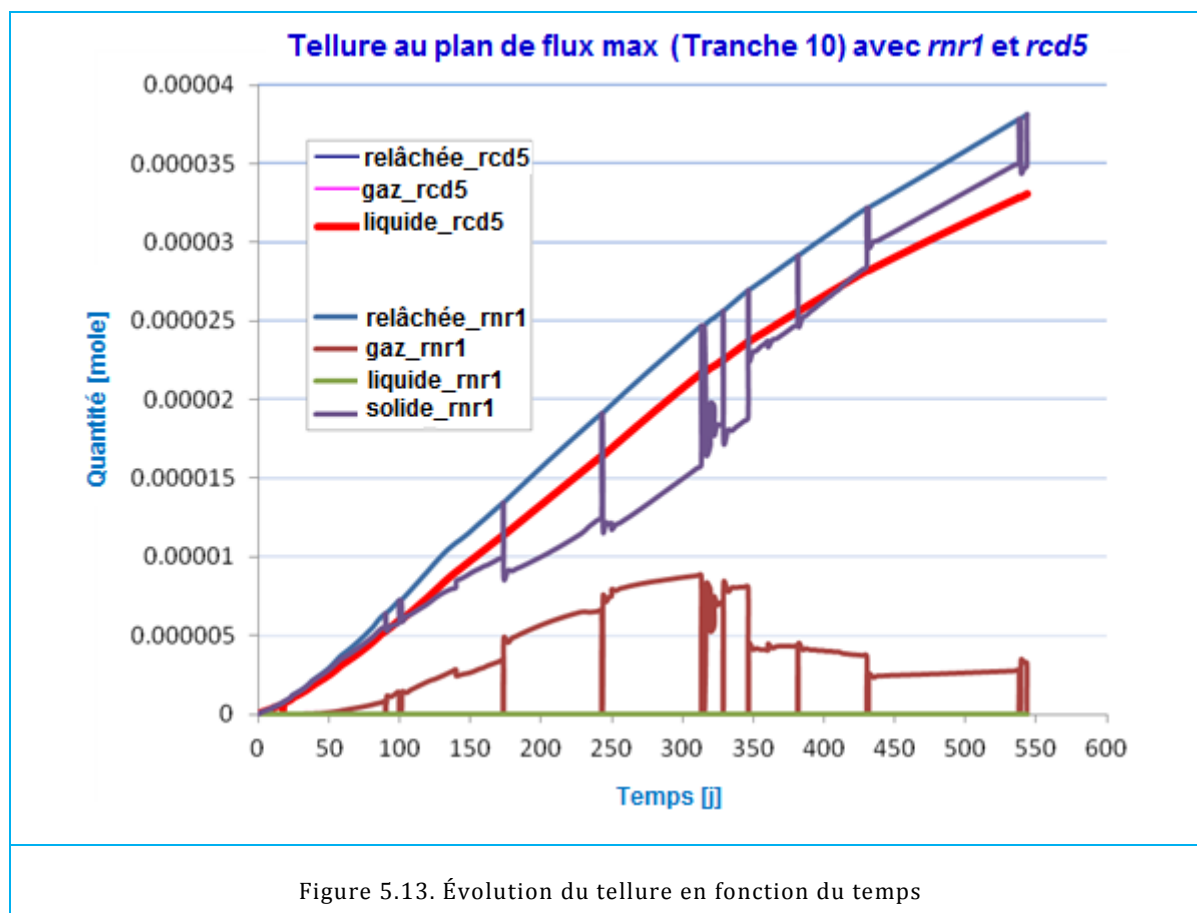


c) Quantité relâchée de tellure

La Figure 5.13 montre l'accumulation en fonction du temps du tellure au plan de flux max dans le cas de calcul avec les BDD *rcd5* et *rnr1*. Il s'avère que la quantité totale de tellure relâchée calculée avec la BDD *rcd5* est inférieure à celle calculée avec la BDD *rnr1*.

Dans le cas de *rcd5*, la courbe en rouge montre la quantité totale relâchée de tellure qui est totalement sous forme liquide. La quantité de tellure sous forme gazeuse est négligeable dans la zone de température étudiée 1000K-1200 K.

Faute de la description d'une phase $\text{Cs}_2\text{Te(l)}$ dans la BDD *rnr1*, la phase prédominante obtenue est le Cs_2Te solide (plus de 70% de la quantité totale) et le reste (30 %) se trouve sous forme gazeuse.



d) Quantité relâchée de molybdène

La Figure 5.14 montre l'accumulation du molybdène au plan de flux max dans le cas de calcul avec la BDD *rcd5* et *rnr1*.

Par analogie avec ce que l'on obtient pour le tellure, la quantité totale de molybdène relâchée calculé avec la BDD *rcd5* est sous forme Cs_2MoO_4 liquide. Une conclusion similaire est déduite dans le cas de BDD *rnr1*, où 70% du molybdène crée se trouve sous forme solide et 30% sous forme gazeuse.

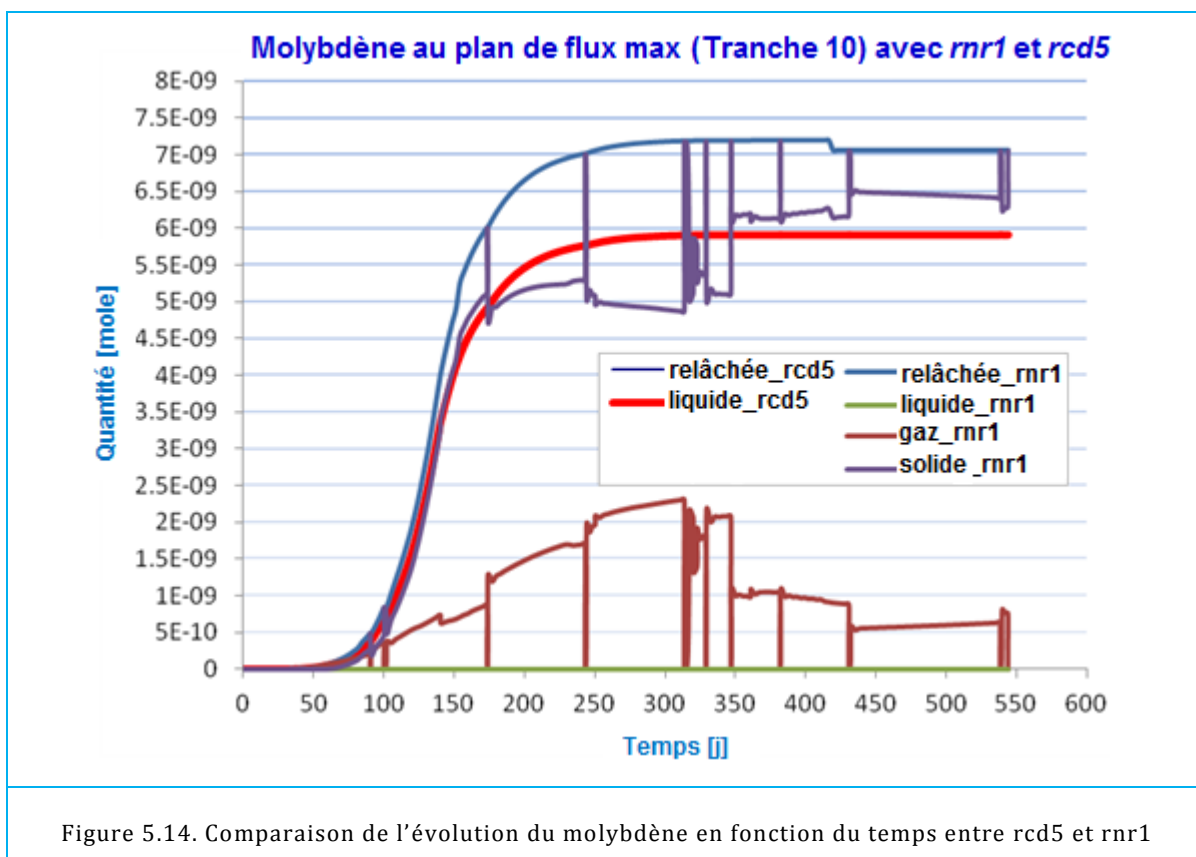


Figure 5.14. Comparaison de l'évolution du molybdène en fonction du temps entre rcd5 et rnr1

e) Conclusion

Pour résumer, l'écart entre les résultats issus de *rcd5* et *rnr1* provient de la prise en compte d'une phase liquide qui donne une température de fusion satisfaisante pour les composés tels CsI , Cs_2Te et Cs_2MoO_4 . Ainsi, dans la zone de température étudiée de 1000K-1200K, le césium, l'iode, le tellure et le molybdène ne peuvent pas se trouver sous forme solide, ce qui est en accord avec le résultat de calcul obtenu avec la BDD *rcd5*.

Toutefois, la quantité de phase gazeuse (de l'ordre de 30%) calculée avec *rnr1* devient négligeable avec *rcd5*, ce qui montre non seulement que le rôle du solide est remplacé par le liquide mais aussi qu'une grande partie de la phase gazeuse a disparu au profit de cette phase liquide.

Cet écart est plus remarquable dans le calcul de distribution radiale des éléments Cs et Te. La comparaison des résultats de calculs avec *rnr1* et *rcd5* avec les mesures expérimentales obtenues par analyse microsonde est présentée sur la Figure 5.15. Toutefois, nous ne remarquons aucune différence entre les résultats de calculs obtenus avec la BDD *rnr1* (B. Martano 2014) ou avec la BDD *rcd5* en ce qui concerne les éléments I, Mo, Pu, Xe, Nd.

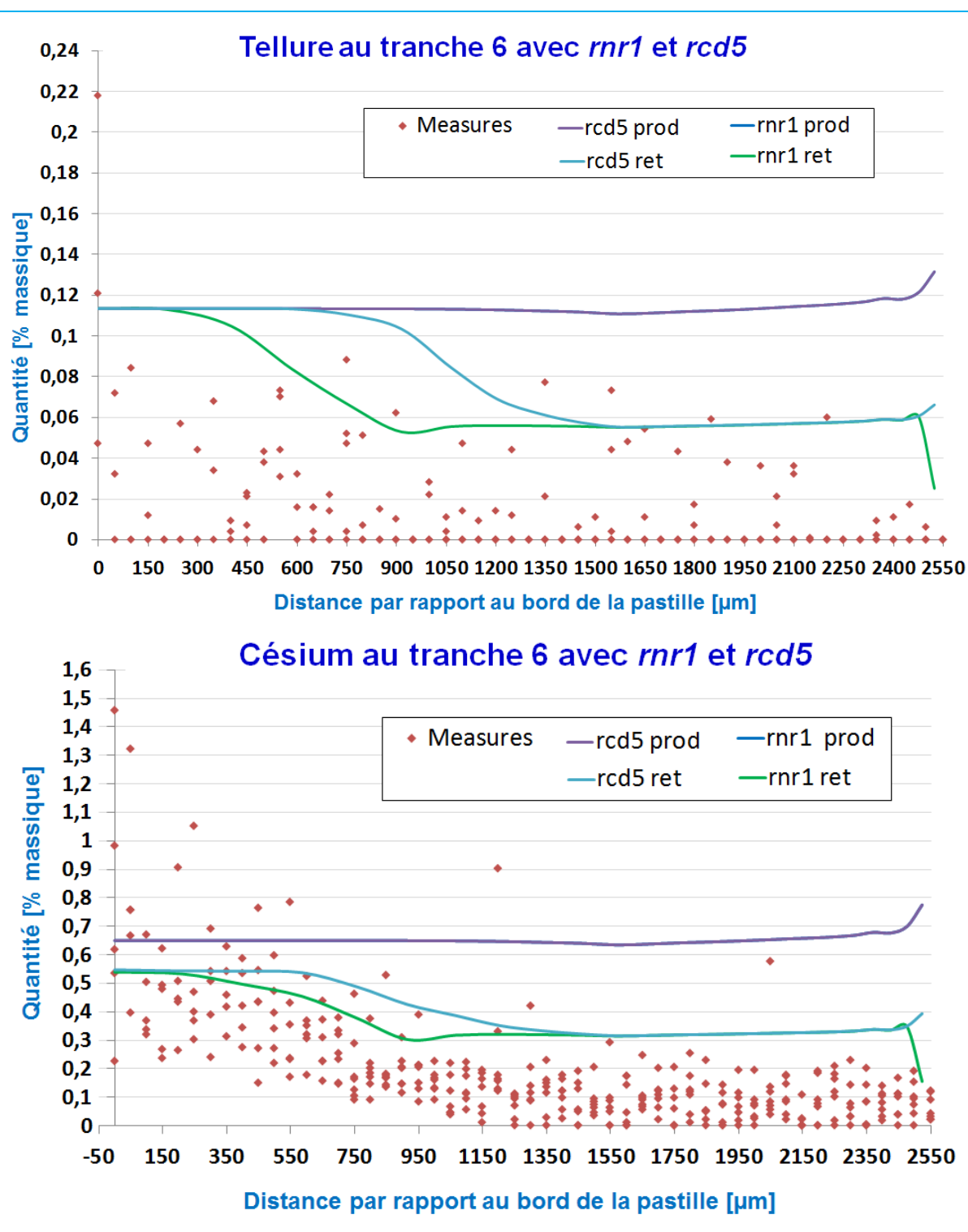
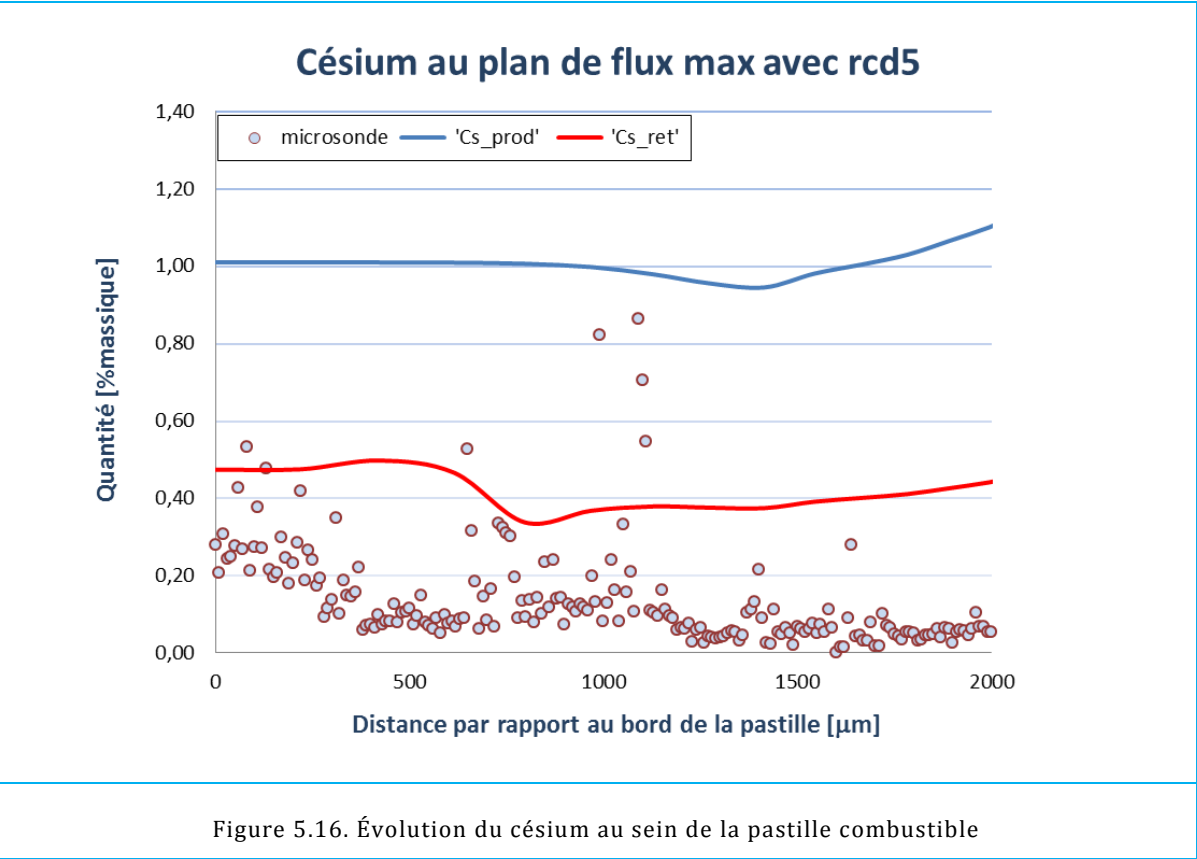


Figure 5.15. Comparaison du calcul (entre *rnr1* et *rcd5*) avec les mesures microsondes

3. Application du modèle de relâchement dans le calcul du JOG. Application à l'irradiation expérimentale Nestor 3

3.1. Quantité relâchée des principaux produits de fission volatils

La Figure 5.16 montre la comparaison entre le calcul et les mesures microsonde de la quantité retenue et de la quantité produite des trois produits de fission volatils césium, iode et tellure. Nous observons que la quantité retenue dans la matrice calculée est plus élevée que celle mesurée à la microsonde.



Tellure au plan de flux max avec rcd5

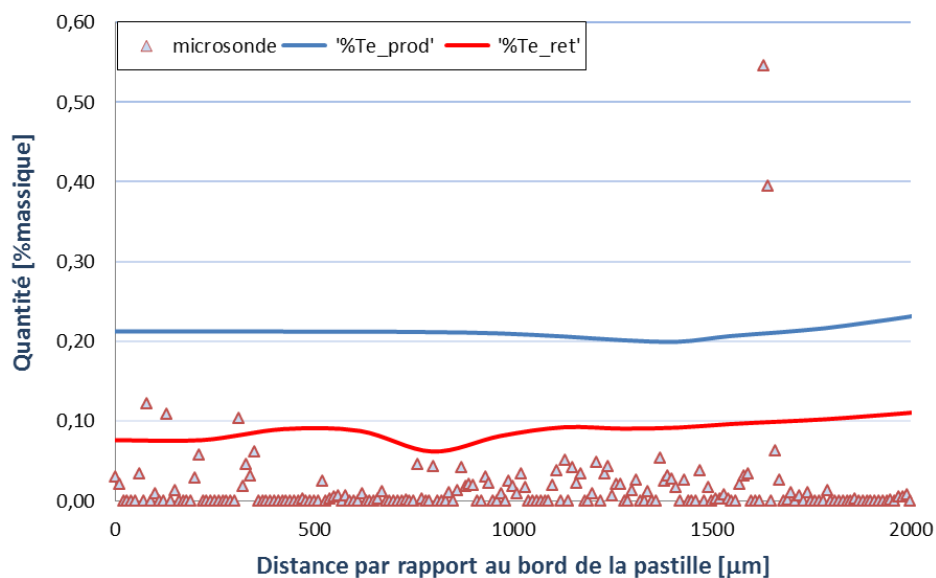


Figure 5.17. Évolution du tellure au sein de la pastille combustible

Iode au plan de flux max avec rcd5

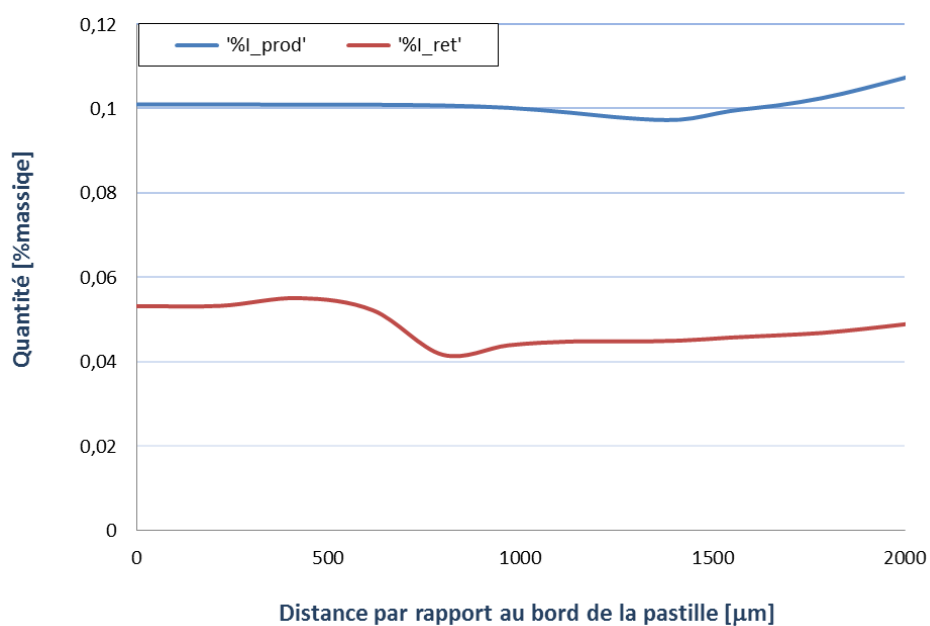
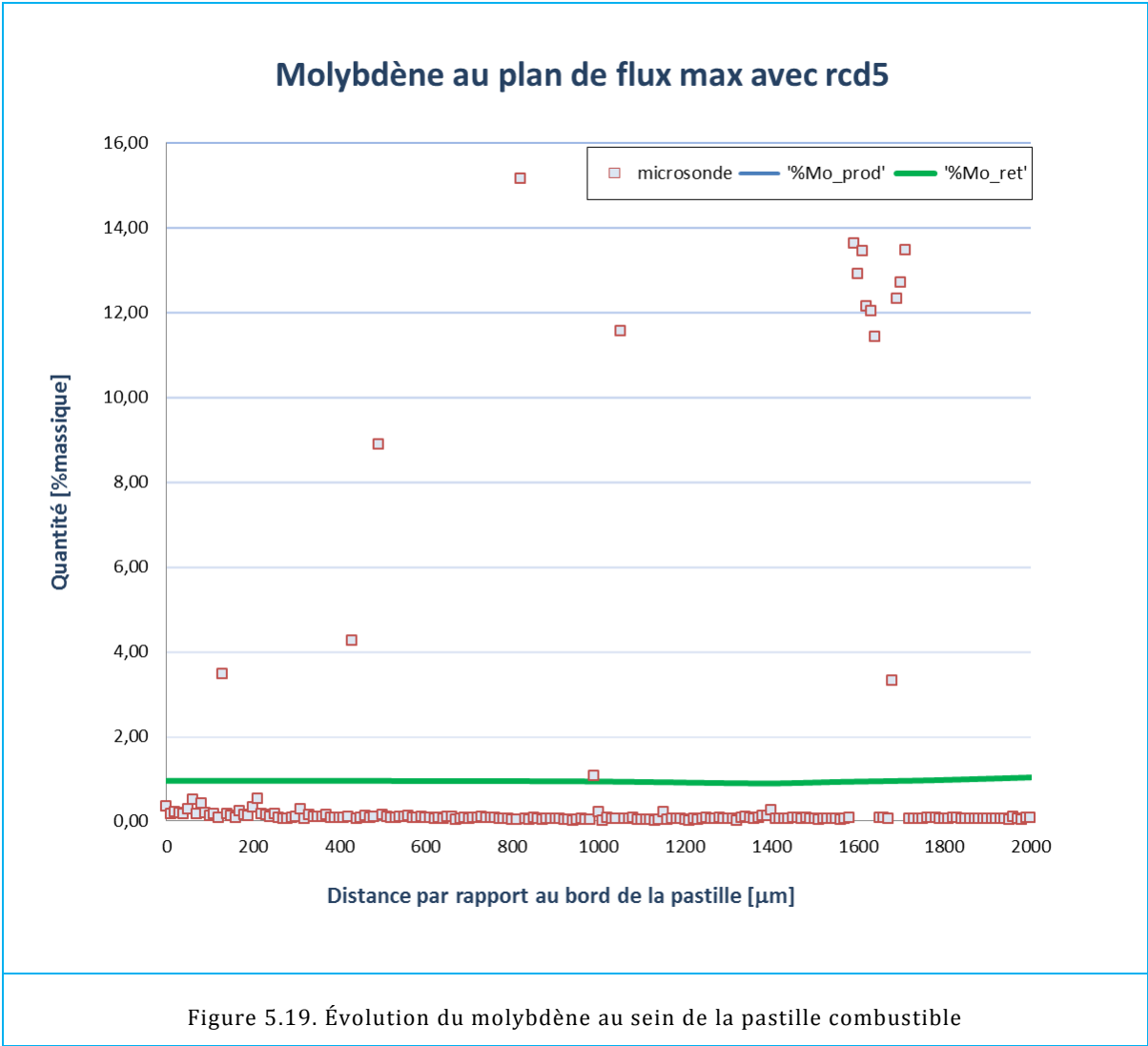


Figure 5.18. Évolution de l'iode au sein de la pastille combustible

La particularité se porte sur le calcul de molybdène : la quantité retenue et la quantité produite sont quasiment les mêmes. Cela signifie que la quantité relâchée dans le JOG est quasiment nulle, ce qui est contradictoire avec les observations réalisées à la microsonde (Figure 5.19).



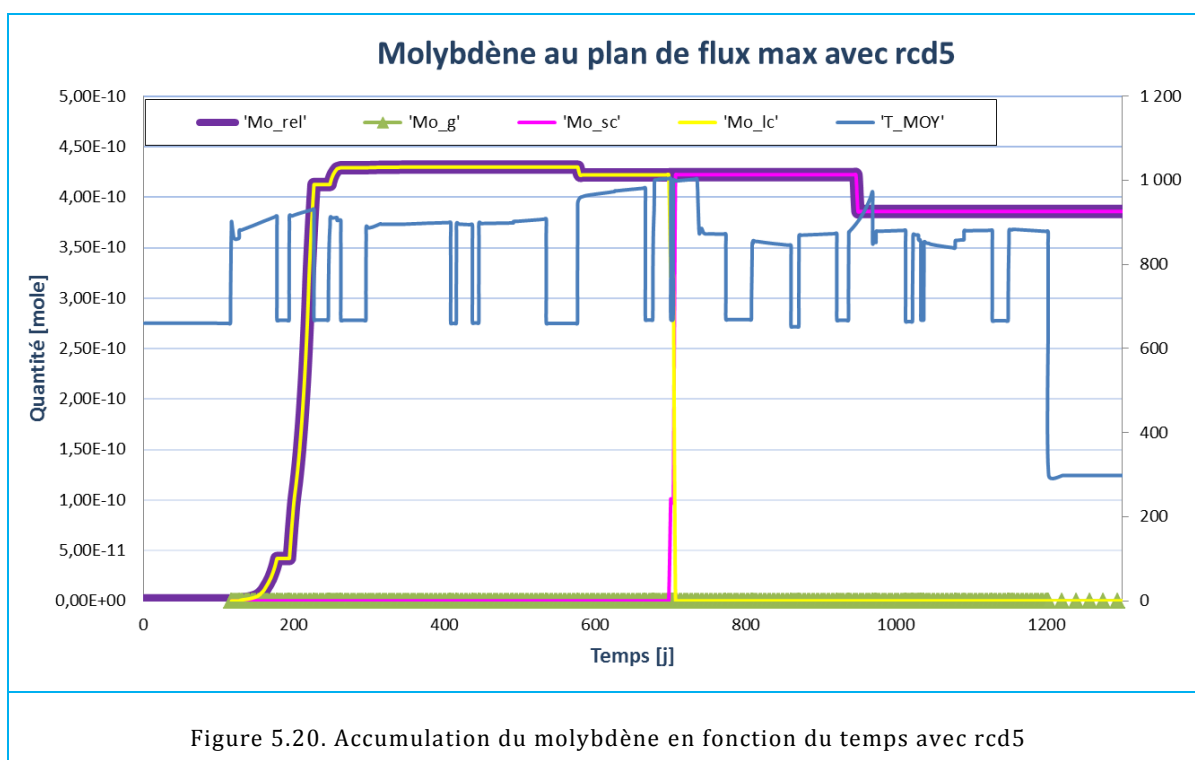
3.2. Calcul de la composition chimique du JOG

La zone de température dans le JOG considérée dans le calcul de NESTOR 3 est de l'ordre 1000K - 1200K (Figure 5.20). Tous les calculs mentionnés ci-après sont effectués avec la BDD *rcd5*.

Nous constatons que l'iode et le tellure dans le jeu existent en totalité sous forme liquide au plan de flux max (Figure 5.22 et Figure 5.21).

En ce qui concerne le molybdène, la totalité du relâchement est sous forme liquide et puis sous forme solide au bout de 700 jours (Figure 5.20).

Le césium est relâché sous deux formes majoritaires liquide et gazeuse (Figure 5.23). La proportion entre les quantités des espèces à base de césium dans le liquide est représentée sur la Figure 5.24. Nous remarquons que le Cs(l) est majoritaire dans le liquide, les quantités de Cs₂Te(l) et CsI(l) sont de même d'ordre de grandeur et la quantité de Cs₂MoO₄(l) est quasiment nulle.



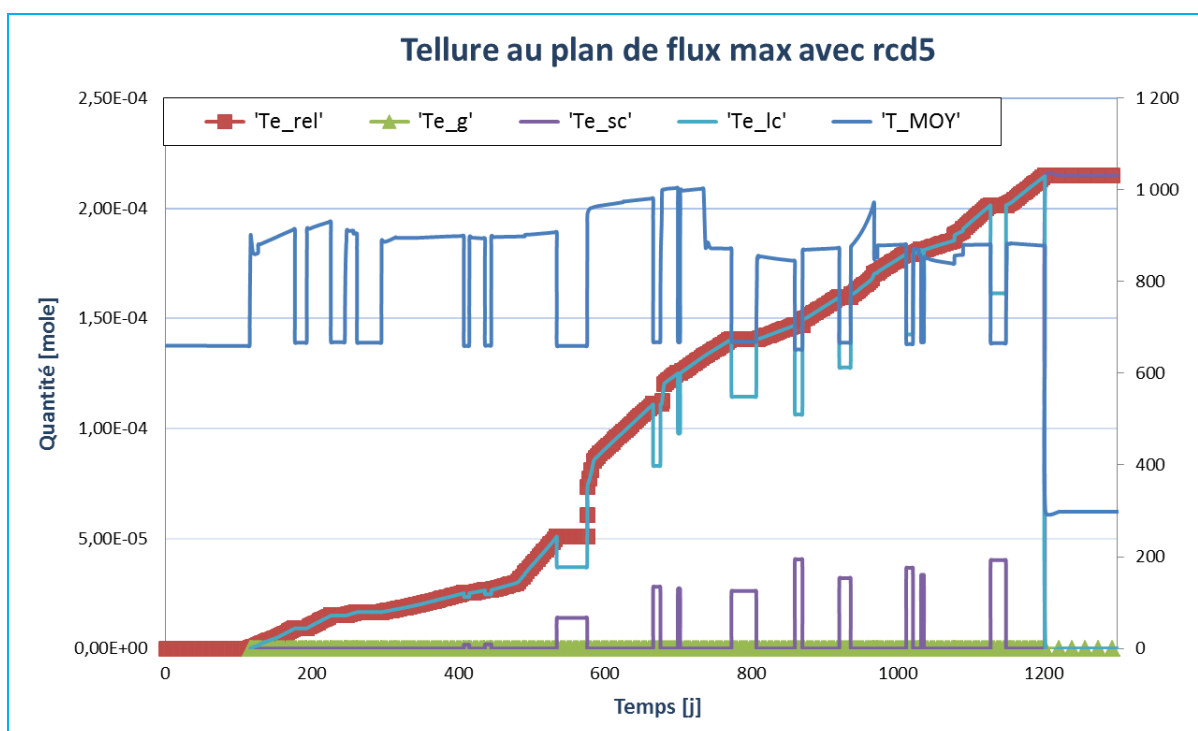


Figure 5.21. Accumulation du tellure en fonction du temps avec rcd5

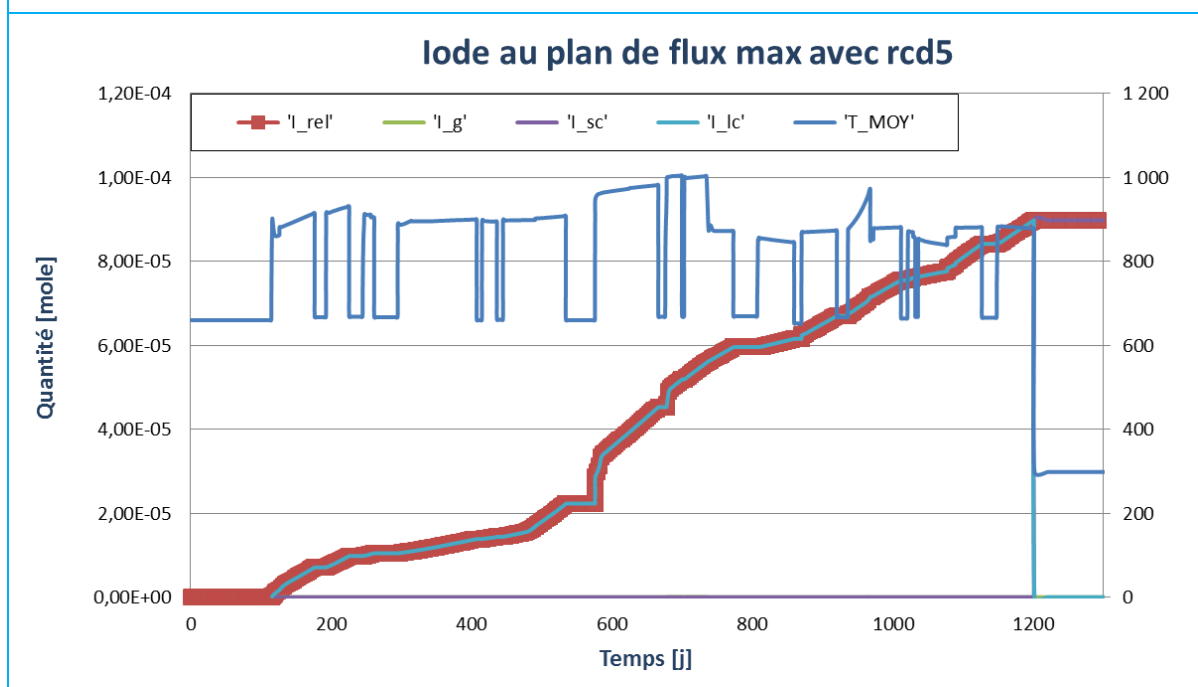


Figure 5.22. Accumulation de l'iode en fonction du temps avec rcd5

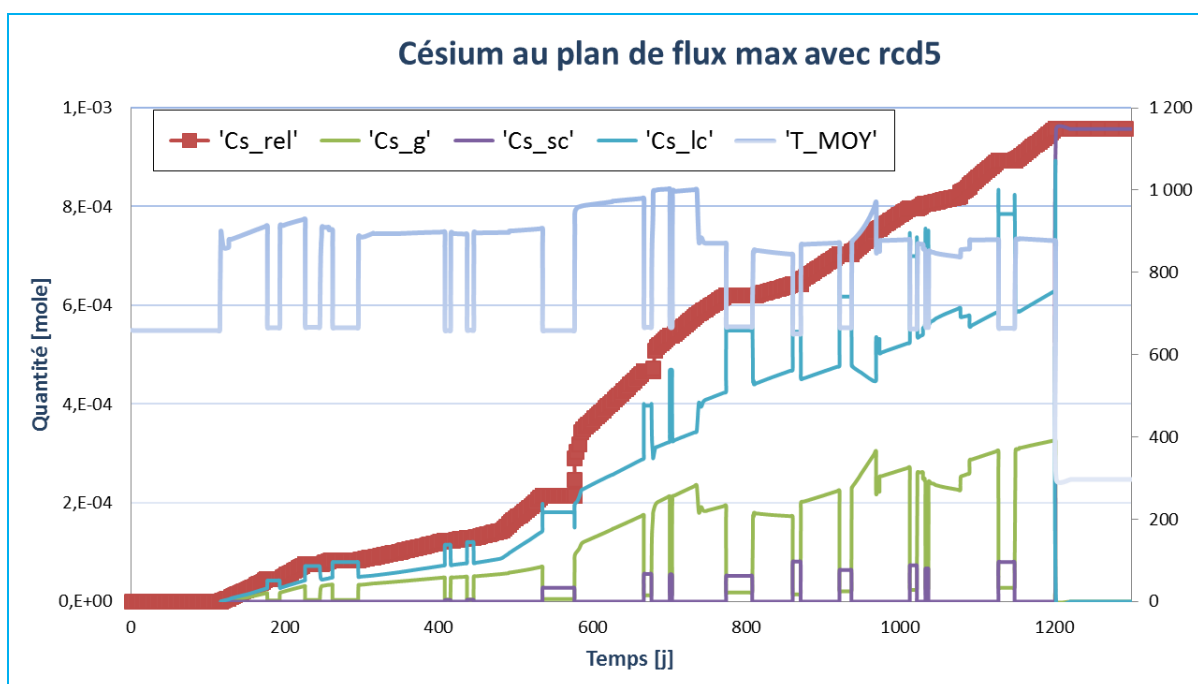


Figure 5.23. Accumulation du césium en fonction du temps avec rcd5

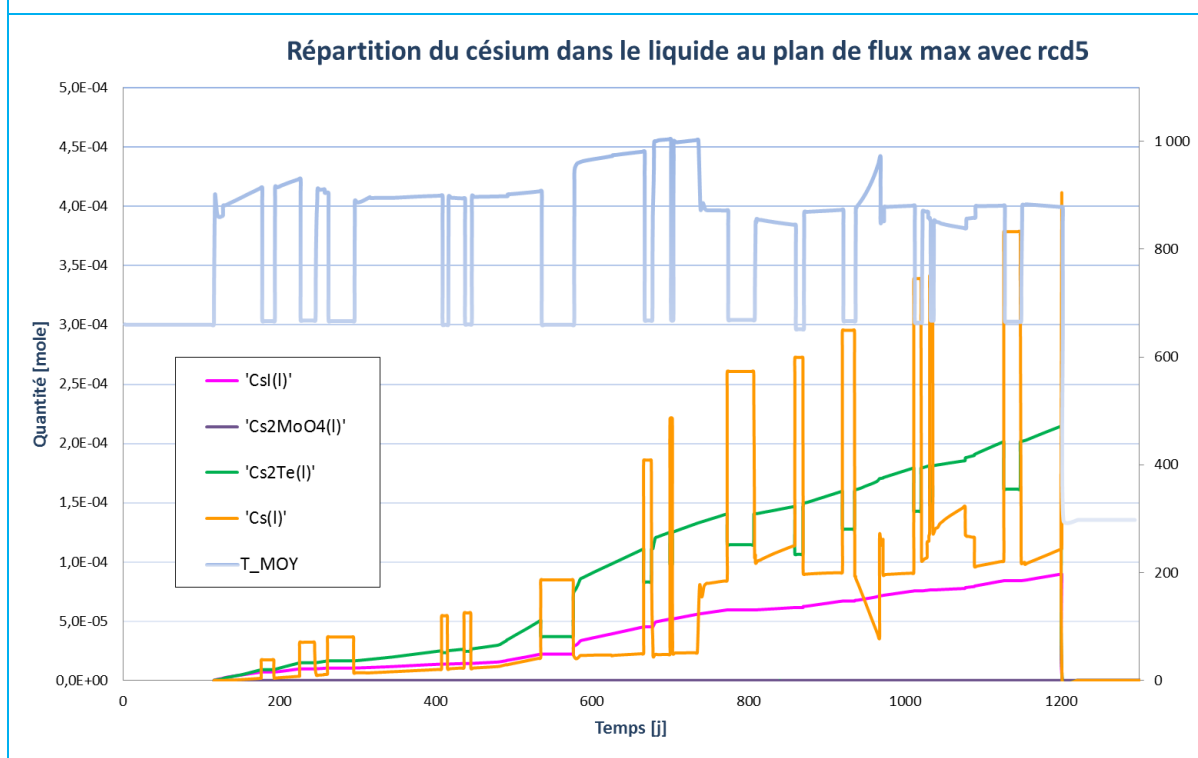


Figure 5.24. La répartition dans le liquide dans les espèces de césium formées au cours du temps dans le JOG

3.3. Estimation du volume du JOG

La modélisation du JOG, donc la détermination de l'épaisseur (ou le volume du JOG) est de première importance dans le calcul de la température dans le combustible. Dans le code de simulation GERMINAL, elle se repose sur l'hypothèse que le constituant majoritaire du JOG est le molybdate de césium $Cs_2MoO_4(sc)$.

En utilisant la BDD *rcd5*, une ré-estimation du volume du JOG constituée majoritairement $Cs_2Te(l)$, $CsI(l)$ et $Cs(l)$. a été effectuée (Figure 5.25). Nous obtenons une valeur proche de celle du volume du jeu pastille-gaine, mais très écartée de celle du volume du composé $Cs_2MoO_4(l)$.

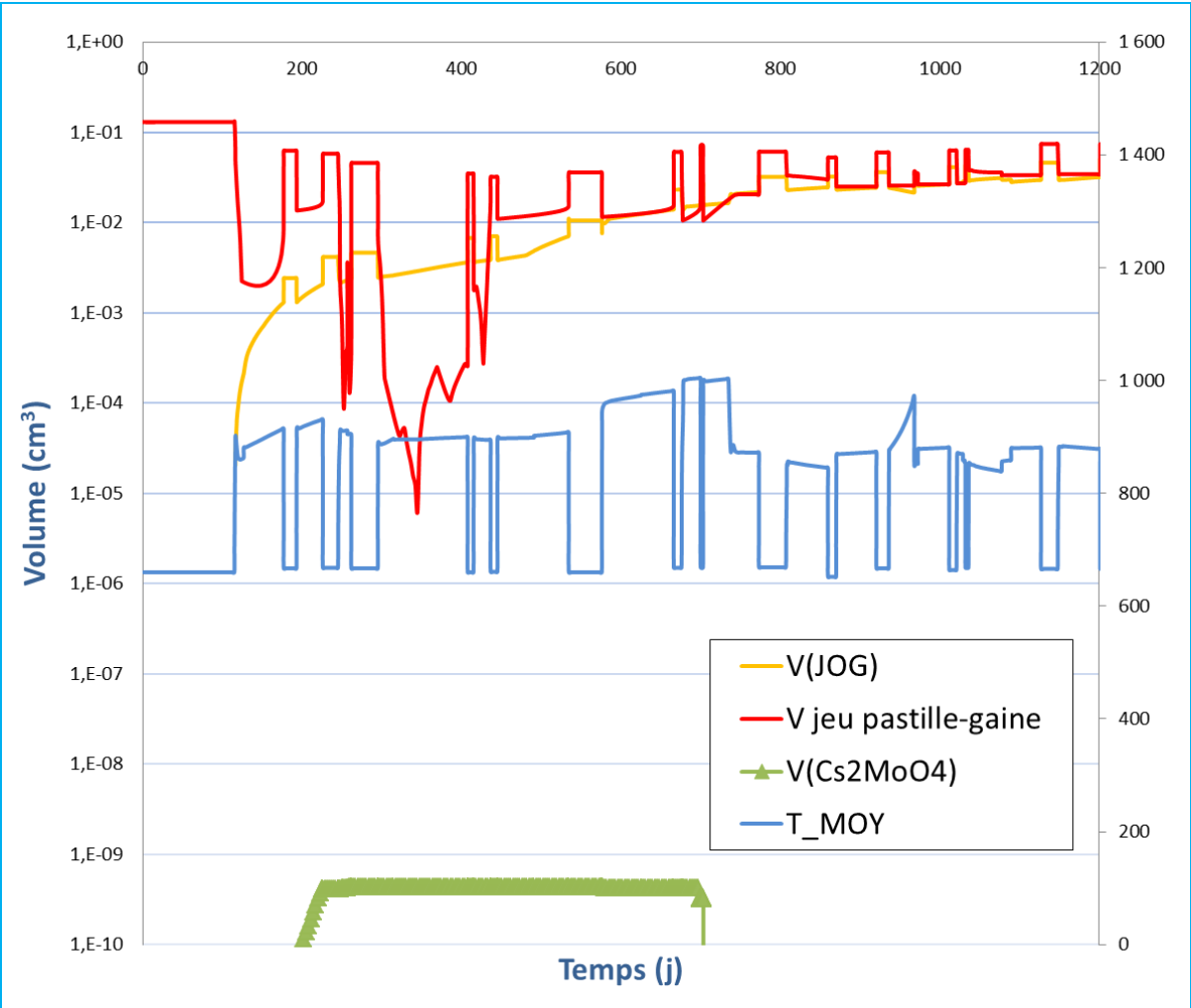


Figure 5.25. Volume (en cm³) de Cs_2MoO_4 dans la phase liquide dans le JOG pendant l'irradiation pour la tranche axiale au plan de flux max

4. Conclusion

L'état le plus probable attendu dans le JOG est la phase liquide constituée majoritairement de Cs_2Te , CsI et Cs_2MoO_4 . Cette description de la phase liquide reste toutefois restrictive dans le cadre de la thèse du fait que le modèle partiellement ionique à deux sous-réseaux élaboré à l'aide du logiciel Thermo-Calc n'est pas disponible dans le code de calcul thermodynamique ANGE. Pour cette raison, nous nous sommes reportés sur le modèle liquide à un seul sous-réseau pour transcrire les descriptions CALPHAD développées sur les systèmes Cs-Te, Cs-I et Cs-Mo-O.

Grâce au couplage ANGE/GERMINAL V2, l'ajout de la phase liquide dans la simulation du comportement thermo-mécanique du combustible a permis de ré-évaluer la composition chimique dans chaque couronne radiale du combustible et l'accumulation des espèces volatiles dans le JOG au cours du temps.

Il est important de garder à l'esprit les hypothèses simplificatrices appliquées pour le calcul :

- L'estimation de la température dans le JOG : cette grandeur est estimée dans le code GERMINAL comme étant la moyenne entre la température en face interne de la gaine et en face externe de la pastille combustible. Une discrétisation de l'espace serait donc nécessaire pour une détermination de température plus rigoureuse.
- Les modèles de relâchement des produits de fission volatils Cs, Mo, I et Te sont similaires à celui du gaz de fission (Xe)

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de la caractérisation et de la modélisation du comportement thermodynamique du combustible oxyde mixte d'uranium et de plutonium (U,Pu)O₂ des Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium (RNR-Na). L'objectif du sujet de thèse consistait à établir une description thermochimique cohérente du combustible irradié, permettant de mieux comprendre le rôle des produits de fission sur le comportement physico-chimique de ce type de combustible en conditions de fonctionnement nominales et incidentelles. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés aux produits de fission Cs, Te, I, Mo, constituants essentiels du Joint-Oxyde-Gaine (JOG) qui se forme à un taux de combustion de l'ordre de 6 à 7at%, et qui peut affecter le comportement thermomécanique de l'élément combustible au cours de l'irradiation en réacteur.

Sur la base d'une analyse critique des données bibliographiques disponibles, les systèmes binaires Cs-Te, Cs-I et le système ternaire Cs-Mo-O ont été optimisés par la méthode CALPHAD avec le logiciel Thermo-Calc. Dans cette modélisation, les fonctions thermodynamiques des phases solides stœchiométriques Cs₂Te, Cs₅Te₃, CsI, Cs₂MoO₄ et Cs₂Mo₂O₇ ont été extraites de la littérature. La relation de Kopp-Neumann a été utilisée pour estimer les fonctions thermodynamiques des autres composés définis. La phase liquide a été décrite par un modèle partiellement ionique à deux sous-réseaux. Des espèces associées neutres ont été introduites sur le sous-réseau anionique. Cependant, l'enthalpie de mélange dans la phase liquide n'a été mesurée que dans le système Cs-I et la description du liquide pour les systèmes Cs-Te et Cs-Mo-O repose uniquement sur les données d'équilibre solide/liquide. Les fonctions thermodynamiques des espèces gazeuses ont été extraites des bases de données SSUB (SGTE Substance Database) et TBASE (Thermodynamic dataBASE). Pour le système Cs-Te, les pressions partielles des espèces gazeuses ont été calculées et comparées aux mesures de Drowart et Smoes effectuées par spectrométrie de masse. Ainsi, une base de données contenant les fonctions thermodynamiques de toutes les phases d'intérêt a été construite en vue d'améliorer les calculs de composition chimique du combustible irradié. Les descriptions thermodynamiques de ces systèmes ont notamment été introduites dans la FUELBASE, dont la finalité est de disposer d'un outil pour effectuer des calculs thermodynamiques (propriétés thermodynamiques + diagramme de phases) sur les matériaux des réacteurs de Génération IV (SFR, GFR, VHTR...).

Les nouvelles descriptions CALPHAD des systèmes Cs-Te, Cs-I et Cs-Mo-O ont été incorporées dans la base de données du code de calculs thermodynamiques ANGE (Advanced Numeric Gibbs Energy minimiser). Cependant, le modèle partiellement ionique à deux sous-réseaux utilisé dans la description de la phase liquide n'est pas disponible dans le code ANGE. Nous avons donc dû transposer cette description en utilisant un modèle liquide à un seul sous-réseau. Les calculs réalisés montrent alors que le JOG est essentiellement constitué d'une phase liquide qui contient majoritairement les espèces associées Cs₂Te, CsI et Cs₂MoO₄.

Enfin, le code de calcul du comportement du combustible GERMINAL V2 a été couplé avec le code de calcul thermodynamique ANGE. Pour la première fois, grâce à ce couplage, la phase liquide a pu être prise en compte dans la simulation du comportement thermo-mécanique du combustible, ce qui a permis de ré-évaluer la composition chimique dans chaque couronne

radiale de combustible et les quantités de produits de fission volatils relâchés dans le JOG au cours du temps.

En parallèle, une étude expérimentale du système binaire Cs-Te a été entreprise dans le but de compléter les données calorimétriques existantes. Nous avons mis en place une filière d'élaboration par réaction gaz-solide et de caractérisation de tellures de césium nécessitant la construction ou l'adaptation de plusieurs dispositifs expérimentaux spécifiques tels qu'une BâG sous argon dédiée au scellement des ampoules contenant du césium et du tellure, un four à large zone isotherme pour le traitement thermique de ces ampoules, un porte-échantillon étanche compatible avec le diffractomètre RX de poudres disponible dans le laboratoire ainsi qu'un introducteur automatique pouvant être chargé en BâG puis installé sur un calorimètre Tian-Calvet haute température. À partir des cinq premiers essais de synthèse du composé Cs_2Te , nous avons amélioré les protocoles opératoires de scellement et de traitement thermique des ampoules. La caractérisation structurale des échantillons synthétisés, par DRX sur poudres ensachées, a mis en évidence le caractère multiphasé des produits obtenus. Ces résultats sont prometteurs mais de nouvelles élaborations seront nécessaires ainsi que des étapes supplémentaires d'homogénéisation et de recuit des échantillons. Des mesures d'enthalpie d'échauffement du tellure par calorimétrie isotherme de chute ont été réalisées. La connaissance de cette enthalpie est indispensable pour la détermination ultérieure des enthalpies de formation des tellures de césium. La résolution des nombreuses difficultés expérimentales rencontrées, liées aux caractéristiques physico-chimiques des éléments césium et tellure et à leur très forte réactivité, a requis des délais qui n'ont pas permis d'atteindre complètement les objectifs initiaux pendant la durée de la thèse.

Les perspectives ouvertes par ce travail sont de trois types :

- Amélioration de la description thermodynamique des systèmes binaires et ternaires de produits de fission par des mesures calorimétriques complémentaires sur les phases condensées. En effet, les modélisations actuelles reposent largement sur des données estimées, en particulier pour de nombreux composés solides ainsi que pour la phase liquide dans les systèmes Cs-Te et Cs-Mo-O. L'étude expérimentale du système Cs-Te entamée lors de cette thèse sera poursuivie au sein du laboratoire IM2NP. Par ailleurs, il serait intéressant de réaliser des mesures d'enthalpies de formation des poly-molybdates de césium.
- Compléter la description de la phase gazeuse dans la base de données thermodynamiques du code ANGE en ajoutant toutes les espèces gazeuses hétéro-atomiques pour lesquelles les fonctions thermodynamiques ont été déterminées par spectrométrie de masse d'effusion : $\text{CsTe}_2(\text{g})$, $\text{Cs}_3\text{I}_3(\text{g})$, $\text{Cs}_4\text{I}_4(\text{g})$, $\text{Cs}_2\text{MoO}_4(\text{g})$.
- Amélioration du couplage entre le code de calcul thermodynamique et le code de simulation de comportement du combustible. Pour cela, il serait particulièrement intéressant de pouvoir transcrire directement les résultats des modélisations CALPHAD, en modifiant le formalisme de la base de données actuellement utilisée dans le code ANGE, ou bien éventuellement à l'aide d'un autre code de calculs thermodynamiques utilisant directement le formalisme adopté dans la FUELBASE.

REFERENCES GENERALES

- Abegg, and Hamburger. 1906. *Z.Anorg.Chem* 50: 403.
- Abrahams, S.C, P. Marsh, L.F. Schneemeyer, C.E. Rice, and S.E. Spengler. 1987. "Semiconducting CsMo₄-xO₁₂(x=0,13): Room Temperature Crystal Structure and Resistivity Anisotropy of a New Alkali Molybdenum Bronze." *J.Mater.res* 2 (1): 82–90.
- Adamson, M.G., E.A. Aitken, and T.B. Lindemer. 1985. "Chemical Thermodynamics of Cs and Te Fission Product Interactions in Irradiated LMFBR Mixed-Oxide Fuel Pins." *Journal of Nuclear Materials* 130 (0): 375–92.
- Adamson, M.G., and J.E. Leighty. 1983. "Solidus and Liquidus Temperatures in the Cs-Te System." *Journal of Nuclear Materials* 114 (2–3): 327–29.
- Aitken, E.A. 1969. "Thermal Diffusion in Closed Oxide Fuel Systems." *Journal of Nuclear Materials* 30, 62–73.
- Ball, R. G. J., E. H. P. Cordfunke, S. Dickinson, J. Drowart, R. J. M. Konings, and S. Smoes. 1992. *Thermochemical Data Acquisition. Part 2: Joint Final Report*. Commission of the European Communities.
- Ball, R.G.J., W.G. Burns, J. Henshaw, M.A. Mignanelli, and P.E. Potter. 1989. "The Chemical Constitution of the Fuel-Clad Gap in Oxide Fuel Pins for Nuclear Reactors." *Journal of Nuclear Materials* 167 (September): 191–204.
- Ball, R.G.J., and E. Picard. 1991. *Modélisation Thermodynamique et Calcul Du Potentiel D'oxygène Des Combustibles Nucléaires Simulés de REP et RNR*.
- Bazarova, Zh.M, M.V Mokhosoev, R.P. Shulunov, G.D Tsyrenova, K.N. Fedorov, and L.N Korsun. 1990. "A Physicochemical Study of the Cs₂MoO₄-MoO₃ System." *Rus.J.Inorg.Chem*, sec. 35(10).
- Bergmann, Alfred. 1937. "On the Preparation and Properties of Cs and Rb Sulfides, Selenides and Tellurides." *Z.Anorg.Allg.Chem* 231: 269.
- Besmann, Theodore M, and Terrence B Lindemer. 1985. "Chemical Thermodynamic Representations of $\langle \text{PuO}_{2-x} \rangle$ and $\langle \text{U}_{1-z}\text{Pu}_z\text{O}_w \rangle$." *Journal of Nuclear Materials* 130 (February): 489–504.
- Böttcher, P. 1980. "Synthesis and Crystal Structure of Rb₂Te₃ and Cs₂Te₃." *Journal of the Less Common Metals* 70 (2): 263–71.
- Böttcher, P., and U. Kretschmann. 1985. "Darstellung Und Kristallstruktur von CsTe₄." *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* 523 (4): 145–52.
- Bouineau, V., M. Lainet, A. Courcelle, M.Pelletier. 2011. *Toward an improved GERMINAL V2 code to model oxide fuel for sodium fast reactor*, Transactions, SMiRT 21, New Delhi, India.
- Bousquet, J., G. Perachon, and J.C Remy. 1967, *Bull.Soc.Chim*.
- Bredig, M.A, H.R Bronstein, and Wm.T Smith. 1955. "Miscibility of Liquid Metals with Salts. II. The Potassium-Potassium Fluoride and Cesium-Cesium Halide Systems." *J.Am.Chem.Soc* 77 (6): 1454–58.
- Briggs, T. R., J. A. Greenawald, and J. W. Leonard. 1929. "The Polyiodides of Cesium—Cesium Iodide, Iodine, and Water at 25°." *The Journal of Physical Chemistry* 34 (9): 1951–60.
- Briggs, T.R. 1930. "The Polyiodides of cesium.II.Iodine and Cesium Iodide." *The Journal of Physical Chemistry* 34 (10): 2260–66.
- Chuntonov, K.A, A.N Kuznetsov, VM Fedorov, and S.P Yatsenko. 1982. "Synthesis of Alloys and Phase

- Diagram of the Cs-Te System." *Neorganicheskie Materialy* 18 (7): 1108–12.
- Clark, George L., and William Duane. 1922. "A Study of Secondary Valence by Means of X-Rays." *Physical Review* 20 (1): 85–86.
- . 1923. "A Study of Secondary Valence by X-Rays." *Physical Review* 21 (3): 380.
- Cordfunke, E. H. P., F. Kleverlaan, and W. Ouweltjes. 1986. "The Vapour Pressure of Di-Caesium Telluride (Cs₂Te)." *Thermochimica Acta* 102 (June): 387–90.
- Cordfunke, E. H. P., and R. J. M. Konings. 1990. *Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products*. North-Holland: North-Holland.
- Cordfunke, E.H.P, and W Ouweltjes. 1987. "Standard Enthalpies of Formation of Tellurium Compounds II. Cs₂Te." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 19 (4): 377–79.
- Cordfunke, E.H.P, W Ouweltjes, J.C Van Miltenburg, and A Schuijff. 1987. "The Thermodynamic Properties of Di-Caesium Telluride, Cs₂Te, from 5 to 800 K." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 19 (3): 293–97.
- Cordfunke, E.H.P. 1986. "Thermodynamic Properties of CsI. II. Vapour Pressures and Thermochemical Properties of CsI(g) and CsI₂(g)." *Thermochimica Acta* 108 (0): 45–55.
- Cordfunke, E.H.P., R.J.M. Konings, and Saskia R.M. Meyssen. 1992. "Vapour Pressures of Some Caesium Compounds II. Cs₂MoO₄ and Cs₂RuO₄." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 24 (7): 725–28.
- Cordfunke, E.H.P., and G. Prins. 1985. "The Thermochemical Properties of Caesium Iodide. I. Thermodynamic Functions of Solid CsI." *Thermochimica Acta* 90 (0): 169–76.
- Cubicciotti, D. 1964. "Discussion Comments." In , 553. Butterworth, INC, Washington DC.
- De Boer, R., and E.H.P. Cordfunke. 1995. "On the Caesium-Rich Part of the Cs₂Te Phase Diagram." *Journal of Alloys and Compounds* 228 (1): 75–78.
- . 1997. "Thermodynamic Properties of Cs₅Te₃." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 29 (5): 603–8.
- Denielou, Lucien, Jean-Pierre Petitet, and Cristophe Tequi. 1975. "High-Temperature Calorimetric Measurements: Silver Sulphate and Alkali Chromates, Molybdates, and Tungstates." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 7 (9): 901–2.
- Dinsdale, A.T. 1991. "SGTE Data for Pure Elements." *Calphad* 15 (4): 317–425.
- Dumas, Jean-Christophe. 1995. "Etude Des Conditions de Formation Du Joint Oxyde-Gaine Dans Les Combustibles Des Reacteurs a Neutrons Rapides."
- Dworkin, A. S., and M. A. Bredig. 1960. "THE HEAT OF FUSION OF THE ALKALI METAL HALIDES." *J. Phys. Chem.* 64 (2): 269–72.
- Eda, Kazuo, Takeshi Miyazaki, Fumikazu Hatayama, Masahito Nakagawa, and Noriyuki Sotani. 1998. "Cesium–Sodium Ion Exchange on Hydrated Molybdenum Bronze and Formation of New Cesium Molybdenum Bronze by a Low-Temperature Synthesis Route." *Journal of Solid State Chemistry* 137 (1): 12–18.
- Enjalbert, R., F. Guinneton, and J. Galy. 1999. "Cs 2 Mo 3 O 10." *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 55 (3): 273–76.
- Foote. 1903. *Am. Chem. J* 29: 203.
- Foote, and Chalker. 1908. *Am. Chem. J.* 39: 561.
- Fredrickson, D.R., and M.G. Chasanov. 1974. *Anal. Calorimetry* 3: 723.
- Garcia, P., J.P. Piron, and D. Baron. 1993. *Physico-Chimique Du Combustible REP: Adaptation Du Logiciel SAGE Pour Calculer Les Équilibres Thermochimiques Dans Le Combustible*, Note EDF HT.B2/93.03A
- Garcia,P., J.P. Piron and D. Baron, 1994, *A model for the oxygen potential of oxide fuels at high burnup, in: Water reactor fuel element modelling at high burnup and its Experimental Support* (IAEA), Windermere (UK), 19–23

- Gatehouse, B. M., and B. K. Miskin. 1975. "The Crystal Structures of Caesium Pentamolybdate, $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$, and Caesium Heptamolybdate, $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$." *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 31 (5): 1293–99.
- Getzschmann, J., P. Böttcher, and W. Kaluza. 1996. "Darstellung Und Kristallstrukturen von $\text{B-Rb}_2\text{Te}_2$ Und Cs_2Te_2 Sowie Die Verfeinerung Der Strukturen von Ca_2P_2 Und Sr_2As_2 ." *Zeitschrift Für Kristallographie* 211 (2): 90–95.
- Ginnings, D.C., and R.J. Corruccini. 1947. *J. Research, Natl. Bur. standards*, 38: 583.
- Glushko, V.P., L.V. Gurvich, G.A. Bergman, I.V. Veits, V.A. Medvedev, G.A. Khachakuruzov, and V.S. Yungman, "Thermodynamics of Individual Substances", Part 2, Vol. IV, Nauka, Moscow, 1982, pp. 492-495
- Gonschorek, W., and T. Hahn. "Crystal Structure of Caesium Molybdate, Cs_2MoO_4 ." *Z. Kristallogr.*, sec. 138.
- Graham, R.L., and L.G. Hepler. 1956. *J. Amer. Chem. Soc.* 78: 4846.
- Guérin, Yannick. 2011. *Fuel Performance of Fast Spectrum Oxide Fuel*, International School in nuclear engineering
- Havinga, E.E., K.H. Boswijk, and E.H. Wiebenga. 1954. "The Crystal Structure of $\text{Cs}_2\text{I}_8(\text{CsI}_4)$." *Acta Cryst.* 7 (6-7): 487–90.
- HERTZ, Jean. 1999. "Diagrammes D'équilibre. Alliages Binaires." *Techniques de L'ingénieur. Matériaux Métalliques* MB2 (M70). Techniques de l'ingénieur: M70.1–M70.34.
- Hobbs, J. W., and R. J. Pulham. 1994. "Simple Preparation of the Caesium Telluride Cs_2Te_2 ." *Journal of Chemical Research. Synopses*, no. 4 (June): 156.
- Hoekstra, H.R. 1973. "The $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ System." *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, sec. 9.
- Hultgren, R., P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser and K. Kelley 1973. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals.
- IAEA Annual Report, Nuclear Technology Review 2013, GC(57)/INF/2:9
- Jaeger, F. M. 1917. "Über Die Temperaturabhängigkeit Der Molekularen Freien Oberflächenenergie von Flüssigkeiten Im Temperaturbereich von – 80 Bis + 1650° C." *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* 101 (1): 1–214.
- Johnson, Irving. 1975. "Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Cesium and Sodium Molybdates." *The Journal of Physical Chemistry* 79 (7): 722–26.
- Johnson, Irving, and Carl E. Johnson. 1988. "Mass Spectrometry Studies of Fission Product Behavior: I. Fission Products Released from Irradiated LWR Fuel." *Journal of Nuclear Materials* 154 (1): 67–73.
- Karahan, Aydin, and Jacopo Buongiorno. 2010. "Modeling of Thermo-Mechanical and Irradiation Behavior of Mixed Oxide Fuel for Sodium Fast Reactors." *Journal of Nuclear Materials* 396 (2–3): 272–82.
- Kaylor, C.E., G.E. Walden, and Donald F. Smith. 1959. "High Temperature Heat Content and Entropies of Cesium Chloride and Cesium Iodide." *J. Am. Chem. Soc.* 64 (August): 276.
- Kleykamp, H. 1985. "The Chemical State of the Fission Products in Oxide Fuels." *Journal of Nuclear Materials* 131 (2–3): 221–46.
- . 1993. "The Solubility of Selected Fission Products in UO_2 and $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$." *Journal of Nuclear Materials* 206 (1): 82–86.
- Koehler, M.F., L.B. Pankratz, and R. Barany. 1962. U.S. Bur. Mines Rept. Invest 5973.
- Kohli, Rajiv. 1983. "Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Alkali Metal Compounds. II. Estimation of the Thermodynamic Properties of Cesium and Rubidium Zirconates." *Thermochimica Acta* 65 (2–3): 285–93.
- . 1994. "Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Alkali Metal Compounds. Part 7. Cesium and Rubidium Dimolybdates." *Thermochimica Acta* 237 (2): 241–45.

- Kohli, Rajiv, and Wolfgang Lacom. 1982. "Heat Capacity and Thermodynamic Properties of the Alkali Metal Compounds in the Temperature Range 300–800 K. I. Cesium and Rubidium Molybdates." *Thermochimica Acta* 57 (2): 155–60.
- Konings, R.J.M., and E.H.P. Cordfunke. 1988. "The Thermochemical Properties of Cesium Molybdate, Cs_2MoO_4 , from 298.15 to 1500 K." *Thermochimica Acta* 124 (February): 157–62.
- Kools, F. X. N. M., A. S. Koster, and G. D. Rieck. 1970. "The Structures of Potassium, Rubidium and Caesium Molybdate and Tungstate." *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 26 (12): 1974–77.
- Kretschmann, U., and P. Böttcher. 1982. "Darstellung Und Kristallstruktur von Dicaesiumpentatellurid, Cs_2Te_5 ." *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* 491 (1): 39–46.
- Kubaschewski, O., C. B. Alcock, and P. J. Spencer. 1993. *Materials Thermochemistry*. Oxford: Pergamon Press.
- Lainet, M., V. Bouineau, T. Helfer, M. Pelletier. 2013. *Recent modelling improvements in fuel performance code GERMINAL for SFR oxide fuel pins*, IAEA-CN-199/241.
- Lawrence, G.T. 1978. "A Review of the Diffusion Coefficient of Fission-Product Rare Gases in Uranium Dioxide." *Journal of Nuclear Materials* 71 (2): 195–218.
- Lindemer, Terrence B., and Theodore M. Besmann. 1985. "Chemical Thermodynamic Representation of." *Journal of Nuclear Materials* 130 (February): 473–88.
- Lindemer, Terrence B., Theodore M. Besmann, and Carl E. Johnson. 1981b. "Thermodynamic Review and Calculations—alkali-Metal Oxide Systems with Nuclear Fuels, Fission Products, and Structural Materials." *Journal of Nuclear Materials* 100 (1–3): 178–226.
- Lukas, Hans Leo, Suzana G Fries, and Bo Sundman. 2007. *Computational Thermodynamics the Calphad Method*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Marchand, Benoit. 2012. "Effets de La Température et de L'irradiation Sur La Mobilité Du Xénon Dans UO₂: Étude Profilométrique et Microstructurale."
- Marrot, J., and J. M. Savariault. 1995. "Two Original Infinite Chains in the New Caesium Tetramolybdate Compound $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$." *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 51 (11): 2201–5.
- Marshall, B. J., and J. R. Kunkel. 1969. "Heat Capacity and Elastic Constants of CsI at Low Temperatures." *Journal of Applied Physics* 40 (13): 5191–92.
- Martano, Bruna. 2014. *Modelling the Fission Product Behaviour in the Irradiated Fuel for the Sodium Cooled Fast Reactor*.
- Massalski, T. B. 1990. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Edited by T. B. Massalski and H. Okamoto. 2nd (3 vol. Asm Intl.
- Matzke, H J. 1986. "Diffusion in Ceramic Systems." *Advance in Ceramics* 17: 1–54.
- Melis, J.-C., J.-P. Piron, and L. Roche. 1993. "Fuel Modeling at High Burn-up: Recent Development of the GERMINAL Code." *Journal of Nuclear Materials* 204 (September): 188–93.
- Melis, J.C., L. Roche, J.P. Piron, and J. Truffert. 1992. "GERMINAL — A Computer Code for Predicting Fuel Pin Behaviour." *Journal of Nuclear Materials* 188 (June): 303–7.
- Minato, Kazuo, Masahide Takano, Kousaku Fukuda, Seichi Sato, and Hiroshi Ohashi. 1997. "Thermal Expansion and Thermal Conductivity of Cesium Molybdate." *Journal of Alloys and Compounds* 255 (1–2): 18–23.
- Montgomery, Robert L., Robert A. Melaugh, Ching-Ching Lau, George H. Meier, Robert T. Grow, and Frederick D. Rossini. 1978. "Enthalpies of Solution of Some Salts in Water." *J. Chem. Eng. Data* 23 (3): 245–49.
- Mumme, W.G., and J.A. Watts. 1970. "The Crystal Structure of the Molybdenum Bronze Cs_xMoO_3 ($x \approx 0.25$)." *Journal of Solid State Chemistry* 2 (1): 16–23.

- Murgulescu, L.G., and L. Topor. 1967. "No Title." *Rev. Roum. Chim* 12: 1077.
- Nabot, J-Ph, Ph. Martin, M. Pelletier, S. Pillon, and N. Chauvin. 2003. "Technologies Du Combustible et Du Cycle Associé Pour Les Différents Concepts Génération IV." In RGN N°4.
- Naumov, G.B, B.N Ryzhenko, and I.L Khodarkovsky. "L.Handbook of Thermodynamic Data". U.S Dep. Commerce. National Technical Information Service report PB-226772.
- Nawada, HP, and OM Sreedharan. 1998. "Thermodynamic Analysis of the Cs-Te System around the Cs₂Te Phase." *Journal of Nuclear Materials* 257 (June 1997): 256–62.
- Nuttall, R.L, K.L Churney, and M.V Kilday. 1971. Nat.Bur.Stand.(US) Rep.10481.
- O'Hare, P.A.G, and H.R Hoekstra. 1974. "Thermochemistry of Uranium Compounds III. Standard Enthalpy of Formation of Cesium Uranate (Cs₂UO₄)."
The Journal of Chemical Thermodynamics 6 (3): 251–58.
- O'Hare, P.A.G., H.E. Flotow, and H.R. Hoekstra. 1981. "Cesium Diuranate (Cs₂U₂O₇): Heat Capacity (5 to 350 K) and Thermodynamic Functions to 350 K. A Re-Evaluation of the Standard Enthalpy of Formation and the Thermodynamics of (cesium + Uranium + Oxygen)."
The Journal of Chemical Thermodynamics 13 (11): 1075–80.
- O'Hare, P.A.G., and H.R. Hoekstra. 1973. "Thermochemistry of Molybdates I. Standard Enthalpy of Formation of Cesium Molybdate (Cs₂MoO₄)."
The Journal of Chemical Thermodynamics 5 (6): 851–56.
- . 1975. "Thermochemistry of Molybdates V. Standard Enthalpy of Formation of Cesium Dimolybdate (Cs₂Mo₂O₇)."
The Journal of Chemical Thermodynamics 7 (3): 279–84.
- Okamoto, H. 1996. "Cs-Te (cesium-Tellurium)."
Journal of Phase Equilibria 17 (6): 550–51.
- Okamoto, H, and T.B Massalski. 1991. "Thermodynamically Improbable Phase Diagrams." *Journal of Phase Equilibria* 12 (2): 148–68.
- Osborne, Darrell W, Howard E Flotow, and Henry R Hoekstra. 1974. "Cesium Molybdate, Cs₂MoO₄: Heat Capacity and Thermodynamic Properties from 5 to 350 K." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 6 (2): 179–83.
- Ozawa, T, and T Abe. 2006. "Development and Verifications of Fast Reactor Fuel Design Code CEPTAR." *Nucl.Technol.*, October, sec. 156.
- Parker, VB. 1965. *Thermal Properties of Aqueous Univalent Electrolytes*. For sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off.
- Pelletier, M. and L. Roche. 2000. Programme de calcul GERMINAL 1.4 - Dossier de qualification: Synthèse de 30 ans d'études sur le combustible RNR, Note technique SESC/LSC 00-25
- Pelletier, Michel. 2007. Quel Combustible Pour Les RNR-Na? *CLEFS CEA*, no. 55: 32.
- . 2008. Comportement En Réacteur de L'aiguille Combustible Oxyde Mixte Des RNR.
- Planck, P. et al. . 2004. *A unified environment for multi-dimensional fuel performance modelling*", *Proc. of the International Meeting on LWR Fuel Performance*, Orlando, USA.
- Piron, J.P. 1994. Modèle Thermodynamique de La Solution UO₂-Terre Rare Trivalent Dans Le Domaine Surstoéchiométrique, Note technique SDC/LEMC
- Piron, J.-P. 1992. Modèle de Relachement Des Gaz de Fission en regime permanent dans Les RNR, *Note technique SDC/LMC 92-2006*.
- . 1994. Notice D'utilisation de SAGE, Note technique SDC/LEMC 94-2012.
- Portman, R., M.J. Quinn, N.H. Sagert, P.P.S. Saluja, and D.J. Wren. 1989. "A Knudsen Cell-Mass Spectrometer Study of the Vaporization of Cesium Telluride and Cesium Tellurite." *Thermochimica Acta* 144 (1): 21–31.

- Prins, G., and E.H.P. EHP H P Cordfunke. 1984. "Compounds in the System Cs-Te at Room Temperature." *Journal of the Less Common Metals* 104 (1): L1–L3.
- Reid, A.F., and J.A. Watts. 1970. "Single Crystal Syntheses by the Electrolyses of Molten Titanates, Molybdates and Vanadates." *Journal of Solid State Chemistry* 1 (3–4): 310–18.
- Richards, M. W, 1990, Chemical Reactions of Cesium, Tellurium and Oxygen with Transition Metal alloys, University of Nottingham.
- Roche, L., and M. Pelletier. 1999. "Modelling of the Thermomechanical and Physical Processes in FR Fuel Pins Using the GERMINAL Code." *IAEA-SM-358/25* 358 (25).
- Rodriguez, Gilles. 2004. "Le Caloporteur Sodium." *Le Caloporteur Sodium, Technique Ingénieur*.
- Rosztoczy, Ferenc E., and Daniel Cubicciotti. 1965. "The Potassium-Iodine, Rubidium-Iodine, and Cesium-Iodine Phase Diagrams1." *J. Phys. Chem.* 69 (5): 1687–92.
- Ruff, Otto, and Susanne Mugdan. 1921. "Arbeiten Aus Dem Gebiet Hoher Temperaturen XIII. Die Messung von Dampfdrucken Bei Hohen Temperaturen Und Die Dampfdrucke Der Alkalihalogenide." *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* 117 (1): 147–71.
- Salmon, P., and P. Caillet. 1969. "Anhydrous Caesium or Rubidium Polymolybdates and Polytungstates." *Bull.Soc.Chim*, sec. 5.
- Sangster, J, and AD Pelton. 1993. "The Cs-Te (cesium-Tellurium) System." *Journal of Phase Equilibria* 14 (2): 246–49.
- Schewe-Miller, I., and P. Böttcher. 1991a. "Synthesis and Crystal Structures of K₅Se₃, Cs₅Te₃ and Cs₂Te." *Zeitschrift Für Kristallographie* 196: 137–51.
- Schmutz, O, and Dumont. 1951. *Z.Anorg.Allg.Chem* 265: 139.
- Schneemeyer, L.F., S.E. Spengler, F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak, and C.E. Rice. 1984. "Electrochemical Crystal Growth in the Cesium Molybdate-Molybdenum Trioxide System." *Journal of Solid State Chemistry* 55 (2): 158–64.
- Selleby, M., and M. Hillert. 1999. "The Sharpness of Melting Maxima." *Journal of Phase Equilibria* 20 (3): 288–94.
- Sheldrick, William S., and Michael Wachhold. 1995. "Isolierte Kronenförmige Te₈-Ringe in Cs₃Te₂₂." *Angewandte Chemie* 107 (4): 490–92.
- . 1996. "Synthesis and Structure of Cs₂Te₁₃ and Cs₄Te₂₈, Tellurium-Rich Tellurides on the Methanolothermal Route to Cs₃Te₂₂." *Chemical Communications*, no. 5 (January): 607–8.
- Sorai, Michio, Hiroshi Suga, and Syûzô; Seki. 1968. "Thermal Properties of Alkali Halide Crystals with the CsCl-Type Structure. I. Construction of a Calorimeter for the Temperature Region 1–20K and Heat Capacities of Caesium Bromide and Caesium Iodide between 1.5 and 300K." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 41 (2): 312–21.
- Spitsyn, V. I., and I.M Kuleshov. 1951. "Thermal Analysis of the Systems K₂MoO₄-MoO₃, Rb₂MoO₄-MoO₃." *Thermal Analysis of the Systems K₂MoO₄-MoO₃, Rb₂MoO₄-MoO₃*, *J. Gen. Chem. USSR*, sec. 21(8).
- Takahashi, Yoshio Yoichi, and Yuji Kohsaka. 1985. "Heat Capacity and Enthalpy of Cesium Iodide from 300 to 830 K." *Journal of Nuclear Materials* 130 (0): 109–14.
- Tangri, R.P., V. Venugopal, D.K. Bose, and M. Sundaresan. 1989. "Thermodynamics of Vaporisation of Cesium Molybdate." *Journal of Nuclear Materials* 167 (September): 127–30.
- Taylor, A.R., T.E Gardner, and D.F Smith. 1963. *U.S. Bur. Mines BM-RI 6157*.
- "TBase v7.0 (1998), NRG Petten'.
- Thourey, J., and G. Perachon. 1980. "Enthalpies de Dissolution Des Halogénures de Rubidium et Cesium Dans Les Solutions Aqueuses D'acides Halogènes Correspondants." *Thermochemica Acta* 39 (3): 243–52.

- Tourasse, M., M. Boidron, and B. Pasquet. 1992. "Fission Product Behaviour in Phenix Fuel Pins at High Burnup." *Journal of Nuclear Materials* 188 (June): 49–57.
- Tsai, P.P., J.A. Potenza, and M. Greenblatt. 1987. "Crystal Structure of the Red Cesium Molybdenum Bronze, $\text{Cs}_0.33\text{MoO}_3$." *Journal of Solid State Chemistry* 69 (2): 329–35.
- Tsvetkov, V.G, and I.B Rabinovitch. 1969. *Zh. Fiv. Khim* 43: 1213.
- Turnbull, J.A., C.A. Friskney, J.R. Findlay, F.A. Johnson, and A.J. Walter. 1982. "The Diffusion Coefficients of Gaseous and Volatile Species during the Irradiation of Uranium Dioxide." *Journal of Nuclear Materials* 107 (2–3): 168–84.
- Venugopal, V, Renu Agarwal, K.N Roy, R Prasad, and D.D Sood. 1987. "Enthalpy-Increment Measurements for CsI(s) and $\text{Cs}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$ by High-Temperature Calvet Calorimetry." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 19 (10): 1105–10.
- Venugopal, V., N.K. Shukla, V. Sundaresh, K.N. Roy, R. Prasad, and D.D. Sood. 1986. "Thermochemistry of Caesium Iodide and Caesium Chromate." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 18 (8): 735–38.
- R.Viswanathan and K.Hilpert, "Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Cesium Iodide and Thermochemistry of $(\text{CsI})_2\text{(g)}$ and $(\text{CsI})_3\text{(g)}$," *J. Phys. Chem.*, Vol.88, 1984, pp. 125-131.
- Vogel, Arthur Israel. 1961. *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis: Including Elementary Instrumental Analysis*. Longmans.
- Vorob'ev, A.F, N.A Ibragim, and S.M Skuratov. 1966. *Russ. J. Inorg. Chem.* 11: 13.
- Wartenberg, H.von, and H. Schultz. 1921. *Z.Elektrochem.* 27: 568.
- Weck, G., H. Kessler, and A. Hatterer. 1977. "New Compounds in the System $\text{M}_2\text{O}-\text{M}_2\text{MeO}_4$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{Me}=\text{Mo}, \text{W}$)." *J.Inorg.Nucl.Chem*, sec. 39.
- Wells, H. L., H. L. Wheeler, and S. L. Penfield. 1892. "Über Trihalogenverbindungen Des Rubidiums Und Kaliums. Nebst Ihrer Krystallographie." *Zeitschrift Für Anorganische Chemie* 1 (1): 442–55.
- Wells, and Penfield. 1892. *Am. J. Sci.* 131 (43): 29.
- Wren, D.J., F. Garisto, N.H. Sagert, and F.C Iglesias. 1987. "High Temperature Reactor Safety Research in Canada, High Temperature Science." *High Temperature Reactor Safety Research in Canada, High Temperature Science*, sec. VOL 24.
- Yamawaki, Michio, Takashi Oka, Masaru Yasumoto, and Hiroshi Sakurai. 1993. "Thermodynamics of Vaporization of Cesium Molybdate by Means of Mass Spectrometry." *Journal of Nuclear Materials* 201 (May): 257–60.
- Yokokawa, Harumi, and O. J. Kleppa. 1982. "Thermodynamics of Liquid Cesium–cesium Halide Mixtures at High Temperatures." *The Journal of Chemical Physics* 76 (11): 5574–88.

ANNEXE 1

Données choisies pour l'optimisation du Chapitre 3.

Les valeurs sélectionnées des invariants et transitions sur le système Cs-Te, Cs-I et Cs-Mo-O sont détaillées dans le Tableau 7, le Tableau 8 et le Tableau 9.

Réaction	At% Te	T (K)	Type de réaction	Référence
$Cs_2Te \leftrightarrow \beta_{-}Cs_2Te$	33,2	895 ± 2	Transition structurale	(de Boer and Cordfunke 1995)
$\beta_{-}Cs_2Te \leftrightarrow L$	33,2	1093	Fusion congruente	(Chuntonov et al. 1982)
$Cs_5Te_3 \leftrightarrow \beta_{-}Cs_2Te + L$	33,2-37	934 ± 5	Péritectique	(de Boer and Cordfunke 1995)
$\alpha-CsTe \leftrightarrow \beta-CsTe$	49	673 ± 5	Transition structurale	(de Boer and Cordfunke 1995)
$\beta-CsTe \leftrightarrow Cs_5Te_3 + L$	37-49	723 ± 4	Péritectique	(de Boer and Cordfunke 1995)
$\alpha-CsTe + Cs_2Te_3 \leftrightarrow L$	55	618 ± 5	Eutectique	(de Boer and Cordfunke 1995)
$Cs_2Te_3 \leftrightarrow L$	60	668	Fusion congruente	(Chuntonov et al. 1982)
$Cs_2Te_5 \leftrightarrow L + Cs_2Te_3$	60-71	508	Péritectique	(Chuntonov et al. 1982)
$CsTe_4 \leftrightarrow Cs_2Te_5 + L$	71-80	488	Péritectique	(Chuntonov et al. 1982)
$CsTe_4 \leftrightarrow Te + L$	80-100	536 ± 3	Péritectique	(Chuntonov et al. 1982)

Tableau 7 : Réactions invariantes et transitions structurales du système Cs-Te ((de Boer and Cordfunke 1995),(Chuntonov et al. 1982))

Réaction	At% I	T°(K)	Type de réaction	Référence
$CsI \leftrightarrow L$	50	$901 \pm 2K$	Fusion congruente	(Rosztoczy and Cubicciotti 1965)
$CsI_3 \leftrightarrow CsI + L$	75	$488 \pm 1K$	Péritectique	(Rosztoczy and Cubicciotti 1965)
$CsI_4 \leftrightarrow CsI_3 + L$	80	$414 \pm 1K$	Péritectique	(Rosztoczy and Cubicciotti 1965)
$CsI_4 + I_2 \leftrightarrow L$	92	$343 \pm 1K$	Eutectique	(Rosztoczy and Cubicciotti 1965)
$CsI + L \leftrightarrow CsI + G$	60-75	$576 \pm 2K$	Ebullition	(Rosztoczy and Cubicciotti 1965)

Tableau 8 : Invariants et températures de transition du système Cs-I

Réaction	at% MoO₃	T(K)	Type de réaction	Réf
$\alpha\text{-Cs}_2\text{MoO}_4 \leftrightarrow \beta\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$	50-62,6	841K	Transition structurale	(Hoekstra 1973)
$\beta\text{-Cs}_2\text{MoO}_4 \leftrightarrow L$	50	1213K	Fusion congruente	(Hoekstra 1973)
$\alpha\text{-Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \leftrightarrow L$	64,5	731K	Eutectique	(Hoekstra 1973)(Spitsyn and Kuleshov 1951)
$\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \leftrightarrow L$	66,7	736K	Eutectique	(Hoekstra 1973)
$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \leftrightarrow L$	75	820K	Fusion congruente	(Hoekstra 1973)
$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16} \leftrightarrow L$	79	798K	Eutectique	(Hoekstra 1973)
$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16} \leftrightarrow \text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} +$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$	66,7-83,4	776K	Invariant	(Hoekstra 1973)
$\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16} + \text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22} \leftrightarrow L$	83,4-85,9	821K	Péritectique	(Hoekstra 1973)
$\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22} + \text{MoO}_3 \leftrightarrow L$	85,9-100	846K	Péritectique	(Hoekstra 1973)
$\text{MoO}_3 \leftrightarrow L$	100	1068	Fusion congruente	(Hoekstra 1973)(Spitsyn and Kuleshov 1951)

Tableau 9 : Données sur les invariants et transitions du système Cs-Mo-O

ANNEXE 2

Données choisies pour l'optimisation du Chapitre 3.

Les Tableau 10, Tableau 11 et Tableau 12 présentent les données thermodynamiques choisies pour l'optimisation pour des systèmes Cs-Te, Cs-I et Cs-Mo-O.

Composé	Grandeur thermodynamique	Données	Méthode	Références
Cs ₂ Te	Enthalpie de formation	$\Delta_f H^\circ = -361400 \pm 3200$ (J/mol)[22] (valeur corrigée -362.9±2.9 kJ/mol [23])	Calorimétrie de dissolution à 298.15K	(Cordfunke and Ouweltjes 1987; de Boer and Cordfunke 1997)
	Entropie à 298.15K	$S^\circ = 185.1$ (J/K.mol)(dérivée à partir des mesures de capacité calorifique)	Calorimétrie adiabatique [5-340K]	(Cordfunke et al. 1987)
	Incrément enthalpique	$H(T) - H(298.15) = 71.0132 \cdot T + 12.0523 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 22244$ (J/mol)	Calorimétrie de chute [468-800K]	(Cordfunke et al. 1987)
	Enthalpie de transition α/β de Cs ₂ Te	1950 ± 230 (J/mol)	DSC	(de Boer and Cordfunke 1995)
	Enthalpie de fusion de β -Cs ₂ Te	7100 ± 1000 (J/mol)	DSC	(de Boer and Cordfunke 1995)
Données dans le	Capacité calorifique pour T> 298.15K	$c_p = 71.01393 + 0.02410357 \cdot T$ (J/K.mol)	-	(Dinsdale 1991)

logiciel FACTSAG E	Énergie de Gibbs	$G_{Cs_2Te}^o - 2H_{Cs}^{SER} - H_{Te}^{SER} = -384344.127645 + 297.709143 \cdot T - 71.01393$ $- 1.2051785 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 \text{ (J / mol)}$	-	(Dinsdale 1991)
Cs ₅ Te ₃	Enthalpie de formation	$\Delta_f H^\circ = -942200 \pm 8300 \text{ (J/mol)}$	Calorimé- trie de dissolu- tion à 298.15K	(de Boer and Cordfunke 1997)
	Entropie à 298.15K	$S^\circ = 480 \pm 5 \text{ (J/K.mol)}$ (estimé à partir de l'entropie de Cs ₂ Te à 298.15K)	Estimée	(de Boer and Cordfunke 1997)
	Incrément en- thalpique	$H(T) - H(298.15) = 206.829 \cdot T + 21.9365 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$ $+ 20.8102 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 70596 \text{ (J/mol)}$	Calori- métrie de chute [474- 856K]	(TBase v7.0 1998)
Données de TBASE	Capacité calori- fique pour T> 298.15K	$c_p = 206.83 + 4.3874 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2.08 \cdot 10^6 / T^2 \text{ (J/K.mol)}$	-	(TBase v7.0 1998)
	Énergie de Gibbs	$G_{Cs_5Te_3}^o - 5H_{Cs}^{SER} - 3H_{Te}^{SER} = -1014790 + 930.044 \cdot T - 206.829 \cdot T \cdot \ln T$ $- 0.021937 \cdot T^2 + 1040000 \cdot T^{-1} \text{ (J / mol)}$	-	(TBase v7.0 1998)

Tableau 10 : Données thermodynamiques sur les composés Cs₂Te et Cs₅Te₃ dans la littérature

Grandeur thermodynamique	Données	Méthode	Réf
Enthalpie de formation à 298,15K	$\Delta_f H^\circ_m = -348270 \pm 850 \text{ (J/mol)}$	Calorimétrie de dissolution à 298.15K	(Cordfunke and Prins 1985)
Entropie à 298,15K	$S^\circ = 123 \text{ (J / K.mol)}$ (calculé à partir des mesures de Cp de 1,5K à 300K)	Calorimétrie adiabatique	(Cordfunke and Prins 1985)
Cp de 300K à 520K	$C_p \text{ (J / K.mol)} = 47,73 + 1,646 \cdot 10^{-2} T + 1,670 \cdot 10^3 / T^2 + 3,950 \cdot 10^8 / T^2 \cdot \exp(-4274 T) \text{ (J/mol.K)}$	DSC	(Takahashi and Kohsaka 1985)
Incrément enthalpique de 396 K à 851K	$[H^\circ(T) - H(298,15) \text{ (J / mol)}] = 49,4299T + 6,00565 \cdot 10^{-3} T^2 - 15271,2 \text{ [< 540 K]}$ $[H^\circ(T) - H(298,15) \text{ (J / mol)}] = 44,0049T + 12,3085 \cdot 10^{-3} T^2 - 14214,2 \text{ [> 540 K]}$	Calorimétrie de chute	(Cordfunke and Prins 1985)
Incrément enthalpique de 907,7K à 1172,2K	$H_T - H_{273,15} \text{ (J / mol)} = -43,53 - 17,96T + 4,29 \cdot 10^{-2} T^2$	Calorimétrie de Bunsen de glace	(Kaylor, Walden, and Smith 1959)
Enthalpie de fusion	$24000 \pm 200 \text{ J/mol}$	DSC	(Cordfunke and Prins 1985)

Tableau 11 : Données thermodynamiques sur le composé CsI dans la littérature

Composé	Grandeur thermodynamique	Données	Méthode	Réf.
Cs ₂ MoO ₄	Enthalpie de formation à 298,15K	$\Delta_f H^\circ_m = -1514,61 \pm 0,46 \text{ (J/mol)}$	Calorimétrie de dissolution	(O'Hare and Hoekstra 1973)
	Entropie à 298,15K	$S^\circ = 248,35 \pm 0,25 \text{ (J / K.mol)}$ (calculé à partir des mesures de Cp de 5 à 350K)	Calorimétrie adiabatique	(Osborne, Flotow, and Hoekstra 1974)
	Capacité calorifique de 350K à 800K	$c_{p,m} = 154,50 + 5,8562 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,9832 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \text{ (J/K.mol)}$	DSC	(Kohli and Lacom 1982)
	Incrément enthalpique	$H(T) - H(298,15) = 116,404(T / K) + 54,1106 \cdot 10^{-3} (T / K)^2 - 39515,9$	Calorimétrie de chute	(Konings and Cordfunke 1988)

	de 415K à 700K	(J/mol)		
	Capacité calorifique pour $T > 1232K$	$c_{p,m} = 210,04 \pm 3,76 \text{ (J/K.mol)}$	Calculé	(Denielou, Petit, and Tequi 1975)
	Incrément enthalpique de 1232K à 1500K	$H(T) - H(298,15) = 210,154(T / K) - 38787,5 \text{ (J/mol)}$	Combiné les mesures par calorimétrie à glace de (Denielou, Petit, and Tequi 1975) avec le calcul	(Konings and Cordfunke 1988)
	Enthalpie d' α/β transition	$4600 \pm 100 \text{ J/mol}$	DSC	(Konings and Cordfunke 1988)
	Enthalpie de fusion	$31800 \pm 800 \text{ J/mol}$		(Denielou, Petit, and Tequi 1975)
$Cs_2Mo_2O_7$	Enthalpie de formation à 298,15K	$\Delta_f H^\circ_m = -2402400 \text{ (J/mol)}$	Calorimétrie de dissolution	
	Entropie à 298,15K	$S^\circ = 339,74 \text{ (J / K.mol)}$	Estimée	
	Capacité calorifique pour T de 310-700K	$c_{p,m} = 266,321 + 7,173.10^{-2}.T - 5,65075.10^6 / T^2 \text{ (J/K.mol)}$	DSC	(Kohli 1994)
	$H(T)$ - $H(298.15K)$	$H(T) - H(298,15) = 206,829(T / K) + 21,9365.10^{-3}(T / K)^2 + 20,8102.10^5(T / K)^{-1} - 70596$	Calculé	

Tableau 12 : Données thermodynamiques sur les composés Cs_2MoO_4 et $Cs_2Mo_2O_7$ dans la littérature

ANNEXE 3

Résultats de l'optimisation sur le système Cs-Te, Cs-I et Cs-Mo-O (Chapitre 3)

Phase		Énergie de Gibbs	Références
Cs ₂ Te		$G_{Cs_2Te}^o - 2H_{Cs}^{SER} - H_{Te}^{SER} = -375624 + 306615 \cdot T - 73.043 \cdot T \cdot \ln T$ $- 9.1 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 7.3 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 17688 T^{-1}$	Ce travail
	β -Cs ₂ Te	$G_{\beta-Cs_2Te}^o = G_{Cs_2Te}^o + 1950 - 2.17877 \cdot T$	
Cs ₅ Te ₃		$G_{Cs_5Te_3}^o - 5H_{Cs}^{SER} - 3H_{Te}^{SER} = -967566 + 892108 \cdot T - 206829 T \cdot \ln T$ $- 0.021937 T^2 + 1040000 T^{-1}$	Ce travail
CsTe		$G_{CsTe}^o = +G_{Cs}^{bcc} + 0.96G_{Te}^{hex} - 188138 + 3.258 \cdot T$	Ce travail
	β -CsTe	$G_{\beta-CsTe}^o = G_{CsTe}^o - 1300 + 1.93 \cdot T$	
Cs ₂ Te ₃		$G_{Cs_2Te_3}^o = 2G_{Cs}^{bcc} + 3G_{Te}^{hex} - 408533 + 10.864 \cdot T$	Ce travail
Cs ₂ Te ₅		$G_{Cs_2Te_5}^o = 2G_{Cs}^{bcc} + 5G_{Te}^{hex} - 409659 - 4.83 \cdot T$	Ce travail
CsTe ₄		$G_{CsTe_4}^o = G_{Cs}^{bcc} + 4G_{Te}^{hex} - 201759 - 17.786 \cdot T$	Ce travail
Liquid		$(Cs^+)_p(Te, VA^-, Cs_2Te)_l$ ${}^oG_{Cs}^{LIQ} - H_{Cs}^{SER} = GLIQCS$ ${}^oG_{Te}^{LIQ} - H_{Te}^{SER} = GLIQTE$ $G_{Cs_2Te}^{LIQ} = G_{\beta-Cs_2Te}^o + 23430 - 21.888 \cdot T$ ${}^oL_{Cs_2Te, Te} = -62848 - 41.615 \cdot T$ ${}^1L_{Cs_2Te, Te} = 50917$ ${}^2L_{Cs_2Te, Te} = -11938$	Ce travail
Gas	CsTe	${}^oG_{CsTe}^{GAS} - H_{Cs}^{SER} - H_{Te}^{SER} = 50214.1 + 27.5031 T - 46.534 \cdot T \cdot \ln T$ $- 3.33415 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2.28 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 147835 T^{-1} - 1.72 \cdot 10^{-9} \cdot T^4$ $+ 3.78 \cdot 10^{-13} \cdot T^5 + RT \ln P \quad [298.15 - 900K]$ $= 53805.9 - 3.84238 T - 42.363 \cdot T \cdot \ln T$ $- 4.7583 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1.28 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 307825 \cdot T^{-1} - 2 \cdot 10^{-10} \cdot T^4$ $- 1.32 \cdot 10^{-14} \cdot T^5 + RT \ln P \quad [900 - 2700K]$	SGTE (Dinsdale, 1991)
	Cs ₂ Te ₂	$G_{Cs_2Te_2}^{GAS} - 2H_{Cs}^{SER} - 2H_{Te}^{SER} = -1.42735 \cdot 10^5 + 1.04633 \cdot 10^2 \cdot T - 83.1410 \cdot T \cdot \ln T$ $- 9.10^{-7} \cdot T^2 + 3.5 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 + 3.667 \cdot 10^4 \cdot T^{-1} + RT \ln P \quad [298.15 - 3000K]$	(TBase v7.0 1998)

	Cs_2Te	$G_{\text{Cs}_2\text{Te}}^{\text{GAS}} - 2H_{\text{Cs}}^{\text{SER}} - H_{\text{Te}}^{\text{SER}} = -84295.4 + 33.7086 \cdot T - 58.196 \cdot T \cdot \ln T - 3.2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 4.65 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 + 21465 \cdot T^{-1} - 4.26667 \cdot 10^{-14} \cdot T^4 + 1.67 \cdot 10^{-18} \cdot T^5 + RT \ln P$	(TBase v7.0 1998)
	Cs_2Te_3	$G_{\text{Cs}_2\text{Te}_3}^{\text{GAS}} - 2H_{\text{Cs}}^{\text{SER}} - 3H_{\text{Te}}^{\text{SER}} = -169753 + 202289 \cdot T - 108.066 \cdot T \cdot \ln T - 1.37 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2.02334 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 64435 \cdot T^{-1} - 1.88083 \cdot 10^{-13} \cdot T^4 + 7.44 \cdot 10^{-18} \cdot T^5 + RT \ln P$	(TBase v7.0 1998)
	CsTe_2	$G_{\text{CsTe}_2}^{\text{GAS}} - H_{\text{Cs}}^{\text{SER}} - 2H_{\text{Te}}^{\text{SER}} = -10418548 + 340274 \cdot T - 58.13682 \cdot T \cdot \ln T - 6 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1.543 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 4066583012 \cdot T^{-1} - 2.5384 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 + 1.8386 \cdot 10^{-16} \cdot T^5 + RT \ln P$	Ce travail

Tableau 13 : Fonctions thermodynamiques des phases condensées et de la phase gazeuse du système Cs-Te

Phase	Énergie de Gibbs	Réf.
CsI	$G_{\text{CsI}}^0(T) - H_{\text{Cs}}^{\text{SER}} - H_{1/2\text{I}_2}^{\text{SER}} = \text{CSIB2}$ $\text{CSIB2} = -711460 + 92,19 \cdot T - 50,127 \cdot T \cdot \ln T - 2.7 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2,351 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 1,216 \cdot 10^4 \cdot T^{-1}$	Ce travail
CsI_3	$G_{\text{CsI}_3}^0(T) - H_{\text{Cs}}^{\text{SER}} - 3H_{1/2\text{I}_2}^{\text{SER}} = G_{\text{Cs}}^{\text{bcc}}(T) + 1.5G_{\text{I}_2}^{\text{ortho}}(T) - 697110 - 125,45 \cdot T$	Ce travail
CsI_4	$G_{\text{CsI}_4}^0(T) - H_{\text{Cs}}^{\text{SER}} - 4H_{1/2\text{I}_2}^{\text{SER}} = G_{\text{Cs}}^{\text{bcc}}(T) + 2G_{\text{I}_2}^{\text{ortho}}(T) - 699140 - 127,6 \cdot T$	Ce travail
Liquide	$(\text{Cs})_p(\text{Va}^0, \text{CsI}, \text{I}_2)_Q$ $G_{\text{CsI}}^{\text{LIQ}}(T) = G_{\text{CsI}}^0(T) + 25710 - 28,59 \cdot T$ ${}^0L_{\text{Cs,CsI}}(T) = 23480 - 11 \cdot T$ ${}^1L_{\text{Cs,CsI}}(T) = -4930 + 6,66 \cdot T$ ${}^0L_{\text{CsI},\text{I}_2}(T) = -47000 + 36,57 \cdot T$ ${}^1L_{\text{CsI},\text{I}_2}(T) = -4250 + 13,54 \cdot T$	Ce travail
Gas	${}^0G_{\text{CsI}}^{\text{GAS}}(T) - H_{\text{Cs}}^{\text{SER}} - 0,5H_{\text{I}_2}^{\text{SER}} = G_{\text{CsI}(g)}^{\text{SGTE}} + RT \ln P \quad [298,15 - 6000\text{K}]$ $G_{\text{CsI}(g)}^{\text{SGTE}} = -163820,671 - 20,5512656 \cdot T - 37,99146 \cdot T \cdot \ln T + 5,967225 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 8,97421 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 25948,66 \cdot T^{-1} \quad [298,15 - 3000\text{K}]$ $G_{\text{CsI}(g)}^{\text{SGTE}} = -4035,69028 - 602,014863 \cdot T + 33,6086 \cdot T \cdot \ln T - 0,01404628 \cdot T^2 + 4,24320333 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 66242550 \cdot T^{-1} \quad [3000 - 6000\text{K}]$	SSUB
	$G_{\text{Cs}_2\text{I}_2}^{\text{GAS}}(T) = -478961,301 + 125,912625 \cdot T - 83,14328 \cdot T \cdot \ln T - 3,1923535 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 1,34372717 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 + 20737,12 \cdot T^{-1} + RT \ln P \quad [298,15 - 6000\text{K}]$	SSUB

Tableau 14 : Fonctions thermodynamiques des phases condensées et de la phase gazeuse du système
Cs-I

<i>Phase</i>	<i>Énergie de Gibbs</i>
Cs_2MoO_4 $\beta\text{-}Cs_2MoO_4$	$G_{Cs_2MoO_4}^o(T) - 2H_{Cs}^{SER} - H_{Mo}^{SER} - 2H_{O_2}^{SER} = -1580970 + 441,407 \cdot T - 95,9182 \cdot T \cdot \ln T$ $- 0,941112 \cdot T^2 + 1,1719 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 47736 \cdot T^{-1}$ $G_{\beta\text{-}Cs_2MoO_4}^o(T) = G_{Cs_2MoO_4}^o(T) + 4600 - 5,4 \cdot T$
$Cs_2Mo_2O_7$	$G_{Cs_2Mo_2O_7}^o(T) - 2H_{Cs}^{SER} - 2H_{Mo}^{SER} - 7/2 H_{O_2}^{SER} = -2412772 + 1529,93 \cdot T$ $- 270,24 \cdot T \cdot \ln T - 0,0303207 \cdot T^2 + 1,4679 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 2897490 \cdot T^{-1}$
$Cs_2Mo_3O_{10}$	$G_{Cs_2Mo_3O_{10}}^o(T) - G_{Cs_2Mo_2O_7}^o(T) - G_{MoO_3}^o = -20686,7$
$Cs_2Mo_4O_{13}$	$G_{Cs_2Mo_4O_{13}}^o(T) - G_{Cs_2Mo_2O_7}^o(T) - 2G_{MoO_3}^o = -23772,6 - 1,69 \cdot T$
$Cs_2Mo_5O_{16}$	$G_{Cs_2Mo_5O_{16}}^o(T) - G_{Cs_2Mo_2O_7}^o(T) - 3G_{MoO_3}^o = -26854,3 - 3,38543 \cdot T$
$Cs_2Mo_7O_{22}$	$G_{Cs_2Mo_7O_{22}}^o(T) - G_{Cs_2Mo_2O_7}^o(T) - 5G_{MoO_3}^o = -25118 - 12,067 \cdot T$
<i>Liquide</i>	$(Cs^+, Mo^{+4})_F (MoO_4^{2-}, O^{2-}, VA, Cs_2O_2, CsO_2, MoO_3, O)_Q$ $G_{Cs^+:O^{2-}}^{LIQUID}(T) - 2H_{Cs}^{SER} - 0,5H_{O_2}^{SER} = G_{Cs_2O}^o + 20910 - 27 \cdot T$ $G_{Cs_2O_2}^{LIQUID}(T) - 2H_{Cs}^{SER} - H_{O_2}^{SER} = G_{Cs_2O_2}^o + 92183 - 18 \cdot T$ $G_{CsO_2}^{LIQUID}(T) - H_{Cs}^{SER} - H_{O_2}^{SER} = G_{CsO_2}^o + 10584 - 14 \cdot T$ ${}^oL_{Cs^+:O^{2-}}(T) = -23971 - 9,5 \cdot T$ ${}^1L_{Cs^+:O^{2-}}(T) = 6530,4015$ ${}^2L_{Cs^+:O^{2-}}(T) = 12000 \cdot G_{Mo^{4+}:MoO_4}^{LIQUID}(T) - 6H_{Mo}^{SER} - 8H_{O_2}^{SER} = 6 \cdot G_{MoO_3}^{LIQ} - H_{O_2}^{SER} + 1000000$ ${}^oL_{Cs^+:Mo^{4+}}(T) = 50000 \cdot G_{Cs^+:MoO_4}^{LIQUID}(T) - 2H_{Cs}^{SER} - H_{Mo}^{SER} - 2H_{O_2}^{SER} = G_{Cs_2MoO_4}^o + 36400 - 31,5 \cdot T$ ${}^oL_{Cs_2MoO_4, MoO_3}(T) = -70868 - 2,4767 \cdot T$ ${}^1L_{Cs_2MoO_4, MoO_3}(T) = +11076 + 21,19 \cdot T$

Tableau 15 : Fonctions thermodynamiques des phases condensées du système Cs-Mo-O

Résultats de la recherche d'un fournisseur commercial de Cs₂Te (Chapitre 4)

Les tellurures de césium ne figurant pas au catalogue des fournisseurs classiques de produits chimiques tels que Alfa Aesar (Johnson Matthey), Sigma Aldrich (Fluka), Goodfellow ou d'autres fabricants tels que Carlo Erba, Neyco ou Alfa chemistry (USA).

Nous avons établi, en Janvier 2012, une première liste de fournisseurs potentiels affichant le produit Cs₂Te à leur catalogue. Cette liste est présentée dans le Tableau 16.

Fournisseur	Bocsi	Chemos	Sagechem	Allorachem	Molekula	Americain Element	Newchemphy
<i>Localisation</i>	New-York (USA)	Regenstauf (Alle- magne)	Hangzhou (Chine)	Rimini (Ita- lie)	Gillingham (Angleterre)	USA	(Chine)
<i>Site web</i>	http://www.bocsci.com/	www.chemos-group.com	www.sagechem.com	www.allorachem.com	www.molekula.com		
<i>Email</i>	sales@bocsci.com info@bocsci.com	sales@chemos-group.com	will@sagechem.com	Kalvin-Banks@allorachem.com	samw@molekula.com		haijun.cui@newchemphy.com
<i>Disponibilité</i>	5 semaines	Non	Non	Pas de réponse	Non	Non	Pas de réponse
<i>Réf</i>	12191-06-9	-	-	90000068			

Tableau 16 : Liste de fournisseurs potentiels établie en Janvier 2012

Tous les fournisseurs de la liste du Tableau 16 ont été contactés et ont répondu négativement à notre demande. Ainsi, il s'avère que la mention du produit Cs₂Te dans les catalogues en ligne signifie simplement l'existence de ce composé dans la base de données du fournisseur, pas sa présence effective dans le stock, ni la capacité effective à le fabriquer.

Deux fournisseurs nous ont envoyé un premier retour positif en février 2012 (Tableau 17) mais se sont révélés non fiables. Le fournisseur Jinan Pengdao Chemical Co. Ltd n'a pas répondu à nos demandes d'informations complémentaires. Le deuxième fournisseur est apparu comme un simple revendeur exigeant un paiement avant commande sans réelle garantie sur sa fiabilité.

<i>Fournisseur</i>	<i>Jinan Pengdao Chemical Co. Ltd</i>	-
<i>Localisation</i>	<i>Chine</i>	<i>Angleterre</i>
<i>Contact</i>	pengdao7@jnpdchem.com	Sheikh Saeed Hassan, 479 Chester Road, Manchester. M16 9HF United Kingdom Tel: +447741667737 sheikhsaeedtradingllc@yahoo.com
<i>Prix proposé</i>	<i>Pas précisé</i>	19\$/g
<i>Livraison</i>	<i>Pas précisée</i>	3 jours après la réception du paiement

Tableau 17 : Autres fournisseurs contactés en février 2012

(Portman et al. 1989) ont utilisé du Cs_2Te fourni par la société Cerac Inc. basée à Milwaukee, USA. Cette entreprise fait désormais partie du groupe Materion qui est représentée commercialement en France par la société Inland Europe¹⁹. Une commande a été passée par le CEA Cadarache vers fin 2012. Le fournisseur a finalement décliné notre commande après 5 essais infructueux de synthèse du Cs_2Te .

Au début de 2013, une recherche nous a permis d'identifier un nouveau fournisseur, la société Tayherchem²⁰. Ce fournisseur chinois s'est déclaré en capacité de produire le Cs_2Te et une commande a été passée en mars 2013. Un flacon de 10g a finalement été livré à l'IM2NP après un délai de 6 mois, soit au début septembre 2013.

Caractérisation du produit Cs_2Te fourni par Tayherchem

A réception, le flacon de Cs_2Te fourni par Tayherchem a été stocké en BâG sous atmosphère inerte d'argon.

Une petite quantité de produit a été broyée en BâG puis thermoscellée dans un sachet de polyéthylène et enfin analysée par DRX. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure 0.1.

¹⁹ Inland Europe, B. P. No.1, 70800 Conflans Sur Lanterne, France, Tel: 33(0) 3 84 49 84 59, E-Mail: inland-europe@dial.oleane.com

²⁰ Dalian Tayherchem Chemical Technology Co, N° 53, Chaoyang Street, Zhongshan District, Dalain, Dalian, Chine. E-mail: judy@tayherchem.com

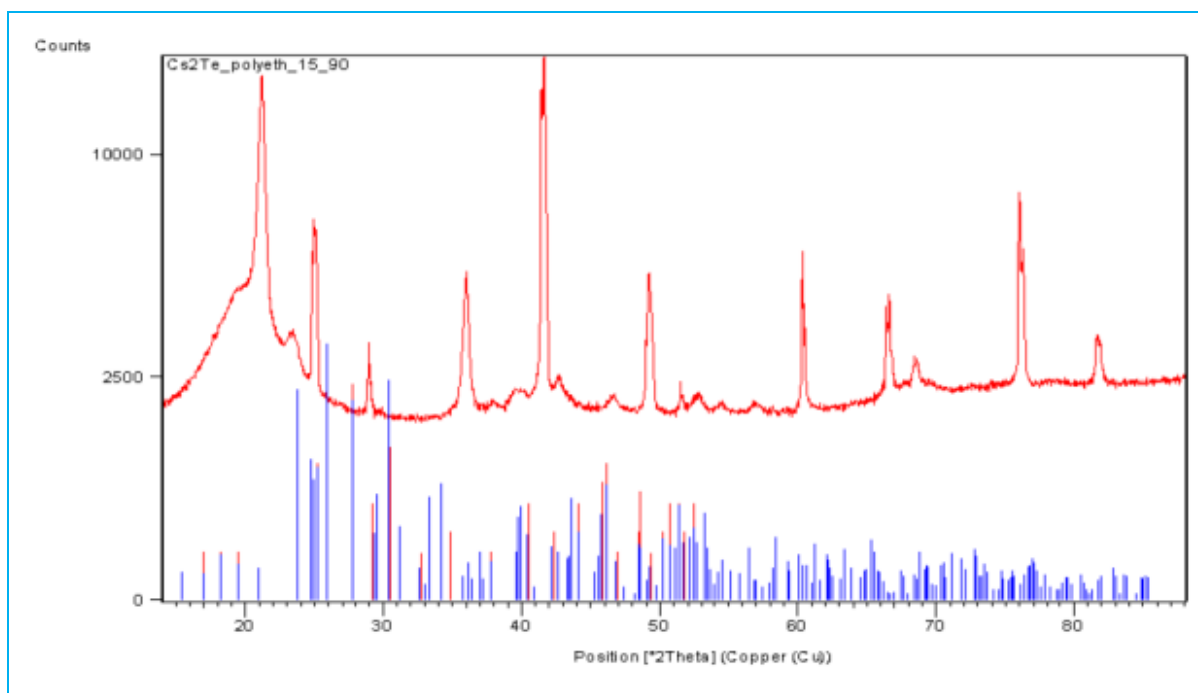


Figure 0.1. Diffractogramme (en rouge) RX de l'échantillon Tayherchem conditionné en sachet polyéthylène comparé au spectre de Cs₂Te (en bleu)

Malgré l'effet du sac polyéthylène sur le diffractogramme (cf. Section 4 et 5, Chapitre 4), on peut constater que les pics obtenus ne correspondent pas au spectre attendu.

Après enquête auprès du fournisseur sur la pureté du produit, un certificat d'analyse a été reçu indiquant une pureté supérieure à 99,13 % sans aucune précision sur la nature et la teneur des éléments résiduels.

Afin de préciser la nature du produit reçu, nous avons décidé de procéder à une analyse DRX sous air en acquisition rapide pour limiter sa dégradation et aussi, à une analyse au MEB par EDX, cette procédure pouvant être effectuée plus rapidement qu'une mesure de composition par le service central d'analyse du CNRS²¹ ou le laboratoire (DEN/DEC/SA3C/LARC)²² du CEA Cadarache, requérant un délai de 5 semaines, et une masse importante d'échantillon de l'ordre de 2g détruite durant l'analyse.

Sur la Figure 0.2, la courbe verte correspond à l'échantillon scellé dans un sac polyéthylène, la courbe en noir à échantillon analysé sous air sans sachet, la courbe en bleu au support sans

²¹ Type d'analyse proposé : analyse élémentaire ou moléculaire. Contact : Institut des Sciences Analytiques, [Service Central d'Analyse \(SCA\)](#), 5 rue de la Doua, 69100 VILLEURBANNE- France, Tel : 33 (0)4 37 42 36 36, email : bda@sca.cnrs.fr

²² Type d'analyse proposé : analyse panoramique par spectrométrie de fluorescence X qui est qualitatif en raison du manque de matériau de référence correspondant à cette matrice pour envisager une analyse quantitative précise. Contact : Maïté BERTAUX et Alexandre LABET (+33(0)442257078), email : alexandre.labet@cea.fr

échantillon et le spectre attendu de Cs_2Te est en rose. Les spectres du produit avec ou sans sachet ne correspondent pas avec les pics de Cs_2Te .

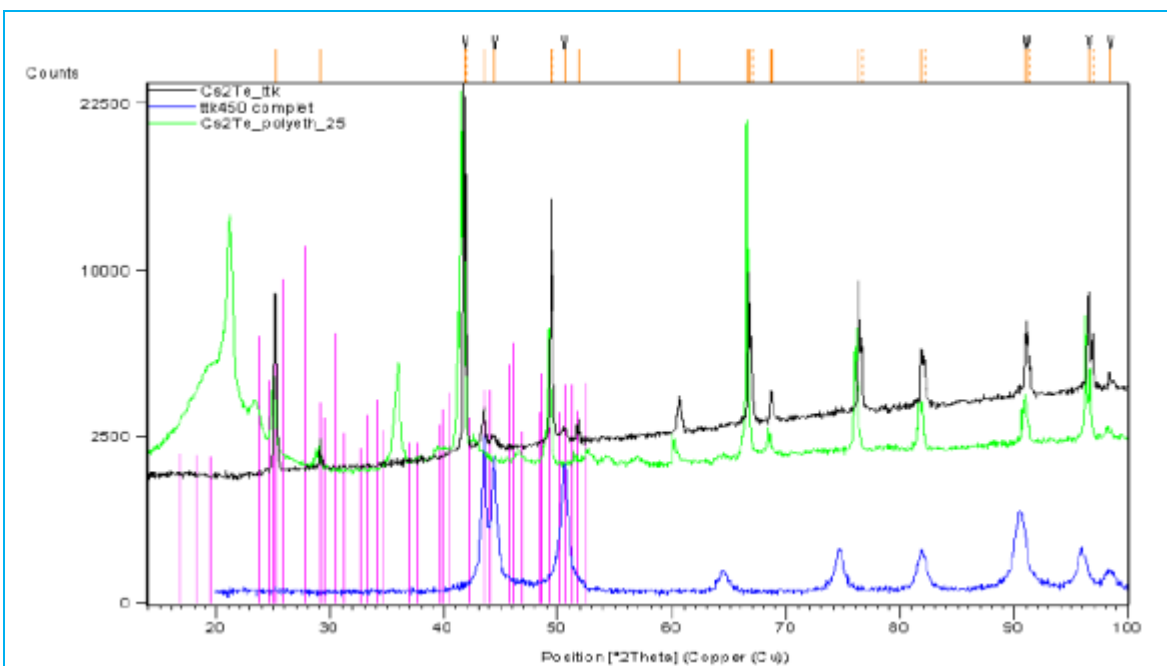


Figure 0.2. Comparaison des spectres DRX d'un échantillon scellé dans un sac polyéthylène (en vert), sous air (en noir) et du support (en bleu) par rapport aux spectres de Cs_2Te en rose

Les résultats des analyses MEB sont présentés sur la Figure 0.3. Elles mettent en évidence une composition chimique ZnTe .

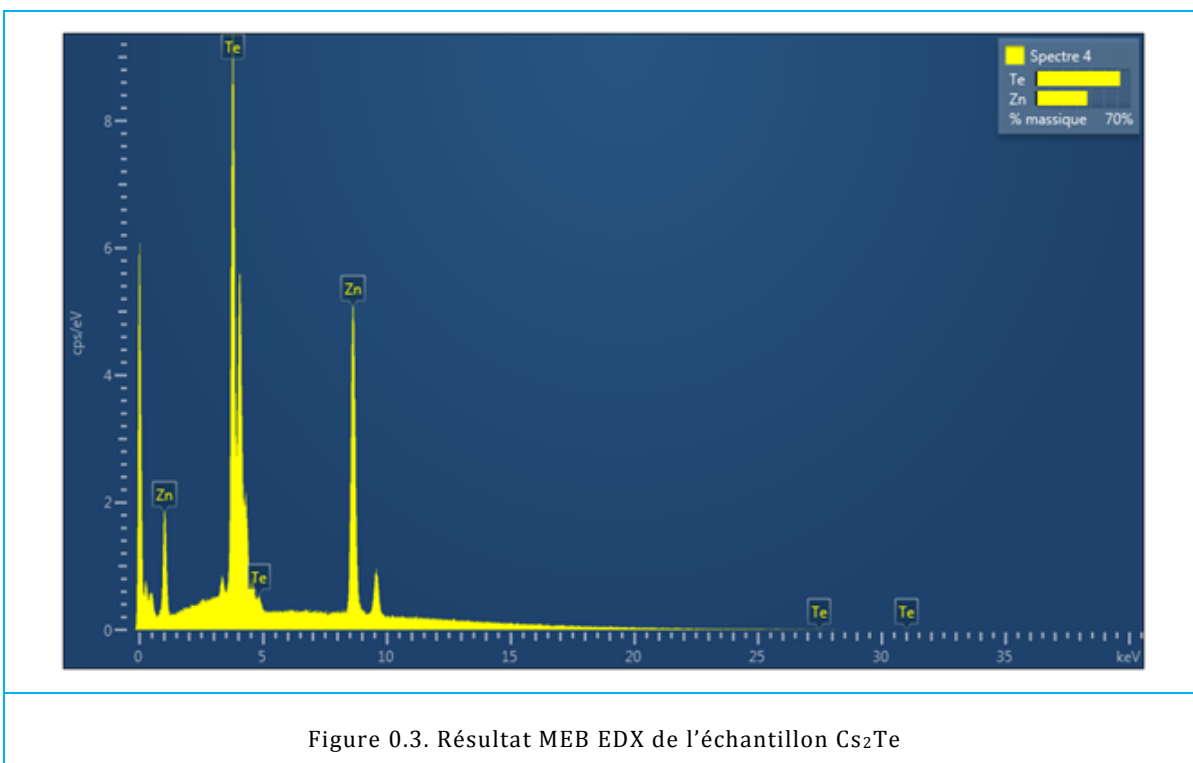


Figure 0.3. Résultat MEB EDX de l'échantillon Cs_2Te

Le spectre DRX du composé ZnTe de structure cubique est comparé au diffractogramme du produit Tayherchem obtenu sous air sur la Figure 0.4. On observe une parfaite coïncidence entre les deux spectres.

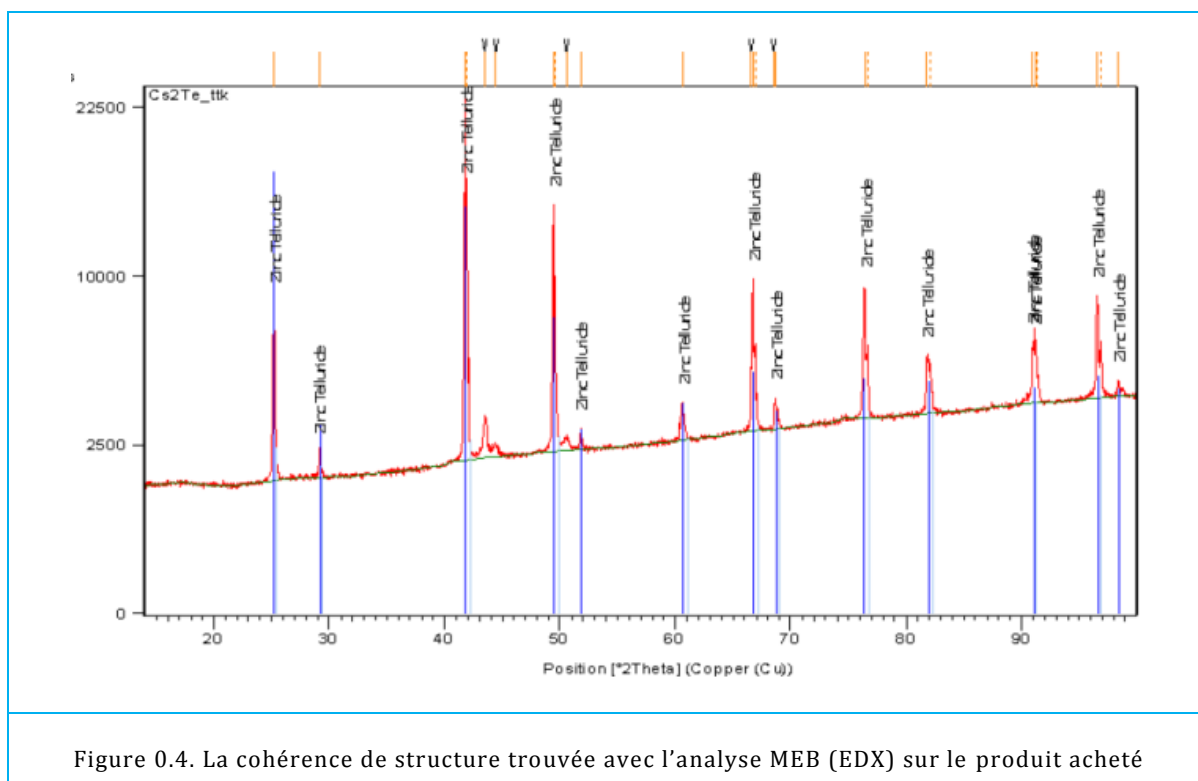


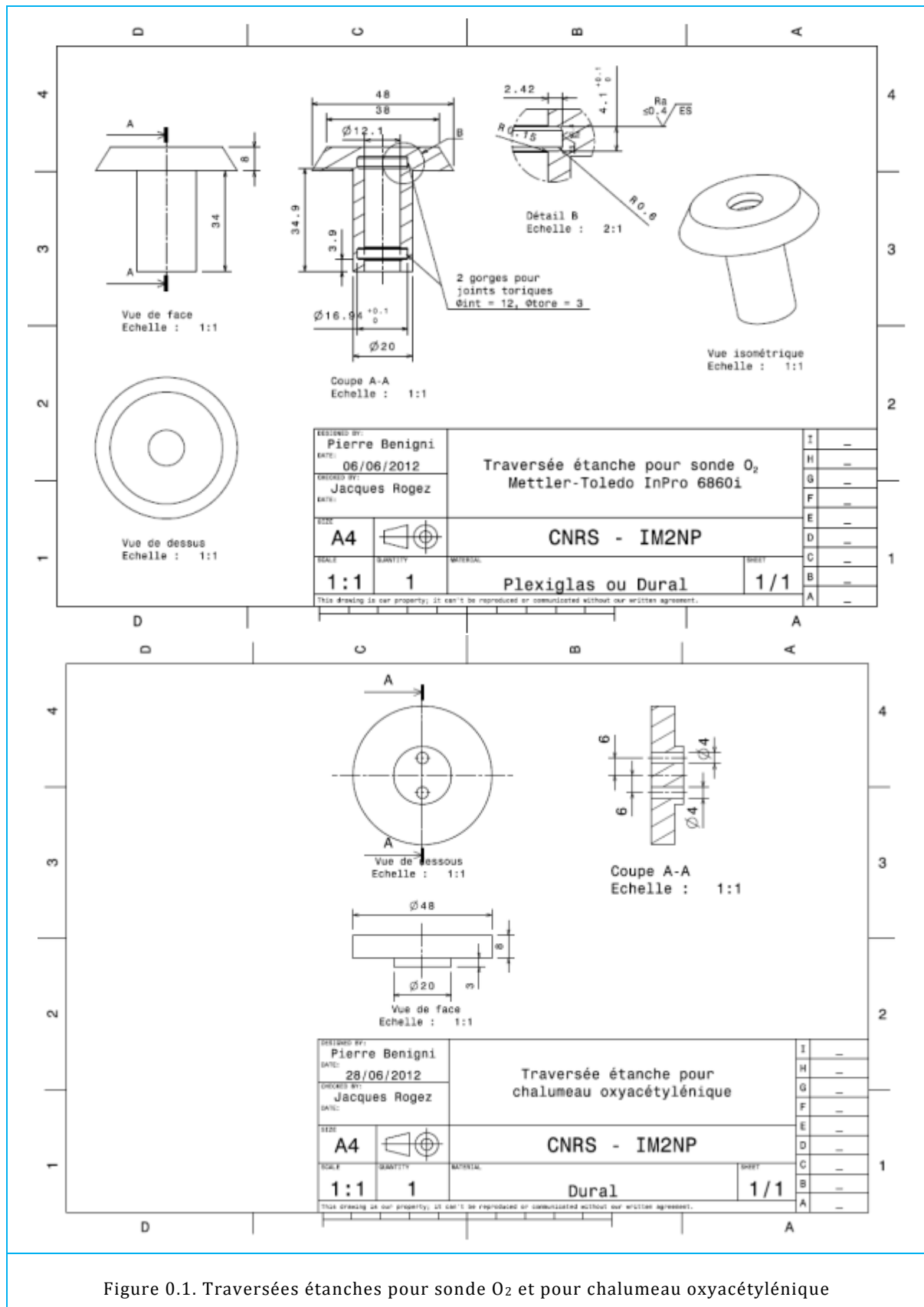
Figure 0.4. La cohérence de structure trouvée avec l'analyse MEB (EDX) sur le produit acheté

Ainsi, il s'avère que le produit livré n'est pas du Cs_2Te mais du ZnTe.

Le produit a été renvoyé au fournisseur et le résultat de ces investigations lui a été communiqué mais il n'a pas répondu à nos demandes d'explications.

ANNEXE 5

Construction des dispositifs expérimentaux (Chapitre 4)

Figure 0.1. Traversées étanches pour sonde O₂ et pour chalumeau oxyacétylénique

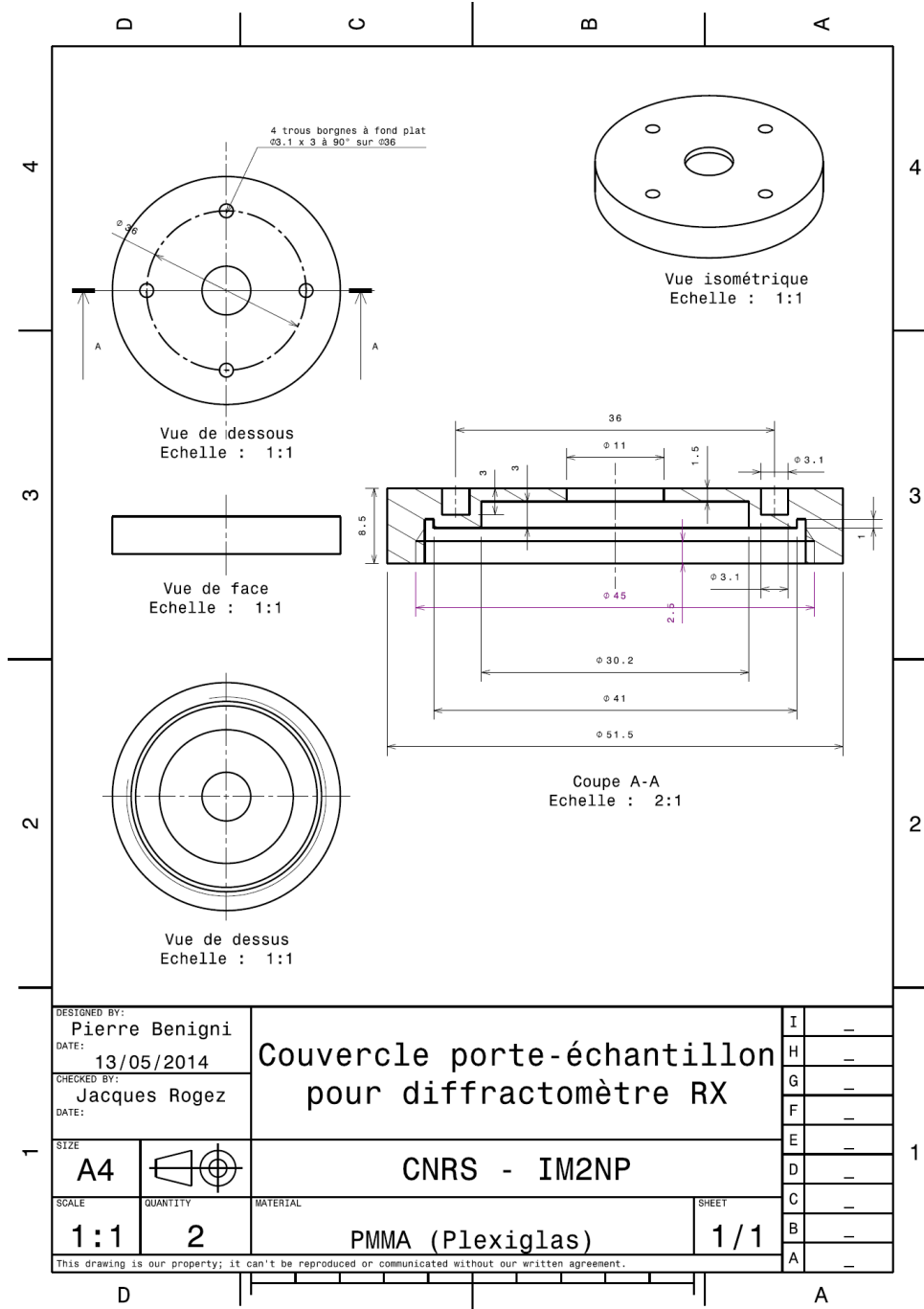


Figure 0.2. Couvercle porte-échantillon pour diffractomètre RX

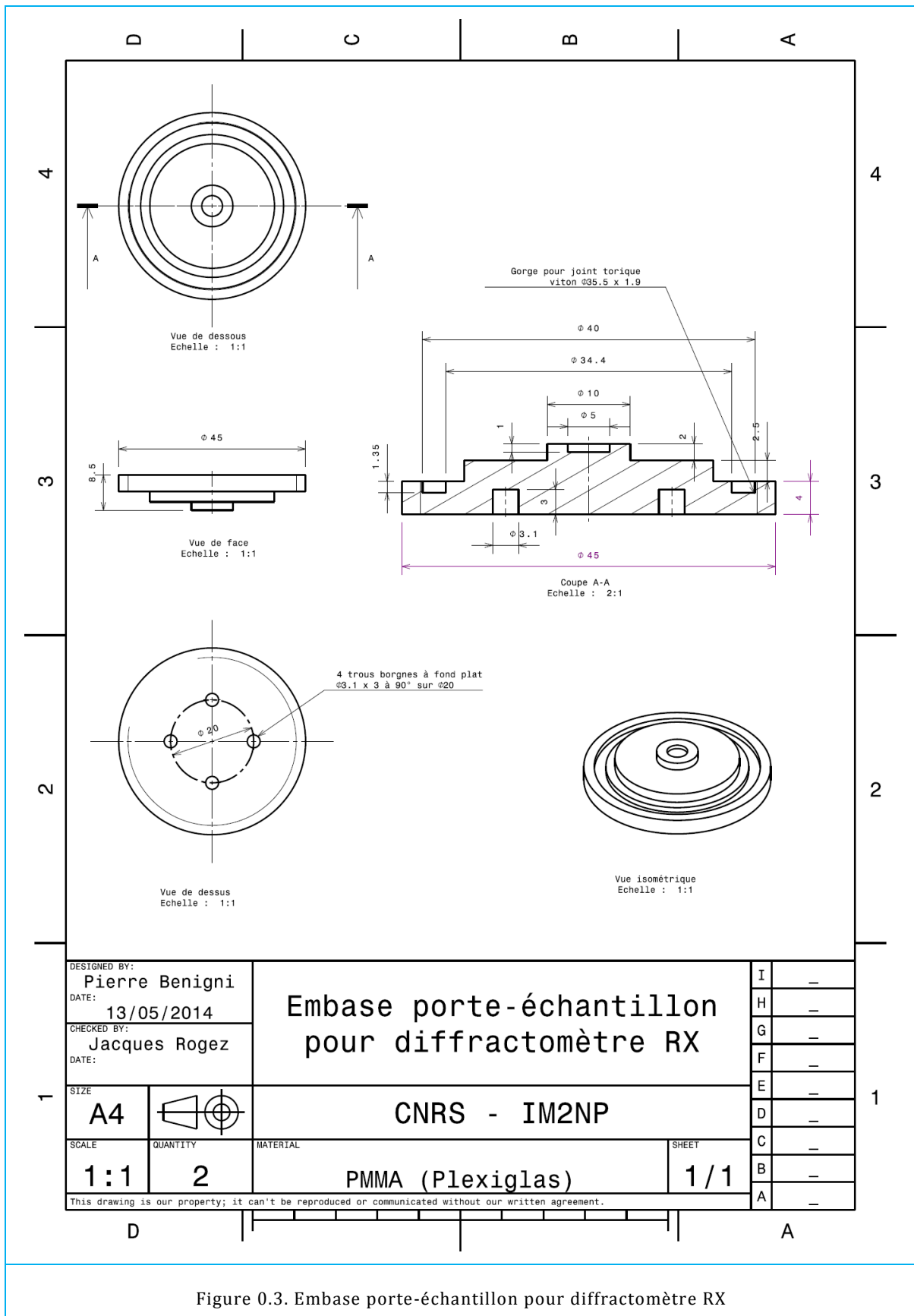


Figure 0.3. Embase porte-échantillon pour diffractomètre RX